

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA
MEDIULUI**



OZONAREA ACCELERATĂ A APEI UZATE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător științific

Prof. Dr. Ing. Ilie SIMINICEANU

Doctorand

Ing. Ildikó RIGÓ (BARTALIS)

**IAȘI
2011**

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

.....

Vă facem cunoscut că în ziua de _____ la ora _____

În _____

va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

„OZONAREA ACCELERATĂ A APEI UZATE”

elaborată de inginer chimist **Ildikó RIGÓ (BARTALIS)** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. Dan CAȘCAVAL | - președinte |
| Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | |
| 2. Prof. univ. dr. ing. Ilie SIMINICEANU | -conducător științific |

Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași

- | | |
|--|----------|
| 3. Prof. univ. dr. ing. Ioan MĂMĂLIGĂ | - membru |
|--|----------|

Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași

- | | |
|--|----------|
| 4. Prof. univ. dr. Gelu BOURCEANU | - membru |
|--|----------|

Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași

- | | |
|---|----------|
| 5. Prof. univ. dr. ing. József FAZAKAS | - membru |
|---|----------|

Universitatea “Babeș - Bolyai” Cluj-Napoca

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



Prof. univ. dr. ing. **ION SURMA**

SECRETAR,

Ing. Cristina **NAGIȚ**

Cuprins

Cuprins.....	3
INTRODUCERE.....	5
CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII.....	7
Capitolul 3. CERCETAREA EXPERIMENTALĂ A DEGRADĂRII FENOLULUI DIN APĂ PRIN OZONARE ACCELERATĂ: CURBE CINETICE, INTERMEDIARI.	7
3.1. Protocol experimental	7
3.1.1. Instalația de laborator	7
3.1.2. Sursa de radiații	8
3.2. Metode și materiale	9
3.2.1. Metode analitice.....	9
3.2.2. Reactivii utilizați pentru analize:	10
3.3. Calibrarea rotametrului	10
3.4. Determinarea concentrației de ozon în faza gazoasă	11
3.5. Determinarea concentrației ozonului în faza lichidă	12
3.6. Trasarea dreptelor de calibrare HPLC.....	12
3.7. Program experimental.....	15
3.7.1. Rezultate experimentale primare	16
3.8. Conversii.....	25
3.9. Discuții.....	30
3.9.1. Procedeeul O ₃ - pH.....	30
3.9.2. Procedeeul O ₃ - H ₂ O ₂	30
3.9.3. Procedeeul O ₃ - UV	31
3.9.4. Procedeeul O ₃ - UV- H ₂ O ₂	31
Capitolul 4. CINETICA, MODELARE, EXTRAPOLARE.....	32
4.1. Determinarea constantei vitezei de reacție.....	32
4.1.1. Modelul cinetic	32
4.1.2. Determinarea constantei aparente de viteză	36
4.2. Modelarea procesului industrial	38
4.2.1. Factorul de accelerare al transferului de masa prin reacția chimică	38
4.2.2. Regimul cinetic.....	41

4.2.3. Extrapolare, reactor.....	42
Concluzii generale	43
Bibliografie.....	45
Activitatea științifică în cadrul tezei de doctorat.....	60

INTRODUCERE

În ultimii ani s-au intensificat cercetările pentru dezvoltarea unor procedee eficiente de distrugere a poluanților, aceste procedee se numesc Procedee de Oxidare Avansată (AOP), bazate pe procese fotochimice și fotocatalitice.

Acest nou domeniu este o provocare pentru specialiști, trebuie stabilite prin programe experimentale riguroase, condițiile în care un poluant este nu numai distrus ci și mineralizat total, trebuie concepute noi surse de radiații, noi fotocatalizatori rezistenți la dezactivare și în același timp să fie și regenerabili.

Procesele de oxidare avansată au fost definite ca procese oxidative care au loc în condiții obișnuite de temperatură, implicând generarea unor specii foarte reactive (în special radicali hidroxil) în cantitate suficientă pentru a avea efect în procesele de purificare a apei

Prezenta lucrare este consacrată studiilor de laborator privind distrugerea fenolului din apă uzată prin patru procedee de ozonare accelerată: Ozonare la pH alcalin: O_3 - pH; Ozonare - peroxid (Peroxone): O_3 - H_2O_2 ; Foto - ozonare: O_3 - UV; Foto - Peroxone: O_3 - UV - H_2O_2 .

Obiectivele studiilor efectuate au fost:

1. Studiul literaturii recente asupra procesului de ozonare și a procedeelelor aplicate la eliminarea fenolului din apă (capitolele 1 și 2 din Partea I).
2. Studiul experimental al cineticii distrugerii fenolului din apă prin cele 4 procedee de ozonare accelerată propuse. Trasarea curbelor cinetice concentrație - timp pentru toate seturile de factori specifici.
3. Determinarea profilului concentrațiilor principalilor intermediari din mecanismul de degradare a fenolului.
4. Determinarea conversiei fenolului la fiecare procedeu, în funcție de factorii specifici.
5. Determinarea constantei aparente de ordinul 1 pe baza unui model cinetic și a datelor experimentale primare.
6. Modelarea reactorului industrial de ozonare, determinarea criteriului Hatta, a regimului cinetic și tipului optim de contactor gaz- lichid.

În capitolul întâi sunt prezentate proprietățile ozonului, metodele de generare precum și utilizările multiple ale ozonului.

Capitolul doi prezintă motivația alegerii fenolului ca substrat în procesele de ozonare, tehnologiile de separare și de distrugere ale fenolului mai ales prin cele patru procedee de ozonare accelerată studiată. Sunt prezentate potențialele avantaje ale procedeelelor de oxidare avansată față de tehnologiile convenționale.

În capitolul trei s-a prezentat instalația experimentală, care aparține Catedrei de Chimie Anorganică și Analitică de la Universitatea din Szeged, la care ozonul este generat fotochimic din oxigen. Avantajul acestei instalații experimentale este posibilitatea efectuării analizelor prin cele patru procedee de ozonare accelerată studiată. S-a conceput un proiect experimental pentru studiul cinetic al celor patru procedee de ozonare accelerată.

Analiza valorilor conversiei fenolului permite stabilirea factorilor optimi pentru fiecare procedeu și ierarhizarea acestora.

În capitolul patru se stabilește un model matematic cinetic general al procesului de ozonare accelerată.

S-a verificat modelul cinetic stabilit prin metoda integrală, cu ajutorul curbelor cinetice experimentale obținute în capitolul 3. Pentru fiecare curbă s-a obținut o dreaptă care trece prin origine, panta dreptei fiind însăși constanta aparentă de viteză

S-a efectuat modelarea matematică a procesului industrial de ozonare după principiile proceselor chimice gaz - lichid, folosind conceptul de factor de accelerare al transferului (E) de către reacțiile chimice din faza lichidă. Se recomandă reactorul cel mai adecvat pentru aplicarea ozonării apelor cu fenol, la scară industrială.

Pentru documentare și efectuarea unor experimente s-au realizat o serie de mobilități la Universitatea din Szeged la laboratorul de specialitate de la Catedra de Chimie Anorganică și Analitică.

Lucrarea se extinde pe 179 de pagini, fiind structurată pe patru capitole și bibliografie. Referințele bibliografice, din literatura de specialitate română și străină, sunt în număr de peste 100. Teza cuprinde 48 figuri și 75 tabele .

Concluziile tezei sunt succedate de lista bibliografică și de două anexe conținând tabelele cu rezultate primare C- timp, tabelele cu valorile constantelor aparente de viteză și precizia validării modelului prin varianta tabulară la fiecare valoare a constantei.

În final se prezintă anexa cu lucrările publicate de autoare, în cadrul tezei de doctorat.

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII

Capitolul 3. CERCETAREA EXPERIMENTALĂ A DEGRADĂRII FENOLULUI DIN APĂ PRIN OZONARE ACCELERATĂ: CURBE CINETICE, INTERMEDIARI.

Studiile efectuate în această lucrare se referă la distrugerea fenolului din apă prin patru procedee de ozonare accelerată:

- I. Ozonare la pH alcalin: O_3 - pH;
- II. Ozonare- peroxid (Peroxone): O_3 - H_2O_2 ;
- III. Foto- ozonare: O_3 - UV;
- IV. Foto- Peroxone: O_3 - UV- H_2O_2 .

Acest capitol prezintă protocolul experimental și rezultatele primare obținute, pentru fiecare procedeu sub forma curbelor de evoluție a concentrației fenolului în timp și a profilului intermediarilor majori.

3.1. Protocol experimental

3.1.1. Instalația de laborator

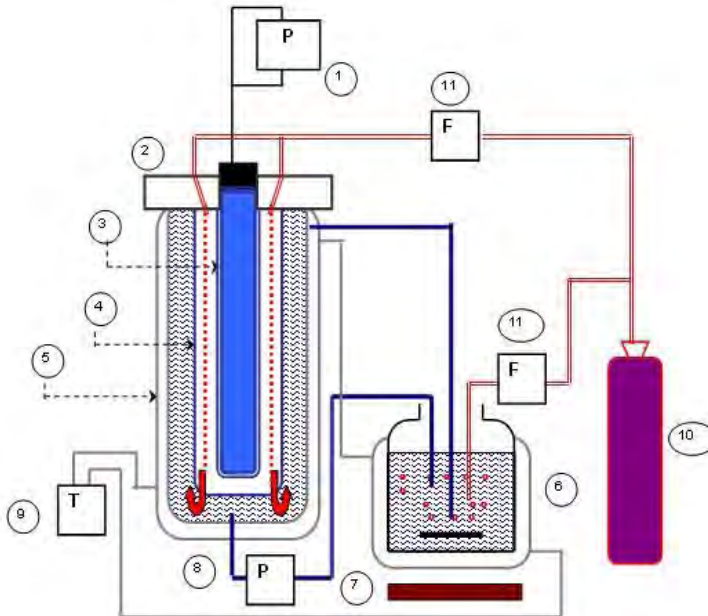


Fig. 3-1 Schema instalației experimentale

1 - sursă de alimentare cu curent electric; 2 - dop teflon; 3 - lampă cu vapori de mercur de joasă presiune; 4 - manșon; 5 - reactor termostatat; 6 - rezervor; 7 - agitator magnetic; 8 - pompă peristaltică; 9 - termostat; 10 - butelie cu oxigen; 11 - rotametrul.

Schema instalației experimentale de laborator este redată în figura 3-1 Lampa cu vapori de mercur de joasă presiune (3) este înconjurată de un manșon (4) cu diametrul exterior 36 mm și diametrul interior 32 mm. Lampa este așezată în interiorul reactorului (5) cu pereți dubli și având diametrul interior 42 mm. Soluția de fenol se circulă între peretele manșonului și peretele interioară a reactorului. Grosimea stratului soluției de analizat este de 3 mm.

Gazul (ozon/oxigen) rezultat prin fotoliza oxigenului dintre lampă și manșon se barbotează continuu prin soluția de fenol din vasul de reacție.

Volumul soluției de fenol este de 300 mL. Soluția circulă continuu în sistem cu ajutorul unei pompe peristaltice (8) în jurul lămpii.

Soluția din rezervorul (6) este amestecată continuu cu un agitator magnetic (7). Viteza de curgere a soluției de fenol este 375 mL minut⁻¹.

Vasul de reacție (5) și rezervorul (6) au pereți dubli și sunt termostatare. Temperatura de lucru este 298 K. Înainte de măsurătorile cinetice timp de 10 minute se barbotează prin soluție oxigen cu viteza de curgere 855 mL minut⁻¹. Cu pornirea simultană a sursei de alimentare (1) a lămpii încep măsurătorile. În decursul experimentelor viteza de curgere a gazului este menținută constantă cu rotametrul (11), reglând rotametrul la valoarea scării de 100. Introducerea gazului se efectuează în funcție de scopul măsurătorilor, ori prin dopul din teflon (2) sau direct prin barbotarea soluției din rezervor (6).

3.1.2. Sursa de radiații

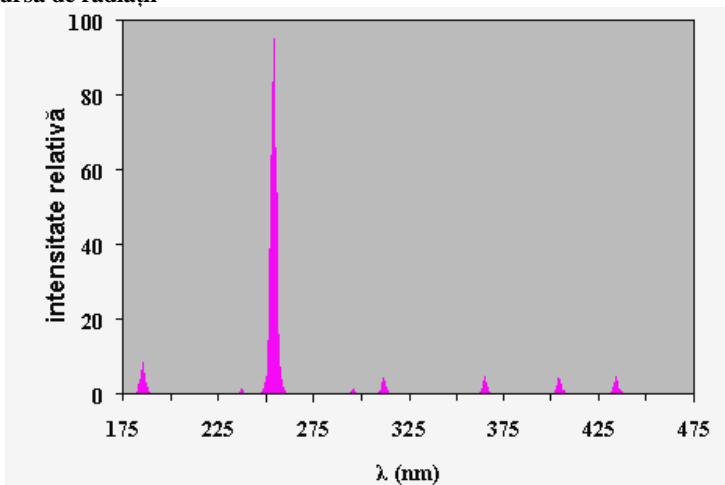


Fig. 3-2 Spectrul lămpii cu vapori de mercur de joasă presiune (UV/VUV)

În cadrul experimentelor ca sursă de lumină s-a folosit o lampă cu vapori de mercur de joasă presiune (UV/VUV) fabricată de Light Tech (GCL307T5VH/CELL). Corpul lămpii este confecționat din cuarț de puritate înaltă SUPRASIL. Diametrul exterior a lămpii este de 15,0 mm, diametrul interior al corpului lămpii este de 20,5 mm, iar lungimea 307 mm. Puterea electrică a lămpii este 15 W. Spectrul lămpii este oferit de Light Tech, Fig. 3-2. (Alapi ș.a., 2007)

Pentru experimente s-au folosit două tipuri de manșoane, ca filtre optice: manșonul din sticlă pentru ozonare și peroxone; manșonul de cuarț de înaltă puritate pentru procedeele O_3 - UV și O_3 - UV- H_2O_2 . Manșonul de cuarț lasă să treacă radiațiile UV de 254 nm, necesare în aceste procedee. Manșonul de sticlă absoarbe aceste radiații și lasă să treacă numai cele de 185 nm, care generează ozonul după un mecanism similar cu cel din stratosferă. ($O_2 + hv = 2 O$; $O_2 + O = O_3$). Ambele tipuri de manșoane au la partea inferioară orificii care lasă să treacă bulele nedizolvate de gaz.

3.2. Metode și materiale

3.2.1. Metode analitice

Se prelevează probe de gaz pentru determinarea concentrației de ozon în faza gazoasă. Se măsoară absorbanta la lungimea de undă de 254 nm, la **spectrofotometrul Agilent 8453**, utilizând cuve de cuarț cu lungime optică de 1 cm. Bazele de date sunt prelucrate prin programul de operare cromatografică Hitachi D-7000 HPLC System Manager. Concentrația fenolului și a compușilor intermediari rezultați la oxidare se măsoară cu cromatograful lichid de înaltă performanță **HPLC**. Pentru separarea compușilor aromatici se folosește coloana C18 iar ca eluant amestecul metanol-apă în proporție 35:65. Identificarea compușilor aromatici se efectuează la lungimea de undă 210 nm.

Pentru determinarea concentrației ozonului în faza lichidă se măsoară absorbanta indigocarminei spectrofotometric.

Analizele cromatografice au fost efectuate folosind un cromatograf de lichide de înaltă performanță, pompă Merk-Hitachi L-7100, detector L- 4250 UV-VIS. S-a folosit o coloana Lichosper RP-18, ca eluant amestecul metanol – apă în proporție 35-65.

Faza mobilă circulă prin coloana cromatografică cu un debit de 0,800 mL/min. Analiza cromatografică pentru o probă în aceste condiții durează opt minute. Temperatura coloanei este setată la 298 K, măsurătoarea fiind efectuată cu un detector L- 4250 UV-VIS, compuși fenolici fiind monitorizați la lungimea de undă 210 nm.

Pentru stabilirea timpului de retenție corespunzător fiecărui compus fenolic din amestec s-au folosit soluții etalon. Prin injectarea în sistemul cromatografic a câte 20 μ L din fiecare soluție diluată de compus fenolic, se determină timpul de retenție corespunzător fiecăruia. Prin urmare, identificarea compușilor fenolici separați din proba de analizat s-a realizat automat prin intermediul soft-ului cromatografului, prin compararea timpilor de retenție ai acestora cu timpii de retenție ai standardelor introduse în prealabil în sistemul HPLC.

Dozarea cantitativă a compușilor fenolici s-a realizat prin interpolarea ariei picului cromatografic corespunzător fiecărui compus separat, pe curba de etalonare trasată folosind amestecuri de diferite concentrații de soluții etalon de compuși fenolici preparate în prealabil.

Pentru a asigura o bună reproductibilitate a timpilor de retenție corespunzători compușilor fenolici, precum și pentru o bună precizie a determinărilor, înainte de începerea analizelor cromatografice, este necesar un interval de stabilizare a sistemului cromatografic de cel puțin o oră

Actinometrie. La studiul proceselor fotochimice este obligatorie determinarea intensității fluxului incident I_0 (Es/ s) înainte de fiecare experiment cinetic. Aceasta deoarece I_0

influențează direct valoarea constantei de viteză (vezi Capitolul 4, modelarea cinetică). În această lucrare s-a folosit *actinometrul cu ferioxalat de potasiu*. Acesta are la baza reacția fotochimică de reducere a Fe(III) la Fe(II) în prezența oxalatului. Această reacție etalon are un randament cuantic cunoscut (1,21) și constant. Ionii feroși formați în reacție sunt complexați cu fenantrolină- 1, 10.

3.2.2. Reactivii utilizați pentru analize:

- Fenol, fabricant: Sigma-Aldrich, de puritate 99,98 %, M = 94.11
- Metanol, fabricant: Scharlau, de puritate 99,98 %
- Dihidrogenofosfat de sodiu, NaH_2PO_4 fabricant de Reanal, calitate Alt
- Fosfat disodic, Na_2HPO_4 fabricant Sigma-Aldrich, calitate Alt
- Acid fosforic H_3PO_4 , Merk
- Hidroxid de sodiu NaOH, Merk, de puritate 99,98 %
- Oxigen, fabricant Linde, puritate 99,99 %
- Indigocarmina, 5,5-indigodisulfonic sare de acid de sodiu fabricant GURR, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$, M = 466,36
- Peroxid de hidrogen soluție 30 %, Merk
- 1,2 dihidroxibenzen, Sigma-Aldrich, de puritate 99,98 %
- 1,4 dihidroxibenzen, Sigma-Aldrich, de puritate 99,98 %
- Apă Milli Q

3.3. Calibrarea rotametrului

Rotametrul este parte integrantă din instalația experimentală folosită pentru analizele privind descompunerea soluției de fenol utilizând metoda de ozonare și ozonarea accelerată. Calibrarea rotametrului este primul pas înainte de începerea analizelor. Servește la măsurarea debitului de oxigen folosit ca sursa de ozon. Rezultatele etalonării sunt redată în Tabel 3-1.

Tabel 3-1 Corespondența dintre valoare citită pe scara rotametrului și viteza de curgere a oxigenului.

Valoare scară	Viteza de curgere a oxigenului mL/minut
10	85,571
20	171,142
29	248,156
40	342,284
50	427,855
60	513,426
70	598,997
80	684,568
90	770,139
100	855,710
110	941,281
120	1026,852
130	1112,423
140	1197,994
150	1283,565

Scara rotametrului se reglează la 100, cea ce corespunde pentru viteza de curgere 855,71 mL/minut.

3.4. Determinarea concentrației de ozon în faza gazoasă

Absorbanța ozonului s-a determinat spectrofotometric cu spectrofotometrul *Agilent 8453*, cunoscând absorbanța molară a ozonului la 254 nm ($\epsilon_{254\text{ nm}} = 2952 \text{ mol}^{-1} \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Amestecul de gaz (ozon/oxigen), care iese din reactor, s-a trecut printr-o cuvă cu o lungime optică (b) de 1.0 cm. Concentrațiile ozonului din faza gazoasă se calculează din valorile absorbanței conform legii Lambert-Beer.

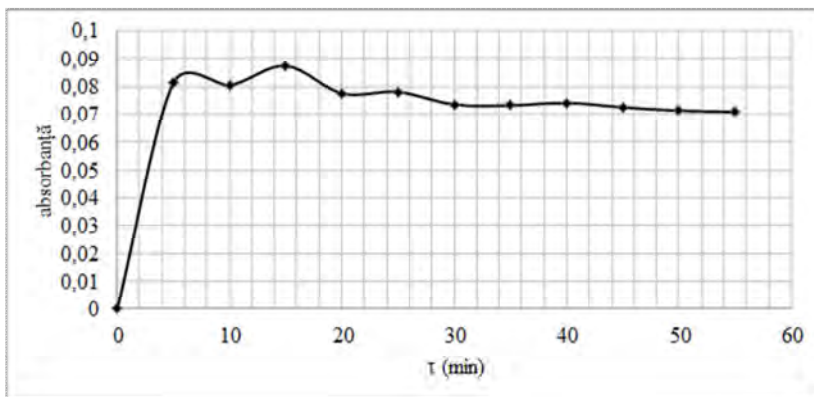


Fig. 3-3 Variația absorbanței ozonului în funcție de timp la lungimea de undă 254 nm.

Concentrația ozonului în faza gazoasă la valoarea aleasă a vitezei de curgere a oxigenului de 855,71 mL/min este **2.59E-05 M**, conform valorii medii a absorbanței măsurată la lungimea de undă 254 nm.

3.5. Determinarea concentrației ozonului în faza lichidă

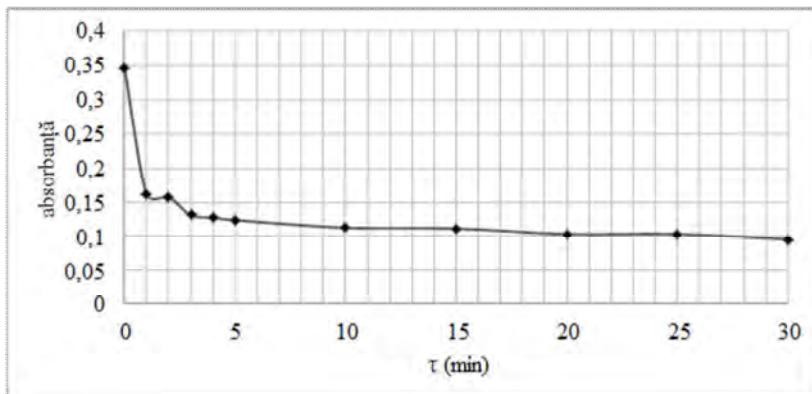


Fig. 3-4 Absorbanța indigocarminei sub efectul variației concentrației de ozon în timp la lungimea de undă 611 nm.

Concentrația ozonului dizolvat se determină prin metoda volumetrică de titrare cu indigocarmină $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$.

S-a calculat concentrația ozonului în funcție de vârfurile absorbantei, în cazul nostru concentrația de ozon dizolvat este $c_{\text{ozon dizolvat}} = 4.16 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, în cazul utilizării oxigenului pentru generarea ozonului.

3.6. Trasarea dreptelor de calibrare HPLC

În decursul reacțiilor de descompunere ale soluției de fenol rezultă mai mulți compuși intermediari de oxidare: dihidroxibenzen, acizi carbonici, hidroperoxizi organici. Concentrația fenolului și a compușilor rezultați la oxidare se măsoară cu cromatografie lichidă.

Pentru determinarea concentrațiilor produșilor de reacție rezultați trebuie să preparăm soluții etalon și să analizăm la cromatograful HPLC.

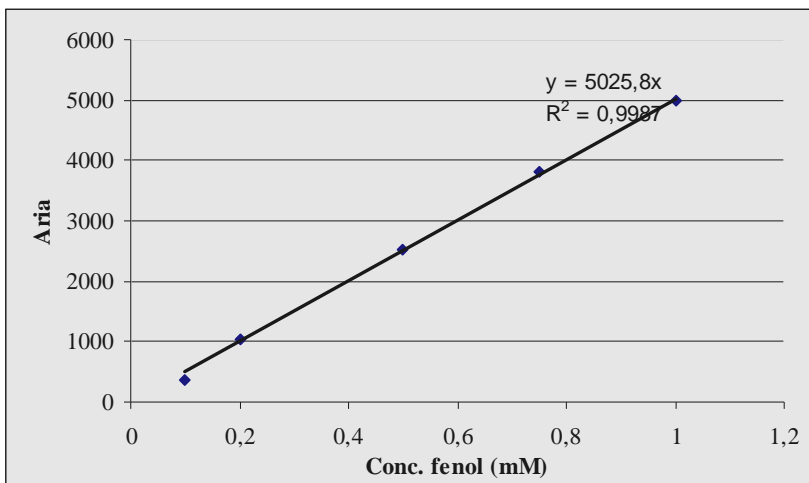
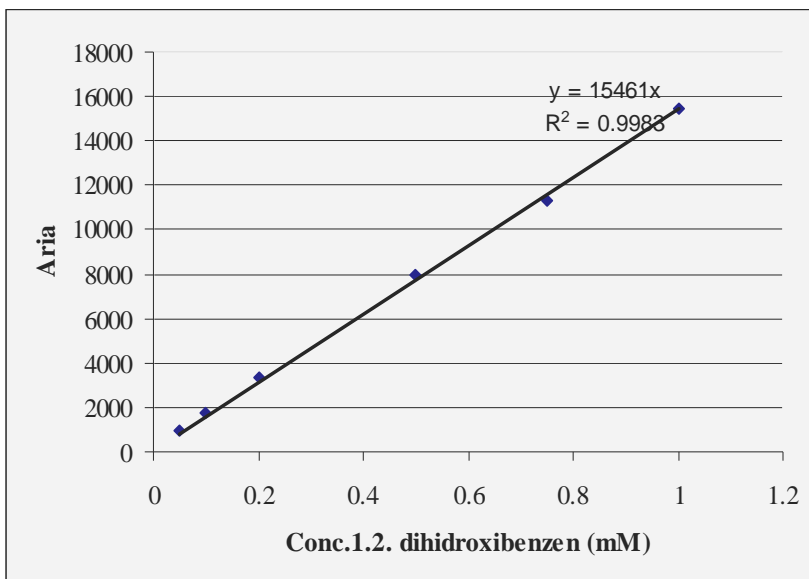


Fig. 3-5 Dreapta de etalonare a fenolului.

După obținerea cromatogramelor corespunzătoare fiecărei soluții etalon injectat, aparatul identifică compusul pe baza timpului de retenție și integrează automat ariile corespunzătoare fiecărui maxim. Cromatograme obținute se consideră drept standarde de calibrare, iar după care se trasează dreptele de calibrare corespunzătoare fiecărui component la cele patru concentrații, din panta dreptelor se calculează concentrațiile aferente produșilor de reacție.

Se pot obține diverse tipuri de drepte de calibrare. Cea mai folosită (aleasă și în cazul nostru) este dreapta care trece prin origine.

Calibrări cantitative se realizează prin prepararea soluțiilor standard de concentrații cunoscute. Pentru dreapta de calibrare a fenolului se pregătesc o serie de soluții de etalon cu concentrații 1,00, 0,75, 0,5, 0,2, 0,1 mM fenol și se analizează cu cromatograf HPLC. Compușii sunt analizați pe coloana C-18, ca eluant se folosește amestecul metanol-apă în proporție 35: 65. Volumul probei se adaugă automat și este 20 μ L, viteza de curgere (debit) este 0,800mL/min și presiunea este 133 bar.



*Fig. 3-6 Dreapta de etalonare a 1,2- dihidroxibenzenului.
1,4- dihidroxibenzenul a fost identificat la timpul de retenție 2,731 min.*

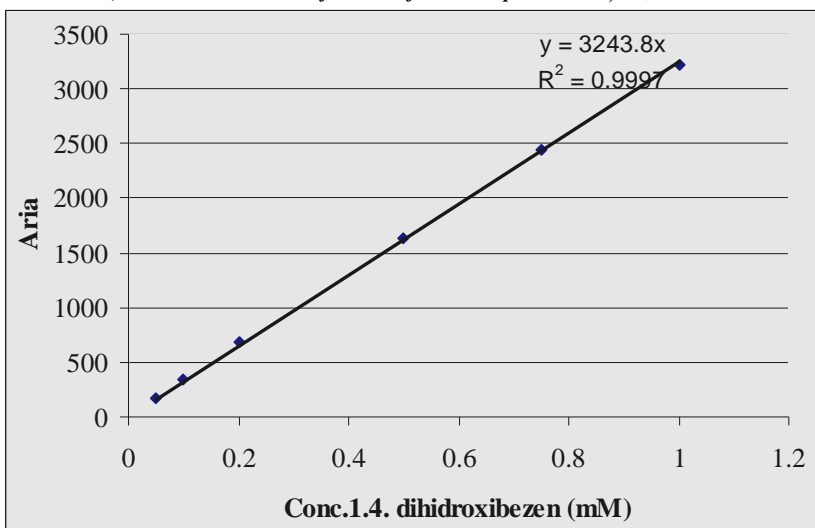


Fig. 3-7 Dreapta de etalonare a 1,4- dihidroxibenzenului.

Identificarea fenolului și a compușilor aromatici se efectuează la lungimea de undă 210 nm, timpul de retenție pentru fenol este **6,17 min.**

Pentru trasarea dreptelor de calibrare a compușilor intermediari se pregătesc soluții etalon de 1,2-dihidroxibenzen și 1,4- dihidroxibenzen cu concentrații: 1,00; 0,75; 0,5; 0,2; 0,1; 0,05

mM și se analizează, analog, ca și soluția etalon de fenol. Se trasează dreptele concentrație funcție de arie. După calibrare, din panta dreptelor s-au calculat concentrațiile aferente compușilor intermediari rezultați la oxidarea soluției de fenol de 0,5 mM.

A fost identificat *1,2-dihidroxibenzenu* la timpul de retenție **3,388** min.

3.7. Program experimental

Pentru fiecare procedeu s-au efectuat două serii de determinări: curbe cinetice și intermediari. Factorii modifi cați sunt prezentați sintetic în tabelul 3-2.

Tabel 3-2 Program experimental.

Procedeu	Curbe cinetice		Intermediari (1,2-DHB), (1,4-DHB)	
	Factori	Valori	Factori	Valori
O ₃	pH	3.02	pH	3.02
		5.02		5.02
		6.87		6.87
		9.07		9.07
		10.57		10.57
O ₃ - H ₂ O ₂	pH	3.20	pH	6,2
		5.20		
		6.20		
		9.07		
		10.57		
	C ⁰ _{H2O2}	0.245	C ⁰ _{H2O2}	0.245
		0.500		0.500
		1.000		1.000
		1.500		1.500
		2.000		2.000
O ₃ - UV	pH	3.02	pH	3.02
		5.08		5.08
		6.86		6.86
		9.06		9.06
		10.54		10.54
O ₃ - UV- H ₂ O ₂	pH	3.20	pH	6,2
		5.02		
		6.20		
		9.07		
		10.57		
	C ⁰ _{H2O2}	0.245	C ⁰ _{H2O2}	0.245
		0.500		0.500
		1.000		1.000
		1.500		1.500
		-		-

3.7.1. Rezultate experimentale primare

3.7.1.a. O_3 - pH

Rezultatele primare sunt prezentate în Tabele A.1- A.3, (Anexa I), precum și în Fig. 3-8 -3-11.

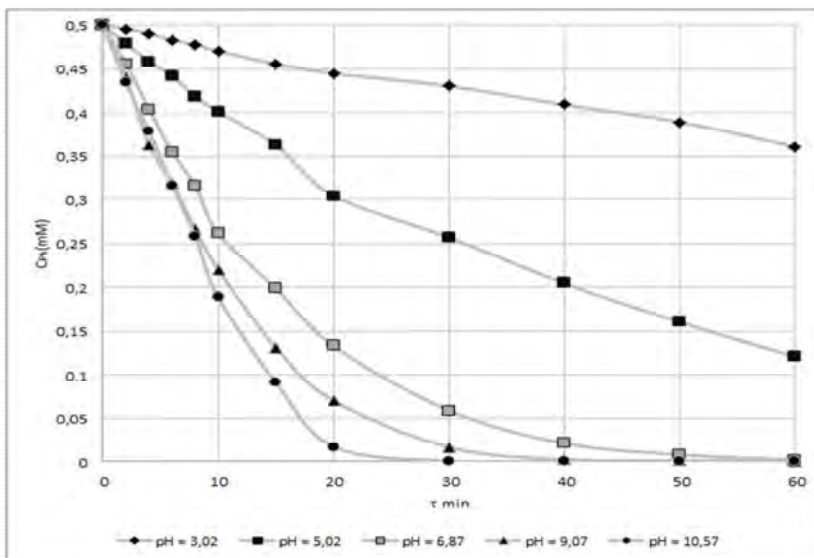


Fig. 3-8 Curbe cinetice la ozonare, la pH constant.

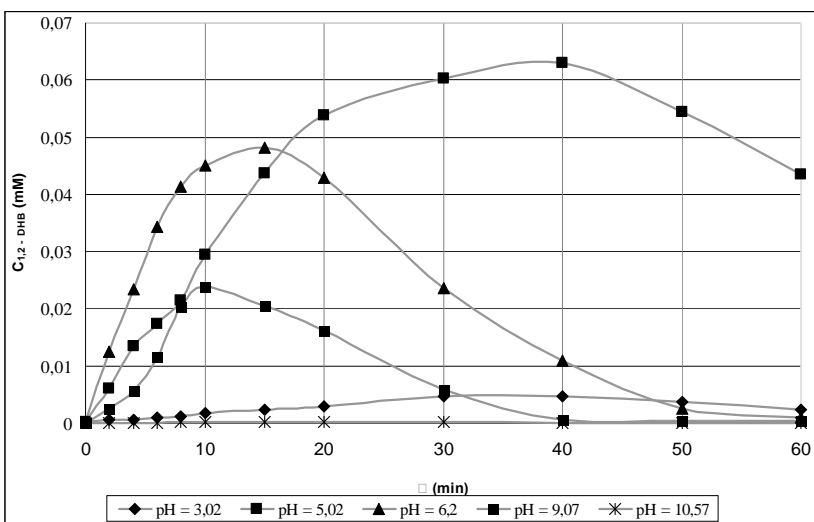


Fig. 3-9 Evoluția intermediarului 1,2- dihidroxibenzen(1,2- DHB) la ozonare, la pH constant

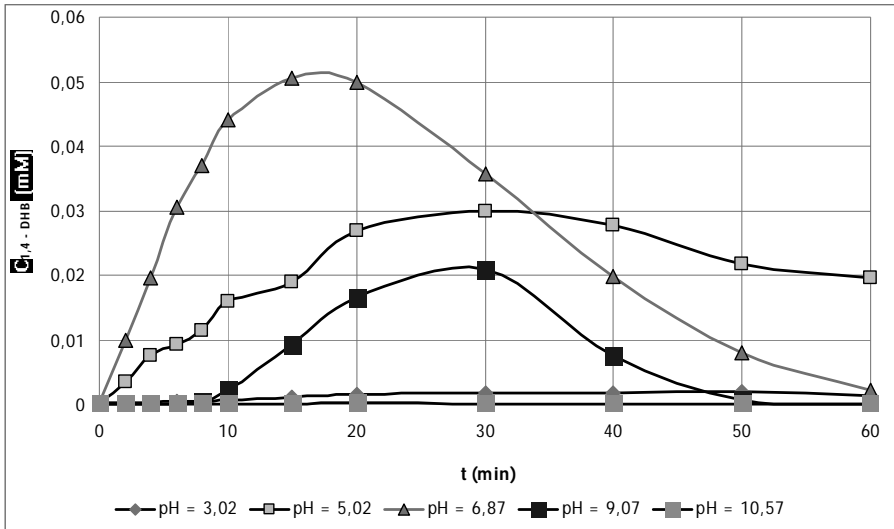


Fig. 3-10 Evoluția intermediarului 1,4- dihidroxibenzen(1,4- DHB) la ozonare ,la pH constant. 3.7.1.b. O_3 - H_2O_2

Valorile concentrațiilor măsurate în timp, la cele 5 valori ale pH și cele 5 valori ale dozei de peroxid, sunt prezentate în tablele A.4 ÷ A.10 din Anexa I, precum și figurile 3-1÷3-18.

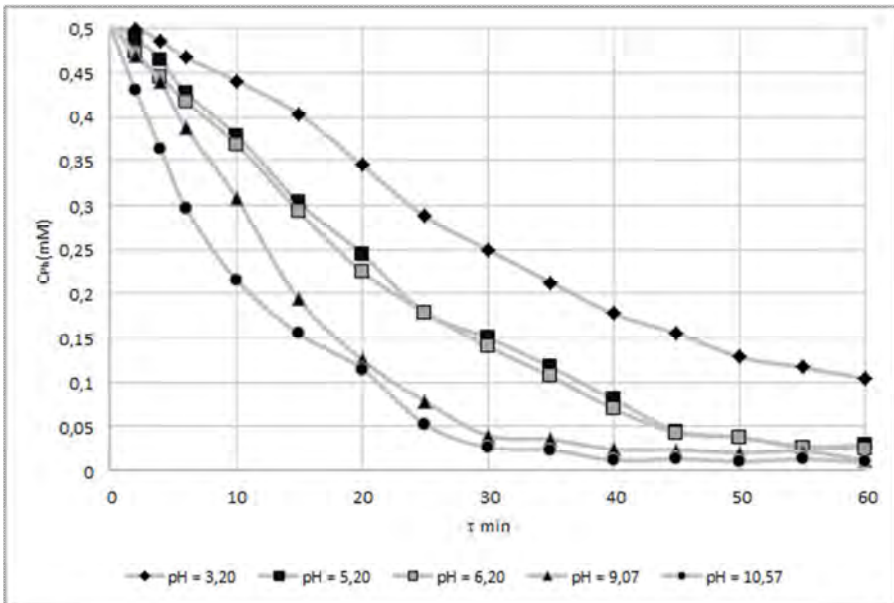


Fig. 3-11 Curbe cinetice la Peroxone, la diverse pH, doza de 0,245 mL H_2O_2

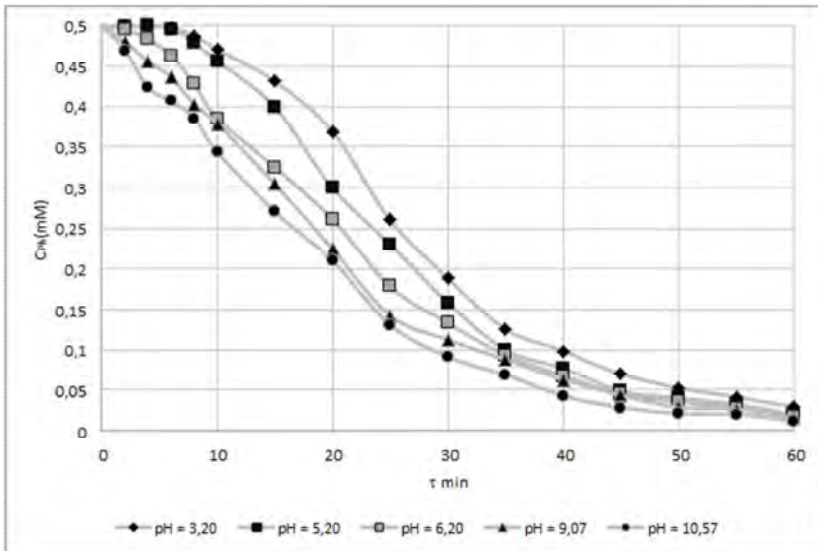


Fig. 3-12 Curbe cinetice la Peroxone, la diverse pH, doza de 0,500 mL H₂O₂

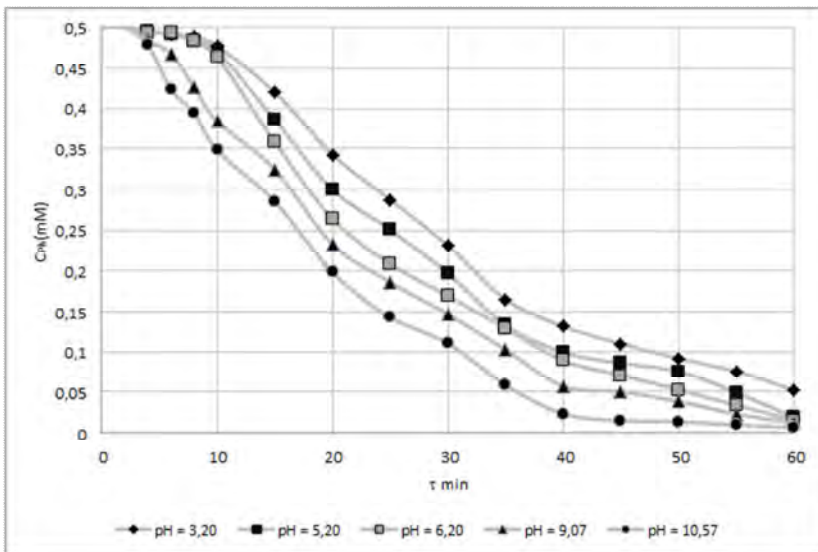


Fig. 3-13 Curbe cinetice la Peroxone, la diverse pH, doza de 1,00 mL H₂O₂

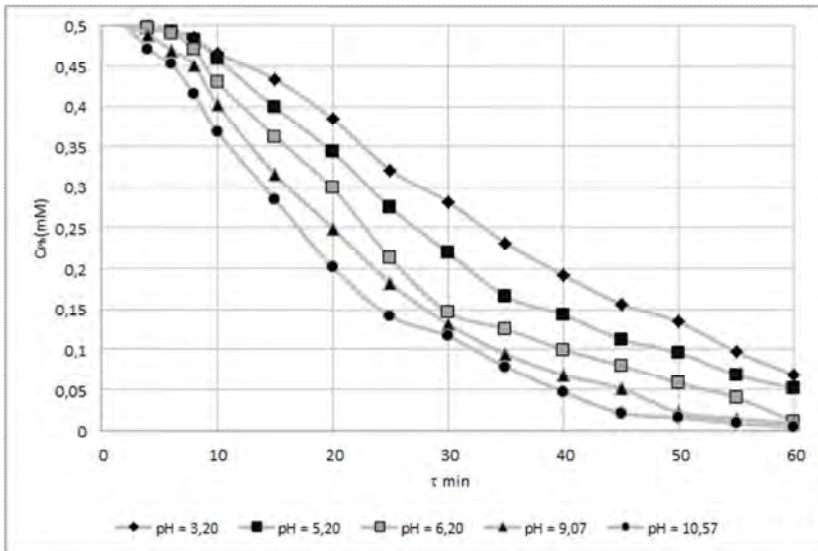


Fig. 3-14 Curbe cinetice la Peroxone, la diverse pH, doza de 1,50 mL H_2O_2

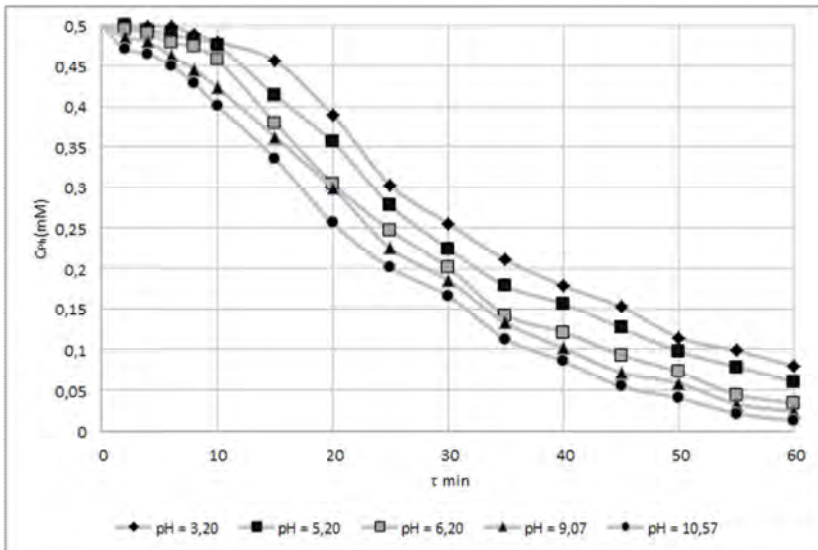


Fig. 3-15 Curbe cinetice la Peroxone, la diverse pH, doza de 2,00 mL H_2O_2

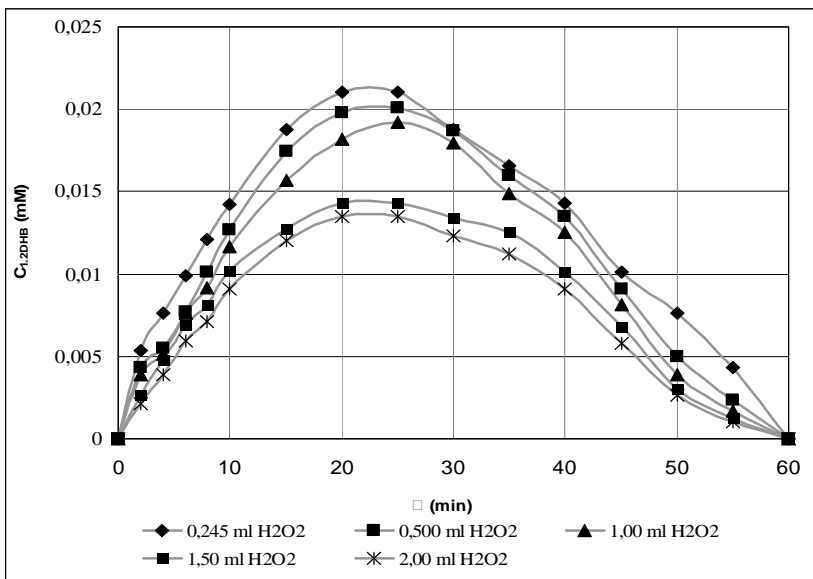


Fig. 3-16 Evoluția intermediarului 1,2- dihidroxibenzen (1,2- DHB) la ozonarea Peroxone, la pH= 6,2

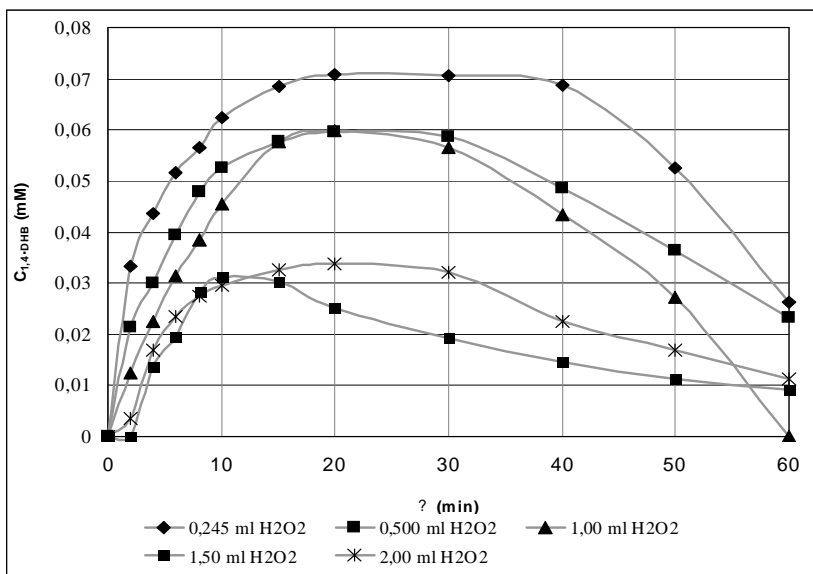


Fig. 3-17 Evoluția intermediarului 1,4- dihidroxibenzen(1,4-DHB) la ozonarea Peroxone, la pH= 6,2

3.7.1.c. O_3 - UV

Valorile concentrațiilor măsurate în timp la diverse valori ale pH sunt în tabelele A.11÷A.13 din Anexa I și reprezentate în Fig. 3-18 ÷ 3-21.

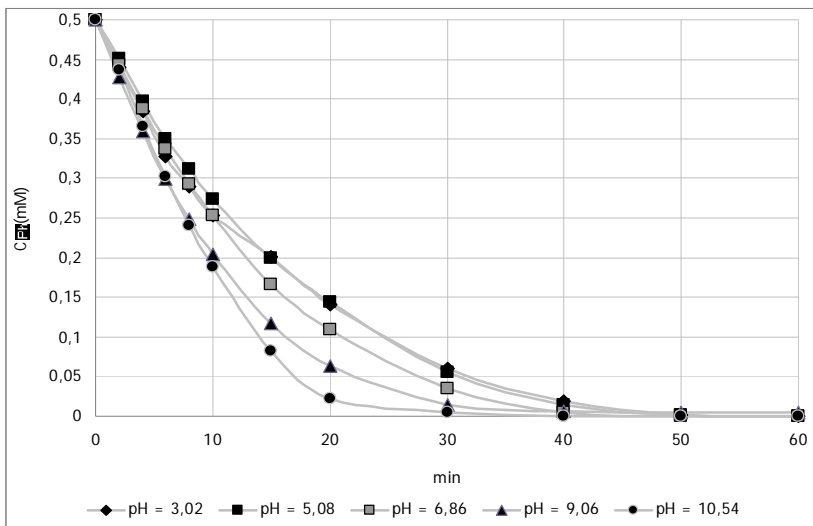


Fig. 3-18 Curbe cinetice în procedeul O_3 - UV

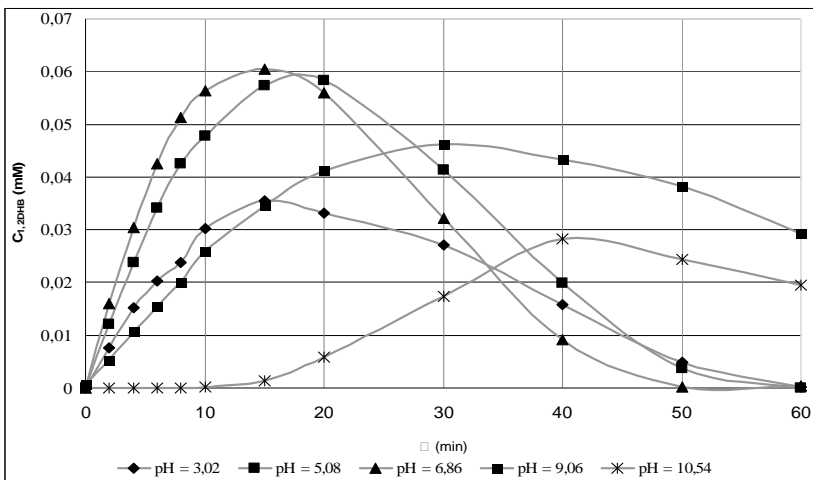


Fig. 3-19 Evoluția intermediarului 1,2-DHB în procedeul O_3 - UV

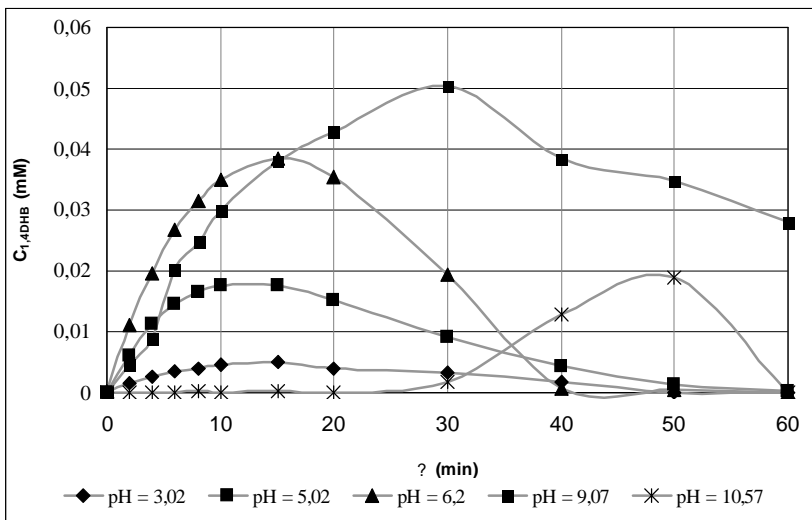


Fig. 3-20 Evoluția intermediarului 1,4-DHB în procedul O_3 -UV.

3.7.1.d. O_3 -UV- H_2O_2

Valorile experimentale ale concentrației fenolului în timp, la diverse valori ale dozei de peroxid și pH sunt incluse în tablele A.14 ÷ A.19 din Anexa I, precum și în Fig. 3-21 ÷ Fig. 3-25.

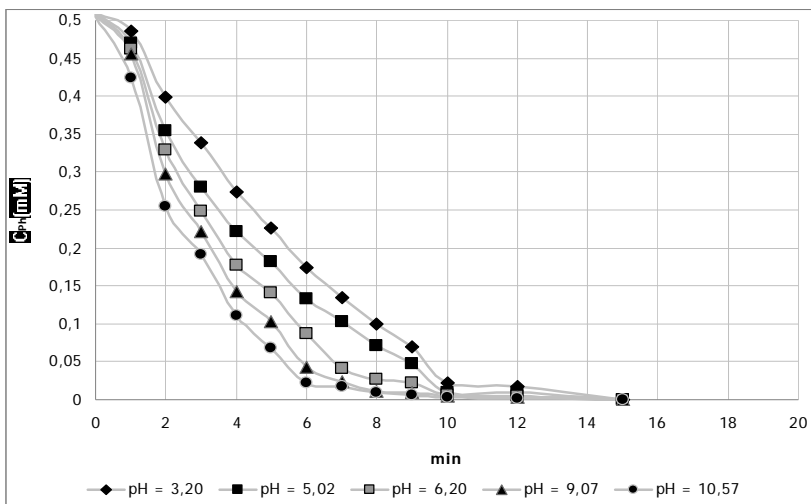


Fig. 3-21 Curbe cinetice în procedul O_3 -UV- H_2O_2 cu doza de $0,245 \text{ mL } H_2O_2$.

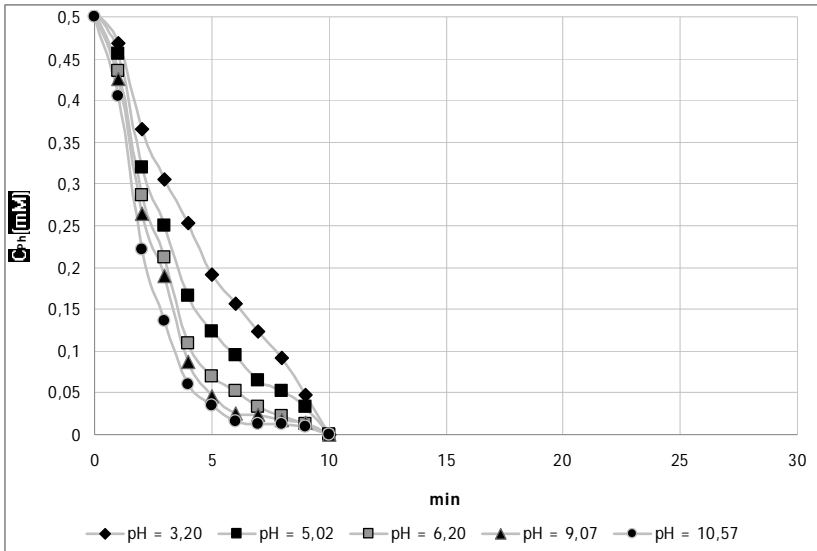


Fig. 3-22 Curbe cinetice în procedeul O_3 -UV- H_2O_2 cu doza de 0,500 mL H_2O_2 .

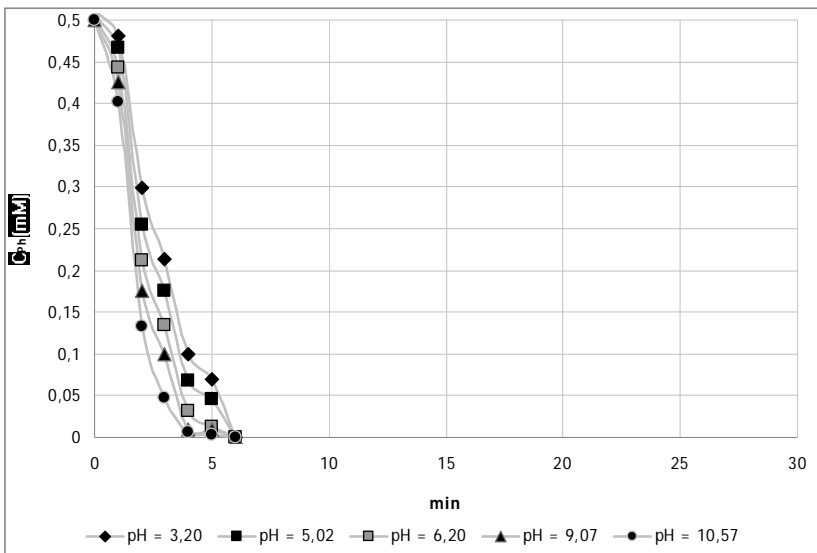


Fig. 3-23 Curbe cinetice în procedeul O_3 -UV- H_2O_2 cu doza de 1,00 mL H_2O_2 .

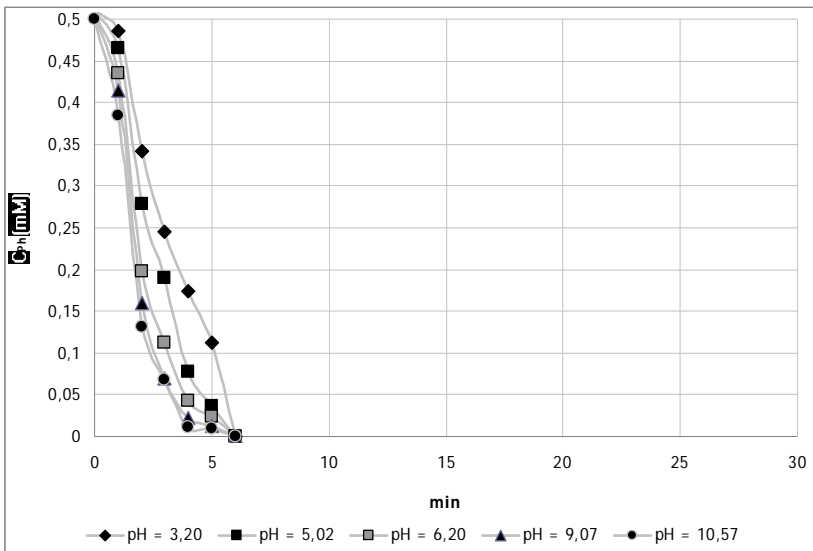


Fig. 3-24 Curbe cinetice în procedeul O_3 -UV- H_2O_2 cu doza de 1,50 mL H_2O_2 .

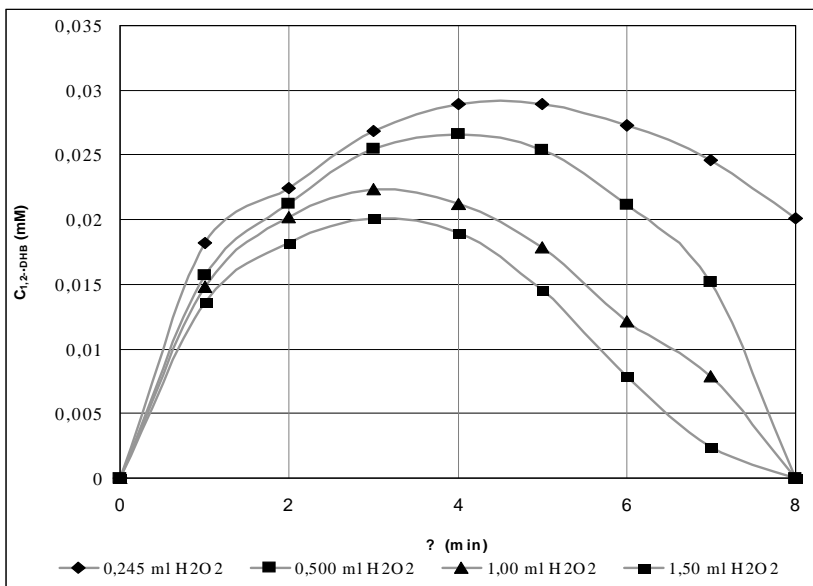


Fig. 3-25 Intermediarul 1,2-DHB în procedeul O_3 -UV- H_2O_2 la pH 6,2.

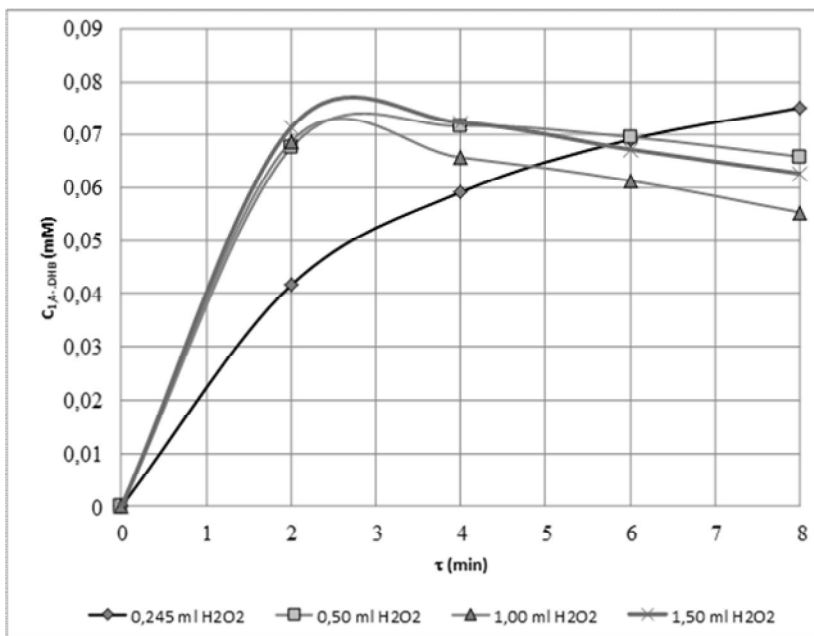


Fig. 3-26 Intermediarul 1,4-DHB în procedeul O_3 -UV- H_2O_2 la pH 6,2.

3.8. Conversii

Tabel 3-3 Variația conversiei fenolului ($X=1 - C/C^0$) în timp, la pH constant în procedeul de ozonare simplă (O_3 -pH).

Timp, min.	pH = 3,02	pH = 5,02	pH = 6,87	pH = 9,07	pH = 10,57
0	0	0	0	0	0
2	0,009	0,040	0,088	0,118	0,131
4	0,018	0,082	0,191	0,273	0,241
6	0,033	0,115	0,290	0,362	0,366
8	0,044	0,162	0,367	0,467	0,484
10	0,058	0,197	0,477	0,560	0,623
15	0,088	0,274	0,603	0,738	0,818
20	0,110	0,391	0,734	0,860	0,967
30	0,139	0,486	0,883	0,968	1,000
40	0,181	0,591	0,959	0,996	1,000
50	0,220	0,680	0,985	0,999	1,000
60	0,278	0,759	0,996	0,999	1,000

Tabel 3-4 Variația conversiei fenolului în timp la valori constante ale pH-ului și doza de peroxid de hidrogen = 0,245 mL

Timp, min.	pH = 3,20	pH = 5,20	pH = 6,20	pH = 9,07	pH = 10,57
0	0	0	0	0	0
2	0,002	0,022	0,056	0,060	0,140
4	0,027	0,070	0,110	0,120	0,272
6	0,065	0,145	0,165	0,225	0,405
10	0,118	0,242	0,262	0,382	0,568
15	0,194	0,394	0,414	0,614	0,692
20	0,310	0,510	0,550	0,750	0,770
25	0,424	0,643	0,643	0,843	0,895
30	0,500	0,700	0,720	0,920	0,948
35	0,575	0,766	0,786	0,929	0,954
40	0,646	0,838	0,860	0,952	0,978
45	0,690	0,910	0,914	0,953	0,975
50	0,744	0,924	0,925	0,960	0,980
55	0,767	0,947	0,947	0,957	0,975
60	0,792	0,942	0,952	0,978	0,982

Tabel 3-5 Variația conversiei fenolului în timp la valori constante ale pH-ului și doza de peroxid de hidrogen = 0,500 mL

Timp, min.	pH = 3,20	pH = 5,20	pH = 6,20	pH = 9,07	pH = 10,57
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,000	0,003	0,010	0,039	0,060
4	0,000	0,000	0,032	0,087	0,153
6	0,004	0,007	0,074	0,127	0,186
8	0,024	0,041	0,143	0,194	0,229
10	0,058	0,086	0,229	0,242	0,312
15	0,138	0,201	0,350	0,391	0,459
20	0,262	0,401	0,478	0,551	0,579
25	0,480	0,540	0,643	0,715	0,738
30	0,623	0,683	0,734	0,775	0,818
35	0,749	0,800	0,813	0,824	0,862
40	0,803	0,846	0,865	0,875	0,914
45	0,861	0,903	0,910	0,913	0,943
50	0,895	0,920	0,929	0,943	0,957
55	0,917	0,935	0,944	0,946	0,960
60	0,942	0,960	0,964	0,969	0,976

Tabel 3-6 Variația conversiei fenolului în timp la valori constante ale pH-ului și doza de peroxid de hidrogen = 1,00 mL

Timp, min.	pH = 3,20	pH = 5,20	pH = 6,20	pH = 9,07	pH = 10,57
0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0
4	0,008	0,009	0,012	0,029	0,043
6	0,014	0,017	0,013	0,065	0,153
8	0,022	0,030	0,032	0,146	0,211
10	0,044	0,057	0,072	0,232	0,303
15	0,159	0,228	0,283	0,351	0,429
20	0,314	0,400	0,472	0,535	0,604
25	0,425	0,498	0,583	0,628	0,714
30	0,538	0,606	0,661	0,706	0,779
35	0,669	0,733	0,742	0,795	0,883
40	0,737	0,801	0,822	0,886	0,954
45	0,780	0,829	0,859	0,900	0,970
50	0,817	0,849	0,895	0,923	0,972
55	0,849	0,901	0,932	0,954	0,981
60	0,896	0,962	0,969	0,975	0,987

Tabel 3-7 Variația conversiei fenolului în timp la valori constante ale pH-ului și doza de peroxid de hidrogen = 1,50 mL

Timp, min.	pH = 3,20	pH = 5,20	pH = 6,20	pH = 9,07	pH = 10,57
0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0
4	0,002	0,005	0,007	0,021	0,056
6	0,011	0,014	0,020	0,060	0,095
8	0,029	0,035	0,056	0,096	0,170
10	0,068	0,081	0,140	0,194	0,263
15	0,132	0,203	0,275	0,368	0,429
20	0,231	0,313	0,402	0,500	0,597
25	0,357	0,450	0,574	0,636	0,717
30	0,436	0,560	0,707	0,737	0,767
35	0,537	0,668	0,750	0,812	0,843
40	0,616	0,714	0,801	0,864	0,906
45	0,687	0,775	0,841	0,897	0,958
50	0,732	0,809	0,884	0,957	0,969
55	0,806	0,864	0,921	0,972	0,983
60	0,865	0,897	0,979	0,983	0,992

Tabel 3-8 Variația conversiei fenolului în timp la valori constante ale pH-ului și doza de peroxid de hidrogen = 2,00 mL.

Timp, min.	pH = 3,20	pH = 5,20	pH = 6,20	pH = 9,07	pH = 10,57
0	0	0	0	0	0
2	0	0	0,008	0,028	0,057
4	0,001	0,012	0,018	0,040	0,069
6	0,004	0,021	0,043	0,075	0,101
8	0,020	0,035	0,053	0,109	0,142
10	0,040	0,049	0,084	0,153	0,198
15	0,088	0,172	0,239	0,275	0,328
20	0,221	0,288	0,390	0,401	0,487
25	0,394	0,443	0,504	0,549	0,598
30	0,487	0,550	0,597	0,629	0,668
35	0,578	0,643	0,716	0,735	0,775
40	0,643	0,688	0,758	0,797	0,829
45	0,695	0,748	0,814	0,857	0,891
50	0,771	0,806	0,856	0,884	0,920
55	0,804	0,843	0,912	0,935	0,958
60	0,841	0,881	0,932	0,952	0,976

Tabel 3-9 Variația conversiei fenolului în timp la valori constante ale pH-ului în procedeul O₃ -UV.

Timp, min.	pH = 3,02	pH = 5,08	pH = 6,86	pH = 9,06	pH = 10,54
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,122	0,098	0,115	0,145	0,126
4	0,230	0,205	0,224	0,280	0,268
6	0,346	0,301	0,327	0,402	0,396
8	0,422	0,377	0,414	0,505	0,519
10	0,494	0,454	0,494	0,592	0,622
15	0,599	0,601	0,667	0,764	0,834
20	0,718	0,713	0,782	0,873	0,955
30	0,879	0,890	0,930	0,971	0,991
40	0,963	0,973	0,990	0,988	1,000
50	0,996	0,997	0,999	0,990	1,000
60	1,000	1,000	0,999	0,991	1,000

Tabel 3-10 Variația conversiei fenolului în timp la valori constante ale pH-ului în procedeu O_3 -UV- H_2O_2 cu doza de 0,245 mL H_2O_2 .

Timp, min.	pH = 3,20	pH = 5,02	pH = 6,20	pH = 9,07	pH = 10,57
0	0	0	0	0	0
1	0,030	0,059	0,077	0,090	0,153
2	0,203	0,292	0,342	0,405	0,490
3	0,323	0,440	0,504	0,557	0,616
4	0,452	0,557	0,646	0,715	0,780
5	0,549	0,636	0,717	0,795	0,864
6	0,652	0,735	0,827	0,915	0,955
7	0,731	0,795	0,917	0,951	0,964
8	0,800	0,856	0,946	0,978	0,980
9	0,860	0,904	0,955	0,980	0,988
10	0,956	0,980	0,986	0,990	0,994
12	0,966	0,982	0,991	0,993	0,997
15	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabel 3-11 Variația conversiei fenolului în timp la valori constante ale pH-ului în procedeu O_3 -UV- H_2O_2 cu doza de 0,500 mL H_2O_2 .

Timp, min.	pH = 3,20	pH = 5,02	pH = 6,20	pH = 9,07	pH = 10,57
0	0	0	0	0	0
1	0,063	0,090	0,130	0,150	0,190
2	0,269	0,359	0,427	0,470	0,556
3	0,389	0,499	0,575	0,622	0,729
4	0,494	0,669	0,780	0,827	0,881
5	0,616	0,753	0,860	0,907	0,929
6	0,688	0,809	0,894	0,949	0,970
7	0,753	0,870	0,935	0,953	0,975
8	0,815	0,894	0,956	0,966	0,975
9	0,906	0,935	0,974	0,973	0,980
10	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabel 3-12 Variația conversiei fenolului în timp la valori constante ale pH-ului în procedeul O₃ -UV- H₂O₂ cu doza de 1,000 mL H₂O₂.

Timp, min.	pH = 3,20	pH = 5,02	pH = 6,20	pH = 9,07	pH = 10,57
0	0	0	0	0	0
1	0,039	0,065	0,115	0,150	0,197
2	0,403	0,491	0,576	0,649	0,734
3	0,574	0,650	0,730	0,800	0,905
4	0,801	0,863	0,937	0,980	0,989
5	0,861	0,909	0,974	0,982	0,995
6	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabel 3-13 Variația conversiei fenolului în timp la valori constante ale pH-ului în procedeul O₃ -UV- H₂O₂ cu doza de 1,500 mL H₂O₂.

Timp, min.	pH = 3,20	pH = 5,02	pH = 6,20	pH = 9,07	pH = 10,57
0	0	0	0	0	0
1	0,030	0,070	0,130	0,170	0,232
2	0,316	0,443	0,603	0,682	0,736
3	0,508	0,620	0,774	0,860	0,864
4	0,651	0,846	0,914	0,957	0,978
5	0,775	0,927	0,951	0,976	0,982
6	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

3.9. Discuții

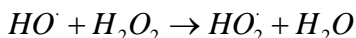
Valorile conversiei din tabelele 3-9 ÷ 3-19 permit analiza influenței factorilor în fiecare procedeu, precum și compararea procedeelelor, considerând drept performanță valoarea conversiei la un timp de reacție dat.

3.9.1. Procedeul O₃- pH

Datele din tabelul 3-9 arată că la oricare τ = constant conversia crește continuu cu pH. Nu apare un pH optim. La pH = 10,57, conversia este totală în mai puțin de 30 minute, iar la pH neutru (6,87) atinge 99,6 % în 60 minute.

3.9.2. Procedeul O₃- H₂O₂

Fiecare din tabelele 3-10 ÷ 3-14 prezintă variația conversiei cu pH la o doza constantă.. Și la acest procedeu, conversia crește continuu cu pH la doza și timp constant. De remarcă că în toate cele 5 tabele nu se atinge conversia totală. Prin urmare, performanța procedeeului Peroxone este inferioară ozonării simple la pH mare. Inferioară cu puțin, deoarece conversia atinge 99,2 % la 60 minute și doza de 1,5 mL (37,5 mM). Analiza datelor arată existența unei valori optime a dozei de peroxid (Fig. 3-28). Astfel, la pH= 6,20 doza optimă este de 0,5 mL (12, 5 mM) atât la timp de reacție de 30 minute cât și la 40 minute. La un exces mai mare, peroxidul acționează ca inhibitor de radicali hidroxil, conform reacției:



Ca urmare, conversia scade la o supradoza de peroxid.

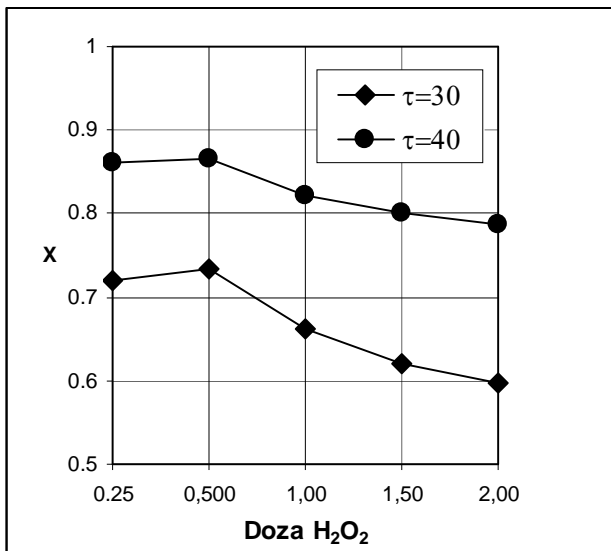


Fig. 3-27 Conversia fenolului funcție de doza de peroxid, la pH = 6.20 și timpi de reacție constanți.

3.9.3. Procedul O₃- UV

Accelerarea procesului de ozonare sub acțiunea UV este evidentă. Toate valorile conversiei, la același timp și pH, sunt mai mari în tabelul 3-15 ca cele din tabelul 3-9. Astfel, la pH 3,02 și timp = 50 minute, conversia este 99,6 % în tabelul 3-15 față de numai 22,0 % în tabelul 3-9 (ozonare simplă). Intervine se pare un efect sinergetic.

O altă remarcă importantă: conversia este totală la pH 3,02 în 60 minute, iar la pH 10,57 în numai 40 minute.

3.9.4. Procedul O₃- UV- H₂O₂

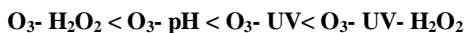
În acest procedeu, pe care-l putem considera o cuplare o ozonării simple cu UV- H₂O₂, performanțele sunt net superioare celorlalte, în condiții similare. Conversia devine totală în 15 minute la o doza de 0,245 mL peroxid. Dar timpul scade la 10 minute cu o doza de 0,500 mL și la numai 6 minute cu doza de 1,0 mL. Doze mai mari de 1,0 mL sunt inutile.

Cât privește ierarhia celor 4 procedee studiate, se observă din tabelul 3-20.

Tabel 3-14 Comparatie între procedee la pH= 6,87 și $\tau= 30$ minute.

Procedeu	O ₃ - pH	O ₃ - H ₂ O ₂	O ₃ - UV	O ₃ - UV- H ₂ O ₂
Conversie, %	88,3	72,0	93,0	100,0

Prin urmare, performanța crește în ordinea:



Capitolul 4. CINETICA, MODELARE, EXTRAPOLARE

Procesul chimic de ozonare este un ansamblu complex de fenomene de transformare și de transfer de masă. La ozonarea simplă, se aduce în contact faza gazoasă care conține ozon (ozon, oxigen, plus azot dacă se folosește aer ca materie primă) cu apa în care este dizolvat poluantul B (fenolul, în cazul de față). Procesul industrial este alcătuit din 4 etape:

- I - transportul ozonului prin faza gazoasă, până la interfață;
- II - dizolvarea ozonului la interfață;
- III - transportul ozonului prin filmul de lichid;
- IV - reacțiile ozonului dizolvat cu poluantul B (reacții directe) și cu apa (reacții indirecte).

Treptele I - III au loc în serie și constituie etapa de transfer (absorbția fizică). Treapta IV poate avea loc în serie (la reacții lente) sau în paralel cu transportul prin filmul de lichid (la reacții rapide). La reacții extrem de rapide, transformarea are loc la suprafața de contact.

În primul paragraf se studiază numai etapa IV, neglijând etapa I - III de transfer de masă.

4.1. Determinarea constantei vitezei de reacție

Pentru determinarea constantelor cinetice sunt necesare curbe cinetice experimentale C-timp, precum și modele cinetice care includ aceste constante. Modelele se stabilesc pe baza cunoașterii mecanismului reacțiilor care au loc. Mecanismul ozonării este deosebit de complex. Li și colab. (1977) sunt recunoscuți de către Roth și colab. (1982) ca fiind primii care au intuit faptul că ozonul reacționează atât direct cât și indirect cu fenolul. De asemenea, Li și colab. au găsit că reacția directă este de ordinul 1 atât în raport cu ozonul cât și cu fenolul. Din păcate, lucrarea lui Li - o teza de doctorat susținută la Universitatea Mississippi (USA) nu este încă în biblioteca de la Sfântu Gheorghe. Este singura lucrare care se referă la cinetica ozonării fenolului. Alte lucrări (Hawash și colab., Chu și Ma 2000) se referă la coloranți sau alte molecule poluante.. Montezuma și colab. (2003) au studiat cinetica oxidării fenolului dar prin foto - ozonare catalitică cu TiO₂. Numeroși chimiști s-au ocupat de mecanismul microcinetic al ozonării indirecte. Staehelin și colab. (2004) au propus un mecanism care include 25 reacții chimice între ozon și apa care duc la formarea radicalilor hidroxil. Un asemenea mecanism este mai puțin important pentru modelarea procesului și conceperea reactorului industrial.

În această lucrare se stabilește un model cinetic original, bazat pe principiile ingineriei chimice.

4.1.1. Modelul cinetic

4.1.1.a. Procedeu O_3

Viteza de consum a fenolului (notat B) este suma vitezelor de consum în cele trei procese care au loc în faza lichidă: striparea, reacția directă și reacțiile indirecte.

$$-\frac{dC_B}{d\tau} = k_S C_B + k_{O_3} C_B C_{O_3} + k_{HO} C_B C_{HO} \quad (4.1)$$

Dacă se neglijează striparea:

$$-\frac{dC_B}{d\tau} = (k_{O_3} C_{O_3} + k_{HO^\cdot} C_{HO^\cdot}) C_B \quad (4.2)$$

Se poate considera $C_{O_3} = \text{constant}$ datorită barbotării și recirculării continuu care asigură concentrație de saturație conform legii Henry.

$$C_{O_3} = C_{O_3(g)} H_{O_3}^\circ = \frac{Y_{O_3(g)}^\circ}{22,4} \quad (4.3)$$

$$\text{Unde } H_{O_3}^\circ = f(T, \text{pH}) \quad (4.4)$$

Concentrația ionilor de hidroxil se obține din bilanțul acestei specii și condiții de regim staționar.

$$\frac{dC_{HO^\cdot}}{d\tau} = [\text{viteza de generare}] - [\text{viteza de consum}] = k_{O_3} C_{O_3} C_{HO^\cdot} - k_{HO^\cdot} C_B C_{HO^\cdot} \quad (4.5)$$

Ecuția (4.5) se bazează pe faptul că generarea HO^\cdot este declanșată de reacția (4.6.) care are tot un mecanism radicalic.



De asemenea (4.5.) se bazează pe ipoteza ca HO^\cdot se consumă numai în reacție cu poluantul B din apă:



neglijându-se consumul în reacții cu inhibitori/capcane (HCO_3^- , H_2O_2 ...).

În regim staționar $\left(\frac{dC_{HO^\cdot}}{d\tau} = 0 \right)$ din ecuația (4.5.) rezultă concentrația staționară a HO^\cdot :

$$C_{HO^\cdot} = \frac{k_{O_3} C_{O_3}}{k_{HO^\cdot} C_B} C_{HO^\cdot} \quad (4.8)$$

Se introduce (4.8.) în (4.2.)

$$r_B = -\frac{dC_B}{d\tau} = \left[k_{O_3} C_{O_3} + k_{O_3} \frac{C_{O_3}}{C_B} C_{HO^\cdot} \right] C_B \quad (4.9)$$

unde C_{HO^-} se poate corela cu pH:

$$C_{HO^-} = 10^{14-pH} \quad (4.10)$$

La soluții tamponate C_{HO^-} este constant în cursul procesului. Pentru ca paranteza [] să fie o constantă în timpul obținerii unei curbe cinetice mai trebuie admis ca timpul de reacție este scurt (“metoda vitezelor inițiale”):

$$C_B \cong C_B^\circ = \text{const.} \quad (4.11)$$

În aceste condiții paranteza [] devine constanta de viteză de ordinul pseudo – unu, numită și constanta aparentă de ordinul I (k_{ap}):

$$k_{ap} = k_{O_3} \frac{Y_{O_3}}{v_m} H_{O_3}^\circ \left[1 + \frac{C_{HO^-}}{C_B^\circ} \right] \quad (4.12)$$

Constanta k_{ap} include în (4.12) factorii care influențează direct (Y_{O_3}, C_B°) sau indirect (T) prin $H_{O_3}^\circ$, pH- prin $H_{O_3}^\circ$ și C_{HO^-} . Așadar,

$$k_{ap} = f(pH, C_B^\circ, Y_{O_3}, T) \quad (4.12')$$

La un experiment, acești factori trebuie menținuți constanți. Astfel ecuația (4.9) se poate integra:

$$-\frac{dC_B}{d\tau} = k_{ap} C_B \quad (4.13)$$

$$-\int_{C_B^\circ}^{C_B} \frac{dC_B}{C_B} = k_{ap} \int_0^\tau d\tau \quad ()$$

$$\ln \frac{C_B^\circ}{C_B} = k_{ap} \tau \quad (4.14)$$

Dacă ipotezele care stau la baza acestei ecuații sunt valide, datele experimentale C_B - τ trebuie să verifice ecuația (4.15), ecuația unei drepte care trece prin origine.

Valorile lui k_{ap} obținute la un set de valori ai factorilor pH, Y_{O_3}, C_B° , T se pot apoi corela sub forma unei ecuații empirice de tipul:

$$k_{ap} = a (pH)^b (C_B^\circ)^c (Y_{O_3})^d (T)^e \quad (4.15)$$

4.1.1.b. Procedul O_3/H_2O_2

La ozonarea accelerată prin adaos de peroxid, generarea HO^\cdot este amorată de disocierea H_2O_2 ($H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$) urmată de reacția rapidă:



Reacția globală de generare a HO^\cdot este:



Acesta permite estimarea dozei de peroxid funcție de ozonul dizolvat. Doza teoretică este 0.46 g H_2O_2 la un gram O_3 dizolvat/consumat. Doza reală trebuie să fie mai mică deoarece o parte din ozon se consumă în reacție cu HO^\cdot (4.6). Reamintim ca la ozonarea simplă reacția globală de generare a HO^\cdot este:

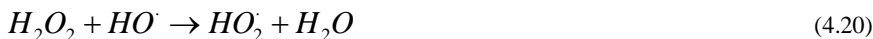


Prin urmare, stoechiometric, la *Peroxone* ($O_3-H_2O_2$), pentru fiecare mol de HO^\cdot se face economie de 1 mol dar se consumă un mol H_2O_2 .

Pe baza acestor considerații ce țin de mecanismul chimic se poate spune ca ecuația (4.14) rămâne valabilă și la $O_3-H_2O_2$ dar constanta k_{ap} trebuie sa includă un nou factor: doza de H_2O_2 ($C_{H_2O_2}^\circ$):

$$k_{ap}^\cdot = f\left(pH, C_B^\circ, Y_{O_3}, T, C_{H_2O_2}^\circ\right) \quad (4.19)$$

Este de așteptat și aici, ca și la UV - H_2O_2 , ca doza de H_2O_2 sa aibă valoare optimă deoarece la un exces mare H_2O_2 devine capcană pentru radicali HO^\cdot prin reacția:



4.1.1.c. Procedul O_3/UV

Viteza de consum a lui B are aici 4 componente:

$$r_B = r_{stripare} + r_{directa} + r_{indirecta} + r_{fotoliza} \quad (4.21)$$

Viteza fotolizei directe a fenolului (B) este data de ecuația (4.22), derivată din ecuația Stark - Einstein și ecuația Beer-Lambert (Siminiceanu, 2003)

$$\left(-\frac{dC_B}{d\tau}\right)_{UV} = I_o \phi_B \varphi_B \left[1 - \exp\left(-2,3b \sum \varepsilon_i C_i\right)\right] \quad (4.22)$$

Deoarece C_B este foarte mică, iar $\epsilon_B = 516\text{L/mol cm}$ la 254 nm , densitatea optică este mică. Pentru pasul optic $b = 2\text{ cm}$ rezultă că:

$$D = \epsilon_B C_B b < 0,1 \quad (4.23)$$

În aceste condiții, ecuația (4.22) devine:

$$-\frac{dC_B}{d\tau} = r_{\text{fotoliza}} = 2,3bI_0\phi_B\epsilon_B C_B \quad (4.24)$$

sau

$$-\frac{dC_B}{d\tau} = k_{UV} C_B \quad (4.25)$$

La $I_0 = 8,8 \times 10^{-5}\text{ Es/s}$ și $\Phi_B = 0,0014\text{ mol/Es}$ rezultă o constantă de ordinul $k_{UV} = 1,75 \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ (Primo și colab., 2007)

Adăugând (4.25) la (4.2) se obține ecuația (4.14.) în care k'_{ap} devine k''_{ap} care include o nouă variabilă: fluxul incident I_0 al lămpii (Es/s) determinat actinometric înainte de fiecare curba cinetică, dar nu mai include $C_{H_2O_2}^o$

$$k''_{ap} = f(pH, C_B^o, Y_{O_3}, T, I_0) \quad (4.26)$$

Intervine și fotoliza directă a ozonului dar aceasta nu schimbă ecuația funcțională (4.26).

4.1.1.d. Procedul $O_3 / UV / H_2O_2$

Deoarece peste O_3 / UV se suprapune doza de peroxid, este evident ca ecuația (4.14) rămâne valabilă dar ecuația constantei aparente include toți cei șase factori:

$$k'''_{ap} = f(pH, C_B^o, Y_{O_3}, T, I_0, C_{H_2O_2}^o) \quad (4.27)$$

În toate experimentele noastre C_B^o , Y_{O_3} , T și I_0 s-au menținut constante ($0,5\text{ mM}$; $0,001$; 298 K , respectiv $8,8 \times 10^{-5}\text{ Es/s}$).

4.1.2. Determinarea constantei aparente de viteză.

Se aplică ecuația (4.14) în care se înlocuiesc rezultatele experimentale din tabelele din Anexa I. Panta dreptei este însăși constanta aparenta de viteză (min^{-1}). Dacă datele se așează pe o dreapta care trece prin origine, modelul este valabil în ipotezele în care s-a stabilit. Rezultă 275 valori ale constantei, pentru diversele procedee și condiții de lucru.

4.1.2.a. Ozonarea simplă

Tabel 4-1 Constanta de viteză la ozonarea simplă, funcție de pH.

$k_{ap}(\text{min}^{-1})$	0,0054	0,0226	0,0675	0,1032	0,110
R^2	0,980	0,993	0,989	0,960	0,962

4.1.2.b. Peroxone

Tabel 4-2 Constanta de viteza la peroxone cu doza de peroxid de hidrogen = 0,245 mL.

$k_{ap}(\text{min}^{-1})$	0,0204	0,0381	0,0402	0,0743	0,0890
R^2	0,930	0,973	0,940	0,958	0,974

Tabel 4-3 Constanta de viteza la peroxone cu doza de peroxid de hidrogen = 0,500 mL.

$k_{ap}(\text{min}^{-1})$	0,0231	0,0290	0,0377	0,0445	0,0502
R^2	0,772	0,829	0,923	0,937	0,955

Tabel 4-4 Constanta de viteza la peroxone cu doza de peroxid de hidrogen = 1,00 mL.

$k_{ap}(\text{min}^{-1})$	0,0202	0,0254	0,0309	0,0370	0,0465
R^2	0,841	0,862	0,869	0,940	0,958

Tabel 4-5 Constanta de viteza la peroxone cu doza de peroxid de hidrogen = 1,50 mL.

$k_{ap}(\text{min}^{-1})$	0,0150	0,0210	0,0318	0,0378	0,0453
R^2	0,863	0,864	0,857	0,912	0,944

Tabel 4-6 Constanta de viteza la peroxone cu doza de peroxid de hidrogen = 2,00 mL.

$k_{ap}(\text{min}^{-1})$	0,067	0,0207	0,0255	0,0287	0,0336
R^2	0,788	0,840	0,889	0,926	0,953

4.1.2.c. Foto – ozonarea

Tabel 4-7 Constanta de viteza la O_3 –UV.

$k_{ap}(\text{min}^{-1})$	0,0673	0,0676	0,0812	0,1083	0,1432
R^2	0,993	0,993	0,979	0,978	0,953

4.1.2.d. Foto-peroxone

Tabel 4-8 Constanta de viteza la O_3 –UV- cu doza de peroxid de hidrogen = 0.245 mL.

$k_{ap}(\text{min}^{-1})$	0,2380	0,2908	0,3622	0,4218	0,4827
R^2	0,883	0,882	0,944	0,965	0,979

Tabel 4-9 Constanta de viteza la O_3 –UV- cu doza de peroxid de hidrogen = 0,500 mL.

$k_{ap}(\text{min}^{-1})$	0,2149	0,2851	0,3869	0,4288	0,4871
R^2	0,937	0,985	0,984	0,970	0,957

Tabel 4-10 Constanta de viteza la O_3 –UV- cu doza de peroxid de hidrogen = 1,00 mL.

$k_{ap}(\text{min}^{-1})$	0,368	0,4453	0,6366	0,7774	0,9852
R^2	0,923	0,930	0,902	0,885	0,927

Tabel 4-11 Constanta de viteza la O_3 –UV- cu doza de peroxid de hidrogen = 1,50 mL.

$k_{ap}(\text{min}^{-1})$	0,2653	0,4493	0,5703	0,7190	0,8023
R^2	0,935	0,902	0,954	0,958	0,940

4.2. Modelarea procesului industrial

4.2.1. Factorul de accelerare al transferului de masa prin reacția chimică

Se consideră procesul care are loc prin absorbția gazului A (ozonul) din amestecul [A+A'']_g în soluție apoasă [B+H₂O]_L, unde B este fenolul. Dizolvarea lui A la interfață este urmată de reacția din faza lichidă:



Viteza reacției ireversibile (4.28.) se exprimă prin ecuația cinetică:

$$r_A = k_A^m C_B^n, \quad \text{kmol} / \text{m}^3 \text{ s} \quad (4.29)$$

Se consideră $m = 1$, iar la $C_B = \text{const.}$ ordinul $n = 0$. Este cazul cel mai simplu, numit și "reacția de ordinul pseudo-fals unu".

Alte ipoteze: transferul prin filmul de gaz este foarte rapid ($1/\text{kg} \rightarrow 0$) și nu este luat în considerație; regimul termic este izoterm. În aceste condiții profilul concentrației la interfață este cel din Fig. 4-1.

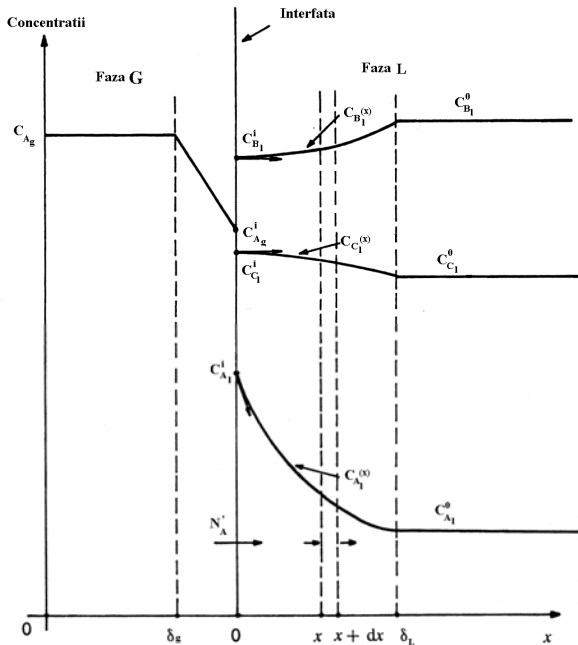


Fig. 4-1 Profilul concentrației la interfața gaz-lichid, în ipotezele care definesc cazul 4.28.

Deoarece, în continuare, ne referim numai la faza lichidă se renunță la indicele l.

Pentru stabilirea ecuației de bilanț de masă în forma diferențială se consideră o porțiune cu grosimea dx din filmul de lichid. Fluxul lui A care străbate interfața și intră în secțiunea cu arie S și abscisa x plus fluxul de A care reacționează au ca rezultat fluxul de A la ieșirea din secțiunea cu abscisa $x+dx$:

$$D_A S \left(\frac{dC_A(x)}{dx} \right)_x + S dx r_A = D_A S \left(\frac{dC_A(x)}{dx} \right)_{x+dx} \quad (4.30.)$$

La limită, când $dx \rightarrow 0$, ecuația 4.30. devine:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} + k_1 C_A = 0 \quad (4.31.)$$

Dacă se notează $\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} = M$, soluția generală a ecuației (4.31.) are forma:

$$C_A(x) = \beta_1 e^{Mx} + \beta_2 e^{-Mx} \quad (4.32.)$$

cu condițiile la limită:

$$\text{la } x=0 \quad (4.33.)$$

$$\text{la } x=\delta_L \quad C_A(x) = C_A^v = C_A^0$$

Pe baza condițiilor (4.33.) se identifică coeficienții β_1, β_2 . Pentru $x=0$, din (4.32.) rezultă:

$$\beta_1 + \beta_2 = C_A^i \quad (4.34.)$$

pentru: $x=\delta_L$, se obține:

$$\beta_1 e^{M\delta_L} + \beta_2 e^{-M\delta_L} = C_A^0 \quad (4.35.)$$

Rezolvând sistemul ecuațiilor (4.34) și (4.35), rezultă:

$$\beta_1 = \frac{C_A^0 - C_A^i e^{-M\delta_L}}{e^{M\delta_L} - e^{-M\delta_L}} \quad (4.36.)$$

$$\beta_2 = \frac{C_A^i e^{M\delta_L} - C_A^0}{e^{M\delta_L} - e^{-M\delta_L}} \quad (4.37.)$$

Înlocuind β_1 și β_2 în (4.32.) se obține ecuația profilului concentrației lui A în filmul de lichid:

$$C_A(x) = \frac{C_A^0 sh[Mx] + C_A^i sh[M(\delta_L - x)]}{sh[M\delta_L]} \quad (4.38.)$$

unde sh este simbolul funcției sinus hiperbolic.

Viteza reală (efectivă) a absorbției chimice este fluxul molar al lui A (N'_A) care străbate interfața $x=0$):

$$r_{ef} = N'_A = -D_A \left[\frac{dC_A(x)}{dx} \right]_{x=0} \quad (4.39.)$$

Gradientul de concentrație din (4.40) se obține prin derivarea ecuației (4.38.):

$$\frac{dC_A(X)}{dx} = \frac{M \left[C_A^0 ch[Mx] - C_A^i ch[M(\delta_L - x)] \right]}{sh[M\delta_L]} \quad (4.40.)$$

care la $x=0$ devine:

$$\left[\frac{dC_A(X)}{dx} \right]_{x=0} = M \left\{ \frac{C_A^0 - C_A^i ch[M\delta_L]}{sh[M\delta_L]} \right\} \quad (4.41.)$$

Se înlocuiește (4.41.) în (4.39.) și se scoate în factor $ch[M\delta_L]$:

$$r_{ef} = N'_A = MD_A \frac{ch[M\delta_L]}{sh[M\delta_L]} \left\{ C_A^i - \frac{C_A}{ch[M\delta_L]} \right\} \quad (4.42.)$$

Pe de altă parte, viteza de transfer al lui A în filmul de lichid în absența reacției este:

$$N_A = k_L^0 (C_A^i - C_A^0) \quad (4.43.)$$

Raportul între N'_A și N_A este numit factor de accelerare a transferului în prezența reacției:

$$E = \frac{N'_A}{N_A} = \frac{MD_A}{k_L^0} \frac{1}{\frac{sh[M\delta_L]}{ch[M\delta_L]}} \left\{ \frac{C_A^i - \frac{C_A^0}{ch[M\delta_L]}}{C_A^i - C_A^0} \right\} \quad (4.44.)$$

Deoarece $\delta_L = \frac{D_A}{k_L^0}$, rezultă:

$$M\delta_L = \frac{D_A}{k_L^0} \sqrt{\frac{k_1}{D_a}} = \sqrt{\frac{k_1 D_A}{k_L^0}} = Ha \quad (4.45.)$$

Modulul definit prin (4.45.) este numit **criteriul lui Hatta (Ha)** în memoria celui care a sugerat introducerea acestui număr adimensional ce măsoară raportul dintre viteza reacției și viteza transferului. Introducând Ha în (4.44.) se obține expresia factorului de accelerare:

$$E = \frac{Ha}{th[Ha]} \left\{ \frac{1 - \frac{a}{ch[Ha]}}{1 - a} \right\} \quad (4.46.)$$

unde:

$$a = \frac{C_A^0}{C_A^i} \quad (4.47.)$$

iar:

$$th[Ha] = \frac{e^{Ha} - e^{-Ha}}{e^{Ha} + e^{-Ha}} \quad (4.48.)$$

Concentrația lui A în volumul fazei lichide (C_A^0) este de obicei, datorată reacției, mult mai mică decât concentrația la interfață ($C_A^0 \ll C_A^i$). De aceea, se poate considera $a=0$ și ecuația (4.46.) devine:

$$E = \frac{Ha}{th[Ha]} \quad (4.49.)$$

Ecuația (4.49.) permite calculul lui E în funcție de Hatta definit prin relația (4.45.). Este cunoscut faptul că la absorbția fizică D_A și k_L^0 au valori de ordinul:

$$D_A \approx 10^{-9} m^2 s^{-1}, k_L^0 \approx 10^{-5} m \cdot s^{-1}$$

4.2.2. Regimul cinetic

Valorile constantei aparente de viteza determinate pe baza datelor experimentale sunt prezentate în tabelele de la A.20 la A.30 din Anexa II. Valorile constantei variază între 0.0054 min^{-1} (ozonare simplă, pH = 3,02) până la 0.9852 min^{-1} (foto - peroxone, pH = 10,57 și doza 1,00 mL H₂O₂).

Regimul cinetic se evaluează prin valoarea lui Hatta, calculată cu relația (4.45.) în care s-au folosit valorile lui D_A și k_L^0 recomandate de Hawash și colab. (1990):

$D_A = 2,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ și $k_L^0 = 6,59 \times 10^{-4} \text{ m/s}$. Cu aceste valori, pentru $k_{ap} = 0,9852 \text{ min}^{-1} = 1,587 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ rezultă:

$$Ha = 0,0086$$

Concluzia este că, pentru toate valorile experimentale ale constantei de viteza, regimul cinetic corespunde domeniului $Ha < 0,3$, adică „ reacție lentă”.

4.2.3. Extrapolare, reactor

Pentru regimul “reacție lentă” se recomandă reactorul gaz-lichid cu barbotare (Siminiceanu, 2004) deoarece aceste are o retenție mare a fazei lichide ($\epsilon_L > 0,60$). Pentru bule mici, poate depăși 0,80.

Perfecționarea acestor reactoare vizează două aspecte: dispozitivul de dispersie a gazului(difuzorul) și sistemul de agitare. Se recomandă sistemele cu agitare statică, pentru a reduce necesarul de energie. Reactorul orizontal cu barbotare și agitare statică, tip Torricelli Gogate și Pandit, (2004) este cel recomandat pentru tratarea apelor cu fenol prin ozonare accelerată.

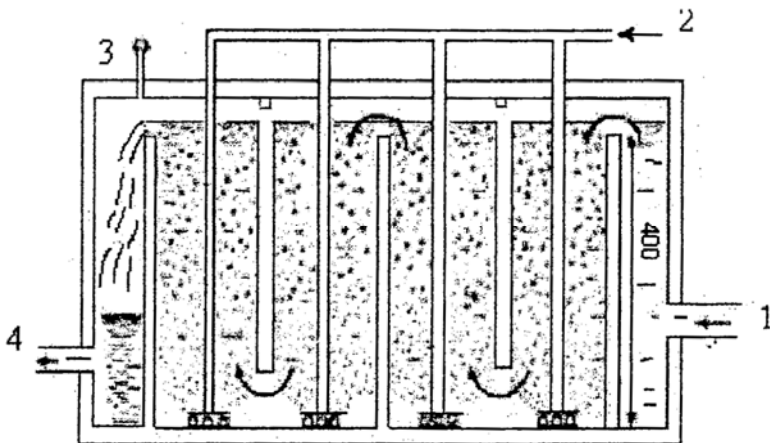


Fig. 4-2. Reactorul de ozonare cu agitare statică.

1 – apă brută, 2 - introducere ozon, 3 – exces ozon, 4 - apa tratată

Concluzii generale

1. Studiile efectuate în această lucrare se referă la distrugerea fenolului din apă prin patru procedee de ozonare accelerată:

- I. Ozonare la pH alcalin: O_3 - pH;
- II. Ozonare- peroxid (Peroxone): O_3 - H_2O_2 ;
- III. Foto- ozonare: O_3 - UV;
- IV. Foto- Peroxone: O_3 - UV- H_2O_2 .

Analiza literaturii recente, prezentată în capitolele 1 și 2 (Partea I) a evidențiat faptul că aceste procedee nu au fost aplicate la distrugerea fenolului din apele reziduale.

2. Pentru cercetarea experimentală s-a folosit o instalație de laborator originală. Este unică prin aceea că ozonul este generat fotochimic din oxigen folosind radiațiile de 185 nm emise de lampa cu mercur de joasă presiune. Toate lucrările existente în literatura folosesc instalații cu generator termic de ozon, din aer sau oxigen. Acestea consumă multă energie și necesită o instalație specială de distrugere catalitică a ozonului rezidual. În al 2-lea rând, instalația este continuă în raport cu ambele faze, circulația fiind asigurată de o pompă peristaltică. De obicei, în literatură sunt descrise instalații semi- continue. Instalația aparține Catedrei de Chimie Anorganică și Analitică de la Universitatea din Szeged, condusă de Dl Prof.univ.dr. Andras Dombi.

3. S-a conceput un proiect experimental pentru studiul cinetic al celor patru procedee de ozonare accelerată. Principalii factori studiați au fost pH, doza de peroxid și timpul. S-au trasat 93 curbe cinetice: 55 de tip concentrație fenol - timp și 38 pentru evoluția principalilor intermediari (1,2-DHB și 1,4- DHB).Timpii de luare a probelor pentru analiza HPLC au fost: 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 minute. În total, au fost necesare 1395 probe de analizat. Tabele cu aceste rezultate primare C- timp sunt prezentate în Anexa I.

4. Pentru o interpretare cantitativă a rezultatelor primare s-a calculat conversia fenolului pentru fiecare punct experimental ($X= 1- C/ C^0$). Valorile sunt în tabelele 3.20- 3.30. Analiza acestor valori permite stabilirea factorilor optimi pentru fiecare procedeu, precum și ierarhizarea procedeelelor. Se observă că, la toate procedeele, conversia crește cu pH la ceilalți factori constanți. La $pH > 9$, la toate procedeele, conversia este totală în numai 30 minute. Excepție face procedeul „Peroxone”, la care conversia este 99,2% cu doza de 1,5 mL peroxid. Cel mai eficace este procedeul O_3 - UV- H_2O_2 la care, cu o doza de 1,5 mL, conversia este totală în numai 6 minute.

5. Se stabilește un model matematic cinetic general al procesului de ozonare accelerată, bazat pe mai multe ipoteze: oxidare directă de ordinul 1 în raport cu ambii reactanți, oxidare indirectă de ordinul 1 în raport cu fenolul și cu radicalii hidroxil, concentrație staționară constantă a ozonului în lichid (verificată experimental în fig. 3.4), concentrație staționară constantă a radicalilor hidroxil. Cu aceste ipoteze reacția globală devine de ordinul I și modelul integrat are forma (4.14). S-a concretizat constanta aparentă de viteză, prin relații funcționale, pentru fiecare dintre cele 4 procedee studiate. Modelul evidențiază clar, prin

aceste relații, care sunt factorii care afectează constanta de viteză în fiecare procedeu. La procedeul cel mai complex, $O_3 - UV - H_2O_2$, constanta include toți cei 6 factori:

$$k_{ap}''' = f(pH, C_B^o, Y_{O_3}, T, I_o, C_{H_2O_2}^o).$$

6. S-a verificat modelul cinetic stabilit prin metoda integrală, cu ajutorul curbelor cinetice experimentale obținute în capitolul 3. Pentru fiecare curbă s-a obținut o dreaptă care trece prin origine, panta dreptei fiind însăși constanta aparentă de viteză. Precizia validării modelului s-a apreciat prin varianta tabulată la fiecare valoare a constantei. Aceste rezultate sunt prezentate în tablele 4.1- 4.11 din Anexa II, tablele 4.12- 4. 22 din text și figurile. 4.1.4.11. S-au analizat valorile obținute și s-au interpretat rezultatele. La toate procedeele, constanta a crescut cu pH. La procedeele cu peroxid au existat valori optime locale ale dozei de peroxid. La procedeul $O_3 - UV - H_2O_2$, de exemplu, s-a găsit ca doza optima la pH bazic este de 1mL peroxid la 300 mL apa cu fenol. Ierarhia procedeelelor, funcție de constanta de viteză în condiții optime, rămâne aceeași – stabilita funcție de conversie la timp constant. Viteza lor crește în ordinea: $O_3 - H_2O_2 < O_3 - pH < O_3 - UV < O_3 - UV - H_2O_2$. Aceeași ordine a fost găsită în literatură pentru eliminarea derivaților fenolului (Kusic și colab., 2006).

7. O comparare a valorilor constantei de viteză cu date din literatură nu este posibilă deoarece lipsesc asemenea valori pentru aceste procedee, aplicate la soluție apoasă de fenol. Singura lucrare în care s-a lucrat cu soluție de fenol similară (100 ppm fenol, față de 47 ppm= 0,5 mM în aceasta lucrare) și s-a determinat constanta de viteză de ordin I este aceea a lui Moctezuma și colab. (2003) dar care au aplicat procedeul foto- catalitic $O_3 - UV - TiO_2$. Ei au găsit, cu o doza de 2 g/L catalizator, $k_{ap} = 0,0674 \text{ min}^{-1}$. Mai este și lucrarea privind oxidarea fenolului cu ozon, în strat fluidizat de cărbune activ, în care s-a obținut $k_{ap} = 0,0653 \text{ min}^{-1}$.

Valoarea obținută în această lucrare, la ozonarea simplă la pH 6,87 a fost $k_{ap} = 0,0675 \text{ min}^{-1}$, valoare care arată o concordanță bună. Cea mai mare valoare a constantei, obținută în această lucrare la procedeul combinat $O_3 - UV - H_2O_2$ este de $0,9852 \text{ min}^{-1}$ cu o doza de 1mL peroxid și pH 10,57.

8. În al 2-lea paragraf al capitolului 4 s-a efectuat modelarea matematică a procesului industrial de ozonare după principiile proceselor chimice gaz-lichid, folosind conceptul de factor de accelerare al transferului (E) de către reacțiile chimice din faza lichidă. S-a stabilit relația $E = f(Ha)$ în ipoteza “ reacție de ordinul I” și s-a calculat Ha cu valorile experimentale ale constantei aparente. S-a găsit ca pentru toate datele obținute procesul rămâne în regimul cinetic “ reacție lentă”, $Ha < 0,30$.

9. Se recomandă reactorul cel mai adecvat pentru aplicarea ozonării apelor cu fenol, la scară industrială. Acesta este reactor cu barbotare deoarece asigură o retenție ridicată (0,6- 0,9) a fazei lichide, faza în care are loc reacția lentă între ozon și poluant. Pentru creșterea turbulenței, fără agitare mecanică, se recomandă un reactor orizontal cu barbotare, prevăzut cu compartimente, care realizează o agitare statică eficientă (fig.4. 13).

10. Considerăm că toate obiectivele enunțate în Introducere au fost îndeplinite.

Bibliografie

- Abe K., Tanaka K., (1999), *Effect of Fe³⁺ on UV- illuminated ozonation of nitrophenolic compounds*, Chemosphere, 38, 2747- 2752.
- Acar E., Ozbelge T., (2006), *Oxidation of Acid Red 151 aqueous solution by the peroxone process and its kinetic evaluation*, Ozone Science and Engineering, 28, 155- 164.
- Adams C.D., Randtke S.J., (1992), *Ozonation byproducts of atrazine in synthetic and natural waters*, Environmental Science & Technology, 26, 2218- 2227.
- Agustina T.E., Ang H.M., Vareek V.K., (2005), *A review of synergetic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 6, 264- 273.
- Alapi Tünde, Dombi András (2001), *Comparison of the UV-induced photolysis, ozonation and their combination in the decomposition of phenol*, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged, Hungary H-6701, Szeged, P.O. Box 440, (http://www.messer.ro/Stiri_si_publicatii/Stiri/Prezentari_seminar_ape_15_09_20051/Gerhard_Heger.pdf)
- Alvarez P.M., Pocostales J.P., Beltran F.J., (2011), *Granular activated carbon promoted ozonation of a food-processing secondary effluent*, Journal of Hazardous Materials, 185, 2- 3, 776- 783.
- Andreozzi R., Canterino M., Marotta R., Paxeus N., (2005), *Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin*, Journal of Hazardous Materials, 122, 243- 250.
- Andreozzi R., Caprio V., d' Amore M.G., Insola A., Tufano V., (1991), *Analysis of complex reaction networks in gas- liquid systems. The ozonation of 2 hydroxypyridine in aqueous solutions*, Industrial Engineering and Chemical Research, 30, 2098- 2104.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., (1999), *Advanced oxidation processes(AOP) for water purification and recovery*, Catalysis Today, 53, 51- 59.
- Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., Radovnikovic A., (2003), *Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibrac acid in water*, Journal of Hazardous Materials, 103, 233- 246.
- Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., Tufano V., (2001), *Kinetic modeling of pyruvic acid ozonation in aqueous solutions catalyzed by M(II) and Mn(IV) ions*, Water Research, 35, 109- 120.
- Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., Vogna D., (2003a), *Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozone and H₂O₂/ UV systems*, Water Research, 37, 993- 1004.
- Arslan I., (2001), *Treatability of a simulated disperse dye- bath by ferrous iron coagulation, ozonation, and ferrous iron- catalyzed ozonation*, Journal of Hazardous Materials, 85, 229- 241.
- Bader H., Hoigné J., (1981), *Determination of ozone in water by the Indigo Method*, Water Research, 15, 449- 461.
- Bailey P.S., (1958), *The reaction of ozone with organic compounds*, Chemical Reviews, 58, 925- 1010.
- Barredo- Damas S., Iborra- Clar M.I., Bes- Pia A., Alcaina- Miranda M.I., (2005), *Study of preozonation influence on the physical- chemical treatment of textile wastewater*, Desalination, 182, 267- 274.

- Battino R., Rettich T.R., Tominaga T., (1983),
The solubility of oxygen and ozone in liquids, Journal of Physical Chemical References Data, 12, 163- 178.
- Beltran F., Gonzales M., Alvarez P. (1997),
Tratamiento de aguas mediante oxidacion avanzada (I): procesos con ozono, radiacion ultravioleta Y combinacion ozono/radiacion ultravioleta Ingenieria Quimica, 331: 161-168,
- Beltrán F.J., (1997),
Theoretical aspects of the kinetics of competitive first order reactions of ozone in the O₃- H₂O₂ and O₃- UV oxidation processes, Ozone Science & Engineering, 19, 13- 37.
- Beltrán F.J., Alvarez P., (1996),
Rate constant determination of ozone- organic fast reactions in water using and agitated cell, Journal Environmental Science & Health, A31, 1159- 1178.
- Beltrán F.J., Encinar J.M., Garcia- Araya J.F. and Munoz M.G., (1995a),
Modelling industrial wastewater ozonation in bubble contactors-I. Rate coefficient determination, Ozone Sci. Eng., 17, 335-378.
- Beltrán F.J., Encinar J.M., Garcia- Araya M., (1992a),
Absorption kinetics of ozone in aqueous 0- cresol solutions, Canadian Journal of Chemical Engineering, 70, 141- 147.
- Beltrán F.J., Encinar J.M., Garcia- Araya M., (1993),
Oxidation by ozonation and chlorine dioxide of two distillery wastewater contaminants: gallic acid and Epicatechin, Water Research, 27, 1023- 1028.
- Beltrán F.J., Encinar J.M., Garcia- Araya M., Alonso M.A., (1992b),
Kinetic study of the ozonation of some industrial wastewaters, Ozone Science & Engineering, 14, 303- 327.
- Beltrán F.J., Garcia- Araya J.F. and Acedo B, (1994),
Advanced oxidation of atrazine in water-I. Ozonation combined with UV radiation, Water Res.,28, 2165- 2174.
- Beltrán F.J., Garcia- Araya J.F., Acedo B., (1995), II. *Scale-up from bench to pilot plant*, 17, 379- 398.
- Beltrán F.J., Garcia- Araya J.F., Alvarez P.M., (2001),
pH sequential ozonation of domestic and wine- distillery wastewaters, Water Research, 35, 919- 936.
- Beltrán F.J., Garcia- Araya J.F., Frades J., Alvarez P., Gimeno O., (1999),
Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewater, Water Research, 38, 723- 732.
- Beltrán F.J., Garcia- Araya J.F., Giraldez I., (2006),
Gallic acid water ozonation using activated carbon, Applied Catalysis B: Environmental, 63, 249- 259.
- Beltrán F.J., Garcia- Araya J.F., Giraldez I., (2006a),
Kinetics of ozonation of muconic acid in water, Journal of Hazardous Materials, 138, 3, 534- 548.
- Beltrán F.J., Gomez V., Duran A., (1991),
Ozonation of aqueous solutions of resorcinol and phloroglucinol.3.Instantaneous kinetic study, Industrial Engineering and Chemical Research, 30, 2518- 2522.
- Beltrán F.J., Gonzalez M., Acedo B. and Rivas J.F., (2000),
Kinetic modeling of aqueous atrazine ozonation process in a continuous flow bubble contactor, Journal of Hazardous Materials, 80, 1-3, 189- 206.
- Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero de Espinosa R., (2005),
Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water, Water Research, 39, 3553- 3564.
- Beltrán J.F., (2003),
Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems, CHIPS ONLINE BOOKSTORE, Weimar, Texas, 384p. <http://www.chipsbooks.com/ozonereac.htm>

- Benbelkacem H., Debellefontaine H., (2003),
Modeling of gas- liquid reactor in batch conditions. Study of the intermediate regime when part of the reaction occurs within the film and part within the bulk, Chemical Engineering and Processing, 42, 723- 732.
- Betancourt W.Q., Rose J.B., (2004),
Drinking water treatment processes for removal of Cryptosporidium and Giardia, Veterinary Parasitology, 126, 219- 234.
- Bhattacharyya D., Van Dierendonck T.F., West S.D., Freshour A.R., (1995),
Two- phase ozonation of chlorinated organics, Journal of Hazardous Materials, 41, 73- 93.
- Bin A.K. (Editor), (1994),
Proceedings of the International Ozone Symposium "Application of ozone in water and wastewater treatment", Warsaw, Poland, May 26- 27, 330- 343.
- Böhme A., (1999),
Ozone technology of German industrial enterprises, Ozone Science & Engineering, 21, 163- 176.
- Böhme A.,(1999), *Ozone Technology of German Industrial Enterprises* , Ozone Science & Engineering 21: 163-176
- Bonacquisti T.P., (2006),
A drinking water utility's perspective on bromide, bromate and ozonation, Toxicology, 221, 145- 148.
- Brillas E., Cabot P.L., Rodriguez R.M., Arias C., Garrido J.A., Oliver R., (2004), *Degradation of the herbicide 2,4-DP by catalyzed ozonation using the $O_3/Fe^{2+}/UVA$ system*, Applied Catalysis B: Environmental, 51, 117- 127.
- Brown L.C., Baillet C.R., (1982),
Modelling and interpreting oxygen transfer data, Journal Environmental Engineering Division, ASCE, 108, 607- 628.
- Brunet R., Bourbigot M.M., Doré M., (1984),
Oxidation of organic compounds through the combination ozone- hydrogen peroxide, Ozone Science & Engineering, 6, 163- 183.
- Bühler R.E., Staehelin J., Goigné J., (1984),
Ozone Decomposition in water studies by pulse radiolysis.I.,Journal of Physical Chemistry, 88, 2560- 2564.
- Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L., (2008),
Technologies for removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments, Journal of Hazardous Materials, 160, 265- 288.
- Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., (1988),
Critical review of rate constants for oxidation of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solutions, Journal of Physical Chemistry Reference Data, 17, 513- 886.
- Camel V., Bermond A., (1998),
The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment, Water Research, 32, 3208- 3222.
- Canton C. Esplugas S., Casado J., (2003),
Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light, Applied Catalysis B: Environmental, 43, 139- 149.
- Carbajo M., Beltran F.J., Medina F., Gimeno O., Rivas F.J., (2006),
Catalytic ozonation of phenolic compounds: the case of gallic acid, Applied Catalysis B: Environmental, in press.
- Chang C.V., Ma Y.S., Zing F.F., (2002),
Reducing the formation of disinfection by-products by pre- ozonation, Chemosphere, 46, 21- 30.
- Chapman C.M., Gilibaro L.G., Nienow A.W., (1982),
A dynamic response technique for the estimation of gas-liquid mass transfer coefficients in a stirred vessel, Chemical Engineering Science, 37, 1891- 1896.
- Chapman J.C., (1999),
The role of Ecotoxicology testing in assessing water quality, Australian Journal of Ecology, 20, 20- 27.

- Charpentier J.C., (1981), *Mass transfer rates in gas- liquid absorbers and reactors*, Advances in Chemical Engineering, Academic Press, New York, 11, 3- 133.
- Chen Y.-H., Chang C.-Y., et al., (2005), *Decomposition of 2- naphthalenesulfonate in electroplating solution by ozonation with UV- radiation*, Journal of Hazardous Materials, 118, 177- 183.
- Cheng J., Yang Z.R., Chen H.O., Kuo C.H., Zappi M.E., (2003), *Simultaneous prediction of chemical mass transfer coefficients and rates for removal of organic pollutants in ozone absorption in an agitated semi- batch reactor*, Separation and Purification Technology, 31, 97- 104.
- Chiron S., Fernandez – Alba A., Rodriguez A., Garcia- Calvo F, (2000), *Pesticide chemical oxidation: state- of- the art*, Water Research, 34, 366- 377.
- Chu W. and Ching M.H., (2003) *Modeling the ozonation of 2,4-D through a kinetic approach*, Water Research. 37, 39- 46.
- Chu W., Chan K.H., Graham N.J.D., (2006), *Enhancement of ozone oxidation and its associated processes in the presence of surfactant: Degradation of atrazine*, Chemosphere, 64, 931- 936.
- Chu W., Chan K.H., Kwan C.Y., (2004), *Modeling the ozonation of herbicide 2, 4-D through a kinetic approach*, Chemosphere, 55, 647- 652.
- Chu W., Ma C.-W., (2000), *Quantitative prediction of direct and indirect ozonation kinetics*, Water Research, 34, 3153- 3160.
- Chu W., Wong C.C., (2003), *A disappearance model for the prediction of trichlorophenol ozonation*, Chemosphere, 51, 289- 294.
- Coca M., Pena M., Gonzalez G., (2005), *Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation*, Chemosphere, 60, 1408- 1415.
- Coelho A., Castro A.V., Dezotti M., Sant’ Anna G.L. Jr., (2006), *Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes*, Journal of Hazardous Materials, 137, 178- 184.
- Cogo E., Albet J., Malmay G., Coste C., Molimer J., (1999), *Effect of reaction medium on ozone mass transfer and applications to pulp bleaching*, Chemical Engineering Journal, 73, 23- 28.
- Cokay E., Kargi F., (2006), *Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study*, Journal of Hazardous Materials.
- Collignon A., Martin G., Martin N., Laplanche A., (1994), *Bulking reduced with the use of ozone. Study of the mechanism of action versus bacteria*, Ozone Science & Engineering, 16, 385- 402.
- Contreras S., Rodriguez M., Chamarro E., Esplugas S., (2001), *UV- and UV/Fe(III)- enhanced ozonation of nitrobenzene in aqueous solutions*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Photochemistry, 142, 79- 83.
- Cortez S., Teixeira P., Oliveira R., Mota M., (2011), *Evaluation of Fenton and ozone-based AOPs as mature landfill leachate pretreatments*, Journal of Environmental Management, 92, 3, 749- 755.
- Crăciun M., Vlad G., Bocskai Z., Ciceiu A., Bălan A., (2005). *Trends in the Development of Machinery and Associated Technology*, 9th International Research/Expert Conference, Antalya, Turkey
- Crofton K.M., (2006), *Bromate: concern for developmental neurotoxicity ?*, Toxicology, 221, 212- 216.
- Danckwerts P.V., (1951), *Significance of liquid- film coefficient in gas absorption*, Industrial & Engineering Chemistry, 43, 1460- 1467.

- Danckwerts P.V., (1970), *Gas Liquid Reactions*, McGraw- Hill, New York.
- Delker D., (2006), *Molecular biomarkers of oxidative stress associated with bromate carcinogenicity*, *Toxicology*, 221, 158- 165.
- Dombi A., Ilisz I., Wittmann Gy., (1997), *Gyökgenerálási eljárások a vízkezelésben alkalmazott nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokhoz* (Radical generations in Advanced Oxidation Processes for Water Treatment) *Erdélyi Múzeumi Füzetek*, 6, 59-67
- Dombi A., Ilisz I., László ZS. and Wittmann Gy., (2002), *Comparison of ozone based and other (VUV and TiO₂/UV) radical generation methods in phenol decomposition*, *Ozone Sci. Eng.* 24, 49-54
- Dombi A. Ilisz I., (2000), *Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában* A kémia újabb eredményei, sorozat, 86 kötet, (Advanced Oxidation Processes in Environmental Chemistry, in series of Novel Results of Chemistry, Vol. 86.) Akadémiai Kiadó, Budapest,
- Drogaris G., Weiland P., (1983), *Coalescence behavior of gas bubbles in aqueous solutions of n- alcohols and fatty acids*, *Chemical Engineering Science*, 38, 1501- 1506.
- Dudley J., (1995), *Mass transfer in bubble columns- a comparison of correlations*, *Water Research*, 29, 1129- 1138.
- Duguet J.P., Bernazeau F., Mallevialle J., (1990), *Removal of atrazine by ozone and ozone- hydrogen peroxide combination in surface water*, *Ozone Science & Engineering*, 12, 195- 197.
- El- Din M.G., Smith D.W., Al Momani F., Wang W., (2006), *Oxidation of resin and fatty acids by ozone: kinetics and toxicity study*, *Water Research*, 40, 392- 400.
- Ernst M., Lurot F., Schrotter J.-C., (2004), *Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 15- 25.
- Esplugas S., Gimenez J., Contreras G., Pasqual E., Rodriguez M., (2002), *Comparison of different AOPs for phenol degradation*, *Water Research*, 36(4), 1034- 42.
- Faouzi M., Canizares P., Gadri A., Lobato J., Nasr B., Paz R., Rodriga M.A., Saez C., (2006), *Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes*, *Electrochimica Acta*, in press.
- Faria P.C.C., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R., (2005), *Mineralization of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon*, *Water Research*, 39, 1461- 1470.
- Ferreira de Oliveira T., (2010), *Degradation kinetics of DEP in water by ozone/activated carbon process*, Desalination, in press.
- Figawa (1997), *Aktiviertes Naßoxidationsverfahren zur Entfernung persistente Stoffe aus Wasser und Abwasser*, technische Mitteilung 19 des FIGAWA Arbeitskreises "Naßoxidation", bbr Wasser und Rohrbau 6: 1-11.
- Fischer W.G., (1997), *Electrolytical Ozone- production for super- pure water disinfection*, *Pharma International*, 2, 1997- 2000.
- Fontamer V., Farines V., Abet J., Baig S., Molimer J., (2006), *Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents*, *Water Research*, 40, 303- 310.
- Forni L., Bahnemann D., Hart E.J., (1982), *Mechanisms of the hydroxide ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution*, *Journal of Physical Chemistry*, 86, 255- 259.
- Freshour A.R., Mawhinney S., Bhattacharyya D., (1996), *Two- phase ozonation of hazardous organics in single and multicomponent systems*, *Water Research*, 30, 1949- 1958.

- Gao M.T., Hirata M., Takanashi H., Hano T., (2005), *Ozone mass transfer in a new gas-liquid contactor-Karman contactor*, Separation and Purification Technology, 42, 145- 149.
- Gilbert E., (1987), *Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances*, Water Research, 21, 1273- 1278.
- Gise P., Blachard R., (1998), *Modern Semiconductor Fabrication*, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Glaze W.H., (1987), *Drinking water treatment with ozone*, Environmental Science & Technology, 21, 224- 230.
- Glaze W.H., Kang J.-W., (1987), *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation*, Ozone Science & Engineering, 9, 335/ 352.
- Glaze W.H., Kang J.-W., (1988), *Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE*, Journal of American Water Works Association, 5, 57- 63.
- Glaze W.H., Schep R., Chauncey W., Ruth E.C., Zarnoch J.J., Aieta E.M., Tate C.H., McGuire M.J., (1990), *Evaluating oxidants for the removal of model taste and odor compounds from municipal water supply*, Journal of American Water Works Association, 5, 79- 83.
- Gogate P.R., Pandit A.B., (2004), *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*, Advances in Environmental Research, 8, 501- 551.
- Gokcen F., Ozbelge T.A., (2005), *Enhancement of biodegradability by continuous ozonation in Acid Red 151 solutions and kinetic modeling*, Chemical Engineering Journal, 114, 99- 104.
- Gottschalk C, Libra J.A., Saupe A., (2000), *Ozonation of Water and Waste Water*, Wiley- VCH, Weinheim, 189 .
- Grady C.P.L.Jr., (1985), *Biodegradation: measurement and microbiological basis*, Biotechnology & Bioengineering, 27, 660- 674.
- Grasso D., Weber W.J., (1989), *Mathematical interpretation of aqueous – phase ozone decomposition rates*, Journal of Environmental Engineering, 115, 541- 559.
- Guay C., Rodriguez M., Serodes J., (2005), *Using ozonation and chloramination to reduce the formation of trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water*, Desalination, 176, 229- 240.
- Guha A.K., Shanbhag P.V., Sirkar K.K., Vaccari D.A., Trivedi D.H., (1995), *Multiphase ozonolysis of organics in wastewater by a novel membrane reactor*, A.I.Ch.E. Journal, 41, 1998- 2012.
- Guittonneau P., Glaze W.H., Duguet J.P., Wable O., (1991), *Characterization of natural waters for potential to oxidize organic pollutants with ozone*, Proceedings 10th Ozone World Congress and Exhibition, Zürich, Switzerland.
- Guroi M D, Bremen W, Holden T., (1985), *Oxidation of cyanides in industrial wastewaters by ozone*, Environmental Progress 4: 46-51,
- Guroi M.D., Bremen W., Holden T., (1985), *Oxidation of cyanides in industrial wastewaters by ozone*, Environmental Progress, 4, 46- 51.
- Guroi M.D., Nekouinaini S., (1984), *Kinetic behaviour of ozone in aqueous solutions of substituted phenols*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 23, 54- 60.
- Guroi M.D., Nekouinaini S., (1985), *Effect of organic substances on mass transfer in bubble aeration*, Journal of Water Pollution Control Federation, 57, 235- 240.
- Guroi M.D., Singer P.C., (1982), *Kinetics of ozone decomposition: a dynamic approach*, Environmental Science & Technology, 16, 377- 383.

- Guroi M.D., Singer P.C., (1983), *Dynamics of the ozonation of phenol.II. Mathematical model*, Water Research, 16, 1173- 1181.
- Gutowaska A., Kaluzna – Kzaplinska J., Jozwiak W.R., (2006), *Degradation mechanism of Reactive Orange 113 dye by H₂O₂/ Fe²⁺/ O₃ in aqueous solutions*, Dyes and Pigments, in press.
- Haag W.R., Hoigné K., (1983), *Ozonation of bromide- containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate*, Environmental Science & Technology, 17, 261- 267.
- Haag, W.R., Yao C.C.D., (1992), *Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants*, Environmental Science & Technology, 26, 1005- 1013.
- Hayashi J.-I, Ikeda J., Kusakabe K., Morooka Sh.,(1993), *Decomposition rate of volatile organochlorines by ozone and utilization efficiency of ozone with UV radiation in a bubble- column contactor*, Water Research, 27, 1091- 1097.
- Heger G. (2005), *Drinking Water and Waste Water treatment with Ozon*, International Seminar - Waste and drinking water, Bukarest
- Heinzle E., Geiger F., Fahmy M., Kut O.M., (1992), *Integrated ozone- biotreatment of pulp bleaching effluents containing chlorinated phenolic compounds*, Biotechnology Progress, 8, 67- 77.
- Higbie R., (1935), *The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure*, Transactions of the American Institute of Chemical Engineers, 31, 365- 388.
- Hoigné J., (1998), *Chemistry of aqueous ozone, and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes*, In: Hubrec J. (Editor), *The Handbook of Environmental Chemistry Quality and Treatment of Drinking Water*, Springer, Berlin.
- Hoigné J., Bader H., (1976), *Ozonation of water: role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous systems*, Water Research., 10, 377- 386.
- Hoigné J., Bader H., (1977), *Beeinflussung der Oxidationswirkung von Ozon und OH-Radikalen durch Carbonat*, Vom Wasser, 48, 283- 304.
- Hoigné J., Bader H., (1979), *Ozonation of water: oxidation competition values of different types of waters used in Switzerland*, Ozone Science and Engineering, 1, 357- 372.
- Hoigné J., Bader H., (1981), *Determination of ozone in water by the indigo method*, Water Research, 15, 449- 456.
- Hoigné J., Bader H., (1983), *Rate constant of the reaction of ozone with organic and inorganic compounds. I. Non-dissociating organic compound*, Water Res., 17, 173- 183.
- Hoigné J., Bader H., (1983a), *Rate constant of the reaction of ozone with organic and inorganic compounds. II. Dissociating organic compounds*, Water Res., 17,185- 194.
- Hoigné J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J., (1985), *Rate constant of the reaction of ozone with organic and inorganic compounds III. Inorganic compounds and radicals*, Water Res., 19, 993- 1004.
- Hsu B.M., Yeh H.H., (2003), *Removal of Giardia and Cryptosporidium in drinking water treatment: a pilot- scale study*, Water Research, 37, 1111- 1117.
- Huang C.R., Shu H.Y., (1995), *The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediates formation of phenol in ozonation, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes*, Journal of Hazardous Materials, 41, 47- 64.
- Huang W.H., Chang C.Y., Chiu C.Y., Lee S.J., Yu Y.H., Liou H.T., Ku Y., Chen J.N., (1998), *A refined model for ozone mass transfer in a bubble column*, Journal Environmental Science & Health, A33, 441- 460.

- Jekel M.R., (1998), *Effects and mechanisms involved in preoxidation and particle separation processes*, Water Science & Technology, 37, 1- 7.
- Jones B.M., Saakaji R.H., Daughton C.G., (1985), *Effects of ozonation and ultraviolet radiation on biodegradability of oil shale wastewater organic solutes*, Water Research, 19, 1421- 1428.
- Jyoti K.K., Pandit A.B., (2004), *Ozone and cavitation for water disinfection*, Biochemical Engineering, 18, 9- 19.
- Kamiya T., Hirotsuji J., (1998), *New combined system of biological process and intermittent ozonation for advanced wastewater treatment*, Water Science & Technology, 38, 145- 153.
- Kanetaka H., Kujime T., Yazaki H., Kezuka T., Ohmi T., (1998), *Influence of the dissolved gas in cleaning solution on silicon wafer cleaning efficiency*, Solid State Phenomena, 43, 65- 66.
- Kaptijn J.P., (1997), *The Ecoclear[®] Process. Results from full- scale installations*, Ozone Science & Engineering, 19, 297- 305.
- Kartikeyan S., Gopalakrishnan A.N., (2011), *Degradation of phenol and m-cresol in aqueous solutions using indigenously developed microwave- ultraviolet reactor*, Journal of Scientific & Industrial Research, 70, 71- 76.
- Kasprzyk- Hordern B., Ziopek M., Nawrocki J., (2003), *Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment*, Applied Catalysis B: Environmental, 46, 639- 669.
- Kaulbach R., (1996), *Ozone technology for waste water treatment: AOX and COD removal from landfill leachates with ozone and Radical Reactions*, Clausthaler Umwelt – Akademie: Oxidation of Water and Wastewater, Vogelpohl (Hrsg), Goslar 20.-22. Mai, *The use of AOPs in O₃+H₂O₂ systems for the removal of cyanide from water*, Desalination, 223, 187- 193.
- Kepa U., (2008), *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, Noyes Publication, New York.
- Kern W., (1993), *Temperature influence on absorption and stripping processes*, Water Science & Technology, 19, 877- 888.
- Khudenko B.M., Garcia- Pastrana A., (1987), *Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive Yellow 84 C.I.*, Chemosphere, 46, 109- 113.
- Koch M., Yediler A., Lienert D., Insel G., Ketrup A., (2002), *Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor*, Desalination, 158, 233- 240.
- Konsowa A.H., (2003), *The influence of an ozone, chlorine and chlorine dioxide treatment on mutagenic activity in drinking water*, Ozone Science & Engineering, 8, 217- 234.
- Kool H.J., Hrubec J., (1986), *Continuous ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/ water emulsions*, Water Science & Technology, 35, 57- 64.
- Kormmüller A., Wiesmann U., (1999), *Solubility of ozone in aqueous solutions 0- 0.6M ionic Strength at 5- 30 °C*, Environmental Science & Technology, 17, 145- 149.
- Kosak- Channing L.F., Helz G.R., (1983), *Decomposition of diazinon in aqueous solution by ozonation*, Water Research, 32, 1957- 1963.
- Ku Y., Chang J.-L., Shen Y.-S., Lin S.Y., (1998), *Absorption and decomposition of ozone in aqueous solutions*, Water, 73, 230- 241.
- Kuo C.H., Li K.Y., Wen C.P., Weeks J.L.Jr, (1977),

- Kuo W.S., (1999), *Synergetic effects of combination of photolysis and ozonation on destruction of chlorophenols in water*, Chemosphere, 39, 1853- 1860.
- Kurniawan T.A., Lo W.-H., Chan G.Y.S., (2006), *Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone – Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions*, Journal of Hazardous Materials, 137, 489- 497.
- Lafi W.K., Al- Qodah Z., (2006), *Lackey L.W., Mines R.O.Jr., McCreanor P.T., (2006), Ozonation of acid yellow 17 dye in a semibatch bubble column*, Journal of Hazardous Materials, in press.
- Langlais B, Reckhow D.A., Brink D.R., (1991), *Ozone in Water Treatment: Applications and Engineering*, American Water Works Associations Research Foundation, Denver, Lewis Publ. Inc., Michigan.
- Langlais B., Cucurou Y.A., Capdeville B., Roques H., (1989), *Improvement of a biological treatment by prior ozonation*, Ozone Science & Engineering, 11, 155- 168.
- Lazarova V., Saboye P., Janex M.L., Blatchley E.R., Pommepuy M., (1999), *Advanced wastewater disinfection technologies: state of the art and perspectives*, Water Science & Technology, 40, 203- 213.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., (1993), *Photochemical processes for water treatment*, Chemical Reviews, 93, 671- 698.
- Legube B., Parinet B., Gelinet K., Berne F., Crou J.-P., (2004), *Modeling of bromate formation by ozonation of surface waters in drinking water treatment*, Water Research, 38, 2185- 2195.
- Levenspiel O., (1999), *Chemical Reaction Engineering 3rd Edition*, Wiley, New York.
- Levenspiel O., Godfrey J.H., (1974), *A gradientless contactor of experimental study of interphase mass transfer with/ without reaction*, Chemical Engineering Science, 29, 1123- 1130
- Lewis W.K., Whitman W.G., (1924), *Principles of gas absorption*, Industrial & Engineering Chemistry, 16, 1215- 1219.
- Li K.Y., Kuo C.H., Weeks J.L., (1979), *A kinetic study of ozone- phenol reaction in aqueous solution*, A.I.Ch.E. Journal, 25, 583- 591.
- Liao C.-H., Gurol M.D., (1995), *Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide*, Environmental Science & Technology, 29, 3007- 3014.
- Lin S.H., Lai C.L., (2000), *Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds*, Water Research, 34, 763- 772.
- Lin S.H., Peng C.F., (1997), *Performance characteristics of a packed- bed ozone contactor*, Environmental Science & Health, A32, 929- 941.
- Lin S.H., Wang C.H., (2003), *Industrial wastewater treatment in a new gas- induced ozone reactor*, Journal of Hazardous Materials, 98, 295- 309.
- Linek V., Vacek V., Benes P., (1987), *A critical review and experimental verification of the correct use of the dynamic method for the determination of oxygen transfer in aerated vessels to water electrolyte solutions and viscous liquids*, The Chemical Engineering Journal, 34, 11- 34.
- Liu H., Tau J., *Determination of apparent reaction rate constant for ozone degradation of substituted phenols and QSAR/ QSPR analysis*, Int. J. Environ. Res., 4(3), 507- 512.

- Lu S.S., Wong K.F.V., Stoff L., (1998),
Exergetic analysis of cooling systems with ozonation water treatment, Energy Conversion and Management, 39, 1407- 1422.
- Ma J., Graham N.J.D., (2000),
Degradation of atrazine by manganese- catalysed ozonation- influence of radical scavengers, Water Research, 34, 3822- 3828.
- Martins A.O., Canalli V.M., Azevedo C.M.N., Pires M., (2006),
Degradation of parosaniline(C.I. Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis, Dyes and Pigments, 68, 227- 234.
- Martins R.C., Lopes R.J.G., Quinta- Ferreira R.M., (2010),
Lumped kinetic models for single ozonation of phenolic effluents, Chemical Engineering Journal, 165, 2, 678- 685.
- Mascolo G., Lopez A., James H., Fielding M., (2001),
By- products formation during degradation of isoproturon in aqueous solution.I.Ozonation, (2001), Water Research, 35, 1695- 1704.
- Masschelein W., Denis M., Ledent R., (1977),
Spectrophotometric determination of residual peroxide, Water and Sewage Works, 8, 69- 72.
- Masschelein W.J., (1994),
Toward one century application of ozone in water treatment: scope- limitations and perspectives, in Bin A.K. (Edit.) Proceedings of the International Ozone Symposium “ Application of Ozone in Water and Wastewater Treatment”, Warsaw, May 23- 26, Poland, 11- 36.
- Masten S J , Davies S H R.,(1994), *The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters*, Environmental Science & Technology 28: 181 A –185 A,
- Masten S.J., Hoigné J., (1992),
Comparison of oxone and hydroxyl radical- induced oxidation of chlorinated hydrocarbons in Water, Ozone Science & Engineering, 14, 197- 214.
- Matrosov V., Kachtunov S., Stephanov S., (1978),
Experimental determination of the molecular diffusion, Journal of Applied Chemistry(URSS), 49, 1251- 1255.
- Metha Y.M., George C.E., Kuo K.H., (1989),
Mass transfer and selectivity of ozone reactions, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 67, 118- 126.
- Meunier L., Canonica S., von Gunten U., (2006),
Implications of sequential use of UV and ozone for drinking water quality, Water Research, 40, 1864- 1876.
- Moctezuma E., Leyva E., Zamarripa H.,(2003),
Oxidation of phenol in water by the photocatalytic process, Rev.Int.Contam.Amb., 19,3, 115- 123.
- Monteagudo J.M., Carmona M., Durán A., (2005),
Photo- Fenton –assisted ozonation of p- Coumaric acid aqueous solution, Chemosphere, 60, 1103- 1110.
- Morris J.C., (1988),
The aqueous solubility of ozone- a review, Ozone News, 1, 14- 16.
- Munter R., (2001),
Advanced oxidation processes- current status and prospects, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 50, 59- 80.
- Munter R., Preis S., Kallas J., Trapido M., Veressinina Y., (2001), *Advanced oxidation processes (AOP): Water treatment technology for the twenty first century*, Kemia-Kemi,28:354-362,(http://www.messer.ro/Stiri_si_publicatii/Stiri/Prezent_ari_seminar_ape_15_09_20051/Gerhard_Heger.pdf)
- Muthukumar M., Selvakhumar N., (2004),
Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation, Dyes and Pigments, 62, 221- 228.

- Neamtu M., Yediler A., Siminiceanu I., Ketrtrup A., (2004), *Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes- a comparative study*, *Dyes and Pigments*, 60, 61- 68.
- Novotny V., Olem H., (1994), *Water Quality: Prevention, Identification, and Management of Diffuse Pollution*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Oguz E., Keskinler B., Celik C., Celik Z., (2006), *Determination of the optimum conditions in the removal of Bomaplex Red CR-L dye from the textile wastewater using O₃, H₂O₂ and PAC*, *Journal of Hazardous Materials*, 131, 66- 72.
- Oguz E., Keskinler B., Celik Z., (2005), *Ozonation of aqueous Bomaplex Red CR-L dyes in a semi-batch reactor*, *Dyes and Pigments*, 64, 101- 108.
- Oturan M.A., Brillas E., (2007), *Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications*, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25, 1- 18. Ozonia, (1999), *Ozone Data* (last updated 05/17/1999), Ozonia Ltd Duebendorf, Switzerland. WEB: <http://www.ozonia.ch/ozonedat.htm>, 21.01.2000. Ozonia Trioxigen, <http://www.ozone-engineering.com/LAB2B>
- Paillard H., Brunet R., Doré M., (1988), *Optimal conditions for applying an ozone/hydrogen peroxide oxidizing system*, *Water Research*, 22, 91/ 103. Park Y.G., (2002), *Effect of ozonation for reducing membrane-fouling in the UF membrane*, *Desalination*, 147, 43- 48.
- Pena M., Coca M., Gonzalez G., Rioja R., Garcia M.T., (2003), *Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone*, *Chemosphere*, 51, 893- 900.
- Peng R.Y., Fan H.-J., (2005), *Ozonolytic kinetic order of dye decoloration in aqueous solution*, *Dyes and Pigments*, 67, 153- 159.
- Peralta- Zamora P., Kunz A., Games de Moraes S., Pelegrini R., de Campos Moleiro P., Reyes J., Duran N., (1999), *Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes*, *Chemosphere*, 38, 835- 852.
- Peyton G.R., (1992), *Guidelines for the selection of a chemical model for AOPs*, *Water Pollution Reserch Journal Canada*, 27, 43- 56.
- Peyton G.R., Glaze W.H., (1987), *Mechanisms of photolytic ozonation*, in *Photochemistry of Environmental Aquatic Systems* (Zirka R.G., Cooper W.J. edit.), ACS Symp. Ser., 327, 76- 78, Washington DC.
- Peyton G.R., Glaze W.H., (1988), *Destruction of pollutants in water by ozone in combination with UV radiation. -III. Photolysis of aqueous ozone*, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 761- 767.
- Peyton G.R., Huang F.Y., Burleson J.L., Glaze W.H., (1982), *Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 1. General principles and oxidation of tetrachloethylene*, *Environmental Science & Engineering*, 16, 448- 453.
- Pokhrel D., Viraraghavan T., (2004), *Treatment of pulp and paper mill wastewater- a review*, *Science of the Total Environment*, 333, 37- 58.
- Prenge H.W., Hews C.G., Mauk C.E., (1975), *Oxidation of refractory organic materials by ozone and ultraviolet light*, in *Proceedings 2nd International Symposium for Water and Waste Treatment*, Montreal, Canada, May, 224- 252.

- Qu J., Li N., Liu H., He H., (2004),
Ozonation ofalachlor catalyzed by Cu/ Al₂O₃ in water, Catalysis Today, 90, 291- 296. Rice R.G., (1999),*Ozone in the United States of America. State- of- the art.*, Ozone Sci. Eng., 21, 99- 116.
- Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K., (1977),
The Properties of Gases and Liquids 3rd Edition, McGraw- Hill, New York.
- Reisz E., Schmidt W., Schuchmann H.-P., von Sonntag C., (2002),
Photolysis of ozone in aqueous solutions in presence of tertiary butanol. Considerations regarding the usefulness of the O₃/UV process in water purification, Ozone Sci. Technol.,
- Rivas F.J., Carbajo M., Beltrán F.J., Acedo B., Gimeno O., (2006),
Perovskite catalytic ozonation on pyruvic acid in water: operating conditions influence and kinetics, Applied Catalysis B: Environmental, 62, 93- 103.
- Roth J.A. and Sullivan D.E., (1981),
Solubility of ozone in water, Ind. Eng. Chem.Fundam., 20, 137- 140.
- Salomé O., Soares G.P., Orfao J.J.M., Portela D., Vieira A., Pereira M.F.R., (2006), *Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: influence of operating parameters*, Journal of Hazardous Materials, in press.
- Sarayu K., Swaminathan K., Sandhya S., (2006),
Assessment of degradation of eight commercial reactive azo dyes individually and in mixture in aqueous solution by ozonation, Dyes and Pigments, in press
- Saroj D.P., Kumar A., Bose P., Tare V., Dhopavkar Y., (2005),
Mineralization of some natural refractory organic compounds by biodegradation and ozonation, Water Research, 39, 1929- 1933.
- Saupe A., Wiesmann U., (1998),
Ozonation of 2,4- dinitrotoluene as well as improved dissolved organic carbon removal by sequential ozonation- biodegradation, Water Environment Research, 70, 145- 154.
- Schlichter B., Mavrov V., Chmel H., (2004),
Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration/ ultrafiltration for drinking water production from surface water, Desalination, 168, 307- 317.
- Scott J.P., Ollis D.F., (1995),
Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations, Environmental Progress, 14, 88- 103.
- Selçuk H., (2005),
Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes, Dyes and Pigments, 64, 217- 222.
- Selçuk H., Eremektar G., Meriç S., (2006),
The effect of pre- ozone oxidation on acute toxicity and inert soluble COD fractions of a textile finishing industry wastewater, Journal of Hazardous Materials, 137, 254- 260.
- Senthilkumar M., Muthukumar M., (2007),
Studies on the possibility of recycling reactive dye bath effluent after decolouration using ozone, Dyes and Pigments, 72, 251- 255.
- Sherwood T.K., Pigford R.L., Wilke C.R., (1975),
Mass Transfer, McGraw- Hill, New York.
- Shu H.-Y., Chang M.-C., (2005),
Decolorizaion effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/ H₂O₂ proceses, Dyes and Pigments, 65, 22- 31.

- Shu H.-Y., Chang M.-C., (2005a),
Pre- ozonation coupled with UV/H₂O₂ process for the decolorization and mineralization of cotton dyeing effluent and synthesized C.I. Direct Bleack 22 wastewater, Journal of Hazardous Materials, 121, 127- 133.
- Shu H.-Y., (2006),
Degradation of dyehouse effluent containing C.I. Direct Blue 199 by processes of ozonation, UV/ H₂O₂ and in sequence of ozonation with UV/H₂O₂, Journal of Hazardous Materials, 133, 92- 98.
- Siminiceanu I., (2003),
Procese fotochimice aplicate la tratarea apei, Tehnopres, Iasi.
- Siminiceanu I., (2004),
Procese chimice gaz- lichid, Tehnopres, Iasi
- Skoumal M., Cabot P.L., Centellas F., Arias C., Rodrigues R.M., Garrido J.A., Brillas E., (2006), *Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe²⁺, Cu²⁺, and UVA light*, Applied Catalysis B: environmental, 66, 228- 240.
- Sotelo J.L., Beltrán F.J., Benitez F.J., Beltrán- Heredia J.,(1987),
Ozone decomposition in water: kinetic study, Ind. Engng. Chem. Res., 26, 39- 43.
- Sotelo J.L., Beltrán F.J., Benitez F.J., Beltrán- Heredia J.,(1989),
Henry's law constant for the ozone- water system, Water Research, 23, 1239- 1246.
- Sotelo J.L., Beltrán F.J., Gonzales M., (1990),
Ozonation of aqueous solutions of rezorcinol and phloroglucinol.I. Stoichiometry and absorption kinetic regime, Industrial and Engineering Chemical Research, 29, 2358- 2367.
- Sotelo J.L., Beltrán F.J., Gonzales M., Garcia- Araya J.F., (1991),
Ozonation of aqueous solutions of rezorcinol.II. Kinetic study, Industrial and Engineering Chemical Research, 30, 222- 227.
- Staehelin J., Hoigné J., (1982),
Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, Environmental Science & Technology, 16, 676- 681.
- Staehelin J., Hoigné J., (1983),
Reaktionsmechanismus und Kinetik des Ozonserfalls in Wasser in Gegenwart organischer Stoffe, Vom Wasser, 61, 337- 348.
- Staehelin J., Hoigné J., (1985),
Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, Environ. Sci. Technol., 19, 1205- 1213.
- Sung M., Huang C.P., (2006),
Kinetics of the degradation of 2- chlorophenol by ozonation at pH 3, Journal of Hazardous Materials.
- Tabrizi M.T.F., Glasser D., Hildebrand D.,(2011),
Wastewater treatment of reactive dyestuffs by ozonation in a semi- batch reactor, Chemical Engineering Journal, 166, 2, 662- 668.
- Tanaka J., Matsumura M., (2003),
Application of ozone treatment for ammonia removal in spent brine, Advances in Environmental Research, 7, 835- 845.
- Taube H., Bray W.C., (1940),
Chain reactions in aqueous solutions containing ozone, hydrogen peroxide and acid, Journal of the American Chemical Society, 62, 3357- 3373.
- Tawabini B., Zubair A., (2011),
Bromate control in phenol- contaminated water treated by UV and ozone process, Desalination, 267, 1, 16- 19.
- Tay K.S., Rahman N.A., Bin Abas M.R., (2010),
Ozonation of parabens in aqueous solutions: Kinetics and mechanism of degradation, Chemosphere, 81, 11, 1446- 1453.
- Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G., (1985),
Kinetic mechanisms of ozone decomposition in basic aqueous solutions, Inorganic Chemistry, 24, 2962- 2985.

- Tongprem P., (2009), *Oxidation of phenol in a three- phase fluidized bed reactor with Fe on activ carbon catalyst and/ or ozone*, Songklanakarinn J. Sci. Technol., 31(4), 459- 462.
- Travagli V, Zanardi I, Bocci V., (2006), *A realistic evaluation of the action of ozone on whole human blood*, International Journal of Biological Macromolecules.
- Tsugura H., Watanabe T., Shimazaki H., Sameshima S.,(1998), *Development of a monitor to simultaneously measure dissolved ozone and organic matter in ozonated water*, Water Science & Technology, 37, 285- 292.
- Tufano V., Andreozzi R., Caprio V., d'Amore M.G., Insola A., (1994), *Optimal operating conditions for lab- scale ozonation reactors*, Ozone Science & Engineering, 16, 181- 195.
- Tyrovola K., Diamadopoulos E., (2005), *Bromate formation during ozonation of groundwater in coastal areas in Greece*, (2005), Desalination, 176, 201- 209.
- Valdés H., Zarar C.A., (2006), *Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: kinetic approach*, Chemosphere.
- Von Gunten U., (2003), *Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation*, Water Research, 37, 1443- 1467.
- Von Gunten U., (2003a), *Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine*, Water Research, 37, 1469- 1487.
- Von Gunten U., Driedger A., Gallard H., Sahli E., (2001), *By- products formation during drinking water disinfection: a tool to assess disinfection efficiency ?*, Water Research, 35, 2095- 2099.
- Von Gunten U., Hoigné J., (1994), *Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reaction*, Environmental Science & Technology, 28, 1234- 1242.
- Von Sontag C., (1996), *Degradation of aromatics by advanced oxidation processes in water remediation: some basic considerations*, Journal of Water Supply Research and Technology – Aqua, 45, 84- 91.
- Watson H.E., (1908), *A note on the variation of the rate of disinfection with the change in the concentration of disinfectant*, Journal of Hygiene, 8, 536- 542.
- Wentz C.A., (1998), *Safety, Health and Environmental Protection*, WCB/ McGraw- Hill, Boston.
- Westerhoff P., Aiken G., Ami G., Debroux J., (1999), *Relationship between structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals*, Water Research, 33, 2265- 2276.
- Whitlow J.E., Roth J.A., (1988), *Heterogeneous ozonation kinetics of pollutants in wastewater*, Environmental Progress, 7, 52- 57.
- Wild G., and Sculnder E.U., (1980), *Multicomponent gas absorption in bubble column*, Chemical Eng. Sci., 35, 1-2, 506- 511.
- Wilke C.R., Chang P., (1955), *Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions*, A.I.Ch.E. Journal, 1, 264- 270.
- Williams M.E., Darby J.I., (1992), *Measuring ozone by indigo method: interference of suspended material*, Journal of Environmental Engineering, 118, 988- 993.
- Wilhelmus F.L.Maria H.(2000) *Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water*, Eindhoven, 129
- Wittmann Gy., Horváth I., Dombi A., (2002) *UV-induced decomposition of ozone and hydrogen peroxide in the aqueous phase at pH 2-7*, Ozone Sci. Eng. 24, 281-290.
- Wittmann Gy., Ilisz I., Dombi A., (1995). *Az ózon vízkezelésben végbemenő fotokatalitikus átalakulásának vizsgálata*, Veszprémi Környezetvédelmi Konferencia és Kiállítás, Veszprém, p.102-107

- Wittmann Gy. Dombi A., (1998) *Mechanism of Radical Generating Processes Based on Ozone* 3rd International Symposium Interdisciplinary Regional Research Novi Sad, Yugoslavia, , 240
- Wu J., Luan T., Lan C., lo T.W.H., Chan G.Y.S., (2006), *Removal of residual pesticide on vegetable using ozonated water*, Food Control.
- Wu J., Wang T., (2001), *Ozonation of aqueous azo dyes in semi- batch reactor*, Water Research, 35, 1093- 1099.
- Wu J.J., Park S.-H., Hegemuehle S.M., Yokoyama M.T., Person H.L., Gerrish J.B., Masten S.J., (1999), *The use of ozone to reduce concentration of malodorous metabolites in swine manure slurry*, Journal of Agricultural Engineering Research, 72, 317- 327.
- Wu J.J., Wu C.C.-W., Ma H.W, Chang C.-C., (2004), *Treatment of landfill leachate by ozone- base advanced oxidation processes*, Chemosphere, 54, 997- 1003.
- Xiong F., Graham N.J.D., (1992), *Research note: removal of atrazine through ozonation in the presence of humic substances*, Ozone Science & Engineering, 14, 283- 301.
- Xiong F., Legube B., (1991), *Enhancement of radical chain reactions of ozone in water in the presence of an aquatic fulvic acid*, Ozone Science & Engineering, 13, 349- 361.
- Xu P., Janex M.L., Savoye P., Cockx A., Lazarova V., (2002), *Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design*, Water Research, 36, 1043- 1055.
- Yao C.C.D., Haag W.R., (1991), *Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants*, Water Research, 25, 761- 773. Zeevalkink J.A., Vlissser D.C., Arnolds P., Boelhouwer C., (1980), *Mechanisms and kinetics of cyanide ozonation*, Water Research, 14, 1375- 1385.
- Zeevalkink J A, Vlissser D C, Arnolds P and Boelhouwer C, (1980), *Mechanism and kinetics of cyanide ozonation* , Water Research 14: 1375-1385.
- Zeng L., McKinley W., (2006), *Degradation of pentachlorophenol in aqueous solution by audible- frequency sonolytic ozonation*, Journal of Hazardous Materials, 135, 218- 225.
- Zhang H., Duan L., Zhang D., (2006), *Decolourization of methylorange by ozonation in combination with ultrasonic irradiation*, Journal of Hazardous Materials.
- Zhang T., Hou P., Qiang Z., Lu X., Wang Q., (2011), *Reducing bromate formation with H⁺-form high silica zeolites during ozonation of bromide- containing water*, Chemosphere, 82, 4, 608- 612.
- Zhao W., Shi N., Wang D., (2004), *Ozonation of cationic Red X- GRL in aqueous solution- degradation and mechanism*, Chemosphere, 57, 1189- 1199.
- Zimmermann S.G., von Gunten U., (2011), *Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full- scale municipal wastewater treatment*, Water Research, 45, 2, 605- 617.

Activitatea științifică în cadrul tezei de doctorat

I. Articole în reviste

- Bartalis Ildikó, (2007), Procedee avansate de dezinfecție și tratare a apei potabile, *Ecoterra*, 15, 30-33.
- Bartalis Ildikó, (2008), Ozonarea accelerată a apelor fenolice, *Ecoterra*, 19, 33-34.
- Bartalis Ildikó, Siminiceanu I. (2011), Enhanced ozonation of phenol in wastewater. I. Experimental, *Environmental Engineering and Management Journal*, in press (ISSN 1582- 9596, cotată ISI) .
- Bartalis Ildikó, Siminiceanu I., (2011), Enhanced ozonation of phenol in wastewater. II. Mathematical modeling, *Environmental Engineering and Management Journal*, in press (ISSN 1582- 9596, cotată ISI).

II. Articole în volume de manifestări științifice internaționale

- Bartalis Ildikó, Siminiceanu I., Bobu M.M., (2007), Water ozonation enhancement by UV, Proceedings of the 1st Applied Sciences Symp ASS, (2007), April 13- 15, Alma Mater, ISSN 1843-1003, 219- 224.
- Bartalis Ildikó, I.Raduly, L.Bogdan, Sz. Nagy, (2009), Water purification with ecological methods, 3rd International Conference on "MET IME" Thermal Engines and Environmental Engineering, June 4-6, , Galati, Romania, ISBN 978-606-536-022-8, 254-260.
- Bartalis Ildikó, E. Fazakas, I. Raduly, L.Bogdan, Sz.Nagy, (2009), Water disinfection by ozonation, The 7th International Symposium of The Romanian Regional Science Association, Baia Mare, June 12 – 13, ISBN 978-606-536-022-8, 58-60.
- Bartalis Ildikó, E.Fazakas, J. Fazakas, , M.Muntean, ZS.Turoczy, A. Redey, E. Domokos, T. Youzakova (2009), preparation of ecologist porous ceramics with waste utilization, 3rd International Conference on "MET IME" Thermal Engines and Environmental Engineering, June 4-6, Galati, Romania. ISBN 978-973-627-442-8, 243-250
- Bartalis Ildikó, Siminiceanu I., E. Fazakas, ZS. Turóczy.(2010) Disinfection of drinking water by ozonation , *Water 2010 International conference, Water Across Time in Engineering Research*," Ovidius University Annals - Constantza series Civil Engineering year XII, ISSN 1584-5990, 453-460, B+
- Bartalis Ildikó, Siminiceanu I, A. Dombi ,(2010), Enhanced Ozonation of Phenol in Water, *International Conference of Applied Sciences- Chemistry and Engineering Chemistry, CISA Slanic Moldova* April 8- 11, Edit. Alma Mater, ISSN 2066- 7817 , 255- 260.

III. Articole și studii publicate în volumele unor manifestări științifice naționale

- Bartalis Ildikó, I.Csifó, Z. Horváth, E. Veress, M. Moldovan, A Harangláb,(2009) Désfalvi völgy talaj- és felszíni vizeinek szennyezésvizsgálata, *Őszi Természettudományi Konferencia, Kolozsvár*.
- Bartalis Ildikó, N. Antal, (2009), Biotehnologie în mediul înconjurător *Conferința națională cu participare internațională Natura - Econ I.*, Extensiunea Universitară, Sf. Gheorghe, 28-29 mai, ISBN 978-973-610-907-2, vol. 1, Bibliografie - ISBN 978-973-610-908-9, 189-196.
- Bartalis Ildikó, N. Antal, (2009), Descompunerea fenolului prin metoda combinată ozonare-fotoliză ultravioletă, *Conferința națională cu participare internațională Natura – Econ I.* 28-29 mai, Extensiunea Universitară, Sf. Gheorghe, ISBN 978-973-610-907-2, vol. 1, Bibliografie - ISBN 978-973-610-908-9, 169-178.
- Bartalis Ildikó, I. Siminiceanu, (2009), Aspecte de mediu ale dezinfecției apei potabile prin ozonare, *Conferința națională cu participare internațională Natura –Econ I.*, Extensiunea Universitară, Sf. Gheorghe, 28-29 mai, ISBN 978-973-610-907-2, vol. 1, Bibliografie - ISBN 978-973-610-908-9, 179-188.
- Bartalis Ildikó Bencsics T., Horváth Z., Veress E., , Begy R. (2010) A Kapus patak (háztartási) szennyezettsége és radioaktivitása, *Természettudományi Konferencia, Kolozsvár*

- Bartalis Ildikó, M.Vigh, M. Adreica, L.Suciu, D.Pop, Horváth Z. (2010), Măsurarea poluanților în râurile din nordul Clujului , *Simpozionul Național" Contribuții științifice în tehnologii și echipamente ptr. evaluarea și protecția mediului"* Aralia(Bistrița-Năsăud) 24-26 sept. p. 46
- Bartalis Ildikó, C.Coste, Z.Horváth, C.Roșu, M.Vigh, (2010), Poluare de origine antropologica în valea Căpușului, *Conferință națională cu participare internațională, Natura – Econ II*, Extensiunea Universitară, Sf. Gheorghe, 16 noiembrie, Editura Presa Universitara Clujeana ISBN 978-973-610-965-2, ISBN 978-973-595-228-0, 214-220.
- Bartalis Ildikó, N. Antal, L.Csiszér, (2010), Microbiologia compostării *Conferință națională cu participare internațională, Natura – Econ II* Extensiunea Universitară, Sf. Gheorghe, 16 noiembrie , Editura Presa Universitara Clujeana ISBN 978-973-610-965-2, ISBN 978-973-595-228-0, 99-104
- Bartalis Ildikó, ZS.Turóczy, E. Fazakas, J. Fazakas, (2010), Analiza protecției consumatorilor în perioada 2007-2009 din perspectiva managementului calității *Conferință națională cu participare internațională, Natura – Econ II*. Extensiunea Universitară, Sf. Gheorghe, 16 noiembrie Editura Presa Universitara Clujeana ISBN 978-973-610-965-2, ISBN 978-973-595-228-0, 198-202.
- Bartalis Ildikó, A-M. Szöke, M. Muntean, E. Fazakas, (2010), Metode de valorificare a nămolurilor de epurare, *Conferință națională cu participare internațională, Natura – Econ II*, Extensiunea Universitară, Sf. Gheorghe, 16 noiembrie, Editura Presa Universitara Clujeana ISBN 978-973-610-965-2, ISBN 978-973-595-228-0, 122-124.
- Bartalis Ildikó, I. Siminiceanu, N. Antal, A-M. Szöke, Z. Horváth, (2010) Ozonarea accelerată a apei uzate cu fenoli *Conferință națională cu participare internațională Natura – Econ II.*, Extensiunea Universitară, Sf. Gheorghe, 16 noiembrie, Editura Presa Universitara Clujeana ISBN 978-973-610-965-2, ISBN 978-973-595-228-0, 115-121.