

Nanomateriale oxidice cu proprietăți fotocatalitice aplicate în degradarea avansată a compușilor xenobiotici din apă – NATIXEN-.

PN-II-PT-PCCA-2011-3.1-0031

Raport științific și tehnic - Contract de finanțare nr. 139/2012-2015

Etapa 3 - 2014. Evaluarea capacității fotocatalitice a nanopulberilor oxidice în degradarea nitroderivaților aromatici din apă. Evaluare nivel de poluare cu nitroderivați aromatici și teste de depoluare în context real de impurificare.

Rezumat: Poluarea resurselor de apă cauzată de prezența compușilor chimici de sinteză, generic denumiți substanțe xenobiotice, reprezintă o problemă importantă în ultimii ani, în special în cazul poluanților toxici și refractari ca nitroderivații aromatici. Varietatea lor (nitrobenzeni, nitrofenoli, nitrotolueni), toxicitatea și persistența acestora afectează direct sănătatea ființelor umane și ecosistemele prin contaminarea surselor de apă consumabile de suprafață și subterane. Promovarea unor metode moderne, performante, economice și ecologice de tratare a apei cum sunt procedeele de oxidare avansată (AOPs) fotocatalitice asistate de semiconductori reprezintă una din tehnicile de reducere a poluării și implicit de protecția mediului. TiO_2 este cel mai utilizat fotocatalizator pentru decontaminarea mediului, datorită avantajelor pe care le prezintă: stabilitate chimică, termică și biologică ridicată, abilitatea de a fi activat de lumina solară în cazul TiO_2 dopat, sinteza printr-un procedeu simplu și economic și utilizarea fără riscuri de poluare secundară. Scopul prezentului proiect, în cadrul etapei a 3-a - 2014, constă în evaluarea capacității fotocatalitice a nanopulberilor oxidice pe bază de TiO_2 în degradarea derivaților nitroaromatici din apă. Obiectivele sunt legate de: stabilirea parametrilor optimi de sinteză pentru obținerea nanopulberilor sol-gel de TiO_2 nedopat și dopat, cu Fe, Co, Ni, caracterizarea morfo-structurală a acestora și testarea preliminară a capacității fotocatalitice a nanopulberilor sintetizate în degradarea nitroderivaților aromatici din soluții sintetice. Se selectează fotocatalizatorul performant și se stabilește influența parametrilor de operare în procesul de depoluare pe instalație pilot fotocatalitică solară. Se stabilesc parametrii cinetici și se evaluează procesul de degradare a nitroderivaților aromatici din punct de vedere al eficienței energetice. Se stabilește nivelul de poluare cu nitroderivați aromatici din diferite surse de ape și se efectuează teste de depoluare în context real de impurificare.

1. Introducere

Un număr enorm de studii a fost axat pe cercetarea TiO_2 ca material care sub acțiunea energiei solare conduce la multe aplicații promițătoare în diferite domenii de la aplicații optice la senzori de gaz. TiO_2 este cunoscut ca un excelent fotocatalizator care permite degradarea și în final mineralizarea compușilor xenobiotici din apă. Selecția tehnicilor de sinteză constituie un factor important pentru eficiența nanopulberilor în procese fotocatalitice. Toate proprietățile menționate sunt îmbunătățite în cazul TiO_2 nanostructurat obținut prin metoda sol-gel. Ea constituie acea metodă de procesare în care atât faza cristalină cât și dimensiunea și morfologia nanocristalelor de TiO_2 pot fi controlate. Motivarea pentru procesarea sol-gel constă în primul rând în puritate și omogenitate ridicată, precum și în temperatura de procesare mai joasă asociată cu sol-gelurile.

Procedul dopării reprezintă o posibilitate de a îmbunătăți eficiența proceselor fotocatalitice prin activarea TiO_2 cu lumină solară.

Un studiu exhaustiv al celor mai recente date de literatură referitoare la doparea TiO_2 cu unele metale tranziționale (Fe, Co și Ni) privind compozițiile chimice, condițiile experimentale de preparare și câteva caracteristici fizice ale nanopulberilor sol-gel pe bază de TiO_2 au fost prezentate în review-ul realizat în cadrul **etapei I-a - 2012** și publicat în 2013 (Răileanu și colab., Water Air Soil Pollution (2013) 224:1548. 45 pg.

În cadrul etapei a II-a - 2013, obiectivele au fost legate de: stabilirea parametrilor de sinteză pentru obținerea a 4 serii de nanopulberi oxidice pe bază de TiO_2 prin metoda sol-gel (TiO_2 pur și dopat cu 0.5, 1, 2 și 5 %. Fe, Co, Ni), caracterizarea morfo-structurală a nanopulberilor sintetizate și testarea preliminară a capacității fotocatalitice a nanomaterialelor obținute în degradarea nitrobenzenului din soluții sintetice. În urma testării a fost selectat fotocatalizatorul, s-a efectuat studiul influenței parametrilor de operare asupra eficienței degradării fotocatalitice a nitrobenzenului din soluții sintetice, s-au stabilit parametrii cinetici ai degradării nitrobenzenului în diverse condiții de operare pe soluții sintetice și s-a evaluat procesul de degradare a nitrobenzenului din punct de vedere al eficienței energetice pe baza modelării parametrilor cinetici.

În cadrul **etapei a III-a - 2014** studiile au fost extinse la degradarea altor nitroderivați aromatici din ape uzate.

2. Obiective

Etapa a III-a - 2014 are drept scop evaluarea capacității fotocatalitice a nanopulberilor oxidice în degradarea derivaților nitroaromatici din apă. Se stabilesc parametrii optimi de sinteză pentru obținerea nanopulberilor sol-gel de TiO_2 nedopat și dopat și se caracterizează morfo-structural nanopulberile obținute. Se efectuează testarea preliminară a capacității fotocatalitice a nanopulberilor sintetizate în degradarea nitroderivaților aromatici din soluții sintetice pe instalație pilot fotocatalitică solară și se stabilește influența parametrilor de operare în procesul de depoluare. Se selectează fotocatalizatorul performant. Se stabilesc parametrii cinetici și se evaluează procesul de degradare a nitroderivaților aromatici din punct de vedere al eficienței energetice. Se stabilește nivelul de poluare cu nitroderivați aromatici din diferite surse de ape și se efectuează teste de depoluare în context real de impurificare.

3. Nanopulberi de TiO_2 și TiO_2 dopat

3.1. Obținere

Obținerea și metodele de caracterizare ale nanopulberilor de TiO_2 nedopat și dopat cu metale tranziționale, Fe, Co, Ni au fost prezentate în cadrul etapei **a II-a-2013**. Au fost preparate

nanopulberi pe bază de TiO_2 nedopat și dopat cu Fe, Co și Ni, cu concentrațiile 0,5; 1; 2 și 5 %, folosind ruta alcoxică a metodei sol-gel. Materialele au fost codificate: „T” pentru TiO_2 nedopat și „TF”, „TC” și „TN” respectiv, urmate de valoarea concentrației pentru pulberile dopate: Ex: „TF0,5”, „TC1”, „TN2” etc.

Selectarea metodei și rețetei pentru obținerea nanopulberilor s-a bazat pe rezultatele unor studii sistematice anterioare și pe experiența vastă a colectivului în domeniu. În cadrul acestei etape s-au optimizat condițiile de sinteză ale nanopulberilor menționate care prezintă o bună activitate fotocatalitică și s-a realizat caracterizarea completă morfo-structurală a acestora.

3.2. Rezultate și discuții

3.2.1. Pulberi de TiO_2 dopat cu Co

Un studiu exhaustiv privind rolul cobaltului asupra structurii și aptitudinii fotocatalitice a nanopulberilor sol-gel de TiO_2 dopat cu Co a făcut obiectul lucrării: „The effect of Co dopant on TiO_2 structure of sol-gel nanopowders” autori: N. Drăgan, M. Crișan, M. Răileanu, D. Crișan, A. Ianculescu, P. Oancea, S. Somăcescu, L. Todan, N. Stănică, B. Vasile, publicată în *Ceramics International* 40 (2014) 12273-12284.

Modificările structurale induse de tratamentul termic și concentrația dopantului au fost evidențiate printr-o analiză detaliată de difracție de raze X bazată pe un program de calcul propriu. Parametrii de rețea, volumul celulei elementare (UCV), dimensiunea medie de cristalit (D) și tensiunea medie de rețea (S), ca o măsură a dezordinii structurale au fost calculați.

Exemplificăm rezultatele pentru probele T; TC0,5; TC1 și TC2 prezentate în figurile 1 și 2.

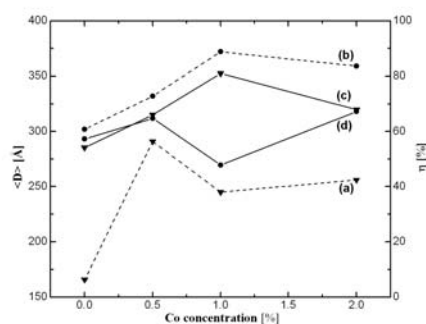


Figura 1. Evoluția dimensiunii medii de cristalit, $\langle D \rangle$ (a, b) și a activității fotocatalitice, η_{NB} (c, d) în funcție de concentrația Co, la 400 (▼) și 500°C (●).

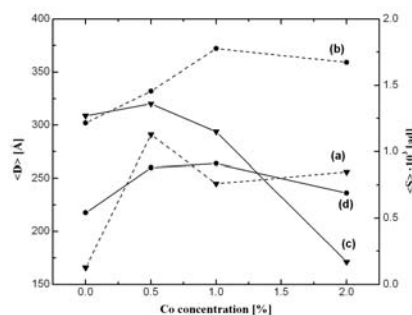


Figura 2. Evoluția dimensiunii medii de cristalit, $\langle D \rangle$ (a, b) și a tensiunii de rețea $\langle S \rangle$ (c, d) în funcție de concentrația Co, la 400 (▼) și 500°C (●).

Adiția dopantului este responsabilă pentru defectele suplimentare din rețeaua cristalină. Pe lângă defectele punctuale datorate tratamentului termic, dopantul induce defecte paramagnetice. Creșterea

temperaturii nu influențează semnificativ volumul celulei elementare (UCV). Acest fapt poate fi considerat ca o dovadă a acceptării dopantului în rețeaua anatasului; o soluție solidă de tip $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ fiind formată. Variația valorilor (D) și (S) cu temperatura, calculată atât pentru probele de TiO_2 nedopat cât și dopat (Figura 2) indică faptul că cea mai ridicată stare de dezordine a fost evidențiată la 400°C. Măsurătorile XPS au completat datele structurale și au adus informații despre segregarea, concentrația relativă și valența ionului dopant (Co^{2+} , Co^{3+}) la suprafața TiO_2 . Probele cu concentrația 1 % Co tratate termic la 400°C prezintă cea mai bună activitate fotocatalitică (81 %)- Figura 1.

3.2.2. Pulberi de TiO_2 dopat cu Ni

Un studiu extins privind rolul nichelului asupra structurii și aptitudinii fotocatalitice a nanopulberilor sol-gel de TiO_2 dopat cu Ni a făcut obiectul lucrării: “Comparative structural study of sol-gel cobalt and nickel doped TiO_2 nanopowders with photocatalytic properties” autori:

D. Crișan, N. Drăgan, M. Răileanu, M. Crișan, A. Ianculescu, I. Nițoi, P. Oancea, S. Somăcescu, L. Todan, prezentată la 10th Int. Conf. on Physics of Advanced Materials (ICPAM-10), September 22-28, 2014, Iași, Romania.

Exemplificăm rezultatele analizei structurale pentru probele T; TN0,5; TN1 și TN2 prezentate în figurile 3 și 4.

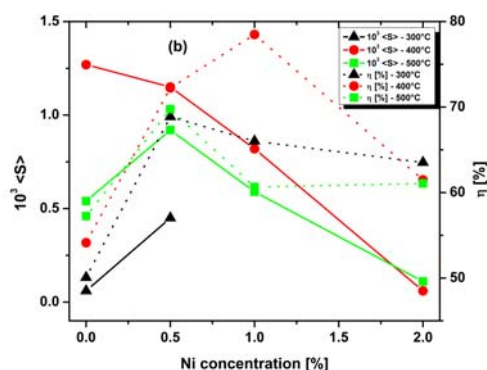


Figura 3. Evoluția tensiunii medii de rețea, $\langle S \rangle$ și a activității fotocatalitice, η_{NB} în funcție de concentrația Ni, la 300, 400 și 500°C.

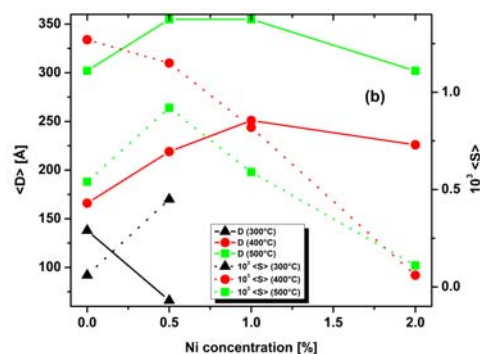


Figura 4. Evoluția dimensiunii medii de cristalit și a tensiunii medii de rețea, $\langle S \rangle$ în funcție de concentrația Ni, la 300, 400 și 500°C.

Nichelul, în starea de valență 2, este acceptat în rețeaua anatasului și este formată o soluție solidă de tipul $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. Variația valorilor (D) și (S) cu temperatura, calculată atât pentru probele de TiO_2 nedopat cât și dopat (Figura 4) indică faptul că cea mai ridicată stare de dezordine a fost evidențiată la 400°C. Probele cu concentrația 1 % Ni tratate termic la 400°C prezintă cea mai bună activitate fotocatalitică (~78,5 %)- Figura 3. Detalii privind activitatea fotocatalitică se regasesc în lucrarea:

“UV-VIS photocatalytic degradation of Nitrobenzene from water using heavy metal doped titania” acceptată spre publicare în Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (2014) xxx-xxx, disponibilă online din 27 Martie 2014, autori: Ines Nițoi, Petruța Oancea, Mălina Răileanu, Maria Crișan, Lucian Constantin, Ionuț Cristea.

3.2.3. Studiul comparativ structural al pulberilor de TiO₂ dopat cu Co și Ni

Se observă că aceeași concentrație de dopant 1 % (Co sau Ni) la aceeași temperatură (400°C) determină mici diferențe ale valorii randamentului fotocatalitic. Comportamentul puțin diferit, ca randament fotocatalitic și ca variație a cristalinității (medii sau pe direcții cristalografice) poate fi pus pe seama participării Co bivalent și trivalent la schimburile ionice și tot ce ar putea decurge de aici în perspectiva cineticii și termodinamicii defectelor (mobilități și dificultăți de migrație sau difuzie). Tabelul 1 prezintă cristalinitățile relative medii (SS = soluție solidă) pe câteva direcții cristalografice, în funcție de natura dopantului și randamentele fotocatalitice măsurate la 400°C.

Tabelul 1. Cristalinități relative medii $\langle D_{SS} \rangle / \langle D_{TiO_2} \rangle$ pe câteva direcții cristalografice în funcție de natura dopantului și randamentele fotocatalitice măsurate la 400°C.

Soluție solidă Cristalinitate relativă medie pe direcții	SS= Ni _x Ti _{1-x} O ₂ /400°C (x=1%, fază anatas) proba TN1	SS= Co _x Ti _{1-x} O ₂ / 400°C (x=1%, fază anatas) proba TC1
$D_{SS} / D_{TiO_2} [001]$	809 Å / 646 Å = 1.46	697 Å / 646 Å = 1.53
$D_{SS} / D_{TiO_2} [h00]$	708 Å / 506 Å = 1.40	777 Å / 506 Å = 1.54
$D_{SS} / D_{TiO_2} [hh0]$	668 Å / 457 Å = 1.25	1016 Å / 457 Å = 1.57
$\eta_{NB} \% (2 \text{ ore iradiere})$	78.49 %	81.03 %

Valorile mai mari și distribuția omogenă a cristalinității relative medii pe direcțiile cristalografice în cazul Co, sugerează o tendință mai mare de migrare spre suprafața a defectelor structurale. În cazul Ni valorile sugerează mai multă dezordine pe direcțiile cristalografice.

3.2.4. Pulberi de TiO₂ dopat cu Fe

Un studiu exhaustiv privind rolul fierului asupra structurii și aptitudinii fotocatalitice a nanopulberilor sol-gel de TiO₂ dopat cu Fe a făcut obiectul lucrării: „Sol-gel iron-doped TiO₂ nanopowders with photocatalytic activity” autori: M. Crișan, M. Răileanu, N. Drăgan, D. Crișan, A. Ianculescu, I. Nițoi, P. Oancea, S. Somăcescu, N. Stănică, B. Vasile, C. Stan, acceptată spre publicare la Applied Catalysis A: General și disponibilă online din 3 noiembrie 2014 și a lucrării “The influence of iron dopant on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders with photocatalytic properties” cu aceeași autori, prezentată la 10th Int. Conf. on Physics of Advanced Materials (ICPAM-10), September 22-28, 2014, Iași, Romania.

Exemplificăm rezultatele analizei structurale pentru probele T; TF0,5; TF1; TF2 și TF5 prezentate în figurile 5-7.

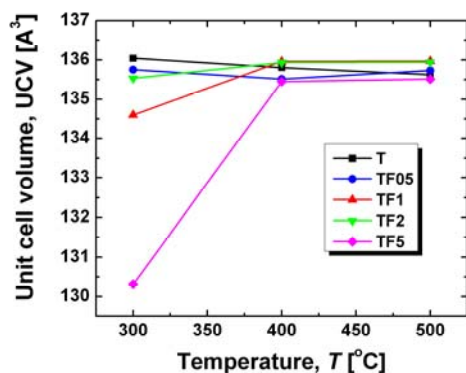


Figura 5. Variația volumului celulei elementare (UCV) cu temperatura și concentrația dopantului.

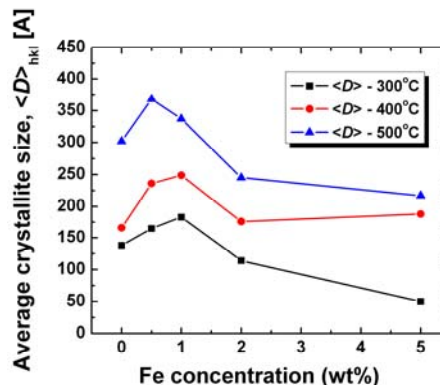


Figura 6. Evoluția dimensiunii medii de cristalit cu temperatura și concentrația dopantului.

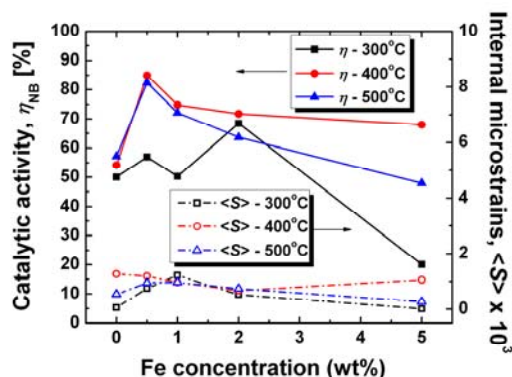


Figura 7. Variația activității fotocatalitice (η_{NB} – după 2 ore de iradiere) și a tensiunii medii de rețea (S) cu temperatura și concentrația dopantului.

Dopantul este acceptat în rețeaua anatasului și se formează o soluție solidă de tipul $Fe_xTi_{1-x}O_{2-\delta}$. Variația valorilor UCV cu concentrația dopantului (figura 5) a fost explicată pe baza stării de spin a ionilor Fe^{3+} (joasă - LS în cazul probei TF0,5 și înaltă - HS pentru probele TF1-TF5). Această comportare este rezultatul creșterii dezordinii cu concentrația Fe datorită defectelor paramagnetice induse de dopant în rețea. Pentru concentrații în domeniul 0,5 - 5 % Fe, prezența dopantului determină în majoritatea cazurilor, creșteri suplimentare de cristalinitate comparativ cu acelea determinate de tratamentul termic. La aceeași temperatură, valorile (D) cresc în general pentru concentrații mici (0,5 și 1%) și scad lent spre concentrații mai mari (2 și 5%) (Figura 6). Comparativ cu proba nedopată, prezența unei concentrații scăzute de 0,5 % Fe, determină la 300°C, o creștere importantă de ~12,5 ori a tensiunii medii de rețea (figura 7). Sursa tensiunilor poate fi atribuită cel mai probabil defectelor paramagnetice și se datorează ionilor de Fe. Calcinarea la 300°C creează foarte puține defecte punctuale mobile, în lipsa dopantului. Paramagnetismul nu poate recupera acest “deficit” astfel încât puține defecte vor fi stimulate pentru a ajunge la granițele

nanocristalelor. Un indiciu indirect ar putea fi dat de valoarea activității fotocatalitice măsurată la 300°C; comparativ cu proba nedopată; ea crește în prezența Fe doar cu ~7%. După ce câteva defecte au migrat, în volumul nanocristalului tensiunea se reduce, dezordinea scade, astfel încât cristalinitatea crește ajungând la 165 Å. La 400°C numărul defectelor mobilizate de temperatură este ridicat. Ele sunt în plus stimulate de paramagnetism și probabil de prezența urmelor de Fe^{2+} . Astfel ele reduc dezordinea în rețea prin părăsirea masivă a volumului și prin urmare (D) crește. Numărul mare de defecte de suprafață este responsabil de valoarea cea mai mare a activității fotocatalitice (~85%) a probei TF0.5_400, care este considerată **fotocatalizatorul performant**. Pentru concentrații $\geq 1\%$ Fe o contribuție prea mare a defectelor de natură paramagnetică poate inhiba migrația la suprafață a defectelor mai mobile (vacanțe/interstițiali de O). Titanul poate rămâne local în exces, unde ar putea forma aglomerări nestoichiometrice, care pot fi surse de tensiuni.

3.3. Testarea preliminară a capacității fotocatalitice a nanopulberilor sintetizate în degradarea nitroderivaților aromatici din soluții sintetice și selectare fotocatalizator.

Cercetări în domeniul proiectării și sintezei de catalizatori au evidențiat că îmbunătățirea fotoactivității catalizatorilor pe bază de TiO_2 se poate realiza prin doparea cu metale grele, prezența dopantului inhibând procesul de recombinare de sarcini, cu efecte pozitive asupra performanțelor acestuia. În etapa precedentă a proiectului experimente de testare a unor catalizatori pe bază de TiO_2 dopat cu Fe, Co, Ni, obținuți în diferite condiții experimentale (concentrație dopant raportată la masa $\text{TiO}_2 = 0,5 - 5\%$, temperatura calcinare = 300 - 500°C), au evidențiat ca aceștia prezintă activitate fotocatalitică diferită în raport cu NB. Valorile maxime ale randamentelor de degradare poluant s-au obținut pentru catalizatorii 0,5 % Fe- TiO_2 ; 1 % Co- TiO_2 ; 1% Ni- TiO_2 calcinați la 400°C.

În prezenta etapă s-a testat capacitatea fotocatalitică a acestor catalizatori în raport cu alți nitroderivați aromatici și anume: 1,3-dinitrobenzen (DNB); 4-nitrotoluen (NT); 2,4-dinitrotoluen (DNT) și 2,4,6-trinitrotoluen (TNT). Experimente de degradare fotocatalitică realizate pe soluție sintetică unicompnent de nitroderivat (cca. $3 \times 10^{-4}\text{M}$), în următoarele condiții de lucru: pH = 7; doza catalizator = 200 mg/L; timp iradiere = 120 min; $\lambda = 320-600\text{ nm}$; $I_0 = 3,9 \times 10^{-6}\text{ einstein s}^{-1}$; debit aer barbotat, Q = 50 L/h, au evidențiat următoarele aspecte:

–dintre cei trei catalizatori testați cel dopat cu Fe^{3+} prezintă fotoactivitate superioară, pentru oricare dintre poluanții testați; de exemplu în cazul DNT, utilizarea catalizatorului dopat cu 0,5 %Fe asigură degradarea poluantului cu randament de 77,2 %, față de catalizatorii dopați cu Co^{3+} și Ni^{2+} pentru care randamentele nu depășesc 73 %; aceasta comportare este datorată numărului mai mare de orbitali *d* semivacanți, disponibili pentru captarea de electroni fotogenerați în cazul Fe, comparativ cu Co sau Ni;

–eficiențe de degradare superioare se obțin în cazul TNT ($\geq 90,5$ %), iar randamentele cele mai scăzute în cazul NB($\leq 51,2$ %), comportament care se înregistrează pentru oricare dintre catalizatorii studiați și care se datorează influenței structurii poluantului asupra eficienței degradării;

–având în vedere activitatea fotocatalitică superioară a catalizatorului 0,5 %-Fe-TiO₂, acesta a fost selectat pentru experimentele ulterioare.

3.4. Studiul influenței parametrilor de operare asupra eficienței degradării fotocatalitice a nitroderivaților aromatici din soluții sintetice a constat în evaluarea performanțelor procesului fotocatalitic în raport cu poluanți cu structură diferită, la valori ale pH-ului initial situate în domeniul 5-9, celelalte condiții experimentale aplicate fiind cele prezentate anterior.

3.4.1. Influența structurii poluantului, stabilită pe baza experimentelor efectuate pe soluții sintetice de mono și polinitroderivați de benzen și toluen, în condiții similare de operare (pH, doză fotocatalizator, concentrație inițială poluant, timp de iradiere) relevă următoarele concluzii :

- funcție de natura grupărilor substituie la nucleu, nitroderivații aromatici se degradează cu randamente diferite;

- prezența grupării metil favorizează conversia derivaților nitroaromatici fapt datorat efectului ei inductiv (+I) care conduce la slăbirea legăturii C-H din catena laterală ceea ce permite atacul radicalilor $\bullet\text{OH}$; în acest context nitroderivații de toluen se degradează mai ușor decât nitroderivații de benzen corespunzători, așa cum se observă de exemplu în cazul DNT și DNB care prezintă randamente de degradare de 94 % și respectiv 89 %, pentru 240 min. iradiere;

- atât în cazul nitroderivaților benzenului cât și ai toluenului, creșterea numărului de grupări nitro conduce la îmbunătățirea eficienței degradării, astfel randamentele de degradare la 240 min. cresc de la 76 % la 89 % în cazul mono și dinitrobenzen și respectiv de la 83 % la 99,9 % în cazul mono, di, trinitrotoluen; modificarea reactivității acestor compuși este determinată de influența pozitivă pe care o exercită creșterea numărului de grupări nitro asupra adsorbției poluantului la nivelul catalizatorului, cunoscut fiind faptul că fotocataliza heterogenă este un proces de suprafață. Numeroase studii în domeniu au aratat ca prezența în structura poluanților a unor grupări funcționale cu conținut de atomi de oxigen, azot sau sulf care prezintă dublete de electroni neparticipanți îmbunătățește adsorbția acestora. În cazul nitroderivaților interacția cu fotocatalizatorul are loc prin intermediul atomilor de oxigen ai grupării nitro și nu prin intermediul electronilor π ai inelului aromatic, iar creșterea numărului de grupări nitro va favoriza adsorbția și implicit degradarea poluantului;

- concomitent cu degradarea poluantului, se înregistrează creșterea concentrațiilor de NO₂⁻,

NO_3^- și NH_4^+ ca urmare a mineralizării N organic; pentru oricare din nitroderivații studiate, randamentele de mineralizare sunt mai scăzute decât cele de degradare poluant datorită formării unor intermediari de degradare care mai conțin N organic în moleculă; la timpul maxim de iradiere testat (240 min), randamentele de mineralizare N organic nu depășesc 59,4 %, valori superioare fiind specifice polinitroderivaților toluenului comparativ cu cei ai benzenului;

- concentrațiile formelor de N anorganic rezultate prin mineralizarea N organic sunt diferite funcție de structura nitroderivatului aromatic, totuși pentru toți poluanții proporția acestora din N anorganic total scade în ordinea $\text{N-NO}_3^- > \text{N-NH}_4^+ > \text{N-NO}_2^-$; aceasta sugerează că mecanismele degradării mono și polinitroderivaților de benzen și toluen au la bază atât reacții de oxidare (prin intermediul speciilor radicalice oxidante formate *in-situ*: hidroxil, hidroperoxid, superoxid) cât și de reducere (prin intermediul electronilor generați prin excitarea fotocatalizatorului cu radiații UV-VIS);

- se poate concluziona că randamentele de degradare a nitroderivaților aromatici scad în ordinea $\text{TNT} > \text{DNT} > \text{DNB} > \text{NT} > \text{NB}$, care în general este în concordanță cu reducerea valorilor constantelor lor de echilibru de adsorbție K_d ;

3.4.2. Influența pH-ului asupra eficienței degradării fotocatalitice a nitroderivaților aromatici cu structură diferită. Experimentele de fotooxidare poluant efectuate la diferite valori ale pH-ului (5, 7, 9), doză de catalizator = 200 mg/L, concentrație poluant de cca. $3 \times 10^{-4} \text{M}$ și timp de iradiere = 30-240 min. au relevat următoarele aspecte:

- variația pH-ului în domeniul 5-9 are efecte diferite asupra eficiențelor de degradare ale poluanților studiați, acestea sunt mai accentuate în cazul mononitroderivaților aromatici comparativ cu cele specifice polinitroderivaților; astfel, la timp de iradiere de 240 min., pentru NB se înregistrează randamente de degradare cuprinse în intervalul 60-76 %, în timp ce pentru DNB randamentele variază de la 84 la 89 %; o situație similară se observă și în cazul derivaților nitrotoluenului, valorile randamentelor de degradare variază de la 69 % la 84 % pentru NT iar pentru DNT și TNT acestea sunt cuprinse în intervalele 93-95 % și respectiv 99,8-99,99 %;

- urmărind variația eficienței degradării mononitroderivaților în funcție de pH-ul inițial al probelor, se constată că aceasta este favorizată în domeniul neutru pentru NB și respectiv în mediul alcalin pentru NT, ceea ce sugerează o modificare a mecanismului degradării datorată prezenței grupării metil substituită la nucleul aromatic; astfel, în mediu alcalin prezența grupării metil mărește densitatea de electroni la nivelul nucleului aromatic ceea ce face posibil atacul radicalilor $\cdot\text{OH}$ la nucleu cu formarea de hidroxi nitroderivați de toluen, aceasta determinând creșterea randamentului de degradare comparativ cu al nitrobenzenului;

- pentru nitrobenzen, se înregistrează o creștere a eficienței degradării la pH neutru datorată apariției unei noi rute de degradare prin fotoexcitarea poluantului la starea de triplet; acesta se dezactivează cu formarea unui radical cation, care reacționează rapid cu radicalii hidroxil cu formarea de fenol și eliberarea de anioni NO_2^- ;

- evoluția eficiențelor de mineralizare a N organic, păstrează în general, o tendință similară cu cea înregistrată în raport cu degradarea poluanților la diferite pH-uri; astfel pentru derivații de nitrobenzen se înregistrează valori superioare ale randamentelor, cuprinse între 38 % (NB) și 44 % (DNB), la pH=7, iar pentru derivații de nitrotoluen valorile superioare, situate între 42 % (NT) și 67% (TNT) sunt specifice domeniului slab alcalin;

- rapoartele dintre concentrațiile de N-NH_4^+ și suma concentrațiilor de N-NO_2^- și N-NO_3^- , prezintă valori superioare în domeniul acid, în consecință degradarea nitroderivaților are loc preponderent prin reacții de reducere în mediu acid și respectiv prin reacții de oxidare în mediu bazic;

- în concluzie, atingerea unor eficiențe superioare de degradare a poluanților se realizează la pH neutru în cazul nitroderivaților de benzen și în domeniul slab alcalin pentru nitroderivații de toluen.

3.5. Stabilirea parametrilor cinetici ai degradării fotocatalitice a nitroderivaților aromatici în diverse condiții de operare pe soluții sintetice.

Modelarea rezultatelor experimentale a condus la următoarele concluzii:

- degradarea nitroderivaților studiați poate fi descrisă printr-o cinetică de tip Langmuir-Hinshelwood, specifică reacțiilor de suprafață, simplificată în cazul concentrațiilor inițiale mici de poluant (mM) la o ecuație aparentă de ordinul unu: $-\ln(C_t/C_0) = k_r K t = k_t t$, unde k_t este constanta aparentă de viteză și t este timpul de iradiere;

- nitroderivații toluenului se degradează mai ușor decât cei corespunzători ai benzenului, de exemplu $k_t^{\text{DNT}} (1,93 \times 10^{-4} \text{M}) > k_t^{\text{DNB}} (1,45 \times 10^{-4} \text{M})$;

- o situație similară se înregistrează și în raport cu mineralizarea N organic, astfel de exemplu pentru DNT și DNB valorile constantelor de viteză sunt $0,37 \times 10^{-4} \text{M}$ și respectiv $0,32 \times 10^{-4} \text{M}$;

- creșterea numărului de grupări nitro substituite la nucleul aromatic favorizează adsorbția poluantului pe suprafața catalizatorului și implicit creșterea vitezelor de degradare și mineralizare a N organic atât pentru nitroderivații de benzen cât și pentru cei de toluen; de exemplu în cazul mono și trinitroderivaților de toluen valorile constantelor de degradare poluant cresc de la $0,74 \times 10^{-4} \text{M}$ (NT) la $4,46 \times 10^{-4} \text{M}$ (TNT) și cele de mineralizare N organic de la $0,26 \times 10^{-4} \text{M}$ (NT) la $0,52 \times 10^{-4} \text{M}$ (TNT);

- pentru nitroderivații benzenici (NB și DNB) constantele de viteză prezintă valori superioare la pH-ul neutru, iar nitroderivații toluenului (NT, DNT și TNT) se degradează mai rapid la pH-ul alcalin, în concordanță cu evoluția eficiențelor de degradare și mineralizare obținute la diverse valori ale pH-ului inițial;
- vitezele de mineralizare a N organic sunt permanent mai scăzute decât cele de degradare poluant, indiferent de structura nitroderivaților și de pH-ul inițial, fapt datorat formării de intermediari organici de degradare cu conținut de azot în moleculă.

3.6. Evaluarea procesului de degradare din punct de vedere al eficienței energetice pe baza modelării parametrilor cinetici.

Aplicarea sistemelor fotocatalitice în tratarea apelor implică, prin specificul lor, utilizarea de surse de iradiere (lămpi) consumatoare de energie electrică, de aceea evaluarea corespunzătoare a performanțelor procesului trebuie să includă și calculul eficienței energetice (E_{EO}). Aceasta reprezintă consumul de kW necesari pentru scăderea concentrației poluantului cu un ordin de mărime într-un volum de 1000 L (dm^3) de apă. Valorile E_{EO} calculate pentru degradarea fotocatalitică a nitroderivaților aromatici studiați, din soluție cu conținut de poluant de cca. $3 \times 10^{-4} \text{M}$, în condiții optime de operare au evidențiat că cele mai scăzute valori ale eficienței energetice înregistrate pentru nitroderivații de benzen (9,3 - 15 kWh/ m^3 /ordin) sunt superioare celor rezultate pentru nitroderivații de toluen (2,8 - 10,3 kWh/ m^3 /ordin). Aceasta arată că deși fotocatalizatorul utilizat, respectiv 0,5 % Fe-TiO₂ este performant, nivelul costurilor de tratare a apelor care conțin poluanți de acest tip vor fi dependente de rezistența lor la degradare, în concordanță cu structura chimică.

3.7. Evaluarea nivelului de poluare cu nitroderivați aromatici s-a realizat pentru surse de ape reziduale provenite din industria de armament. Menționăm că alte unități industriale de interes, cum ar fi cele de sinteză pesticide, coloranți și explozibili nu au putut fi investigate din punct de vedere al deversărilor de nitroderivați aromatici datorită sistării/modificării activităților de producție, în urma privatizării. În acest scop au fost prelevate (pe parcursul a trei campanii în lunile mai, iulie, august) și caracterizate ape reziduale provenite din cadrul SC UPS DRAGOMIREȘTI SA, Secția încărcare muniție, care utilizează ca materie primă TNT. Rezultatele caracterizării fizico-chimice au evidențiat următoarele aspecte:

- apele reziduale prezintă caracter slab alcalin și un nivel al suspensiilor relativ scăzut ($<100 \text{mg/L}$);
- concentrația TNT situată între 31-60 mg/L corespunde nivelului de încărcare raportat în literatura de specialitate pentru apele reziduale evacuate din procesele de fabricare a muniției,

depășind cu mult nivelul maxim admis la evacuarea în ape de suprafață (10 $\mu\text{g/L}$) pentru poluanți de acest tip;

- nivelul încărcării organice globale, exprimată prin indicatorul CCOCr, de ordinul sutelor de $\text{mg O}_2/\text{L}$, nu este justificat doar de concentrațiile de TNT determinate, sugerând că în matricea de impurificare a probelor mai sunt prezenți și alți compuși organici sau anorganici susceptibili la oxidare;

- valorile raportului CBO5/CCOCr situate între 0,19-0,24 indică un nivel de biodegradabilitate scăzut datorat prezenței TNT, compus cu caracter toxic;

- concentrația indicatorului azot Kjeldahl (6-12 mg/L), care reprezintă suma dintre N-NH_4^+ și N organic, evidenziază că, în limita de eroare a metodei de analiză, principalul aport de azot organic este datorat prezenței TNT;

- azotul anorganic (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+) este prezent în concentrații $< 4 \text{ mg/L}$.

3.8. Stabilirea parametrilor de operare ai procesului de depoluare a apelor reziduale pe instalație pilot fotocatalitică solară.

Printre tehnicile moderne aplicate cu succes în tratarea apelor cu conținut de poluanți toxici, cum este și cazul nitroderivaților aromatici, se numără și fotocataliza solară în prezența catalizatorilor de tip TiO_2 . Deoarece aceștia absoarb în domeniul UV (200-380 nm), iar nivelul acestor radiații în lumina solară este scăzut (maxim 8 %), pentru îmbunătățirea performanțelor procesului de degradare se practică doparea TiO_2 . Astfel, prin utilizarea metalelor grele ca dopanți, de exemplu Fe, se asigură creșterea absorbției catalizatorului în domeniul UV precum și deplasarea spectrului său de absorbție către lungimi de undă mai mari, respectiv în domeniul vizibil (400-700 nm), care reprezintă o componentă importantă a luminii solare. Experimentele de tratare a apelor reziduale s-au realizat pe o **instalație pilot fotocatalitică solară** prezentată în figurile 8 și 9.



Figura 8



Figura 9

Figurile 8 și 9. Instalație pilot fotocatalitică solară

Instalația pilot fotocatalitică solară, $V_{\text{total}} = 6,2 \text{ L}$ și aria suprafeței iradiate $A_{\text{ir}} = 1,50 \text{ m}^2$, care funcționează în regim continuu cu recirculare, cuprinde:

- **reactor solar** constituit din *colector baterie* (format din 26 de tuburi confecționate din sticlă borosilatică, transparentă la radiații UV și vizibil), *reflector plan* din folie de aluminiu (material ieftin cu reflectivitate superioară în domeniul UV);
- **schimbătoare de caldură**, tip țevă în țevă cu o trecere, confecționate din sticlă și izolate cu folie de aluminiu, care asigură menținerea unei temperaturi $\leq 40^\circ\text{C}$ a efluentului în instalație; agentul de răcire utilizat a fost apa de rețea;
- **vas de alimentare/recirculare**, tip coloană de sticlă acoperit cu folie de aluminiu;
- **debitmetru**;
- **pompa centrifugă**, pentru recircularea efluentului în instalație; reglarea debitului se realizează prin modificarea tensiunii de alimentare a sursei de curent la care este conectată pompa;
- **radiometru PMA 2100**, prevăzut cu senzor UVA pentru monitorizarea iradianței luminii solare (W), definită ca densitatea de energie furnizată de o sursă de lumină și utilizată pentru calculul energiei acumulate pe parcursul experimentului.

Alimentarea instalației s-a realizat cu efluent în care s-a dozat fotocatalizatorul pulbere de tip 0,5 % Fe-TiO₂ în diversele doze testate.

Pentru stabilirea condițiilor optime de operare care asigură degradarea avansată a TNT din ape reziduale s-a urmărit influența parametrilor de operare (doză fotocatalizator, concentrație inițială poluant) asupra eficienței procesului, în următoarele **condiții de lucru**:

- debit, $Q=150$ L/h;
- $pH = 7,7-7,9$
- $[TNT]_0 = 31-60$ mg/L
- iradianța medie zilnică, $W_{med} = 31,5 - 36$ W/m²;
- doză de fototocatalizator (0,5 % Fe-TiO₂) = 100 - 700 mg/L;
- timp iradiere, $t_{ir} = 60 - 480$ min.

3.8.1. Influența dozei de fototocatalizator asupra degradării TNT, s-a evaluat pe baza rezultatelor experimentelor efectuate pe ape reziduale cu conținut inițial de TNT de 30,73 mg/L. Pentru fiecare doză de fototocatalizator testată, cuprinsă între 100-700 mg/L s-a urmărit nivelul concentrațiilor de poluant și formelor de azot anorganic rezultate prin mineralizarea N organic, pentru timpi de iradiere cuprinși între 60-360 min. Rezultatele obținute evidențiază următoarele concluzii:

- creșterea concentrației de fototocatalizator până la o valoare limită a acesteia de 200 mg/L asigură îmbunătățirea randamentelor de degradare poluant și mineralizare N organic, având în vedere că aceasta conduce la mărirea numărului de situsuri active disponibile pentru adsorbția TNT;
- la doze mai mari de fototocatalizator (400-700 mg/L) se produce creșterea turbidității soluției, care reduce transmisia luminii și scade randamentul de fotoexcitare a catalizatorului cu efect negativ asupra eficienței procesului de degradare, fapt confirmat și de evoluția vitezelor de degradare poluant și mineralizare N organic *versus* doza de catalizator, ilustrată în figura 10:

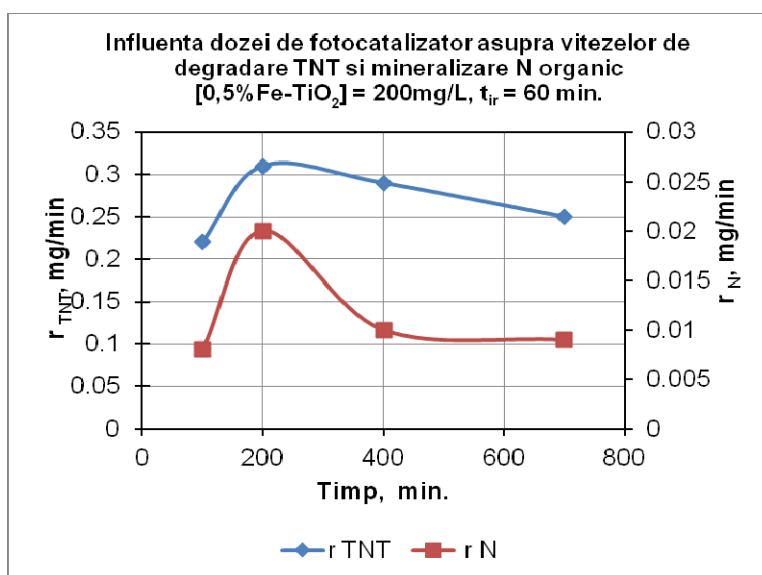


Figura 10. Influența dozei de fototocatalizator, 0.5% Fe-TiO₂ asupra vitezelor de degradare TNT și mineralizare N organic

- în conformitate cu rezultatele obținute s-a selectat ca optimă, doza de catalizator de 200 mg/L la care se înregistrează randamente de degradare TNT și mineralizare N organic de 99,98 % și respectiv 81 %.

3.8.2. Influența concentrației inițiale de TNT asupra eficienței degradării acestuia s-a evaluat pe baza rezultatelor experimentale efectuate pe probe de apă reziduală cu conținut de poluant cuprinse între 30,73 mg/L (sursa S1) – 59,99 mg/L (sursa S3), la timpi de iradiere de 60-480 min. și doza de catalizator stabilită ca optimă (200 mg/L). Analiza rezultatelor obținute a condus la următoarele concluzii:

– creșterea concentrației inițiale de TNT determină reducerea eficienței de degradare poluant, în consecință nivelul concentrației remanente de poluant crește de la < 0,01 mg/L (S1) la 0,49 mg/L (S3) pentru timp de iradiere de 360 min., după cum este ilustrat în figura 11.

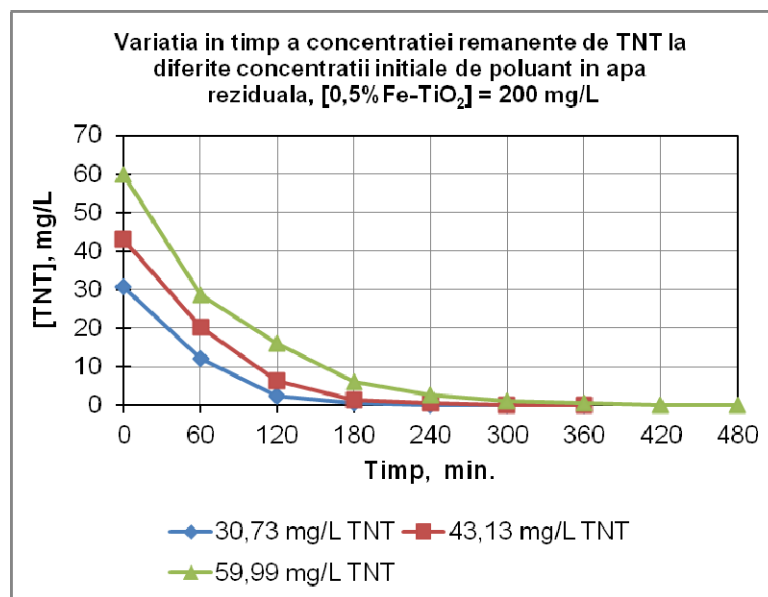


Figura 11. Variația în timp a concentrației remanente de TNT la diferite concentrații inițiale de poluant în apă reziduală, utilizând fotocatalizatorul 0,5 % Fe-TiO₂.

– același efect este înregistrat și în raport cu mineralizarea N organic, randamentele scad de la 81 % (S1) la 57 % (S3);

– efectul negativ al creșterii concentrației inițiale de poluant asupra performanțelor procesului se datorează competiției existente între poluant și produșii săi de degradare pentru consumarea speciilor active (electroni, radicali hidroxil) implicate în conversia acestora prin reacții de oxido-reducere;

– o situație similară se înregistrează și în raport cu randamentele de reducere a încărcării organice globale exprimată prin indicatorul CCOCr, valorile acestora scad de la 65 % (S1) la 41 % (S3);

– în cazul probei S3 cu cel mai ridicat conținut de TNT, asigurarea conținutului remanent de poluant egal cu limita impusă la evacuare se poate realiza prin majorarea timpului de iradiere la 480 min., randamentele de degradare și mineralizare N organic prezentând valori de 99,98 % și respectiv 70,5 %;

– pe baza rezultatelor obținute s-au selectat condițiile optime de tratare prin fotocataliza solară a apelor reziduale cu conținut inițial de TNT de ordinal zecilor de mg/L, care asigură o degradare avansată a nitroderivatului aromatic ($\text{TNT}_{\text{remanent}} \leq 0,01 \text{ mg/L}$), și anume:

- $\text{pH} = 7,7-7,9$;
- $W_{\text{med.}} = 31,5 - 36 \text{ W/m}^2$;
- $Q = 150 \text{ L/h}$;
- $[0,5 \text{ \% Fe-TiO}_2] = 200 \text{ mg/L}$;
- timp iradiere = 360-480 min.

Pentru definitivarea tehnologiei de tratare a apelor reziduale cu conținut de nitroderivați aromatici, în etapa următoare a proiectului, se va urmări separarea și recircularea fotocatalizatorului din efluentul tratat în scopul reducerii costurilor de operare.