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 4 - 2015. Elaborarea soluției tehnologice de depoluare ape cu conținut de nitroderivați aromatici pe instalație solară model.

Rezumat: Fotocatalizatorii semiconductori au constituit în ultimele decade una din ariile de cercetare cu cel mai crescut interes din domeniul chimiei fizice și al protecției mediului. Recent, noua abordare pentru tratamentul apelor uzate se bazează pe principiul fotocatalizei asistată de TiO_2 prin așa numitele Procese de Oxidare Avansată (AOPs), ca o posibilă alternativă la tehnologiile convenționale de tratare a apei. Metoda este considerată eficientă în degradarea compușilor xenobiotici, cum sunt compușii nitroaromatici, și poate fi aplicată pentru conversia poluanților toxici în intermediari biodegradabili sau pentru mineralizarea lor în cursul tratamentului de epurare al apelor uzate. Doparea TiO_2 cu metale tranziționale constituie o cale de îmbunătățire aproprietăților fotocatalitice și de extindere a răspunsului în lumină vizibilă. Scopul prezentului proiect, în cadrul etapei a 4-a-2015, constă în elaborarea soluției tehnologice de depoluare a apelor cu conținut de nitroderivați aromatici pe o instalație solară model. Obiectivele sunt legate de selectarea condițiilor optime de sinteză în vederea obținerii fotocatalizatorului dopat performant cu eficiență maximă în procesele de depoluare, caracterizarea morfo-structurală și fotocatalitică a catalizatorului performant și elaborarea tehnologiei de degradare avansată a nitroderivaților aromatici din ape/tehnologia de tratare a apei.

1. Introducere

Fotocatalizatorii au atras mult atenția ca fiind "catalizatori favorabili mediului" deoarece prezintă un potențial de oxidare a compușilor organici în produși netoxici ca CO_2 și H_2O , descompun NO_x și reduc CO_2 prin iradiere în lumină UV. Deci sistemul fotocatalitic este adesea reprezentat ca "o fotosinteză artificială". Noua abordare pentru tratamentul apelor uzate se bazează pe principiul fotocatalizei asistată de TiO₂ prin așa numitele Procese de Oxidare Avansată (AOPs), ca o posibilă alternativă la tehnologiile convenționale de tratare a apei. Metoda este considerată eficientă în degradarea compușilor xenobiotici, cum sunt compușii nitroaromatici, și poate fi aplicată pentru conversia poluanților toxici în intermediari biodegradabili sau pentru mineralizarea lor în cursul tratamentului de epurare al apelor uzate. TiO₂ 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 TiO₂ dopat, sinteza printr-un procedeu simplu și economic și utilizarea fără riscuri de poluare secundară. Toate proprietățile menționate sunt îmbunătățite în cazul TiO₂ nanostructurat obținut prin metoda sol-gel, care asigură o puritate și omogenitate ridicată a nanomaterialelor obținute printr-un proces de densificare la temperaturi scăzute.

Depunerea sau încorporarea ionilor metalici ca dopanți în particulele de TiO₂ poate influența performanțele acestor fotocatalizatori. Ionii dopantului pot acționa ca niște capcane, atât pentru goluri, cât și pentru electroni, sau pot media transferul de sarcină interfacială (Choi et al. 1994). Cunoscut și sub denumirea de "dopare cu impurități", procedeul asigură extinderea răspunsului spectral al unui semiconductor cu bandă interzisă largă spre lumina vizibilă. Un avantaj al utilizării metodei sol-gel constă în abilitatea de a controla, într-o manieră simplă, concentrația dopantului în nanostructura TiO₂.

În etapele precedente ale proiectului (1 și 2), experimente de testare a unor catalizatori pe bază de TiO₂ dopat cu Fe, Co, Ni, obținuți în diferite condiții experimentale (concentrație dopanat raportată la masa TiO₂ = 0,5 - 5 %, temperatura calcinare = 300 - 500°C), au evidențiat ca aceștia prezintă activitate fotocatalitică diferită în raport cu nitrobenzenul (NB). Valorile maxime ale randamentelor de degradare poluant s-au obținut pentru catalizatorii 0,5 % Fe-TiO₂ (proba TF0,5); 1 % Co-TiO₂ (proba TC1); și 1% Ni-TiO₂ (proba TN1), calcinati la 400°C.

In etapa a 3-a 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).

În cadrul etapei a 4-a - 2015 studiile extinse la degradarea altor nitroderivați aromatici din ape uzate, utilizând fotocatalizatorul performant, au fost exemplificate pe o instalație solară model.

2. Objective

Etapa a 4-a - 2015 are drept scop elaborarea soluției tehnologice de depoluare a apelor cu conținut de nitroderivați aromatici pe o instalație solară model. Obiectivele sunt legate de selectarea condițiilor optime de sinteză în vederea obținerii fotocatalizatorului dopat performant cu eficiență maximă în procesele de depoluare, caracterizarea morfo-structurală și fotocatalitică a catalizatorului performant și elaborarea tehnologiei de degradare avansată a nitroderivaților aromatici din ape. Pentru definitivarea tehnologiei de degradare avansată a TNT din ape reziduale se va urmări separarea și recircularea fotocatalizatorului din efluentul tratat în scopul reducerii costurilor de operare.

3. Nanopulberi de TiO₂ și TiO₂ dopat

3.1. Obținere

Obținerea și metodele de caracterizare ale nanopulberilor de TiO₂ nedopat și dopat cu metale tranziționale, Fe, Co, Ni au fost prezentate în cadrul etapei a 2-a și a 3-a a proiectului. Au fost preparate nanopulberi pe bază de TiO₂ nedopat și dopat cu Fe, Co și Ni, cu concentrațiile 0,5; 1; 2 și 5 %, folosind ruta alcoxidică a metodei sol-gel. Materialele au fost codificate: "T" pentru TiO₂ 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 care prezintă o bună activitate fotocatalitică și s-a realizat caracterizarea completă morfo-structurală a acestora, îndeosebi prin studii structurale detaliate de difracție de raze X completate cu determinări magnetice, realizându-se un studiu comparativ al comportării dopanților cu aceeași concentrație. A fost selectată concentrația de 0,5 % a dopantului, ținând cont de performanțele fotocatalitice obținute de catalizatorul dopat cu Fe la această concentrație.

Dintre cele trei tipuri de catalizatori testați, cel dopat cu fier, 0,5% Fe-TiO₂ (proba TF0,5) prezintă fotoactivitate superioară, pentru oricare dintre poluanții testați și a fost selectat pentru experimentările ulterioare.

3.2. Rezultate și discuții

3.2.1. Studiul comparativ structural al pulberilor de TiO₂ dopat cu Fe, Co și Ni

Comportarea fotocatalitică a nanopulberilor pe bază de TiO_2 depinde de structura lor cristalină, parametri de rețea, defectele de rețea, tensiunile interne, suprafața specifică, dimensiunea și morfologia particulelor. Creșterea suprafeței specifice sau descreșterea dimensiunii particulelor primare poate îmbunătăți performanța TiO_2 în cele mai multe din aplicațiile sale. Aceste subiecte au fost extensiv studiate în lucrările noastre, raportate în etapele precedente, pentru fiecare dopant utilizat: Ni (Răileanu et al. 2013); Co (Drăgan et al. 2014); Fe (Crișan et al. 2015).

In cadrul acestei etape se extind cercetările anterioare și și se evidențiază efectele dopanților: fier, cobalt și nichel asupra structurii și proprietăților fotocatalitice ale nanopulberilor sol-gel pe bază de TiO₂ și se realizează un studiu comparativ al comportării acestora. Pentru acest studiu au fost selectate probele cu concentrația dopantului de 0,5% masice, tratate termic la 400°C, având în vedere că cele mai bune rezultate au fost obținute utilizând fierul dopant cu această concentrație și la această temperatură. Printr-un studiu detaliat de difracție de raze X, bazat pe un program de calcul propriu, s-au stabilit parametri de rețea, dimensiunea medie de cristalit (D), volumul celulei elementare (UCV) și tensiunile medii de rețea (S), care dau informații asupra dezordinii struturale. Pentru a evidenția rolul dopantului asupra proprietăților finale ale produșilor obținuți, toate probele dopate au fost comparate cu cele corespunzătoare în absența dopantului. S-a stabilit corelația structură-eficiența catalitică a probelor studiate. Rezultatele au făcut obiectul lucrării: "The effects of Fe, Co and Ni dopants on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts for environmental protection: A comparative study", autori: M. Crișan, N. Drăgan, D. Crișan, A. Ianculescu, I. Niţoi, P. Oancea, L. Todan, C. Stan, N. Stănică, disponibilă on-line, Ceramics International (2015), <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015. 10.097</u> și a lucrării "The effect of Fe, Co and Ni dopant on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders with photocatalytic properties: a comparative study", autori: M. Crișan, A. Ianculescu, I. Niţoi, P. Oancea, L. Todan, C. Stan, N. Stănică, disponibilă on-line, Ceramics International (2015), <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015. 10.097</u> și a lucrării "The effect of Fe, Co and Ni dopant on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders with photocatalytic properties: a comparative study", autori: M. Crișan, N. Drăgan, D. Crișan, A. Ianculescu, I. Niţoi, P. Oancea, L. Todan, C. Stan și prezentată la 14 th International Conference of the European Ceramic Society, ECerS 2015, 21-25 June, 2015, Toledo, Spain.

Analiza comparativă a rezultatelor difracției de raze X ale pulberilor sol-gel de TiO₂ nedopat și dopat cu Co/Ni/Fe (0,5%) calcinate la 400°C este prezentată în Tabelele 1-3 și Figurile 1-5.

Tabelul 1. Modificări microstructurale observate la nanopulberile sol-gel de TiO₂, nedopat/dopat cu **Co/Ni/Fe** (0.5 %), tratate termic 1 h la 400°C, determinate din analiza profilelor XRD, și variația proprietăților magnetice (susceptibilitate) și fotocatalitice .

Parametri structurali calculați (a,c,UCV,D,	TiO ₂ (anatas)	$TiO_2(T)$	SS=Me _x Ti _{1-x} O _{2-δ} (anatas) Me=Co/Ni/Fe, x=0.5 %/400°C		
S) și proprietățile măsurate (η_{NB}, χ)	ASTM 21-1272	(anatas) T=400°C	TC0,5 (Co)	TN0,5 (Ni)	TF0,5 (Fe)
a [Å]	3.7852	3.7809(6)	3.7862(3)	3.7866(5)	3.7811(3)
c [Å]	9.5139	9.4993(21)	9.4892(9)	9.4845(17)	9.4786(10)
Tetragonalitate (c/a)	2.513	2.512	2.506	2.505	2.507
UCV [Å ³]	136.31	135.80(7)	136.03(3)	135.99(6)	135.51(4)
<d>[Å]</d>		166(6)	291(27)	219(8)	236(6)
$<$ S>. 10^3		1.27(14)	1.36(36)	1.15(11)	1.19(7)
$\eta_{\rm NB}$ % (2 h)		54.14	66.07	72.25	84.91
$\chi .10^{-6} [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$		(DM)	0.72 (PM)	0.37 (PM)	0.59 (PM)

DM: diamagnetic; PM: paramagnetic; a, c – parametri de rețea; UCV – volumul celulei elementare; D – dimensiunea de cristalit; S – tensiunea de rețea; χ . – susceptibilitatea magnetică;

 η_{NB} – activitatea fotocatalitică la nitrobenzen după 2 ore de iradiere; SS – soluție solidă.

D, S, c/a și UCV sunt factori microstructurali interni care sugerează starea de ordine/dezordine locală în interiorul structurii cristaline în timp ce proprietățile fotocatalitice (η) sunt influențate de numărul și repartiția defectelor aflate pe suprafață. Valorile acestor factori au fost calculate pentru toate liniile disponibile indexate și atribuite fazei anatas, după separarea fazelor prin fituri. Factorii

D și S au fost determinați folosind atât "Integral Breadth Method" (IBM) și aproximația "double-Voigt" (Langford 1979, 1980, 1987, 1988) pentru funcții Pearson VII cât și metoda grafică Williamson –Hall (Williamson & Hall, 1953). Pentru aceasta s-a utilizat pachetul de programme Xray 3.0 modificat (Drăgan & Crișan. D, 1993; Drăgan & Lepădatu, 2002). Modificarea condițiilor locale și mobilitatea defectelor de rețea fac ca acestea să migreze diferit, astfel încât variația factorilor D și S permite indirect evaluarea defectelor de suprafață.

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) (Răileanu et al. 2013); Drăgan et al. 2014, Crișan et al. 2015). Acest fapt poate fi considerat ca o dovadă a acceptării dopantului în rețeaua anatasului; o soluție solidă (SS) de tip Me_xTi_{1-x}O_{2-δ} fiind formată.

Corelarea rezultatelor experimentale cu microstructura sugerează faptul că defectele locale (deficitul de oxigen) în rețeaua reticulară a gazdei, germenii cristalini de TiO₂ tratați termic la 400°C, par să influențeze decisiv comportarea acestor probe în aplicațiile lor. Densitatea defectelor în structura locală (vacanțe de oxigen) are valoarea cea mai ridicată în acest caz. Când ionii dopantului difuzează în rețea și o soluție solidă $Me_xTi_{1-x}O_{2-\delta}$ este obținută, caracterul acceptor al ionilor străini se poate suprapune cu dezordinea existentă în rețeua gazdă ceea ce cauzează schimbările majore structurale: de ex. în cele mai multe cazuri pentru probele de TiO₂ dopat dimensiunea medie de cristalit este mult mai mare decât valoarea corespunzătoare pentru TiO₂ pur (proba T, tabel 1).

Imaginea din Figura 1 este rezultatul separării fazelor prin fituri și a analizei profilelor liniilor XRD pentru probele studiate și pune în evidență numai TiO_2 faza anatas.



Figura 1. Liniile separate (fituri) atribuite fazei anatas pentru compușii $SS=Me_xTi_{1-x}O_{2-\delta}$, Me=Co, Ni și Fe (x = 0.5 %), după tratamentul termic la 400°C.

Pentru a facilita compararea efectului naturii dopantului asupra microtensiunilor locale interne din rețeaua cristalină, domeniile de variație ale valorilor reprezentate grafic, prin diagrame polare au fost toate identice – Figura 2, A-D.



Figura 2. Distribuția microtensiunilor (calculate după formula Stokes-Wilson) pe câteva direcții cristalografice, în funcție de natura dopantului:[A]- TiO₂-nedopat; [B]-TC0,5; [C]-TN0,5 și [D]-TF0,5, după tratamentul termic la 400°C.

Lobii din imagine diferit hașurați se referă la axele – a și – c. Cu toate că nu au putut fi găsite linii multiple în nici una dintre probele discutate, se poate observa vizual că împrăștierea tensiunilor S_{hkl} pe câteva direcții tinde ușor să scadă în următoarea ordine: T>TC0,5>TN0,5>TF0,5.

Au fost calculate atât cristalinitățile relative pentru axele -c și -a, de tipul $\mathbf{D}_{004}/\mathbf{D}_{200}$, după formula Scherrer (Klug & Alexander, 1974) cât și rapoarte între microtensiuni de tipul $\mathbf{S}_{004}/\mathbf{S}_{200}$ cu formula Stokes-Wilson (Stokes & Wilson, 1944) – Tabelul 2.

Tabelul 2. Cristalinitățile și tensiunile relative interne, între axele - c și - a, în funcție de natura dopantului și activitatea fotocatalitică măsurată după 2 ore de iradiere, pentru probele de TiO₂ nedopat și dopat cu Co/Ni/Fe 0,5 % tratate termic 1 h la 400°C.

Compus	$SS = Me_{0.005}Ti_{0.995}O_{2-\delta}/400^{\circ}C(anatas)$					
Tensiuni relative & cristalinitate	TiO ₂	Me=Co	Me=Ni	Me=Fe		
$D_{004/}D_{200}$	162/171	217/225	213/220	238/231		
(Scherrer)	=0.95	=0.96	=0.97	=1.03		
$S_{004/}S_{200}$	5.84/4.41	4.38/3.36	4.46/3.44	3.98/3.27		
(Stokes-Wilson)	=1.32	=1.30	=1.34	=1.22		
η_{NB} % (2h)	54.14	66.07 (max=81.03/x=0.01)	72.25 (max=78.49/x=0.01)	84.91 (74.77/x=0.01)		

De asemenea, au mai fost calculate în vederea comparării, rapoarte de forma D_{SS}/D_{TiO2} , separat pe direcția axei -c[001], respectiv a axei -a [h00] –Tabelul 3.

Tabelul 3. Modificarea cristalinității relative a soluției solide (SS) față de proba martor (TiO₂ nedopat), în funcție de natura dopantului, comparative pentru axele -*a* (200) și –*c* (004), la 400°C și concentrația dopantului 0,5 %.

Compus	$SS = Me_{0.005}Ti_{0.995}O_{2-\delta}/400^{\circ}C(anatas)$			
Cristalinitatea relativă	Me=Co	Me=Ni	Me=Fe	
D_{SS}/D_{TiO2} (200)	225/171	220/171	231/171	
(Scherrer)	=1.32	=1.29	=1.35	
D_{SS}/D_{TiO2} (004)	217/162	213/162	238/162	
(Scherrer)	=1.34	=1.31	=1.47	

Evoluția acestor rapoarte pe câteva direcții cristalografice ca și evoluția factorilor structurali interni D, S și UCV, mediați pe toate liniile disponibile și depinzând de natura dopantului este prezentată în Figurile 3-5. Analiza acestora a permis desprinderea câtorva corelații între unele modificări interne de natură structurală și altele de suprafață măsurabile, ca eficiența fotocatalitică (factor macroscopic, depinzând de structura suprafeței și morfologie). Prin S² (or S^2) au fost notate dispersiile datelor experimentale față de regresiile liniare corespunzătoare.

Panta dreptei D_{004}/D_{200} și a eficienței catalitice sunt ambele pozitive, în timp ce panta tensiunilor interne relative S_{004}/S_{200} este negativă – Figura 3. Cu alte cuvinte, în funcție de natura dopantului și urmând ordinea menționată mai sus: T>TC0,5>TN0,5>TF0,5, există o tendință vizibilă de ordonare a microstructurii locale, care este mai mare pe direcția axei –*c*, în timp ce eficiența catalitică tinde să crească.



Figura 3. Modificările microstructurale pe direcția axelor cristalografice -*a* (200) și - *c* (004), observate din evoluția factorilor interni calculați $\langle D \rangle$ and $\langle S \rangle$, în corelație cu eficiența fotocatalitică, η , măsurată.



Figura 4. Tendința de migrare a defectelor locale pe direcția axelor cristalografice -a (200) și - c (004) în funcție de natura dopantului.



Figura 5. Tendința de evoluție a factorilor microstructurali interni; UCV, <D> și <S> pentru toate liniile XRD identificate și atribuite fazei anatas, în funcție de natura dopantuluii: [a]-T; [b]-TC0,5; [c]-TN0,5 and [d]-TF0,5, după tratamentul termic la 400°C.

Este însă cunoscut faptul că, ordinea din rețea se poate extinde, dacă se reduc sau dispar unele surse care generează microtensiuni locale. Care este atunci mecanismul care determină creșterea randamentului fotocatalitic?

Conform simulărilor efectuate mai recent pe TiO_2 (fazele rutil și anatas) (Uberuaga și Bai, 2011) principalele defecte punctuale din structura locală a TiO₂, structură relativ ușor de perturbat din cauza legăturilor mai slabe dintre atomi, pot fi: vacanțe de O (de cea mai mare mobilitate) și Ti, atomi interstițiali de Ti, nestoichiometria Ti, aglomerări (clusteri) și anihilarea unor defecte punctuale. Cercetările autorilor menționați, asupra cineticii și termodinamicii defectelor punctuale ale anatasului, stabilesc că aceste defecte pot avea atât grade diferite de mobilitate în rețeaua anatasului, cât și șanse diferite ca acestea să ajungă la suprafața. Un mecanism asemănător ar putea explica și comportarea factorilor interni, D și S, în corelare cu creșterea eficienței (η) a catalizatorului, în cazul probelor prezentate aici. Ne putem deci astepta ca natura dopantilor: Co, Ni, Fe în acest caz, concentrația (0.5%), magnetismul și tratamentul termic al probelor $(400^{\circ}C)$ să influențeze diferit prezența și mobilitatea defectelor existente și induse în structura gazdă a anatasului. Anatasul are o structură metastabilă, cu legături interatomice slabe, diferite ca tărie pe diferite direcții (anizotropie), rețea unde pot fi introduse ușor diferite defecte. Din cauza labilității legăturilor și în prezența unor perturbări slabe în rețeaua anatasului defectele pot să primească o mobilitate suficientă încât unele să ajungă la suprafață. Intr-adevăr, Figura 2 (A-D) indică o tendință de scădere a împraștierii câmpului microtensiunilor interne de la Fe la Co. În același timp, figura 3 sugerează nu numai că ordinea, deci cristalinitățile tind să crească, dar și că mobilitățile defectelor pot fi semnificativ mai mari pe direcția axei -c [001] fată de -a [h00], deoarece panta $D_{004}/D_{200}>0$.

Aceasta înseamnă, pe de o parte, că în cazul Fe mai multe defecte au şansa să părăsească local structura și să ajungă la suprafață, comparativ cu Co, migrația având loc mai ușor pe axa –*c* decât pe axa –*a*. In consecință, în interior, ordinea structurală (cristalinitatea) se poate extinde anizotrop. Pe de altă parte, panta pozitivă a regresiei randamentelor fotocatalitice arată o eficiență fotocatalitică care crește în ordinea: TiO₂ nedopat < TiO₂-Co < TiO₂-Ni < TiO₂-Fe, sugerând că mai multe defecte pot fi găsite la suprafață în cazul probelor dopate cu Fe fața de cele dopate cu Co. Comportarea valorilor medii de cristalinitate <D> și microtensiuni interne <S> (histogramele din figura 5) sugerează același lucru, considerând toate liniile disponibile.

Regresiile din Figura 4, D_{SS}/D_{TiO2} , compară tendința cristalinității relative pe direcția [001] (axa -c) cu alta pe direcția [h00] (axa -a) raportate la proba martor. Considerând faptul că extinderea ordinii structurale pe cele două direcții ar putea fi interpretată ca o măsură a migrării defectelor, dreptele din Figura 4 sugerează că mobilitatea defectelor, o valoare a parcursului liber mediu sau a inversului dificultăților de difuzie, ar putea fi mai mare pe [001] decât pe [h00]. Deoarece panta [001] este mai mare decât [h00], se poate conclude că anizotropia se accentuează cu natura dopantului pe axa -c, față de axa -a, de la Co la Fe. Tendința poate fi direct corelată cu creșterea eficienței catalitice a soluției solide SS.

Cercetările noastre indică faptul că în timp ce pentru o concentrație de 0,5% Fe proba TF0,5, tratată termic la 400°C are activitatea fotocatalitică maximă (~85%), în cazul dopanților de Co și Ni, pentru acceași temperatură, eficiențele lor devin maxime pentru concentrația de 1%, ordinea fiind inversată (78,5% pentru Ni și 81% pentru Co).

Unele abateri de la tendințele prezentate pot fi observate. Acestea sunt probabil determinate de natura dopanților și de comportarea lor specifică în timpul preparării fotocatalizatorului prin procedeul sol-gel. Dintre acestea un rol important poate fi atribuit valenței (Co^{2,3+}, Ni²⁺, Fe³⁺) și razei ionice a dopanților cu care aceștia participă în procesele de schimb, configurația electronică a stratului de valență, tendințe specifice de a forma aglomerate, etc.

3.2.2. Concluzii

A fost realizat un studiu comparativ al efectelor dopanților fier, cobalt și nichel asupra structurii și proprietăților fotocatalitice ale nanopulberilor sol-gel de TiO₂.

Impraștierea tensiunilor de rețea pe câteva direcții cristalografice are o ușoară tendința de descreștere în următaoarea ordine: TiO_2 nedopat> TiO_2 -Co> TiO_2 -Ni> TiO_2 -Fe.

Panta liniei drepte D_{004}/D_{200} și a eficienței catalitice sunt ambele pozitive, în timp ce panta tensiunilor interne relative S_{004}/S_{200} este negativă. Cu alte cuvinte, în funcție de natura dopanților și

urmărind ordinea: TiO₂ nedopat - Co- Ni -Fe, există o tendință clară de ordonare a microtensiunilor locale, care este mai pronunțață pe direcția axei -c, în timp ce eficiența catalitică tinde să crească.

Proba dopată cu Fe 0,5 %, tratată termic la 400°C, manifestă cea mai bună activitate fotocatalitică la degradarea avansată a nitrobenzenului din apă.

3.2.3. Experimente de separare fotocatalizator din efluentul post-fotocataliză solară cu evaluarea influenței parametrilor de operare asupra performanței procesului.

Realizarea fotocatalizei în sistem cu catalizator în suspensie, care asigură performanțe superioare în raport cu degradarea poluantului, impune separarea catalizatorului uzat din efluentul tratat în vederea evacuării acestuia. Catalizatorul uzat poate fi recirculat la un nou ciclu de fotocataliză sau poate fi destinat recondiționării. Pentru separarea catalizatorului s-a selectat centrifugarea, având în vedere că separarea prin decantare se realizează cu randament de 70% la timp de sedimentare de 2h. Deoarece la aplicarea centrifugării, viteza de sedimentare a particulei aflată în mişcare de rotație este dependentă atât de caracteristicile celor două faze destinate separării dar și de parametri de operare (turația centrifugii și timpul de operare) ne-am propus studiul influenței acestora asupra eficienței procesului.

Având în vedere că factorul de eficiență al separării prin centrifugare G este dependent de turația aplicată, s-a evaluat influența variației acestui parametru asupra performanțelor separării catalizatorului din efluentul tratat.

Experimentele de separare s-au efectuat pe centrifuga de laborator HETICH BOECO U320, prezentată în Figura 6, a cărei turație, n, poate fi modificată pâna la o valoare maximă de 5000 rot/min, care asigură atingerea unei valori maxime a factorului de eficiență al separării prin centrifugare, G = 4000. Efluentul post-fotocataliză supus separării a prezentat un conținut de materii în suspensie, MTS = 220 mg/L, din care catalizatorul uzat reprezintă peste 90%.



Figura 6. Centrifugă de laborator HETICH BOECO U320

Condițiile de lucru aplicate au fost următoarele:

- turație = 1500-5000 rot/min;
- timp de operare = 5-15 min.

Pentru evaluarea performanței procesului de separare catalizator prin centrifugare, în diverse condiții de operare, s-a urmărit calitatea fazei lichide separate, din punct de vedere al:

conținutului remanent de catalizator, exprimat prin indicatorul MTS (determinat prin metoda gravimetrică);

 dimensiunii particulelor remanente de catalizator (determinată prin metoda difracției cu laser pe un echipament MALVER MASTERSIZER 2000), figura 7.



Figura 7. Echipament de măsurare a dimensiunii de particule MALVER MASTERSIZER 2000

3.2.3.1. Evaluarea influenței turației asupra performanțelor separării prin centrifugare

Experimentele efectuate la valori ale turației, n =1500-5000 rot/min și timp constant de operare t = 15 min au evidențiat următoarele aspecte:

 creșterea turației rotorului centrifugei de cca 3,5 ori în intervalul studiat are efect pozitiv asupra vitezei unghiulare de rotație a suspensiei supuse separării, deoarece între cei doi parametrii există o relație de proporționalitate;

 – concomitent cu creșterea vitezei unghiulare în domeniul 160-580 rad/s se înregistrează și majorarea de 10 ori a factorului G de eficiență pentru centrifugare, acesta fiind proporțional cu pătratul vitezei unghiulare;

 viteza de separare prin centrifugare, egală cu produsul dintre factorul G de eficiență al centrifugării și viteza de sedimentare gravitațională (0,59 m/h) este de asemenea influențată pozitiv de creșterea turației, ceea ce asigură îmbunătățirea randamentelor de separare a catalizatorului de la 81% (n = 1500 rot/min) la 90% (n = 5000 rot/min);

– aplicarea unei turații a rotorului centrifugei, $n \ge 3000$ rot/min, care asigură o viteză de separare prin centrifugare ≥ 840 m/h, conduce la un nivel al conținutului remanent de catalizator din faza lichidă situat sub nivelul concentrației maxime admise la evacuarea în receptori naturali (35 mg/L);

 la creșterea vitezei de separare prin centrifugare, se înregistrează îmbunătățirea separării particulelor de catalizator cu dimensiuni reduse, fapt evidențiat de reducerea diametrului acestora în faza lichidă de la 110 la 44µm;

- deoarece la scăderea turației de cca 1,6 ori, respectiv a valorii factorului G de la 4000 la 1500 rot/min performanțele separării nu se modifică semnificativ s-a selectat turația de 3000 rot/min (G = 1500) care la timp de operare t = 15 min asigură o separare cu randament de 89% a particulelor de catalizator cu dimensiuni ≥ 74 µm.

3.2.3.2. Evaluarea influenței timpului asupra performanțelor separării prin centrifugare

Având în vedere că reducerea timpului determină scăderea costurilor de operare, ca urmare a diminuării consumului energetic, ne-am propus să studiem influența acestui parametru asupra eficienței procesului de centrifugare.

Experimentele de centrifugare efectuate pe efluentul post-fotocataliză, la turație n = 3000 rot/min (G = 1500) stabilită ca optimă și timpi de operare cuprinși între 5-15 min au evidențiat următoarele aspecte:

 reducerea de 3 ori a timpului de operare are efect negativ asupra performanțelor procesului de separare de faze, evidențiat de scăderea randamentului de separare catalizator de la 89 la 82 % și creşterea conținutului remanent de MTS din faza lichidă de la 25 la 39 mg/L;

- la aplicarea unor timpi de operare < 15 min, dimensiunea particulelor de catalizator remanente în faza lichidă crește la peste 100 µm, ceea ce sugerează că la nivelul catalizatorului separat scade fracția de particule cu dimensiuni reduse și suprafață specifică superioară care favorizează degradarea poluantului printr-un proces de suprafață, cum este cazul fotocatalizei;

- în consecință, pentru realizarea unei separari corespunzătoare a catalizatorului destinat recirculării s-a selectat timpul de operare t = 15 min, care la o turație de 3000 rot/min, corespunzătoare unei valori G = 1500, asigură un nivel remanent al indicatorului MTS = 25 mg/L, corespunzător unui randament de separare catalizator prin centrifugare de 89%.



Figura 8. Distribuția dimensiunii particulelor de catalizator din faza lichidă separată prin centrifugare, n=3000 rot/min, t =15 min

3.2.4. Experimente de evaluare a influenței recirculării catalizatorului asupra degradării fotocatalitice a TNT.

În vederea reducerii costurilor de operare aferente procesului de tratare s-a urmărit posibilitatea reutilizării catalizatorului uzat în mai multe cicluri de degradare fotocatalitică solară. În acest scop sa evaluat influența gradului de recirculare a catalizatorului uzat asupra eficienței procesului de degradare TNT. Experimentele de tratare ape reziduale s-au realizat în instalația pilot fotocatalitică solară cu recirculare ($V_{total} = 6,2$ L, $A_{ir} = 1,50$ m², Q = 150 L/h) pe efluent cu conținut inițial de TNT = 56,8 mg/L. Catalizatorul tip 0,5 % Fe-TiO₂ uzat, separat prin centrifugare în condițiile optime stabilite experimental, a fost utlizat ca atare în 4 cicluri succesive de degradare. Pentru compensarea pierderilor rezultate la centrifugarea și manipularea catalizatorului uzat, în fiecare ciclu de reutilizare s-a folosit și catalizator proaspat reprezentând 10% din doza acestuia. Experimentele de fotocataliză în prezență de catalizator uzat, efectuate în urmatoarele condiții de lucru: $W_{med} = 29,3 - 34,7$ W/m²; [0,5 % Fe-TiO₂] = 200 mg/L (90% catalizator uzat + 10% catalizator proaspăt); t_{ir} = 480-540 min; pH₀ = 7,8, au condus la următoarele concluzii: - în condiții similare de operare, creșterea numărului de cicluri de reutilizare a catalizatorului uzat determină scăderea eficienței procesului de degradare poluant, comparativ cu cea înregistrată la utilizarea catalizatorului proaspăt, fapt evidențiat de creșterea în efluentul tratat a conținutului remanent de TNT cu un ordin de mărime, respectiv de la 0,005 la 0,049 mg/L, la un timp de iradiere de 480 min. (vezi figura 9); această comportare este datorată reducerii fotoactivității catalizatorului prin adsorbția la suprafața sa a unor produși secundari de degradare, fapt evidențiat și de scăderea randamentelor de îndepărtare a încărcării organice globale de la 53% (catalizator proaspăt) la 37% (catalizator reutilizat în 4 cicluri);

- procesul de mineralizare a azotului organic este de asemenea influențat negativ de creșterea numărului de cicluri de reutilizare catalizator, randamentele de conversie a N legat organic în N anorganic (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻) scad de la 73 % (catalizator proaspăt) la 67 % (catalizator reutilizat în 4 cicluri);

- în cazul reutilizării catalizatorului în 2 cicluri, majorarea timpului de iradiere cu 12,5 % permite degradarea TNT cu eficiență de degradare comparabilă cu cea înregistrată pe catalizator proaspăt (Rdt._{TNT} = 99,98 %), iar efluentul tratat prezintă caracteristici de biodegradabilitate similare cu cele înregistrate la utilizarea catalizatorului proaspăt (CBO5/CCOCr = 0,28);

- pe baza analizei comparative a rezultatelor obținute, se consideră că reutilizarea catalizatorului în 2 cicluri succesive de fotocataliză, în care aportul de catalizator proaspăt/ciclu reprezintă 10 % din doza acestuia, asigură atingerea unei calități corespunzătoare a efluentului tratat din punct de vedere al conținutului de TNT (0,01mg/L) și caracteristicilor de biodegradabilitate, la timpi de iradiere de 540 min., ceea ce permite o reducere globală a consumului de catalizator proaspăt cu 60%.



Figura 9. Influența numărului ciclurilor de reutilizare al catalizatorului asupra calității efluentului tratat prin fotocataliză solară, $[0,5 \% \text{ Fe-TiO}_2] = 200 \text{ mg/L}$, $[\text{TNT}]_0 = 56,8 \text{ mg/L}$

3.2.5. Elaborarea tehnologiei de degradare avansată a TNT din ape reziduale.

Schema fluxului tehnologic este prezentată în figura 10 și constă într-o treaptă fizico-chimică care cuprinde următoarele faze:

- *fotocataliza solară cu catalizator în suspensie* - degradarea TNT are la bază atacul speciilor radicalice generate *in-situ* la fotoexcitarea cu lumină solară a **catalizatorului tip 0,5 % Fe-TiO**₂ caracterizat prin fotoactivitate superioară în domeniul UV-VIS ($\lambda = 320-650$ nm). Procesul fotocatalitic se poate realiza atît cu catalizator proaspăt cât și recirculat în maxim 2 cicluri succesive de fotocataliză (aportul de catalizator proaspăt/ciclu = 10 % din doza). Prin aplicarea fazei de tratare pe ape reziduale cu conținut de TNT = 56,8 mg/L, în condițiile optime de operare (pH₀ = 7,8; doză catalizator = 0,20 kg/m³; W = 29,3-34,7 W/m²; timp de iradiere pentru îndepărtarea 1 mg TNT ≤10 min.) stabilite pe instalație pilot cu recirculare (V_{total} = 6,2 L, A_{ir} = 1,50 m², Q = 150 L/h), se asigură degradarea TNT cu randamente ≥ 99,98 % și conversia acestuia în produși secundari de degradare cu caracter mai puțin toxic evidențiată de creșterea valorii raportului de biodegradabilitate CBO5/CCOCr a efluentului de la 0,18 la 0,28. Concomitent se înregistrează mineralizarea Norganic și reducerea încărcării organice globale (CCOCr) cu randamente ≥ 73%, și respectiv≥ 50%;

- *separarea catalizatorului* - se realizează prin centrifugare, în condițiile optime de operare (turație = 3000 rpm, G =1500, t = 15 min) stabilite pe efluentul post-fotocataliză (MTS = 220 mg/L) și asigură separarea particulelor catalizatorului (diametru > 74 μ m) cu randament de 89 %.



Figura 10. Schema fluxului de degradare avansată a TNT din ape reziduale prin fotocataliză solară

. Având în vedere că *fluxul de tratare propus asigură degradarea avansată a TNT de la zeci de mg/L până la zeci de µg/L, acesta poate fi aplicat pentru tratarea locală, la sursă, a apelor reziduale cu conținut de compuși xenobiotici, toxici de tipul nitroderivaților aromatici*. Efluentul rezultat, care prezintă concentrații ale formelor de azot anorganic situate în general peste CMA de deversare (N-NO₃⁻ \leq 5,7; N-NO₂⁻ \leq 0,3mg/L, N-NH⁴⁺ \leq 2) dar și caracter biodegradabil, poate fi dirijat la stația finală de epurare biologică a unității pentru confirmarea calității lui la acești indicatori, în scopul evacuării în ape de suprafață

3.2.6. Concluzii

S-a realizat elaborarea tehnologiei de degradare avansată a TNT din ape reziduale urmărind separarea și recircularea fotocatalizatorului din efluentul tratat.

Utilizarea catalizatorului 0,5 % Fe-TiO₂, care prezintă spectru de absorbție în domeniul UV-VIS, permite fotoexicitarea sa cu lumină solară, ca sursă de iradiere, ceea ce asigură reducerea semnificativă a consumurilor energetice și implicit a costurilor de operare.

Reutilizarea catalizatarului uzat în două cicluri succesive de fotocataliză cu aport de 10 % catalizator proaspăt/ciclu conduce la reducerea cu 60 % a consumului de catalizator proaspăt, ceea ce constituie o sursă suplimentară de reducere a costurilor de operare.

Bibliografie

- Choi, W. Y., Termin, A., & Hoffmann, M. R. (1994). Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, J. Phys. Chem. 98, 13669-13679.
- Crişan, M., Răileanu, M., Drăgan, N., Crişan, D., Ianculescu, A., Niţoi, I., Oancea, P., Şomăcescu,
 S., Stănică, N., Vasile, B., & Stan, C. (2015). Sol-gel iron-doped TiO₂ nanopowders with photocatalytic activity, *Applied Catalysis A: General 504*, 130-142.
- Crişan, M., Drăgan, N., Crişan, D., Ianculescu, A., Niţoi, I., Oancea, P., Todan, L., Stan, C., & Stănică, N., (2015). The effects of Fe, Co and Ni dopants on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts for environmental protection: A comparative study, *Ceramics International*, http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015. 10.097.
- Drăgan, N., Crişan, M., Răileanu, M., Crişan, D., Ianculescu, A., Oancea, P., Şomăcescu, S., Stănică, N., Todan, L., Stănică, N., & Vasile, B. (2014), The effect of Co dopant on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysis, *Ceramics International 40*, 12273-12284.

- Drăgan, N.; & Crişan, D. (1993). Calculation of lattice parameters in the X-ray diffraction spectra on powders. 1. Theoretical aspects. *Romanian J. Mater.* 23, 146-150.
- Drăgan, N.; & Lepădatu, C. (2002). Modeling, approximations and software for estimation of some structural factors with XRD. *Romanian J. Mater.* 32, 282-295.
- Klug, H.P. & Alexander, L.E. (1974). X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 2nd edition, John Wiley, New York.
- Langford, J.I. (1978). A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function. J. Appl. Cryst. 11, 10-14.
- Langford, J.I. (1979). Accuracy of crystallite size and strain determined from the integral breadth of powder diffraction lines, National Bureau of Standards Special Publication 567. NBS Gaithersburg, MD, June 11-15 (1979) p.255-269
- Langford, J.I. (1987). Some applications of pattern fitting to powder diffraction data. *Prog. Cryst. Growth Charact.* 14, 185-211.
- Langford, J.I., Delhez, R., Keijser, Th. H., & E.J. Mittemeijer, E. J. (1988). Profile analysis for microcrystalline properties by the Fourier and other methods. *Aust. J. Phys.* 41, 173-187.
- Răileanu, M., Crişan, M., Ianculescu, A., Crişan, D., Drăgan, N., Osiceanu, P., Şomăcescu, S., Stănică, N., Todan, L., & Niţoi, I.(2013). The influence of Ni dopant on the structure and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ nanopowders, *Water Air Soil Pollut. 224*, 1773, 10 pages, DOI 10.1007/s11270-013-1773-0.
- Stokes, A.R. & Wilson, A.J.C. (1944). The diffraction of X-rays by distorted crystal aggregates. *Proc. Phys. Soc. London* 56,174-181.
- Uberuaga, B.P. &. Bai, X-M. (2011). Defects in rutile and anatase polymorphs of TiO₂: kinetics and thermodynamics near grain boundaries, *J. Phys.: Condens. Mater.* 23, 435004, 11 pages, DOI:10.1088/0953-8984/23/43/435004.
- Williamson, G. K. & Hall, W. H. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. Acta Metall. 1, 22-31.

Diseminare rezultate

1. Lucrări publicate

1.1. Ines Nițoi, Petruța Oancea, Mălina Răileanu, Maria Crișan, Lucian Constantin, Ionuț Cristea

"UV-VIS photocatalytic degradation of nitrobenzene from water using heavy metal doped titania" *J. Ind. Eng. Chem. 21*, 677-682 (2015).

<u>1.2.</u> Maria Crișan, Mălina Răileanu, Nicolae Drăgan, Dorel Crișan, Adelina Ianculescu, Ines Nițoi, Petruța Oancea, Simona Șomăcescu, Nicolae Stănică, Bogdan Vasile, Cristina Stan

"Sol-gel iron-doped TiO₂ nanopowders with photocatalytic activity"

Applied Catalysis A: General 504, 130-142 (2015).

<u>1.3.</u> Maria Crișan, Nicolae Drăgan, Dorel Crișan, Adelina Ianculescu, Ines Nițoi, Petruța Oancea, Ligia Todan, Cristina Stan, Nicolae Stănică

"The effects of Fe, Co and Ni dopants on TiO_2 structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts for environmental protection: A comparative study"

Ceramics International (2015), http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.097.

1.4. Ines Nițoi, Lucian Alexandru Constantin, Petruța Oancea, Ionuț Cristea, Maria Crișan

"TiO₂ solar light photocatalysis a promising treatment method for wastewater with trinitrotoluene content"

International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM " The world sources of geosciences" 18-24 June, 2015, Albena, Bulgaria, *ISI Proceedings, Vol.I, Ecology & Environmental Protection*, p.969-976.

2. Lucrări trimise la publicat

<u>2.1.</u> Ines Niţoi, Petruţa Oancea, Lucian Constantin, Mălina Răileanu, Maria Crişan, Ionuţ Cristea "Relationship between structure of some nitroaromatic pollutants and their degradation kinetic parameters in UV-VIS/TiO₂ system"

Journal of Environmental Protection and Ecology, acceptată spre publicare.

3. Lucrări prezentate la conferințe internaționale

<u>3.1.</u> Maria Crișan, Mălina Răileanu, Dorel Crișan, Nicolae Drăgan, Adelina Ianculescu, Ines Nițoi, Petruța Oancea, Simona Somăcescu, Ligia Todan, Cristina Stan

"The effect of Fe, Co and Ni dopant on TiO_2 structure of sol-gel nanopowders with photocatalytic properties: a comparative study"

14th International Conference of the European Ceramic Society, ECerS 2015, 21-25 June, 2015, Toledo, Spain

3.2. Ines Nițoi, Lucian Alexandru Constantin, Petruța Oancea, Ionuț Cristea, Maria Crișan

"TiO₂ solar light photocatalysis a promising treatment method of wastewater with trinitrotoluene content".

15th International Multidisciplinary Scientific Geoconference, SGEM 2015, 18-24 June, 2015, Albena, Bulgaria.

3.3. Ines Nițoi, Petruța Oancea, Lucian Constantin, Mălina Răileanu, Maria Crișan, Ionuț Cristea,

"Relationship between structure of some nitroaromatic pollutants and their degradation kinetic parameters in UV-VIS/TiO₂ system".

INCD-ECOIND International Symposium SIMI 2015 " The Environment and Industry", 29-30.10.2015, București, Romania.