

NANOMATERIALE OXIDICE CU PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE APPLICATE 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. 139/2012-2016

Etapă V - 2016. Promovarea și diseminarea rezultatelor proiectului

Rezumat: Compușii xenobiotici de tipul nitroderivatilor aromatici sunt poluanți frecvent întâlniți în efluenții evacuați de industria chimică, petrochimică, dar și cea de armament. Deoarece nitroderivații aromatici prezintă pe lângă caracter toxic și stabilitate chimică ridicată, îndepărtarea lor din efluenți industriali la nivelul limitelor de evacuare extrem de scăzută nu se poate realiza prin aplicarea de procedee fizico-chimice și biologice clasice de tratare. O alternativă promițătoare de degradare a poluanților refractari o constituie procedeele de oxidare avansată, în special cele fotocatalitice bazate pe utilizarea catalizatorilor pe baza de TiO_2 . Prin doparea cu metale grele, ca de exemplu Fe a oxidului de titan se asigură îmbunătățirea fotoactivității catalizatorului în domeniul vizibil. Aceasta permite aplicarea fotocatalizei utilizând ca sursă de radiații lumina solară, ceea ce asigură reducerea semnificativă a costurilor de operare. În acest context, se încadrează și prezentul proiect care și-a propus studiul „**Nanomaterialelor oxidice cu proprietati fotocatalitice aplicate în degradarea avansata a compușilor xenobiotici din apă**”. Activitățile realizate în cadrul etapei V-a a proiectului constau în, promovarea și diseminarea rezultatelor proiectului, precum și în identificarea și atribuirea drepturilor de proprietate intelectuală a tuturor partenerilor asupra rezultatelor. De asemenea demonstrarea funcționalității soluției tehnologice propuse pentru degradarea avansata a TNT din ape reziduale pe instalație pilot fotocatalitică solară constituie o altă activitate inclusă în această etapă.

1. INTRODUCERE

Compușii xenobiotici de tipul nitroderivaților aromatici sunt poluanți frecvent întâlniți în efluenții evacuați de industria chimică, petrochimică, dar și cea de armament. În ultimul caz poluarea cu nitroderivați este datorată evacuarii de ape reziduale din procesele de încărcare, ambalare și asamblare muniție. Explozibilii frecvent aplicați în industria de armament sunt compuși organici cu azot care se auto-oxidează, cu formare de molecule de mici dimensiuni (N_2 , H_2O , CO_2), cel mai des utilizați fiind polinitroderivatii aromatici, dintre care TNT domină industria de profil. Având în vedere pe de o parte procesul lent de conversie în natură a

nitroderivaților aromatici, dar și caracterul toxic, mutagenic și proprietățile lor cancerigene, acești poluanți sunt strict normati în ape de suprafață. Astfel, în România, HG 351/2005 privind eliminarea treptată a evacuărilor, emisiilor și pierderilor de substanțe prioritare periculoase, limitează concentrațiile unor nitroderivați aromatici până la nivelul a 10 µg/L. Deoarece nitroderivații aromatici prezintă pe lângă caracter toxic și stabilitate chimică ridicată, îndepărtarea lor din efluenți industriali la nivelul limitelor de evacuare extrem de scăzută nu se poate realiza prin aplicarea de procedee fizico-chimice și biologice clasice de tratare. O alternativă promițătoare de degradare a poluanților refractari o constituie procedeele de oxidare avansată, în special cele fotocatalitice bazate pe utilizarea catalizatorilor pe bază de TiO₂. Prin doparea cu metale grele, ca de exemplu Fe a dioxidului de titan se asigură îmbunătățirea fotoactivității catalizatorului în domeniul vizibil. Aceasta permite aplicarea fotocatalizei utilizând ca sursă de radiații lumina solară, ceea ce asigură reducerea semnificativă a costurilor de operare. În acest context, se încadrează și prezentul proiect care și-a propus studiul „**Nanomaterialelor oxidice cu proprietăți fotocatalitice aplicate în degradarea avansată a compușilor xenobiotici din apă**”.

Activitățile realizate în cadrul etapei V-a a proiectului constau în promovarea și diseminarea rezultatelor proiectului, precum și în identificarea și atribuirea drepturilor de proprietate intelectuală a tuturor partenerilor asupra rezultatelor. De asemenea demonstrarea funcționalității soluției tehnologice propuse pentru degradarea avansată a TNT din ape reziduale pe instalație pilot fotocatalitică solară constituie o altă activitate inclusă în această etapă.

2. PROMOVAREA ȘI DISEMINAREA REZULTATELOR PROIECTULUI

2.1. Identificarea și atribuirea drepturilor de proprietate intelectuală a tuturor partenerilor asupra rezultatelor

În conformitate cu Acordul de colaborare între partenerii din proiect, dar și cu contractul încheiat cu autoritatea contractantă este prevăzut ca rezultatele originale obținute pe parcursul proiectului să constituie subiectul unei cereri de brevet de invenție. Atribuirea drepturilor de proprietate intelectuală asupra acestor rezultate s-a realizat ținând cont de contribuția științifică a partenerilor la obținerea lor.

În acest context, INCD ECOIND, partener P1 în proiect, a depus la Oficiul de Stat pentru Invenții și Marci **cererea de brevet de invenție nr. A/00693 din 03.10.2016**, cu titlul **„Procedeu de epurare avansată a apelor reziduale impurificate cu 2,4,6-trinitrotoluen”**, autori: Nițoi Ines, Cosma Cristiana, Dinu Laurențiu, Crișan Maria, Oancea Petruța, Ianculescu Adelina, Constantin Lucian, Cristea Ionuț.

Invenția se referă la un procedeu de epurare avansată a apelor reziduale impurificate cu 2,4,6-trinitrotoluen(TNT), provenite de la fabricarea armamentului, operația de încărcare muniție. Procedeu constă în aceea că TNT este oxidat fotocatalitic, cu randament de 99,98%, la intermediari de degradare cu caracteristici de biodegradabilitate îmbunătățite.

Pentru depunerea documentației necesare înregistrării cererii de brevet de invenție, în conformitate cu legislația în domeniu, s-au elaborat următoarele documente:

- Rezumat invenție;
- Descrierea invenției;
- Revendicări;
- Solicitarea acordării unui brevet, inclusiv datele de identificare a solicitantului;
- Declarație conținând desemnarea inventatorilor.

2.2. Demonstrarea funcționalității soluției tehnologice propuse

În vederea prezentării rezultatelor proiectului și demonstrării funcționalității soluției tehnologice propuse, partenerii din proiect au organizat în data de 21 Octombrie 2016 la ICF un workshop în care s-au prezentat rezultatele obținute în cadrul contractului PN-II-PT-PCCA-2011-3.1-0031 (contract nr.139/2012) intitulat: “Nanomateriale oxidice cu proprietăți fotocatalitice aplicate în degradarea avansată a compușilor xenobiotici din apă – NATIXEN-“

Au fost invitați să participe cercetători din domeniul sintezei de materiale oxidice și aplicării catalizei în diverse sectoare de activitate.

Prezentările au fost făcute de: Dr. Maria Crișan, Dr. Petruța Oancea și Dr. Ines Nițoi.

S-au prezentat rezultatele obținute privind:

- Fotocatalizatorii de TiO_2 nedopat și dopat cu Ni, Co, Fe; studiul structural și argumentele pentru care determinarea parametrilor structurali influențează și anticipează indirect activitatea fotocatalitică;
- Testarea preliminară a capacității fotocatalitice a nanopulberilor sintetizate în degradarea nitroderivaților aromatici din soluții sintetice și selectare fotocatalizator;
- Tehnologia de epurare avansată a apelor reziduale cu conținut de nitroderivați

Pentru demonstrarea funcționalității tehnologiei propuse privind epurarea avansată a apelor reziduale cu conținut de nitroderivați, partenerul P1 a prezentat rezultatele experimentelor de epurare prin fotocataliză realizate pe instalație solară pilot pe probe de ape reziduale cu conținut de TNT. Aceste probe au fost prelevate de la Secția Incarcare Muniție a SC UPS Dragomirești SA, unitate economică care are ca profil producerea de armament.

Materialul prezentat a fost structurat, după cum urmează:

- Descrierea instalației pilot fotocatalitică solar cu funcționare continuă și recirculare, precum și a modului de operare;
- Evaluarea nivelului de poluare a probelor de ape reziduale comparativ cu limitele de evacuare în ape de suprafață;
- Evaluarea influenței parametrilor de operare (pH, doză fotocatalizator, concentrație inițială poluant, timp de iradiere) și nivelul de recirculare a fotocatalizatorului asupra eficienței degradării poluantului și mineralizării azotului organic, precum și caracteristicilor de biodegradabilitate ale efluentului tratat
- Evaluarea influenței parametrilor de operare (turație și timp) asupra eficienței separării catalizatorului din efluentul post-fotocataliză prin centrifugare;
- Descriere flux de tratare cu prezentarea parametrilor optimi de operare pe operațiile de tratare.

Tehnologia propusă asigură degradarea avansată a TNT de la nivelul zecilor de mg/L până la nivelul limitei impuse la evacuarea în ape de suprafață (0,01mg/l) utilizând ca fotocatalizator nanopulberea sintetizată de TiO_2 dopat cu 0,5% Fe, tratată termic la 400°C. Acesta prezintă fotoactivitate în domeniul vizibil, ceea ce permite realizarea procesului de epurare prin utilizarea luminii solare ca sursă de iradiere, ceea ce asigură reducerea semnificativă a consumurilor energetice și costurilor aferente. O altă sursă de reducere a costurilor de operare o reprezintă

recircularea fotocatalizatorului în 2 cicluri succesive de fotocataliză, cu aport de 10% catalizator proaspăt/ ciclu, care asigură reducerea consumului acestuia cu 60%.

Tehnologia propusă poate fi aplicată ca proces de tratare locală la sursă, efluentul rezultat care prezintă concentrație de nitroderivați sub limitele de evacuare și caracteristici de biodegradabilitate îmbunătățite, dar depășește limitele de evacuare la concentrațiile formelor de azot anorganic poate fi dirijat la o stație biologică de epurare finală în vederea evacuării în ape de suprafață.

Rezultatele obținute au fost cuprinse într-un volum conținând 120 pagini, care cuprinde XIV capitole, concluzii, bibliografie și diseminarea rezultatelor. Materialul se află pe site-ul contractului (adresa: http://www.icf.ro/pr_2011/MC/MC.html).

Au participat 39 persoane conform tabelului anexat.

Sunt menționate discuțiile care au loc după prezentarea rezultatelor obținute.

1. Intrebare: Ce alte posibilități de separare ar exista industrial în afară de centrifugare ?
(Dr. Victor Fruth)

Răspuns: Există posibilitatea separării prin membrane, dar procedeul are unele limite referitoare la colmatarea membranelor, mentenanță, etc. (Dr. Ines Nițoi).

2. Intrebare: S-a realizat degradarea compușilor organici până la mineralizare totală? (Dr. Ioan Balint).

Răspuns: Nu, dar s-a realizat conversia poluantului la produși de degradare cu caracteristici de biodegradabilitate îmbunătățite evidențiate de creșterea raportului de biodegradabilitate CB05/CCOCr de la 0,18 (apă reziduală) la 0,28 (apă tratată) (Dr. Ines Nițoi).

3. Intrebare: Cum corelează analiza XRD eficiența catalitică a probelor, dependentă de microstructura suprafeței, cu modificările structurale din volumul acestora și ce informații suplimentare pot aduce analiza factorilor: dimensiunea de cristalit și tensiunea pe direcții cristalografice? (Dr. Luminița Patron).

Răspuns: Factorii D (dimensiunea de cristalit) și S (tensiunea de rețea) obținuți din analiza profilelor XRD, sunt considerați o bună măsură a evaluării stării de ordine/dezordine din rețeaua oricărui compus cristalin cu felurite defecte. Cu cât sunt prezente mai puține defecte, teoretic ordinea din rețea crește, deci crește și valoarea D simultan cu scăderea microtensiunilor S. În același timp, defectele punctuale existente în

oricare structură reală cristalină au posibilitatea de a migra în rețea. Procesul difuziei este însă condiționat de o serie de factori ca: metoda de preparare, tratamentul termic, natura și proprietățile fizico-chimice intrinseci ale dopantului și matricii gazdă, etc.

În aceste condiții parcursul liber mediu al unora dintre defectele prezente și/sau induse, poate fi suficient de mare încât câteva dintre ele să ajungă la suprafața cristalitelor. Ca urmare, local, în rețea, poate să apară o mai mare ordine structurală, caz în care valorile D cresc iar S scade. Deci indirect, din analiza acestor valori se pot obține unele aprecieri calitative asupra defectelor prezente și pe suprafață, pe baza cărora se pot face estimări privind proprietățile catalitice (Dr. Nicolae Drăgan).

4. Întrebare: Ce este mai bine de folosit: suspensie sau film de catalizator? S-au realizat și experimente cu filme? (Dr. Victor Fruth).

Răspuns: Avantajul filmului este că elimină operația de separare catalizator; avantajul suspensiei este că suprafața specifică a catalizatorului expusă la iradiere este mai mare decât la film și prin urmare randamentul de degradare poluant crește (Dr. Ines Nițoi).

S-au realizat și experimente cu filme, în cazul catalizatorului de TiO_2 dopat cu Fe, 4 concentrații, depuse pe substrat de sticlă, deși acestea nu au făcut obiectul contractului. Ca și în cazul pulberilor, Fe utilizat ca dopant în concentrația cea mai mică a dat cele mai bune rezultate (Dr. Maria Crișan).

5. Întrebare: Cine influențează creșterea eficienței catalizatorului pentru o anumită concentrație: capacitatea de adsorbție sau factorul cinetic respectiv? (dr. Vlad Popa).

Răspuns: Procesul de adsorbție, având în vedere că soluția de poluant împreună cu catalizatorul sunt lăsate sub agitare, la întuneric aproximativ 30 minute pentru a se realiza echilibrul de adsorbție (Dr. Petruța Oancea).

În încheiere, Dr. Vlad Popa, directorul Institutului de Chimie Fizică, a apreciat rezultatele obținute. Este foarte interesant cum a fost demonstrat că factorii microstructurali interni care sugerează starea de ordine/dezordine locală în interiorul structurii cristaline determină proprietățile fotocatalitice, influențate de numărul și repartiția defectelor aflate pe suprafață. Modificarea condițiilor locale și mobilitatea defectelor de rețea fac ca acestea să migreze diferit, astfel încât variația factorilor: dimensiune de cristalit și tensiunea de rețea, permite indirect evaluarea defectelor de suprafață și implicit a proprietăților fotocatalitice.

2.3. Diseminarea rezultatelor etapei

1. Articole publicate

1.1	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 42 (2016) 3088-3095 (IF = 2,758 (2015))
1.2	Ines Nițoi, Petruța Oancea, Lucian Constantin, Mălina Răileanu, Maria Crișan, Ionuț Cristea, Cristiana Cosma „Relationship between structure of some nitroaromatic pollutants and their degradation kinetic parameters in UV-VIS/TiO ₂ system” Journal of Environmental Protection and Ecology 17, 1 (2016), 315-322. (IF = 0,734 (2015))
1.3	Ines Nitoi, Petruta Oancea, Lucian Alexandru Constantin, Maria Crisan, Dorel, Crisan, Ionut Cristea, Mirela Alina Constantin Photocatalytic degradation of TNT from water in UV-VIS/Fe-TiO ₂ system INCD ECOIND – INTERNATIONAL SYMPOSIUM – SIMI 2016 “THE ENVIRONMENT AND INDUSTRY”, PROCEEDINGS BOOK, 2016, – pg 285-291

2. Cerere de brevet nr. A/00693/03.10.2016 - *Procedeu de epurare avansată a apelor reziduale impurificate cu 2,4,6-trinitrotoluen*, Nițoi Ines, Cosma Cristiana, Dinu Laurențiu Răzvan, Crișan Maria, Oancea Petruța, Ianculescu Adelina Carmen, Constantin Lucian Alexandru, Cristea Nicolae Ionuț

2. Conferințe interne și internaționale

3.1	Petruța Oancea, Ines Nițoi, Maria Crișan, Lucian Constantin, Ionuț Cristea, Mihai Ștefănescu „Photocatalytic degradation of nitroaromatic pollutants and their kinetic parameters in UV-VIS/TiO ₂ system” 3 rd International Congress water, waste and energy management, EWWM, Rome, Italy, 18 th -20 th July 2016.
3.2	Ines Nițoi, Petruța Oancea, Lucian Constantin, Maria Crișan, Ionuț Cristea, Laurențiu Dinu

	„Fe-TiO₂ assisted photocatalytic degradation of TNT in aqueous media under UV-VIS irradiation” 3rd International Congress Water, Waste and Energy Management, EWWM, Rome, Italy, 18th-20th July 2016.
3.3	Petruța Oancea, Ines Nițoi, Maria Crișan, Lucian Constantin, Ionuț Cristea, Mihai Ștefanescu “Study on the photocatalytic degradation of nitrotoluene from water using heavy metal doped titania” 9th International Conference on Interfaces against Pollution (IAP), Lleida, Spain, 4th-7th September, 2016.
3.4	Adina Răducan, Mihaela Puiu, Petruța Oancea, Claudiu Colbea, Andrei Velea “Efficiency of the bicarbonate activated peroxide system in the mild oxidation of phenolic dyes in aqueous and micellar solutions” 9th International Conference on Interfaces against Pollution (IAP), Lleida, Spain, 4th-7th September, 2016.
3.5	Maria Crișan, Diana Mardare, Ines Nițoi, Cristian Adomniței, Petruța Oancea, Nicolae Drăgan, Adelina Ianculescu, Dorel Crișan, Margarita Gabrovska, Ligia Todan “Iron doped TiO₂ films and nanopowders and their photoactivity in nitrobenzene removal from water”. 16th International Conference of Physical Chemistry, ROMPHYSICHEM 16, September 21-23, 2016, Galați, Romania
3.6	Dorel Crișan, Nicolae Drăgan, Maria Crișan, Adelina Ianculescu, Ines Nițoi, Petruța Oancea, Ligia Todan, Margarita Gabrovska, Cristina Stan “Sol-gel doped TiO₂ nanopowders with photocatalytic activity – The influence of dopants on titania structure” 16th International Conference of Physical Chemistry, ROMPHYSICHEM 16, September 21-23, 2016, Galați, Romania
3.7	Ines Nițoi, Petruța Oancea, Lucian Constantin, Maria Crișan, Dorel Crișan, Ionuț Cristea, Mirela Alina Constantin “Photocatalytic degradation of TNT from water in UV-VIS/Fe-TiO₂ system” 19th International Symposium “The Environment and Industry”, București, 13th-14th October, 2016.

3. CONCLUZII

Analiza rezultatelor obținute în cadrul etapei a evidențiat următoarele concluzii:

- Rezultatele originale ale proiectului au fost valorificate prin depunerea cererii de brevet de invenție nr. A/00693 din 03.10.2016, cu titlul „Procedeu de epurare avansată a apelor reziduale impurificate cu 2,4,6-trinitrotoluen”;
- Workshopul organizat, la care au participat peste 30 de cercetători din domeniul sintezei de materiale oxidice și aplicării catalizei în diferite sectoare de activitate a permis schimbul de informații între specialiști cu preocupări conexe, care vor sta la baza fundamentării de noi propuneri de proiecte în programele naționale și internaționale de cercetare. În acest sens, menționăm interesul manifestat pentru evaluarea capacității fotocatalitice a unor catalizatori pe bază de SiO_2 și posibilitatea aplicării acestora în tratarea apelor, tematică de mare interes la nivelul comunității științifice internaționale;
- Metodologia aplicată pentru evaluarea capacității fotocatalitice a diferiților catalizatori testați, care are la bază analiza critică a rezultatelor experimentale privind eficiența degradării poluantului cât și parametrii cinetici corespunzători, corelată cu caracteristicile de cristalinitate ale catalizatorilor au permis explicarea diferențelor de fotoactivitate înregistrate pentru semiconductorul de TiO_2 dopat cu concentrații variabile de metale grele de natură diferită;
- Tehnologia de epurare propusă, bazată pe degradarea avansată a TNT din ape reziduale în prezența catalizatorului de TiO_2 dopat cu 0.5% Fe, utilizând ca sursă de iradiere lumina solară, asigură reducerea concentrației de poluant toxic de la zeci de mg/L până la nivelul limitei de evacuare în ape de suprafață (0,01mg/L), în condițiile unor consumuri scăzute energetice și de reactivi (reutilizarea catalizatorului în două cicluri succesive de fotocataliză cu aport de 10% catalizator proaspăt/ciclu);
- Rezultatele proiectului diseminate prin publicarea de articole în reviste cotate ISI și participarea cu comunicări la manifestări științifice au prezentat interes pentru comunitatea științifică internațională, fapt evidențiat de înregistrarea până în prezent, a unui număr de 49 de citări, în baze internaționale de date (vezi raportul final).

Nr .crt	Numele si prenumele	Date contact (email /telefon)	Semnatura
1	CRISAN MARIA	marcrisan@icf.ro	Crisan
2	ORANCEA PETRUTA	petrutaoancea@yahoo.com	Orancea
3	SPATARU NICOLAE	nsparatu@icf.ro	Spataru
4	TOADER ALEXANDRA	alexandra.toader2005@yahoo.com	A Toader
5	ATKINSON IRINA	irineetkin@yahoo.com	Atkinson
6	BALINT IOAN	ibalint@icf.ro	Balint
7	Vlad Tudor Popa	vtpopa@icf.ro	V Popa
8	Zaharescu Maria	mzaharescu@icf.ro	M Zaharescu
9	IANCULESCU ADELINA	a_ianculescu@yahoo.com	Ianculescu
10	VICTOR FRUTH	vfruth@gust.com	Victor
11	PANDELE CUSU JEANINA	jeaninamandrea@yahoo.com	Pandele
12	Stan Cristina	cristinasbun07@gmail.com	Stan
13	PREDOANA LUMINITA	lpredoana@icf.ro	Predoana
14	MOCIOIU OANA CĂTĂLINA	omocioiu@icf.ro	Mocioiu
15	LETE CECILIA	cecia_lete@yahoo.com	Letete
16	RUSU ADRIANA	adyrusu2001@yahoo.com	Rusu
17	TODAN LIGIA	l.todan@yahoo.co.uk	Todan
18	TANASE GEORGETA		Tanase
19	Secoleanu Greta	gretamihail@yahoo.com	Secoleanu
20	HARINCESCU GABRIELA	gabrielu-harincescu@yahoo.com	Harincescu
21	DRĂGAN NICOLAE		Drăgan
22	PITRON LUMINITA	luminita-pitron@yahoo.com	Pitron
23	MÎNDRU IOANA	imandru@yahoo.com	Mîndru

24	GINGASU DANA	d_gingas@yahoo.com	Dnp
25	CIOBANU MADALINA	madisonu@icf.ro	Madison
26	PETCU GABRIELA	gabriel-petcu@yahoo.com	gab
27	CULITA DANIELA	dana.culita@yahoo.co.uk	As
28	BRATAN VERONICA	vbratan@icf.ro	VB
29	CHELU MARIANA	michelu@icf.ro	Michelu
30	SPATARU TANTA	tspataru@icf.ro	Tnt
31	Anghe/ Elena Madra	manghela@icf.ro	Anghe
32	Petrescu Simona	simon_pet@yahoo.com	Pet
33	Constantinescu Mariella	mariella_const@yahoo.ca	le fous
34	SOMACESCU SIMONA	ssimona@icf.ro	fu
35	NEGOESCU DANIELA	danielan@icf.ro	Abh
36	CONSTANTIN LUCIAN	lucian.constantin@icedecid.ro	L
37	CRISAN SOREL	derisan@icf.ro	Dst
38	MIHAIU MARIA-SUSANA	smihaiu@icf.ro	Rece
39	NITOI INES	ines.nitoi@icedecid.ro	ntes