

DEZVOLTAREA ȘI OPTIMIZAREA UNUI SISTEM INOVATIV FOTO-FENTON-PEROXON PENTRU DEGRADAREA MICROPOLUANȚILOR DIN APĂ

Sinteza raportului de cercetare PNII-RU-TE-2014-4-0405 Nr. 274/01.10.2015, Etapa 2017

Director de proiect Dr. ing. Marius Sebastian Secula

Obiectivele principale ale prezentului proiect de cercetare au constat în dezvoltarea și optimizarea unei noi tehnici avansate destinată degradării/separării unor micropoluanti în soluție apoasă. S-au avut în vedere trei direcții de cercetare: (i) conceperea și realizarea unui sistem foto-Fenton-peroxon continuu, în care H_2O_2 și O_3 sunt generate in-situ; (ii) obținerea de noi compozite cărbune activ(AC)-oxizi de Fe (TiO_2 dopat cu Fe, și, respectiv, oxizi de Fe și Mn impregnați pe AC) având proprietăți Fenton optime în ceea ce privește regenerarea in-situ a adsorbanților; (iii) obținerea unor noi aerogeluri acoperite cu nano-oxizi Fenton.

Planul de lucru al proiectului de cercetare, structurat în șase obiective, a fost realizat în trei etape, i.e. 2015, 2016 și 2017. În continuare se prezintă o sinteză a raportului de cercetare 2015-2017.

În cadrul studiilor publicate de Organizația Mondială a Sănătății (WHO), Programul Națiunilor Unite pentru Mediul Înconjurător (UNEP) (2013) [1], Esteban et al. (2014) [2], You et al. (2015) [3], Teitelbaum et al. (2014) [4] avertizează asupra efectelor toxice ale compușilor de tip *endocrine disruptors* (ED). Compușii de tip ED au fost identificați în apele de suprafață în concentrații de ordinul ng/L, remarcându-se în ultimii ani amplificarea efectelor nocive ale acestor compuși asupra mediului înconjurător și sănătății umane. În acest context, în următorii ani ar putea fi implementate noi reglementări [5] cu privire la compușii de tip ED și efectele combinate ale substanțelor chimice.

Implicând generarea in-situ de oxidanți puternici, cum ar fi radicalii hidroxil ($HO^\bullet$), tehnologiile de oxidare avansată (AOT) reprezintă o clasă importantă de tehnologii de tratare a apei pentru degradarea unui domeniu larg de poluanți organici greu biodegradabili (din apă, aer și sol), avantajele lor principale constând în mineralizarea completă a acestora [6,7]. Astfel, sunt evitate transferurile interfazice ale poluanților precum și problemele generate de transport, depozitare și tratare [8].

Unul dintre cei mai puternici agenți de oxidare, $HO^\bullet$, poate fi obținut din H_2O_2 prin diferite căi, cu randamente diferite, în funcție de natura catalizatorului (sau a tipule de proces de oxidare avansată). Fig. 1 exemplifică trei dintre cele mai eficiente AOTs: Fenton, UV/ H_2O_2 și peroxon [9].

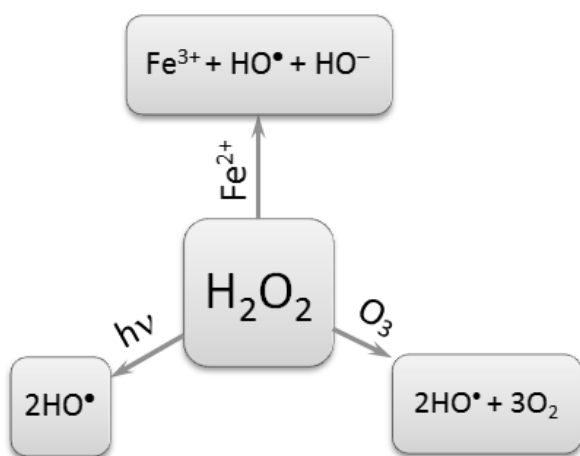


Fig. 1 Obținerea $HO^\bullet$ din H_2O_2 [9]

În ciclul Fenton, constanta de viteză a reacției de oxidare a Fe^{2+} este superioară celei de reducere a Fe^{3+} , iradierea UV/Vis/UV-Vis intensifică reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} și conduce la creșterea vitezei de generare a $HO^\bullet$. De asemenea, lumina UV joacă un rol important, fotoliza directă a moleculei de H_2O_2 generând doi radicali $HO^\bullet$, fotoliza $Fe(OH)^{2+}$ și formarea $HO^\bullet$, și fotoliza contaminanților organici. Când este utilizată o lampă UV-V, în soluție este generat O_3 . Integrarea acestor caracteristici în cadrul unui singur sistem rezultă într-un proces de oxidare intensificat.

Tabel 1 prezintă caracteristicile principale ale micropoluantilor model considerați în cadrul studiilor efectuate în cadrul prezentului proiect de cercetare. Prin selectarea acestor molecule s-a avut în vedere includerea în studii a unor clase diferite de micropoluanti organici.

Tabel 1. Caracteristicile compușilor organici model

Poluant	Masa molară (g/mol)	Punct de fierbere (°C)	Punct de topire (°C)	Densitate (g/mL)	Solubilitate în apă (g/L)	pKa
Ibuprofen, sare de sodiu	228,26	319,6	75-77	1.029 la 25°C	100 la 25°C	4,91
Carbamazepină	236,27	411	190,2	1.296 la - 115°C	0,0177 la 25°C	13,94
Isoniazidă	137,14	329,79	171,4	1,2 la 25°C	140 la 25°C	1,82
Ketoprofen	254,28	431,3	94	0,27 la 25°C	0,051 la 22°C	4,45
Paraclorofenol	128,56	220	40-45	1,306 la 25°C	27 la 20°C	9,37
Dimetil ftalat	278,34	340	35	1,0459 la 20°C	4,2 la 25°C	-
Dietil ftalat	222,24	295	40,5	1,12 la 25°C	1,1 la 25°C	-
Cafeină	194,19	178	236,2	1,23 la 18°C	21,6 la 25°C	14
Bisfenol A	228,28	360,5	153	1,195 la 25°C	0,12 la 25°C	9,5
Diclofenac	318.129	412 °C	280-281	0.55-0.7 la 25°C	50 la 25°C	4

Fig. 2 prezintă formulele chimice structurale ale compușilor considerați în cadrul studiilor efectuate.

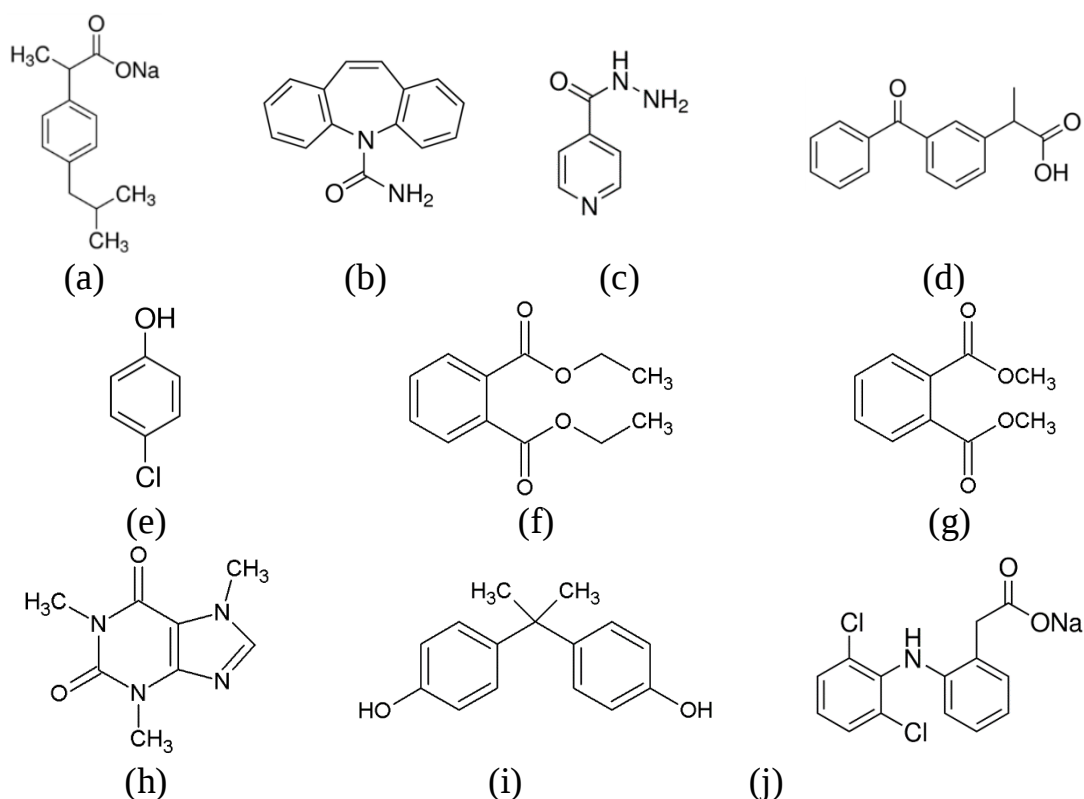
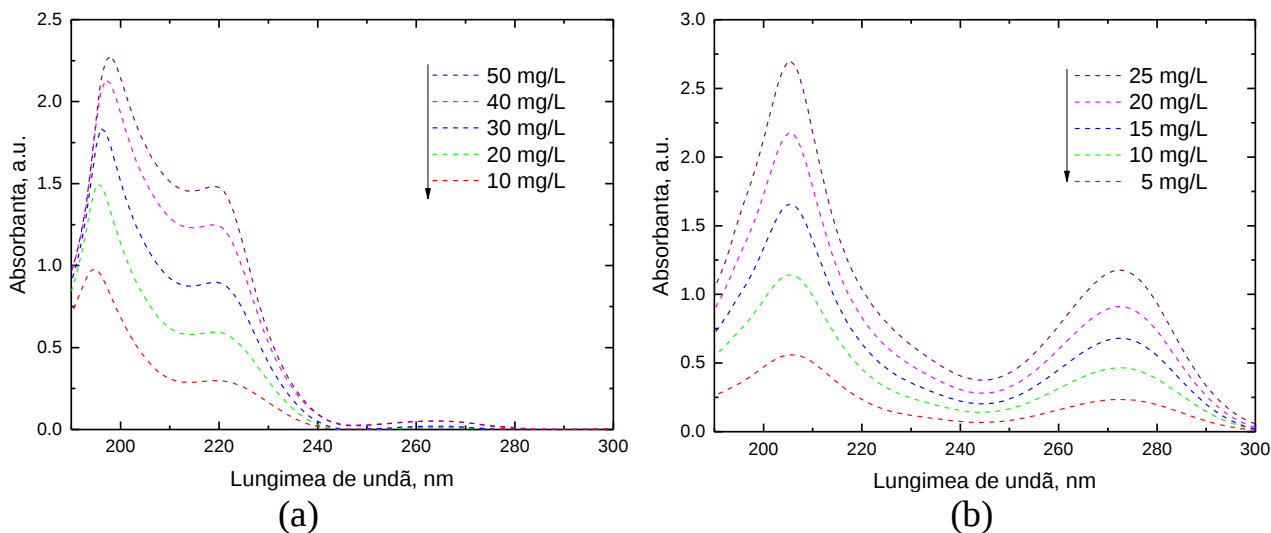


Fig. 2. Formulele chimice structurale ale compușilor organici studiați: (a) Ibuprofen, sare de sodiu; (b) Carbamazepină; (c) Isoniazidă; (d) Ketoprofen; (e) para-Clorofenol; (f) Dimetil ftalat; (g) Dietil ftalat; (h) Cafeină; (i) Bisfenol; (j) Diclofenac sodic.

S-au determinat spectrele UV pentru compușii testați, fiind identificate lungimile de undă de absorbantă maximă, după cum este exemplificat în Fig. 3 pentru compușii organici Ibuprofen (sare de sodiu), Cafeină, para-Clorofenol și Isoniazidă.



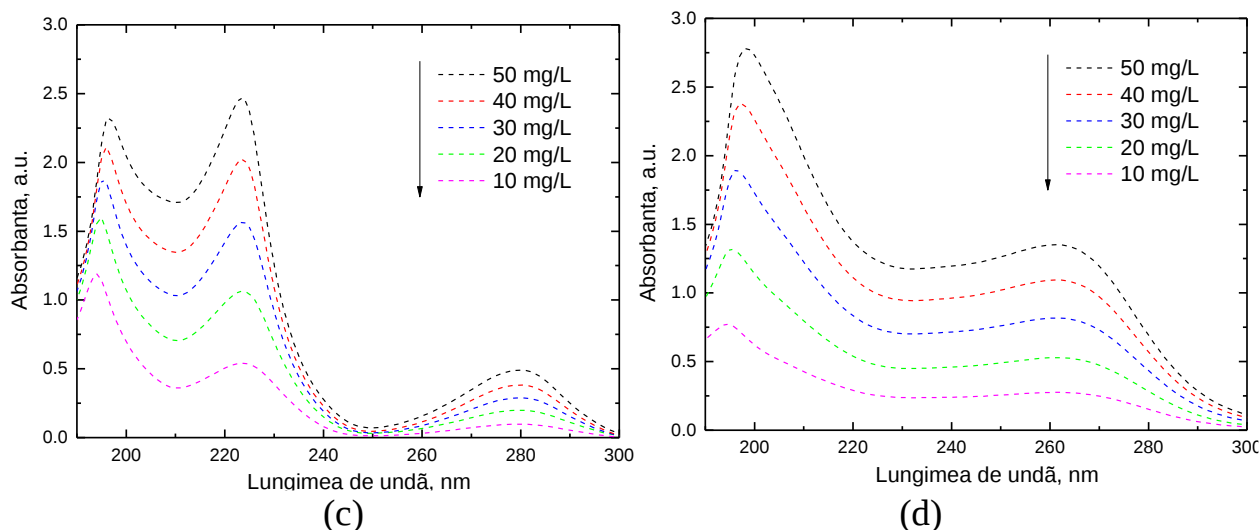


Fig. 3 Spectrele UV ale (a) Ibuprofen, sare de sodiu; (b) Cafeină; (c) para-Chlorofenol; (d) Isoniazidă.

Obiectiv 1. Sinteza și caracterizarea compozitelor de cărbune activ cu fier imobilizat

În vederea preparării unor compozite prin impregnare umedă au fost selectate câteva materiale de cărbune activ (PICA și Aquasorb Jacobi, Vierzon, Franța) cu diferite proprietăți texturale și chimice. Caracteristicile suprafeței matricelor de cărbune activ, descrise în Tabel 2, au fost determinate pe baza izotermelor de adsorbție-desorbție cu N_2 (Fig. 4), înregistrate cu ajutorul unui analizor Micromeritics ASAP 2020.

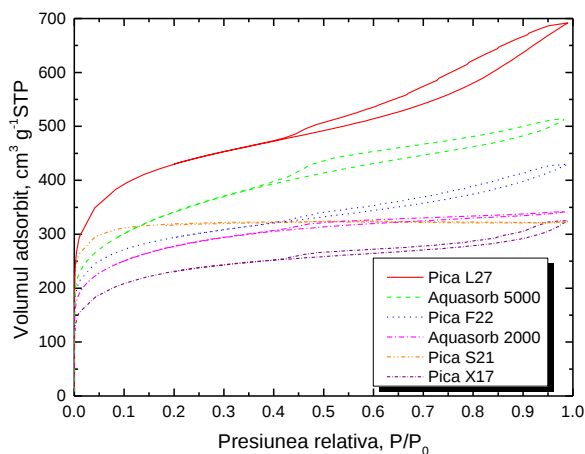


Fig. 4 Izoterme de adsorbție-desorbție cu N_2 la 77 K

Izotermele de adsorbție-desorbție cu azot ale celor șase materiale arată faptul că matricele selectate prezintă mezopori (histerezis) cu excepția S21 care prezintă structură microporoasă, după cum rezultă și din valorile S_{micro} și S_{ext} . Dimensiunea medie a porilor variază de la 0,87, în cazul S21, până la 1,85 nm, în cazul L27; suprafața specifică externă variază de la 43 (S21) la 444 m^2/g (L27), iar volumul specific microporos variază de la 0,33 (X17) la 0,57 cm^3/g (L27).

Aceste rezultate au fost confirmate prin determinarea distribuției dimensiunii porilor (Fig. 4) cu ajutorul metodei DFT. Cele șase materiale prezintă distribuții bimodale ale porilor, localizate la 0,8 și 1,2 nm. Intensitatea primului pic este superioară intensității celui de-al doilea pentru cinci dintre cele șase materiale, L27 făcând excepție.

Tabel 2 Proprietățile texturale ale matricelor de cărbune activ

Material adsorbant	W_o (cm ³ g ⁻¹)	L_o (Å)	S_{ext} (m ² g ⁻¹)	S_{micro} (m ² g ⁻¹)	S_{total} (m ² g ⁻¹)
Pica L27	0,57	18,5	444	616	1060
Aquasorb AS5000	0,44	15,4	257	571	828
Pica F22	0,40	12,7	256	630	886
Aquasorb AS2000	0,36	13,5	75	533	608
Pica S21	0,40	8,7	43	920	963
Pica X17	0,33	14,3	157	462	619

Abrevieri: W_o – volumul specific microporos, L_o – dimensiunea medie a porilor, S_{ext} – suprafața specifică exterioară (metoda α_S), S_{micro} – suprafața specifică a microporilor, S_{total} – suprafața specifică totală.

Valoarea pH_{pzc} a cărbunilor activi variază de la 3,0 (L27) la 9,3 (AS2000). În funcție de acest parametru, materialele suport considerate pot fi clasificate drept acide (L27); neutre (F22 și S21) și, respectiv, bazice (X17, AS2000 și AS5000).

S-au preparat compozite de cărbune activ cu Fe imobilizat (Fe-GAC) prin metoda impregnării umede. Metoda impregnării umede directe a fost aplicată și în vederea obținerii unor compozite de Ti, Fe și Mn pe suport de cărbune activ folosind o baie de apă termostată cu mișcare orbitală (GFL 1092). Principalele materiale compozite preparate până în stadiul actual al proiectului sunt enumerate în Tabel 3.

Tabel 3 Compozite de cărbune activ

Nr. crt.	Compozit	Matrice suport	Precursori	Metodă preparare	Tratare termică
1	Fe-GAC	L27, X17, S21, F22	FeSO ₄ x 7H ₂ O, FeCl ₃ , Fe(NO ₃) ₃ x 9H ₂ O	Impregnare umedă directă	328-973 K, atmosferă de Ar
2	Fe-Mn-L27	L27	KMnO ₄ , FeSO ₄ x 7H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ x 9H ₂ O	Impregnare Mn, substituție cu Fe	673-973, atmosferă de Ar
3	TiO ₂ -L27	L27	TiO ₂ anatase	Impregnare umedă	-
4	TiO ₂ -Fe-L27	L27	TiO ₂ anatase, FeSO ₄ x 7H ₂ O	Impregnare umedă	673, atmosferă de Ar
5	TiO ₂ -Fe-Mn-L27	L27	TiO ₂ anatase, FeSO ₄ x 7H ₂ O, Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Impregnare umedă	673, atmosferă de Ar
6	M-GAC	L27, X17, S21	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Coprecipitare	328K

Compozitele de Fe și Mn au fost preparate prin impregnarea în prealabil de oxizi de Mn pe suprafața matricei de cărbune activ, urmată de substituția parțială a Mn de pe suprafață prin contactarea cu soluție de precursor de Fe. Filtratul a fost uscat la temperatura camerei, uscarea completă fiind realizată la etuvă [10].

A fost considerată, de asemenea, metoda coprecipitării în mediu alcalin în vederea obținerii de compozite magnetice pe baza matricelor suport de cărbune activ (M-GAC). În acest sens, cărbune netratat precum și cărbune oxidat cu HNO₃ concentrat au fost contactate cu soluții de Fe²⁺ și Fe³⁺, amestecurile fiind supuse ultrasonării și agitării intense. Prin ajustarea pH-ului peste 11 s-au obținut compozite de Fe₃O₄ [11].

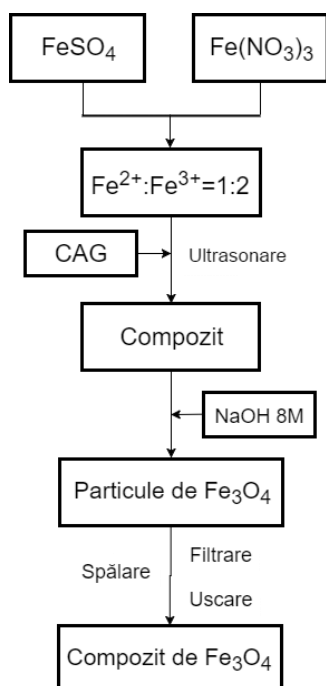


Fig. 5 Diagrama de obținere a compozitelor magnetice prin metoda coprecipitării

Fig. 5 prezintă schemă privind sinteza compozitelor pe bază de cărbune activ prin coprecipitare de ioni Fe(II)/Fe(III).

Metoda impregnării umede a fost aplicată și cazul preparării de cărbune activ impregnat cu $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ și, respectiv, cu un nou compozit de $\text{TiO}_2\text{-Fe-Mn}$. Folosind drept precursori TiO_2 anatase și nitrați de Fe și Mn, s-au preparat compozite de $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ și, respectiv, $\text{TiO}_2\text{-Fe-Mn}$. Compozitele astfel obținute au fost utilizate mai departe la impregnarea de cărbune activ pentru prepararea de $\text{TiO}_2\text{-Fe-L27}$ și $\text{TiO}_2\text{-Fe-Mn-L27}$. Pentru evidențierea performanțelor catalizatorilor de tip Fenton cu TiO_2 au fost preparate, de asemenea, compozite ($\text{TiO}_2\text{-L27}$) pe bază de cărbune activ și TiO_2 [12].

În cadrul testelor experimentale privind fotodegradarea de micropoluanți model a fost studiată, de asemenea, o serie de noi catalizatori, cu performanță ridicată în procesele fotocatalitice, nanocompozite pe bază de argile anionice, precum: Fe-ZnAl, Fe-ZnFeAl, Fe-ZnCr, Mn-ZnFeAl, Ti-ZnFeAl, Fe-Mn-ZnFeAl.

S-au efectuat studii termogravimetrice comparative pe cărbune activ neimpregnat și pe compozitele cu Fe imobilizat. Ulterior au fost investigate efectele temperaturii de uscare (328 și 423 K), precum și cele ale tratării termice a compozitelor la 523, 623 și, respectiv, 723 K. În Fig. 6 sunt exemplificate curbele termogravimetrice obținute pentru matricea S21 și compozit 1w%Fe-S21.

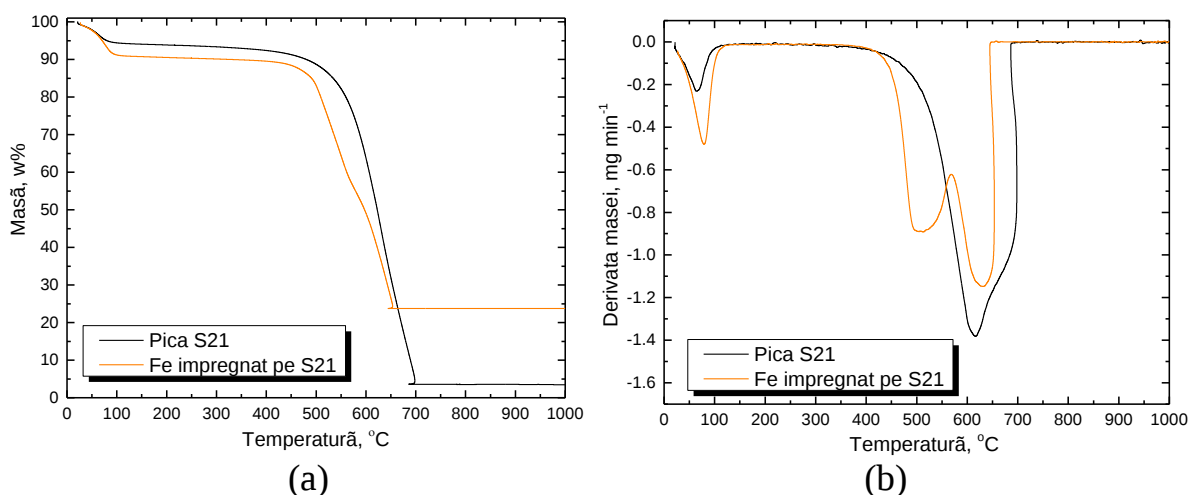


Fig. 6 Curbe termogravimetrice (a) și curbe termogravimetrice derivate.

În prima treaptă de descompunere este eliminată apa remanentă din structura poroasă a matricei de cărbune. În cea de-a doua treaptă de descompunere se constată un comportament diferit, destructurarea din același interval de temperatură fiind mai

lentă în cazul materialului compozit. Compararea masei finale a reziduului pentru cele două materiale pune în evidență prezența oxizilor de Fe în compozit.

În Fig. 7 sunt exemplificate imagini SEM ale suprafeței particulelor de cărbune activ S21 și L27, înainte și după impregnare cu Fe.

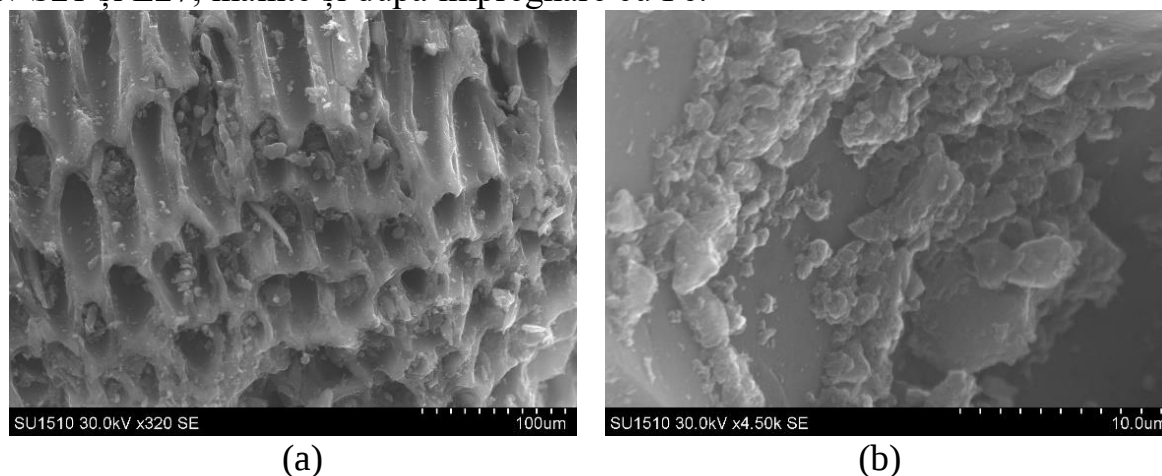


Fig. 7 Imagini SEM ale: (a) L27; (b) 1%Fe-L27, precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$

Imaginile SEM ale matricelor de cărbune activ evidențiază schimbările de morfologie ca urmare a impregnării cu soluții apoase ale precursorilor de Fe, fiind afectată porozitatea matricei.

În vederea determinării capacității de adsorbție și a timpului necesar stabilirii echilibrului procesului de adsorbție s-au efectuat o serie de studii privind cinetica adsorbției unor compuși precum Ibuprofen, Isoniazidă, para-Clorofenol (4-CP) și Cafeină, caracterizate prin constante de aciditate (pK_a) diferite (Tabel 1), pe matrice de cărbune activ de pH_{pzc} diferit (L27, S21, F22, X17).

S-au stabilit influențele diferitor condiții de sinteză asupra proprietăților compozitelor Fenton. În acest sens au fost evaluate performanțele acestora în raport cu activitatea catalitică și capacitatea de adsorbție.

În Fig. 8 sunt exemplificate testele cinetice obținute în cazul procesului de adsorbție a moleculei de para-clorofenol pe suportul Pica F22, având suprafață cu caracter neutru, la diferite valori ale concentrației inițiale de solut.

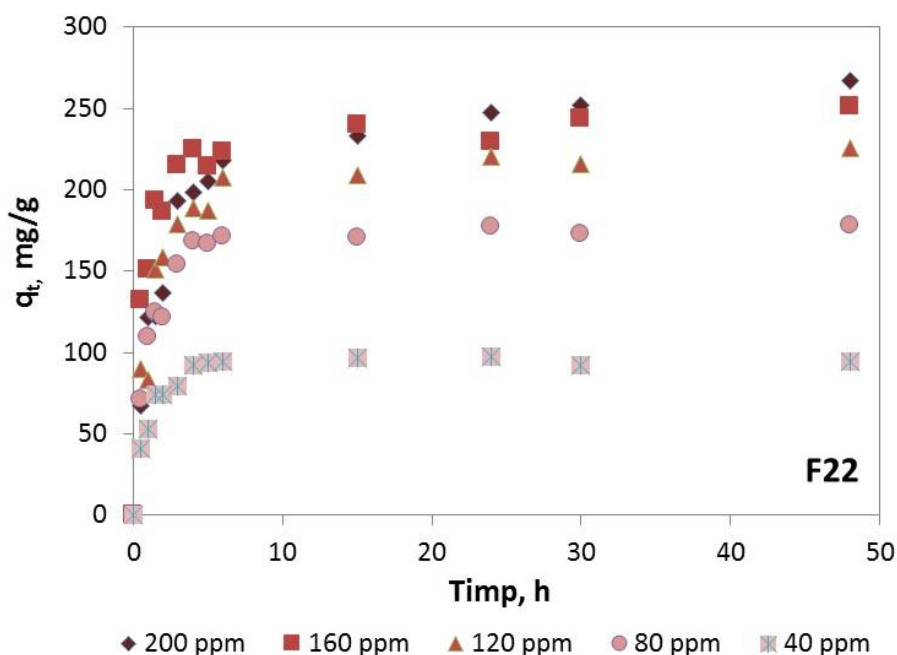


Fig. 8 Evoluția capacității de adsorbție pe suportul F22.

Aceste rezultate arată faptul că masa de poluant adsorbită crește rapid în primele 6 ore de contact, iar echilibrul procesului de adsorbție în raport cu molecula de para-clorofenol este atins după aproximativ 15 h (Fig. 8). Peste această valoare, procesul de adsorbție devine lent, cantitatea reținută crescând cu valori cuprinse între 3 și 16%.

Capacitatea de adsorbție pentru materialele cu caracteristici neutre ale suprafeței a crescut în ordinea $S21 > F22$, direct proporțional cu dimensiunea medie a porilor, de la 8,7 la 24,7 Å. Eficiența ridicată a procesului de adsorbție în acest caz se datorează în mod direct caracteristicilor texturale ale adsorbantilor. În cazul CA cu suprafață acidă, L27, și bazică, X17, capacitatea de sorbție scade semnificativ, independent de dimensiunea porilor, ceea ce sugerează faptul că la reținerea *p*-CP, caracteristicile chimice ale suprafeței materialului adsorbant reprezintă factorul determinant pentru capacitatea de adsorbție.

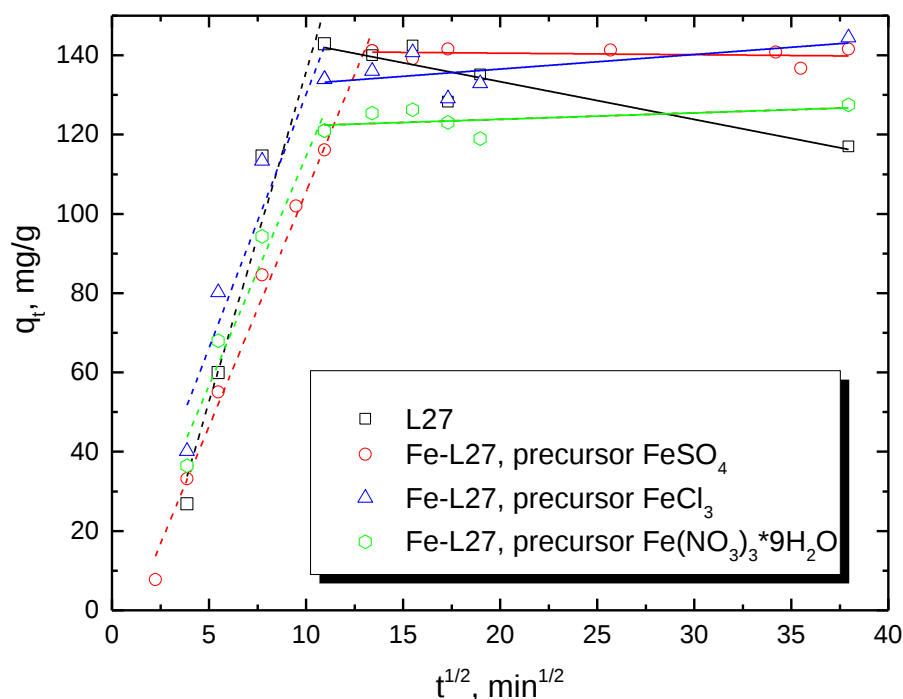


Fig. 9 Modelul Weber aplicat la adsorbția 4-CP pe L27 și compozite Fe-L27 (diferiți precursori)

S-au determinat parametrii izotermelor de adsorbție Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich–Peterson, Dubinin–Radushkevich, Radke–Prausnitz; parametrii modelelor cinetice Lagergren, Ho și Weber (Fig. 9); precum și parametrii termodinamici în vederea stabilirii mecanismelor de adsorbție pentru sistemele alcătuite din Ibuprofen, Isoniazidă, 4-CP și Cafeină și, respectiv, matrice de cărbune activ (L27, S21, F22 și X17).

De asemenea, s-au efectuat teste privind cinetica adsorbției pe o serie de materiale compozite cu Fe imobilizat, constatându-se menținerea capacității de adsorbție a acestora.

În Fig. 10 sunt prezentate regresii liniare corespunzătoare modelării izotermelor de adsorbție a 4-CP pe cărbune activ X17 (model Langmuir), L27 (model Freundlich), și S21 (model Dubinin-Radushkevich), precum și regresii liniare ale modelului cinetic Ho corespunzătoare adsorbției Cafeinei pe diferite tipuri de cărbune activ neimpregnat.

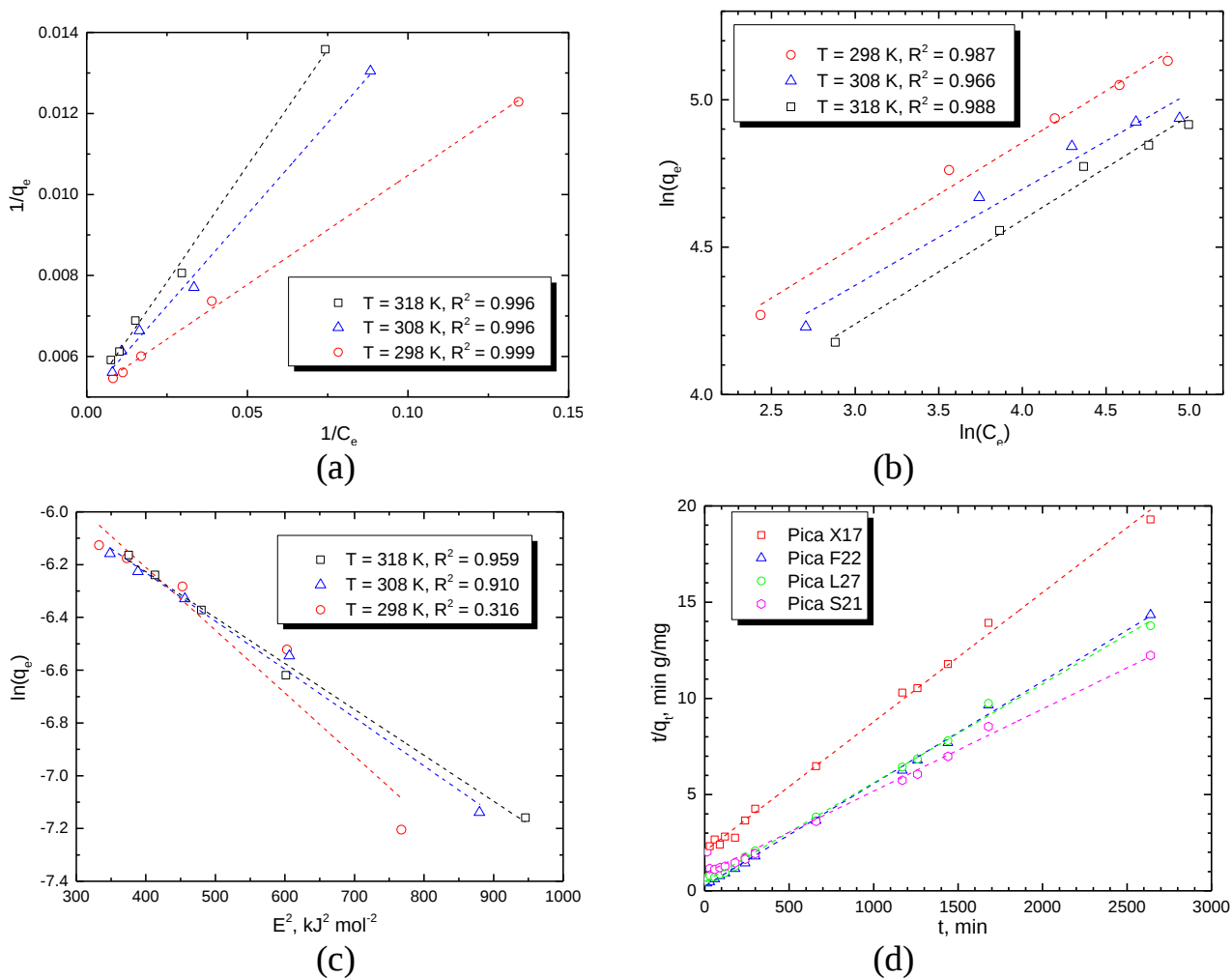


Fig. 10 Izoterme de adsorbție corespunzătoare adsorbției 4-CP pe (a) X17 (model Langmuir); (b) L27 (model Freundlich); (c) S21 model (Dubinin Radushkevich); (d) cinetica procesului de adsorbție a cafeinei pe diferite tipuri de cărbune activ – modelul cinetic Ho

În Fig. 11 sunt reprezentate valorile capacităților de adsorbție (q_e , mg g^{-1}), în funcție de concentrațiile la echilibru (C_e , mg L^{-1}) corespunzătoare izotermelor celor mai adecvate fiecărui tip de material, la sorbția *p*-CP pe CA la 298 K.

Valoarea inițială a pH-ului soluției, conform Gao ș.a. [13], reprezintă unul din cei mai importanți factori care influențează procesele de adsorbție, afectând atât gradul de disociere al poluantului, cât și proprietățile suprafeței adsorbantului, în special de punctul de sarcină zero (pH_{PZC}). Suprafața adsorbantului este încărcată pozitiv la $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ și încărcată negativ la $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$. De asemenea adsorbatul se găsește în formă protonată la $\text{pH} < \text{pK}_a$ și în formă disociată (deprotonată) la $\text{pH} > \text{pK}_a$.

Rezultatele obținute privind procesul de adsorbție al 4-CP pe materialele adsorbante considerate au fost publicate într-o revistă ISI [14].

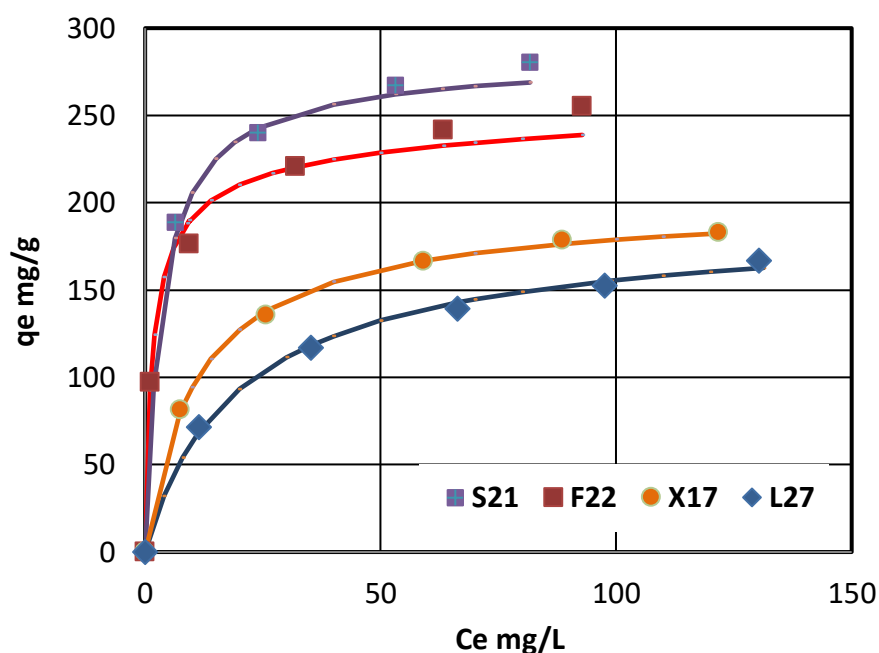


Fig. 11 Izotermele de echilibru la adsorbția p-CP pe S21, F22. conform modelului Sips, X17 conform Langmuir, și L27 conform Redlich Peterson, la 298 K

Cunoscând faptul că valorile pH_{pzc} ale materialelor carbonice sunt cuprins între 3 și 9, iar constanta de disociere a p-CP este 9,37, adsorbția p-CP pe materiale carbonice a fost studiată la valori ale pH-ului într-un interval ce include aceste valori (2 – 12) la concentrații inițiale ale soluției de p-CP de 200 mg L⁻¹, pentru a determina pH-ul optim al procesului de adsorbție (Fig. 12).

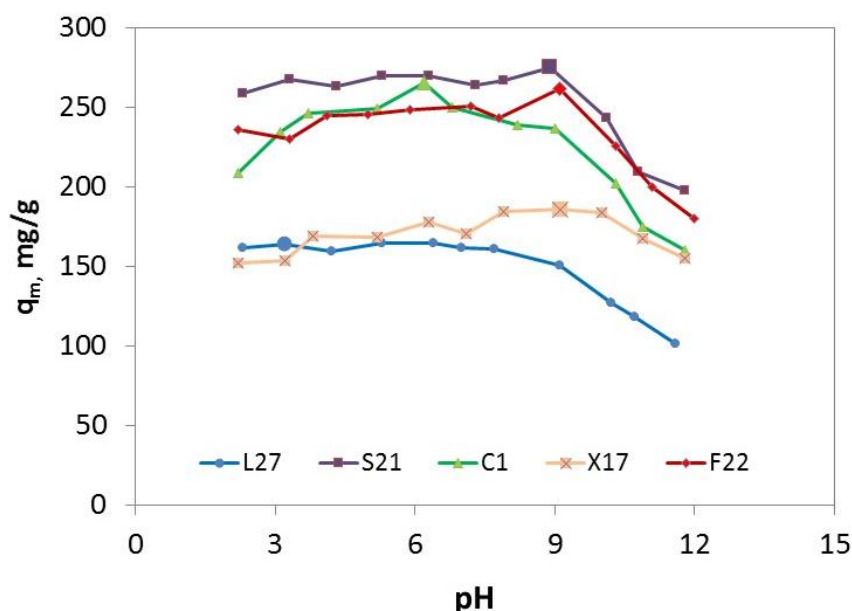


Fig. 12 Influența pH-ului asupra adsorbției p-CP pe diferiți GAC

Para-clorofenolul este un acid slab ($pK_a = 9.37$), ceea ce înseamnă că acesta disociază când $pH > pK_a$, formând anioni fenolați. Prin urmare cantitatea de solut

reținut scade semnificativ la valori mari ale pH-ului datorită solubilității ridicate a fenolului disociat (la $\text{pH} > \text{pKa}$) și creșterii repulsiilor electrostatice între forma disociată a adsorbatului și suprafața cărbunelui [15].

În cazul compozitelor Fe-AC obținute prin impregnare umedă directă au fost studiate efectele concentrației în ioni de Fe a soluției de impregnare, ale tipului de precursor, ale numărului de impregnări (Fig. 13), precum și cele ale temperaturii de tratare postimpregnare (Fig. 14). Evidențiază faptul că reimpregnarea succesivă a matricei suport de L27 nu afectează semnificativ cinetica de adsorbție, în schimb ameliorează ușor cinetica fotodegradării moleculei de Ibuprofen. În Fig. 14 se prezintă modelarea cinetică de ordinul pseudo-II pentru procesul de adsorbție a Ibuprofenului din soluție apoasă pe compozit Fe-L27 la diferite valori ale temperaturii de tratare postimpregnare. Se observă creșterea constantei de viteză a procesului de adsorbție la valori superioare ale temperaturii de tratare a compozitelor Fe-L27 în atmosferă de Argon.

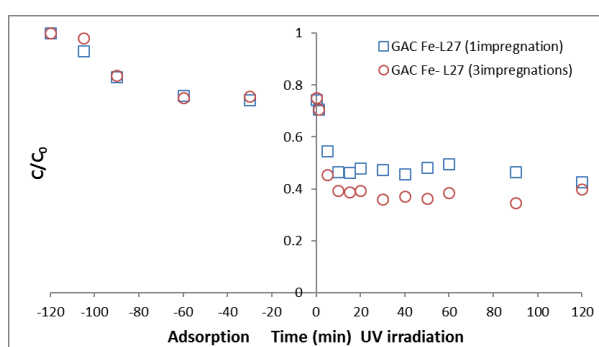


Fig. 13 Influența numărului de impregnări asupra performanțelor Fe-L27 privind fotodegradarea Ibuprofenului folosind 0.4 g/L, în absența H_2O_2

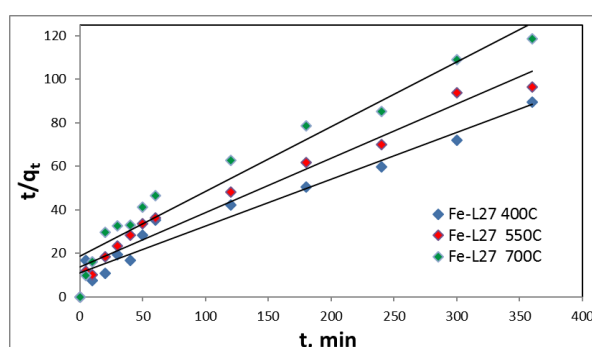


Fig. 14 Modelul cinetic de ordinul pseudo-II pentru adsorbția unei soluții de 100mg/L Ibuprofen pe compozit Fe-L27 tratat termic la 400°C, 550°C și, respectiv, 700°C în atmosferă de Argon

Compozitele preparate și/sau testate au fost caracterizate prin analiză termogravimetrică în atmosferă de aer și, respectiv, argon (TG/DTG), spectroscopie în domeniul infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS), spectroscopie cu raze X (XRD), microscopie electronică prin transmisie (TEM), microscopie electronica de baleiaj cuplata cu spectroscopie dispersivă cu raze x (SEM-EDX), spectroscopie RAMAN, spectroscopie UV-VIS solid, analiză BET, izoterme de adsorbție-desorbție cu N_2 la 77K. Conținutul total de fier din compozitele Fenton preparate precum și pierderea de Fe în soluțiile tratate au fost determinate prin metoda spectrofotometrică cu fenantrolină.

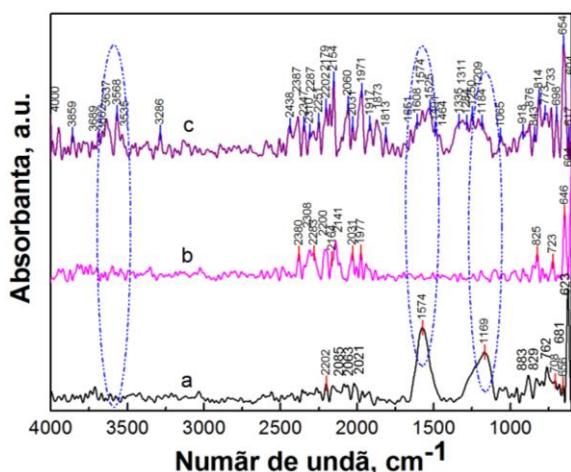


Fig. 15 Spectre FTIR pentru L27 (a), M-L27 (b) și M-L27/HNO₃ (c).

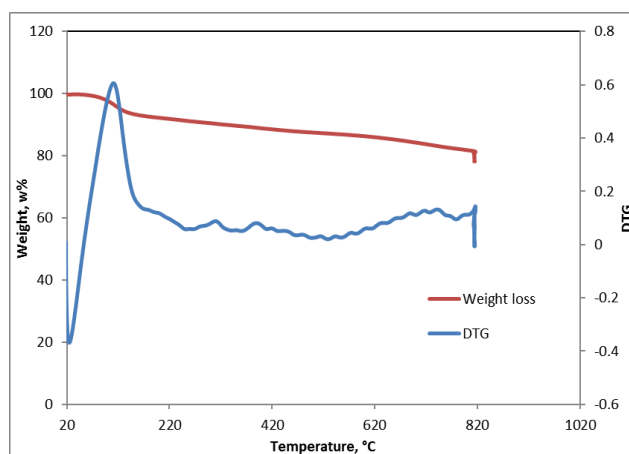


Fig. 16 Analizele TG și DTG în atmosferă de Argon pentru compozitul Fe-Mn-L27

Spectrele FTIR prezentate în Fig. 15 evidențiază că picurile corespunzătoare vibrațiilor de întindere ale C=O și grupelor fenolice, 1169 și, respectiv, 1590 cm⁻¹, dispar din cadrul spectrului corespunzător compozitului M-L27 susținând astfel concluzia că Fe impregnat este legat de aceste grupe funcționale. În cazul materialului M-L27 preoxidat cu HNO₃ se remarcă apariția unui număr însemnat de picuri noi corespunzătoare grupelor amino. S-a observat, de asemenea, faptul că degazeificarea M-L27/HNO₃ conduce la o creștere semnificativă a pierderii de masă, preoxidarea cu HNO₃ având drept rezultat creșterea hidrofilității compozitelor magnetice. Această concluzie este susținută de picurile apărute la 3568 și 3662 cm⁻¹.

Din analiza TG-DTG condusă în atmosferă de Argon prezentată în Fig. 16 se desprinde concluzia că, în comparație cu matricea suport, materialul compozit Fe-Mn-L27 dobândește un caracter ușor hidrofil, înregistrându-se 7wt% pierdere de masă până la 110 °C, 6wt% între 162-570 °C și 5wt% între 570-800 °C.

Pentru nanocompozitul TiO₂-Fe-Mn utilizat la impregnarea matricei suport L27 sunt exemplificate în Fig. 17 și Fig. 18 imaginea TEM și analiza EDX în care este evidențiată prezența elementelor Ti, Fe și Mn.

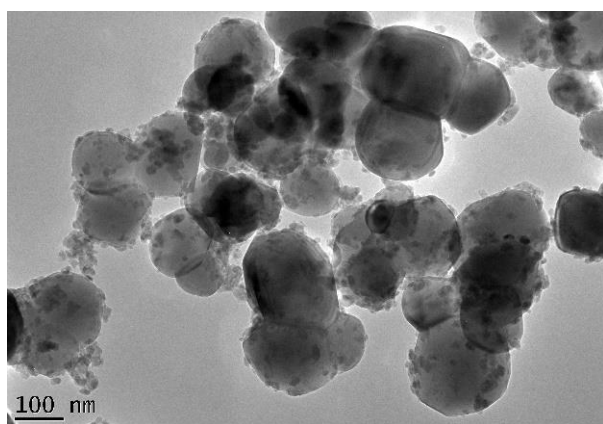


Fig. 17 Imagine TEM a nanocompozitului TiO₂-Fe-Mn

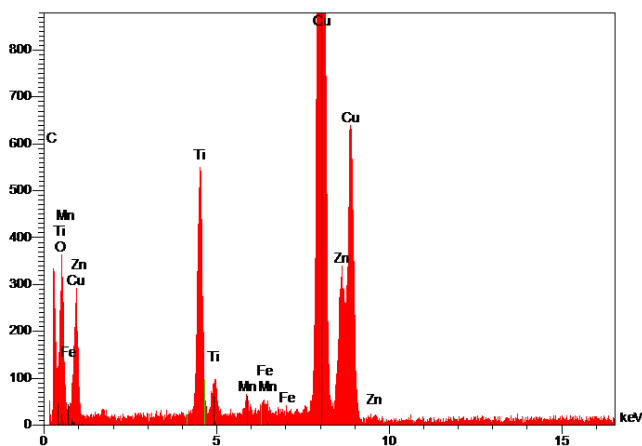


Fig. 18 Analiza EDX a nanocompozitului TiO₂-Fe-Mn

Cantitatea totală de fier din compozitele obținute a fost determinată prin metoda spectrofotometrică cu fenantrolină, în *Fig. 19* fiind exemplificate rezultatele obținute în cazul compozitelor magnetice M-GAC. Dintre compozitele magnetice analizate, M-L27 prezintă cel mai ridicat conținut total de fier (4,41%). S-a determinat un conținut de fier total mai mare la compozitele magnetice M-GAC decât la cele preoxidate cu HNO_3 (M-GAC/ HNO_3). Dintre matricile de cărbune activ studiate, matricea suport X17 prezintă cele mai defavorabile proprietăți în privința imobilizării de Fe_3O_4 , prezentând cea mai scăzută masă de Fe total.

Cu ajutorul izotermelor de adsorbție-desorbție cu N_2 înregistrate la 77K s-a determinat distribuția dimensiunii porilor pentru materialele studiate. După cum se observă în *Fig. 20* matricea S21 prezintă doar micropori, iar co-precipitarea Fe_3O_4 conduce la acoperirea suprafeței compozitului magnetic M-S21 determinând o scădere de peste 90% raportat la suprafața totală.

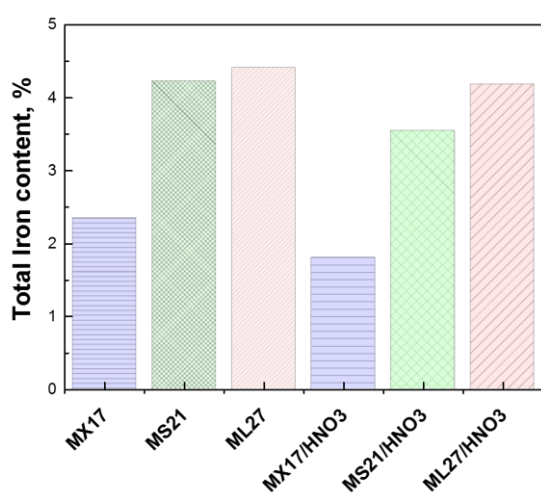


Fig. 19 Conținutul total de fier al compozitelor magnetice

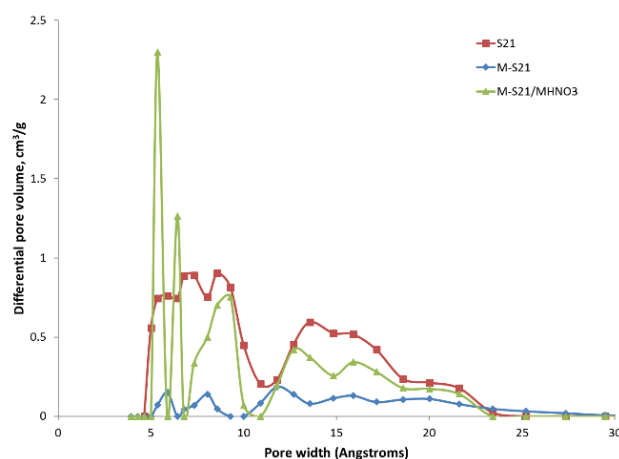


Fig. 20 Distribuția dimensiunii porilor pentru cărbunele activ S21, compozit magnetic S21 și, respectiv, compozit magnetic S21 pretratată cu HNO_3

Obiectiv 2. Selectarea celor mai adecvate compozite de cărbune activ cu Fe imobilizat pentru optimizarea sistemului de tratare

S-a avut în vedere testarea proprietăților adsorptive și evaluarea performanțelor catalitice în raport cu o serie de micropoluanti model. Dintre micropoluanti model considerați în cadrul acestei serii de teste se regăsesc molecule de Ibuprofen, Diclofenac și, respectiv, para-Clorofenol.

Proprietățile adsorptive ale compozitelor de cărbune activ au fost studiate comparativ cu cele ale matricelor suport, L27, X17 S21 și F22. În *Fig. 21* este prezentată modelarea grafică a difuziunii intra-particulă în cazul procesului de adsorbție a para-Clorofenolului pe matricea L27. Mecanismul de adsorbție a 4-CP pe L27 este descris de trei etape distincte, adsorbția 4-CP în mezopori, urmată de adsorbția în micropori până la stabilirea unui cvasi-platou, în fapt a treia etapă a difuziei intra-particulă, mai evidentă în cazul concentrațiilor relativ scăzute de solut. Pentru același

solut este prezentată în Fig. 22 dependența capacității de adsorbție specifică de valoarea pH_{PZC} corespunzătoare matricei suport. Valoarea pH_{PZC} a matricei de cărbune activ prezintă o importanță critică în privința selectării adecvate a sorbentului. În cazul moleculei de 4-CP cea mai mare capacitate de adsorbție o prezintă matricele de AC având suprafață de pH neutru.

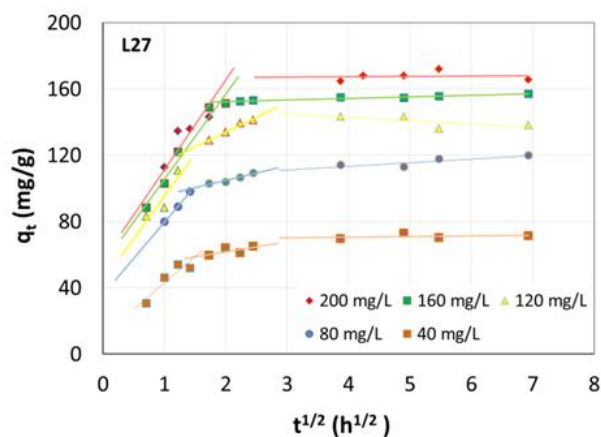


Fig. 21 Reprezentarea grafică a modelului Weber-Morris de difuzia intra-particulă pentru adsorbția 4-CP pe L27 GAC

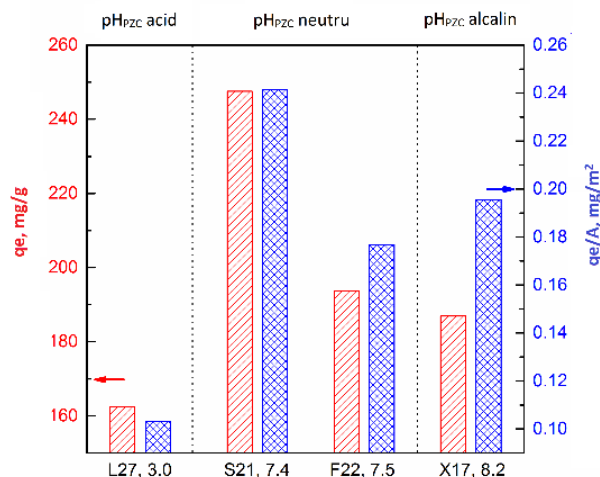


Fig. 22 Dependența capacității de adsorbție și a celei specifice de valoarea pH_{PZC}

Fig. 23 arată evoluția procesului de adsorbție a moleculei de Ibuprofen pe trei matrici suport de AC distincte: L27, X17, S21. Dintre cele trei materiale considerate, L27 prezintă proprietățile chimice și texturale cele mai adecvate pentru adsorbția moleculei de Ibuprofen, la pH apropiat de neutru capacitatea de adsorbție ajungând la 124,9 mg/L. În cazul compozitului Fe-L27 preparat prin impregnare umedă directă, raport L27:Fe de 5:1, capacitatea de adsorbție scade până la 94,3 mg/L.

În Fig. 24 este prezentată variația masei de Ibuprofen adsorbită la echilibru pe compozitul pe bază de Pica L27 impregnat cu fier, în funcție de pH-ul inițial al soluției.

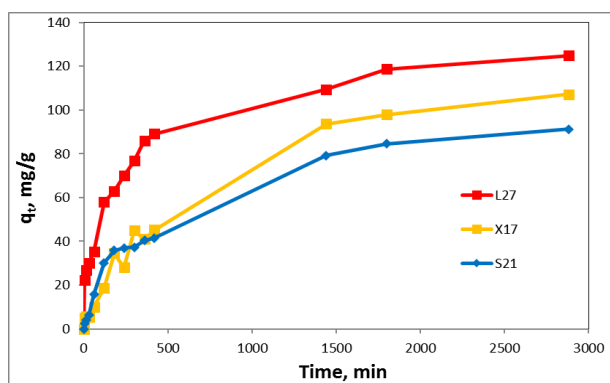


Fig. 23 Cinetica procesului de adsorbție a Ibuprofenului (100mg/L) pe L27, X17, S21, pH 7

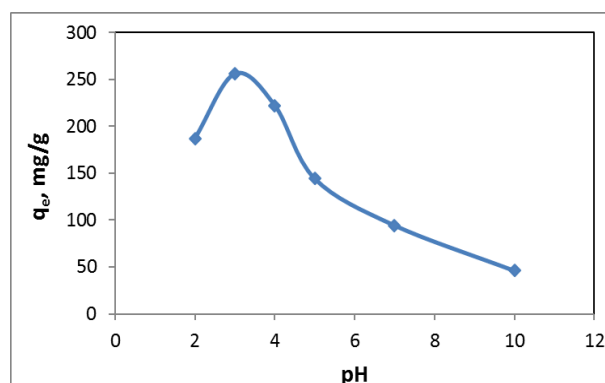


Fig. 24 Influența pH-ului asupra cantității de Ibuprofen adsorbită la echilibru pe compozitul Fe-L27 la 25°C

Totuși, se observă faptul că valorile capacității de adsorbție cresc pe măsură ce pH-ul se apropie de valoarea 3, valoare la care condițiile experimentale sunt cele mai favorabile.

Conținutul de fier total al compozitelor Fenton preparate pe bază de GAC L27 ajunge la 3 wt% în cazul Fe-L27, 4,5 wt% în cazul M-L27 și, respectiv, 6,7 wt% în cazul Fe-Mn-L27. Dintre aceste compozite, cele magnetice, M-L27, prezintă cel mai mare grad de uzură și cea mai mare pierdere de Fe.



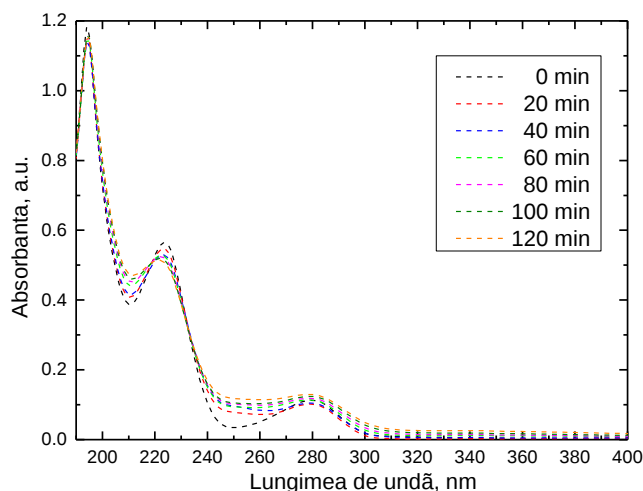
Fig. 25 Fotoreactor de laborator

În vederea determinării pierderii de Fe de pe compozitele cu Fe imobilizat s-au realizat studii de desorbție a ionilor de fier în soluție apoasă folosind metoda spectrofotometrică cu ortofenantrolină.

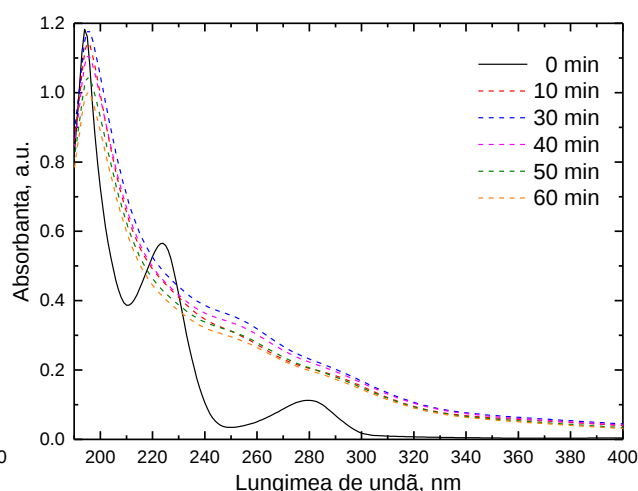
S-au efectuat, de asemenea, teste de fotoliză pe micropoluantii model. În acest scop au fost utilizate lămpi care emit în zone diferite ale spectrului UV-VIS. În cazul lămpilor cu emisie maximă la 254 nm (8 W) și, respectiv, 365 nm (18 W), gradul de degradare a compușilor considerați nu depășește 10% la o iradiere luminoasă de 2h.

A fost testată, de asemenea, o lampă UV de presiune medie (700W), care emite în domeniile UV Vacuum, UV și vizibil, cu efecte semnificative în ceea ce privește degradarea compușilor organici vizați. În Fig. 25 este prezentat fotoreactorul de laborator UV-Consulting Peschl utilizat pentru efectuarea testelor experimentale.

Fig. 26 prezintă spectrele UV obținute la tratarea unor soluții apoase de 4-CP prin procese de fotoliză (lampă 365 nm – 18W și lampă UVV-UV-VIS – 700 W), ozonare și proces foto-Fenton.



(a)



(b)

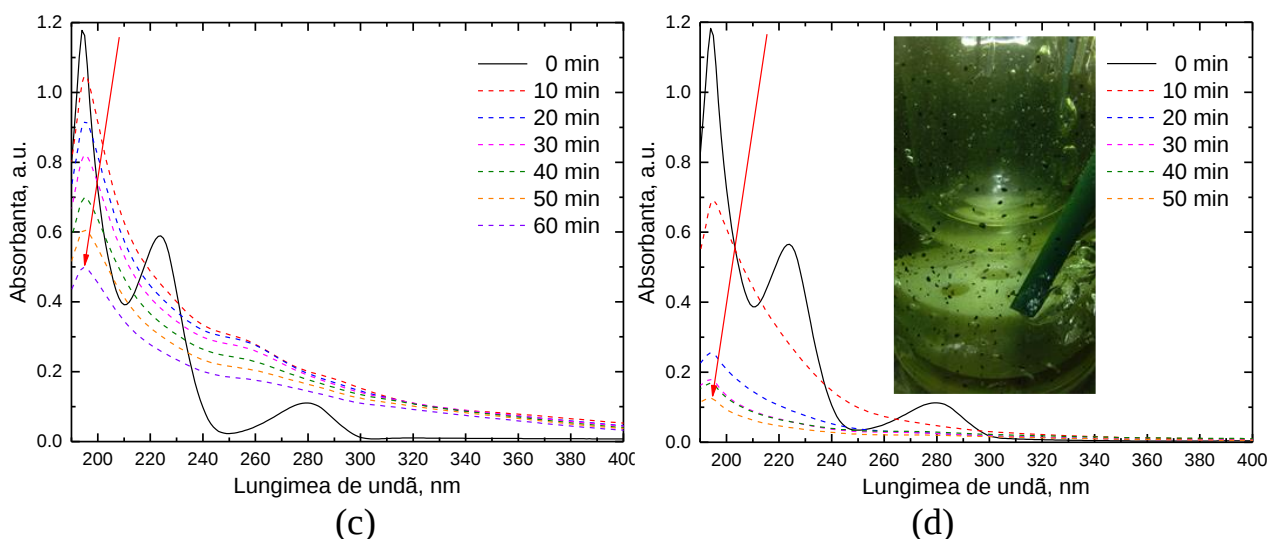


Fig. 26. Spectre UV obținute la tratarea unei soluții apoase de 100 mg/L 4-CP prin (a) fotoliză, lampă UV 365 nm (18W) (b) fotoliză, lampă UV-VIS 700W, (c) ozonare și, respectiv, (d) proces foto-Fenton eterogen (imagine compozite Fe-L27)

Procesul de fotoliză, condus cu o lampă care emite în zona 365 nm, determină o degradare a 4-CP de până la 7% în 2 h. În cazul fotolizei cu lampă UV-Vis (700W), spectrul UV se modifică încă din primul minut de iradiere, degradarea 4-CP depășind 20% după 60 min. Ozonarea unei soluții apoase de 4-CP de 100 mg/L determină un grad de epurare de peste 50% în 60 min. În cadrul proceselor foto-Fenton au fost testate compozite Fe-cărbune activ, fiind obținute randamente de degradare în raport cu 4-CP de peste 98% după 30 min.

Performanțele compozitelor de cărbune activ au fost evaluate, de asemenea, în procese de fotodegradare a unor micropoluanți model, în regim discontinuu. În acest scop s-au efectuat studii utilizând montajele experimentale descrise în raportul etapei precedente. În plus, în această etapă a fost alcătuit un montaj experimental nou prevăzut cu un fotoreactor UV Peschl care permite realizarea de studii în absența ozonului (lampă UV cu emisie >200 nm), precum și cu generarea in-situ de ozon (lampă UV cu emisie <180 nm, tub cuarț care permite trecerea radiației UV <180 nm).

Fig. 27 prezintă evoluția procesului de degradare a moleculei de Ibuprofen în prezența compozitului Fe-L27 GAC, cu sau fără adaos de H₂O₂, procesul de iradiere fiind pornit după stabilirea echilibrului de adsorbție. De asemenea, este evidențiată influența numărului de impregnări cu precursor de Fe a matricei suport L27 asupra procesului de fotodegradare. Se constată obținerea unui grad de degradare de peste 90% după 1 h de iradiere UV.

Evoluția spectrului UV în timpul procesului de fotodegradare Fenton în prezența de hidoxizi dublu lamelari Fe-ZnFeAl este exemplificată în *Fig. 28*. Etapa de adsorbție în absența radiației UV nu determină modificarea structurii electronice a moleculei. Prezența moleculei de Ibuprofen în soluție apoasă este caracterizată de trei picuri specifice, 195, 219 și 263 nm.

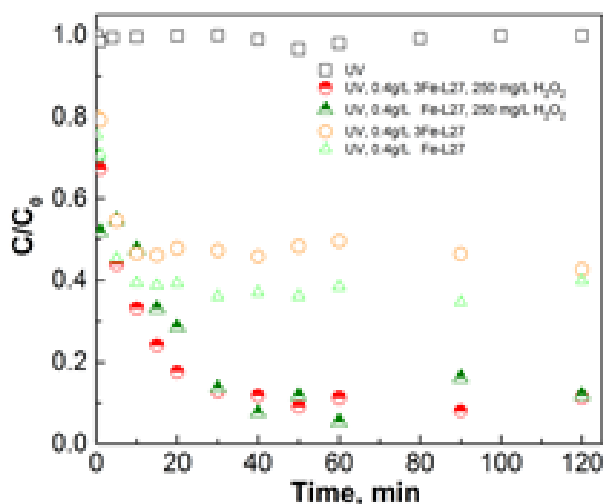


Fig. 27 Degradarea moleculei de Ibuprofen prin fotoliză, fotocataliză și, respectiv, cataliză foto-Fenton folosind Fe-L27 GAC.

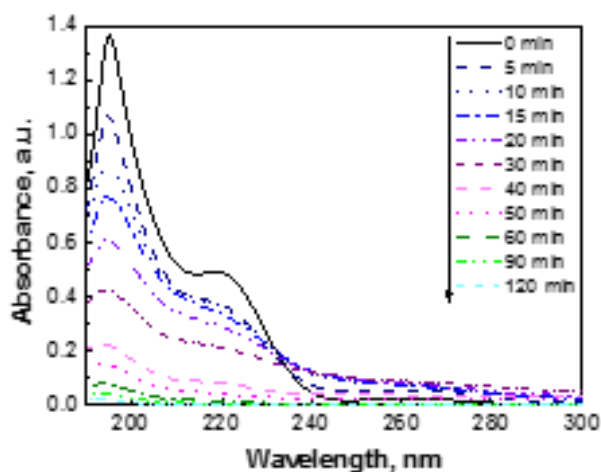


Fig. 28 Evoluția spectrului UV în timpul foto-degradării moleculei de Ibuprofen în prezența Fe(II)/ZnFeAl LDH

După cum se poate observa, primele două picuri ale spectrului scad puternic în prima oră de iradiere UV. Cu toate acestea, intensitatea picului de la lungimea de undă de 263 nm crește gradual în primele 30 min de iradiere cel mai probabil datorită formării de compuși intermediari de degradare, complet degradați după 2 h de iradiere. Fig. 29 prezintă comparativ valorile gradului de tratare în raport cu molecula de Ibuprofen obținute după 1h de iradiere UV în prezența compozitelor magnetice M-L27. Matricele suport preoxidate cu HNO_3 conduc la obținerea unor performanțe semnificativ inferioare, raportat la degradarea Ibuprofenului. M-GAC pe bază de L27 și X17 permit obținerea unor valori de aproximativ 80% pentru gradul de tratare, în timp ce compozitele pe bază de matrice S21 prezintă randamente relativ scăzute.

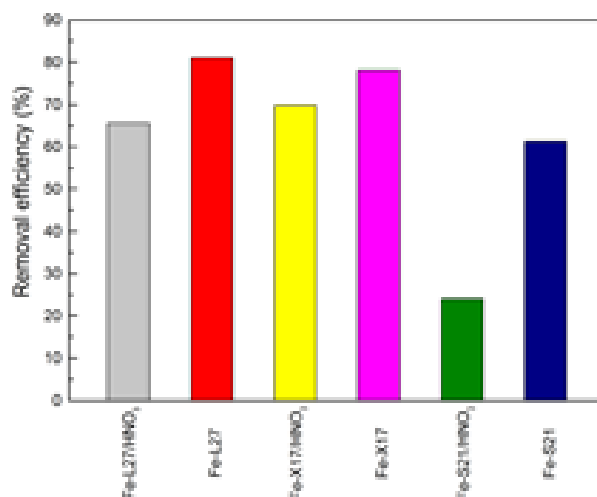


Fig. 29 Eficiența foto-degradării moleculei de Ibuprofen după 1h de iradiere UV în prezență de M-GAC (diferite matrici suport de cărbune activ), pH 7

Tabel 4 prezintă valorile constantei de viteză de ordinul pseudo-întâi obținute în absența catalizatorului și, respectiv, în prezență de Fe-L27, M-L27 sau M-L27/HNO₃. Compozitele de Fe obținute prin metoda impregnării directe au performanțe superioare celor preparate prin metoda co-precipitării.

Tabel 4 Valorile constantei de viteză de ordinul pseudo-I

Catalizator	-	Fe-L27	M-L27	M-L27/HNO ₃
$10^3 \cdot k_1$	0,02	4,45	3,88	2,75
R^2	0,86	0,870	0,997	0,991

Rezultatele obținute în vederea atingerii primelor două obiective au fost comunicate la 10 conferințe internaționale, au fost trimise la publicare în 4 jurnale ISI și o revistă cotate BDI.

Obiectiv 3. Studiul potențialelor efecte sinergistice ale proceselor considerate

În vederea identificării unor potențiale efecte sinergistice ale sistemului foto-Fenton-peroxon au fost efectuate studii cinetice privind viteza procesului de degradare a Ibuprofenului din soluții apoase prin: $h\nu$, O₃, H₂O₂, GAC, Fe-GAC, $h\nu$ /GAC, $h\nu$ /O₃, $h\nu$ /H₂O₂, $h\nu$ /Fe-GAC, O₃/GAC, O₃/Fe-GAC, H₂O₂/GAC, H₂O₂/Fe-GAC, H₂O₂/O₃, H₂O₂/O₃/GAC, H₂O₂/O₃/Fe-GAC. Fig. 27 și Tabel 4 exemplifică astfel de studii cinetice comparative. În Fig. 27 sunt comparate procesele de fotoliză, fotocataliză și, respectiv, cataliză foto-Fenton în prezența Fe-L27.

Un număr de studii cinetice comparative între procesele componente ale sistemului foto-Fenton-peroxon privind degradarea unor micropoluanti model au fost realizate pe o instalație de ozonare la scară pilot (Fig. 30) disponibilă în cadrul Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures d'Orléans, Franța în cadrul stagiului de cercetare prevăzut. Instalația pilot este compusă dintr-un reactor discontinuu termostatat prin criotermostatul (C) și agitat mecanic (M). Paleta de agitare

a fost proiectată pentru a favoriza transferul de masă dintre cele trei faze (catalizator solid, soluția de tratat, ozon) și pentru a limita măcinarea GAC. Ozonul produs din oxigen pur cu un generator de ozon de tip BMT 803N (O₃ G) este introdus printr-o duză poroasă situată la partea inferioară a reactorului (D). Concentrațiile de intrare și de ieșire din reactor sunt determinate cu analizorul de ozon BMT 964 (O₃ A).

Fig. 30 Schema instalației experimentale de ozonare

S-au stabilit metode de analiză a moleculelor de Ibuprofen și Diclofenac, atât pentru fiecare moleculă model în parte, cât și în sistem binar de micropoluanți, cu ajutorul metodei HPLC. În acest scop a fost utilizat un sistem HPLC Kontron 325 prevăzut cu o coloană Hypersil C18 (250 mm x 4.6 mm, Thermo Scientific), detector UV (Spectra Physics 200) și pompă Thermo Scientific – Dionex U3000.

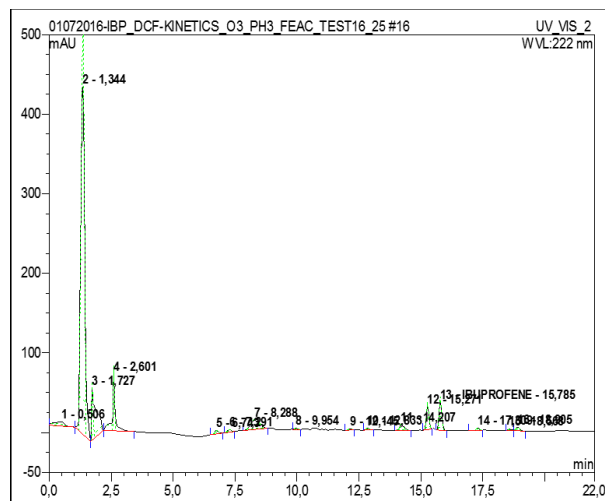
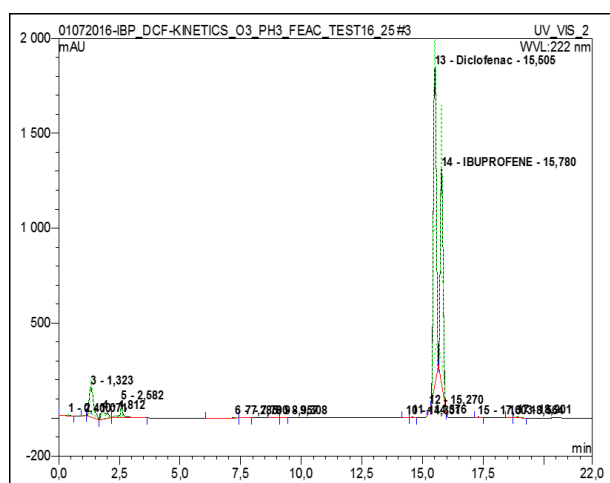


Fig. 31 Cromatograma soluției de Ibuprofen și Diclofenac înaintea procesului de ozonare.

Fig. 32 Cromatograma soluției de Ibuprofen și Diclofenac la finalul procesului de ozonare.

Fig. 33 și Fig. 34 evidențiază precizia metodei de analiză HPLC a compușilor model studiați în soluție de amestec.

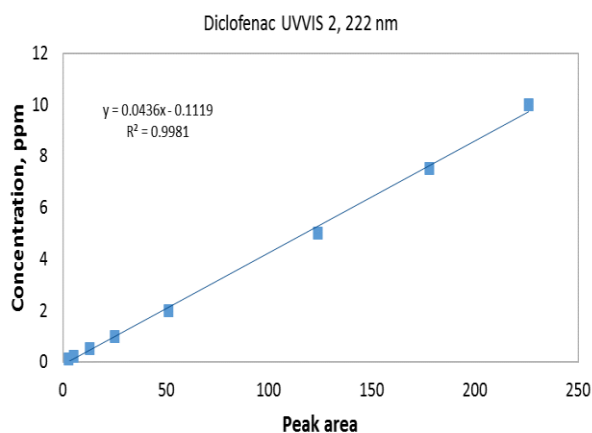


Fig. 33 Curbă de calibrare pentru determinarea moleculei de Diclofenac din soluție de Ibuprofen și Diclofenac prin metoda HPLC.

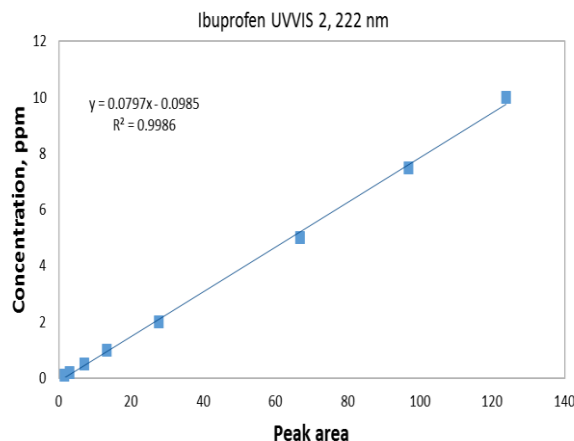


Fig. 34 Curbă de calibrare pentru determinarea moleculei de Ibuprofen din soluție de Ibuprofen și diclofenac prin metoda HPLC.

Studiul compușilor intermediari rezultați de la degradarea moleculelor de Ibuprofen și Diclofenac a fost realizat la Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures d'Orléans prin metoda HPLC (analizii au fost separați prin metoda gradient, faza mobilă: (A) 25 nM fosfat dihidrogenat de potasiu și (B) acetonitril, detector UV fixat la 220 nm) cuplat cu spectrometru de masa cu sursa de ionizare electrospray. Fig. 35 exemplifică spectrele de masă obținute pentru proba standard de Diclofenac (1 mg/L).

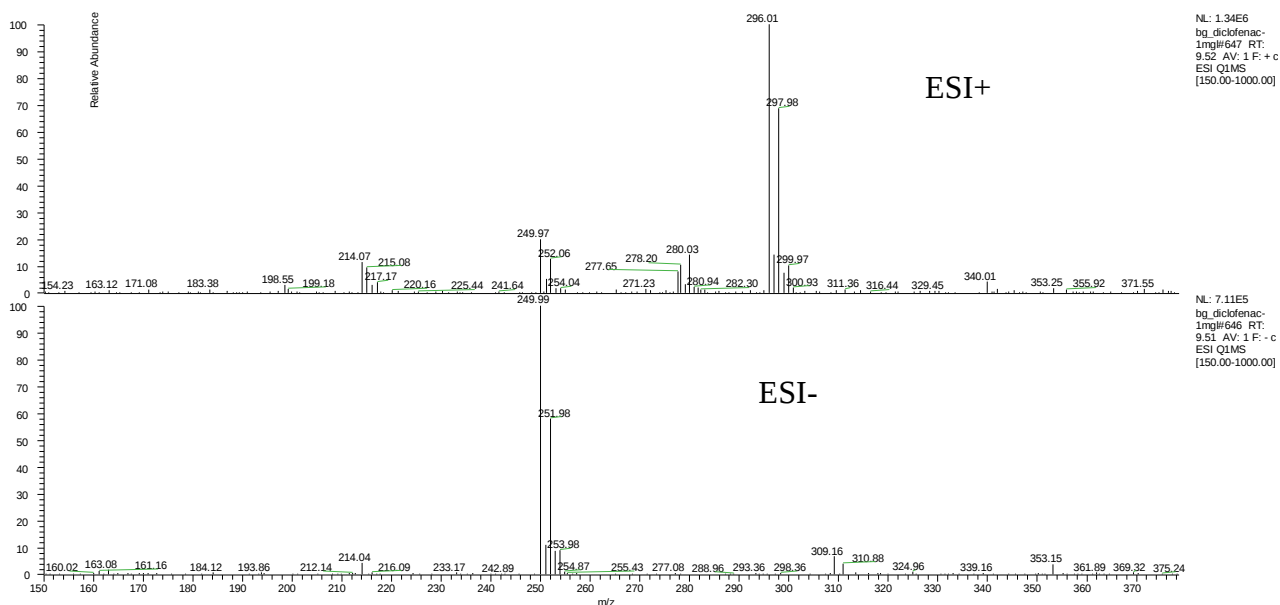


Fig. 35 Spectre de masa înregistrate pentru proba standard Diclofenac, 1 mg/L, la $Tr=9,52$ min

Rezultatele obținute în cazul degradării moleculei de Diclofenac arată faptul că, la începutul proceselor de fotodegradare conduse în condiții neoptimizate (concentrații scăzute de agent oxidant), are loc decarboxilarea și declorinarea acesteia, compusul intermediar principal fiind carbazol, un compus mai toxic decât cel inițial [16]. În cazul proceselor foto-Fenton peroxon s-a constatat degradarea completă a moleculei de Diclofenac, fără identificarea acestui produs intermediar.

Obiectiv 4. Sinteza, caracterizarea și testarea unor aerogeluri Fenton

S-au efectuat studii experimentale preliminare în vederea preparării de oxid de grafen (GO) printr-o metodă Hummers modificată, și pentru obținerea de particule aerogel carbon și, respectiv, silice acoperite cu grafen dopat cu TiO_2 (TG). În cadrul acestei etape s-au obținut noi criogeluri polimerice pe bază de oxid de grafen, procedeul de preparare pentru care s-a depus cerere de brevetare. Această metodă permite obținerea de criogeluri cu porozitate și stabilitate fizico-chimică ridicate.

Spectrul FTIR prezentat în Fig. 36 arată că vibrațiile specifice legăturilor $-C=C-$ nu mai sunt prezente datorită procesului de polimerizare, cele mai intense picuri fiind datorate vibrațiilor de întindere ale reticulantului (N,N'-metilen bis-acrilamidă), și ale legăturilor carbonil din lanțul 2-hidroxiethyl-metacrilatului. Imaginea SEM (Fig. 37) evidențiază configurația macroporoasă a suportului polimeric.

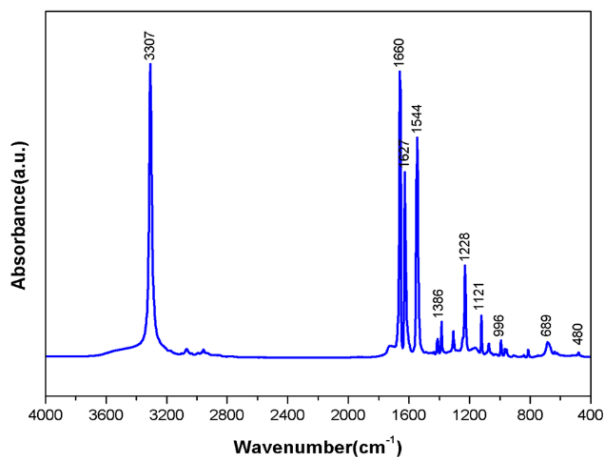


Fig. 36 Spectrul FT-IR al criogelului polimeric obținut.

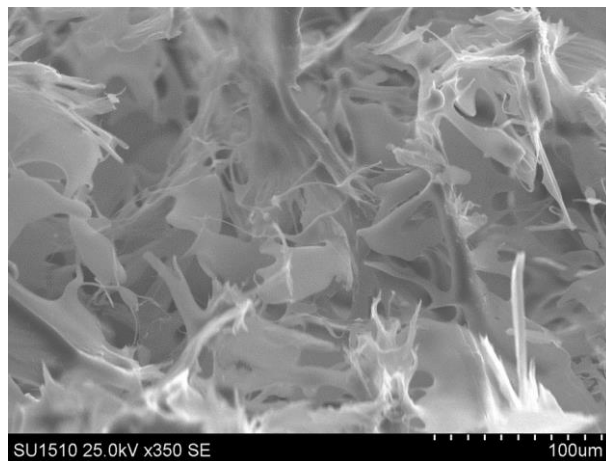


Fig. 37 Imagine SEM a criogelului preparat.

Procedeul de preparare a acestor criogeluri face subiectul unei cereri de brevet depuse la OSIM, fiind, de asemenea, prezentată la un salon de invenții.

Performanțele fotocatalitice ale criogelului pe bază de oxid de grafen au fost comparate cu cele ale unor criogeluri dopate cu Fe și, respectiv, Zn. Procesele de degradare conduse în prezența criogelurilor respectă modelul cinetic de ordinul întâi, după cum este prezentat în Fig. 38. Criogelul pe bază de oxid de grafen prezintă o

constantă de viteză de două ori mai mare față de cea determinată în cazul criogelului dopat cu Zn.

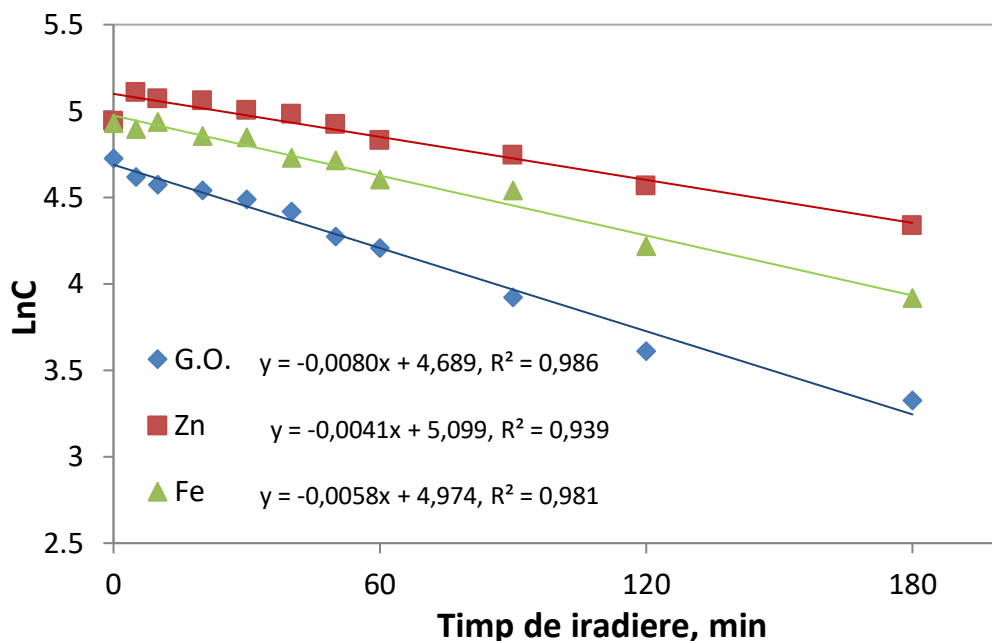


Fig. 38 Degradarea moleculei de IBP prin proces foto-Fenton-peroxon folosind criogel polimeric dopat cu oxid de grafen, Fe și, respectiv, Zn (100 mg/L IBP, 250 mg/L H_2O_2 , pH = 7).

Compozitele preparate pot fi utilizate în aplicații vizând purificarea fotocatalitică a apei și apelor uzate

Obiectiv 5. Screening și optimizare economică a procesului discontinuu foto-Fenton-peroxon pentru separarea micropoluantilor din apă, la scară de laborator

Pe baza rezultatelor inițiale obținute în ceea ce privește performanța catalitică, în vederea evaluării semnificației statistice a parametrilor de proces (screening) au fost selectate două tipuri de catalizatori Fenton, un compozit bazat pe matrice suport de tip cărbune activ Pica L27 (Fe-L27, poziția 1 în Tabel 3) și, respectiv, un nanocompozit pe bază de argilă anionică, Fe_ZnAl. Astfel, au fost alcătuite două programe experimentale distincte cu ajutorul cărora au fost identificate cele mai importante efecte ale variabilelor independente și, respectiv, ale interacțiunilor dintre acestea. Ambele programe experimentale sunt de tip factorial fracțional cu două niveluri.

Mai întâi s-a alcătuit un program factorial fracțional pentru procesul de fotodegradare a moleculei de Ibuprofen în vederea stabilirii semnificației statistice a dozei de catalizator Fe-L27 (550 °C), a tipului de lampă (Non- O_3 și, respectiv, generatoare de O_3), a concentrației de H_2O_2 , precum și a valorii inițiale a pH-ului soluției de Ibuprofen. Valorile reale ale variabilelor independente sunt prezentate în Tabel 5.

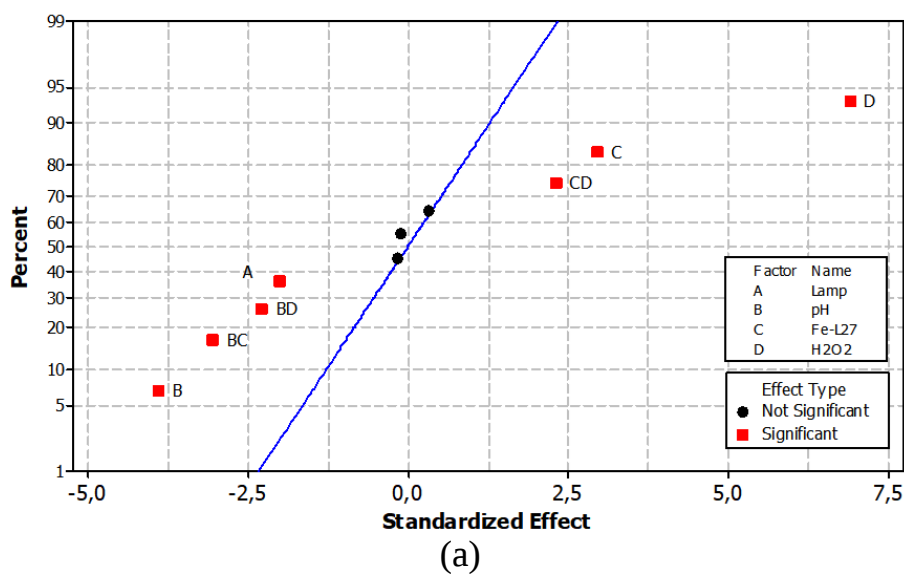
Variabilele dependente considerate în acest program experimental sunt gradul de tratare, Y (%), și constanta de viteză a procesului de degradare, k_1 (min^{-1}) (procesele de degradare investigate respectă modelul cinetic de de ordinul întâi).

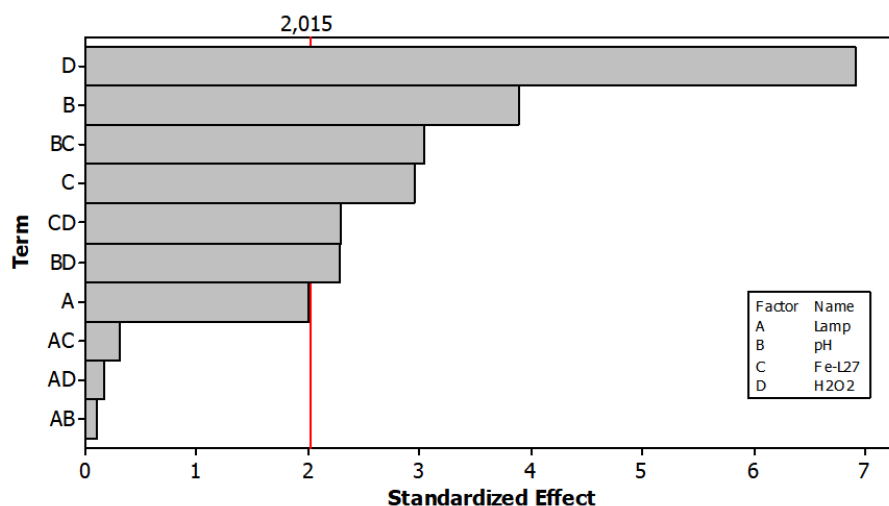
Tabel 5 Valorile reale și, respectiv, codificate, ale variabilelor independente (Fe-L27)

Nivel	Tip lampă	pH	Doză Fe-L27	CH ₂ O ₂
	-	-	g	g/L
-1	Non-O ₃	3	0	0
+1	O ₃	7	0,4	2

În vederea evaluării semnificației factorilor și interacțiunilor dintre variabilele independente, s-au reprezentat diagramele Pareto și normale (probabilitatea funcție de efect standardizat) pentru cele două răspunsuri considerate în cadrul programului experimental.

Fig. 39 prezintă diagramele obținute pentru răspunsul grad de tratare.





(b)

Fig. 39 Diagrama normală (a) și graficul Pareto (b), unde A = tip lampă, B = pH, C = Fe-L27, D = H₂O₂

Pentru factorii categorici și pentru intervalele de variație a factorilor numerici considerați în cadrul programului experimental, ordinea semnificației efectelor principale asupra gradului de tratare este: concentrație H₂O₂ > valoare pH > doză Fe-L27 > tip lampă. Dacă importanța efectului datorat concentrației de H₂O₂ poate fi pusă în special pe seama unui interval de variație relativ larg, ceilalți trei factori prezintă efecte de mărimi comparabile, evidențiind superioritatea procesului foto-Fenton-peroxon în comparație cu procesele de oxidare componente.

Selectarea variabilelor independente s-a dovedit a fi corectă și prin prisma coeficienților de corelație ai modelelor matematice obținute. S-au obținut și au fost validate statistic două modele polinomiale, câte unul pentru fiecare răspuns al procesului de degradare. Funcțiile obiectiv stabilite au fost testate cu ajutorul analizei de varianță. Fig. 40 exemplifică o corelație bună între valorile experimentale și cele calculate pentru răspunsul grad de tratare.

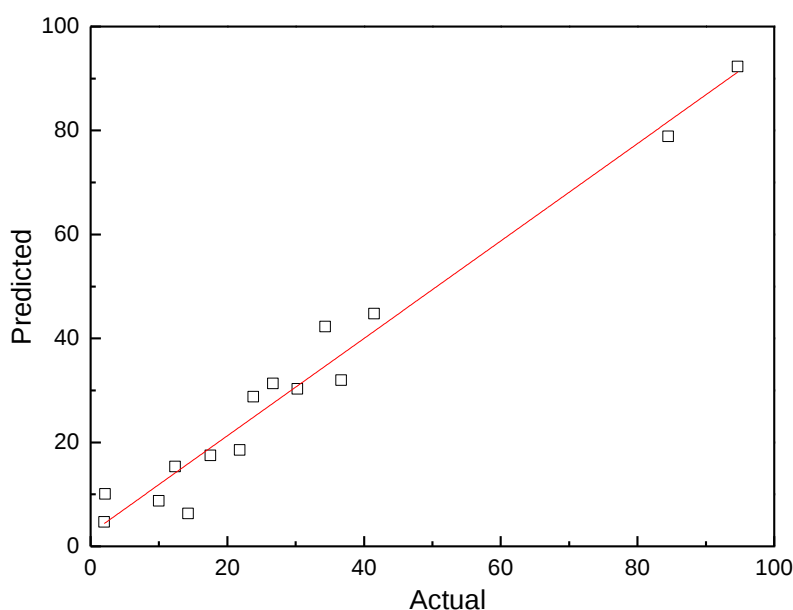


Fig. 40 Validarea statistică a modelului funcției obiectiv grad de tratare

În cadrul celui de-al doilea program experimental (factorial fracțional), a fost considerat procesul de degradare a moleculei de Ibuprofen în vederea stabilirii semnificației statistice a dozei de catalizator nanocompozit Fe/ZnAl, a fracției de Fe din catalizator, a tipului de lampă, a valorii pH-ului, a concentrației de H₂O₂, precum și a concentrației inițiale de Ibuprofen (Tabel 6).

Tabel 6 Valorile reale și, respectiv, codificate, ale variabilelor independente (Fe/ZnAl)

Nivel	wt%Fe	Tip lampă	CH ₂ O ₂	pH	Doză Fe/ZnAl	C _{IBP}
	%	-	g/L	-	g	mg/L
-1	1	Non-O ₃	0	3	0,1	100
+1	4	O ₃	1	7	0,2	200

În timp ce primul program experimental a urmărit în special stabilirea importanței catalizatorului în cadrul procesului foto-Fenton-peroxon, în această a doua abordare statistică a fost investigat un catalizator cu proprietăți superioare celor ale Fe-L27 cu scopul determinării semnificației statistice a factorului conținut de Fe asupra procesului de degradare a moleculei de IBP, raportat la celelalte cinci variabile independente considerate.

Investigându-se în prealabil importanța acestor factori ai procesului de degradare folosind molecula de Ibuprofen drept micropoluant model, s-a alcătuit un nou program experimental, fracțional compozit central, ortogonal, pentru cele două variabile independente: grad de tratare și, respectiv, constanta de viteză de ordinul întâi. Concentrația de H₂O₂ și doza de catalizator au fost selectate drept variabile independente.

Optimizarea economică a procesului foto-Fenton-peroxon, condus în regim discontinuu, a presupus mai întâi modelarea matematică a acestui proces prin metodologia suprafeței de răspuns. Cele două funcții obiectiv obținute au fost testate prin analiza de varianță. Mai departe, pe baza modelelor validate statistic, s-a realizat o optimizare de tip multi-obiectiv, urmărindu-se maximizarea valorilor celor două răspunsuri pe fondul minimizării valorilor variabilelor independente: concentrația de H₂O₂ și, respectiv, doza de catalizator.

Studiile privind modelarea statistică și optimizarea procesului foto-Fenton-peroxon în regim discontinuu vor fi publicate într-o revistă ISI.

Obiectiv 6. Screening și optimizare economică a procesului continuu foto-Fenton-peroxon pentru separarea micropoluanților din apă la scară micro-pilot

În vederea efectuării testelor experimentale privind degradarea micropoluantilor prin proces foto-Fenton-peroxon în regim continuu, s-a realizat instalația prezentată în Fig. 41.

Moleculele model studiate pentru acest set de teste experimentale sunt cele de ibuprofen și diclofenac.

În etapa de evaluare a parametrilor de proces în regim continuu au fost studiate o parte dintre catalizatorii preparați în cadrul activităților precedente: cărbune activ granular de tip Pica L27 impregnat cu fier tratat termic la 550°C (Fe-L27) și cărbune activ granular de tip Pica L27 impregnat cu compozit de fier, mangan și oxid de titan, tratat termic la 550°C (TiO₂-Fe-Mn-L27).

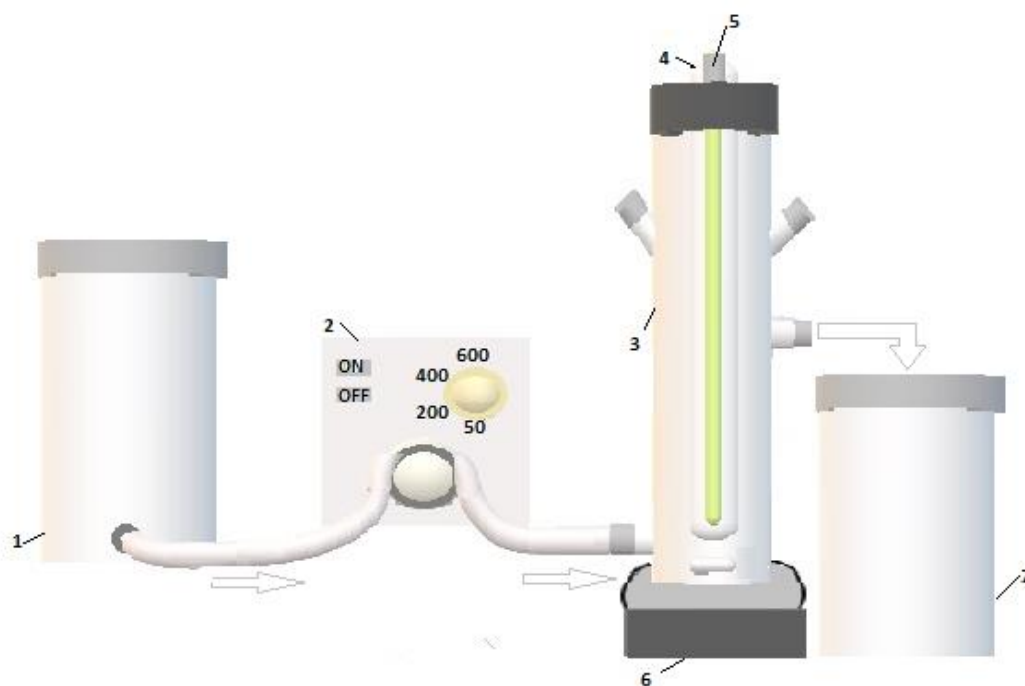
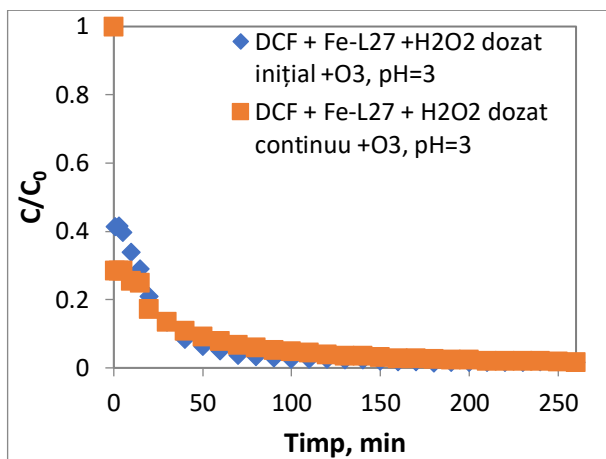
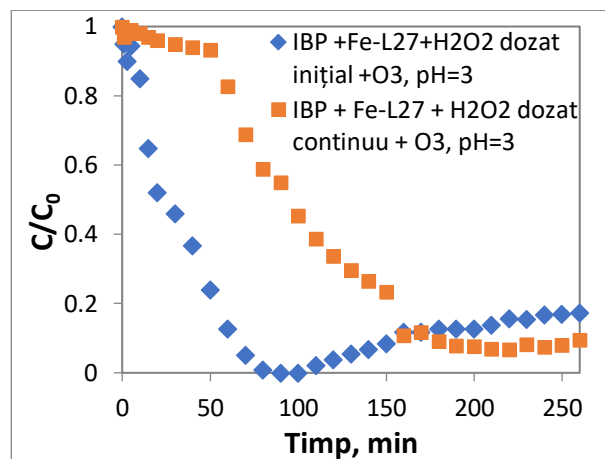


Fig. 41 Schema instalației foto- Fenton –peroxon în regim continuu (1 – vas stocare influent; 2 – pompă peristaltică; 3 – reactor fotochimic; 4 – tub de cuarț; 5 – lampă generatoare de ozon; 6 – plită magnetică; 7 – vas stocare efluent)

În Fig. 42 este exemplificată evoluția degradării în prezența Fe-L27 a compuși farmaceutici, DCF (Fig. 42a) și IBP (Fig. 42b), prin proces foto-Fenton-peroxon condus în regim continuu. De asemenea, se prezintă comparativ efectul adăugării peroxidului de hidrogen la începutul procesului și, respectiv, prin generare in-situ.



(a)



(b)

Fig. 42 Evoluția degradării poluanților farmaceutici în procesul de fotocataliză în regim continuu în prezența Fe-L27, H₂O₂ dozare inițială și, respectiv, continuă ((a) Diclofenac 0,1 g/L, (b) Ibuprofen 0,1 g/L, H₂O₂ 0,25 g/L, AC Fe-L27 0,4 g/L, pH=3)

În cazul moleculei de ibuprofen se poate observa o scădere mai lentă a concentrației când peroxidul de hidrogen este adăugat continuu, după 150 min fiind atins un grad de tratare în raport cu molecula de IBP de aproximativ 93%, această valoare fiind relativ constantă odată cu acumularea unei concentrații critice de H₂O₂. În cazul dozării inițiale a H₂O₂, procesul de degradare foto-Fenton-peroxon atinge randamentul maxim (grad de tratare 100%) după 80 min însă, după 110 min, procesul de generare a radicalilor hidroxil scade în intensitate ceea ce conduce la o ușoară scădere a valorii gradului de tratare, după 260 minute de operare înregistrându-se un grad de tratare de 83%.

Fig. 43 arată menținerea capacității catalitice a compozitului TiO₂-Fe-Mn-L27 în condiții de pH neutru.

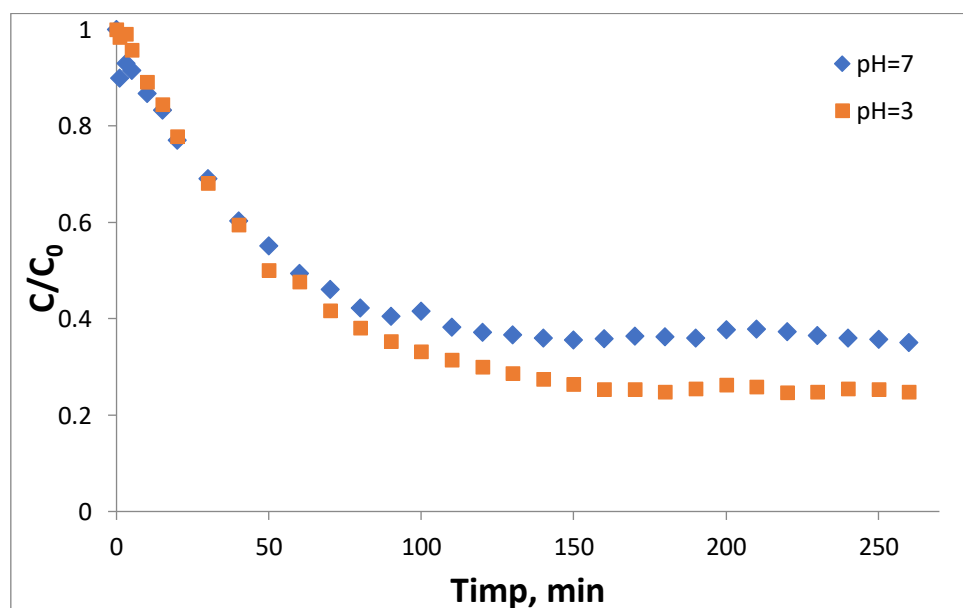


Fig. 43 Evoluția degradării moleculei de Ibuprofen prin proces foto-Fenton-peroxon, în regim continuu, în prezența catalizatorului TiO₂-Fe-Mn-L27 la două valori ale pH-ului (Ibuprofen 0,1 g/L, H₂O₂ 0,25 g/L, AC Fe-L27 0,4 g/L)

În cadrul celei de-a treia etape a proiectului de cercetare s-a efectuat stagiul de cercetare “Electrochemical in-situ generation of H₂O₂. High-efficient electrode materials” în cadrul Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures d’Orléans, Franța. S-au realizat studii comparative în vederea selectării unor materiale electrodice cu eficiență ridicată pentru generarea in-situ a peroxidului de hidrogen. Pornind de la materiale electrodice uzuale, pe bază de aluminiu, fier și PTFE, randamente relativ ridicate de generarea a H₂O₂ au fost obținute pe materiale de tip grafit și, în special, de tip „carbon felt”, când s-a obținut o productivitate de cca. 25 mg/(cm² h) H₂O₂.

Modelarea procesului foto-Fenton-peroxon, operat în regim continuu, s-a realizat prin metodologia suprafeței de răspuns. S-a stabilit un program experimental compozit central fracțional pentru trei variabile independente, doza de catalizator, interval de variație de la 0,1 la 0,4 g/L, concentrația de H₂O₂, interval de variație de la 100 la 500 mg/L, și debitul de influent (100 mg/L IBP), interval de variație de la 0,3 la 3 L/h. Variabilele dependente (răspunsurile de proces) sunt gradul de tratare și constanta de viteză de ordinul întâi.

Optimizarea economică a procesului foto-Fenton-peroxon s-a bazat pe metoda multi-obiectiv, urmărindu-se maximizarea celor două funcții scop în condițiile minimizării valorilor varianțelor independente: concentrație H₂O₂ și doza de catalizator.

Studiile privind modelarea statistică și optimizarea procesului foto-Fenton-peroxon în regim continuu vor fi publicate într-o revistă ISI.

Bibliografie selectivă:

- [1] Bragman, A., Heindel, J.J., Jobling, S., Kidd, K.A., Zoeller, R.T., State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals – 2012, *An assessment of the state of the science of endocrine disruptors prepared by a group of experts for the UNEP and WHO* (2013).
- [2] Esteban, S., Gorga, M., Petrovic, M., González-Alonso, S., Barceló, D., Valcárcela, Y., Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain, *Sci Total Environ*, 2014, 466-467, 939-951.
- [3] You, L. et al., Investigation of pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting chemicals in a tropical urban catchment and the influence of environmental factors, *Sci Total Environ*, 2015, 536, 955-963.
- [4] Teitelbaum, S.L., Belpoggi, F., Reinlib, L., Advancing research on endocrine disrupting chemicals in breast cancer: Expert panel recommendations, *Reproductive Toxicology*, 2014, 54, 141-147.
- [5] Directive 2008/105/EC: Environmental quality standards in the field of water policy.

- [6] M.S. Secula, G.D. Suditu, I. Poulios, C. Cojocaru, I. Cretescu, Response surface optimization of the heterogeneous photocatalytic decolorization of a simulated dyestuff effluent, *Chemical Engineering Journal* 141 (2008) 18.
- [7] G.D. Suditu, M.S. Secula, C.G. Piuleac, S. Curteanu, I. Poulios, Modelling of a photocatalytic decolorization process by using neural networks, *Revista de Chimie* 59 (2008) 816.
- [8] Matthew, A.T., Fenton and Modified Fenton Methods for Pollutant Degradation, In: *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants. Environmental and Industrial Applications*, Ed. Matthew, A.T., Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 2005, 148-180.
- [9] C.W. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, RSC Clean Technology Monographs, Cambridge, UK, 1999.
- [10] Shah, Irfan, Rohana Adnan, Wan Saime Wan Ngah, Norita Mohamed, Iron impregnated carbon materials with improved physicochemical characteristics, *Materials Science and Engineering B201*, 2015, 1-12.
- [11] Bayazit, Şahika Sena, Özge Kerkez, Hexavalent chromium adsorption on superparamagnetic multi-wall carbon nanotubes and activated carbon composites, *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11) 2014, 2725-2733.
- [12] Barroso-Bogeat, A., M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano, Preparation of activated carbon-metal oxide hybrid catalysts: textural characterization, *Fuel Processing Technology*, 126, 2014, 95-103.
- [13] Gao, F.; Botella, P.; Coma, A.; Blesa, J.; Dong, L, Monodispersed mesoporous silica nanoparticles with very large pores for enhanced adsorption and release of DNA. *Journal of Physical Chemistry B*, 113, 2009, 1796–1804.
- [14] David, E.; Secula, M.S., Ozdemir, G.; Mamaliga, I., Mechanisms of para-chlorophenol adsorption onto activated carbons having different textural and chemical properties, *Desalination and Water Treatment*, 62, 2017, 221-234.
- [15] Blanco-Martínez, D.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J., Effect of the pH in the adsorption and in the immersion enthalpy of monohydroxylated phenols from aqueous solutions on activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 2009, 291-296.
- [16] Encinas, S., Bocsa, F., Miranda, M.A., Phototoxicity Associated with Diclofenac: A Photophysical, Photochemical, and Photobiological Study on the Drug and Its Photoproducts, *Chem. Res. Toxicol.*, 1998, 11, 946.