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 2015 Director de proiect Dr. ing. Marius Sebastian Secula

În cadrul etapei 2015 a prezentului proiect de cercetare s-au stabilit metodele și procedurile generale de lucru, au fost selectați compușii organici model și s-au efectuat studii preliminare privind sinteza și caracterizarea unor compozite de cărbune activ cu Fe imobilizat.

Studii recente ale Organizatiei Mondiale a Sănătății (WHO) și ale Programului 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 compusilor de tip endocrine disruptors (ED). Compusii de tip ED au fost identificati în apele de suprafată în concentratii de ordinul ng/L. Deși sunt identificați în concentrații relativ mici, se remarcă o creștere a efectelor nocive ale acestor compuși asupra mediului înconjurător și sănătății umane. De exemplu, la concentrații de aproximativ 0,01 μ g/l amestecul ibuprofen, diclofenac, E2 (estradiol) și EE2 (17 α ethinylestradiol) influentează mediul acvatic, având un efect toxic cronic (inhibarea regenerării polipilor și reducerea reproductivității) [5]. You et al. au investigat prezența și distribuția concentrației unor compuși ED într-o zonă urbană din Singapore, determinând, printre altele, concentrații semnificative de cafeină (33,9+2980 ng/L) și bisfenol A (<2-919,5 ng/L) [3]. În Spania, Esteban et al. au studiat prezenta în apele de suprafată a 30 de ED și compusii acestora, evidențiind prezența a 19 compuși ED la concentrații între 2 și 5928 ng/L [2]. Deși cele mai multe dintre studii s-au concentrat pe prezența compușilor ED în apele uzate și în cele de suprafață, aceștia au fost de asemenea detectați în apele potabile, la valori mai mici de 1 µg/L, Kumar și Xagoraraki sugerând necesitatea îndepărtării acestora în cadrul stațiilor de tratare [6].

Principalele caracteristici ale compuşilor model considerați în cadrul studiilor efectuate sunt prezentate în Tabelul 1.

Poluant	Masa molară (g/mole)	Punct de fierbere (°C)	Punct de topire (°C)	Densitate (g/mL)	Solubilitate în apă (g/L)	p <i>K</i> a
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

 Tabel 1. Caracteristicile compuşilor organici model

Figura 1 prezintă formulele chimice structurale ale compușilor considerați în cadrul studiilor efectuate.





Fig. 1. 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.

S-au determinat spectrele UV pentru compușii testați, fiind identificate lungimile de undă de absorbanță maximă, după cum este exemplificat în Fig. 2 pentru compușii organici ibuprofen (sare de sodiu), cafeină, para-clorofenol și isoniazidă.



Fig. 2. Spectrele UV ale (a) ibuprofen, sare de sodiu; (b) cafeină; (c) para-clorofenol; (d) isoniazidă.

Studii preliminare privind sinteza și caracterizarea unor compozite de cărbune activ cu Fe imobilizat

Obiectiv 1. Sinteza și caracterizarea compozitelor de cărbune activ cu fier imobilizat (Activitățile aferente acestui obiectiv vor fi derulate în cadrul Etapelor 1 și 2)

Activitate 1.1. Impregnarea umedă a fierului pe cărbune activ

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 si chimice. Caracteristicile suprafetei matricelor de cărbune activ, descrise în Tabelul 2, au fost determinate pe baza izotermelor de adsorbție-desorbție cu N_2 (Fig. 3), înregistrate cu ajutorul unui analizor Micromeritics ASAP 2020.





Izotermele de adsorbtie-desorbtie cu azot ale celor sase materiale arată faptul că matricele selectate prezintă mezopori (histerezis) cu exceptia 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 cm³/g (L27).

Aceste rezultate au fost confirmate prin determinarea distributiei dimensiunii porilor (Fig. 4) cu ajutorul metodei DFT. Cele sase materiale prezintă distribuții bimodale ale porilor, localizate la 0,8 și 1,2 nm. Intensitatea primului pic este

superioară	i intensități	1 celui (de-al doil	ea pentri	i cinci	dintre	cele s	şase	materiale,	L27	făcând	excepție

Tabel 2 . Proprietățile texturale ale matricelor de cărbune activ						
Material	W_o	L_o	S_{ext}	S_{micro}	S_{total}	S_{BET}
adsorbant	$(cm^3 g^{-1})$	(Å)	$(m^2 g^{-1})$	$(m^2 g^{-1})$	$(m^2 g^{-1})$	$(m^2 g^{-1})$
Pica L27	0,57	18,5	444	616	1060	1575
Aquasorb AS5000	0,44	15,4	257	571	8 8	1222
Pica F22	0,40	12,7	256	630	886	1096
Aquasorb AS2000	0,36	13,5	75	533	608	1013
Pica S21	0,40	8,7	43	920	963	1025
Pica X17	0,33	14,3	157	462	619	956

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



Fig. 4 Distribuția dimensională a porilor

Valoarea pH_{pzc} a cărbunilor activi variază de la 3,0 (*L*27) la 9,3 (*AS2000*). În funcție de acest parametru, materialele suport considerate pot fi clasificate drept acide (*L*27); neutre (*F*22 și *S*21) și, respectiv, bazice (*X*17, *AS2000* și *AS5000*).

În cadrul acestei activități s-au preparat compozite de cărbune activ cu Fe imobilizat prin metoda impregnării umede (Tabel 3). Suportul *L*27, de suprafață acidă, suporturile *S*21 și *F*22, neutre din punct de vedere ar raportului dintre funcțiile acide și cele bazice, precum și suportul *X*17, de suprafață bazică, au fost utilizate la prepararea compozitelor cu Fe imobilizat. Drept precursori de Fe s-au utilizat sulfat feros heptahidrat, clorură ferică și azotat feric nonahidrat). Compozitele cu



Fe au fost preparate prin contactarea cărbunelui activ cu soluții apoase de precursor având diferite concentrații de Fe, la două temperaturi de impregnare, 318 și 338K. Compozitele de Fe obținute au fost uscate timp de 24 h la temperatura de 328K. Impregnarea umedă a fost realizată cu ajutorul unei băi de apă termostatate, cu mișcare orbitală, de tip GFL 1092 (Fig. 5), același aparat fiind utilizat și pentru studiul proceselor de adsorbție.

Fig. 5. Baie GFL 1092

Tabel 3. Fe imobilizat pe cărbune activ prin impregnare umedă.

Matrice suport	Pica L27, Pica S21, Pica F22, Pica X17
Precursor Fe	$FeSO_4 \times 7H_2O$, $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$
Concentrație Fe soluție precursor, mM	9-227
Timp impregnare, h	1-3
Temperatură impregnare, K	318-338
Temperatură post-impregnare, K	328-723

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) *S21*; (b) *1%Fe-S21*, precursor *FeSO*₄ *x7H*₂*O*; (c) *L27*; (d) *1%Fe-L27*, precursor *Fe*(*NO*₃)₃ *x* 9*H*₂*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.

Compozitele de Fe preparate prin impregnare umedă au fost caracterizate prin analiză FTIR. Efectele impregnării cu Fe și tratării termice a compozitelor preparate asupra proprietăților texturale și chimice ale acestora vor fi analizate în detaliu în cadrul activităților din următoarea etapă.

2. Selectarea celor mai adecvate compozite de cărbune activ cu Fe imobilizat pentru optimizarea sistemului de tratare (Activitățile aferente acestui obiectiv vor fi derulate în cadrul Etapelor 1 și 2)

Activitate 2.1. Studii preliminare privind proprietățile adsorbtive ale cărbunelui activ în termeni de grad de separare a micropoluanților, pierdere de Fe, uzură



Fig. 8. Modelul Weber-Morris aplicat la adsorbția 4-CP pe L27 și compozite Fe-L27 (diferiți precursori)

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 (*pKa*) diferite (Tabel 1), pe matrice de cărbune activ de pH_{pzc} diferit (*L27, S21, F22, X17*).

Astfel, s-a determinat că timpul necesar saturării matricelor de cărbune activ cu solut variază între 3 și 5 ore (Fig. 8). S-au determinat parametrii izotermelor de adsorbție Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich–Peterson, Dubinin–Radushkevich, Radke–Prausnitz; parametrii modelelor cinetice Lagergren, Ho și Weber (Fig. 8); 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. 9 sunt prezentate regresiile 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 regresiile liniare ale modelului cinetic Ho corespunzătoare adsorbției cafeinei pe diferite tipuri de cărbune activ neimpregnat.



Fig. 9. 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



Fig. 10. 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 micropoluanții 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. 10 este prezentat fotoreactorul de laborator UV-Consulting Peschl utilizat pentru efectuarea testelor experimentale.

Fig. 11 prezintă comparativ 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.



Fig. 11. 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.

Concluzie: Prezenta cercetare deschide perspective pentru studiul și optimizarea proprietătilor fotocatalitice ale compozitelor Fenton cu aplicatii în tratarea apelor continând micropoluanți organici în special în ceea ce priveste alegerea ionilor de metale tranzitionale și a precursorilor utilizați în procesul de impregnare, temperatura de impregnare și cea post-impregnare.

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 endocrinedisrupting 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] Pal, A., Gin, K.Y.H., Lin, A.Y.C., Reinhard, M., Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects, Science of The Total Environment, 2010, 408(24) 6062-6069.

^[6] Kumar, A., Xagoraraki, I., Pharmaceuticals, personal care products and endocrine-disrupting chemicals in U.S. surface and finished drinking waters: A proposed ranking system, Science of The Total Environment, 2010, 408(23) 5972-5989.