

UTILIZAREA UNOR CATALIZATORI DE TIP ZEOLITIC PENTRU EPURAREA AVANSATĂ A UNOR EFLUENȚI INDUSTRIALI

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

ing. Liliana-Andreea Colar

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing. RODICA PODE
prof.univ.dr.chim. EVELINE POPOVICI
C.S. I. dr.ing. CECILIA SAVII
prof.univ.dr. GEORGETA BURTICĂ

Ziua susținerii tezei: 3.12.2012

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Universitatea „Politehnica” din Timișoara.

Doresc să aduc sincere mulțumiri conducătorului științific, doamnei **Prof. dr. ing. RODICA PODE** pentru suportul permanent, încrederea acordată și atenta îndrumare manifestată pe parcursul stagiului doctoral, și nu în ultimul rând pentru că mi-a dat ocazia să fac parte din colectivul minunat pe care a reușit să-l formeze în jurul său.

Cele mai alese gânduri de recunoștință și mulțumire se îndreaptă spre doamna **Conf. dr. ing. FLORICA MANEA** care cu generozitate, răbdare și profesionalism a încurajat permanent conținutul științific al cercetării mele.

Sincere mulțumiri le aduc doamnei **Asist. Univ. dr. ing. LAURA COHECI** pentru altruismul și răbdarea pe care le-a manifestat de fiecare dată când i-am cerut un sfat.

Mulțumesc familiei mele pentru dragostea cu care mă înconjoară, pentru sprijinul constant și înțelegere ori de câte ori a fost nevoie.

Nu în ultimul, rând doresc să-i mulțumesc soțului meu **CRISTIAN MOICA COLAR** pentru susținerea, înțelegerea și liniștea pe care mi le-a acordat pe parcursul acestor ani de studiu.

ACKNOWLEDGMENT

"Teza de doctorat a fost realizată cu sprijin parțial din grantul strategic POSDRU/88/1.5/S/50783, Proiect ID50783 (2009), cofinanțat din Fondul Social European "Investeste în oameni", în cadrul Programului Operațional Sectorial Dezvoltare Resurse Umane 2007-2013".

Timișoara, Decembrie 2012

Liliana-Andreea Colar

COLAR, LILIANA-ANDREEA

Utilizarea unor catalizatori de tip zeolitic pentru epurarea avansată a unor efluenți industriali

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 63, Editura Politehnica, 200Z, 189 pagini, 88 figuri, 49 tabele.

ISSN:1842-8223

ISBN:978-606-554-573-1

Cuvinte cheie: oxidare fotocatalitică heterogenă, catalizatori pe bază de zeolit natural dopat cu specii fotocatalitice (Ag, Cu), Reactive Yellow 125, Methylene Blue.

Rezumat:

Tematica tezei de doctorat se înscrie pe linia dezvoltării unor procese de epurare la sursă a efluenților industriali textili cu conținut de coloranți organici persistenți, capabile să asigure acestora calitatea necesară pentru a permite recircularea, reutilizarea sau deversarea în rețeaua de canalizare.

Obiectivul principal al tezei de doctorat a constat în analiza performanțelor procesului de fotocataliză heterogenă la decolorarea/degradarea/mineralizarea unor coloranți organici țintă prin aplicarea unor catalizatori de tip zeolitic.

Au fost abordate 2 direcții de cercetare: a) sinteza și caracterizarea structurală și morfologică a doi catalizatori pe bază de zeolit funcționalizat cu TiO_2 dopat cu metale (Z- TiO_2 -Ag) și nemetale (Z- TiO_2 -N), respectiv a unor catalizatori pe bază de zeolit dopat cu specii fotocatalitice (Ag, Cu); b) testarea catalizatorilor prin aplicare în procesul de oxidare fotocatalitică heterogenă a doi coloranți organici (RY 125 și MB).

Aplicarea diferitelor metode de sinteză și caracterizarea structurală și morfologică a materialelor pe bază de zeolit dopat cu specii fotocatalitice au permis identificarea catalizatorilor cu potențială activitate fotocatalitică sub iradiere în UV și VIS.

Au fost evaluate performanțele procesului de fotocataliză heterogenă la oxidarea avansată a celor doi coloranți țintă și au fost determinați parametrii de proces optimi. Au fost corelate caracteristicile specifice ale catalizatorilor testați cu eficiențele proceselor de oxidare.

CUPRINS

| | |
|--|-----------|
| Notații, abrevieri, acronime..... | 9 |
| Lista de tabele..... | 10 |
| Lista de figuri..... | 13 |
| Introducere..... | 18 |
| Capitolul 1. Efluenți textili..... | 21 |
| 1.1. Introducere..... | 21 |
| 1.2. Noțiuni generale asupra coloranților..... | 21 |
| 1.2.1. Clasificarea coloranților..... | 22 |
| 1.2.2. Toxicitatea coloranților..... | 24 |
| 1.3. Caracterizarea efluenților textili..... | 25 |
| 1.4. Metode convenționale de tratare a efluenților proveniți din industria textilă..... | 26 |
| 1.4.1. Epurarea biologică..... | 27 |
| 1.4.2. Coagulare/Decantare/Floculare..... | 28 |
| 1.4.3. Adsorbția..... | 29 |
| 1.4.4. Procesele de membrană..... | 30 |
| 1.4.5. Procesele de oxidare avansată..... | 31 |
| 1.5. Bibliografie..... | 32 |
| Capitolul 2. Procese de oxidare avansată..... | 34 |
| 2.1. Introducere..... | 34 |
| 2.2. Clasificare..... | 35 |
| 2.3. Procese fotochimice..... | 36 |
| 2.3.1. Oxidarea asistată fotochimic (fotocataliza omogenă) (O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$)..... | 36 |
| 2.3.2. Procesul Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)..... | 38 |
| 2.4. Bibliografie..... | 40 |
| Capitolul 3. Fotocataliză heterogenă..... | 42 |
| 3.1. Aspecte generale..... | 42 |
| 3.2. Parametri operaționali..... | 43 |
| 3.2.1. Doza de catalizator..... | 44 |
| 3.2.2. Concentrația poluantului..... | 44 |
| 3.2.3. Temperatura..... | 45 |
| 3.2.4. Fluxul de fotoni..... | 45 |
| 3.3. Eficientizarea reacțiilor..... | 45 |
| 3.3.1. Doparea..... | 45 |
| 3.3.1.1. Doparea cu metale..... | 45 |
| 3.3.1.2. Doparea cu metaloizi..... | 46 |
| 3.3.1.3. Doparea cu nemetale..... | 47 |
| 3.4. Materiale utilizate în procesul de fotocataliză heterogenă..... | 47 |
| 3.5. Bibliografie..... | 49 |
| Capitolul 4. Motivația, scopul și obiectivele tezei..... | 51 |
| 4.1. Motivația temei de cercetare..... | 51 |
| 4.2. Scopul și obiectivele tezei..... | 51 |
| Capitolul 5. Materiale și tehnici de caracterizare. Modul de lucru..... | 53 |
| 5.1. Materiale și reactivi utilizați în cercetările experimentale..... | 53 |
| 5.1.1. Materiale și reactivi necesar pentru sinteza catalizatorilor..... | 53 |
| 5.1.2. Poluanți țintă..... | 53 |
| 5.2. Modul de lucru..... | 54 |
| 5.2.1. Studii de adsorbție și de fotocataliză..... | 54 |

| | |
|---|-----------|
| 5.3. Metode de caracterizare structurală și morfologică a materialelor..... | 55 |
| Capitolul 6. Sinteza și caracterizarea structurală și morfologică a catalizatorilor..... | 56 |
| 6.1. Catalizatori pe bază de zeolit natural funcționalizat cu TiO ₂ dopat cu nemetale (N) și metale (Ag)..... | 56 |
| 6.1.1. Sinteza și caracterizarea catalizatorului pe bază de zeolit natural funcționalizat cu TiO ₂ dopat cu N (Z-TiO ₂ -N)..... | 56 |
| 6.1.1.1. Sinteza catalizatorului Z-TiO ₂ -N..... | 56 |
| 6.1.1.2. Caracterizarea structurală și morfologică a catalizatorului Z-TiO ₂ -N | 57 |
| 6.1.2. Sinteza și caracterizarea catalizatorului pe bază de zeolit natural funcționalizat cu TiO ₂ dopat cu Ag (Z-TiO ₂ -Ag)..... | 61 |
| 6.1.2.1. Sinteza catalizatorului Z-TiO ₂ -Ag | 61 |
| 6.1.2.2. Caracterizarea structurală și morfologică a catalizatorului Z-TiO ₂ -Ag..... | 61 |
| 6.2. Variante de sinteză ale catalizatorilor pe bază de materiale zeolitice dopate cu specii fotocatalitice (Ag și Cu)..... | 65 |
| 6.2.1. Variante de sinteză și caracterizarea catalizatorilor pe bază de zeolit natural dopat cu ionul Ag ⁺ | 65 |
| 6.2.1.1. Doparea zeolitului natural folosind complexul [Ag(NH ₃) ₂]..... | 65 |
| 6.2.1.2. Doparea zeolitului natural cu Ag ⁺ printr-un proces de schimb ionic, cu soluție de AgNO ₃ | 67 |
| 6.2.1.3. Caracterizarea produșilor sintetizați..... | 67 |
| 6.2.2. Variante de sinteză și caracterizarea catalizatorilor pe bază de zeolit natural dopat cu Cu ²⁺ | 69 |
| 6.2.2.1. Doparea zeolitului natural cu Cu ²⁺ prin metoda schimbului ionic, cu refluxare..... | 69 |
| 6.2.2.2. Doparea zeolitului natural cu Cu ²⁺ prin schimb ionic cu soluție de Cu(NO ₃) ₂ 0,1 M..... | 69 |
| 6.2.2.3. Caracterizarea produșilor sintetizați..... | 70 |
| 6.3. Sinteza și caracterizarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu argint redus, utilizat în studiul procesului de fotocataliză heterogenă | 73 |
| 6.3.1. Sinteza catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu argint..... | 73 |
| 6.3.2. Caracterizarea structurală și morfologică a catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu argint..... | 73 |
| 6.4. Sinteza și caracterizarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu cupru redus, utilizat în studiul procesului de fotocataliză heterogenă..... | 77 |
| 6.4.1. Sinteza catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu cupru..... | 77 |
| 6.4.2. Caracterizarea structurală și morfologică a catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu cupru..... | 77 |
| 6.5. Concluzii parțiale..... | 80 |
| 6.6. Bibliografie..... | 83 |
| Capitolul 7. Aplicarea procesului de fotocataliză heterogenă pentru degradarea și mineralizarea colorantului azoic Reactive Yellow 125..... | 85 |
| 7.1. Studii de adsorbție a colorantului azoic Reactive Yellow 125 pe catalizatorii Z-TiO ₂ -N și Z-TiO ₂ -Ag..... | 85 |
| 7.1.1. Modul de lucru..... | 85 |
| 7.1.2. Ecuații cinetice utilizate pentru modelarea datelor experimentale..... | 86 |
| 7.1.3. Izoterme de echilibru utilizate pentru modelarea datelor experimentale | 87 |
| 7.1.4. Rezultatele studiilor de adsorbție a colorantului RY 125 pe Z-TiO ₂ -N..... | 89 |
| 7.1.4.1. Analiza Potențialului Zeta..... | 89 |

| | |
|---|------------|
| 7.1.4.2. Studii cinetice..... | 90 |
| 7.1.4.3. Studii de echilibru..... | 93 |
| 7.1.5. Rezultate ale studiilor de adsorbție a colorantului RY 125 pe Z-TiO ₂ -Ag | 98 |
| 7.1.5.1. Analiza Potențialului Zeta..... | 98 |
| 7.1.5.2. Studii cinetice..... | 99 |
| 7.1.5.3. Studii de echilibru..... | 101 |
| 7.2. Studii privind degradarea și mineralizarea colorantului azoic RY 125 pe catalizatorul Z-TiO ₂ -N..... | 102 |
| 7.2.1. Profilul Spectrelor UV-VIS ale colorantului RY 125 înainte și după iradiere în UV..... | 102 |
| 7.2.2. Influența pH-ului asupra degradării colorantului azoic RY 125..... | 103 |
| 7.2.3. Influența dozei de catalizator asupra degradării colorantului azoic RY 125..... | 106 |
| 7.2.4. Influența concentrației inițiale asupra eficienței de degradare a colorantului azoic RY 125..... | 107 |
| 7.2.5. Studii privind mineralizarea colorantului azoic RY 125..... | 109 |
| 7.2.6. Studii cu privire la cinetica procesului de fotocataliză heterogenă aplicat colorantului RY 125 pe catalizatorul Z-TiO ₂ -N..... | 110 |
| 7.2.7. Degradarea fotocatalitică a colorantului RY 125 prin iradiere în vizibil..... | 113 |
| 7.3. Studii privind degradarea și mineralizarea colorantului azoic RY 125 prin aplicarea procesului de fotocataliză, utilizând catalizatorul Z-TiO ₂ -Ag..... | 115 |
| 7.3.1. Profilul spectrelor UV-VIS corespunzătoare colorantului RY 125 înainte și după iradierea în UV..... | 115 |
| 7.3.2. Influența pH-ului asupra degradării și mineralizării colorantului azoic RY 125 | 116 |
| 7.3.3. Influența dozei de catalizator asupra degradării colorantului azoic RY 125..... | 117 |
| 7.3.4. Influența concentrației inițiale asupra degradării colorantului azoic RY 125..... | 119 |
| 7.3.5. Studii cu privire la mineralizarea colorantului azoic RY 125..... | 120 |
| 7.3.6. Studii cu privire la cinetica procesului de fotocataliză heterogenă aplicat colorantului RY 125 pe catalizatorul Z-TiO ₂ -Ag..... | 122 |
| 7.3.7. Degradarea fotocatalitică a colorantului azoic RY 125 prin iradiere în domeniul vizibil..... | 123 |
| 7.3.8. Studiu comparativ privind eficiența catalizatorului Z-TiO ₂ -Ag în procesul de degradare a unui colorant azoic (RY 125) și a unui colorant cationic (MB)..... | 124 |
| 7.4. Concluzii parțiale..... | 126 |
| 7.5. Bibliografie..... | 129 |
| Capitolul 8. Aplicarea procesului de fotocataliză heterogenă pentru oxidarea colorantului Methylene Blue..... | 131 |
| 8.1. Aplicarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu Cu în procesul de oxidare fotocatalitică a colorantului Methylene Blue (MB)..... | 131 |
| 8.1.1. Profilul spectrului UV-VIS caracteristic colorantului MB..... | 131 |
| 8.1.2. Doparea cu Cu ²⁺ a zeolitului natural în vederea potențării activității fotocatalitice a zeolitului natural..... | 132 |
| 8.1.2.1. Evaluarea comparativă a eficienței de decolorare/degradare a colorantului cationic MB în diferite sisteme de oxidare..... | 132 |
| 8.1.2.2. Evaluarea constantelor aparente de viteză pentru diferitele sisteme de oxidare ale colorantului MB..... | 133 |

| | |
|--|-----|
| 8.1.3. Motivația aplicării catalizatorului Z-Cu pentru procesul de oxidare fotocatalitică a MB în domeniul de iradiere UV..... | 134 |
| 8.1.3.1. Influența pH-ului asupra degradării/decolorării colorantului MB..... | 136 |
| 8.1.3.2. Influența concentrației inițiale asupra oxidării fotocatalitice a colorantului MB..... | 139 |
| 8.1.3.3. Influența dozei de catalizator asupra oxidării fotocatalitice a colorantului MB..... | 140 |
| 8.1.4. Eficientizarea procesului de oxidare fotocatalitică a MB pe Z-Cu prin adaosul unui agent oxidant – peroxidul de hidrogen..... | 142 |
| 8.1.4.1. Influența adaosului de peroxid de hidrogen..... | 142 |
| 8.1.4.2. Influența dozei de H ₂ O ₂ asupra oxidării fotocatalitice și a mineralizării colorantului MB..... | 145 |
| 8.2. Aplicarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu Ag _{red} în procesul de oxidare fotocatalitică a colorantului Methylene Blue..... | 149 |
| 8.2.1. Motivația aplicării catalizatorului Z-Ag _{red} pentru oxidarea fotocatalitică a MB sub iradiere în VIS..... | 149 |
| 8.2.1.1. Influența pH-ului asupra degradării/decolorării colorantului MB, prin iradiere VIS..... | 150 |
| 8.2.1.2. Influența dozei de catalizator asupra degradării/decolorării colorantului MB, prin iradiere VIS..... | 151 |
| 8.2.1.3. Influența concentrației inițiale a colorantului MB asupra degradării/decolorării acestuia..... | 153 |
| 8.2.1.4. Influența adaosului de H ₂ O ₂ asupra eficienței procesului de oxidare a MB..... | 154 |
| 8.2.1.5. Studiul mineralizării colorantului Methylene Blue în cursul procesului de oxidare fotocatalitică pe Z-Ag _{red} | 158 |
| 8.2.1.6. Cinetica oxidării fotocatalitice în prezența H ₂ O ₂ | 160 |
| 8.3. Concluzii parțiale..... | 163 |
| 8.4. Bibliografie..... | 167 |
| Capitolul 9. Propunerea unor fluxuri tehnologice pentru epurarea avansată a unor efluenți textili..... | 168 |
| Capitolul 10. Concluzii finale | 172 |
| Lista articolelor publicate și prezentate la conferințe..... | 187 |

NOTAȚII, ABREVIERI, ACRONIME

Z-Na - zeolit monosodic

Z-TiO₂-N - zeolit funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu azot

Z-TiO₂-Ag - zeolit funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu argint

Z-Cu - zeolit dopat cu cupru

Z-Cu_{red} - forma redusă a catalizatorului Z-Cu

Z-Ag - zeolit dopat cu argint

Z-Ag_{red} - forma redusă a catalizatorului Z-Ag

RY 125 - colorantul azoic Reactive Yellow 125

MB - colorantul cationic Methylene Blue

TOC - carbon organic total

LISTA DE TABELE

- Tabel 6.1.** Date comparative privind caracteristicile produşilor sintetizaţi prin dopare cu Ag^+
- Tabel 6.2.** Date comparative privind caracteristicile produşilor sintetizaţi prin dopare cu Cu^{2+}
- Tabel 7.1.** Parametri cinetici şi coeficienţii de corelare corespunzători modelelor cinetice aplicate
- Tabel 7.2.** Parametri izotermelor de adsorbţie
- Tabel 7.3.** Parametri cinetici şi coeficienţii de corelare corespunzători modelelor cinetice studiate
- Tabel 7.4.** Parametri de echilibru şi coeficienţii de corelare pentru izotermele studiate
- Tabel 7.5.** Date experimentale privind procesul de oxidare fotocatalitică a RY 125 pe $\text{Z-TiO}_2\text{-N}$
- Tabel 7.6.** Date experimentale privind procesul de fotocataliză heterogenă a RY 125 pe $\text{Z-TiO}_2\text{-N}$ la doze diferite de catalizator
- Tabel 7.7.** Date experimentale privind procesul de fotocataliză heterogenă a RY 125 pe $\text{Z-TiO}_2\text{-N}$ la concentraţii diferite ale acestuia
- Tabel 7.8.** Evoluţia parametrului TOC prin aplicarea procesului de fotocataliză heterogenă, utilizând catalizatorul $\text{Z-TiO}_2\text{-N}$
- Tabel 7.9.** Eficienţa mineralizării şi coeficienţii de mineralizare pentru soluţiile de RY 125 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la diferite valori ale pH-ului
- Tabel 7.10.** Eficienţa mineralizării şi coeficienţii de mineralizare la diferite concentraţii iniţiale de RY 125
- Tabel 7.11.** Constante aparente de viteză pentru procesele de decolorare, degradare şi mineralizare ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RY 125)
- Tabel 7.12.** Constante aparente de viteză pentru procesele de decolorare, degradare şi mineralizare (pH= 3)
- Tabel 7.13.** Constante aparente de viteză pentru procesele de oxidare fotocatalitică prin iradiere în UV şi VIS (după Langmuir-Hinshelwood)
- Tabel 7.14.** Date experimentale privind procesul de fotocataliză heterogenă a RY 125 pe $\text{Z-TiO}_2\text{-Ag}$; Condiţii: $[\text{RY 125}] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Z-TiO}_2\text{-Ag}] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- Tabel 7.15.** Date experimentale privind procesul de oxidare fotocatalitică a RY 125 pe $\text{Z-TiO}_2\text{-Ag}$; Condiţii: $[\text{RY 125}] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=6
- Tabel 7.16.** Date experimentale privind procesul de oxidare fotocatalitică a RY 125 pe $\text{Z-TiO}_2\text{-Ag}$, la diferite concentraţii iniţiale; Condiţii: $[\text{Z-TiO}_2\text{-Ag}] = 1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=6
- Tabel 7.17.** Evoluţia parametrului TOC prin aplicarea procesului de fotocataliză heterogenă, utilizând catalizatorul $\text{Z-TiO}_2\text{-Ag}$
- Tabel 7.18.** Eficienţe ale procesului de mineralizare/degradare şi coeficienţii de mineralizare pentru soluţii cu concentraţia $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RY 125, la diferite valori ale pH-ului
- Tabel 7.19.** Eficienţe ale procesului de mineralizare/degradare şi coeficienţii de mineralizare pentru diferite concentraţii iniţiale ale soluţiei de RY 125
- Tabel 7.20.** Constantele aparente de viteză aferente de decolorare, degradare şi

- mineralizare. Condiții: $[RY\ 125] = 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
- Tabel 7.21.** Constantele aparente de viteză aferente de decolorare, degradare și mineralizare. Condiții: pH 6; $[Z\text{-TiO}_2\text{-Ag}] = 1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- Tabel 7.22.** Constantele aparente de viteză aferente de decolorare, degradare și mineralizare. Condiții: pH =6; $[RY\ 125] = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
- Tabel 7.23.** Constantele aparente de viteză pentru procesele de degradare/decolorare în domeniile de iradiere UV și VIS
- Tabel 7.24.** Date experimentale privind procesul de fotocataliză heterogenă a RY 125 și MB pe Z-TiO₂-Ag; Condiții: $[Z\text{-TiO}_2\text{-Ag}] = 1,0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=6
- Tabel 8.1.** Constante aparente de viteză și coeficienți de corelare; Condiții: $[MB] = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Z\text{-Cu}] = 1,0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=9
- Tabel 8.2.** Evoluția potențialului electrocinetic pentru sistemele prezentate, la trei valori ale pH-ului
- Tabel 8.3.** Date experimentale privind procesul de fotocataliză heterogenă a pe MB pe Z-Cu; Condiții: $[MB] = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Z\text{-Cu}] = 1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- Tabel 8.4.** Date experimentale privind variația concentrației MB în procesul de fotoliză. Condiții: $[MB] = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
- Tabel 8.5.** Contribuția proceselor de adsorbție (A), fotocataliză (FC) și fotoliză (F) la eficiența procesului global de oxidare a MB pe Z-Cu; Condiții: $[MB] = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Z\text{-Cu}] = 1,0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- Tabel 8.6.** Date experimentale privind procesul de fotocataliză heterogenă pe Z-Cu, la diferite concentrații inițiale ale soluției de MB; Condiții $[Z\text{-Cu}] = 1,0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=6
- Tabel 8.7.** Date experimentale privind procesul de fotocataliză heterogenă a soluțiilor de MB, în condițiile unor diferite doze de catalizator; Condiții: $[MB] = 70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=6
- Tabel 8.8.** Date experimentale privind procesul de oxidare, foto-oxidare și oxidare fotocatalitică a colorantului MB; Condiții: $[MB] = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=9; $[H_2O_2] = 50\text{ mM}$; $[Z\text{-Cu}] = 1,0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- Tabel 8.9.** Date experimentale privind procesul de oxidare fotocatalitică a colorantului MB cu adaosul unor doze diferite de H₂O₂. Condiții: $[MB] = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=9; $[Z\text{-Cu}] = 1,0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- Tabel 8.10.** Eficiențe de degradare/decolorare atinse în primele minute ale procesului fotocatalitic, cu adaos de H₂O₂; Condiții: $[MB] = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=9; $[Z\text{-Cu}] = 1,0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- Tabel 8.11.** Eficiențe TOC atinse în procesul de oxidare fotocatalitică a MB, în prezența agentului oxidant
- Tabel 8.12.** Date experimentale privind variația în timp a concentrației MB, la diferite valori inițiale ale pH-ului. Condiții: $[MB] = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Z\text{-Ag}_{red}] = 1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- Tabel 8.13.** Date experimentale privind variația în timp a concentrației MB, la diferite doze de catalizator. Condiții: $[MB] = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH = 9
- Tabel 8.14.** Date experimentale privind variația în timp a concentrației MB, la concentrații inițiale diferite. Condiții: $[Z\text{-Ag}_{red}] = 0,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; pH =5,6
- Tabel 8.15.** Date experimentale și de calcul privind variația în timp a concentrației MB în cursul procesului de oxidare fotocatalitică cu adaos de H₂O₂
- Tabel 8.16.** Eficiențe de degradare/decolorare a MB la o durată a iradierii de 120 min. Condiții: $[MB] = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Z\text{-Ag}_{red}] = 1,0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=9
- Tabel 8.17.** Date experimentale și de calcul privind variația în timp a concentrației MB corespunzător degradării, respectiv decolorării MB, în cursul procesului de fotooxidare (VIS/H₂O₂). Condiții: $[MB] = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=9

12 Lista de tabele

- Tabel 8.18.** Valori ale concentrațiilor MB și ale parametrului TOC, la timpul 0 și după 120 minute iradiere; Condiții: $[MB] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[Z\text{-Ag}_{\text{red}}] = 1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 9$
- Tabel 8.19.** Eficiențe TOC și coeficienții de mineralizare pentru procesul de fotocataliză pe $Z\text{-Ag}_{\text{red}}$ /fotocataliză cu adaos de H_2O_2
- Tabel 8.20.** Date experimentale pentru evaluarea constantelor aparente de viteză la fotocataliza heterogenă; Condiții: $[MB] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[Z\text{-Ag}_{\text{red}}] = 1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 9$
- Tabel 8.21.** Date experimentale pentru evaluarea constantelor aparente de viteză la fotocataliza heterogenă; Condiții: $[MB] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[Z\text{-Ag}_{\text{red}}] = 1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$; $\text{pH} = 9$
- Tabel 8.22.** Date experimentale pentru evaluarea constantelor aparente de viteză la fotocataliza heterogenă; Condiții: $[MB] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[Z\text{-Ag}_{\text{red}}] = 1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ mM}$; $\text{pH} = 9$
- Tabel 8.23.** Constante aparente de viteză și coeficienții de corelare; Condiții: $[MB] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[Z\text{-Ag}_{\text{red}}] = 1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 9$

LISTA DE FIGURI

- Figura 1.1.** Schema generală de tratare a efluenților textili
Figura 1.2. Instalație de biodegradare a efluenților textili
Figura 1.3. Instalație de coagulare/ decantare /floculare
Figura 1.4. Coloană de adsorbție pe rășină sintetică și regenerarea prin spălare cu saramură alcalină a efluenților proveniți din industria textilă
- Figura 3.1.** Schema generării speciilor oxidante în fotocataliza heterogenă
Figura 5.1. Structura moleculară a colorantului RY 125
Figura 5.2. Structura moleculară a colorantului cationic Methylene Blue
Figura 5.3. Schema instalației utilizată în studiile de adsorbție și fotocataliză
Figura 6.1. Spectrele de difracție pentru: zeolitul natural (a), catalizatorul Z-TiO₂-N (b) și TiO₂-N (c)
- Figura 6.2.** Spectrele FT-IR corespunzătoare Z-TiO₂-N (a) și respectiv Z-Na (b)
Figura 6.3. Spectrele DRUV-VIS ale Z-Na (a) și Z-TiO₂-N (b)
Figura 6.4. Imaginile SEM și spectrele EDX (detalii) pentru: Z-Na (a), Z-TiO₂-N (b) și TiO₂-N (c)
- Figura 6.5.** Spectrele XRD pentru (a) Z-Na, (b) Z-TiO₂-Ag și (c) TiO₂-Ag
Figura 6.6. Spectrele DRUV-VIS corespunzătoare zeolitelui monosodic Z-Na (a) și respectiv materialului hibrid Z-TiO₂-Ag (b)
- Figura 6.7.** Spectrele FT-IR corespunzătoare Z-Na (a) și Z-TiO₂-Ag (b) pentru domeniul de lungimi de undă de 4000-400 cm⁻¹
Figura 6.8. Spectrele FT-IR corespunzătoare Z-Na (a) și Z-TiO₂-Ag (b) pentru domeniul de lungimi de undă cuprins între 1300-400cm⁻¹
- Figura 6.9.** Morfologia SEM pentru Z-TiO₂-Ag (a) și spectrul EDX pentru analiza semielementală a Z-TiO₂-Ag (b)
- Figura 6.10.** Imaginile SEM ale produsilor obținuți prin doparea zeolitelui cu [Ag(NH₃)₂]⁺ ; (a) 1g AgNO₃/g zeolit; (b) 3g AgNO₃/g zeolit; (c) 5g AgNO₃/g zeolit
- Figura 6.11.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDX (b) corespunzătoare zeolitelui dopat cu ionul Ag⁺ prin schimb ionic soluție de AgNO₃
- Figura 6.12.** Imaginile SEM ale zeolitelui dopat cu Cu²⁺ prin schimb ionic cu refluxare: 0,1 M Cu(NO₃)₂ (a); 0,3 M Cu(NO₃)₂ (b); 0,5 M Cu(NO₃)₂ (c)
- Figura 6.13** Imaginea SEM (a), spectrul EDX (b), pentru zeolitul dopat cu Cu²⁺ prin schimb ionic, fără refluxare
- Figura 6.14.** Spectrele DRUV-VIS caracteristice Z-Cu obținut prin schimb ionic, fără refluxare; (a) 200-600 nm și (b) 600-1000 nm
- Figura 6.15.** Spectrele XRD corespunzătoare Z-Na (a), Z-Ag (b) și Z- Agred (c)
Figura 6.16. Spectrele DRUV-VIS ale probelor: (a) Z-Na, (b) Z-Ag și (c) Z-Ag_{red}
Figura 6.17. Spectrele FT-IR ale probelor Z-Na (a) și Z-Agred (b)
Figura 6.18. Morfologia SEM (a) pentru Z-Ag_{red} și spectrul EDX (b) pentru analiza elementală
- Figura 6.19.** Spectrele XRD pentru (a) zeolitul natural, (b) Z-Cu și (c) Z-Cu_{red}
Figura 6.20. Spectrele DRUV-VIS ale probelor: Z-Na (a), Z-Cu (b) și Z-Cu_{red} (c) (domeniul de lungimi de undă 200-600 nm)

- Figura 6.21.** Spectrele DRUV-VIS ale probelor: (a) Z-Cu, (b) Z-Cu_{red} (domeniul de lungimi de undă 600-1000 nm)
- Figura 6.22.** Morfologia SEM (a) pentru Z-Cu și spectrul EDX (b) corespunzător
- Figura 7.1.** Variația potențialului zeta în funcție de pH: ● suspensia apoasă de Z-TiO₂-N; ▲ suspensie de Z-TiO₂-N în soluție de RY 125
- Figura 7.2.** Evoluția în timp a cantității de colorant adsorbită pe Z-TiO₂-N, la concentrații inițiale diferite ale soluției (pH=3); ■ 100 mg·L⁻¹; ● 75 mg·L⁻¹; ▲ 50 mg·L⁻¹; ▼ 25 mg·L⁻¹; ◆ 10 mg·L⁻¹
- Figura 7.3.** Dependența $\ln(q_e - q_t)$ funcție de t , la diferite concentrații inițiale ale RY 125 (pH=3); ■ 100 mg·L⁻¹; ● 75 mg·L⁻¹; ▲ 50 mg·L⁻¹; ▼ 25 mg·L⁻¹; ◆ 10 mg·L⁻¹
- Figura 7.4.** Dependența t/q_t funcție de t pentru concentrații inițiale diferite ale RY 125 (pH=3); ■ 100 mg·L⁻¹; ● 75 mg·L⁻¹; ▲ 50 mg·L⁻¹; ▼ 25 mg·L⁻¹; ◆ 10 mg·L⁻¹
- Figura 7.5.** Determinarea constantelor de viteză conform modelului Weber-Morris al difuziei intraparticulă (pH=3); ■ 100 mg·L⁻¹; ● 75 mg·L⁻¹; ▲ 50 mg·L⁻¹; ▼ 25 mg·L⁻¹; ◆ 10 mg·L⁻¹
- Figura 7.6.** Izoterma de adsorbție a colorantului RY 125 pe Z-TiO₂-N
- Figura 7.7.** Izoterma Langmuir liniarizată pentru adsorbția RY 125 pe Z-TiO₂-N; pH=3
- Figura 7.8.** Izoterma Freundlich liniarizată pentru adsorbția RY 125 pe Z-TiO₂-N; pH=3
- Figura 7.9.** Liniarizarea izotermei D-R pentru adsorbția RY 125 pe Z-TiO₂-N; pH=3
- Figura 7.10.** Dependența de pH a potențialului Zeta pentru: ● suspensia apoasă de Z-TiO₂-Ag; ▲ suspensie de Z-TiO₂-Ag în soluția de colorant;
- Figura 7.11.** Dependența de timp a concentrației RY 125 (C_t/C_0) pentru diferite concentrații inițiale ale RY 125: ■ 10 mg·L⁻¹; ● 25 mg·L⁻¹; ▲ 50 mg·L⁻¹; ▼ 75 mg·L⁻¹; ◆ 100 mg·L⁻¹
- Figura 7.12.** Fitarea datelor experimentale utilizând modelul Lagergren punctat) și modelul Ho și McKay (continuă) ■ 10 mg·L⁻¹; ● 25 mg·L⁻¹; ▲ 50 mg·L⁻¹; ▼ 75 mg·L⁻¹; ◆ 100 mg·L⁻¹
- Figura 7.13.** Izoterma de adsorbție obținută la adsorbția RY 125 pe Z-TiO₂-Ag
- Figura 7.14.** Profilul spectrelor UV-VIS pentru: 1 - soluția inițială de RY 125 ; 2 - 30 min adsorbție; 3 - 50 min iradiere; 4 - 120 min iradiere; 5 - 240 min iradiere
- Figura 7.15.** Evoluția în timp a eficiențelor de decolorare și degradare în cursul procesului de iradiere sub UV, la valori ale pH-ului de 3, 6 și 9. Degradare: ■ pH= 3; ◆ pH =6; ● pH =9; Decolorare: □ pH= 3; ◇ pH =6; ○ pH =9
- Figura 7.16.** Evoluția în timp a eficiențelor de decolorare și degradare în cursul procesului de iradiere sub UV, în condițiile unor diferite doze de catalizator. Degradare: ■ 2 g·L⁻¹; ◆ 1 g·L⁻¹; ● 0,5 g·L⁻¹. Decolorare: □ 2 g·L⁻¹; ◇ 1 g·L⁻¹; ○ 0,5 g·L⁻¹. Condiții: [RY 125]=50 mg·L⁻¹; pH=3; temperatura 20 °C
- Figura 7.17.** Evoluția în timp a eficiențelor de decolorare și degradare în cursul procesului de iradiere sub UV, pentru diferite concentrații inițiale ale RY 125. Degradare: ■ 100 mg·L⁻¹; ◆ 50 mg·L⁻¹; ● 25 mg·L⁻¹. Decolorare: □ 100 mg·L⁻¹; ◇ 50 mg·L⁻¹; ○ 25 mg·L⁻¹
- Figura 7.18.** Evoluția parametrului TOC/TOC₀ în procesul de degradare a colorantului RY 125, pentru diferite valori ale pH-ului (a) și diferite

- concentrații inițiale (b); (a) Condiții: [RY 125] = 100 mg·L⁻¹; [Z-TiO₂-N] = 1g·L⁻¹. ■ pH 3; ● pH 6; ▲ pH 9. (b) Condiții: [Z-TiO₂-N] = 1 g·L⁻¹; pH = 3 ■ 25 mg·L⁻¹; ● 50 mg·L⁻¹; ▲ 100 mg·L⁻¹
- Figura 7.19.** Dependențele $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de timp la degradare (a), respectiv decolorarea (b) soluțiilor de RY 125, cu diferite concentrații inițiale
- Figura 7.20.** Dependențele $-\ln(\text{TOC}_t/\text{TOC}_0)$ funcție de timp la degradarea soluțiilor de RY 125, cu diferite concentrații inițiale
- Figura 7.21.** Dependențele $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de timp la degradare (a), respectiv decolorarea (b) soluțiilor de RY 125, cu diferite valori ale pH-ului
- Figura 7.22.** Dependențele $-\ln(\text{TOC}_t/\text{TOC}_0)$ funcție de timp la degradarea soluțiilor de RY 125, cu diferite valori ale pH-ului
- Figura 7.23.** Eficiențele fotodegradării RY 125 prin iradiere UV și VIS; UV: ■ degradare; □ decolorare. VIS: ● degradare; ○ decolorare
- Figura 7.24.** Profilul spectrelor UV-VIS înregistrate în următoarele condiții: 1-0 min; 2-15 min adsorbție; 3-30 min adsorbție; 4-10 min fotocataliză; 5-50 min fotocataliză; 6-90 min fotocataliză; 7-180 min fotocataliză
- Figura 7.25.** Evoluția în timp a eficiențelor de degradare și decolorare a RY 125, pe durata iradierii UV, la diferite valori ale pH-ului; Degradare: ■- pH 3; ● pH 6; ◆ pH 9. Decolorare: □ pH 3; ○ pH 6; ◇ pH 9
- Figura 7.26.** Evoluția cu timpul a eficiențelor de degradare și de decolorare a RY 125, la doze diferite de Z-TiO₂-Ag; Degradare: ■ 0,5 g·L⁻¹; ● 1g·L⁻¹; ◆ 2g·L⁻¹. Decolorare: □ 0,5; ·L⁻¹; ○ 1g·L⁻¹; ◇ 2g·L⁻¹;
- Figura 7.27.** Evoluția cu timpul a eficiențelor de degradare și de decolorare a RY 125, în cursul iradierii UV, la concentrații inițiale diferite; Degradare: ■ 25 mg·L⁻¹; ● 50 mg·L⁻¹; ◆ 100 mg·L⁻¹. Decolorare: □ 25 mg·L⁻¹; ○ 50 mg·L⁻¹; ◇ 100 mg·L⁻¹; [Z-TiO₂-Ag] = 1,0 g·L⁻¹; pH=6
- Figura 7.28.** Evoluția parametrului TOC/TOC₀ în procesul de degradare a colorantului RY 125, pentru diferite valori ale pH-ului (a) și pentru diferite concentrații inițiale (b); [Z-TiO₂-Ag] = 1g·L⁻¹: ■ pH 3; ● pH 6; ▲ pH 9; b. [Z-TiO₂-Ag] = 1g·L⁻¹; pH=6: ■ 25 mg·L⁻¹; ● 50 mg·L⁻¹; ▲ 100 mg·L⁻¹
- Figura 7.29.** Dependențele $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de timp corespunzătoare procesului de degradare (a)/decolorare (b) la oxidarea fotocatalitică a RY 125, în condițiile unor valori diferite ale pH-ului
- Figura 7.30.** Dependențele $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de timp corespunzătoare procesului de degradare (a)/decolorare (b) la oxidarea fotocatalitică a RY 125, în condițiile unor concentrații inițiale diferite ale soluției
- Figura 7.31.** Evoluția în timp a eficiențelor de degradare și decolorare a RY 125, sub iradiere UV și VIS; VIS: ■ degradare; □ decolorare. UV: ● degradare; ○ decolorare
- Figura 7.32.** Evoluția eficienței de ■ degradare RY 125 □ decolorare RY 125; ● degradare MB; ○ decolorare MB
- Figura 8.1.** Profilul spectrului UV-VIS caracteristic colorantului MB; Interior: Structura moleculară a colorantului cationic Methylene Blue

- Figura 8.2.** Evoluția în timp a eficienței de (a) – decolorare; (b) – degradare a MB: ■ fotoliză; ● fotocataliză pe Z-Na; ▲ fotocataliză pe Z-Cu
- Figura 8.3.** Profilul spectrelor UV-VIS ale MB după un timp iradiere de 240 min: 1 – soluția inițială de MB; 2 – fotoliză; 3 – fotocataliză pe Z-Na; 4 – fotocataliză pe Z-Cu
- Figura 8.4.** Eficiențe de a) degradare / (b) decolorare MB sub UV la un timp de iradiere de 180 min.
- Figura 8.5.** Evoluția în timp a eficienței de (a) degradare și de (b) decolorare corespunzătoare unui timp de iradiere de 240 min: ■ pH 3; ● pH 5,6; ▲ pH 9
- Figura 8.6.** Evoluția în timp a eficienței de degradare (a)/ decolorare (b), în condițiile unor concentrații inițiale diferite ale soluției de MB; ■ 20mg·L⁻¹; ● 30mg·L⁻¹; ▲ 50mg·L⁻¹; ◆ 70 mg·L⁻¹; ◀ 100 mg·L⁻¹
- Figura 8.7.** Evoluția cu timpul a parametrului C/C₀ pentru procesul de degradare (a) și de decolorare (b) a MB, la doze diferite de catalizator; ■ 0,5 g·L⁻¹; ● 0,75g·L⁻¹; ▲ 1,0 g·L⁻¹; ◆ 1,5 g·L⁻¹; ◀ 2,0 g·L⁻¹
- Figura 8.8.** Evoluția în timp a eficiențelor de degradare (a) / decolorare (b) pentru: (1)-fotocataliză pe Z-Cu (10 min iradiere); (2)- fotocataliză cu adaos de H₂O₂ (7 min iradiere)
- Figura 8.9.** Profilul spectrelor UV-VIS corespunzătoare soluțiilor de MB: a – soluția inițială; b – oxidare cu H₂O₂ (timp de 20 min); c - H₂O₂/UV (timp de 20 min); d – proces UV/Z-Cu/ H₂O₂ (5 min adsorbție); e - proces UV/Z-Cu /H₂O₂ (7min iradiere UV). Interior: Evoluția spectrelor sub iradiere în UV
- Figura 8.10.** Evoluția în timp a profilului spectrelor pentru procesul de degradare fotocatalitică a MB cu adaos de H₂O₂; 1 –soluție inițială MB; 2 – 5 min A* ; adaos de H₂O₂ 10 mM: 3 – 1 min FC**; 4 - 3 min FC; 5 – 5 min FC; adaos de H₂O₂ 25 mM: 6 – 2 min FC; 7 – 4 min FC; 8 – 7 min FC; adaos de H₂O₂ 50 mM: 9 – 3 min FC; 10 – 7 min FC; 11 – 10 min FC
- Figura 8.11.** Evoluția în timp a profilului spectrelor pentru procesul de decolorare fotocatalitică a MB cu adaos de H₂O₂; 1 –soluție inițială MB; 2 – 5 min A* ; adaos de H₂O₂ 10 mM: 3 – 1 min FC**; 4 - 3 min FC; 5 – 5 min FC; adaos de H₂O₂ 25 mM: 6 – 2 min FC; 7 – 4 min FC; 8 – 7 min FC; adaos de H₂O₂ 50 mM: 9 – 3 min FC; 10 – 7 min FC; 11 – 10 min FC
- Figura 8.12.** Eficiențe de a) degradare /(b) decolorare la oxidarea MB prin aplicarea catalizatorului Z-Ag_{red}
- Figura 8.13.** Evoluția în timp a eficienței de (a) degradare și de (b) decolorare sub iradiere în VIS: ■ pH 3 ; ● pH 5,6; ▲ pH 9; ▼ pH 11
- Figura 8.14.** Evoluția în timp a eficienței de (a) degradare și de (b) decolorare sub iradiere în VIS, la concentrații diferite de catalizator: ■ 0,25 g·L⁻¹; ● pH 0,50 g·L⁻¹; ▲ 0,75 g·L⁻¹; ◆ 1,00 g·L⁻¹; ◀ 1,50 g·L⁻¹
- Figura 8.15.** Evoluția în timp a eficienței de (a) degradare și de (b) decolorare sub iradiere în VIS la diferite concentrații inițiale ale soluției de MB: ■ 25 mg·L⁻¹; ● 50 mg·L⁻¹; ▼ 75 mg·L⁻¹; ◀ 100 mg·L⁻¹
- Figura 8.16.** Evoluția eficienței de (a) degradare / (b) decolorare a MB corespunzător proceselor de oxidare fotocatalitică și fotooxidare

- Figura 8.17.** Evoluția eficienței de (a) degradare / (b) decolorare a MB pentru concentrații inițiale diferite
- Figura 8.18.** Evoluția spectrelor spectrelor MB în procesul de fotocataliză pe Z-Ag_{red}, în absența H₂O₂: 1) soluție inițială de MB; 2) 30 min adsorbție; 3) 60 min fotocataliză; 4) 120 min fotocataliză
- Figura 8.19.** Evoluția spectrelor spectrelor MB în procesul de fotocataliză pe Z-Ag_{red} cu adaos de H₂O₂ 10 mM: 1) soluție inițială de MB; 2) 30 min adsorbție; 3) 4 min fotocataliză; 4) 40 min fotocataliză; 5) 120 min fotocataliză; Interior: Evoluția spectrelor în domeniul UV
- Figura 8.20.** Evoluția spectrelor spectrelor MB procesul de fotocataliză pe Z-Ag_{red} cu adaos de H₂O₂ 20 mM: 1) soluție inițială de MB; 2) 30 min adsorbție; 3) 4 min fotocataliză; 4) 40 min fotocataliză; 5) 120 min fotocataliză; Interior: Evoluția spectrelor în domeniul UV
- Figura 8.21.** Dependența $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de t pentru degradarea/decolorarea MB prin fotocataliză heterogenă pe Z-Ag_{red}
- Figura 8.22.** Dependența $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de t pentru degradarea/decolorarea MB prin fotocataliză heterogenă cu adaos de H₂O₂ 10 mM
- Figura 8.23.** Dependența $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de t pentru degradarea/decolorarea MB prin fotocataliză heterogenă cu adaos de H₂O₂ 20 mM

INTRODUCERE

Ca o consecință a schimbărilor climatice, apa tinde să devină din resursa inepuizabilă o resursă în evoluție descendentă, dacă nu ca volum total, cel puțin ca debite utilizabile.

Evacuarea apelor de suprafață a efluenților industriali cu încărcare organică ridicată determină poluarea acestora cu substanțe organice, suspensii, compuși cu azot și fosfor, inductori ai fenomenului de eutrofizare, dar și poluarea cu compuși cu grad de pericolozitate ridicat și diferiți compuși xenobiotici.

Cercetările privind condițiile de viață ale populației, fie că este vorba de diagnoze ale calității vieții, în general, fie de analize ale standardului de viață, în special, pun accent pe rolul apei în viața localităților și a oamenilor.

În Uniunea Europeană, apa este definită ca un sistem complex, ca un factor social important în relația om-natură, care trebuie gestionat prin metode științifice, tehnice și politice. Relația apă – calitatea vieții este evidențiată din punct de vedere socio-economic și prin intermediul unor indicatori, obiectivi și subiectivi, care privesc: accesul localităților și al populației la sursele de apă, consumul de apă, calitatea apei, influența apei asupra stării de sănătate a populației, percepția populației privind alimentarea cu apă.

Din această perspectivă, activitățile de cercetare-dezvoltare destinate accesului la tehnologii performante de tratare a apei pot să răspundă cererii producătorilor de apă în căutarea „celor mai bune tehnici disponibile”, în condițiile scăderii disponibilităților unor surse de apă adecvate, necesității reducerii costurilor de producție și a impactului asupra mediului

Marea varietate a deversărilor industriale impune o diversificare a metodelor de tratare, adaptând pe cât posibil procedeul de tratare fiecărei situații. În ciuda eforturilor făcute pentru dezvoltarea de “processe curate de tratare”, caracterul tot mai restrictiv al normativelor privind deversarea efluenților în mediul înconjurător trebuie să încurajeze cercetările privind dezvoltarea unor procese de tratare performante, care să permită obținerea de efluenți compatibili cu mediul.

Subiectul abordat în cadrul tezei de doctorat se justifică și prin atenția specială acordată în prezent materialelor oxidice poroase multifuncționale, datorită performanțelor multiple în adsorbție, schimb ionic, cataliză, fotocataliză, care sunt o consecință a flexibilității lor compoziționale și arhitecturale, pe o scară nanometrică.

Organizarea generală a unui flux de tratare a unui efluent industrial este prezentată în figura 1.

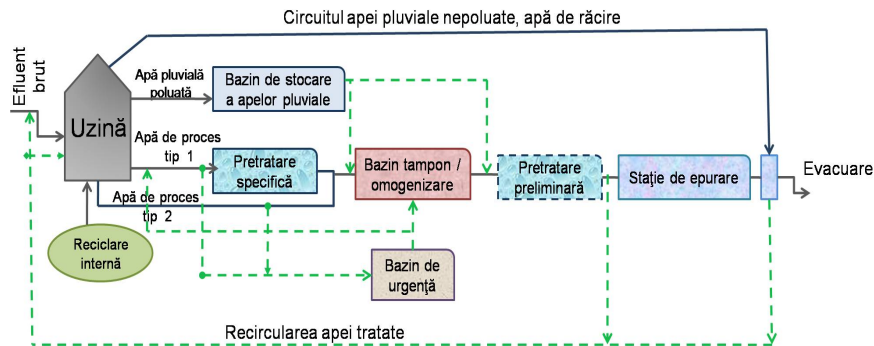


Figura 1. Schemă generală de tratare a unui efluent industrial [1]

Circuitele din diagrama 1 cuprind [1]:

- ❖ reciclările interne în cadrul atelierelor care permit:
 - recuperarea eventuală a materiilor prime;
 - reducerea fluxurilor poluante de tratat;
 - reducerea consumului de apă.
- ❖ separare a efluenților evacuați în:
 - evacuări discontinue (ape pluviale poluate/nepoluate; ape de spălare, vidanjare; ape de răcire poluate/nepoluate)
 - evacuări continue:
 - ape de proces, care necesită o pretratare specifică;
 - ape de proces, care nu necesită o pretratare specifică .

Această separare permite clasarea bazinelor de stocare, omogenizare sau de urgență:

- ❖ bazinul de stocare a apelor pluviale poluate;
- ❖ bazin tampon/omogenizare, pentru efluenții care necesită o pretratare specifică;
- ❖ bazin de urgență, utilizat în cazul evacuărilor care nu sunt conforme calității.

Principalele etape ale fluxului general de tratare al efluenților industriali sunt:

- ❖ pretratarea specifică;
- ❖ tratarea primară;
- ❖ tratarea biologică;
- ❖ tratarea terțiară;
- ❖ tratarea nămolurilor;
- ❖ îndepărtarea mirosurilor.

Tratarea terțiară are ca obiective următoarele:

- ❖ ameliorarea calității apei tratate prin:
 - reducerea materiilor în suspensie și a CCO coloidal;
 - desfosfatarea;
 - reducerea CCO nebiodegradabil;
 - decolorarea, aplicată efluenților textili;
 - eliminarea compușilor specifici, de ex. pesticide, fungicide, metale, metaloizi, AOX, detergenți, hidrocarburi solubile, diverși anioni, etc.

Bibliografie

- [1] Mémento Technique de L'eau, Dixième édition, Degrémont, Vol. 2 (2005), ISBN 2-7430-0717-6, 1642.

CAPITOLUL 1.

EFLUENȚI TEXTILI

1.1. Introducere

Eforturile uriase depuse pentru reducerea/eliminarea poluării cu poluanți organici persistenți sunt concretizate în amploarea cercetărilor dedicate dezvoltării unor noi procese de tratare a efluenților industriali, cu mențiunea că diversitatea acestora impune adaptarea pe cât posibil a procedurii de tratare fiecărei situații. Integrarea unor astfel de procese ca trepte de pretratare sau ca trepte de epurare avansată în schemele convenționale de tratare/epurare a efluenților reziduali, constituie premisa obținerii unor efluenți compatibili cu mediul.

Dintre poluanții organici, coloranții, compuși cu structuri complexe, ridică probleme deosebite cauzate de rezistența la biodegradare și de toxicitatea ridicată. Urmare a utilizării extensive a coloranților în diferite industrii, aceștia devin parte integrantă a efluenților industriali.

Activitățile din industria textilă sunt consumatoare intensive de apă iar efluenții rezultați sunt încărcăți cu coloranți, compuși tensioactivi, materii solide în suspensie, prezintă o valoare ridicată a parametrului global CCO. Culoarea efluenților este rezultatul prezenței în concentrații reduse a unor coloranți specifici, numiți coloranți azoici. Coloranții prezenți în apele reziduale de proveniență textilă sunt o sursă de eutrofizare și de poluare inestetică, diminuează capacitatea de penetrare a luminii și ca atare inhibă procesele fotolitice ce au loc pe cale naturală în cursurile de apă. Coloranții și subprodusul diferitelor procese (oxidare, hidroliză etc.) ce au loc în apă sunt toxici pentru microorganisme, viața acvatică și ființele umane, fiind adeseori asociați cu factorii de risc de tipul perturbărilor endocrine. Datorită structurii complexe, majoritatea coloranților sunt recalcitranti și posibil cancerigeni, în special coloranții azoici prin aminele aromatice rezultate în procesele de degradare.

1.2. Noțiuni generale asupra coloranților

Coloranții sunt compuși chimici, naturali sau sintetici, caracterizați prin absorbția luminii în domeniul vizibil al câmpului electromagnetic (400 – 700 nm), prezentând caracteristici chimice diferite, putând fi aplicați pe diferite materiale (substraturi) ca: fibre textile, piele, hârtie etc. [1.1,1.2].

Majoritatea coloranților naturali provin din diverse surse precum: frunze; flori; arbori care prezintă fructe colorate; substanțe minerale; nevertebrate [1.3]. Dovezi concrete privind utilizarea coloranților naturali au fost datate în anul 2600 (î.Hr.) în China [1.4].

Numărul coloranților naturali a scăzut considerabil de-a lungul istoriei, datorită naturii complexe și volatile a pigmentilor naturali ce împiedică extracția lor prin metodele empirice ale epocii. Totuși studiile efectuate asupra acestor coloranți

În secolul XIX au deschis drumul către obținerea coloranților sintetici ce au dominat industria textilă începând cu secolul XX.

Primul colorant sintetic, mauveina a fost descoperit de către William H. Perkin în anul 1856, reușind să exploateze în totalitate potențialul său comercial.

Descoperirea coloranților reactivi în anul 1954 și lansarea lor pe piață în anul 1956 a marcat un progres major în industria colorării bumbacului, care a fost urmată de cercetări extensive în acest domeniu timp de două decenii și care încă mai continuă și în zilele noastre.

În momentul actual, consumul mondial de coloranți este estimat la 800.000 tone/an [1.5], din care aproximativ 10.000 de tipuri de coloranți sunt utilizați în industria textilă [1.6], iar restul sunt repartizați în alte domenii precum: industria hârtiei [1.7, 1.8], mase plastice [1.9, 1.10], produse alimentare [1.11, 1.12]. Tot aici trebuie menționate și întrebuițările speciale precum cele referitoare la prepararea produselor farmaceutice [1.13] sau cosmetice [1.14] sau, de asemenea, utilizarea coloranților ca indicatori în industria chimică [1.15].

1.2.1 Clasificarea coloranților

Prezența cromoforilor în coloranți este responsabilă pentru producerea culorii. Cromoforii au capacitatea de a absorbi lumina în domeniul ultraviolet. De asemenea sunt cunoscuți ca și compuși purtători de cromogeni. Cele mai importante grupe de cromofori sunt:

- grupa nitrozo $-N=O$;
- grupa azo $-N=N-$;
- grupa cetonică $=C=O$;
- dubla legătură $-CH=CH-$.

Prezența auxocromilor în structura coloranților le conferă acestora stabilitate chimică, putând forma legături chimice în contact cu fibra în mediu acid sau bazic. Grupele auxocrome, pe lângă faptul că imprimă substanței proprietatea de a colora, produc o închidere și o intensificare a culorii.

Coloranții naturali prezintă benzi de absorbție mari, ce generează culori fade, iar coloranții sintetici, prin asocierea cromoforilor și a auxocromilor, prezintă benzi de adsorbție înguste, rezultând astfel culori mult mai intense. Cromoforii și auxocromii sunt dependenți unul de altul. Astfel, un colorant ce conține un cromofor dar nu conține cel puțin un auxocrom, nu prezintă proprietatea de a colora și de a fi colorat.

Cele mai importante grupe de auxocromi sunt:

- grupările hidroxil $-OH$;
- grupările carboxilice $-COOH$;
- grupările sulfonice $-SO_3H$;
- grupările amino și derivații $-NH_2$; $-NHR$; $=NR$.

Coloranții se pot clasifica pe două criterii, în funcție de:

- structura lor chimică;
- metoda de aplicare asupra substratului.

În funcție de aplicațiile lor, distingem următoarele clase de coloranți:

- reactivi;
- de dispersie;
- direcți;
- de cadă;
- de sulf;
- cationici;

- acizi;

1) *Coloranții reactivi* – reprezintă aproximativ 20- 30% din coloranții comerciali utilizați pe piață; ei formează o legătură covalentă cu fibra care este supusă vopsirii, având astfel proprietatea de vopsi direct fibrele, de obicei bumbacul, dar se pot folosi și pentru vopsirea altor tipuri de țesături precum: mătase, lână, nylon și acril [1.16] ;

Această clasă de coloranți este utilizată pe scară largă deoarece coloranții sunt ușor de aplicat, prezentând o gamă largă de culori precum și rezistență îndelungată [1.17].

Principalele clase de coloranți reactivi sunt: coloranții de tipul azo, coloranții antrachinonici, coloranții ftalocianinici.

- ❖ Coloranții azoici reprezintă cea mai importantă clasă de coloranți sintetici folosiți pentru colorarea fibrelor textile, reprezentând aproximativ 50% din categoria de coloranți reactivi; sunt caracterizați prin prezența uneia sau mai multor legături de tipul azo (-N=N-); sunt compuși solubili în apă și dificil de îndepărtat [1.18].
- ❖ Coloranții antrachinonici reprezintă a doua clasă mare de coloranți textili după coloranții azoici, fiind utilizați intensiv în industria textilă, deoarece prezintă cromofori stabili în mediu acid sau bazic, având astfel proprietatea rezistenței în timp și la radiațiile solare [1.19, 1.20].

2) *Coloranții de dispersie* – prezintă în structură grupări de tip antrachinonic și grupări de tip etanol, făcându-i astfel insolubili în apă și greu biodegradabili; sunt utilizați pentru colorarea fibrelor hidrofobe, în special poliester, celuloză, nylon, poliamidă și fibre acrilice; datorită proprietăților lor excelente se mai pot utiliza și în alte domenii precum: lasere și sisteme optice, indicatori metalocromici etc. [1.21,1.22].

3) *Coloranții direcți* – de cele mai multe ori sunt de tip anionic, solubili în apă, majoritatea acestor coloranți sunt compuși poliazoo, ftalocianinici, oxazini, fiecare culoare fiind dominată de structuri nemetalice. Acest tip de coloranți se folosește în principal pentru vopsirea bumbacului, prezentând afinitate și pentru fibrele celulozice, nylon, piele [1.23, 1.24].

4) *Coloranții de cadă* – sunt insolubili în apă, fiind incapabili să genereze săruri solubile, prezintă în structură cel puțin două grupări de tip carbonil care sunt transformate în timpul procesului de sinteză în grupări solubile de tip Leuco (leucoferivați), prin reducere în mediu alcalin. Datorită caracterului substantiv se fixează foarte ușor pe fibră. Acești coloranți sunt foarte des utilizați pe fibre celulozice deoarece sunt rezistenți la lumină, spălare și decolorare. Această clasă de coloranți este reprezentată în principal de coloranți de tip antrachinonic și indigoid [1.25, 1.26].

5) *Coloranții de sulf* - sunt compuși aromatici ce prezintă în structură inele heterociclice ce conțin unul sau mai mulți atomi de sulf; insolubili în apă, procedeul de aplicare implicând reducerea în mediu alcalin utilizând sulfura de sodiu ca agent reducător. În forma lor redusă, acești coloranți prezintă afinitate pentru fibre celulozice, nylon, in. Primul compus din această categorie a fost descoperit în anul 1873, în Franța, fiind apoi preluat și îmbunătățit de către Raymond Videl, rezultând într-o nuanță denumită *negru Videl*. Din punct de vedere economic sunt foarte des utilizați în industrie pentru producerea culorilor: negru, maro, albastru și verde, fiind de asemenea rezistenți la spălare, fierbere și lumină [1.27, 1.28, 1.29].

6) *Coloranții cationici* - se mai numesc și coloranți bazici; pe lângă cromofori mai conțin o grupare auxocromă sau o grupare cuaternară de tipul $-N^+(CH_3)_3$,

legată de un lanț alchilic; de asemenea în structură tot timpul se află un anion de legătură. Acest anion nu influențează culoarea, dar prezintă un rol important în solubilitatea produsului și în modalitatea de separare în stare pură. Încărcarea pozitivă a cationului de culoare conferă solubilitate suficientă în apă având capacitatea de a colora fibrele sintetice din soluție apoasă acidă. Coloranții cationici se folosesc extensiv pentru colorarea fibrelor de nylon, acril, lână și mătase. Acest tip de coloranți sunt considerați toxici și pot avea efecte nocive cum sunt: alergii, dermatite, iritații ale pielii, mutații și cancer [1.30, 1.31].

7) *Coloranții acizi* – conțin în moleculă una sau mai multe grupări anionice, cel mai des grupări sulfonice ($-\text{SO}_3\text{H}$), carboxil ($\text{COOH}-$), hidroxil ($-\text{OH}$), ce le conferă acestora proprietăți acide, fiind nocivi pentru mediu și pentru oameni. Coloranții acizi sunt solubili în apă și sunt utilizați pentru vopsirea nylonului, lânii, mătășii și acrilului modificat.

Din punct de vedere structural clasele cele mai reprezentative de coloranți sunt: coloranții azoici, coloranții direcți, coloranții de mordant și coloranții reactivi [1.30, 1.32, 1.33].

1.2.2 Toxicitatea coloranților

Toxicitatea reprezintă gradul de nocivitate pentru organism a unei substanțe chimice, ex. *colorant*, fiind o caracteristică rezultată din manifestarea biologică a organismului respectiv. Toxicitatea se poate diviza în două categorii:

- toxicitate acută;
- toxicitate cronică.

Toxicitatea acută a unei substanțe implică generarea de efecte dăunătoare într-un organism printr-o expunere singulară sau într-un interval scurt de timp (24 h).

Toxicitatea cronică este abilitatea unei substanțe sau a unui amestec de substanțe de a provoca efecte nocive pe o perioadă mai lungă, uneori pentru întreaga viață a organismului expus, în urma expunerii repetate sau continue.

Știința care se ocupă cu studiul substanțelor toxice se numește *toxicologie*. În cazul coloranților, toxicitatea cronică se manifestă prin reacții alergice, cauzate de interacțiunea acestora cu albumina din serul sanguin. Combinarea celor două substanțe formează un conjugat *albumină-colorant*, ce acționează ca și antigen. Antigenul rezultat produce imunoglobina E care eliberează substanțe chimice precum *histamina*, care cauzează reacții alergice.

Coloranții pot fi de altfel, mutagenici și carcinogenici și pot cauza de asemenea efecte majore oamenilor precum:

- disfuncții în funcționarea rinichilor și ficatului;
- pot avea prejudicii asupra sistemului reproducător;
- pot provoca leziuni asupra creierului și sistemului nervos central.

De asemenea, în literatura de specialitate, au fost raportate frecvent simptome de astm, rinită, dermatite și iritații ale pielii provocate de coloranții azoici, reactivi și antrachinonici, prin simplul contact cu fibrele vopsite [1.30, 1.34, 1.35, 1.36].

1.3. Caracterizarea efluenților textili

Consumul mondial de coloranți folosiți în industrie a crescut vertiginos, odată cu explozia demografică, atingând în momentul actual peste 70 de milioane de tone, înregistrând o creștere anuală de 3%.

Industria textilă este una dintre cele mai mari consumatoare de apă, consumul său putând ajunge de la 25-250 m³ de apă/tonă de produse, în funcție de tipul de proces aplicat, calitatea finală a produsului, tipul și forma fibrei și de tipul de echipament anagajate în proces [1.37].

Apele uzate generate de industria textilă conțin cantități considerabile de compuși organici și anorganici colorați nebiodegradabili, eliberarea acestor compuși în mediu este o sursă de poluare inestetică, perturbă viața acvatică, diminuează capacitatea de penetrare a luminii, inhibă procesele fotolitice ce au loc pe cale naturală pe toate cursurile de apă [1.38, 1.39, 1.40].

Poluanții proveniți din apele uzate din industria textilă sunt de cele mai multe ori solide în suspensie sau substanțe solubile care eliberează în mediu aminerom aromatice, care prezintă o aciditate mare și valori foarte mari ale parametrului global CCO-. Coloranții și subprodusul din diferite procese precum: oxidare, hidroliză, sau alte procese de natură chimică care au loc în apele reziduale, sunt toxici pentru microorganisme, viața acvatică și ființele umane [1.41, 1.42, 1.43].

Conținutul rezidual de surfactanți prezenți în efluenții proveniți din industria textilă poate provoca un impact major asupra mediului, deoarece majoritatea produșilor sunt greu biodegradabili; acest aspect este reliefat și de raportul CCO/CBO care este foarte ridicat datorită încărcării organice mari.

Apele reziduale sunt caracterizate în general de anumiți parametri globali care conferă informații cu privire la evoluția lor; astfel, o apă uzată netratată poate fi caracterizată prin:

- conținutul total de materiale solide în suspensie poate fi cuprins între 2900-3100 mg·L⁻¹;
- parametrul global CCO: 150-12000 mg·L⁻¹;
- parametrul global CBO: 80-6000 mg·L⁻¹;
- conținutul total de surfactanți: 5-120 mg·L⁻¹;
- conținutul de azot organic: 18-39 mg·L⁻¹;
- conținutul total de fosfor: 0,3-15 mg·L⁻¹;
- conținutul total de azot Kjeldahl: 70-80 mg·L⁻¹;
- conținutul în culoare: 50-2500 Pt-Co.

Valorile mari ale raportului CCO/CBO ne oferă informații că apa uzată conține cantități mari de substanțe greu biodegradabile, care pot proveni din diferite etape ale procesului, precum: spălarea țesăturii, mercerizare, etape necesare pregătirii țesăturii pentru vopsire.

Valorile mari ale parametrilor globali pot cauza diferite efecte negative precum:

- efectul parametrului global CBO poate consta în: epuizarea oxigenului dizolvat din fluxurile de apă, moartea organismelor acvatice, proprietățile anaerobice ale apei se pot intensifica;
- conținutul mare de materiale solide în suspensie: intensifică turbiditatea (se reduce procesul de fotosinteză), sporește colmatarea (reduce durata de viață a lacurilor schimbându-le ecologic).

- efectul pH-ului: organismele sunt foarte susceptibile la schimbări de pH de la acid la bazic.

Metodele de eliminare a culorii din efluenții textili au beneficiat de o atenție considerabilă în ultimii ani. Cei mai utilizați coloranți în industria textilă care sunt responsabili pentru eliberarea în mediu a surfactanților și a altor compuși greu biodegradabili sunt coloranții azoici.

1.4. Metode convenționale de tratare a efluenților proveniți din industria textilă

Având în vedere volumul mare de efluenți textili generat anual în lume, diversitatea lor compozițională, stabilitatea chimică și efectele nocive ce le pot avea, chiar și în concentrații mici, asupra mediului și mai ales asupra omului, epurarea acestor efluenți constituie un proces de o complexitate deosebită.

În funcție de natura procesului utilizat, epurarea efluenților textili se poate realiza pe cale chimică, fizică sau biologică. În vederea asigurării fezabilității tehnologice și economice, în procesul de alegere a tehnicii de epurare trebuie să se țină cont de o serie de factori și anume: tipul de colorant, caracteristicile apei uzate, costurile aferente asigurării necesarului de reactivi, impactul ecologic al metodei și al subprodusilor rezultați în urma epurării.

Fiecare tehnică de epurare are propriile limitări și dezavantaje și cel mai adesea o singură tehnică nu poate asigura o epurare completă și satisfăcătoare, tocmai de aceea în ultima vreme strategia de epurare este axată pe combinarea mai multor tehnici astfel încât la final apa obținută să fie în conformitate cu standardele legislative în vigoare și să poată fi deversată în emisar.

Fluxul tehnologic cel mai utilizat în ciuda diversității efluenților textili (gamă largă de coloranți, produși auxiliari, fibre tratate etc.), cuprinde următoarele etape [1.44]:

1. Pretratarea

În general pretratarea comportă:

- eliminarea materiilor în suspensie (ex. fibre);
- omogenizare cu rolul de:
 - reglare de debit, în general foarte variabil;
 - reglarea variațiilor de pH;
 - reaerarea și oxidarea sulfurilor.
- neutralizarea finală.

În unele situații se impune o separare primară (decantare sau flotație).

2. Tratarea biologică

Tratarea biologică cu nămoluri active este adoptată în majoritatea cazurilor și are ca scop îndepărtarea materiei organice biodegradabile.

Randamentele de eliminare ale CCO/CBO sunt cuprinse între 70-90%, dacă raportul CCO/CBO al apei brute (efluentul brut) se situează între 2-4; aceste randamente sunt adesea nesatisfăcătoare și impun o etapă de tratare terțiară.

Când efluentul brut are o concentrație în CCO suficient de mare ($\geq 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), bioreactorul cu membrane constituie o soluție care poate fi luată în considerare.

3. Tratarea terțiară

Are ca scop decolorarea și reducerea materiilor organice nebiodegradabile și a materiilor în suspensie.

Tehnicile folosite cel mai adesea sunt:

- tratare prin coagulare/floculare, care prezintă dezavantajele costurilor de reactivi și a generării suplimentare de nămoluri;
- ozonizarea urmată de filtrarea pe filtre biologice, care prezintă numeroase avantaje: - compactitate;
- randamente ridicate;
- generarea nămolurilor în cantități mici.

Când ozonul se obține din oxigenul pur, oxigenul excedentar este recuperat și reinjectat în bazinul de aerare biologică permițând reducerea consumului de energie electrică pe care îl necesită etapa de aerare.

În figura 1.1 este redată schema generală de tratare a efluenților textili [1.44].

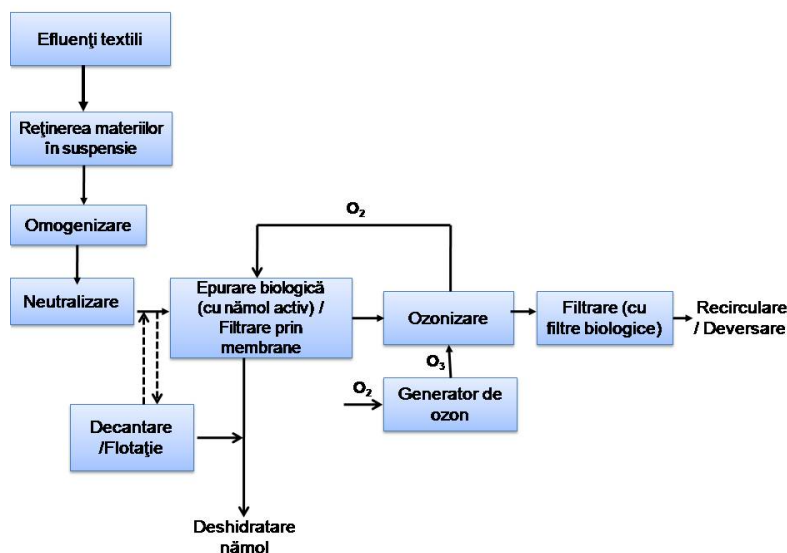


Figura 1.1. Schema generală de tratare a efluenților textili

În cele ce urmează se va face o descriere succintă a principalelor procese utilizate în cadrul schemelor de tratare a efluenților textili:

1.4.1. Epurarea biologică

Epurarea biologică este procesul prin care poluanții sunt neutralizați prin metabolizare de către microorganisme, reproducând astfel, în mod artificial fenomenele de autoepurare prezente în natură.

În funcție de disponibilitatea oxigenului în mediul de reacție, procesele de epurare biologică pot fi: - aerobe;

- anaerobe (lipsite de oxigen);
- anoxice (cantități reduse de oxigen).

Datorită stabilității și toxicității coloranților precum și datorită prezenței substanțelor chimice auxiliare în efluenții textili, tratarea biologică a acestora este

dificilă. În prezent numai o mică parte din speciile bacteriene sunt capabile să metabolizeze în mod eficient un număr restrâns de coloranți.

Astfel, dintre metodele biologice de epurare cele mai bune rezultate s-au obținut prin tratarea anaerobă cu nămol activ pentru epurarea efluenților ce conțin coloranți bazici și direcți. Îndepărtarea acestora se realizează preponderent prin adsorbția pe membrană celulară; această metodă este ineficientă pentru tratarea efluenților ce conțin coloranți reactivi și acizi, amestecați în prealabil cu ape uzate municipale [1.45].

În figura 1.2 este redată schema de tratare a efluenților proveniți din industria textilă prin procesul de epurare biologică.

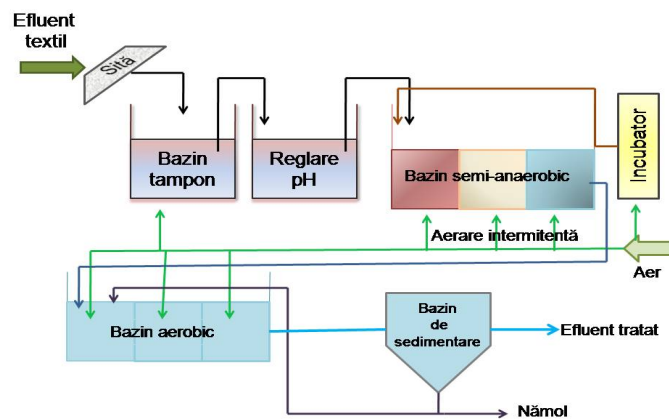


Figura 1.2. Instalație de biodegradare a efluenților textili

1.4.2. Coagulare / Decantare / Floculare

Tratarea prin coagulare, floculare și decantare este cea mai răspândită metodă de tratare utilizată în industria textilă, datorită simplității tehnologiei necesare. Prin coagulare echilibrul electrostatic al particulelor coloidale și al suspensiilor solide fine este eliminat, acestea fiind apoi unite în agregate mari ce pot fi separate prin sedimentare, filtrare sau centrifugare [1.46].

Metoda coagulării este eficientă în înlăturarea reziduurilor uscate, materiilor în suspensie și a substanțelor extractibile în eter, însă prezintă randament scăzut în înlăturarea substanțelor dizolvate, acestea fiind doar parțial adsorbite pe suprafața floculelor. Din acest motiv, în cadrul epurării efluenților textili, procesul de coagulare/decantare poate fi utilizat pentru a înlătura doar coloranții insolubili, precum coloranții de cadă și de dispersie.

Factorii care influențează eficiența coagulării sunt:

- agentul de coagulare;
- dozajul;
- pH-ul soluției;
- tăria ionică;
- concentrația și natura compușilor organici prezenți în soluție.

Principalul dezavantaj al tratării efluenților proveniți din industria textilă prin procesul de coagulare îl constituie cantitățile mari de nămol toxic rezultate, ce necesită tratare ulterioară și crează probleme de transport și depozitare.

În figura 1.3 este redată schema generală de tratare a efluenților textili prin procedeele de coagulare/decantare/floculare.

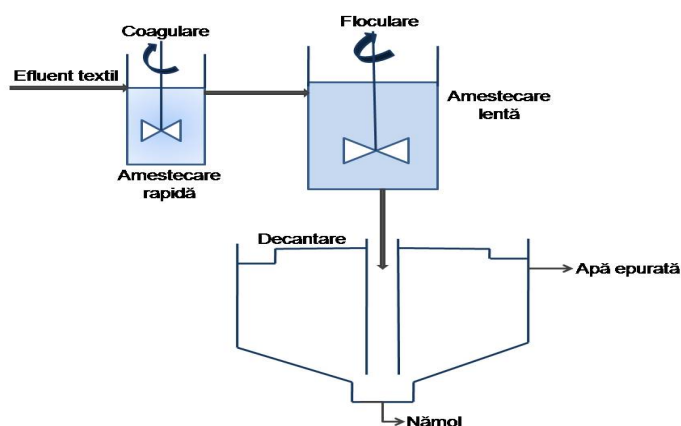


Figura 1.3. Instalație de coagulare/decantare/floculare

1.4.3. Adsorbția

Adsorbția este fenomenul prin care atomii, ionii, biomoleculele sau moleculele din fază lichidă sau gazoasă aderă la o suprafață, ca urmare a efectelor tensiunii superficiale.

Natura legăturilor formate depinde de speciile existente, astfel procesul poate fi de două categorii:

- ✓ adsorbție de natură fizică (forțe de tip van der Waals, electrostatice);
- ✓ adsorbție de natură chimică sau chemosorbție (legături chimice).

Principalii parametri care influențează adsorbția sunt:

- ✓ temperatura;
- ✓ suprafața specifică a adsorbantului;
- ✓ pH-ul;
- ✓ gradul de agitare;
- ✓ timpul de contact.

Au fost efectuate studii de adsorbție a coloranților pe o mare varietate de materiale adsorbante precum: cărbune activ [1.16], argile minerale [1.7,1.47], cenuși zburătoare [1.48], rășini sintetice [1.49] rumeguș [1.50]. Cei mai utilizați adsorbanti rămân cărbunele activ și rășinile sintetice.

Adsorbția pe cărbune activ este folosită în general pentru eliminarea coloranților acizi sau cationici (în combinație cu schimbul ionic), nefiind fezabilă pentru reținerea coloranților de dispersie sau de cadă.

Procesele de adsorbție a coloranților trebuie deseori precedate de coagulare/floculare pentru a elimina suspensiile existente în efluenți, ce duc la colmatarea coloanelor de adsorbție.

Dezavantajul major al aplicării adsorbției pentru îndepărtarea coloranților este acela că acest proces este non-distructiv, transferând poluanții organici din apă către altă fază, soldat cu cantități foarte mari de adsorbant uzat ce necesită tratamente de regenerare costisitoare, generând astfel poluare secundară [1.51,1.52].

În figura 1.4 sunt redată coloane de adsorbție și regenerare prin spălare cu saramură alcalină a efluenților proveniți din industria textilă.

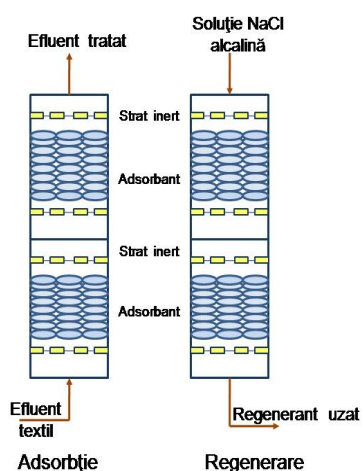


Figura 1.4. Coloană de adsorbție pe rășină sintetică și regenerarea prin spălare cu saramură alcalină a efluenților proveniți din industria textilă

1.4.4. Procesele de membrană

Datorită constrângerilor impuse asupra consumului de apă, dar și datorită costului ridicat al reactivilor și al tratării apelor reziduale cu coloranți, procesele de separare și reutilizare al acestor ape utilizând membrane au devenit ținta numeroaselor studii. Membranele utilizate în aceste procese pot fi constituite din materiale solide (membrane consistente), din geluri impregnate cu solvenți sau alte lichide immobilizate într-o structură poroasă și rigidă. Practic o membrană trebuie să aibe o permeabilitate mai mare pentru unele specii decât pentru altele, deci să fie permeoselectivă.

În funcție de dimensiunea porilor și a particulelor separate, procesele de membrane se împart în procese de:

- microfiltrare;
- ultrafiltrare;
- nanofiltrare.

a) Microfiltrarea - implică utilizarea membranelor cu pori ce variază ca diametru între 0,1-100 micrometri, fiind aplicabilă tratării apelor uzate ce conțin pigmenți sau coloranți în dispersie.

Principalul dezavantaj al microfiltrării este faptul că substanțele auxiliare de vopsire nu pot fi separate, efluentul necesitând tratare ulterioară. Microfiltrarea poate fi utilizată însă ca etapă premergătoare nanofiltrării și osmozei inverse, având scopul de a elimina particulele grosiere ce măresc viteza de colmatare a membranelor [1.53].

b) Ultrafiltrarea – permite înlăturarea din soluție a compușilor cu dimensiuni de 3 nm și masă moleculară mare situată între 10^3 - 10^6 u.a.m.

În cazul tratării efluenților textili, ultrafiltrarea poate fi utilizată pentru a înlătura între 31-76% din contaminanți. Calitatea efluentului generat îl face incompatibil reutilizării procesului de vopsire, cantități mai mici de efluent (40%), putând fi însă reutilizate în cadrul operațiilor mai puțin sensibile, precum clătirea și spălarea. Totodată, ultrafiltrarea poate fi utilizată ca etapă premergătoare osmozei inverse sau în combinație cu epurarea biologică [1.54].

c) Nanofiltrarea – se poate utiliza pentru a separa substanțele cu masă moleculară mai mică de 1000 u.a.m. din efluenți, precum coloranții hidrolizați, substanțele auxiliare de vopsire și unele substanțe ionice, porii membranelor utilizate având diametrul situat în jurul valorii de 1 nm. Deși nanofiltrarea prezintă un randament satisfăcător de înlăturare a coloranților și un consum de energie mult mai mic decât al osmozei inverse, concentrațiile mari de substanțe dizolvate remanente împiedică deversarea efluenților rezultați fără o tratare premergătoare [1.55].

1.4.5. Procesele de oxidare avansată

În literatura de specialitate se acordă un spațiu larg proceselor de oxidare avansată (AOPs) a căror caracteristică comună o constituie capacitatea de a exploata reactivitatea deosebită a radicalilor hidroxil, specii puternic oxidante (al doilea potențial de oxidare după fluor), neselective, capabile să atace moleculele poluanților biorefractari cu scopul mineralizării complete a acestora sau a degradării lor în compuși cu toxicitate mai redusă sau în specii biocompatibile.

Aspecte legate de procesele de de oxidare avansată fac obiectul Capitolului 2.

1.5. Bibliografie

- [1.1] J. Garcia Montaño, PhD thesis 2007; Univ. Autonom. din Barcelona, Dep. de Chimie.
- [1.2] C. O'Neill, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes, N. D. Lourenço, H. M. Pinheiro, W. Delee, J. Chem. Technol Biotechnol 74 (1999) 1009.
- [1.3] S. Hao, J. Wu, Y. Huang, J. Lin, Sol. En. 80 (2006) 209.
- [1.4] R. Siva, Curr. Sci. 92 (2007) 916.
- [1.5] M. Riera-Tores, M.C. Gutiérrez, Chem. Eng. J. 156 (2010), 114.
- [1.6] H.Y. Shu, M.C. Chang, H.J. Fan, J. Haz. Mat. B113 (2004) 201.
- [1.7] E. Haque, J. W. Jun, S. H. Jhung, J. Haz. Mat. 185 (2011) 507
- [1.8] M. Oplatowska, R. F. Donnelly, R. J. Majithiya, D. G. Kennedy, C. T. Elliott, Food Chem. Toxicol. 49 (2011) 1870
- [1.9] A. Ashori, Biores. Technol. 99 (2008) 4661.
- [1.10] D. Yanan, S. Yanlei, C. Wenjuan, P. Jinming, Z. Yan, J. Zhongyi, Chin. J. of Chem. Eng., 19(5) (2011), 863.
- [1.11] F. M. Drumond Chequer, Vinicius de Paula Venâncio, M. L. Pires Bianchi, L. M. Greggi Antunes, Food and Chem. Toxicol., 50 (2012)3447.
- [1.12] K.Siwinska-Stefanska, M. Nowacka, A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Dyes and Pigm. 94 (2012) 338.
- [1.13] M. Jaworska, Z. Szulinska, M. Wilk, E. Anuszevska, Sep. J. Chromat. A1081 (2005) 42.
- [1.14] F. M. Drumond Chequer, T. Mescoloto Lizier, R. de Felicio, M.V. Boldrin Zanoni, H. M. Debonsi, N. P. Lopes, R. Marcos, D. Palma de Oliveira, Toxicol. in Vitro 25 (2011) 2054.
- [1.15] E.Yu. Bryleva, N.A. Vodolazkaya, N.O. Mchedlov-Petrosyan, L.V. Samokhina, N.A. Matveevskaya, A.V. Tolmachev, J. Coll. Interf. Sci. 316 (2007) 712.
- [1.16] Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, G. M. Walker, Dyes and Pigm. 77 (2008) 16.
- [1.17] S.M. Burkinshaw, J. Howroyd, N. Kumar, O. Kabambe, Dyes and Pigm. 91 (2011) 134.
- [1.18] A. Aleboyeh, M.E. Olya, H. Aleboyeh, Chem. Engin. J. 137 (2008) 518.
- [1.19] L. Pereira, A. V. Coelho, C. A. Viegas, C. Ganachaud, G. Iacazio, T. Tron, M. P. Robalo, L. O. Martins, Adv. Synth. Catal. 2009 (351) 1857.
- [1.20] A. M. Faouzi, B. Nasr, G. Abdellatif, Dyes and Pigm. 73 (2007) 86.
- [1.21] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S. N. Kaul, Wat. Res. 35 (2001), 2129.
- [1.22] M. A. Satam, R. K. Raut, N. Sekar, Fluorescent Azo Disperse Dyes from 3-(1,3-Benzothiazol-2-yl)naphthalen-2-ol and Comparison with 2-Naphthol Analogues; To appear in: Dyes and Pigments, PII:S0143-7208(12)00213-6
- [1.23] Reda M. El-Shishtawy, S.H. Nassar, Nahed S.E. Ahmed, Dyes and Pigm. 74 (2007) 215
- [1.24] J.S. Bae, H. S. Freeman, Dyes and Pigm. 73 (2007) 81.
- [1.25] S.M. Burkinshaw, Y.A. Son, Dyes and Pigm. 87 (2010) 132.
- [1.26] M. Bozic, V. Kokol, Dyes and Pigm. 76 (2008) 299.

- [1.27] R. Han, S. Zhang, W. Zhao, X. Li, X. Jian, *Sep. Purif. Technol.* 67 (2009) 26.
- [1.28] S.M. Burkinshaw, K. Lagonika, *Dyes and Pigm.* 69 (2006) 185.
- [1.29] S.M. Burkinshaw, M.Paraskevas, *Dyes and Pigm.* 87(2010) 22.
- [1.30] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. Wan Abdul Karim, A. Idris, *Desal.* 280 (2011) 1.
- [1.31] C. Rădulescu, A.M. Hossu, I. Ioniță, E.I. Moater, *Dyes and Pigm.* 76 (2008) 366.
- [1.32] W.T. Tsai, C.Y. Chang, C.H. Ing, C.F. Chang, *J. Coll. Interf. Sci.* 275 (2004) 72.
- [1.33] J. A. Laszlo, U.S.D.A., *Amer. Dyes. Rep.* (1994), 17.
- [1.34] J. S. Bae, H. S. Freeman, *Dyes and Pigm.* 73 (2007) 81.
- [1.35] K. Rajeshwar, M.E.Osugi, W. Chanmaneeec, C.R.Chenthamarakshan, M.V.B.Zanoni, P.Kajitvichyanukul, R.Krishnan-Ayer, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 9 (2008) 171.
- [1.36] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, *J. Haz. Mat.* 177 (2010) 70
- [1.37] J. M. Chacon, Ma. T. Leal, M. Sanchez, E. R. Bandala, *Dyes and Pigm.* 69 (2006) 144.
- [1.38] N. Guettai, H. Ait Amar, *Desalin.* 185 (2005) 439.
- [1.39] E. Puzenat, H. Lachheb, M. Karkmaz, A. Houas, C. Guillard, J. M. Herrmann, *Int. J. Photoen.* 05 (2003) 51.
- [1.40] J.L. Gong, B. Wang, G.M. Zeng, C. P. Yang, C. G. Niua, Q.Y. Niu, W.J. Zhou, Y. Liang, *J. Haz. Mat.* 164 (2009) 1517.
- [1.41] A. Al-Kdasi, A. Idris, K. Saed, C. T. Guan, *The Int. J.*, 6, (2004), 222.
- [1.42] U.G. Akpan, B.H. Hameed, *J. Haz. Mat.* 170 (2009) 520.
- [1.43] S. L. Orozco, E. R. Bandala, C. A. Arancibia-Bulnes, B. Serrano, R. Suarez-Parra, I. Hernandez-Perez, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 198 (2008) 144.
- [1.44] *Memento Technique de L'eau, Degrémont-Dixième édition, Vol.2,* (2005), ISBN 2-7430-0717-6, 1642.
- [1.45] F. P. van der Zee, S. Villaverde, *Wat. Res.* 39 (2005) 1425.
- [1.46] A. Szygula, E. Guibal, M. Arino Palacin, M. Ruiz, A. M. Sastre, *J. Env. Man.* 90 (2009) 2979.
- [1.47] Y. El Mouzdahir, A. Elmchaouri, R. Mahboub, A. Gil, S.A. Korili, *Desal.* 250 (2010) 335.
- [1.48] K. Rastogi, J.N. Sahu, B.C. Meikap, M.N. Biswas, *J. Haz. Mat.* 158 (2008) 531.
- [1.49] Y. Yu, Y.Y. Zhuang, Z.H. Wang, M.Q. Qiu, *Chemos.* 54 (2004) 425.
- [1.50] V.K Garg, R. Gupta, A. B. Yadav, R. Kumar, *Biores. Technol.* 89, (2003), 121.
- [1.51] C. Sahoo, A.K. Gupta, Anjali Pal, *Dyes and Pigm.* 66 (2005) 189.
- [1.52] S. Chakrabarti, B. K. Dutta, *J. Haz. Mat.* B112 (2004) 269.
- [1.53] J.W. Lee, S. P. Choi, R. Thiruvengkatachari, W.G. Shimb, H. Moon, *Wat. Res.* 40 (2006) 435.
- [1.54] A.L. Ahmad, S.W. Puasa, *Chem. Eng. J.* 132 (2007) 257.
- [1.55] A. Canico Gomes, I. Cabral Goncalves, M. Norberta de Pinho, *J. Membr. Sci.* 255 (2005) 157.

CAPITOLUL 2. PROCESE DE OXDARE AVANSATĂ

2.1. Introducere

În ultimii ani s-a raportat prezența în mediul înconjurător a unor categorii noi de substanțe, xenobiotice, apărute ca o consecință a utilizării masive de substanțe chimice atât în diferite sectoare de producție, cât și în viața de zi cu zi. Majoritatea acestor substanțe sunt considerate ca făcând parte din categoria poluanților organici persistenti, efectul pe care-l exercită asupra organismelor vii fiind adeseori necunoscut. Sub condițiile saturate de autoepurare ale ciclului natural perturbat și supraîncărcat, sporirea acumulării în mediu a substanțelor antropogene greu biodegradabile, constituie astăzi unul dintre cele mai alarmante fenomene cu care se confruntă omenirea.

Prin decizia Parlamentului European nr. 2455/2001/EC s-a stabilit lista de substanțe prioritare în politicile de tratare a apelor. În această listă se regăsesc derivații fenolici, pesticidele, coloranții și substanțele farmaceutice.

Situația cu privire la acumularea în mediu a poluanților prioritar periculoși se înrăutățește datorită lipsei sau insuficienței unor sisteme adecvate de tratare/epurare, capabile să diminueze concentrația substanțelor toxice ce reprezintă un risc chimic cronic. În aceste condiții atingerea cerințelor de calitate pentru ape este un deziderat dificil de atins.

Eforturile uriașe depuse pentru reducerea/eliminarea poluării cu poluanți organici persistenti sunt concretizate în amploarea cercetărilor dedicate dezvoltării unor noi procese de tratare a efluenților reziduali, cu mențiunea că diversitatea acestora impune adaptarea pe cât posibil a procedurii de tratare fiecărei situații. Integrarea unor astfel de procese ca trepte de pretratare sau ca trepte de epurare avansată în schemele convenționale de tratare/epurare a efluenților reziduali, constituie premisa obținerii unor efluenți compatibili cu mediul.

Tehnologiile sau procesele de oxidare avansată (AOTs/AOPs) prezintă o alternativă atractivă pentru tratarea apelor contaminate cu substanțe chimice rezistente la tratamentul biologic convențional, precum și pentru purificarea și dezinfectia apei potabile. Procesele de oxidare avansată au fost definite de [2.1] ca procese de tratare a apei la temperatură și presiune ambiante, care implică generarea de radicali cu reactivitate mare, în special radicali hidroxil.

Radicalii hidroxil, generați prin diferite mecanisme de reacție sunt specii oxidante cu selectivitate redusă, care le conferă atractivitate în oxidarea unei game foarte largi de molecule organice ce pot fi prezente în efluenții reziduali. Potențialul de oxidare standard al radicalului hidroxil este 2,80 V, al doilea ca mărime după F^{\cdot} (3,03 V) și mai mare decât al ozonului (1,97 V) și respectiv al peroxidului de hidrogen (1,77 V) [2.1].

Natura atacului radicalilor hidroxil depinde de structura substratului organic, decurgând în principiu prin extragerea atomului de hidrogen din compuși de tipul alcani, alcooli (cu formarea apei) sau printr-o adiție a radicalului hidroxil în cazul compușilor aromatici sau a olefinelor [2.1, 2.2]. Atacul inițial al radicalilor hidroxil în prezența oxigenului inițiază o serie de reacții oxidative în cascadă, care conduc în final la mineralizarea poluantului, cu formare de CO₂, H₂O și ioni anorganici (Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻).

La aplicarea proceselor de oxidare avansată pe ape reziduale reale, trebuie să se aibă în vedere conținutul în ioni anorganici, prezenți inițial în soluție sau formați în cursul procesului de mineralizare.

La concentrații mari, aceștia pot inhiba procesul de depoluare, prin mecanisme care implică blocarea radicalului hidroxil și formarea unor radicali cu reactivitate scăzută, relativ stabili:



2.2. Clasificare

Funcție de modalitatea de producere a radicalilor hidroxil, procesele de oxidare avansată se clasifică în:

a) Procesele non-fotochimice:

- ❖ Ozonizare în mediu bazic (O₃/HO⁻)
- ❖ O₃/H₂O₂
- ❖ O₃/Ultrasonare
- ❖ H₂O₂/Ultrasonare
- ❖ Fascicul de electroni
- ❖ Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)
- ❖ Electro-Fenton

b) *Procesele fotochimice:*

- ❖ O₃/UV (λ ≤ 320nm)
- ❖ H₂O₂/UV (λ ≤ 320nm)
- ❖ O₃/H₂O₂/UV (λ ≤ 320nm)
- ❖ Fotoliza apei în ultravacuum (UVV) (λ ≤ 190nm)
- ❖ Foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) (λ ≤ 550nm)
- ❖ Fotoelectro-Fenton (λ ≤ 550nm)
- ❖ Fotocataliză heterogenă (TiO₂/UV) (λ ≤ 400nm)

Având în vedere numărul mare de metode ce pot fi utilizate, prin procesele de tratare avansată pot fi distruse aproape toate speciile de poluanți toxici, persistenti sau indezirabili, aflați în mediu în stare solidă, lichidă sau gazoasă, în domenii largi de concentrații și pH.

2.3. Procese fotochimice

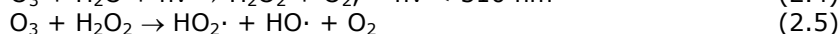
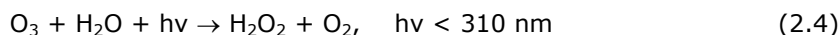
2.3.1 Oxidarea asistată fotochimic (fotocataliza omogenă) (O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$)

Procesele de oxidare avansată bazate pe degradarea compușilor organici sub acțiunea O_3/UV , H_2O_2/UV sau $O_3/H_2O_2/UV$ sunt procese omogene, generează cantități mari de radicali $OH\cdot$ și pot fi destul de ușor conduse, astfel încât au câștigat teren, în ultimii ani, față de alte procese avansate de epurare. Aceste procese implică generarea de radicali hidroxil în soluție, în prezența radiației UV, radicali care atacă moleculele de poluanți organici și, printr-o serie de reacții radicalice, le distrug sau le convertesc în compuși mai biodegradabili sau mai puțin toxici.

Ozonul este un oxidant puternic, caracterizat printr-o reactivitate mare și selectivitate în raport cu compușii organici de tipul polifenolilor.

Între AOPs, ozonizarea și ozonizarea în combinație cu radiația UV și/sau peroxidul de hidrogen sunt procese cu eficiență deosebită în tratarea efluenților reziduali proveniți din industria uleiului de măsline, din distilerile de vinuri etc.

Fotodescompunerea ozonului sub acțiunea radiației UV conduce la formarea H_2O_2 și a radicalilor hidroxil, conform reacțiilor [2.3]:



$k=6,5 \cdot 10^{-2} \text{ (M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ – reacția 2.5 se desfășoară cu viteză redusă

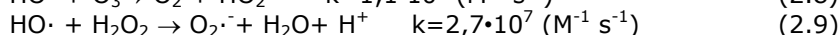
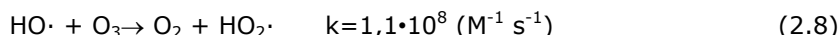
Fotoliza H_2O_2 sub acțiunea radiației UV are loc conform reacției:



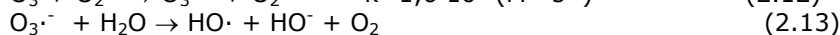
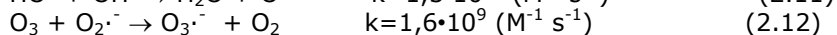
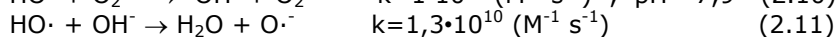
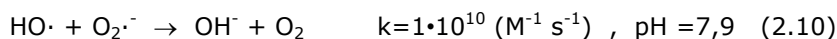
În prezența H_2O_2 , reacția de fotoliză poate fi însoțită de următoarea reacție de echilibru:



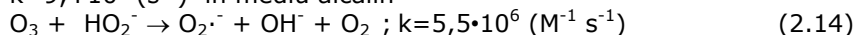
Atât ozonul cât și peroxidul de hidrogen reacționează cu radicalii hidroxil, generând radicali peroxil și superoxid conform reacțiilor:



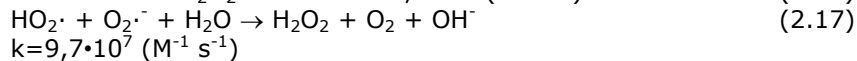
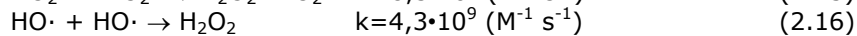
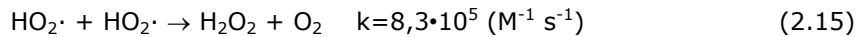
care la rândul lor reacționează cu radicalii hidroxil și ozonul, conform reacțiilor:



$k=9,4 \cdot 10^7 \text{ (s}^{-1})$ în mediu alcalin



Prin recombinația radicalilor hidroxil, peroxil și superoxid (reacțiile 2.15 și 2.16) se formează peroxid de hidrogen care poate fi fotolizat mai departe:



Sub exces de H_2O_2 , reacția 2.9 poate fi urmată de reacția:



Întrucât procesele de tip O_3/UV și $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ au condus la obținerea unor grade de degradare mari, în tratarea efluenților reziduali este necesar studiul parametrilor operaționali cum sunt: pH-ul, conținutul inițial în carbon organic total (TOC), raportul $\text{CCO}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Sistemul prezentat conține trei componente care pot genera radicali hidroxili și /sau să oxideze poluanții prin reacții succesive: radiația UV, ozonul și peroxidul de hidrogen. Prin urmare, mecanismul reacțiilor $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ cât și combinația $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prezintă o mare importanță. Considerând că fotoliza peroxidului de hidrogen are loc cu viteză mică, comparativ cu viteza la care ozonul este descompus de HO_2^- , se pare că un pH neutru pentru a doua reacție ar fi calea principală [2.4].

Procesul $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ este inițiat de generarea radicalilor $\text{HO}\cdot$ conform reacției:



Lămpile cu mercur care emit la 254 nm sunt cele mai utilizate pentru disocierea H_2O_2 . Radicalii hidroxil sunt specii oxidante puternice, neselective, cu eficiență ridicată în oxidarea și mineralizarea compușilor organici [2.5].

Viteza de reacție este dependentă de concentrația de H_2O_2 , crescând la o valoare optimă, după care are loc un efect inhibitor [2.6-2.9]. La concentrații mari de $\text{HO}\cdot$, au loc reacții competitive deoarece acești radicali sunt predispuși la recombinație, regenerând H_2O_2 (reversul reacției 2.19), sau reacționează în conformitate cu următoarea schemă:



Întrucât reacțiile 2.20 și 2.23 consumă radicalii $\text{HO}\cdot$, probabilitatea oxidării scade.

Procesul $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a fost unul dintre primele procese de oxidare avansată studiate și a fost utilizat pentru îndepărtarea diversilor poluanți din efluenții industriali, incluzând compuși alifatici, compuși organoclorurați, compuși aromatici, fenoli (clorinați și substituiți) și pesticide [2.1, 2.10, 2.11].

A fost considerat un tratament foarte bun pentru reutilizarea apelor reziduale provenite din industria coloranților [2.12, 2.13] cât și pentru tratarea efluenților proveniți din industria textilă [2.14].

Adaosul de peroxid de hidrogen în procesul O_3/UV , accelerează descompunerea ozonului și creează condiții pentru creșterea vitezei de generare a radicalilor $\text{HO}\cdot$. Procesul de oxidare în aceste condiții este foarte intens, determinând reducerea considerabilă a conținutului în carbon organic total [2.4].

Procesele de oxidare asistată fotochimic (procesele de oxidare catalitică omogenă) sunt utilizate, în special, pentru epurarea apelor reziduale cu conținut de coloranți din industria textilă [2.15-2.21], ape ce conțin compuși fenolici [2.23], dar și pentru gaze ce conțin oxizi de sulf [2.23].

2.3.2 Procesul foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

În absența iradierii, mecanismul care stă la baza procesului Fenton presupune generarea radicalilor hidroxil conform reacției:



Regenerarea ionilor feroși se poate realiza conform reacțiilor:



În cursul procesului Fenton, peroxidul de hidrogen generează radicalii hidroxil sub acțiunea catalitică a ionilor feroși (reacția 2.24). Reacția 2.24 se propagă datorită regenerării ionilor feroși, în principal prin reducerea ionilor ferici cu peroxidul de hidrogen, conform reacției 2.25.

Viteza reacției 2.24 (k_{24} cuprinsă între $53\text{-}76 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) este mult mai mare decât a reacției 2.25 ($k_{25} \approx 0,01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), ceea ce înseamnă că ionii feroși se consumă mult mai rapid decât se regenerează.

Acest aspect are ca rezultat formarea unei mari cantități de hidroxid feric în cursul etapei de neutralizare din procedeul Fenton, care necesită costuri suplimentare de separare și evacuare. Mai mult, anumiți compuși cum sunt acidul oxalic, cloroformul, acidul acetic sunt rezistenți la oxidarea cu reactivul Fenton [2.24].

Pentru evitarea acestor probleme, a fost propusă modificarea procesului Fenton, prin combinarea acestuia cu iradiere în UV (foto-Fenton) și aplicarea unui curent electric (fotoelectro-Fenton) [2.25].

În prezența radiației UV, are loc intensificarea procesului de degradare, datorită regenerării ionilor feroși prin reducerea fotochimică a ionilor ferici, procesul fiind însoțit și de generare suplimentară de radicali hidroxil. Mecanismul de regenerare fotochimică a ionilor feroși prin fotoreducerea ionilor ferici a fost propus de Faust și Hoigné:



Ionii feroși generați conform reacției (2.27) reacționează cu H_2O_2 generând radicali $\text{OH}\cdot$ și ioni ferici, și ciclul continuă.

Datorită eficiențelor ridicate de degradare a compușilor organici indezirabili, procesele Fenton, foto-Fenton și fotoelectro-Fenton au fost utilizate, în ultima perioadă, pentru epurarea apelor reziduale din diverse industrii, cum sunt: efluenți din industria textilă [2.26, 2.27], fabricarea rășinilor alchidice utilizate ca materie primă la obținerea vopselelor alchidice [2.28], industria farmaceutică [2.29].

De asemenea, aceste procese au fost utilizate la epurarea apelor reziduale sintetice ce conțin compuși fenolici [2.30], cafea [2.31] sau componente ai substanțelor explozive [2.32], precum și amestecuri binare organice-anorganice (de exemplu, citrat-hipofosfit) [2.33].

Rezultate promițătoare au fost obținute la utilizarea procesului foto-Fenton pentru epurarea levigatului dintr-un depozit ecologic de deșeuri [2.34], la epurarea efluentului obținut în urma procesului de extragere a 2,4,6-trinitrotoluenului din sol cu ciclodextrin [2.35], precum și în procesul dezinfecției și degradării NOM din ape de suprafață la pH natural și utilizând celule solare [2.36].

2.4. Bibliografie

- [2.1] W.H. Glaze, J. W. Kang, and D. H. Chapin, *O. Sci. Eng.* 9 (1987) 335
- [2.2] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Tod.*,147 (2009).
- [2.3] S. Marco Lucas, J. A. Peres, and G. Li Puma, *Sep. Purif. Technol.*72 (2010) 235.
- [2.4] M. Rodriguez, Teza de doctorat: Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability, (2003).
- [2.5] A. Aleboyeh, Y. Moussa, and H. Aleboyeh, *Dyes and Pigm.* 66 (2005) 129.
- [2.6] J. J Pignatello, *Env. Sci. Technol.* 26 (1992) 944.
- [2.7] F. J. Beltrán, G. Ovejero, and J. Rivas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (3) (1996) 883.
- [2.8] J. L. Lopez, F. S. Garcia Einschlag, M. C. Gonzales, A. L. Capparelli, E. Oliveros, T. M. Hashem., A. M.Braun, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 137 (2000)177.
- [2.9] R. Lopez Cisneros, A. Gutarra Espinoza, and M. I. Litter, *Chem.* 48 (2002) 393.
- [2.10] G. V. Buxton, C. L.Greenstock, W. P. Helman, A. B.Ross, *J. Phys. Chemos. Refer., Data* 17 (1988) 513.
- [2.11] P. R Gogate, and A. B Pandit, *Adv. Env. Res.* 8 (2004) 553.
- [2.12] R. L. Cisneros, A. G. Espinoza, and M.I. Litter, *Chemos.* 48 (2002) 393.
- [2.13] N. H. Ince, M. I. Stefan, and J. R. Bolton, *J. Adv. Oxid. Technol.* 2 (1997) 442
- [2.14] A. Riga, K. Soutsas, K. Ntampeglitis, V. Karayannis, G. Papapolymerou, *Desal.* 211 (2007) 72.
- [2.15] N. Azbar, T. Yonar, and K. Kestioglu, *Chemos.* 55 (2004) 35.
- [2.16] F. A. Alshamsi, A. S. Albadwawi, M. M. Alnuaimi, M. A. Rauf, S. S. Ashraf, *Dyes and Pigm.* 74 (2007) 283.
- [2.17] R. J. Dominguez, J. Beltran, and O. Rodriguez, *Catal. Tod.* 101 (2005) 389.
- [2.18] I. Arslan and I. A. Balcioglu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001) 53.
- [2.19] M.A. Rauf, S. Ashraf and S.N. Alhadrami, *Dyes Pigm.* 66 (2005) 197.
- [2.20] F. H. Abdullah, M. A. Rauf and S. S. Ashraf, *Dyes Pigm.* 75 (2007) 194.
- [2.21] F. H. Abdullah, M.A. Rauf and S. S. Ashraf, *Dyes Pigm.* 72 (2007) 349.
- [2.22] H. Kusic, N. Koprivanac and A. L. Bozic, *Chem. Eng. J.* 123 (2006) 127.
- [2.23] S. Popiel, Z. Witkiewicz and M. Chrzanowski, *J.Haz. Mat.* 153 (2008) 37.
- [2.24] D. Hermosillaa, M. Cortijo and C.P. Huangc, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 637.
- [2.25] W.P. Ting, M.C. Lu and Y.H. Huang, *J.Haz. Mat.* 156 (2008) 421.
- [2.26] S. Papic, D. Vujevic, N. Koprivanac, D. Sinko, *J. of Haz. Mat.* 164 (2009) 1137.
- [2.27] L. Nunez, J. A. Garcia-Hortal and F. Torrades, *Dyes Pigm.* 75 (2007) 647.
- [2.28] I. Schwingel de Oliveira, L. Viana, C. Verona, V. L. Vargas Fallavena, C. M. Nunes Azevedo, M. Pires, *J. Haz. Mat.* 146 (2007) 564.
- [2.29] I. Arslan-Alaton and S. Dogruel, *J. Haz. Mat.* B112 (2004) 105.
- [2.30] H. Kusic, N. Koprivanac, A. Loncaric Bozic, I. Selanec, *J. Haz. Mat.* B136 (2006) 632.
- [2.31] M. Tokumura, H. T. Znad and Y. Kawase, *Wat. Res.* 42 (2008) 4665.
- [2.32] M. J. Liou, M. C. Lu and J. N. Chen, *Wat. Res.* 37 (2003) 3172.

- [2.33] Y.H. Huang, H.T. Su and L.W. Lin, *J.Env. Sci.* 21(2009) 35.
- [2.34] D. Hermosilla, M. Cortijo and C. P. Huang, *Sci. Tot. Env.* 407 (2009) 3473.
- [2.35] G. Yardin and S. Chiron, *Chemos.* 62 (2006) 1395.
- [2.36] A. Moncayo-Lasso, J. Sanabria, C. Pulgarin, N. Benítez, *Chem.* 77 (2009) 296.

CAPITOLUL 3. FOTOCATALIZĂ HETEROGENĂ

3.1. Aspecte generale

Între procesele de oxidare avansată, fotocataliza heterogenă bazată pe semiconductori s-a dovedit a fi deosebit de eficientă în tratarea efluenților lichizi și gazoși. Procesele catalitice heterogene constau în utilizarea radiației UV pentru fotoexcitarea unui catalizator semiconductor în prezența oxigenului.

Este știut că materialele semiconductoare ca TiO_2 , SnO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , MoS_2 prezintă activitate fotocatalitică. Dintre acestea, cel mai atractiv și, prin urmare, cel mai mult studiat și aplicat este TiO_2 forma cristalină anatas, datorită activității fotocatalitice înalte, abilității de a cataliza fotooxidarea unei mari diversități de compuși organici, stabilității chimice, rezistenței la fotodegradare, prețului relativ mic și inexistenței riscurilor ecologice.

În ciuda tuturor acestor aspecte pozitive, există un mare dezavantaj, și anume faptul că fotoexcitarea eficientă se poate realiza doar cu lumina UV ($\lambda > 350$ nm) ceea ce conduce la utilizarea doar a unei mici fracții ($\approx 3\%$) din lumina solară, iar viteza de recombinare a purtătorilor de sarcină astfel creați este mare.

Activitatea fotocatalitică a semiconductoarelor are la bază generarea perechilor electron-gol pozitiv, e^-/h^+ , prin iradierea cu fotoni, $h\nu$, de energie mai mare decât energia benzii interzise, E_g , a semiconductorului respectiv.

În fig. 3.1 sunt redate schematic procesele care au loc la interfața TiO_2 /soluție și reacțiile chimice de pe suprafața particulei de TiO_2 atunci când sistemul este iradiat cu lumină UV ($h\nu > E_g = 3,2$ eV.)

Procesele de oxidare și de reducere pot avea loc pe/sau aproape de suprafața particulei de semiconductor.

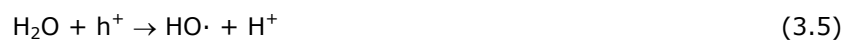
În suspensii apoase aerate, oxigenul reacționează cu electronul din banda de conducție și formează ionul superoxid ($\text{O}_2^{\cdot -}$), respectiv forma protonată a acestuia, radicalul hidroperoxil (HO_2^{\cdot}):



Pe această cale se previne recombinarea perechii electron/gol și crește durata de viață a golurilor. Radicalii hidroperoxil pot genera peroxidul de hidrogen, conform reacțiilor:



Golurile fotogenerate pot reacționa cu moleculele de apă sau cu ionii hidroxil adsorbiți, generând radicali hidroxil:



sau pot oxida direct substratul organic.

În literatura de specialitate există încă păreri controversate cu privire la mecanismul de acțiune al speciilor oxidante. Astfel, chiar dacă golurile fotogenerate prezintă potențial ridicat pentru oxidarea unor substraturi organice, se pare că în soluții apoase radicalii hidroxil sunt speciile oxidante responsabile de procesele de oxidare. Anionii superoxid pot, de asemenea, acționa ca specii oxidante [3.1].

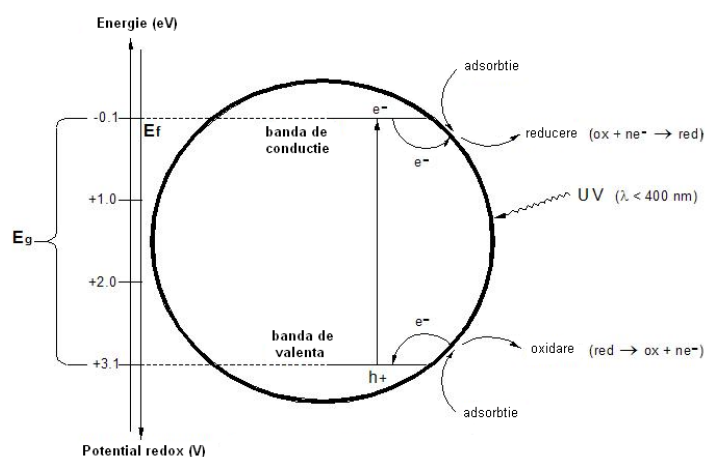


Figura 3.1. Schema generării speciilor oxidante în fotocataliza heterogenă

3.2. Parametrii operaționali

Principalii parametri care influențează viteza de degradare a unui substrat organic sunt:

- ✓ natura și concentrația inițială a substratului organic;
- ✓ doza de catalizator;
- ✓ natura compușilor coexistenți;
- ✓ concentrația oxigenului;
- ✓ prezența unui agent oxidant, altul decât oxigenul;
- ✓ pH-ul;
- ✓ temperatura [3.2].

3.2.1 Doza de catalizator

În general, creșterea concentrației de catalizator favorizează procesele de degradare, datorită creșterii suprafeței catalitice disponibilă pentru adsorbție și degradare. Există o valoare optimă a dozei de catalizator, peste care opacitatea soluției crește (datorită creșterii difuziei luminii la suprafața particulei de catalizator), cauzând o diminuare a capacității de penetrare a luminii și în consecință o scădere a vitezei de degradare. Mai mult, la doze de catalizator mari, pot avea loc reacții care favorizează formarea radicalului hidroperoxil, cu reactivitate mai mică decât cea a radicalului hidroxil:



Doza de catalizator prezintă importanță deosebită în proiectarea reactoarelor fotocatalitice, pentru asigurarea unei utilizări optime a spațiului reactorului și a dozei de catalizator. Dacă stratul de soluție depășește lungimea optică de penetrare la o intensitate a luminii dată și pentru o anumită doză de catalizator, foto-reactorul devine inutilizabil.

Pentru sistemele imobilizate ce conțin TiO_2 , există de asemenea o grosime optimă a stratului de catalizator. Suprafața interfacială este proporțională cu grosimea stratului de catalizator, dacă filmul este poros. Astfel, filmele groase favorizează oxidarea catalitică. Pe de altă parte, rezistența transferului intern de masă atât pentru speciile organice cât și pentru perechile electron/gol fotogenerate va crește cu creșterea grosimii. Acest aspect favorizează recombinarea perechii electron/gol și, în consecință, reduce performanța descompunerii.

3.2.2 Concentrația poluantului

Scăderea constantei de viteză a procesului cu creșterea concentrației inițiale a poluantului, poate fi explicată astfel:

- treptele principale ale procesului fotocatalitic au loc la suprafața catalizatorului și ca atare, o capacitate ridicată de adsorbție este asociată cu favorizarea procesului. Deoarece majoritatea reacțiilor decurg după mecanismul Langmuir-Hinshelwood, la o concentrație inițială ridicată, toți centrii activi ai catalizatorului sunt ocupați, așa încât o creștere ulterioară a concentrației poluantului nu modifică gradul de ocupare a suprafeței catalitice, fiind așteptată o scădere a constantei de viteză de pseudo-ordin I.

Generarea și migrarea perechilor electron/gol și reacțiile acestora cu compușii organici decurg în serie, prin urmare fiecare treaptă poate constitui treaptă determinantă de viteză.

La concentrații scăzute, ultima treaptă este trapta determinantă de viteză și ca atare viteza crește liniar cu creșterea concentrației. La concentrații mari, treapta precedentă va deveni treapta determinanta de viteză, constatându-se o creștere lentă a vitezei de degradare cu creșterea concentrației.

- produșii intermediari generați în timpul procesului fotocatalitic pot afecta constanta de viteză corespunzătoare compușilor inițiali.

Creșterea concentrației inițiale va determina creșterea concentrației intermediarilor adsorbiți, ceea ce va afecta viteza procesului în ansamblu.

3.2.3 Temperatura

Viteza procesului de oxidare fotocatalitică nu este afectată de variațiile mici de temperatură. Acest aspect se reflectă în valoarea mică a energiei de activare (câțiva kJ/mol), comparativ cu a reacțiilor termice obișnuite.

3.2.4 Fluxul de fotoni

Relativ la fluxul de fotoni al radiației UV, există două tipuri de regim privind cinetica reacțiilor fotocatalitice: pentru reacțiile ce se desfășoară în stadiu de experiment de laborator, cu fluxuri fotonice de până la 25 mW/cm², regimul cinetic al procesului este de ordinul I; iar pentru reacțiile ce presupun un flux fonic de mai mare intensitate, regimul cinetic este de ordinul 0,5. În cazul primului regim, perechile electron/gol sunt consumate mai rapid de reacțiile chimice decât de reacțiile de recombinare, în timp ce în cazul celui de-al doilea regim procesul de recombinare este dominant [3.2].

3.3. Eficientizarea reacțiilor fotocatalitice

Reacțiile fotocatalizate de TiO₂ sunt reacții de oxidare ne-selective. Deoarece mecanismul de oxidare are la bază generarea de radicali liberi, o mare varietate de compuși organici este oxidată cu viteze aproximativ asemănătoare. Această lipsă de sensibilitate poate reprezenta un avantaj, dar, pe de altă parte, selectivitatea slabă implică oxidarea tuturor speciilor, astfel încât catalizatorul este împiedicat să diferențieze poluanții cu toxicitate ridicată de cei cu toxicitate redusă. Acest neajuns este agravat de faptul că majoritatea poluanților cu toxicitate scăzută pot fi degradați prin metode biologice, pe când poluanții cu toxicitate ridicată nu sunt biodegradabili. Un alt dezavantaj ar fi cazul în care produșii de oxidare sunt mai periculoși decât poluanții inițiali [3.2]. Aceste aspecte subliniază faptul că este necesară dezvoltarea unui sistem fotocatalitic ce poate oxida selectiv poluanții și care utilizează radiații în domeniul UV sau vizibil.

3.3.1 Doparea

Doparea semiconductorilor este o abordare importantă și are în vedere modificarea proprietăților optice ale fotocatalizatorului. Principalul obiectiv al dopării este inducerea unui efect batocrom, o scădere a intensității benzii de conducție sau introducerea unei benzi suplimentare de conducție, ce au ca rezultat absorbția luminii într-un domeniu mai larg de lungimi de undă. Prin dopare se obțin sisteme catalitice cu eficiență crescută. Ca materiale dopante se utilizează metale, metaloizi sau anioni.

3.3.1.1 Doparea cu metale

Dacă metalul utilizat are proprietăți semiconductoare superioare titanului, electronii sunt îndepărtați de pe suprafața particulelor de TiO₂ în vecinătatea fiecărei particule a metalului utilizat, ceea ce duce la scăderea posibilităților de recombinare electron-gol precum și la eficientizarea separării sarcinilor.

Drept consecință a îmbunătățirii separării electronilor de goluri, depunerea metalelor pe suprafața TiO_2 crește eficiența reacțiilor fotocatalitice prin accelerarea transferului de electroni spre moleculele de oxigen dizolvat [3.3].

Doparea poate fi realizată cu un metal, cu un ion metalic sau se pot utiliza două sau mai multe metale și/sau ioni metalici, caz în care procesul este numit codopare.

Metalele au fost imobilizate pe suprafața particulelor de TiO_2 prin diverse metode: metoda sol-gel, amestecare mecanică, depunere chimică, precipitare urmată de reducere sau foto-depunere. Au fost utilizate pentru dopare metale nobile cum sunt: Ag, Au, Pt, Pd, Cu [3.4-3.10]. S-a demonstrat că metalele nobile utilizate pentru dopare au crescut eficiența reacțiilor fotocatalitice. De asemenea, doparea cu metale nobile a TiO_2 are efect inhibitor asupra transformării fazei anatas la faza rutil, în timpul sintezei fotocatalizatorului [3.11, 3.12].

S-a demonstrat că metalele nobile utilizate pentru dopare au crescut eficiența reacțiilor fotocatalitice. De asemenea, doparea cu metale nobile a TiO_2 are efect inhibitor asupra transformării fazei anatas la faza rutil, în timpul sintezei fotocatalizatorului [3.11, 3.12].

Pentru creșterea eficienței celulelor solare, s-a studiat doparea TiO_2 cu metale cum sunt Al și W [3.13]. Celulele solare ce au fost fabricate pe baza catalizatorului dopat au eficiență mai mare decât cele fabricate pe bază de catalizator nedopat. S-a observat că doparea cu metale a catalizatorului de TiO_2 este bazată pe două efecte: modificarea morfologică a suprafeței și polaritatea diferită obținută pe suprafețele particulelor de TiO_2 .

Un alt domeniu pentru care a fost studiată doparea cu metale a catalizatorilor pe bază de TiO_2 este domeniul generării fotocatalitice a hidrogenului prin descompunerea fotoelectrochimică a apei. În acest scop, metodele de preparare utilizate au fost: metoda impregnării și metoda coprecipitării, iar drept metal dopant a fost utilizat Be [3.14].

În cadrul studiilor privind efectul dopării fotocatalizatorilor asupra eficienței procesului de degradare a diferiților compuși organici, cum sunt: polistiren, PVC, fenoli și clorofenoli, quinolină, diverși coloranți, au fost utilizate și alte metale și ioni metalici, cum sunt: Ca [3.15], Ce [3.16], Co [3.17], Cr [3.18-3.20], Cu, Fe [3.20], La [3.16], Mo [3.18, 3.19], Mn [3.18-3.20], Nd [3.16], Ni [3.20], Pr [3.16], Sn [3.22], V [3.18-3.20], W [3.18-3.22], Zn [3.18, 3.23]. Unele metale au fost utilizate împreună, de exemplu W-Sn [3.22], Zn-Fe [3.23].

3.3.1.2 Doparea cu metaloizi

O altă metodă de îmbunătățire a proprietăților fotocatalitice ale catalizatorilor este doparea cu bor. Au fost sintetizați catalizatori activi în domeniul vizibil, ce conțin TiO_2 dopat cu B, utilizând borhidruură de sodiu, în diverse condiții de sinteză. Catalizatorul obținut a prezentat o suprafață specifică mai mare și o absorbție mai bună în domeniul vizibil comparativ cu TiO_2 pur. De asemenea, catalizatorii dopați cu metaloizi au avut eficiențe superioare TiO_2 când au fost utilizați, sub iradiere în domeniul vizibil, pentru degradarea unor compuși organici [3.3].

Codoparea cu metale nobile și metaloizi a catalizatorilor ce conțin TiO_2 aduce un randament superior al activității fotocatalitice comparativ cu doparea cu metaloid sau cu metale nobile, în cazul utilizării acestor catalizatori la degradarea fotocatalitică în domeniul vizibil a Rhodaminei 6G.

Această creștere a eficienței este pusă pe efectul sinergic al codopării cu B și Ag, prin îngustarea benzii interzise și prevenirea recombinației rapide a purtătorilor de sarcină generați în timpul procesului [3.24].

3.3.1.3 Doparea cu nemetale

Cu excepția unor cazuri, activitatea catalitică a catalizatorilor pe bază de TiO_2 dopat cu metale nu este mult îmbunătățită, datorită faptului că acești catalizatori prezintă instabilitate termică, ori datorită unei creșteri a numărului de centri de recombinație a purtătorilor de sarcină, tocmai din pricina dopantului. Din aceste motive, precum și pentru a extinde activitatea fotocatalitică spre domeniul vizibil, s-a încercat doparea cu nemetale, cum sunt C, S, N. Rolul anionilor ca centri de recombinație poate fi minimizat, spre deosebire de cel al cationilor, deoarece au statutul de impurități în rețeaua TiO_2 fără a acționa ca purtători de sarcină [3.25]. În plus, interacțiunea dintre substratul electronic p al anionului dopant și substratul 2p al oxigenului deplasează spre valori mai mari energia benzii de valență, îngustând energia benzii interzise a TiO_2 [3.3, 3.26].

Foto-catalizatorii obținuți prin doparea TiO_2 cu nemetale (C, S, N) cresc reactivitatea în domeniul vizibil, comparativ cu cea a fazei anatas sau a TiO_2 comercial, în cazul degradării compușilor organici cum sunt fenolul [27,28] și diverși coloranți [3.27, 3.29], sau în cazul inițierii reacțiilor de polimerizare la lumină naturală [3.30].

3.4. Materiale utilizate în procesul de fotocataliză heterogenă

Se cunoaște că mărirea suprafeței catalizatorului joacă un rol important în procesul fotocatalitic, creșterea acesteia fiind asociată cu creșterea numărului de centri de adsorbție, care pot implica o îmbunătățire a activității fotocatalitice. Încercări de creștere a activității fotocatalitice a TiO_2 au vizat adăosul unui co-adsorbant (fibra de sticlă, siliciu, alumina). Utilizarea amestecului de TiO_2 și cărbune activ cu porozitate mare și capacitate ridicată de adsorbție s-a concretizat într-o îmbunătățire a eficienței procesului de degradare fotocatalitică a unor coloranți azoici, evaluată în termeni de randamente de degradare, grade de mineralizare și constante aparente de viteză [3.31, 3.32].

Rezultate superioare cărbunelui activ pulverulent s-au obținut prin folosirea nanotuburilor de carbon, cu caracteristici speciale induse de structura 1D, proprietăți mecanice și electronice foarte bune. Creșterea remarcabilă a activității fotocatalitice a TiO_2 a fost explicată printr-un mecanism care implică migrarea e^- din banda de conducție a TiO_2 către nanotuburile de carbon, care prezintă abilități speciale pentru transportul ulterior al electronilor, proces ce împiedică recombinația perechilor e^-/h^+ . Mai mult, electronii de la suprafața nanotuburilor de carbon reacționează cu oxigenul adsorbit la suprafața acestora, generând radicalii $\cdot\text{O}_2^-$, care de asemenea pot determina formarea radicalilor HO^\bullet [3.33].

Similar proceselor de oxidare avansată omogene, fotocataliza heterogenă conduce arareori la mineralizarea completă a poluanților organici, de cele mai multe ori obținându-se compusi cu toxicitate redusă și biocompatibili.

O soluție pentru depășirea impedimentului o constituie procesele secvențiale, constând de exemplu din fotocataliză ca treaptă de pretratare, urmată de o treaptă de tratare biologică. O creștere a eficienței procesului de tratare a unui efluent textil care a conținut colorantul Procion Blue (98-100% randamente de decolorare) s-a obținut printr-un proces secvențial de fotooxidare catalitică pe TiO_2 urmat de oxidare electrochimică pe anod acoperit cu $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2$ [3.34]. Pentru coloranții cu molecule mari, refractari la tratarea biologică, poate fi aplicată oxidarea electrochimică ca treaptă de pretratare care precede treapta biologică. Mai mult, iradierea efluentului obținut din treapta de oxidare electrochimică cu radiații solare sau UV poate conduce la reducerea densității de curent, eficientizând din punct de vedere economic procesul electrochimic [3.35, 3.36].

Utilizarea fotocatalizatorilor sub formă de nanoparticule sau nanotuburi are avantajul unui bun transfer de masă, însă prezintă și dezavantajul major al îndepărtării extrem de anevoioase din apa tratată. Pentru aplicații practice, dezavantajele utilizării nanocatalizatorilor în suspensie pot fi evitate prin înglobarea/fixarea nanoparticulelor în/pe diferite suporturi. Materialele oxidice microporoase (zeolitice) și mezoporoase (familia M41S; SBA, argile anionice și cationice) sunt materiale fără risc ecologic care pot găzdui în canale și/sau cavitățile structurale numeroase specii: ioni, molecule, oligomeri/polimeri, clustere de metale sau semiconductori, combinații complexe ale unor metale tranzitoriale [3.37-3.44]. În aceeași idee a fost experimentat TiO_2 sub formă de film imobilizat pe suporturi inerte: nisip, medii sticloase, prin impregnare, precipitare. Pe de altă parte, filmele subțiri ridică probleme de transport de masă, de grosime și porozitate, coeficient mic de absorbție a luminii, limitând posibilitățile de utilizare ale fotocatalizatorilor imobilizați. În astfel de cazuri, fotocataliza poate fi îmbunătățită prin plasarea fotocatalizatorului într-un câmp electric, care are rolul de a promova separarea electronilor și golurilor fotogenerate și a preveni recombinația lor [3.45].

3.5. Bibliografie

- [3.1] V. Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano, J. Soria, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 7 (2006) 127.
- [3.2] O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller, Prog. Sol. St. Chem. 32 (2004) 33.
- [3.3] S. M. Gupta and M. Tripathi, Chin. Sci. Bull. 56 (2011) 1639
- [3.4] N. Sobana, K. Selvam and M. Swaminathan, Sep. Purif. Technol. 62 (2008) 648
- [3.5] A. Zielinska, E. Kowalska, J. W. Sobczak, I. Łacka, M. Gazda, B. Ohtani, J. Hupka, A. Zaleska, Sep. Purif. Technol. 72 (2010) 309.
- [3.6] C. Sahoo, A.K. Gupta and A. Pal, Desal. 181 (2005) 91.
- [3.7] Y. Wu, J. Zhang, L. Xiao, F. Chen, Appl. Catal. B: Env. 88 (2009) 525
- [3.8] Y. H. Chen, L. L. Chen and N. C. Shang, J. Haz. Mat. 172 (2009) 20.
- [3.9] J. Arana, C. Garriga i Cabo, J. M. Dona-Rodriguez, O. Gonzalez-Diaz, J.A. Herrera-Melian, J. Perez-Pena, Appl. Surf. Sci. 239 (2004) 60.
- [3.10] N. L. Wu, and M. S. Lee, J. Hyd. En. 29 (2004) 1601
- [3.11] S. Li Xiaohong, G. E. Fryxell, C. Wang, M.H. Engelhard, Microp. Mesop. Mat. 111 (2008) 639.
- [3.12] D. Mardare, N. Iftimie, M. Crisan, M. Răileanu, A. Yildiz, T. Coman, K. Pomoni, A. Vomvas, J. Non-Crystall. Sol. 357 (2011) 1774.
- [3.13] K. H. Ko, Y. C. Lee and Y. J. Jung, J. Coll. Interf. Sci. 283 (2005) 482.
- [3.14] S. Peng, Y. Li, F. Jiang, G. Lu, S. Li, Chem. Phys. Lett. 398 (2004) 235.
- [3.15] U.G. Akpan and B.H. Hameed, J. Coll. Interf. Sci. 357 (2011) 168.
- [3.16] D. de la Cruz Romero, G. Torres Torres, J. C. Arevalo, R. Gomez, A. Aguilar Elguezabal, J Sol-Gel Sci. Technol. 56 (2010) 219.
- [3.17] W. P. Hudson Carvalho, A. P. L. Batista, R. Bertholdo, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, T.C. Ramalho, J Mater Sci 45 (2010) 5698.
- [3.18] T. J. Kemp and R. McIntyre, Polim. Degrad. Stabil. 91 (2006) 165.
- [3.19] T. J. Kemp and R. McIntyre, Polim. Degrad. Stabil. 91 (2006) 3010.
- [3.20] J. Chen, M. Yao, X. Wang, J. Nanopart. Res. 10 (2008) 16.
- [3.21] T. Hatway, E. M. Rockafellow, Y. C. Oh, W.S. Jenks, J. Photochem. Photobiol. A: Chem 207 (2009) 197.
- [3.22] C. F. Lin, C.H. Wu and Z.N. Onn, J. Haz. Mat. 154 (2008) 1033.
- [3.23] G. Liu, X. Zhang, Y. Xu, X. Niu, L. Zheng, X. Ding, Chemos. 855 (2004) 1287.
- [3.24] B. Tian, Z. Shao, Y. Ma, J. Zhang, F. Chen, J. Phys. Chem. Sol. 72 (2011) 1290.
- [3.25] H. Wang and J.P. Lewis, J. Phys. Condes. Matter 18 (2006) 421.
- [3.26] M. Ni, M. K.H. Leung, D. Y.C. Leung, K. Sumathy, Renew. Sustain. En. Rev. 11 (2007) 401.
- [3.27] K. Lv, H. Zuo, J. Sun, K. Deng, S. Liu, X. Li, D. Wang, J. Haz. Mat. 161 (2009) 396.
- [3.28] S. Liu and X. Chen, J. Haz. Mat. 152 (2008) 48.
- [3.29] Y. Liu, X. Chen, J. Li, C. Burda, Chemos. 61 (2005) 11.
- [3.30] X. Wang, S. Meng, X. Zhang, H. Wang, W. Zhong, Q. Du, Chem. Phys. Lett. 444 (2007) 292.

- [3.31] C.G. da Silva, W.Wang, J.L. Faria., J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. 181 (2006) 314.
- [3.32] C.G. da Silva, W.Wang, J.L. Faria., , J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 155 (2003) 133.
- [3.33] Y.Yu, J.C. Yu., C.Y Chan., Y.K. Che., J.C. Zhao, L. Ding, W.K. Ge, P.K. Wong, Appl. Catal. B: Environ. 61 (2005) 1.
- [3.34] M.G. Neelavannan, M. Revathi, C.A. Basha, J. Haz. Mat. 149 (2007) 371.
- [3.35] V. López-Grimau, M.C.Gutiérrez, Chemos., 62 (2006) 106.
- [3.36] S.Brosillon, H.Djelal, N. Merienne, A. Amrane, Desal. 222 (2008) 331.
- [3.37] B.Damardji, H. Khalaf, L. Duclaux, B. David, Appl. Clay Sci. 45 (2009) 98.
- [3.38] F. Li, S. Sun, Y.Jiang, M. Xia, M. Sun, B. Xue, J. Haz. Mat. 152 (2008) 1037.
- [3.39] E. Dvininov, M. Ignat, P. Barvinschi, M.A. Smithers, E. Popovici, J. Haz. Mat. 177 (2010) 150.
- [3.40] E. Dvininov, E. Popovici, R. Pode, L. Cochechi, P. Barvinschi, V. Nica, J. Haz. Mat., 167 (2009) 1050.
- [3.41] E.M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, E.A. Stefaniak, R. Van Grieken, P. Cool, E.F Vansant., Appl. Catal. B: Environ. 84 (2008) 699.
- [3.42] **L.A. Colar**, E.C. Ilinoiu, S. Moțoc, F. Manea, R. Pode, G. Burtică, Chem. Bull. „Politehnica” Timișoara, 55 (69) 1, (2010).
- [3.43] A. Jakab, **L.A. Colar**, L. Cochechi, R.Pode, F. Manea, *Proced. of 17th Int. Symp. Anal. Environ. Probl., Szeged-Ungaria (2011)*, 375.
- [3.44] **L.A. Colar**, A. Jakab, C. Bandas (Rațiu), F. Manea, L. Cochechi, R. Pode, *Proced. of 17th Int. Symp. Anal. Environ. Probl., Szeged- Ungaria (2011)*, 388.
- [3.45] Z. Jiang, H. Wang, H. Huang, C. Cao, Chemos., 56 (2004) 503.

CAPITOLUL 4.

MOTIVAȚIA, SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI

4.1. Motivația temei de cercetare

Subiectul tezei de doctorat are la bază o realitate alarmantă, determinată de o potențare a acumulării în mediu a substanțelor antropogene greu biodegradabile, ca o consecință a condițiilor saturate de autoepurare ale ciclului natural. Acest aspect, coroborat cu constrângerile de ordin legislativ privind deversarea efluenților în mediul înconjurător, justifică cercetările axate pe dezvoltarea unor procese de tratare cu performanțe îmbunătățite, capabile să genereze efluenți care să nu prezinte risc în raport cu mediul.

Eforturile remarcabile depuse pentru reducerea/eliminarea poluării cu poluanți organici persistenți se regăsesc în amploarea cercetărilor axate pe dezvoltarea unor noi procese de tratare a efluenților industriali, cu mențiunea că marea varietate a deversărilor industriale impune o diversificare a metodelor de tratare, adaptând pe cât posibil procedeul de tratare fiecărei situații. Dintre poluanții organici, coloranții, compuși cu structuri complexe, ridică probleme deosebite cauzate de rezistența la biodegradare și de toxicitatea ridicată. Urmare a utilizării extensive a coloranților în diferite industrii, cu deosebire în industria textilă, aceștia devin parte integrantă a efluenților industriali/textili.

Este important de precizat că recomandările actuale în ceea ce privește epurarea apelor uzate vizează aplicarea principiilor de reducere a poluării, de recirculare și reutilizare a efluenților reziduali tratați. Dezvoltarea unor procese de epurare la sursă a efluenților industriali specifici, capabile să asigure acestora parametri de calitate care să corespundă normativelor privind epurarea apelor uzate, constituie parte integrantă a strategiilor managementului integrat al apelor reziduale.

Integrarea unor astfel de procese noi ca trepte de pretratare sau ca trepte de epurare avansată în schemele convenționale de tratare/epurare a efluenților reziduali, constituie premisa obținerii unor efluenți care să satisfacă cerințele de calitate impuse pentru recirculare și reutilizare.

4.2. Scopul și obiectivele tezei

Teza de doctorat are ca scop principal cercetări avansate pe direcția dezvoltării unor tehnologii de epurare la sursă a efluenților industriali cu conținut de coloranți organici persistenți, care să includă fotocataliza heterogenă ca proces de oxidare avansată, folosind materiale inovative multifuncționale.

Obiectivul principal al tezei de doctorat constă în analiza performanțelor procesului de fotocataliză heterogenă la decolorarea/degradarea/mineralizarea unor coloranți organici țintă prin aplicarea unor catalizatori de tip zeolitic. Alegerea zeolitului natural în proiectarea și sinteza materialelor catalitice a avut în vedere caracteristicile acestuia: comportarea chimică flexibilă, caracterul multifuncțional,

beneficiile aplicării în raport cu mediul bazate pe procese de sorbție, schimb ionic, fotodegradare a compușilor prioritar periculoși.

Pentru atingerea obiectivului principal, au fost abordate 2 direcții de cercetare:

A. Sinteza și caracterizarea structurală și morfologică a două tipuri de catalizatori inovativi de tip zeolitic:

- Catalizatori pe bază de materiale zeolitice funcționalizate cu nanocristale de TiO_2 dopate cu metale (Ag) și nemetale (N);
- Catalizatori pe bază de materiale zeolitice dopate cu specii fotocatalitice (Ag, Cu);

B. Testarea catalizatorilor sintetizați prin aplicare în procesul de oxidare fotocatalitică heterogenă a unor coloranți organici și evaluarea performanțelor proceselor studiate.

Obiectivele specifice stabilite în vederea atingerii obiectivului general au fost:

- Sinteza catalizatorilor pe bază de zeolit natural indigen funcționalizat cu TiO_2 dopat cu N, respectiv cu Ag;
- Sinteza catalizatorilor pe bază de materiale zeolitice dopate cu specii fotocatalitice (Ag, Cu);
- Caracterizarea structurală și morfologică a catalizatorilor sintetizați;
- Alegerea coloranților țintă;
- Stabilirea parametrilor operaționali (tipul radiației, concentrația inițială a colorantului, pH-ul, doza de catalizator) și de control ai procesului fotocatalitic (absorbanta corespunzătoare procesului de degradare/decolorare, concentrația reziduală a poluantului, conținutul în carbon organic total-TOC).
- Evaluarea performanțelor procesului de fotocataliză heterogenă la oxidarea avansată a unor coloranți țintă prin aplicarea catalizatorilor de tip zeolitic sintetizați și caracterizați și corelarea acestora cu caracteristicile catalizatorilor;
- Propunerea unor fluxuri tehnologice pentru epurarea avansată a efluenților industriali cu conținut de coloranți, care să includă ca treaptă de tratare procesul de fotocataliză heterogenă.

Metodele de obținere a materialelor catalitice, caracterizarea structurală și morfologică a acestora și testarea în vederea corelării caracteristicilor specifice cu eficiențele de decolorare / degradare / mineralizare a coloranților țintă reprezintă un mod de abordare original și inovativ, care se vor reflecta în îmbunătățirea elementelor tehnologice incluse în strategia de management a resurselor de apă. Pe baza rezultatelor obținute, *ne propunem validarea procesului optim de degradare/mineralizare a coloranților luați în studiu*, stabilirea parametrilor operaționali optimi și identificarea locului în care trebuie inserat procesul de oxidare avansată în cadrul fluxului de epurare a efluenților industriali textili.

CAPITOLUL 5.

MATERIALE ȘI TEHNICI DE CARACTERIZARE.

MODUL DE LUCRU

5.1. Materiale și reactivi utilizați în cercetările experimentale

5.1.1. Materiale și reactivi necesari pentru sinteza catalizatorilor

❖ Materialul utilizat ca suport pentru catalizatori a fost zeolitul natural indigen cu un conținut de cca. 68% clinoptilolit, provenit de la depozitul Mârșid (jud. Sălaj). Materialul zeolitic a fost livrat de compania CEMACOM din Zalău și a avut următoarea compoziție chimică (% gr.): 62,20% SiO₂, 11,65% Al₂O₃, 1,30% Fe₂O₃, 3,74% CaO, 0,67% MgO, 3,30% K₂O, 0,72% Na₂O, 0,28% TiO₂.

❖ Reactivii necesari sintezei catalizatorilor: izopropoxid de titan (TTIP, 98%), AgNO₃ (precursor de Ag⁺), uree (precursor de azot), HCl, NaCl, NaNO₃, HNO₃, etanol (firma ALDRICH); Cu(NO₃)·3H₂O (firma Merck); NaBH₄ (firma Merck).

❖ Alți reactivi: peroxidul de hidrogen conc. 30 % (firma Merck), Na₂SO₃ (puritate analitică).

5.1.2. Poluanți țintă

Pentru testarea catalizatorilor sintetizați în procesul de oxidare fotocatalitică au fost aleși doi coloranți din clase diferite:

❖ Colorantul azoic Reactive Yellow 125: alegerea acestuia a fost determinată de larga utilizare în industria textilă, persistența culorii, rezistența la biodegradabilitate și caracterul toxic, mutagen și cancerigen.

Colorantul Reactive Yellow 125 (RY 125) (calitate comercială) a provenit de la o companie textilă locală din Timișoara. Are masa moleculară 681,5 g·mol⁻¹ și a fost utilizat în experimentări fără purificare prealabilă. În figura 5.1 se prezintă structura moleculară a RY 125.

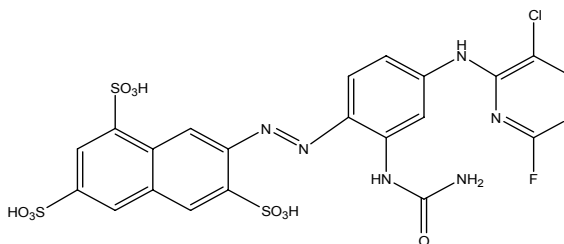


Figura 5.1. Structura moleculară a colorantului RY 125

A fost utilizat în testarea catalizatorilor pe bază de materiale zeolitice funcționalizate cu nanocristale de TiO₂ dopate cu metale (Ag) și nemetale (N).

❖ Colorantul bazic, cationic Methylene Blue (MB): compus aromatic heterociclic, cu formula moleculară $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^- \cdot 3H_2O$ și cu utilizări în diferite domenii (medicină, biologie, industria textilă). Colorantul utilizat în studiile experimentale a provenit de la firma Pekin Chemical Works Peking (China) și a avut puritate analitică. Are masa moleculară $373,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ și structura moleculară este prezentată în figura 5.2.

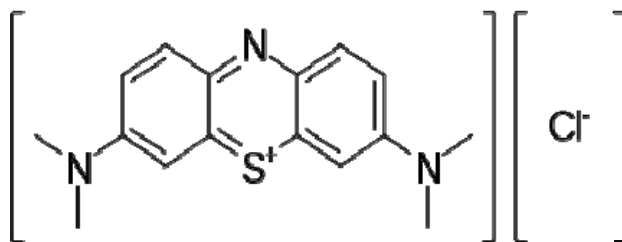


Figura 5.2. Structura moleculară a colorantului cationic MB

5.2. Modul de lucru

5.2.1 Studii de adsorbție și de fotocataliză

Pentru cercetările care au vizat testarea coloranților prin aplicare în procesele de fotocataliză heterogenă, a fost utilizată instalația din figura 5.3.

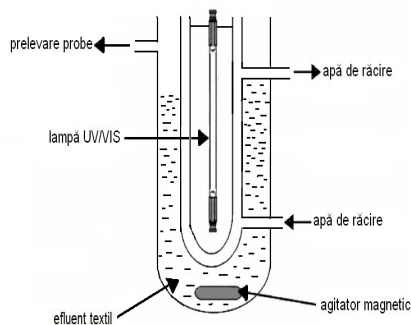


Figura 5.3. Schema instalației utilizată în studiile de adsorbție și fotocataliză

Experimentele care au vizat procesele de adsorbție și fotocataliză au avut loc sub agitare magnetică la temperatura de 20°C , într-un reactor fotocatalitic RS-1 tip Heraeus, fabricat în Germania. Pentru experimentele de fotocataliză care au avut

loc sub iradiere în UV, reactorul a fost echipat cu o lampă UV setată în domeniul 280-360 nm. Pentru domeniul de iradiere în vizibil, s-a utilizat o lampă setată pentru domeniul 460-510 nm.

Lămpile pentru UV și VIS au fost îmbrăcate într-o cămașă de cuarț. Un sistem de recirculare a apei a menținut temperatura soluției constantă (20°C) pe toată durata experimentelor.

Experimentele de adsorbție și fotodegradare au fost realizate în condiții de variație a pH-ului, a concentrației inițiale a colorantului și cu doze variabile de catalizator. După stabilirea echilibrului de adsorbție (adsorbția a avut loc la întuneric), probe prelevate din reactor la intervale diferite de timp au fost filtrate printr-un filtru tip Milipore (mărimea porilor 0,45 μm) pentru separarea fazei solide. Concentrația colorantului în soluție a fost determinată spectrofotometric, folosind un spectrofotometru Varian Cary 100 UV-VIS.

Performanța procesului de fotocataliză a fost evaluată în termeni de eficiențe de decolorare, de degradare a nucleelor aromatice și de mineralizare. Parametrul carbon organic total (TOC) a fost determinat cu un analizor TOC tip Shimadzu. Ajustarea pH-ului soluțiilor de coloranți s-a realizat cu soluții 1N H₂SO₄ și 0,1 N NaOH de puritate analitică. Pentru determinarea pH-ului s-a folosit un pH-metru Inolab.

5.3. Metode de caracterizare structurală și morfologică a materialelor

Cristalinitatea probelor a fost determinată prin difracție de raze X (XRD) folosind un difractometru PANalytical X'PertPRO MPD cu tub de Cu.

Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS (DRUV-VIS) au fost obținute cu ajutorul spectrofotometrului UV-VIS Perkin-Elmer 9500.

Spectrele FT-IR au fost trasate folosind un spectrometru JASCO FT/IR-430.

Caracterizarea morfologică a materialelor s-a realizat prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu tehnica EDAX utilizând un microscop electronic model Inspect S PANalytical.

Potențialul electrocinetic ζ s-a determinat cu un zetametru de tip ZM 77, Zeta-Meter, Inc., New York, prin calculul mobilității electroforetice a particulelor încărcate, cronometrând viteza lor de deplasare în câmp electric.

CAPITOLUL 6.

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ ȘI MORFOLOGICĂ A CATALIZATORILOR

6.1. Catalizatori pe bază de zeolit natural funcționalizat cu TiO₂ dopat cu nemetale (N) și metale (Ag)

Catalizatorii pe bază de zeolit natural funcționalizat cu TiO₂ dopat cu N și cu Ag au fost sintetizați și caracterizați în colaborare cu colectivul de la Institutul de Cercetare și Dezvoltare în Electrochimie și Materie Condensată din Timișoara.

6.1.1. Sinteza și caracterizarea catalizatorului pe bază de zeolit natural funcționalizat cu TiO₂ dopat cu N (Z-TiO₂-N)

6.1.1.1. Sinteza catalizatorului Z-TiO₂-N

Presupune parcurgerea următoarelor etape:

Obținerea TiO₂ dopat cu azot (TiO₂-N)

Sinteza nanocristalelor de TiO₂ dopat cu azot s-a realizat prin metoda sol-gel. La un volum de 30 mL etanol a fost adăugat sub agitare, în peakături, un volum de 5 mL izopropoxid de titan. pH-ul masei de reacție a fost ajustat la valoarea 8 prin adaos de amoniac. Ulterior în amestecul de reacție s-a introdus 0,0463 g uree (precursorul de azot). După o oră de agitare continuă, materialul obținut a fost filtrat, spălat și uscat la 60°C timp de 1 oră. Materialul solid rezultat (TiO₂-N) a fost calcinat la 400°C timp de 2 ore.

Sinteza catalizatorului Z-TiO₂-N

În vederea creșterii capacității de schimb ionic, zeolitul natural a fost activat chimic. Activarea chimică a zeolitului natural s-a realizat în două etape: într-o primă etapă s-a obținut forma H (Z-H) folosind o soluție HCl 2M; în cea de-a doua etapă, a fost obținută forma Na (Z-Na) utilizând o soluție de NaNO₃ 2M. Menționăm că forma Na a zeolitului natural este frecvent utilizată în aplicațiile de schimb ionic, datorită abilității sale în eliminarea cu ușurință a altor cationi [6.1]. Din acest motiv, este și forma cea mai utilizată în procesele de funcționalizare a zeolitului natural.

Catalizatorul (material hibrid) pe bază de zeolit natural funcționalizat cu TiO₂ dopat cu N a fost sintetizat în condiții hidrotermale, în câmp de microunde. Sinteza a fost realizată într-un cuptor cu microunde Multiwave 300 (producție Anton Paar) la frecvența de 2,45 GHz și putere continuă de 1000 W. Înregistrarea temperaturii s-a realizat cu un senzor IR. Practic, 5 g de zeolit monocationic (Z-Na) a fost introdus în 40 mL apă distilată; în suspensia rezultată s-au adăugat cristalele de TiO₂ dopat cu N (2 % gr.). Amestecul a fost menținut sub agitare continuă timp de 4 ore și a fost introdus ulterior într-o autoclavă Teflon (grad de umplere 50%), pentru un timp de 30 min la temperatura de 180°C. După autoclavizare, materialul hibrid Z-TiO₂-N a fost spălat cu apă distilată și uscat la 60°C timp de 5 ore.

6.1.1.2. Caracterizarea structurală și morfologică a catalizatorului Z-TiO₂-N

Analiza XRD

În figura 6.1. se prezintă spectrele de difracție R-X pentru zeolitul natural (a) și catalizatorul Z-TiO₂-N (b). Pentru comparație, în figura 6.1 este inserat și spectrul de difracție R-X al TiO₂ dopat cu N (TiO₂-N), utilizat în sinteza catalizatorului.

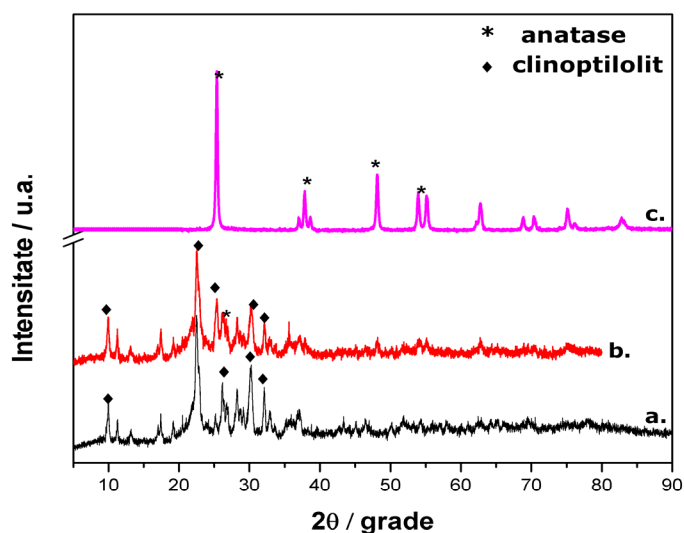


Figura 6.1. Spectrele de difracție pentru: zeolitul natural (a), catalizatorul Z-TiO₂-N (b) și TiO₂-N (c)

În spectrul de difracție R-X al TiO₂-N au fost înregistrate liniile de difracție specifice TiO₂ forma anatas la unghiurile $2\theta \sim 25,2^\circ, 37,87^\circ, 48,01^\circ, 53,81^\circ$ [6.2, 6.3, 6.4]. Nu au fost identificate liniile de difracție corespunzătoare prezenței N, probabil datorită concentrației reduse și a distribuției uniforme a acestuia în rețeaua cristalină a TiO₂. Maximele de difracție înregistrate la unghiurile $2\theta \sim 10^\circ, 22,5^\circ, 30^\circ$ [6.5] corespund clinoptilolitolui, component majoritar al zeolitului natural (spectrele a și b). Au fost identificate și cantități mici de ilit, cuarț și albit [6.6]. Forma anatas a TiO₂ a fost pusă în evidență de linia de difracție înregistrat la unghiul $2\theta=25,2^\circ$ (spectrul b). Absența modificărilor semnificative ale maximelor caracteristice zeolitului natural este un indiciu asupra stabilității acestuia, în condițiile impuse de sinteza hidrotermală în câmp de microunde. De asemenea, nu a fost identificată tranziție de fază a TiO₂ în condițiile sintezei Z-TiO₂-N, respectiv al menținerii acestuia la temperatura de 180°C, timp de 30 minute.

Analiza FT-IR

Figura 6.2 prezintă spectrul FT-IR al Z-TiO₂-N (a) comparativ cu cel corespunzător probei Z-Na (b), cu scopul de a pune în evidență posibilele legături formate între TiO₂ și rețeaua zeolitică.

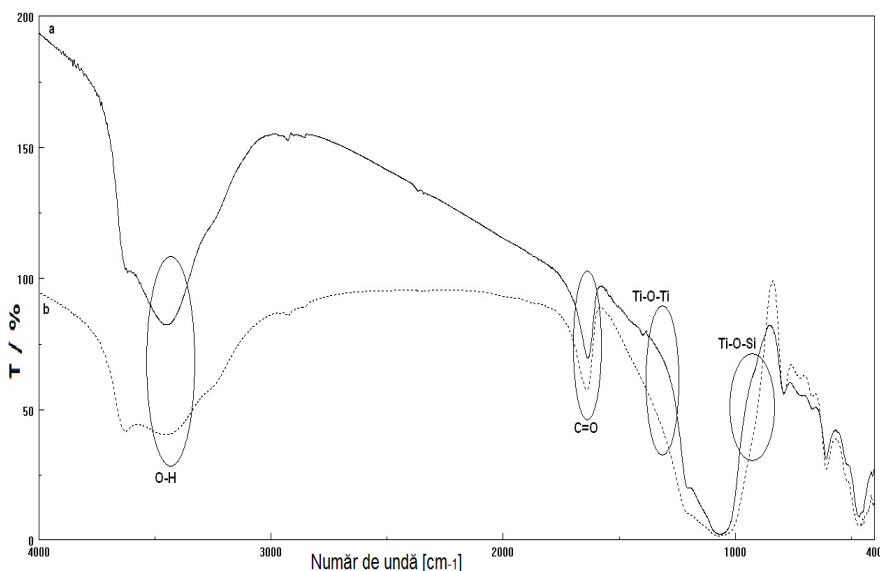


Figura 6.2. Spectrele FT-IR corespunzătoare Z-TiO₂-N (a) și respectiv Z-Na (b)

Într-adevăr, conform datelor din literatura de specialitate [6.7], domeniul benzii de absorbție cuprins între 945 și 905 cm⁻¹ corespunde vibrațiilor de întindere ale grupărilor Ti-O-Si și Ti-O-Al. Spectrul FT-IR al catalizatorului Z-TiO₂-N arată că benzile de absorbție cuprinse în domeniul 450 la 900 cm⁻¹ ce corespund vibrațiilor simetrice și asimetrice ale tetraedrelor (Al, Si)O, caracteristice clinoptilolitului [6.8] nu s-au modificat, ceea ce înseamnă că rețeaua zeolitică nu a fost afectată de prezența TiO₂-N.

Spectroscopia de reflectanță difuză UV-VIS (DRUV-VIS)

Spectrele de reflectanță difuză au fost măsurate cu ajutorul unui spectrometru UV-VIS echipat cu sferă integratoare pentru reflectanță difuză și au fost convertite din reflectanță în absorbantă prin ecuația Kubelka-Munk [6.7] (6.1.):

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad (6.1.)$$

unde R reprezintă reflectanța.

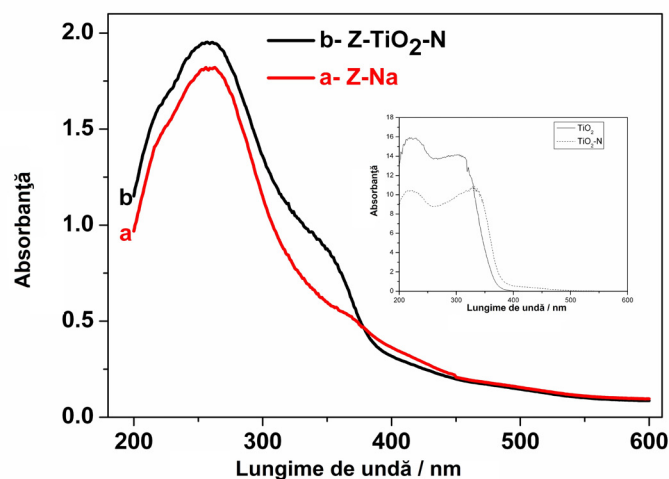


Figura 6.3. Spectrele DRUV-VIS ale Z-Na (a) și Z-TiO₂-N (b). Interior: Spectrele DRUV-VIS ale TiO₂ nedopat și dopat

Analiza comparativă a spectrelor de absorbție pentru materialele Z-Na și Z-TiO₂-N (figura 6.3.), indică o absorbție mai intensă în UV și o ușoară deplasare a benzii de absorbție spre domeniul vizibil pentru catalizatorul Z-TiO₂-N, ceea ce justifică testarea acestuia pentru aplicații fotocatalitice în domeniile UV și Vis. Contribuția elementului de dopare (N) la ușoara deplasare a benzii de absorbție spre domeniul vizibil este pusă în evidență de diagrama inserată în figura 6.2, în care sunt prezentate comparativ spectrele DRUV-VIS ale TiO₂ nedopat și dopat. Se observă cu ușurință contribuția elementului de dopare la deplasarea spre vizibil a benzii de absorbție.

Diferențele care apar între intensitățile absorbanțelor TiO₂-N și Z-TiO₂-N sunt explicabile prin cantitatea de TiO₂ (2 %, gr.) utilizată în procesul de funcționalizare a zeolitului.

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu tehnica EDX

În figura 6.4. sunt prezentate comparativ imaginile SEM și spectrele EDX ale formei monocationice a zeolitului natural (Z-Na), ale catalizatorului Z-TiO₂-N și respectiv ale TiO₂ dopat cu N (TiO₂-N).

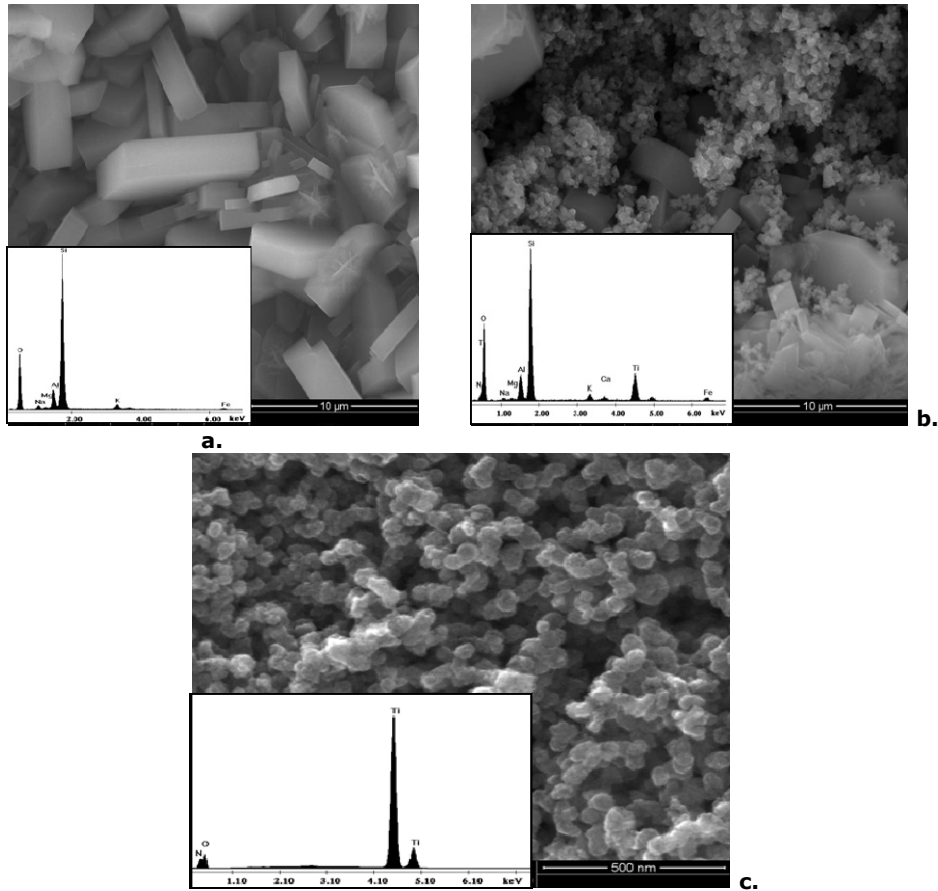


Figura 6.4. Imaginile SEM și spectrele EDX (detalii) pentru: Z-Na (a), Z-TiO₂-N (b) și TiO₂-N (c)

În imaginea SEM a zeolitului natural (figura 6.4 a) se observă textura lamelară a clinoptilolitului, în acord cu datele de literatură [6.10] iar spectrul EDX (detaliu din figura 6.4 a) evidențiază elementele de bază ale acestuia.

Rezultatele analizei morfologice pentru catalizatorul Z-TiO₂-N sunt în concordanță cu difractograma XRD, observându-se prezența TiO₂ la suprafața zeolitului precum și structura lamelară a zeolitului (figura 6.4 b).

Pentru comparație, imaginea SEM și spectrul EDX al TiO₂-N sintetizat prin metoda sol-gel și utilizat pentru funcționalizarea zeolitului natural sunt prezentate în figura 6.4 c. Se observă că TiO₂-N prezintă o stabilitate foarte bună în cursul procesului de sinteză hidrotermală sub câmp de microunde, ceea ce permite obținerea fotocatalizatorului Z-TiO₂-N.

6.1.2. Sinteza și caracterizarea catalizatorului pe bază de zeolit natural funcționalizat cu TiO₂ dopat cu Ag (Z-TiO₂-Ag)

6.1.2.1. Sinteza catalizatorului Z-TiO₂-Ag

Obținerea catalizatorului Z-TiO₂-Ag a fost realizată prin sinteză hidrotermală în câmp de microunde și a presupus parcurgerea a două etape: (a) sinteza prin metoda sol-gel a nanocristalelor de TiO₂ dopat cu Ag⁺; (b) obținerea catalizatorului Z-TiO₂-Ag prin sinteză hidrotermală în câmp de microunde.

(a) Pentru sinteza nanocristalelor de TiO₂ dopat cu Ag⁺ (TiO₂-Ag) a fost aplicată metoda sol-gel. În acest scop, o cantitate de etanol a fost amestecată sub agitare energetică cu 5 mL izopropoxid de titan (IV) timp de 10 min. Ulterior în amestecul de reacție a fost introdus în peakături un volum de 30 mL apă distilată. După adaosul precursorului de argint (AgNO₃), pH-ul soluției a fost ajustat la valoarea de 5,5 prin adaos de HNO₃. Soluția rezultată a fost filtrată, spălată și uscată timp de 5 ore, la 60°C. În vederea cristalizării, materialul a fost calcinat la 600°C, timp de 2 ore.

(b) Anterior funcționalizării cu TiO₂-Ag, zeolitul natural a fost modificat chimic în 2 etape: schimb ionic cu HCl 2M pentru decationizare și dealuminare, etapă urmată de obținerea formei Na printr-un proces de schimb ionic cu o soluție de NaNO₃ 2M.

Sinteza materialului hibrid a fost realizată într-un sistem cu iradiere sub microunde, Multiwave 3000 (Anton Paar), la frecvența de 2,45 GHz și o putere continuă de 1000 W. Pentru măsurarea temperaturii, a fost folosit un senzor IR.

O cantitate bine definită de zeolit în formă monocationică (Z-Na) (5 gr) a fost introdus în 40 mL apă distilată; în suspensia rezultată s-a introdus TiO₂ dopat cu Ag (2% gr.). Amestecul a fost menținut sub agitare continuă timp de 4 ore, și ulterior introdus într-o autoclavă Teflon (grad de umplere 50%), timp de 30 min la 180°C. După autoclavizare, materialul hibrid Z-TiO₂-Ag a fost spălat cu apă distilată și uscat la 60°C timp de 5 ore.

6.1.2.2. Caracterizarea structurală și morfologică a catalizatorului Z-TiO₂-Ag

Analiza XRD

În figura 6.5 se prezintă comparativ spectrul XRD al zeolitului în forma Na (spectrul a), spectrul de difracție al materialului hibrid pe bază de zeolit natural funcționalizat cu TiO₂ dopat cu Ag (Z-TiO₂-Ag) (spectrul b) și spectrul de difracție al cristalelor de TiO₂ dopat cu Ag, calcinat la temperatura de 600°C (spectrul c). Rezultatele evidențiază ca majoritar clinoptilolitul natural (2 theta: 10°; 22.5°; 30°) (spectrele a și b) [6.10].

Se cunoaște că procesul de calcinare al cristalelor de TiO₂ determină creșterea gradului de cristalinitate și accelerează transformarea din fază amorfă în fazele anatas sau rutil.

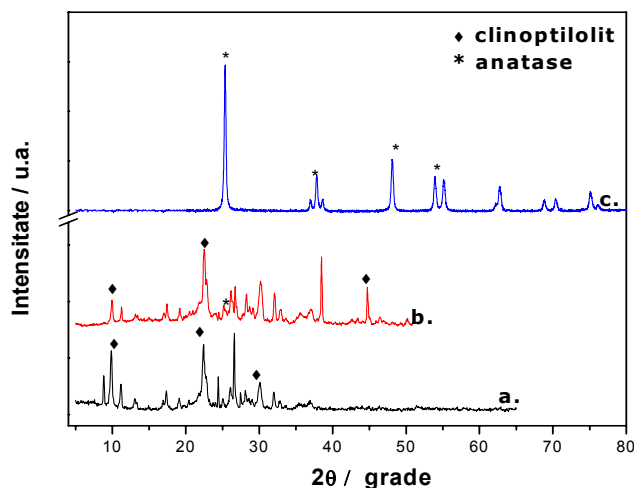


Figura 6.5. Spectrele XRD pentru (a) Z-Na, (b) Z-TiO₂-Ag și (c) TiO₂-Ag (◆-clinoptilolit; *-anatas).

Într-adevăr, spectrul XRD al cristalelor de TiO₂-dopat cu Ag calcinat la temperatura de 600°C (fig. 6.5 c) prezintă un grad de cristalinitate ridicat și pune în evidență forma cristalină anatas. Liniile de difracție ale TiO₂ forma anatas, corespund unghiurilor 2 theta: 25,3°, 37°, 37,8°, 38,6°, 48°, 54°, 55° [6.11-6.13].

În spectrul de difracție al Z-TiO₂-Ag (spectrul b) se observă că pozițiile maximelor de difracție principale ale clinoptilolitului rămân neschimbate, indicând că structura zeolitului prezintă o stabilitate termică bună după tratamentul hidrotermal asistat de microunde.

Prin comparație cu spectrul XRD al zeolitului în forma Na, în spectrul materialului hibrid Z-TiO₂-Ag a fost identificat și maximul specific formei anatas a TiO₂ (2 theta: 25,3°).

Spectroscopia de reflectanță difuză UV-VIS (DRUV-VIS)

În figura 6.6. se prezintă comparativ spectrele DRUV-VIS corespunzătoare zeolitului sodic, Z-Na (a) și respectiv zeolitului funcționalizat cu TiO₂ dopat cu Ag (Z-TiO₂-Ag) (b).

Spectrul DRUV-VIS al Z-TiO₂-Ag (figura 6.6-b) prezintă o bandă de absorbție cu maximul la ~ 250 nm, care poate fi atribuit titanului izolat cu coordinare tetraedrală. Un alt domeniu de absorbție care a corespuns intervalului 300-370 nm indică prezența titanului în spațiile octaedrale [6.12]. Gradul scăzut de dopare cu Ag a materialului hibrid a condus doar la o ușoară deplasare a benzii de absorbție spre domeniul vizibil.

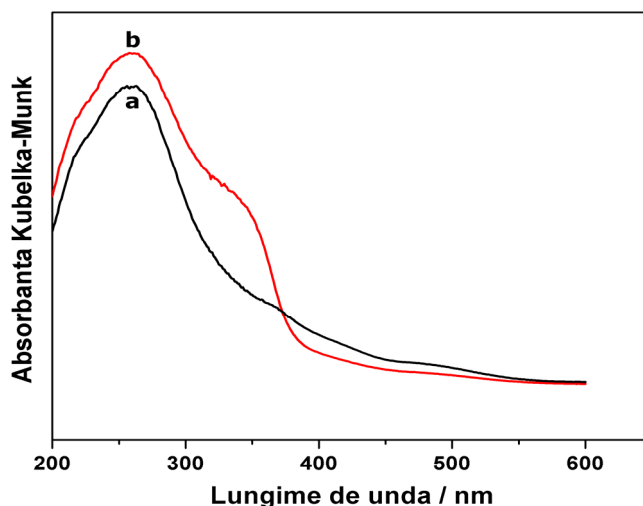


Figura 6.6. Spectrele DRUV-VIS corespunzătoare zeolitului monosodic Z-Na (a) și respectiv materialului hibrid Z-TiO₂-Ag (b)

Analiza FT-IR

Spectrele FT-IR ale catalizatorului Z-TiO₂-Ag și respectiv ale zeolitului monosodic sunt redată în figurile 6.7. (4000-400cm⁻¹) și 6.8. (1300-400cm⁻¹). Benzile de la 3540 și 3360 cm⁻¹ identificate în spectrul FT-IR al zeolitului sodic (figura 6.7 a) au fost atribuite vibrațiilor de întindere simetrice și antisimetrice ale moleculelor de apă coordinate la suprafața zeolitică. Prezența TiO₂ dopat afectează vibrațiile de întindere simetrice ale apei coordinate suprafață (figura 6.7 b).

Banda de la 1630-1640 cm⁻¹ (centri Lewis) este atribuită apei zeolitice din canalele zeolitice. Umărul de la 1350 cm⁻¹ observat în spectrul catalizatorului Z-TiO₂-Ag poate fi atribuit vibrațiilor de întindere ale grupărilor Ti-O-Ti, ceea ce indică formarea matricilor anorganice [6.15].

Spectrul FT-IR al catalizatorului Z-TiO₂-Ag arată că benzile de la 450 la 900 cm⁻¹ ce corespund vibrațiilor simetrice și asimetrice ale tetraedrelor (Al, Si)O, caracteristice clinoptilolitului [6.8] nu s-au modificat, ceea ce înseamnă că rețeaua zeolitică nu a fost afectată (figura 6.8.).

Rezultatele FT-IR au indicat cu claritate la catalizatorul Z-TiO₂-Ag, prin comparație cu forma Z-Na, unele modificări specifice prezenței TiO₂ legat în zeolit în domeniul benzilor de absorbție cuprins între 945 și 860 cm⁻¹. Ca atare, în acord cu Liu și al. [6.16] benzile de absorbție de la 920 și 860 cm⁻¹ își au originea în vibrațiile de întindere Ti-O și respectiv în vibrațiile de legătură Ti-O-Ti [6.7, 6.17]. De asemenea, domeniul benzii de absorbție cuprins între 945 și 905 cm⁻¹ corespunde vibrației de întindere a grupărilor Ti-O-Si și Ti-O-Al [6.7].

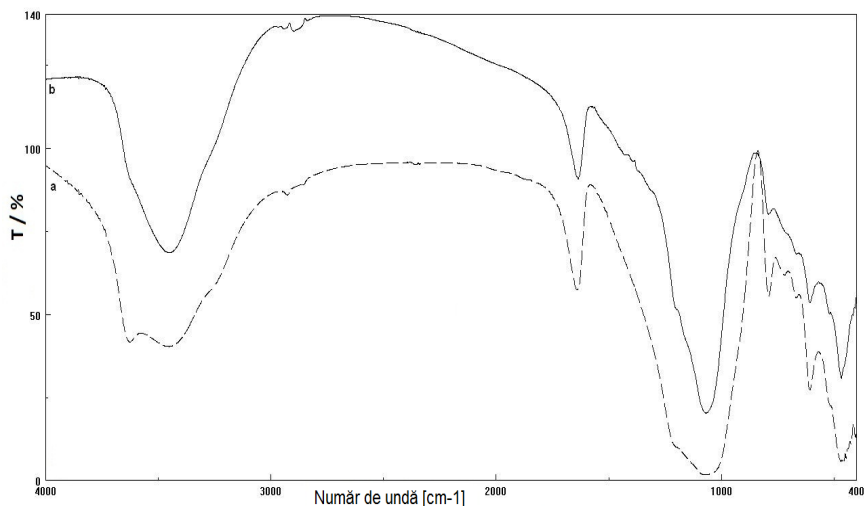


Figura 6.7. Spectrele FT-IR corespunzătoare Z-Na (a) și Z-TiO₂-Ag (b) pentru domeniul de lungimi de undă de 4000-400 cm⁻¹

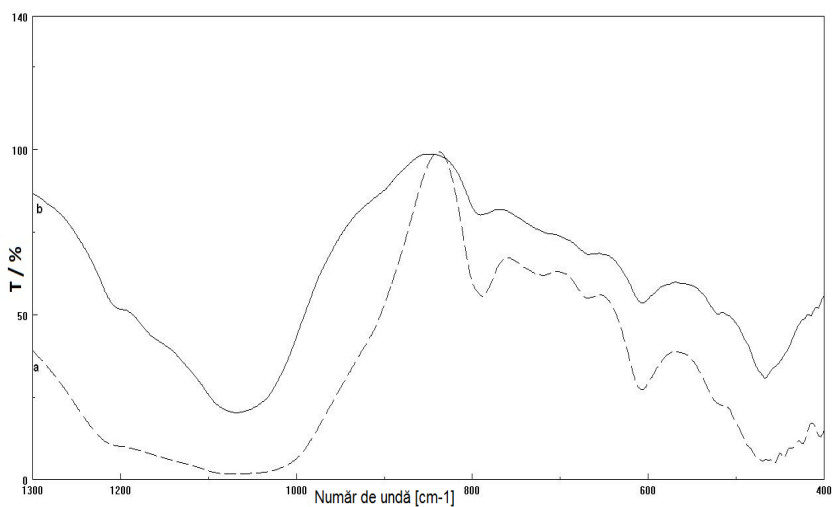


Figura 6.8. Spectrele FT-IR corespunzătoare Z-Na (a) și Z-TiO₂-Ag (b) pentru domeniul de lungimi de undă cuprins între 1300-400cm⁻¹

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu tehnica EDX

Și în acest caz, particulele de TiO₂ dopat cu Ag sunt distribuite dezordonat și formează grupuri aglomerate de clustere pe suprafața și în interiorul canalelor zeolitice. La o magnitudine mare (12000x) (figura 6.9 b) se observă cristalele de TiO₂ de formă sferică care sunt distribuite neuniform pe suprafața zeolitului, formând o suprafață poroasă. Prezența Ag este evidențiată prin analiza elementală semicantitativă EDX (figura 6.9 b).

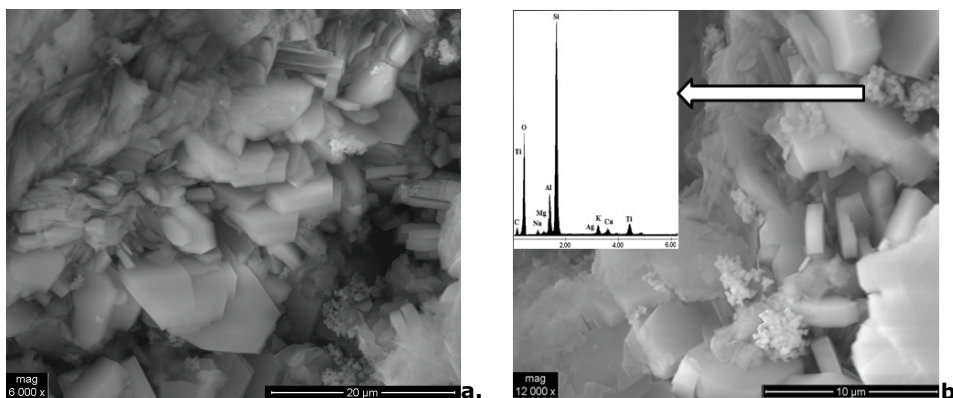


Figura 6.9. Morfologia SEM pentru Z-TiO₂-Ag (a) și spectrul EDX pentru analiza semielementală a Z-TiO₂-Ag (b)

6.2. Variante de sinteză ale catalizatorilor pe bază de materiale zeolitice dopate cu specii fotocatalitice (Ag⁺, Cu²⁺)

6.2.1. Variante de sinteză și caracterizarea catalizatorilor pe bază de zeolit natural dopat cu ionul Ag⁺

6.2.1.1. Doparea zeolitului natural folosind complexul [Ag(NH₃)₂]⁺

Sinteza a presupus parcurgerea a două etape:

Prepararea complexului [Ag(NH₃)₂]⁺

O cantitate de AgNO₃ care a corespuns unui raport prestabilit de 1, 3 respectiv 5 g AgNO₃/ 1 g zeolit a fost dizolvată în apă distilată. Cantitatea de apă distilată a fost calculată în funcție de solubilitatea AgNO₃ la temperatura de lucru, la aceasta adăugându-se un exces de 10%. În soluția de AgNO₃ a fost adăugată în peakături, sub agitare energetică, soluție NH₃ 25%, până la apariția unui precipitat brun și dizolvarea ulterioară a acestuia, respectiv formarea soluției ce conține complexul [Ag(NH₃)₂]⁺.

Doparea zeolitului natural cu argint

Doparea zeolitului cu argint s-a realizat la întuneric, sub agitare magnetică la temperatura 70°C, timp de 48 ore. Peste cantitatea de zeolit care a corespuns raportului 1, 3 și respectiv 5 g AgNO₃/ g zeolit s-a adăugat soluția cu conținut de [Ag(NH₃)₂]⁺. Pentru evitarea precipitării Ag⁺, în masa de reacție a fost asigurat un exces de NH₃, care să asigure menținerea acestuia în soluție. Zeolitul dopat cu argint a fost filtrat sub vid, spălat cu apă distilată până la dispariția alcalinității, uscat în etuvă la temperatura de 100°C, timp de 8 ore.

6.2.1.2. Doparea zeolitului natural cu Ag⁺ printr-un proces de schimb ionic, cu soluție de AgNO₃

Procesul de schimb ionic s-a realizat la temperatura 30°C, la întuneric sub agitare magnetică, timp de 8 ore (considerat ca suficient pentru atingerea echilibrului de schimb). S-a lucrat cu soluție de AgNO₃ 0,03M, (pH = 4), la diferite raporturi S/L: 1/10; 1/25; 1/50. Produsul solid a fost separat prin filtrare sub vid, spălat cu apă distilată pentru îndepărtarea Ag⁺ interstițial (verificare cu NH₄SCN), uscat în etuvă la 100°C, timp de 8 ore.

6.2.1.3. Caracterizarea produșilor sintetizați

În vederea identificării alegerii variantei de sinteză care să permită obținerea unor produși utilizabili în procesele de fotocataliză heterogenă studiate, a fost realizată o caracterizare structurală și morfologică a produșilor sintetizați, precum și teste fotocatalitice preliminare. Datele obținute sunt prezentate comparativ în tabelul 6.1.

Tabel 6.1 Date comparative privind caracteristicile produșilor sintetizați prin dopare cu Ag⁺

| Sinteza prin doparea zeolitului natural folosind complexul [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ | | | | | |
|--|---------------------------|---|---|--|---|
| Conținutul prestabilit de AgNO ₃ | Ag ⁺ / % gr. * | Observații | | | |
| | | Analiza XRD | Analiza DRUV-VIS | Analiza SEM | Teste fotocatalitice Eficiențe de degradare/decolorare/% Domeniul de iradiere UV: Colorantul Methylene Blue / 50 mg·L ⁻¹ |
| 1g AgNO ₃ /g zeolit | 15,0 | - în spectrele de difracție RX ale tuturor probelor au fost identificate liniile de difracție caracteristice AgO | - spectrele de reflectanță difuză UV-DR nu au pus în evidență maxime caracteristice ionului Ag ⁺ | - imaginile SEM au evidențiat structura lamelară a clinoptilolitului; - în toate probele sintetizate, a fost observată prezența unui precipitat amorf care acoperă suprafața zeolitică, (probabil AgOH), (figura 6.10 a-c). | η _{291nm} =92,2 η _{663nm} =95,0 |
| 3g AgNO ₃ /g zeolit | 19,3 | | | | - |
| 5g AgNO ₃ /g zeolit | 22,0 | | | | - |
| Doparea zeolitului cu Ag ⁺ prin schimb ionic, cu soluție de AgNO ₃ | | | | | |
| Soluție 0,03 M, raport solid/lichid de 1/10 | 8,0 | - nu au fost identificate liniile de difracție caracteristice AgO. - au fost observate mici variații ale intensităților relative ale unor maxime de difracție caracteristice clinoptilolitului, atribuite procesului de schimb ionic Na ⁺ ↔ Ag ⁺ | - spectrele UV-DR au pus în evidență un maxim al absorbantei corespunzător lungimii de undă de 210 nm, care a fost atribuit ionilor Ag ⁺ | - se păstrează structura lamelară a clinoptilolitului (figura 6.11 a). - analiza elementală semicantitativă EDX pune în evidență prezența argintului (figura 6.11 b). | η _{291nm} =55,1 η _{663nm} =59,1 |

(*** Conținutul de Ag (% gr.) a fost determinat prin analiză EDX și reprezintă media a trei determinări.

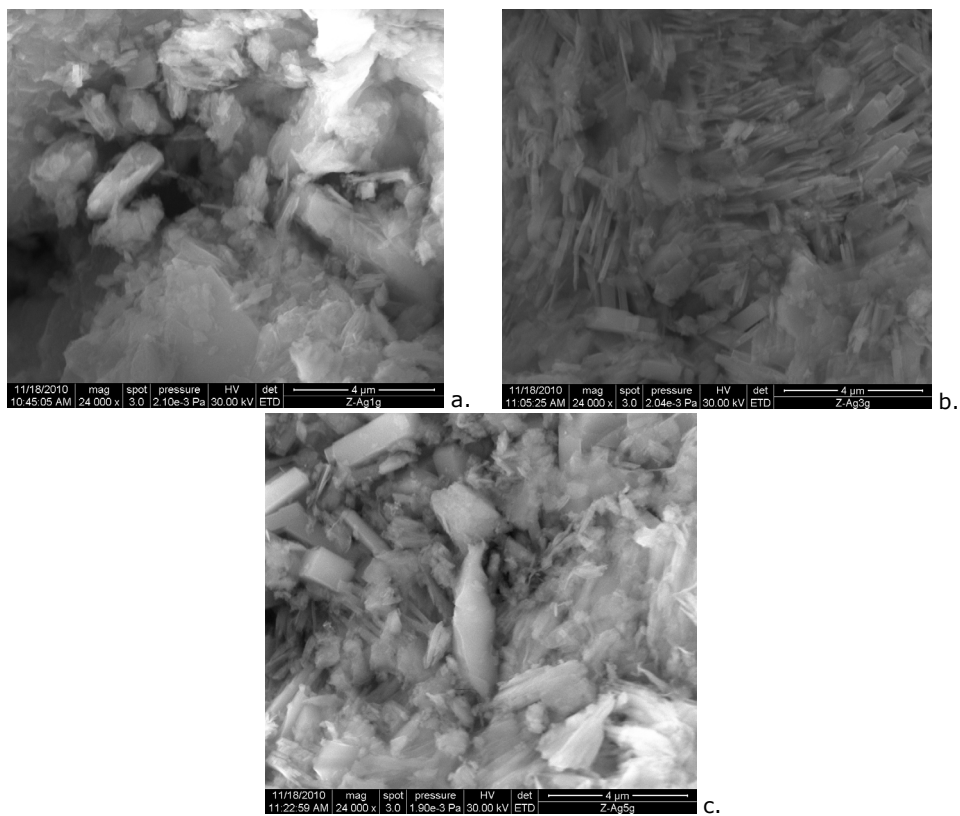


Figura 6.10. Imaginile SEM ale produsilor obținuți prin doparea zeolitului cu $[Ag(NH_3)_2]^+$; (a) 1g $AgNO_3/g$ zeolit; (b) 3g $AgNO_3/g$ zeolit; (c) 5g $AgNO_3$

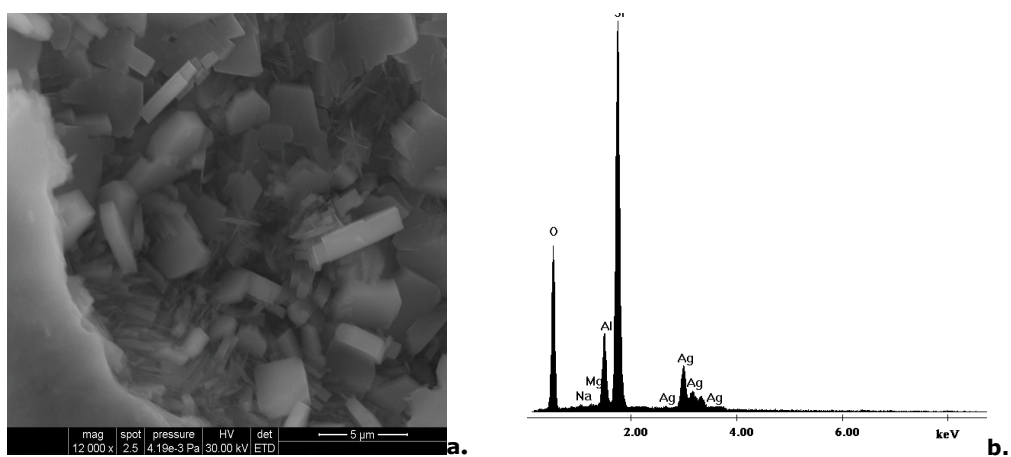


Figura 6.11. Imaginea SEM (a) și spectrul EDX (b) corespunzătoare zeolitului dopat cu ionul Ag^+ prin schimb ionic cu soluție de $AgNO_3$

În concluzie, analiza XRD și DRUV-VIS a produșilor sintetizați prin metoda cu complexul $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ nu a pus în evidență prezența ionului Ag^+ în rețeaua zeolitică. În spectrele de difracție RX ale acestor produși au fost identificate peakurile caracteristice AgO .

Spectrele DRUV-VIS ale produșilor obținuți prin schimb ionic cu soluție de AgNO_3 au evidențiat modificări în intensitățile relative ale unor maxime ale absorbantei caracteristice clinoptilolitului, și care au fost atribuite procesului de schimb $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$.

De asemenea, imaginile SEM ale a produșilor sintetizați prin metoda cu complexul $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ au evidențiat prezența la nivelul suprafeței zeolitice a unui precipitat amorf (probabil hidroxidul de argint). Acest precipitat nu a fost observat în imaginea SEM a produsului obținut prin schimb ionic cu soluția de AgNO_3 .

Prin urmare, condițiile de sinteză caracteristice metodei cu complexul $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ nu au favorizat procesul de schimb ionic $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$. Acest proces a fost favorizat de metoda de dopare prin schimb ionic cu soluția de AgNO_3 .

Testele fotocatalitice realizate prin iradiere în UV pe colorantul cationic Methylene Blue folosind unul din produșii sintetizați prin metoda cu complexul $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ au condus la eficiențe de degradare/decolorare foarte mari, care au fost atribuite activității fotocatalitice a AgO , și nu cationului Ag^+ . Rezultatele obținute în aceleași condiții de concentrație inițială, pH și doză de catalizator pe produsul sintetizat prin schimb ionic au fost satisfăcătoare ($\eta_{291\text{nm}}=55,1\%$; $\eta_{663\text{nm}}=59,1\%$). Chiar dacă testele fotocatalitice aplicate pentru degradarea colorantului Methylene Blue au arătat o eficacitate ridicată pentru produsul sintetizat prin utilizarea complexului $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, prezența Ag^+ sub formă de precipitat îl elimină ca potențial fotocatalizator, fiind selectată **variante de sinteză prin metoda de schimb ionic cu AgNO_3** .

6.2.2. Variante de sinteză și caracterizarea catalizatorilor pe bază de zeolit natural dopat cu Cu^{2+}

6.2.2.1 Doparea zeolitului natural cu Cu^{2+} prin metoda schimbului ionic, cu refluxare

Procesul de schimb ionic s-a realizat folosind soluții de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1; 0,3 și 0,5 M. Schimbul ionic a avut loc sub agitare magnetică, la temperatura de la 100°C , timp de 12 ore, folosind un raport S/L= 1/3, sub refluxare. Procesul a fost repetat, în aceleași condiții, folosind soluție proaspătă de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Materialul solid a fost separat prin filtrare, spălat cu apă distilată și uscat în etuvă timp de 8 ore, la temperatura de 100°C .

6.2.2.2 Doparea zeolitului natural cu Cu^{2+} prin schimb ionic cu soluție $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M

Procesul de schimb ionic s-a realizat folosind soluție de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M, pH - 4, sub agitare magnetică, la temperatura de la 30°C , timp de 8 ore, la raport S/L= 1/10. Produsul rezultat a fost separat prin filtrare, spălat cu apă distilată și uscat în etuvă timp de 8 ore, la temperatura de 100°C .

6.2.2.3 Caracterizarea produșilor sintetizați

În vederea identificării variantei de sinteză care să permită obținerea unui material care să prezinte activitate fotocatalitică în procesul de oxidare a coloranților organici, a fost realizată caracterizarea structurală și morfologică a produșilor rezultați. De asemenea, au fost efectuate teste fotocatalitice preliminare. Datele obținute sunt prezentate în tabelul 6.2.

Tabel 6.2 Date comparative privind caracteristicile produșilor sintetizați prin dopare cu Cu^{2+}

| Sinteza zeolitului natural dopat cu Cu^{2+} , prin schimb ionic, cu refluxare | | | | | |
|--|---------------------------|---|--|---|--|
| Concentrația soluției de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ | Cu^{2+} / % gr.* | Observații | | | |
| | | Analiza XRD | Analiza UV-DR | Imagini SEM | Teste fotocatalitice Eficiențe de degradare/decolorare / % Domeniul de iradiere UV: Colorantul Methylene Blue / 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| 0,1 M | 2,7 | - spectrele de difracție RX ale produșilor sintetizați au pus în evidență modificări în intensitate ale liniilor de difracție caracteristice clinoptilolitului ($2\theta = 10^\circ; 11,2^\circ$); aceste modificări au fost atribuite procesului de schimb $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ | - a pus în evidență maximul absorbției caracteristic Cu^{2+} , la 276 nm | - au pus în evidență structura lamelară a clinoptilolitului (figura 6.12 a-c). | $\eta_{291\text{nm}} = 65,0$ $\eta_{663\text{nm}} = 72,2$ |
| 0,3 M | 4,3 | | | | - |
| 0,5 M | 4,2 | | | | - |
| Sinteza zeolitului natural dopat cu Cu^{2+} , prin schimb ionic, fără refluxare | | | | | |
| 0,1 M | 3,3 | - spectrul de difracție RX a pus în evidență modificări în intensitate ale maximelor de difracție de la $2\theta = 10^\circ; 11,2^\circ$, care au fost atribuite procesului de schimb ionic $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ | - a evidențiat - a evidențiat maximul caracteristic Cu^{2+} la 276 nm (fig. 6.14 a). - în spectrul de reflectanță difuză a fost identificată o bandă de adsorbție la $\sim 800\text{-}850$ nm, care a fost asociată cu tranzițiile electronice în orbitalul <i>d</i> al complexului $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ (figura 6.14 b) | - au pus în evidență structura lamelară a clinoptilolitului (figura 6.13 a) - spectrul EDX indică prezența cuprului (figura 6.13 b). | $\eta_{291\text{nm}} = 66,0$ $\eta_{663\text{nm}} = 72,0$ |

*-Conținutul de Cu^{2+} (% gr.) din proba de catalizator s-a determinat prin analiză EDX și a reprezentat media a trei determinări.

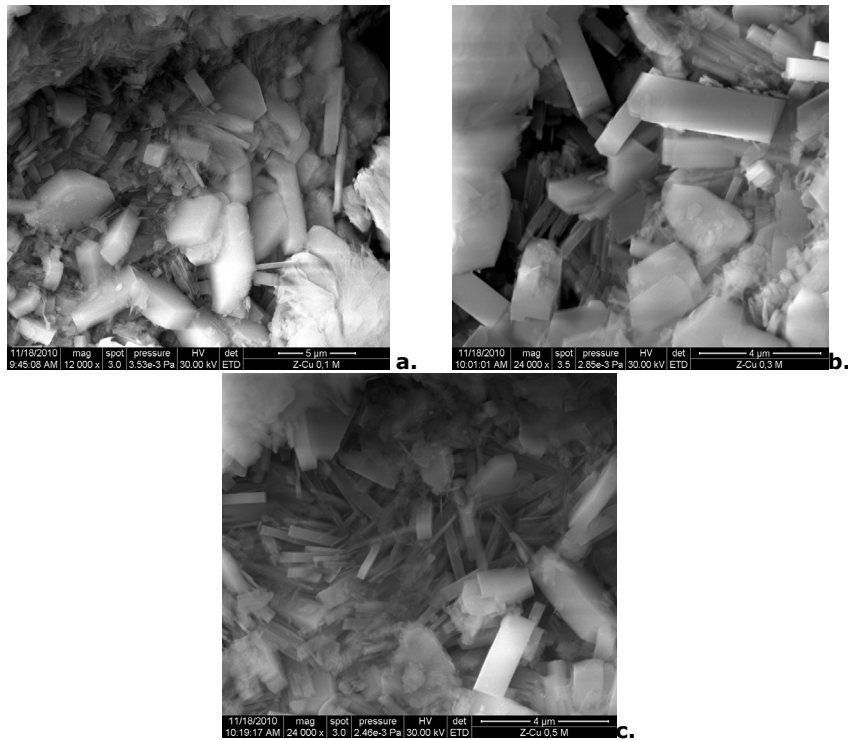


Figura 6.12. Imaginile SEM ale zeolitului dopat cu Cu^{2+} prin schimb ionic cu refluxare : 0,1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (a); 0,3 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (b); 0,5 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (c).

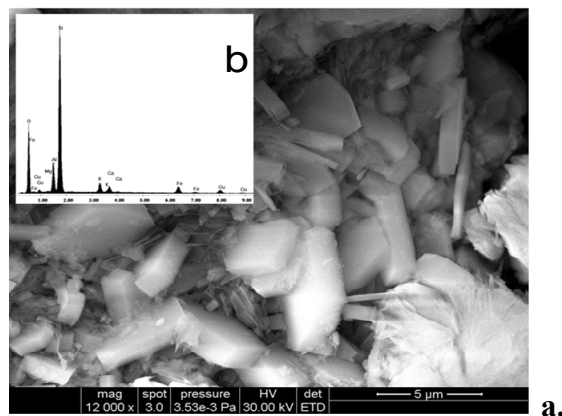


Figura 6.13. Imaginea SEM (a), spectrul EDX (b), pentru zeolitului dopat cu Cu^{2+} prin schimb ionic, fără refluxare

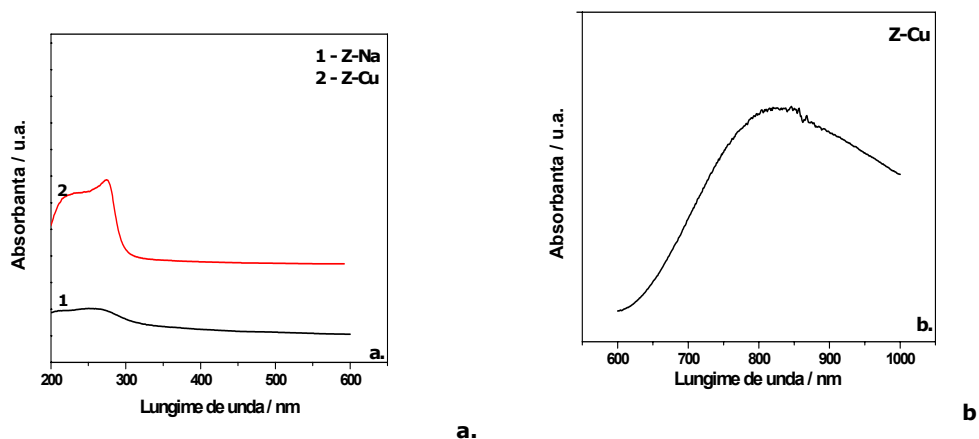


Figura 6.14. Spectrele DRUV-VIS caracteristice Z-Cu obținut prin schimb ionic, fără refluxare; (a) 200-600 nm și (b) 600-1000 nm.

În concluzie, analizele XRD și DRUV-VIS ale produșilor sintetizați prin cele două metode (schimb ionic cu/fără refluxare) au pus în evidență prezența Cu^{2+} în rețeaua zeolitică. Spectrul DRUV-VIS al produsului Z-Cu, sintetizat prin schimb ionic fără refluxare a pus în evidență maximul caracteristic Cu^{2+} (276 nm) (fig.6.14 a) și banda de absorbție caracteristică domeniului 800-850 nm, asociată cu tranzițiile electronice în orbitalul d al complexului $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ (fig.6.14 b).

Imaginile SEM ale produșilor sintetizați prin ambele metode au indicat structura lamelară bine cunoscută a clinoptilolului iar spectrele EDX au pus în evidență prezența cuprului în rețea. Conținutul în Cu^{2+} a variat între 2,7 și 4,3 % la produșii sintetizați prin metoda cu refluxare. Conținutul în Cu^{2+} al produsului obținut prin schimb ionic fără refluxare, folosind o soluție de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M, raport solid/lichid de 1/10 a fost 3,3 % și a corespuns conținutului în Na^+ al zeolitelui Z-Na, realizându-se un schimb ionic practic total.

Testele fotocatalitice realizate prin iradiere în UV pe colorantul cationic Methylene Blue folosind câte unul din produșii sintetizați prin cele două metode de schimb ionic au condus la eficiențe de degradare/decolorare apropiate.

Datele de analiză structurală și morfologică coroborate cu testele fotocatalitice arată că ambele metode permit obținerea unor produși de tipul Z-Cu cu caracteristici structurale și activitate fotocatalitică potențial utilizabili în procesele de oxidare fotocatalitică. Totuși, având în vedere condițiile de sinteză, considerăm oportună utilizarea **metodei de dopare prin schimb ionic, fără refluxare, care operează în condiții mai blânde, cu consum energetic mai mic.**

6.3. Sinteza și caracterizarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu Z-Ag_{red}, utilizat în studiul procesului de fotocataliză heterogenă

6.3.1. Sinteza catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu argint

Catalizatorul pe bază de zeolit natural modificat cu argint a fost sintetizat printr-un proces de schimb ionic, care a fost precedat de activarea chimică a zeolitului natural. Materialul obținut în procesul de schimb ionic (Z-Ag) a fost supus ulterior unui proces de reducere cu tetrahidroborură de sodiu, în vederea obținerii catalizatorului Z-Ag_{red}.

Activarea chimică a zeolitului natural s-a efectuat în două etape: activare acidă urmată de activare cu clorură de sodiu. Activarea acidă s-a efectuat cu soluție HCl 1M, sub agitare magnetică, la temperatura de 25°C, timp de 8 ore, folosind un raport solid/lichid de 1/10. Zeolitul în forma H a fost spălat cu apă distilată, până la atingerea pH-ului apei distilate.

Zeolitul natural adus în forma protonată (Z-H) a fost tratat ulterior cu o soluție NaCl 1M, folosind un raport solid/lichid de 1/5, timp de 8 ore, la temperatura de 25°C. Pentru ca schimbul ionic $H^+ \leftrightarrow Na^+$ să fie cât mai complet, etapa de tratare cu soluție de NaCl a fost repetată de trei ori. Zeolitul în forma Na (Z-Na) a fost filtrat sub vid, spălat cu apă distilată până la dispariția ionului clorură și uscat la 100°C timp de 12 ore.

Forma monosodică a zeolitului (Z-Na) a fost supusă procesului de schimb ionic, folosind o soluție AgNO₃ 0,03M și un raport solid/lichid de 1/10. Procesul de schimb ionic s-a realizat la temperatura de 30°C, timp de 8 ore, sub agitare magnetică. Materialul rezultat (Z-Ag) a fost separat de soluție prin filtrare sub vid, spălat cu apă distilată pentru eliminarea ionului Ag⁺ interstițial (verificare cu NH₄SCN) și uscat timp de 8 ore, la 100°C.

Reducerea Ag⁺ din zeolit s-a realizat la temperatura camerei, cu o soluție de NaBH₄ 4·10⁻²M proaspăt preparată, durata procesului de reducere fiind de 1 oră. Pentru evitarea descompunerii tetrahidroborurii de sodiu, pH-ul soluției a fost ajustat la 12. În procesul de reducere s-a asigurat un exces de NaBH₄, utilizând raportul molar Ag/NaBH₄ de 1/4. Materialul obținut prin reducere (Z-Ag_{red}) a fost separat prin centrifugare și supus unui proces repetat de spălare-centrifugare, până la dispariția alcalinității reziduale.

6.3.2. Caracterizarea structurală și morfologică a catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu argint

Analiza XRD

În figura 6.15 sunt prezentate comparativ spectrele de difracție RX ale catalizatorilor (Z-Ag_{red}) (c) și (Z-Ag), respectiv spectrul zeolitului monosodic, Z-Na (a).

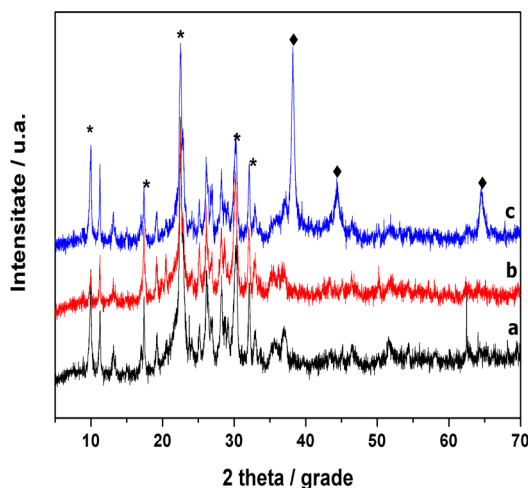


Figura 6.15. Spectrele XRD corespunzătoare Z-Na (a), Z-Ag (b) și Z-Agred (c) (*- clinoptilolit; ◆ – Ag metalic)

Studiul spectrelor de difracție ale Z-Na și Z-Ag (figura 6.15 a,b) a confirmat că procesul de schimb ionic $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$ a avut loc fără tranziție de faze. Variațiile în intensitățile relative ale unor maxime caracteristice clinoptilolitului (2θ : $9,92^\circ$; $11,2^\circ$) observate în spectrul de difracție al probei Z-Ag (figura 6.15 b) au fost asociate cu diferențele în natura, cantitatea și poziția speciilor aflate în exteriorul rețelei zeolitice și cele localizate în canalele clinoptilolitului ca urmare a procesului de schimb $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$ [6.18]. Apariția liniilor de difracție noi (2θ : $38,1^\circ$; $44,3^\circ$; $64,5^\circ$) în spectrul de difracție RX al probei Z-Ag_{red} (figura 6.15 c) a fost atribuită Ag metalic, aspect care confirmă procesul de reducere al ionilor Ag^+ [6.19-6.21].

Spectroscopia de reflectanță difuză UV-VIS (DRUV-VIS)

Spectrele de reflectanță difuză ale materialelor Z-Na (a), Z-Ag (b) și Z-Ag_{red} (c) sunt prezentate în figura 6.16.

În spectrul de reflectanță difuză al probei Z-Ag (figura 6.16 b), obținută prin procesul de schimb ionic $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$, se observă apariția unui maxim al absorbției nou, corespunzător lungimii de undă 210 nm, care a fost atribuit ionilor Ag^+ . Acest maxim nu se mai regăsește în spectrul de reflectanță difuză al probei Z-Ag_{red} (figura 6.16 c), în care pot fi observate două benzi largi de absorbție. Prima bandă de absorbție prezintă un maxim al absorbției la 275 nm, care a fost atribuit clusterelor Ag_4^{2+} [6.19]. A doua bandă de absorbție, prezintă un maxim al absorbției centrat la 400 nm, care a fost atribuit particulelor de argint metalic [6.18].

Intensitatea relativă a celei de-a doua benzi de absorbție, ce aparține cu preponderență domeniului vizibil, este mai mare comparativ cu intensitatea primei benzi, ceea ce indică contribuția majoră a particulelor de Ag metalic (comparativ cu a clusterelor Ag_4^{2+}) la procesul fotocatalitic.

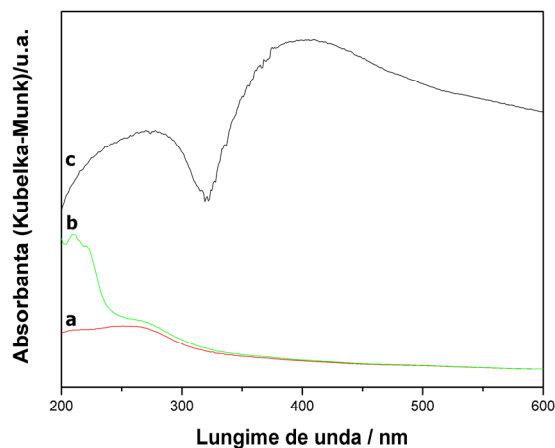


Figura 6.16. Spectrele DRUV-VIS ale probelor: (a) Z-Na, (b) Z-Ag și (c) Z-Ag_{red}

Analiza FT-IR

În figura 6.17 sunt prezentate spectrele FT-IR ale probelor Z-Na (a) și Z-Ag_{red} (b).

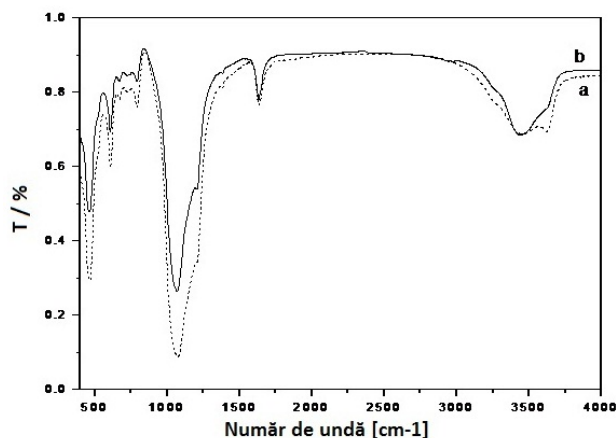


Figura 6.17. Spectrele FT-IR ale probelor Z-Na (a) și Z-Ag_{red} (b)

În spectrul FT-IR al probei Z-Na (figura 6.17 a) au fost identificate peak-urile corespunzătoare vibrațiilor de întindere ale grupării OH (3625 cm⁻¹), respectiv vibrațiilor de întindere ale H₂O coordinate la suprafața rețelei zeolitice (3450 cm⁻¹) [6.21]. Ag prezent în compoziția catalizatorului afectează vibrațiile de întindere simetrice ale apei coordinate la suprafața rețelei (figura 6.17 b). Astfel, în spectrul FT-IR al probei Z-Ag_{red} dispăre peak-ul de la 3625 cm⁻¹, cu mențiunea că apare un umăr la același număr de undă.

De asemenea, în spectrul probei Z-Ag_{red} poate fi observată o bandă cu peak-ul centrat la 3450 cm⁻¹, care are aceeași intensitate cu a peak-ului corespunzător din spectrul probei Z-Na (figura 6.17 a), dar care se îngustează ușor.

Maximul de la 1630 cm⁻¹ (centri Lewis) este atribuit apei zeolitice [6.22]. Acest peak se regăsește și în spectrul probei Z-Ag_{red} și are aceeași intensitate cu a peakului din spectrul probei Z-Na.

În domeniul de numere de undă 1250 și 430 cm⁻¹ pot fi identificate patru benzi, cu maxime ale absorbției la 463, 609, 790 și 1070 cm⁻¹, cu un umăr la 1200 cm⁻¹ (figura 6.17 a). Aceste benzi sunt caracteristice clinoptilolitului și corespund vibrațiilor simetrice și asimetrice ale tetraedrelor (Al, Si)O [6.8]. Maximul de la 461 cm⁻¹ cu intensitate mare este atribuit vibrației de îndoire din interiorul tetraedrelor (Al,Si)O. Banda îngustă de la 604 cm⁻¹, cu intensitate medie, este asociată cu un inel dublu extern cu formă tetraedrică. Maximul de la 790 cm⁻¹, caracterizat printr-o intensitate slabă, este atribuit vibrației simetrice de întindere a legăturilor externe tetraedrelor (Al,Si)O.

Intensitatea maximă se obține la 1070 cm⁻¹ și linia de difracție corespunzătoare este atribuită vibrației asimetrice de întindere a legăturilor externe tetraedrelor. Umărul de la 1200 cm⁻¹ este atribuit vibrației asimetrice de întindere a legăturilor interne tetraedrelor [6.8].

În spectrul FT-IR al probei Z-Ag_{red} se regăsesc toate benzile de vibrație din domeniul numerelor de undă 1250 și 430 cm⁻¹, caracteristice clinoptilolitului, cu mențiunea că intensitatea liniilor de difracție este ușor redusă, iar umărul de la 1200 cm⁻¹ bine definit. Aceste modificări pot fi atribuite naturii ionilor din rețeaua clinoptilolitului, respectiv procesului de tratare aplicat acestuia, în vederea sintezei fotocatalizatorului Z-Ag_{red}.

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu tehnica EDX

În figura 6.18 sunt prezentate imaginea SEM și spectrul EDX al catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu Ag redus.

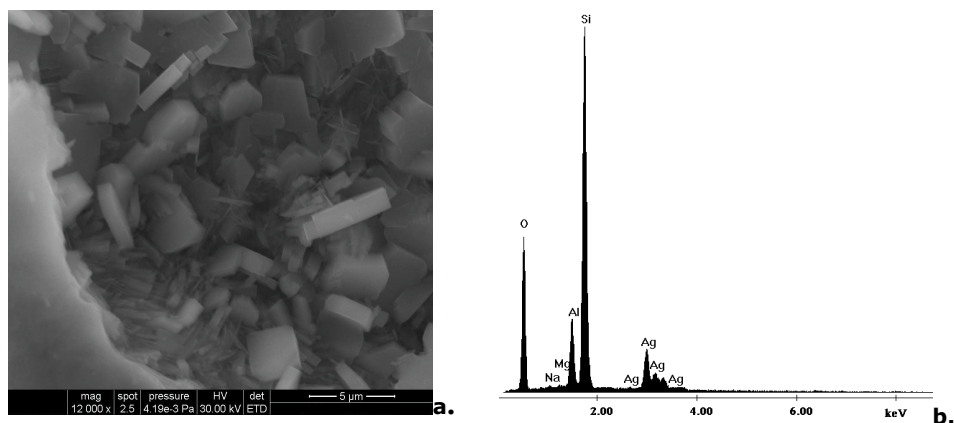


Figura 6.18. Morfologia SEM (a) pentru Z-Ag_{red} și spectrul EDX (b) pentru analiza elementală

Imaginea SEM a Z-Ag_{red} (Fig. 6.18 a) arată că se păstrează structura lamelară a materialului inițial. Analiza elementală semicantitativă EDX (Fig. 6.18 b) pune în evidență prezența argintului.

6.4. Sinteza și caracterizarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu cupru redus, utilizat în studiul procesului de fotocataliză heterogenă

6.4.1. Sinteza catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu cupru

Catalizatorul pe bază de zeolit natural dopat cu cupru a fost sintetizat printr-un proces de schimb ionic care a fost precedat de un proces de activare chimică a zeolitului natural. Materialul obținut în procesul de schimb ionic (Z-Cu) a fost supus ulterior unui proces de reducere cu tetrahidroborură de sodiu, în vederea obținerii catalizatorului Z-Cu_{red}.

Procesul de activare al zeolitului natural a fost similar celui utilizat pentru sinteza catalizatorului pe bază de zeolit dopat cu argint redus (paragraf 6.3.1.)

Zeolitul monocationic (Z-Na) a fost supus procesului de schimb ionic, folosind soluție Cu(NO₃)₂ 0,1M. Procesul de schimb ionic s-a realizat la temperatura de 30°C, timp de 8 ore, sub agitare magnetică. Materialul rezultat (Z-Cu) a fost separat de soluție prin filtrare sub vid, spălat cu apă distilată pentru eliminarea Cu²⁺ interstițial și uscat timp de 8 ore, la 100°C.

Procesul de reducere a ionilor Cu²⁺ s-a realizat cu soluție de NaBH₄ 4·10⁻²M (pH ~12, pentru evitarea descompunerii), la temperatura camerei, timp de 1 oră, sub agitare magnetică. A fost utilizat exces de NaBH₄, raportul molar Cu/NaBH₄ fiind de 1/4. Materialul Z-Cu_{red} a fost separat prin centrifugare și supus unui proces repetat de spălare-centrifugare, până la dispariția alcalinității reziduale.

6.4.2. Caracterizarea structurală și morfologică a catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu cupru

Analiza XRD

În figura 6.19 se prezintă spectrul de difracție ale catalizatorului Z-Cu_{red} (c), comparativ cu spectrul de difracție al zeolitului modificat cu cupru prin schimb ionic (Z-Cu), respectiv cu spectrul zeolitului sodic (Z-Na) (a).

Compararea spectrului de difracție al probei Z-Cu (figura 6.19 b) cu cel al clinoptilolitului natural (figura 6.19 a), indică mici modificări în intensitățile liniilor de difracție caracteristice clinoptilolitului (2 theta: 11,2°, 25,8°, 30,05° și 32°), confirmând stabilitatea structurii cristaline a clinoptilolitului în condițiile schimbului ionic [6.18, 6.23].

Spectrul XRD al probei Z-Cu_{red} (figura 6.19 c) este identic cu spectrul probei Z-Cu (figura 6.19 b), indicând faptul că procesul de reducere al Cu²⁺ la Cu⁰ nu a avut loc. Maximele de difracție corespunzătoare unghiului 2 theta: 43,2° 50,3°, atribuite în literatura de specialitate cuprului metalic [6.24] nu au fost identificate în spectrul probei Z-Cu_{red}.

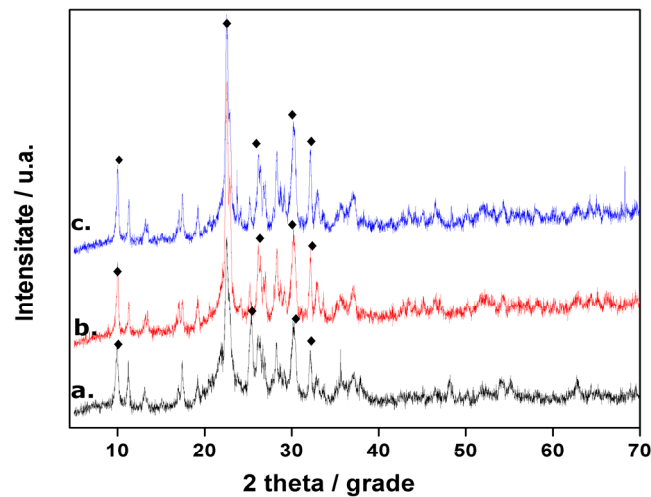


Figura 6.19. Spectrele XRD pentru (a) zeolitul natural, (b) Z-Cu și (c) Z-Cu_{red} (♦ - clinoptilolit)

Spectroscopia de reflectanță difuză UV-VIS (DRUV-VIS)

Spectrele de reflectanță difuză ale probelor Z-Na (a), Z-Cu (b) și Z-Cu_{red} (c) sunt prezentate în figurile 6.20 și 6.21.

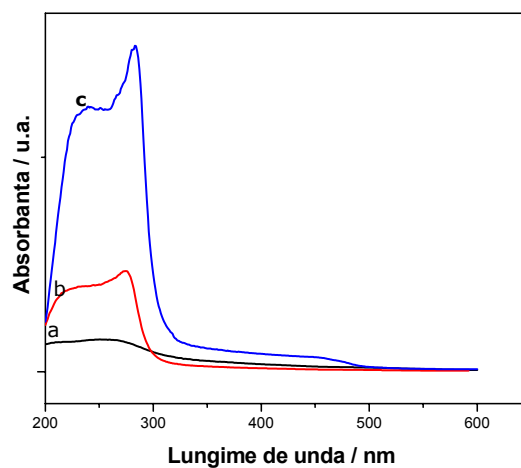


Figura 6.20. Spectrele DRUV-VIS ale probelor: Z-Na (a), Z-Cu (b) și Z-Cu_{red} (c) (domeniul de lungimi de undă 200-600 nm).

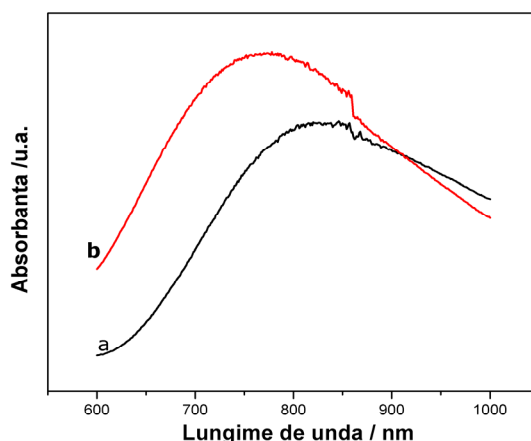


Figura 6.21. Spectrele DRUV-VIS ale probelor: (a) Z-Cu, (b) Z-Cu_{red} (domeniul de lungimi de undă 600-1000 nm)

Spectrele DRUV-VIS înregistrate în domeniul lungimilor de undă 200-600 nm evidențiază următoarele aspecte: pe domeniul 230-280 nm, în spectrul probei Z-Cu (figura 6.20 b), apare o bandă de absorbție care prezintă un maxim la 276 nm, cu intensitate mai mare comparativ cu banda corespunzătoare aceluiași domeniu de lungimi de undă din spectrul probei Z-Na (figura 6.20 a). Maximul de la 276 nm a fost asociat cu specii de tipul Cu-O-Cu, rezultate din coordinarea Cu²⁺ la atomii de oxigen de la suprafața rețelei zeolitice. Coordinarea Cu²⁺ la liganzi de tipul atomilor de oxigen poate conduce la apariția unor benzi de transfer de sarcină și ca urmare, banda din domeniul 230-280 nm poate fi asociată cu astfel de specii. Maximul de la 276 nm crește foarte mult în intensitate și se deplasează ușor (282 nm) în spectrul probei Z-Cu_{red} (figura 6.20 c). Banda de absorbție corespunzătoare domeniului ~240-260 nm, care apare în spectrul probei Z-Cu_{red} este atribuită ionului Cu⁺ izolat sau slab asociat, intermediar al procesului de reducere a Cu²⁺ [6.24, 6.26].

În spectrul de reflectanță difuză al probei Z-Cu (figura 6.21 a), a fost identificată o bandă de absorbție corespunzătoare domeniului ~800-850 nm care poate fi atribuită tranziției de spin 2E_g→2T_g caracteristică ionului Cu²⁺ coordonat octaedric, respectiv complexului [Cu(H₂O)_x]²⁺, localizat atât în interiorul cât și în exteriorul canalelor zeolitice [6.24, 6.25]. Cu²⁺ are configurație electronică incompletă (d⁹) și în consecință tranzițiile d-d sunt așteptate. Spectrul DRUV-VIS al probei Z-Cu_{red} pe domeniul 600-800 nm (figura 6.21 b) prezintă alură similară cu a spectrului probei Z-Cu, cu deosebirea că banda de la 800-850 nm se deplasează spre lungimi de undă mai mici (~750-800 nm). Prezența acestei benzi și în spectrul DRUV-VIS al probei Z-Cu_{red} arată că în condițiile procesului de reducere cu NaBH₄, reducerea Cu²⁺ la Cu⁰ nu a avut loc. Ușoara scădere în intensitate poate fi totuși atribuită reducerii într-o mică măsură a Cu²⁺ la Cu⁺, ionul Cu⁺ fiind identificat în spectrul DRUV-VIS al probei Z-Cu_{red} la lungimea de undă de ~250 nm (vezi figura 6.20 c).

Rezultatele obținute din analiza spectrelor DRUV-VIS ale zeolitului dopat cu cupru au indicat că procesul de reducere a ionilor Cu^{2+} cu NaBH_4 nu a fost suficient de intens încât să determine reducerea Cu^{2+} la Cu^0 , fiind semnalată doar prezența unor intermediari de reducere (ionul cupros, Cu^+).

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu tehnica EDX

În figura 6.22 se prezintă imaginea SEM și spectrul EDX ale catalizatorului Z-Cu.

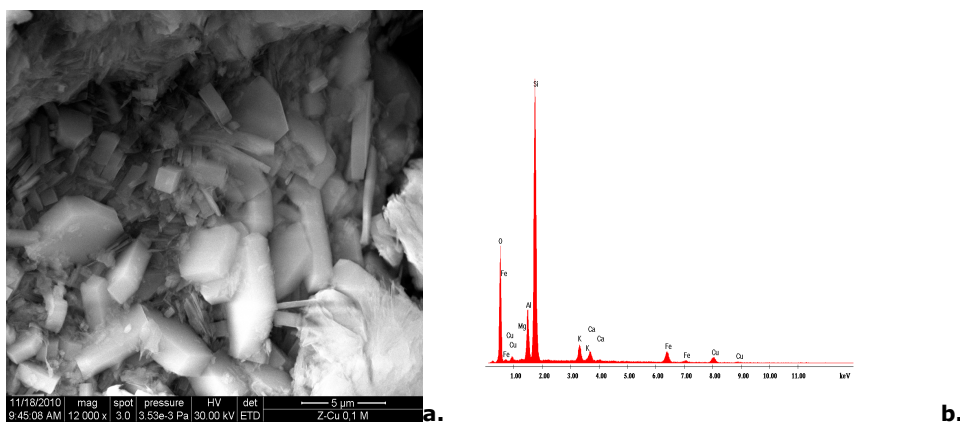


Figura 6.22. Morfologia SEM (a) pentru Z-Cu și spectrul EDX (b) corespunzător

Imaginea SEM a produsului sintetizat (Fig. 6.22 a) arată că se păstrează structura lamelară a materialului inițial. Analiza elementală semicantitativă EDX (Fig. 6.22 b) a unei microprobe de pe suprafața materialului pune în evidență prezența în proporție majoritară a Si și Al, cât și a cuprului. Ionii K, Mg, Ca și Fe apar de asemenea dar în proporție mult redusă comparativ cu cuprul.

6.5. Concluzii parțiale

1. Sinteza catalizatorilor Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag s-a realizat în două etape:

a) obținerea TiO₂ dopat cu N (TiO₂-N), respectiv cu Ag (TiO₂-Ag) prin aplicarea metodei sol-gel;

b) sinteza catalizatorilor (Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag), prin reacție în condiții hidrotermale în câmp de microunde.

2. Spectrul de difracție RX al TiO₂-N a pus în evidență forma anatasă a TiO₂, cu mențiunea că nu au fost identificate peak-urile corespunzătoare agentului de dopare (N) datorită concentrației reduse și probabil distribuției uniforme a acestuia în rețeaua cristalină a TiO₂.

3. Analiza XRD a catalizatorilor Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag, a pus în evidență prezența clinoptilolitului ca și component majoritar al zeolitului natural. Absența modificărilor semnificative ale liniilor de difracție caracteristice zeolitului natural au indicat stabilitatea structurală a acestuia în condițiile impuse de sinteza hidrotermală în câmp de microunde a catalizatorilor.

4. În ceea ce privește spectroscopia de reflectanță difuză DRUV-VIS, analiza comparativă a spectrelor de adsorbție pentru Z-Na și respectiv Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag, a pus în evidență prezența titanului prin maximul intens al absorbției de la 250

nm, atribuit titanului cu coordinare tetraedrală precum și o ușoară deplasare a benzii de absorbție spre domeniul vizibil pentru ambii catalizatori, aspect care justifică sinteza acestora pentru aplicații fotocatalitice în domeniul UV și VIS. Ușoara deplasare a benzii de absorbție spre domeniul vizibil poate fi explicată prin gradul scăzut de dopare cu N și Ag a TiO_2 , respectiv a materialelor hibride.

5. În spectrul FT-IR al catalizatorului Z- TiO_2 -N a fost identificat domeniul benzii de absorbție cuprins între 945 și 905 cm^{-1} , care corespunde vibrațiilor de întindere ale grupărilor Ti-O-Si și Ti-O-Al. Spectrul FT-IR al catalizatorului Z- TiO_2 -N arată că benzile de absorbție cuprinse în domeniul 450 la 900 cm^{-1} ce corespund vibrațiilor simetrice și asimetrice ale tetraedrelor (Al, Si)O, caracteristice clinoptilolitului nu s-au modificat, ceea ce înseamnă că rețeaua zeolitică nu a fost afectată de prezența TiO_2 -N.

6. Analiza morfologică a catalizatorilor Z- TiO_2 -N și Z- TiO_2 -Ag a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu tehnica EDX.

În imaginea SEM a zeolitului natural s-a observat textura lamelară a clinoptilolitului, iar spectrul EDX a evidențiat elementele de bază ale acestuia. Textura lamelară a clinoptilolitului a fost evidențiată și în imaginile SEM ale catalizatorilor Z- TiO_2 -N și Z- TiO_2 -Ag. Imaginile SEM ale celor doi catalizatori au arătat că particulele de TiO_2 sunt distribuite dezordonat și formează grupuri aglomerate de clustere pe suprafața zeolitică și în canale, fără a pătrunde în porii acesteia. Analiza elementală semicantitativă EDX a unor microprobe de pe suprafața catalizatorilor a indicat prezența Ti și a N, respectiv a Ag pe suprafața zeolitică.

7. În ceea ce privește catalizatorii pe bază de zeolit natural dopat cu specia fotocatalitică Ag, datele de analiză structurală (RDX și DRUV-VIS) și morfologică (microscopie de baleiaj SEM cuplată cu tehnica EDX), au pledat pentru utilizarea metodei de dopare prin schimb ionic cu soluție de AgNO_3 . Excesul de NH_3 reclamat de condițiile de sinteză caracteristice metodei cu complexul $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ a favorizat formarea precipitatului de AgOH, respectiv a AgO, împiedicând schimbul ionic, și deci pătrunderea în rețea a ionului Ag^+ .

8. Testele fotocatalitice realizate prin iradiere în UV pe colorantul cationic Methylene Blue folosind unul din produșii sintetizați prin metoda cu complexul $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ au condus la eficiențe de degradare/decolorare foarte mari ($\eta_{291\text{nm}} = 92,2\%$ / $\eta_{663\text{nm}} = 95,0\%$), care au fost atribuite activității fotocatalitice AgO și nu a cationului Ag^+ . Rezultatele obținute în aceleași condiții pe produsul sintetizat prin schimb ionic cu soluție de AgNO_3 au fost promițătoare ($\eta_{291\text{nm}} = 55,1\%$; $\eta_{663\text{nm}} = 59,1\%$) și au pledat, alături de datele structurale, pentru folosirea **variantei de sinteză prin dopare cu Ag^+ prin schimb ionic, cu soluție de AgNO_3 .**

9. În ceea ce privește catalizatorii pe bază de zeolit natural dopat cu Cu^{2+} , analiza structurală (XRD și DRUV-VIS) a produșilor obținuți prin schimb ionic (cu / fără refluxare) a pus în evidență prezența Cu^{2+} în rețeaua zeolitică.

10. Testele fotocatalitice realizate prin iradiere în UV pe colorantul cationic Methylene Blue folosind produșii sintetizați prin cele două metode de schimb ionic au indicat eficiențe de degradare/decolorare foarte apropiate.

11. Datele de analiză structurală și morfologică coroborate cu testele fotocatalitice au arătat că ambele metode permit obținerea unor produși de tipul Z-Cu cu caracteristici structurale și compoziționale care ar corespunde aplicațiilor fotocatalitice. Totuși, având în vedere condițiile de sinteză, considerăm oportună utilizarea **metodei de dopare prin schimb ionic, fără refluxare, care operează în condiții mai blânde, cu consum energetic mai mic.**

12. Procesul de schimb ionic utilizat pentru sinteza catalizatorilor Z-Ag și Z-Cu a fost precedat de un proces de activare chimică în două etape, care a avut ca scop potențarea capacității de schimb ionic al zeolitului natural.

Ulterior catalizatorii Z-Ag și Z-Cu au fost supuși unui proces de reducere cu tetrahidroborură de sodiu, cu scopul obținerii formelor ce conțin argint redus (Z-Ag_{red}), și respectiv cupru redus (Z-Cu_{red}).

13. Analiza XRD a zeolitului dopat cu Ag a pus în evidență liniile de difracție caracteristice clinoptilolului. Apariția liniilor de difracție noi în spectrul RX al probei Z-Ag_{red} (2theta: 38°, 44,3°, 64,5 °), a fost atribuită prezenței Ag metalic, aspect care a confirmat eficiența procesului de reducere a ionilor Ag⁺.

14. Analiza XRD a catalizatorului Z-Cu a evidențiat de asemenea toate aspectele observate în cadrul analizei XRD a catalizatorului Z-Ag. Spectrul de difracție al probei Z-Cu_{red} a fost identic cu al probei Z-Cu, nu a pus în evidență maximele de difracție caracteristice cuprului redus, ceea ce a indicat ineficiența procesului de reducere a Cu²⁺ cu NaBH₄ în condițiile date.

15. Spectroscopia de reflectanță difuză DRUV-VIS a evidențiat prezența ionilor Ag⁺ în spectrul probei Z-Ag, prin identificarea unui maxim nou, la 210 nm, absent în spectrul probei Z-Na. În spectrul DRUV-VIS al probei Z-Ag_{red} nu s-a mai regăsit maximul de difracție caracteristic Ag⁺, dar au fost identificate două benzi largi de absorbție, una în UV cu maxim la 276 nm și care a fost atribuit unor intermediari de reducere a Ag⁺ (clusteri Ag₄^{δ+}), respectiv o bandă de absorbție cu maxim la 400 nm, care a fost atribuită particulelor de Ag⁰. Intensitatea relativă a maximului caracteristic Ag metalic, mai mare decât a celui din UV, caracteristic clusterelor Ag₄^{δ+}, indică contribuția particulelor de Ag la procesul fotocatalitic.

16. Banda de absorbție identificată în spectrul DRUV-VIS al probei Z-Cu caracteristică domeniului 800-850 nm a fost asociată cu tranzițiile electronice în orbitalul *d* al complexului [Cu(H₂O)_x]²⁺, localizat atât în interiorul cât și în exteriorul canalelor zeolitice. Faptul că în spectrul DRUV-VIS al probei Z-Cu_{red} s-a regăsit banda caracteristică complexului [Cu(H₂O)_x]²⁺, deplasată ușor spre stânga (750-800 nm) a arătat că metoda de reducere a Cu²⁺ cu NaBH₄ nu a fost eficientă. Banda de la ~ 240-260 nm, care a fost identificată numai în spectrul probei Z-Cu_{red}, a fost atribuită ionului Cu⁺ izolat sau slab asociat, intermediar de reducere a Cu²⁺. Toate rezultatele obținute din analiza spectrelor DRUV-VIS ale zeolitului dopat cu cupru au indicat că procesul de reducere a ionilor Cu²⁺ nu a fost suficient de intens încât să determine reducerea Cu²⁺ la Cu⁰, fiind semnalată doar prezența unor intermediari de reducere, de tipul Cu⁺.

17. Analiza FT-IR al materialului Z-Ag_{red} a indicat că toate benzile de vibrație cuprinse între 1250 and 430 cm⁻¹ caracteristice clinoptilolului s-au regăsit în spectrul FT-IR al probei Z-Ag_{red}. Spectrul FT-IR al probei Z-Ag_{red} a fost similar cu cel al probei Z-Na, intensitățile maximelor fiind ușor diminuate, în special cele aferente vibrațiilor simetrice și asimetrice de întindere a tetraedrelor (Al, Si)O de la suprafața rețelei zeolitice. Aceste aspecte au pledat pentru apartenența particulelor de Ag metalic pe suprafața zeolitică.

18. În morfologia probei Z-Ag nu au fost observate modificări notabile comparativ cu forma monocationică Z-Na a clinoptilolului. Observația este valabilă și pentru morfologia probei Z-Cu.

6.6. Bibliografie

- [6.1] V.J. Inglezakis, J. Colloid. Interf. Sci. 281 (2005) 68.
- [6.2] E.C. Ilinoiu, R. Pode, F. Manea, **L.A. Colar**, A. Jakab, C. Orha, C. Rațiu, C. Lazău, P. Sfârloagă, J. Taiwan Inst. Chem. Engrs. (acceptată spre publicare DOI: 10.1016/j.jtice.2012.09.006).
- [6.3] K. Nagaveni, G. Sivalingam, M.S. Hegde, G. Madras, Appl. Catal. B - Environ. 48, (2004) 83.
- [6.4] X. Zhang, B.Yao, L.Zhao, C.Liang, Y. Mao, J. Electrochem. Soc. 148. (2001) G398- G400.
- [6.5] D. Zhao, J. Zhou, N. Liu, Appl. Clay Sci. 33(3-4) (2006) 161.
- [6.6] G. Rodríguez-Fuentes, A.R. Ruiz-Salvador, M. Mir, O. Peakazo, G. Quintana, M. Delgado, Micropor. Mesopor. Mat. 20 (4-6) (1998) 269.
- [6.7] F. Li, Y. Jiang, L. Yu, Z. Yang, T. Hou, S. Sun, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) 1410.
- [6.8] M. Rivera-Garza, M.T. Olguín, I. García-Sosa, D. Alcántara, G. Rodríguez-Fuentes, Micropor. Mesopor. Mat. 39 (2000) 431.
- [6.9] P. Kubelka, F. Munk, Zh. Technic. Phys. 12 (1931) 593.
- [6.10] C. Ratiu, C. Lazau, P. Sfirloaga, C. Orha, D. Sonea, S. Novaconi, F. Manea, G. Burtica, I. Grozescu, E.E.M.J. 8(2) (2009) 237.
- [6.11] A.-X. Lu, N. Lin, X. Li, C.-Y. Tan, J. Cent. South Univ. Technol. 11 (2004) 124.
- [6.12] C.H. Xu, T. Jin, S.H. Jhung, J.S. Hwang, J.S. Chang, F.L. Qiu, S.E. Park, Bull. Korean Chem. Soc. 25 (5) (2004) 671.
- [6.13] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, Surf. Sci. Rep. 63 (2008) 515.
- [6.14] H. Natori, K. Kobayashi, M. Takahashi, J. Oleo Sci. 58 (7) (2009) 389.
- [6.15] C. Lazau, C. Ratiu, C. Orha, R. Pode, F. Manea, Mat. Res. Bull., 46 (2011) 1916.
- [6.16] X. Liu, K.K. Iu, J.K. Thomas, Chem. Phys. Lett. 195 (1992) 163.
- [6.17] Y. Kim, M. Yoon, J. Mol. Catal. A: Chem. 168 (2001) 257.
- [6.18] N. Bogdanchikova, B. Concepción-Rosabal, V. Petranovskii, M. Avalos-Borja, G. Rodríguez-Fuentes, Proceedings of the 13th International Zeolite and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st century (Galarneau A., Di Renzo F., Fajula F., Viedrine eds.), 01-P-15, France, July 2001.
- [6.19] B. Concepción-Rosabal, G. Rodríguez-Fuentes, N. Bogdanchikova, P. Bosch, M. Avalos, V.H. Lara, Micropor. Mesopor. Mat. 86 (2005) 249.
- [6.20] Ö. Çağlar Duvarci, Y. Akdeniz, F. Özmişçi, S. Ülkü, D. Balköse, M. Çiftçioğlu, Ceram. Int. 33(5) (2007) 795.
- [6.21] **L.A. Colar**, A. Jakab, F. Manea, R. Pode, C. Orha, Wit Trans. on Ecol. and the Environm. 164 (2012) 335.
- [6.22] D. Zhao, J. Zhou, N. Liu, Appl. Clay Sci. 33 (2006) 161
- [6.23] A. Jakab, **L.A. Colar**, L. Coheci, R. Pode, F. Manea, Proceed. of 17th Intern. Symp. Anal. Environ. Probl., Szeged-Ungaria, (2011), 375.

- [6.24] I. Rodríguez- Iznaga, V. Petranovskii, G. Rodríguez- Fuentes, N. Bogdanchikova, M. Avalos, Proceedings of the 13th International Zeolite and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st century (Galarneau A., Di Renzo F., Fajula F., Vedrine eds.), 11-P-20, France, july 2001.
- [6.25] I. Rodríguez-Iznaga, V. Petranovskii, F.F. Castillon, M.H. Farias, *Optic. Mat.*, 29 (2006) 105.
- [6.26] I. Rodríguez- Iznaga, V. Petranovskii, G. Rodríguez- Fuentes, C. Mendoza, A. Benítez Aguilar, *J. Colloid Inter. Sci.* 316 (2007) 877.

CAPITOLUL 7.

APLICAREA PROCESULUI DE FOTOCATALIZĂ HETEROGENĂ PENTRU DEGRADAREA ȘI MINERALIZAREA COLORANTULUI AZOIC REACTIVE YELLOW 125

7.1. Studii de adsorbție a colorantului azoic Reactive Yellow 125 pe catalizatorii Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag

Procesul de adsorbție al unui poluant la nivelul suprafeței catalitice constituie o etapă deosebit de importantă pentru evoluția și performanța procesului de fotocataliză heterogenă. Acest aspect a impus efectuarea unor studii preliminare privind cinetica și echilibrul procesului de adsorbție a colorantului Reactive Yellow 125 (RY 125) pe catalizatorii Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag, care să aducă informații necesare elucidării unor aspecte cu privire la mecanismul procesului de oxidarea fotocatalitică a acestuia.

7.1.1. Modul de lucru

Studiile care au vizat cinetica procesului de adsorbție s-au realizat prin contactarea unor volume identice de soluții de colorant având aceeași concentrație inițială, cu cantități bine definite de catalizatori, așa încât raportul solid/lichid, respectiv concentrația catalizatorilor să fie de 1 g·L⁻¹. Au fost utilizate soluții de RY 125 cu concentrații inițiale cuprinse între 10 și 100 mg·L⁻¹. La intervale de timp bine determinate (1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 min), faza solidă (catalizatorul) a fost separată prin filtrare pe un filtru Milipore cu mărimea porilor 0,45 μm. Soluția a fost analizată în vederea evaluării concentrației reziduale de colorant. Extensia adsorbției a fost evaluată în termeni de îndepărtare a culorii (absorbanta măsurată la 388 nm). Cantitatea de colorant reținută prin adsorbție a fost calculată utilizând relația (7.1):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (7.1)$$

în care: q_t - cantitatea de colorant adsorbită la timpul t , mg·g⁻¹;
 C_0 - concentrația inițială a colorantului, mg·L⁻¹;
 C_t - concentrația colorantului la timpul t , mg·L⁻¹;
 V - volumul soluției, mL;
 t - timpul, min.

Izotermele de echilibru au fost determinate în condiții experimentale similare celor utilizate în studiile cinetice (temperatură, intensitatea agitării), prin contactarea unor volume identice de soluție de RY 125 având concentrații inițiale diferite cu mase identice de catalizator.

După atingerea echilibrului de adsorbție, cantitatea de RY 125 reținută la echilibru, q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) a fost calculată conform relației (7.1), în care concentrația colorantului la timpul t , (C_t) a fost înlocuită cu concentrația colorantului la echilibru, (C_e).

Potențialul zeta (ξ) este considerat un parametru care, corelat cu datele de echilibru, poate oferi informații asupra mecanismului procesului de adsorbție. În acest sens a fost determinat potențialul zeta pentru suspensiile de Z-TiO₂-N / Z-TiO₂-Ag în apă distilată ($1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) și pentru suspensiile de Z-TiO₂-N / Z-TiO₂-Ag ($1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) în soluție RY 125 cu concentrația $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Pentru fiecare probă, potențialul zeta (mV) a reprezentat media a cel puțin 10 măsurători efectuate la temperatura camerei ($20\text{ }^\circ\text{C}$).

7.1.2. Ecuații cinetice utilizate pentru modelarea datelor experimentale

Studiile cinetice ale procesului de adsorbție sunt deosebit de importante întrucât datele obținute oferă informații cu privire la determinarea timpului necesar atingerii echilibrului de adsorbție și de asemenea, rezultatele pot fi utilizate pentru înțelegerea variabilelor care influențează adsorbția solutului (RY 125).

Principala problemă care se pune la identificarea celui mai potrivit mecanism al procesului de adsorbție constă în selectarea modelului matematic care nu numai că fitează cu acuratețe datele experimentale, dar și concordă cu un mecanism de adsorbție adecvat din punct de vedere practic.

În principiu, în cursul procesului de adsorbție la nivelul particulelor unui adsorbant/catalizator poros, sunt implicate trei etape [7.1]:

a. Transferul de masă din masa principală a fluidului prin stratul limită (filmul limită) de fluid care înconjoară particula de adsorbant către suprafața exterioară a acesteia. Forța motrice a procesului de transfer de masă o constituie diferența de concentrație pe stratul limită de fluid ce înconjoară particula. Intensitatea procesului de transfer depinde de condițiile hidrodinamice ale procesului de adsorbție.

b. Transportul intraparticulă, care poate fi limitat de difuzia prin pori.

c. Reacția la interfața dintre cele două faze. În cazul chemosorbției, viteza procesului este controlată de cinetica de formare a legăturilor.

În vederea identificării modelului care descrie cel mai bine cinetica adsorbției, au fost utilizate trei modele cinetice: Lagergren, Ho și McKay, Weber-Morris și Dumwald-Wagner. Identificarea modelului cinetic care fitează cel mai bine datele experimentale a fost realizată prin regresie neliniară.

Modelul cinetic de pseudo-ordin întâi (modelul Lagergren) este reprezentat de relația (7.2):

$$q_t = q_e \left(1 - e^{-k_1 t}\right) \quad (7.2)$$

în care: q_t - capacitatea de adsorbție a adsorbantului la timpul t , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;
 q_e - capacitatea de adsorbție a adsorbantului la echilibru, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;
 k_1 - constanta vitezei de adsorbție, min^{-1} ;
 t - timpul, min.

Modelul cinetic de pseudo-ordin doi (modelul Ho și McKay) [7.2] este reprezentat prin relația (7.3):

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{k_2 q_e t + 1} \right) \quad (7.3)$$

în care: q_t - capacitatea de adsorbție a adsorbantului la timpul t , mg·g⁻¹;
 q_e - capacitatea de adsorbție a adsorbantului la echilibru, mg·g⁻¹;
 k_2 - constanta de viteză, g·mg⁻¹·min⁻¹;
 t - timpul, min.

Modelul Weber-Morris

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} \quad (7.4)$$

în care: k_i - constanta de viteză a difuziei intraparticulă (g·mg⁻¹·min^{-1/2}).

În conformitate cu ecuația (7.4), dependența q_t funcționează de $t^{1/2}$ ar trebui să conducă la o dreaptă, a cărei pantă reprezintă constanta de viteză k_i , situație în care difuzia intraparticulă constituie treapta determinantă de viteză. În situația în care dreapta nu trece prin origine, difuzia intraparticulă poate fi însoțită de difuzia prin film [7.3]. Veridicitatea modelului Weber-Morris poate fi confirmată de un alt model al difuziei intraparticulă, și anume modelul Dumwald-Wagner.

Modelul cinetic Dumwald-Wagner este considerat de asemenea potrivit pentru modelarea diferitelor tipuri de sisteme de adsorbție [7.4, 7.5] și se exprimă prin relația (7.5):

$$F = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot e^{-n^2 k_{DW} t} \quad (7.5)$$

în care: q_t - capacitatea de adsorbție a adsorbantului la timpul t , mg·g⁻¹;
 q_e - capacitatea de adsorbție a adsorbantului la echilibru, mg·g⁻¹;
 k_{DW} - constanta de viteză a procesului de adsorbție, min⁻¹;
 t - timpul, min.

Ecuația (5) poate fi simplificată conform relației (7.6):

$$\ln(1 - F^2) = -k_{DW} t \quad (7.6)$$

Constanta de viteză k_{DW} poate fi calculată din panta dreptelor obținute prin reprezentarea grafică $\ln(1 - F^2)$ funcție de t .

7.1.3. Izoterme de echilibru utilizate pentru modelarea datelor experimentale

Datele experimentale au fost fitate utilizând izotermele Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich și Harkin-Jura. Parametri corespunzători izotermelor de echilibru au fost calculați prin regresie liniară, folosind ecuațiile izotermelor.

Izoterma Langmuir demonstrează inițial pentru adsorbția moleculelor gazoase pe un material solid, este valabilă pentru adsorbția în strat monomolecular pe o suprafață ce conține un număr finit de centri activi, energetic echivalenți. Izoterma Langmuir ia în considerare efectul saturării suprafeței, asimilând adsorbția cu un fenomen chimic. Forma liniarizată a izotermei corespunde ecuației (7.7) [7.6]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7.7)$$

în care: q_e - cantitatea de adsorbat reținută la echilibru, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;
 q_m - cantitatea maximă de adsorbat reținută pentru acoperirea integrală a monostratului, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;
 C_e - concentrația la echilibru, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
 K_L - constanta Langmuir (coeficient de adsorbție) legat de energia de adsorbție, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$.

Ecuația Freundlich [7.7] este una dintre primele ecuații empirice folosite pentru a descrie datele de echilibru de adsorbție pe suprafețe eterogene, unde centri de adsorbție au o distribuție exponențială a energiilor de interacție. De asemenea, ecuația *Freundlich* este valabilă pentru un domeniu îngust de concentrație. Se exprimă prin ecuația (7.8):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7.8)$$

în care: q_e - capacitatea de adsorbție la echilibru, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;
 K_F - constanta Freundlich, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$;
 n - factor de neomogenitate (legat de energia de adsorbție), adimensional;
 C_e - concentrația colorantului la echilibru, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Izoterma Dubinin-Radushkevich (D-R)

Comparativ cu izoterma Langmuir, izoterma D-R este mai generală, întrucât nu ia în calcul o suprafață omogenă energetic sau un potențial constant de adsorbție [7.8, 7.9]. Poate fi exprimată conform relației (7.9):

$$\ln q_e = \ln q_m' - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (7.9)$$

în care: q_e - capacitatea de adsorbție la echilibru, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;
 q_m' - capacitatea de adsorbție la nivelul monostratului, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
 K_{DR} - constanta Dubinin-Radushkevich, legată de energia de adsorbție, $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$;
 ε - potențialul Polany exprimat prin relația (7.10):

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{I}{C_e} \right) \quad (7.10)$$

în care: R - constanta molară a gazelor, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
 T - temperatura, K;
 C_e - concentrația colorantului la echilibru, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Energia aparentă a adsorbției (E_{DR}) din modelul izotermei Dubinin-Radushkevich se calculează cu relația (7.11):

$$E_{DR} = \frac{I}{\sqrt{2K_{DR}}} \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)} \quad (7.11)$$

Acest parametru oferă informații asupra mecanismului adsorbției. Dacă valoarea E_{DR} este cuprinsă între 8 și 16 kJ·mol⁻¹, procesul de adsorbție este guvernat de schimbul ionic. Dacă valoarea $E_{DR} < 8$ kJ·mol⁻¹, procesul de adsorbție este de natură fizică [7.8].

Izoterma Harkin-Jura poate fi exprimată conform ecuației (7.12):

$$\frac{I}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{I}{A} \log C_e \quad (7.12)$$

în care: C_e – concentrația colorantului la echilibru, mg·L⁻¹;
A, B – constante.

Ecuația izotermei Harkin-Jura ia în considerare un proces de adsorbție multistrat și poate fi explicată prin existența unei distribuții heterogene a porilor [7.10].

7.1.4. Rezultate ale studiilor de adsorbție a colorantului RY 125 pe Z-TiO₂-N

7.1.4.1. Analiza potențialului zeta

Variația cu pH-ul a potențialului Zeta pentru: suspensia apoasă de Z-TiO₂-N (1g·L⁻¹), și suspensia de Z-TiO₂-N (1g·L⁻¹) în soluția RY 125 cu concentrația 100 mg·L⁻¹ este redată în figura 7.1. [7.11].

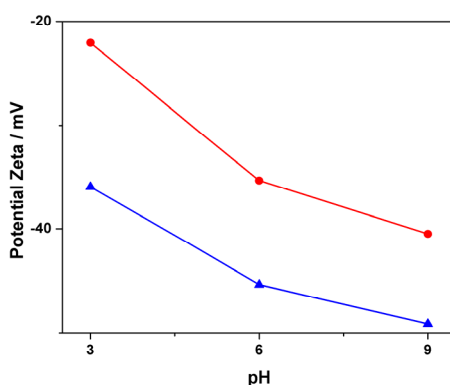


Figura 7.1. Variația potențialului zeta în funcție de pH ● - suspensia apoasă de Z-TiO₂-N; ▲ - suspensie de Z-TiO₂-N în soluție de RY 125

Se cunoaște că zeolitul natural prezintă o încărcare de suprafață negativă care derivă din rețeaua cristalină [7.12]. Din rezultatele obținute, s-a constatat că evoluția pH-ului de la 9 la 3 a determinat deplasarea potențialului zeta al suspensiei de Z-TiO₂-N în apă spre valori mai mari, fără ca punctul izoelectric să fie atins, ceea ce înseamnă că pe domeniul de pH 3 ÷ 9, suprafața catalizatorului Z-TiO₂-N prezintă încărcare electrică negativă.

Pe de altă parte, colorantul azoic RY 125 conține în structura sa grupări sulfonice, de asemenea cu încărcare electrică negativă pe domeniul de pH studiat. Aceste aspecte indică faptul că atracția electrostatică între colorant și catalizator nu este favorizată, și prin urmare este de așteptat ca valoarea capacității de adsorbție să fie redusă. Cu toate acestea, evoluția potențialului zeta al suspensiei de Z-TiO₂-N în soluția de RY 125, prin comparație cu cea corespunzătoare soluției de RY 125 și respectiv a suspensiei apoase de Z-TiO₂-N, indică adsorbția într-o anumită măsură a colorantului pe suprafața catalizatorului. Într-adevăr, potențialul zeta al suspensiei de Z-TiO₂-N în soluția de RY 125 arată că suprafața catalitică se încarcă cu sarcină electrică negativă (potențialul zeta scade la toate cele trei valori ale pH-ului), indicând adsorbția unor grupări negative (probabil grupările sulfonice ale RY 125) la suprafața catalizatorului. Deoarece cea mai mare scădere (15 mV) a fost înregistrată la pH 3 (-21 mV pentru suspensia de Z-TiO₂-N în apă, respectiv -36 mV pentru suspensia de Z-TiO₂-N în soluția RY 125) se presupune că și extensia adsorbției a fost mai mare la pH 3, aspect care a fost confirmat ulterior prin studiile de influență a pH-ului asupra procesului fotocatalitic. Prin urmare, pH-ul 3 a fost identificat ca pH optim în studiile de adsorbție a RY 125 pe Z-TiO₂-N.

7.1.4.2. Studii cinetice

Evoluția în timp a cantității de colorant adsorbită pe gram de material catalitic funcție de concentrația inițială a colorantului este prezentată în figura 7.2.

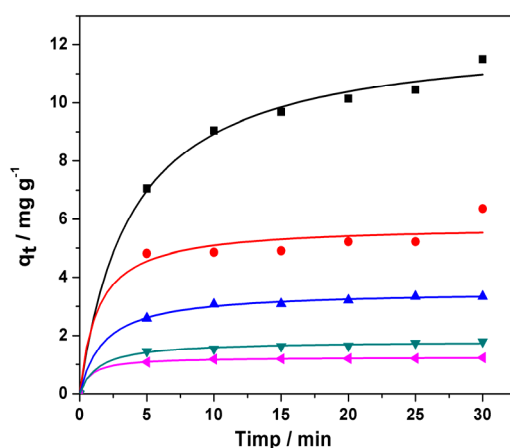


Figura 7.2. Evoluția în timp a cantității de colorant adsorbită pe Z-TiO₂-N, la concentrații inițiale diferite ale soluției (pH=3); - 100 mg·L⁻¹; ● - 75 mg·L⁻¹; ▲ - 50 mg·L⁻¹; ▼ - 25 mg·L⁻¹; ◆ - 10 mg·L⁻¹

Pentru clarificarea mecanismului de adsorbție și identificarea modelului care validează datele experimentale au fost utilizate trei modele cinetice [7.13]:

Modelul cinetic de pseudo-ordin-unu

Forma integrată a modelului Lagergren (ecuația 7.2) poate fi exprimată conform relației (7.13):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (7.13)$$

Din reprezentarea grafică $\ln(q_e - q_t)$ funcție de t (figura 7.3) s-a obținut o dependență liniară, care a permis evaluarea constantei de viteză k_1 .

Deoarece valoarea $\ln(q_e)$, respectiv q_e estimată din reprezentarea grafică (tabel 7.1) diferă de valoarea q_e determinată experimental (figura 7.2), se consideră că procesul de adsorbție nu are loc după un model cinetic de pseudo-ordin-întâi, în ciuda valorii mari a coeficientului de corelare.

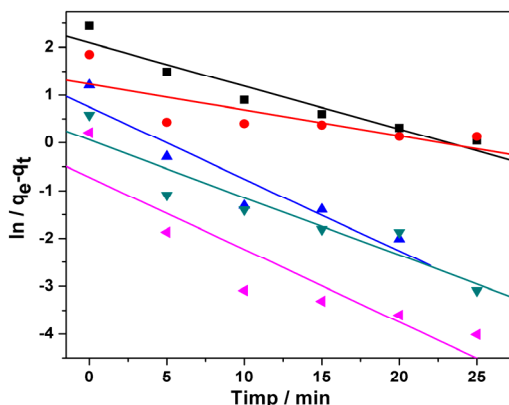


Figura 7.3. Dependența $\ln(q_e - q_t)$ funcție de t , la diferite concentrații inițiale ale RY 125 (pH=3); ■- 100 mg·L⁻¹; ●- 75 mg·L⁻¹; ▲-50 mg·L⁻¹; ▼-25 mg·L⁻¹; ▲-10 mg·L⁻¹

Modelul cinetic de pseudo-ordin-doi

Modelul cinetic de pseudo-ordin doi (ecuația 7.3), propus de Ho și Mckay poate fi exprimat și prin ecuația (7.14):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7.14)$$

în care: k_2 - constanta de viteză a modelului cinetic de adsorbție de pseudo-ordin doi (g·mg⁻¹·min⁻¹).

Dependențele liniare t/q_t funcție de t (figura 7.4), permit determinarea constantei de viteză k_2 și a cantității de colorant adsorbită la echilibru, q_e (tabelul 7.1).

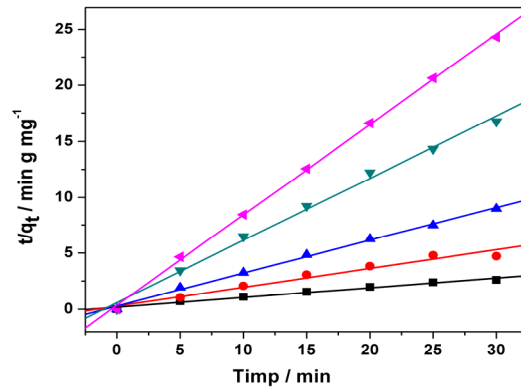


Figura 7.4. Dependența t/q_t funcție de t pentru concentrații inițiale diferite ale RY 125 (pH=3); ■- 100 mg L^{-1} ; ●- 75 mg L^{-1} ; ▲- 50 mg L^{-1} ; ▼- 25 mg L^{-1} ; ◆- 10 mg L^{-1}

Modelul cinetic Weber-Morris (ecuația 4):

Valorile constantelor de viteză k_t au fost estimate din pantele reprezentărilor q_t funcție de $t^{1/2}$ (figura 7.5).

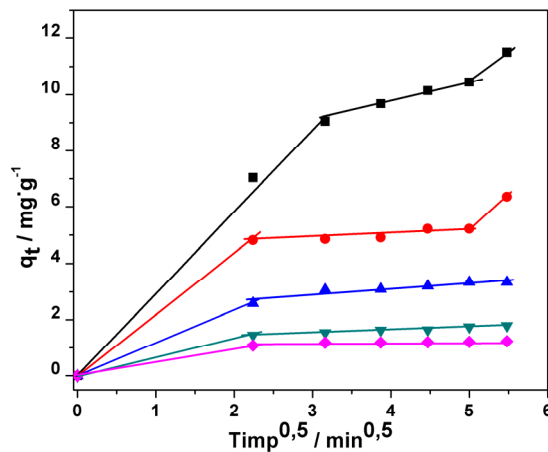


Figura 7.5. Determinarea constantelor de viteză conform modelului Weber-Morris al difuziei intraparticulă (pH=3); ■- 100 mg L^{-1} ; ●- 75 mg L^{-1} ; ▲- 50 mg L^{-1} ; ▼- 25 mg L^{-1} ; ◆- 10 mg L^{-1}

Dependențele liniare t/q_t funcție de t (figura 7.4), obținute prin aplicarea modelului cinetic de pseudo-ordin-doi, indică o bună concordanță a acestui model cu datele experimentale.

De altfel, cele mai mari valori ale coeficienților de corelare s-au obținut pentru acest model. Valorile constantelor de viteză k_2 au crescut de la 0,04 la 1,9 $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ cu scăderea concentrației inițiale a colorantului de la 100 la 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (tabel 7.1). De asemenea, valorile capacității de adsorbție la echilibru q_e , au înregistrat o creștere continuă (de la 1,23 la 11,6 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) cu creșterea concentrației inițiale (tabel 7.1) și sunt apropiate de valorile q_e obținute pe cale experimentală (figura 7.2). Rezultatele obținute sunt în concordanță cu datele din literatură [7.14, 7.15], modelul cinetic de pseudo-ordin-doi fiind aplicat cu succes pentru adsorbția poluanților de natură organică din soluții apoase.

Dependențele q_e funcție de $t^{1/2}$ (figura 7.5) obținute prin aplicarea modelului Weber-Morris arată că procesul de adsorbție decurge pe două sau mai multe paliere. Primul palier corespunde unui proces de adsorbție instantaneu. Al doilea palier indică atingerea echilibrului de adsorbție (la concentrații inițiale mici), respectiv o ușoară creștere a cantității de colorant adsorbită (la concentrații inițiale mai mari – 75 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectiv 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). În ceea ce privește, constanta de viteză k_i , aceasta a crescut de asemenea de la 0,21 la 1,99 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{1/2}$, cu creșterea concentrației inițiale a colorantului de la 10 la 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (tabelul 7.1).

Sensul de scădere a coeficienților de corelare (R^2) a fost: model pseudo-ordin-doi > model pseudo-ordin întâi > model difuzie intraparticulă, indicând că din punct de vedere cinetic, adsorbția RY 125 pe Z-TiO₂-N decurge după modelul de pseudo-ordin-doi.

Tabel 7.1. Parametri cinetici și coeficienții de corelare corespunzători modelelor cinetice aplicate

| Modelul cinetic | Parametri | [RY 125] / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | | | | |
|--|-----------|--|--------|--------|--------|--------|
| | | 100 | 75 | 50 | 25 | 10 |
| Pseudo-ordin-întâi | q_e | 8,13 | 3,44 | 2,11 | 1,06 | 0,48 |
| | k_i | 0,09 | 0,055 | 0,15 | 0,12 | 0,15 |
| | R^2 | 0,9244 | 0,6190 | 0,8940 | 0,8766 | 0,8254 |
| Pseudo-ordin-doi | q_e | 11,1 | 6,0 | 3,41 | 1,79 | 1,23 |
| | k_2 | 0,04 | 0,10 | 0,30 | 0,53 | 1,9 |
| | R^2 | 0,9840 | 0,9678 | 0,9970 | 0,9949 | 0,9993 |
| Weber-Morris (difuzie intraparticulă) | k_i | 1,99 | 0,98 | 0,08 | 0,04 | 0,21 |
| | R^2 | 0,9231 | 0,8151 | 0,5608 | 0,5522 | 0,7497 |

7.1.4.3. Studii de echilibru

În figura 7.6 este redată izoterma de adsorbție a colorantului RY 125 pe catalizatorul Z-TiO₂-N. În conformitate cu clasificarea Giles [7.16], izoterma de echilibru experimentală este de tip S. Porțiunea inițială a izotermei indică o interacțiune slabă între moleculele colorantului și suprafața catalizatorului, îndeosebi la concentrații de echilibru mici.

Cantitatea de colorant adsorbită crește cu creșterea concentrației de echilibru, cu toate că forma izotermei nu indică o selectivitate a catalizatorului pentru colorantul prezent în soluție. Această creștere poate fi consecința unui efect sinergic bazat pe favorizarea adsorbției unor molecule de colorant de către moleculele adsorbite deja la nivelul suprafeței catalitice, ca rezultat al interacțiunilor adsorbat-adsorbat [7.17-7.19].

Se observă de asemenea că pe domeniul de concentrații studiat, care corespunde aplicațiilor practice, nu a fost atins maximul pe izoterma de echilibru.

Pentru identificarea mecanismului procesului de adsorbție a colorantului RY 125 pe catalizatorul Z-TiO₂-N, rezultatele experimentale au fost modelate folosind izotermele: Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevich (D-R). Parametri corespunzători izotermelor de echilibru au fost calculați prin regresie liniară, folosind ecuațiile izotermelor și sunt prezentați în tabelul 7.2.

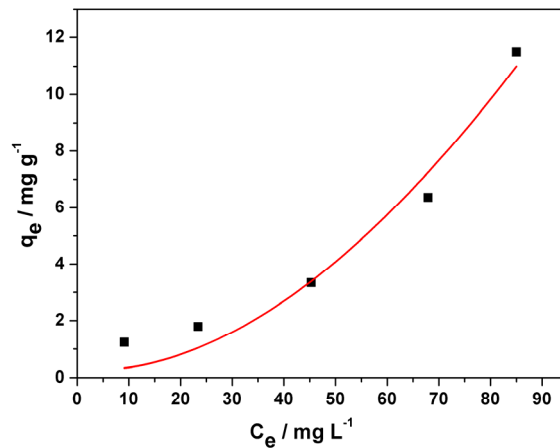


Figura 7.6. Izoterma de adsorbție a colorantului RY 125 pe Z-TiO₂-N

Izoterma Langmuir

Ecuția (7.7) care descrie izoterma Langmuir a fost utilizată sub forma relației (7.15) [7.6]:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (7.15)$$

în care: q_e , q_m , K_L și C_e au semnificațiile din ecuația (7.7).

Din dependențele $1/q_e$ în funcție de $1/C_e$ (figura 7.7) au fost determinate valorile q_m și K_L .

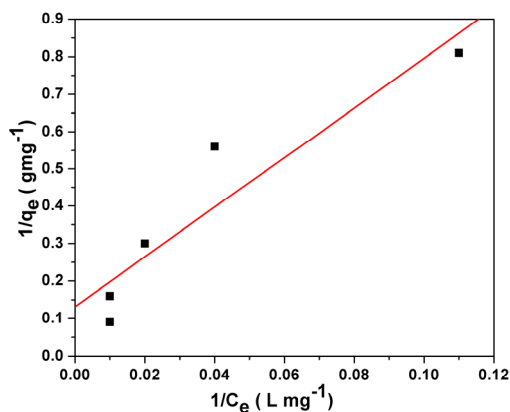


Figura 7.7. Izoterma Langmuir liniarizată pentru adsorbția RY 125 pe Z-TiO₂-N; pH=3

Valoarea 0,8844 a coeficientului de corelare R^2 (tabel 7.2) arată că datele experimentale de adsorbție a RY 125 pe Z-TiO₂-N descriu suficient de bine izoterma Langmuir. Conform datelor din literatură [7.20], valorile ridicate ale constantei izotermei Langmuir K_L , (domeniul 10^2 - 10^5 M⁻¹) sugerează forțe de interacțiune mari între adsorbat și adsorbant. Valoarea obținută de noi, $K_L = 2,205$ M⁻¹ (tabel 7.2) indică absența forțelor de interacțiune puternice între moleculele colorantului și suprafața catalizatorului, confirmând de altfel și rezultatele obținute din studiul potențialului zeta.

Izoterma Freundlich

Izoterma Freundlich liniarizată (ecuația 7.8) pentru adsorbția RY 125 pe catalizatorul Z-TiO₂-N este redată în figura 7.8. Conform datelor din literatură [7.8] valoarea scăzută a factorului adimensional n caracterizează suprafețe eterogene din punct de vedere energetic. K_F și n au fost calculate din reprezentarea grafică $\ln q_e$ funcție de $\ln C_e$ (figura 7.8) și sunt redate în tabelul 7.2.

Valoarea coeficientului de corelare ($R^2 = 0,8963$) indică faptul că datele de adsorbție la echilibru ale RY 125 pe Z-TiO₂-N sunt descrise satisfăcător de izoterma Freundlich.

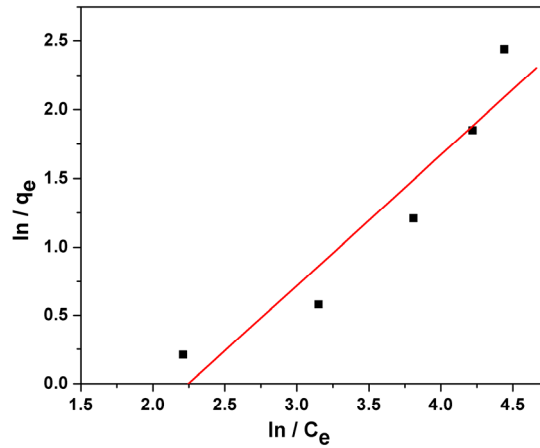


Figura 7.8. Izoterma Freundlich liniarizată pentru adsorbția RY 125 pe Z-TiO₂-N; pH=3

Izoterma Dubinin-Radushkevich (D-R)

Comparativ cu izoterma Langmuir, izoterma D-R este mai generală, întrucât nu ia în calcul o suprafață omogenă energetic sau un potențial constant de adsorbție [7.8]. Forma liniarizată a izotermei D-R este exprimată conform ecuației (7.9).

Din reprezentarea grafică $\ln q_e$ funcție de ϵ^2 (figura 7.9), se obține o dependență liniară, cu un coeficient de corelare $R^2=0,8843$ a cărui valoare este relativ apropiată de cea obținută în cazul izotermei Freundlich.

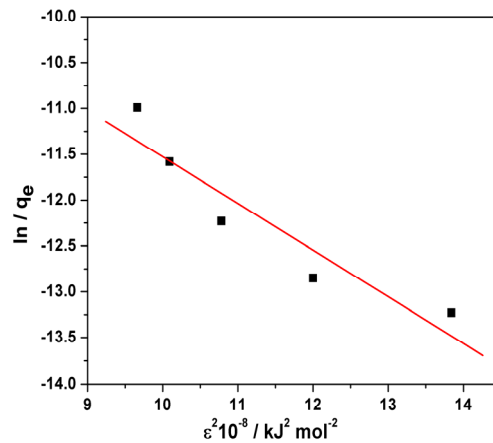


Figura 7.9. Liniarizarea izotermei D-R pentru adsorbția RY 125 pe Z-TiO₂-N; pH=3

Energia aparentă a adsorbției (E_{DR}) a fost calculată conform relației (7.11), obținându-se o valoare situată mult sub $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (tabel 7.2), ceea ce indică că procesul de adsorbție este de natură fizică [7.8], în proces fiind implicate probabil interacțiuni de tip van der Waals precum și formarea unor straturi de adsorbție multimoleculare.

Parametri de echilibru corespunzători modelelor de echilibru aplicate sunt prezentați în tabelul 7.2.

Tabel 7.2. Parametri izotermelor de adsorbție

| Tip izotermă | Parametru | Valoare |
|----------------------|--|---------|
| Langmuir | $K_L (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$ | 0,015 |
| | $q_m (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | 9,61 |
| | R_L | 0,41 |
| | R^2 | 0,8844 |
| Freundlich | $K_F (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$ | 0,117 |
| | n | 0,95 |
| | R^2 | 0,8963 |
| Dubinin-Radushkevich | $E (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | 0,99 |
| | $K_{DR} (\text{mol}\cdot\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$ | 0,509 |
| | $q_m (\text{mol}\cdot\text{Kg}^{-1})$ | 1,60 |
| | R^2 | 0,8843 |

Din datele centralizate în tabelul 7.2 se poate observa că valorile parametrilor caracteristici izotermelor utilizate pentru modelarea datelor experimentale pledează pentru un proces de adsorbție de natură fizică. Astfel: a) valoarea energiei libere obținută prin fitarea izotermei D-R ($E \ll 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) indică proces de adsorbție de natură fizică, b) valoarea factorului adimensional n din izoterma Freundlich caracterizează suprafețe de adsorbție heterogene din punct de vedere energetic, c) valoarea constantei Langmuir ($K_L = 2,2 \text{ M}^{-1}$) indică absența forțelor de interacțiune puternice între moleculele colorantului și suprafața catalizatorului. Această concluzie a fost confirmată de altfel și de rezultatele obținute din studiul potențialului zeta. Luând în considerare valorile coeficientului de corelare R^2 , ce caracterizează calitatea fitării, putem afirma că datele experimentale privind adsorbția la echilibru sunt descrise cel mai bine de izoterma Freundlich.

7.1.5. Rezultate ale studiilor de adsorbție a colorantului RY 125 pe Z-TiO₂-Ag

7.1.5.1. Analiza potențialului zeta

Variația cu pH-ul a potențialului Zeta (figura 7.10) a indicat următoarele aspecte:

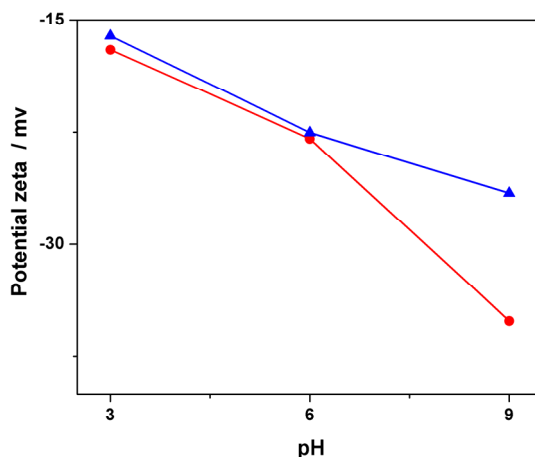


Figura 7.10. Dependența de pH a potențialului Zeta pentru:
 ● - suspensia apoasă de Z-TiO₂-Ag; ▲ - suspensia de Z-TiO₂-Ag în soluția de colorant;

Zeolitul natural are o încărcare de suprafață negativă pe întregul domeniu de pH [7.21-7.22]. Se cunoaște de asemenea că punctul izoelectric al TiO₂ comercial, forma anatase (Degussa P-25) se atinge la pH de cca. 7. Ca atare, TiO₂ prezintă valori pozitive ale potențialului Zeta la pH < 7 (în mediu acid) și valori negative ale potențialului Zeta la pH > 7 (în mediu alcalin) [7.23].

Odată cu scăderea pH-ului de la 9 la 3, probele care conțin suspensia apoasă de Z-TiO₂-Ag au înregistrat o tendință ușoară de deplasare a potențialului Zeta către potențialul izoelectric, prin pierdere de sarcină electrică negativă, fără să se atingă potențialul izoelectric (-34 mV la pH=9, respectiv -17 mV la pH=3). Impactul nesemnificativ al evoluției potențialului zeta al TiO₂ asupra evoluției potențialului zeta al Z-TiO₂-Ag poate fi rezultatul conținutului redus de TiO₂ în masa catalizatorului (2% gr. TiO₂-Ag).

Pe de altă parte, evoluția potențialului zeta al suspensiei de Z-TiO₂-Ag în soluția de RY 125, prin comparație cu cea corespunzătoare suspensiei apoase de Z-TiO₂-Ag, indică o extensie extrem de limitată a adsorbției, aspect pus în evidență de valorile foarte apropiate ale potențialelor zeta pentru cele două tipuri de suspensii la pH=3 și pH=6.

La pH=9, potențialul zeta al suspensiei de Z-TiO₂-Ag în soluția de RY 125 indică de asemenea pierdere de sarcină negativă, excluzând adsorbția grupărilor negative și deci a colorantului RY 125. Acest comportament va fi confirmat de altfel de studiile de adsorbție și va influența mecanismul oxidării fotocatalitice.

7.1.5.2. Studii cinetice

Dependența de timp a parametrului C_t/C_0 (figura 7.11), pentru diferite concentrații inițiale ale colorantului RY 125 indică o scădere ușoară a concentrației acestuia în cursul procesului de adsorbție, îndeosebi la concentrații mari.

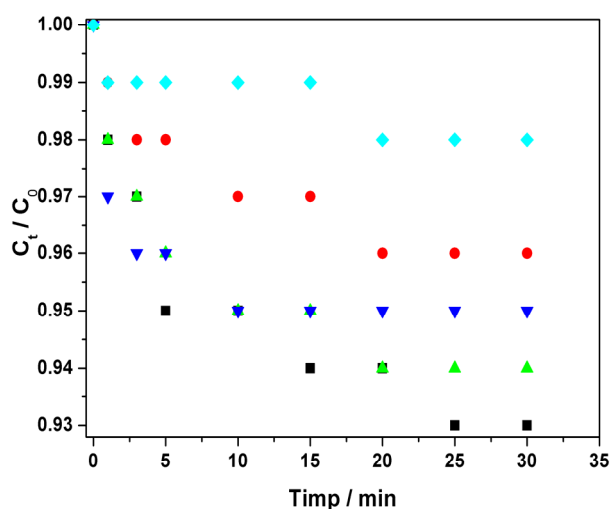


Figura 7.11. Dependența de timp a concentrației RY 125 (C_t/C_0) pentru diferite concentrații inițiale ale RY 125: ■ - 10 mg·L⁻¹; ● - 25 mg·L⁻¹; ▲ - 50 mg·L⁻¹; ▼ - 75 mg·L⁻¹; ◆ - 100 mg·L⁻¹

Cu toate că la concentrații inițiale mici concentrația de echilibru a fost atinsă mai lent, se poate afirma că pentru toate concentrațiile inițiale studiate, echilibrul de adsorbție a fost atins până la 30 minute.

În vederea identificării modelului care descrie cel mai bine cinetica adsorbției, au fost utilizate modelele cinetice, Lagergren, Ho și McKay Modelarea datelor experimentale s-a realizat prin regresie neliniară.

În figura 7.12 este prezentată fitarea datelor experimentale după modelele cinetice de pseudo-ordin întâi și de pseudo-ordin doi.

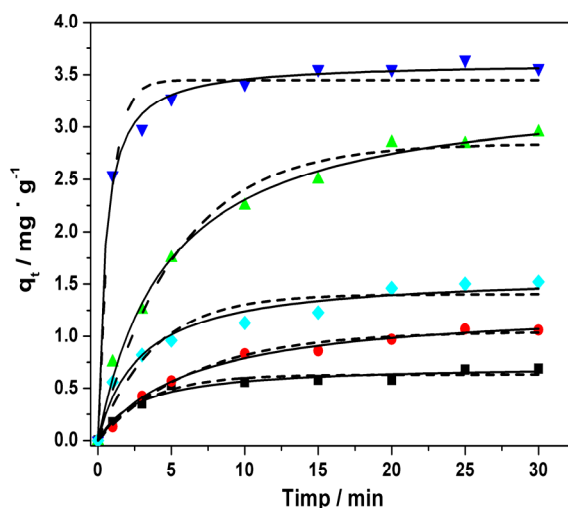


Figura 7.12. Fitarea datelor experimentale utilizând modelul Lagergren (punctat) și modelul Ho și McKay (continuu) ■ – 10 mg·L⁻¹; ● – 25 mg·L⁻¹; ▲ – 50 mg·L⁻¹; ▼ – 75 mg·L⁻¹; ◆ – 100 mg·L⁻¹

În tabelul 7.3 se prezintă parametri cinetici și coeficienții de corelare pentru modelele cinetice aplicate.

Tabel 7.3. Parametri cinetici și coeficienții de corelare corespunzători modelelor cinetice studiate

| Parametru | [RY 125] / mg·L ⁻¹ | | | | |
|---|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 10 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| <i>Modelul Lagergren</i> | | | | | |
| q_e / mg·g ⁻¹ | 0,63 | 1,05 | 2,84 | 3,45 | 1,40 |
| k_1 / min ⁻¹ | 0,295 | 0,152 | 0,187 | 1,224 | 0,264 |
| R^2 | 0,9689 | 0,9907 | 0,9833 | 0,9761 | 0,9302 |
| <i>Modelul Ho și McKay</i> | | | | | |
| q_e / mg·g ⁻¹ | 0,72 | 1,31 | 3,39 | 3,62 | 1,59 |
| k_2 / g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹ | 0,488 | 0,117 | 0,063 | 0,583 | 0,220 |
| R^2 | 0,9758 | 0,9940 | 0,9944 | 0,9961 | 0,9696 |

Conform datelor experimentale, creșterea concentrației inițiale de la 10 la 75 mg·L⁻¹ a determinat creșterea capacității de adsorbție la echilibru de la 0,69 la 3,73 mg·g⁻¹. La o concentrație inițială a colorantului peste 75 mg·L⁻¹, capacitatea de adsorbție la echilibru a scăzut, probabil datorită faptului că procesul de adsorbție a atins saturația. În plus, datele din literatură [7.24] au indicat că forțele de repulsie care se manifestă între suprafața negativă a zeolitului modificat și grupările sulfonice ale colorantului pot fi semnificativ mai intense la concentrații ale colorantului mai mari.

Luarea în considerare a coeficienților de corelare R^2 , indică că datele experimentale sunt descrise cel mai bine de modelul Ho și McKay, sugerând că cinetica adsorbției RY 125 pe materialul Z-TiO₂-Ag are loc după modelul cinetic de

pseudo-ordin doi. În plus, valorile capacității de adsorbție la echilibru q_e calculate după acest model, sunt în concordanță cu datele obținute pe cale experimentală.

7.1.5.3. Studii de echilibru

Izoterma experimentală obținută pentru adsorbția RY 125 pe Z-TiO₂-Ag este prezentată în figura 7.13.

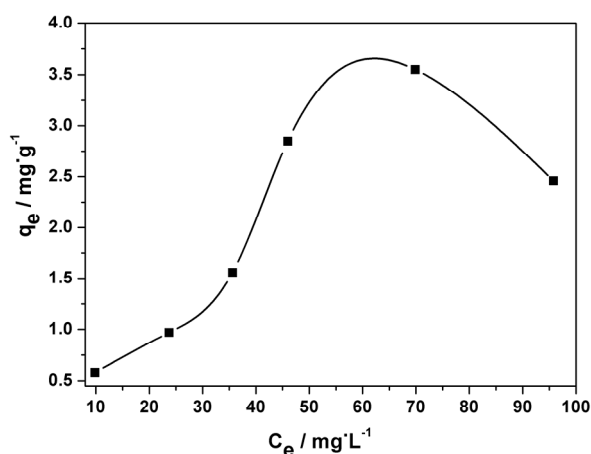


Figura 7.13. Izoterma de adsorbție corespunzătoare adsorbției RY 125 pe Z-TiO₂-Ag

În clasificarea Giles, izoterma experimentală este o izotermă Sips (S), cunoscută și ca izoterma Langmuir-Freundlich sau Langmuir modificată. Aceasta descrie echilibrul de adsorbție pe suprafețe eterogene și prezintă o limită finită în cazul în care concentrația (presiunea) este suficient de mare. După unii autori [7.17, 7.25, 7.26], acest tip de izotermă apare când energia de legătură a primului strat este mai mică decât energia de legătură dintre moleculele de apă. Izoterma S este în general rezultatul unei adsorbții cumulative, în care moleculele tind să se adsorbească sub formă de straturi sau sub formă de clustere.

Capacitatea de adsorbție la echilibru determinată pentru concentrația inițială de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mai mică decât cea corespunzătoare concentrației de $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, nu este surprinzătoare și poate fi explicată prin acoperirea completă a centrilor activi ai catalizatorului, respectiv ar corespunde limitei finite la o concentrație suficient de mare ($75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). În aceste condiții, gradul de acoperire a adsorbantului este atât de mare încât procesul de adsorbție devine reversibil. Mai mult, în literatură [7.27] este semnalat faptul că la concentrații mari ale solutului, se manifestă procesul de desorbție datorat forțelor solut-solut.

Datele experimentale au fost fitate utilizând izotermele Langmuir (ecuația 7.7), Freundlich (ecuația 7.8), Dubinin-Radushkevich (ecuația 7.9) și Harkin-Jura (ecuația 7.12). Parametri corespunzători izotermelor de echilibru au fost calculați prin regresie liniară, folosind ecuațiile izotermelor.

În tabelul 7.4 sunt prezentați parametri izotermelor și coeficienții de corelare (R^2) pentru modelele studiate.

Tabel 7.4. Parametri de echilibru și coeficienții de corelare pentru izotermele studiate

| <i>Model Langmuir</i> | | | | <i>Model Freundlich</i> | | |
|--|--|--|--------|--------------------------------------|-------|--------|
| $q_m / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | $K_L / \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ | R^2 | | $K_F / \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ | $1/n$ | R^2 |
| 1,73 | 0,091 | 0,7978 | | 0,055 | 0,99 | 0,9534 |
| <i>Model Dubinin-Radushkevich</i> | | | | <i>Model Harkin-Jura</i> | | |
| $q_m' / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ | $K_{DR} / \text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ | $E_{DR} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | R^2 | A | B | R^2 |
| 0,30 | 0,788 | 0,80 | 0,9473 | 0,28 | 1,77 | 0,9376 |

Coeficienții de corelare R^2 scad în ordinea: Freundlich > Dubinin-Radushkevich > Harkin-Jura > Langmuir. Cea mai bună fitare a datelor experimentale s-a obținut prin utilizarea modelului Freundlich, ceea ce sugerează că procesul de adsorbție a RY 125 este favorizat pentru un domeniu de concentrații limitat. Valoarea energiei libere a adsorbției, calculată după modelul Dubinin-Radushkevich ($E_{DR} = 0,796 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) sugerează că procesul de adsorbție este de natură fizică, aspect demonstrat de altfel și prin modelul Harkin-Jura. Acesta din urmă ia în considerare un proces de adsorbție multistrat și poate fi explicat prin existența unei distribuții heterogene a porilor [7.10]. Mecanismul de natură fizică al adsorbției colorantului pe catalizatorul Z-TiO₂-Ag implică interacțiuni de tip van der Waals. În consecință, catalizatorul Z-TiO₂-Ag prezintă afinitate scăzută pentru colorantul RY 125 și deci, nu se așteaptă o contribuție semnificativă a procesului de adsorbție în mecanismul procesului de fotocataliză.

7.2. Studii privind degradarea și mineralizarea colorantului azoic RY 125 pe catalizatorul Z-TiO₂-N

7.2.1. Profilul spectrelor UV-VIS ale colorantului RY 125 înainte și după iradiere în UV

În figura 7.14 se prezintă profilul spectrelor UV-VIS corespunzătoare soluției inițiale de RY 125 și respectiv soluțiilor rezultate în urma adsorbției și pentru anumiți timpi de iradiere în UV [7.28].

În spectrul inițial al colorantului RY 125 se evidențiază două peak-uri ale absorbției, atribuite diferitelor unități și grupări prezente în molecula colorantului, și care absorb radiația în regiuni diferite: unul în vizibil, la 388 nm și un al doilea, caracteristic domeniului ultraviolet, la 225 nm. În conformitate cu datele din literatură [7.27, 7.29, 7.30], absorbția în domeniul UV este atribuită nucleelor aromatice (benzen și naftalene), în timp ce maximum absorbției înregistrat în domeniul VIS este atribuit legăturilor azo, respectiv grupărilor cromofore.

Analiza spectrelor înregistrate după adsorbția la întuneric, respectiv după diferite momente ale iradierii, indică următoarele: după 30 min adsorbție, spectrul (2) indică o ușoară scădere a intensității ambelor peak-uri. În cursul iradierii, intensitatea peak-ului de la 388 nm scade rapid, sugerând că procesul de decolorare a soluției, datorat ruperii grupării azo, decurge cu viteză relativ mare.

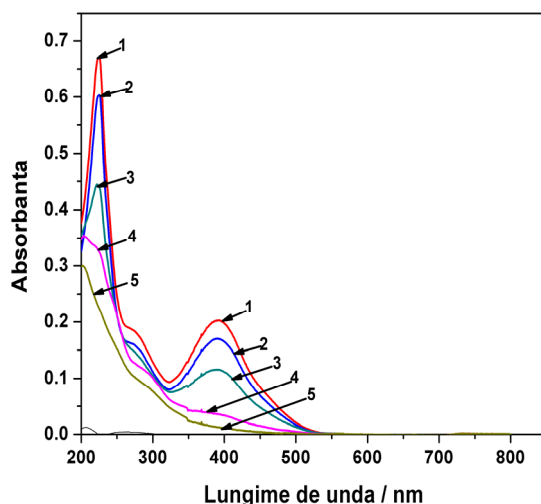


Figura 7.14. Profilul spectrelor UV-VIS pentru: 1 - soluția inițială de RY125; 2 -30 min adsorbție; 3 - 50 min iradiere; 4 -120 min iradiere; 5 - 240 min iradiere. Condiții: [RY 125] =100 mg·L⁻¹; [Z-TiO₂-N] =1g·L⁻¹; temperatura 20°C; pH =3

Totodată poate fi observată o scădere semnificativă a absorbantei înregistrată la 225 nm. Peak-ul de la 225 nm a fost asociat cu deschiderea nucleelor aromatice. Se semnalează și faptul că în spectrul înregistrat după 120 min iradiere (spectrul 4), ambele peak-uri se aplatizează, iar după un timp de iradiere de 240 min (spectrul 5), intensitatea absorbantei remanente poate fi atribuită intermediarilor organici formați în procesul degradării fotocatalitice. Un alt aspect care trebuie precizat este acela că decolorarea soluției și ruperea nucleelor aromatice nu pot fi asociate cu o degradare și mineralizare completă a colorantului. Din acest motiv, monitorizarea parametrului carbon organic total (TOC) este absolut necesară pentru evaluarea gradului de mineralizare.

7.2.2. Influența pH-ului asupra degradării colorantului RY 125

pH-ul este unul dintre cei mai importanți factori care influențează viteza de degradare a compușilor organici într-un proces fotocatalitic [7.29]. Datele experimentale și de calcul privind procesul de degradare și decolorare a colorantului RY 125 la diferite valori ale pH-ului sunt redată în tabelul 7.5

Tabel 7.5. Date experimentale privind procesul de oxidare fotocatalitică a RY 125 pe Z-TiO₂-N: Condiții: [RY 125]=100 mg·L⁻¹; [Z-TiO₂-N]=1g·L⁻¹

| Timp / min | pH = 3 | | | | pH = 6 | | | | pH = 9 | | | |
|------------|-----------------|------|-------------------------------|-------|-----------------|------|-------------------------------|-------|-----------------|------|-------------------------------|-------|
| | Absorbanță / nm | | [RY 125] / mg·L ⁻¹ | | Absorbanță / nm | | [RY 125] / mg·L ⁻¹ | | Absorbanță / nm | | [RY 125] / mg·L ⁻¹ | |
| | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 |
| 0 | 0,67 | 0,20 | 99,71 | 96,36 | 0,67 | 0,20 | 99,71 | 96,36 | 0,66 | 0,19 | 98,25 | 91,82 |
| 30 A* | 0,60 | 0,17 | 89,49 | 82,73 | 0,66 | 0,19 | 98,25 | 91,82 | 0,65 | 0,19 | 96,79 | 91,82 |
| 10 FC** | 0,59 | 0,17 | 88,03 | 82,73 | 0,63 | 0,19 | 93,87 | 91,82 | 0,63 | 0,19 | 93,87 | 91,82 |
| 20 FC | 0,54 | 0,15 | 80,73 | 73,64 | 0,56 | 0,18 | 83,65 | 87,27 | 0,59 | 0,18 | 88,03 | 87,27 |
| 30 FC | 0,50 | 0,14 | 74,89 | 69,09 | 0,54 | 0,18 | 80,73 | 87,27 | 0,55 | 0,18 | 82,19 | 87,27 |
| 50 FC | 0,44 | 0,12 | 66,13 | 60,00 | 0,49 | 0,16 | 73,43 | 78,18 | 0,52 | 0,17 | 77,81 | 82,73 |
| 70 FC | 0,38 | 0,08 | 57,37 | 41,82 | 0,44 | 0,14 | 66,13 | 69,09 | 0,47 | 0,16 | 70,51 | 78,18 |
| 90 FC | 0,36 | 0,06 | 54,45 | 32,73 | 0,41 | 0,13 | 61,75 | 64,55 | 0,43 | 0,15 | 64,67 | 73,64 |
| 120 FC | 0,33 | 0,04 | 50,07 | 23,64 | 0,40 | 0,11 | 60,29 | 55,45 | 0,42 | 0,14 | 63,21 | 69,09 |
| 150 FC | 0,31 | 0,04 | 47,15 | 23,64 | 0,39 | 0,10 | 58,83 | 50,91 | 0,39 | 0,12 | 58,83 | 60,00 |
| 180 FC | 0,28 | 0,04 | 42,77 | 23,64 | 0,37 | 0,08 | 55,91 | 41,82 | 0,37 | 0,10 | 55,91 | 50,91 |
| 210 FC | 0,26 | 0,04 | 39,85 | 23,64 | 0,36 | 0,06 | 54,45 | 32,73 | 0,37 | 0,08 | 55,91 | 41,82 |
| 240 FC | 0,26 | 0,04 | 39,85 | 23,64 | 0,35 | 0,05 | 52,99 | 28,18 | 0,37 | 0,07 | 55,91 | 37,27 |

* proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

Evoluția eficiențelor de degradare și decolorare a soluțiilor de RY 125 cu concentrația inițială 100 mg·L⁻¹ și diferite valori inițiale ale pH-ului (3, 6 și 9) este redată în figura 7.15.

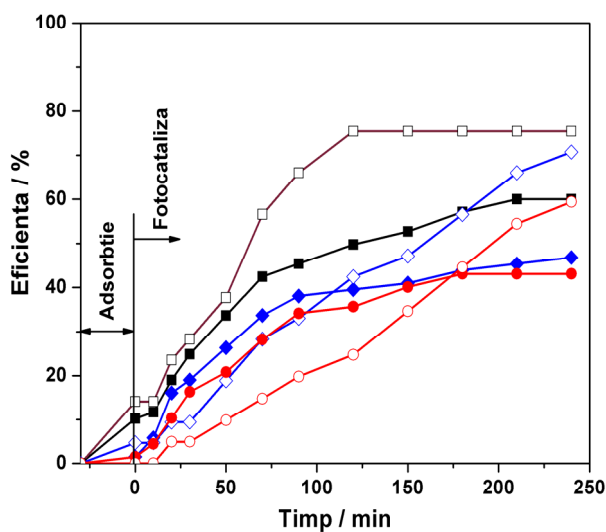


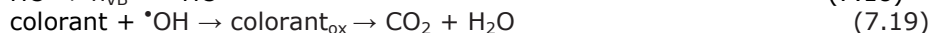
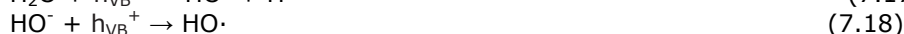
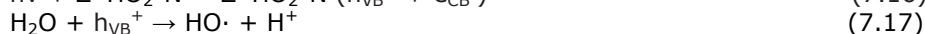
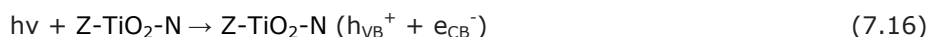
Figura 7.15. Evoluția în timp a eficiențelor de decolorare și degradare în cursul procesului de iradiere sub UV, la valori ale pH-ului de 3, 6 și 9. Condiții: [RY 125]=100 mg·L⁻¹; [Z-TiO₂-N]=1g·L⁻¹; temperatura 20 °C. Degradare: ■- pH=3; ◆- pH=6; ●- pH=9; Decolorare: □- pH=3; ◇- pH=6; ○- pH=9.

Este evident că cele mai bune eficiențe de decolorare și de deschidere a nucleelor aromatice s-au atins la pH 3, care a fost selectat ca pH-ul optim pentru experimente ulterioare.

În primul rând, influența pH-ului este legată de starea de ionizare a suprafeței catalizatorului, incluzând în cazul de față comportamentul TiO₂ și zeolitul în mediul alcalin și acid, cât și de structura colorantului și starea de ionizare a grupărilor aferente (ex. acide sau aminice). Modificările de pH pot influența adsorbția moleculelor de colorant pe suprafața catalizatorului, o etapă importantă pentru oxidarea fotocatalitică.

Echilibrul procesului de adsorbție a fost atins în 30 minute dar rezultatele obținute din analiza potențialului zeta indică un grad scăzut de adsorbție a colorantului la nivelul suprafeței catalitice, cu evidențierea unui maxim la pH =3 (figura 7.15), (paragraf 7.1.4.1.). Gradul redus de adsorbție a fost pus de altfel în evidență și de concluziile studiului preliminar de adsorbție al RY 125, care a indicat că procesul de adsorbție este de natură fizică și se desfășoară cu implicarea unor forțe slabe de interacțiune adsorbat-adsorbant, la nivelul unei suprafețe de adsorbție neomogene energetic.

Aspectele relatate, coroborate cu mecanismele posibile ale procesului de fotocataliză heterogenă, arată că reacția fotocatalitică a avut loc atât la nivelul suprafeței catalitice prin oxidarea colorantului pe seama golurilor fotogenerate cât și prin reacția colorantului cu radicalii hidroxil prezenți în volumul soluției, în proximitatea suprafeței catalitice, aceștia din urmă fiind rezultatul reacțiilor de oxidare a moleculelor de apă și/sau a ionilor hidroxil și golurile fotogenerate. (reacțiile 7.16-7.18):



Din figura 7.15 se observă că la pH 3, procesul de decolorare atinge eficiență maximă într-un timp mai scurt de iradiere, comparativ cu timpul necesar atingerii eficienței maxime pentru procesul de deschidere a nucleelor aromatice și nu apar modificări ulterioare după 150 de minute de iradiere.

La valori scăzute ale pH-ului, speciile oxidative importante sunt golurile pozitive care pot forma radicalii hidroxil și interacționează cu grupările azo, acestea fiind în particular susceptibile de a fi atacate electrophil de către radicalii hidroxil, prin scăderea densității electronice la grupările azo.

De asemenea, O₂ dizolvat poate accepta electroni din banda de conducție, generând anionii superoxid ($\cdot O_2^-$); aceștia, prin protonare ulterioară generează radicalii hidroperoxid (HO₂ \cdot), procesul fiind favorizat de mediul acid (reacțiile 7.20-7.23):



La valorile de pH 6 și 9, eficiența procesului de deschidere a nucleelor aromatice este depășită de eficiența decolorării după un timp de 120 min la pH 6 și respectiv după 180 min la pH 9. Explicația poate consta în faptul că procesul de decolorare atinge eficiența maximă după formarea unor specii intermediare, care necesită un timp de reacție mai mare pentru a fi ulterior degradate.

7.2.3. Influența dozei de catalizator asupra degradării colorantului azoic RY 125

Pentru identificarea dozei optime de catalizator, au fost efectuate studii de oxidare fotocatalitică cu doze de catalizator cuprinse în domeniul $0,5-2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Datele experimentale și de calcul privind evoluția în timp a eficiențelor de degradare-decolorare sub iradiere UV sunt prezentate în tabelul 7.6.

Tabel 7.6. Date experimentale privind procesul de fotocataliză heterogenă a RY pe $\text{Z-TiO}_2\text{-N}$ la doze diferite de catalizator; Condiții: $[\text{RY 125}] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$

| Timp/ min | $[\text{Z-TiO}_2\text{-N}] = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ | | | | $[\text{Z-TiO}_2\text{-N}] = 1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ | | | | $[\text{Z-TiO}_2\text{-N}] = 2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ | | | |
|--------------|---|------|---|-------|---|------|---|-------|---|------|---|-------|
| | Absorbantă / nm | | $[\text{RY 125}] / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | | Absorbantă / nm | | $[\text{RY 125}] / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | | Absorbantă / nm | | $[\text{RY 125}] / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | |
| | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 |
| 0 | 0,68 | 0,20 | 50,58 | 48,18 | 0,68 | 0,20 | 50,58 | 48,18 | 0,70 | 0,21 | 52,04 | 50,45 |
| 30 A* | 0,63 | 0,19 | 46,93 | 45,91 | 0,63 | 0,18 | 46,93 | 43,64 | 0,60 | 0,17 | 44,74 | 41,36 |
| 10 FC** | 0,63 | 0,19 | 46,93 | 45,91 | 0,58 | 0,17 | 43,28 | 41,36 | 0,58 | 0,16 | 43,28 | 39,09 |
| 20 FC | 0,61 | 0,18 | 45,47 | 43,64 | 0,51 | 0,15 | 38,18 | 36,82 | 0,56 | 0,16 | 41,82 | 39,09 |
| 30 FC | 0,59 | 0,18 | 44,01 | 43,64 | 0,46 | 0,12 | 34,53 | 30,00 | 0,54 | 0,15 | 40,36 | 36,82 |
| 50 FC | 0,57 | 0,17 | 42,55 | 41,36 | 0,38 | 0,09 | 28,69 | 23,18 | 0,50 | 0,14 | 37,45 | 34,55 |
| 70 FC | 0,53 | 0,16 | 39,64 | 39,09 | 0,32 | 0,05 | 24,31 | 14,09 | 0,44 | 0,12 | 33,07 | 30,00 |
| 90 FC | 0,49 | 0,15 | 36,72 | 36,82 | 0,28 | 0,03 | 21,39 | 9,55 | 0,41 | 0,10 | 30,88 | 25,45 |
| 120 FC | 0,44 | 0,13 | 33,07 | 32,27 | 0,25 | 0,02 | 19,20 | 7,27 | 0,34 | 0,07 | 25,77 | 18,64 |
| 150 FC | 0,38 | 0,11 | 28,69 | 27,73 | 0,23 | 0,01 | 17,74 | 5,00 | 0,29 | 0,05 | 22,12 | 14,09 |
| 180 FC | 0,35 | 0,08 | 26,50 | 20,91 | 0,22 | 0,02 | 17,01 | 7,27 | 0,27 | 0,03 | 20,66 | 9,55 |
| 210 FC | 0,31 | 0,06 | 23,58 | 16,36 | 0,17 | 0,01 | 13,36 | 5,00 | 0,26 | 0,02 | 19,93 | 7,27 |
| 240 FC | 0,29 | 0,05 | 22,12 | 14,09 | 0,14 | 0,01 | 11,17 | 5,00 | 0,25 | 0,01 | 19,20 | 5,00 |

* proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

Evoluția în timp a eficiențelor de degradare și decolorare a soluțiilor cu concentrația $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ RY 125, pentru diferite doze de catalizator este redată în figura 7.16.

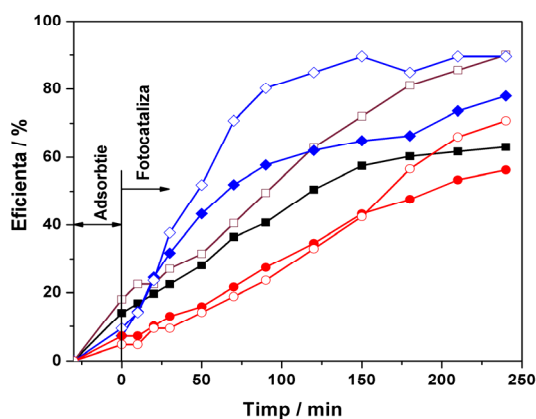


Figura 7.16. Evoluția în timp a eficiențelor de decolorare și degradare în cursul procesului de iradiere sub UV, în condițiile unor diferite doze de catalizator. Condiții: $[\text{RY 125}] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$; temperatura $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Degradare: ■- $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; ◆- $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; ●- $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Decolorare: □- $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; ◇- $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; ○- $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Odată cu creșterea dozei de catalizator de la 0,5 la 2,0 g·L⁻¹, eficiența decolorării soluției a crescut de la 70,7 % la 89,6 %, corespunzător unui timp de iradiere de 240 min iradiere. Creșterea poate fi atribuită condițiilor favorabile de generare a radicalilor HO[•] la nivelul suprafeței catalizatorului, datorată creșterii concentrației de catalizator. S-a observat de asemenea că deși pentru dozele de catalizator de 1,0 și 2,0 g·L⁻¹ eficiența procesului de decolorare după o durată a iradierii de 240 minute a fost aceeași, viteza cu care a avut loc procesul de decolorare a fost mai mare la doza de 1 g·L⁻¹.

Cât privește procesul de degradare a nucleelor aromatice, cu creșterea dozei de catalizator de la 0,5 la 1,0 g·L⁻¹, eficiența procesului a fost mai mare pe toată durata procesului de iradiere. La utilizarea dozei de catalizator de 2 g·L⁻¹, eficiența procesului de degradare a fost inferioară celei obținute pentru doza de 1,0 g·L⁻¹ pe tot parcursul procesului. Această comportare poate fi explicată prin faptul că există o valoare optimă a dozei de catalizator peste care opacitatea soluției crește (datorită favorizării capacității de reflexie a radiației UV) cauzând o diminuare a capacității de penetrare a radiației UV în volumul soluției [7.31]. Rezultatele obținute au fost confirmate de date de literatură obținute în condițiile utilizării unui exces de catalizator [7.32]. Aspectele prezentate converg către alegerea dozei de catalizator de 1,0 g·L⁻¹ pentru o fotodegradare eficientă a RY 125.

7.2.4. Influența concentrației inițiale asupra eficienței de degradare a colorantului azoic RY 125

În principiu, concentrația inițială a colorantului poate influența eficiența fotodegradării din următoarele considerente. Pe de o parte, cantitatea de colorant adsorbită la nivelul suprafeței catalitice crește cu concentrația (desigur în strânsă relație cu disponibilitatea suprafeței catalitice de a adsorbi colorantul) ceea ce ar determina îmbunătățirea eficienței catalitice a catalizatorului. Pe de altă parte, concentrațiile mari de colorant (ca și dozele mari de catalizator) afectează în mod negativ capacitatea de penetrare a radiației UV în soluție. De asemenea, moleculele colorantului au capacitatea de a absorbi radiația UV (procesul de fotoliză), necesară iradierii suprafeței catalitice, ceea ce ar determina diminuarea activității catalitice a catalizatorului [7.33].

Influența concentrației inițiale a RY 125 asupra eficienței fotodegradării a fost investigată în domeniul 25-100 mg·L⁻¹. Datele experimentale și de calcul privind evoluția în timp a eficiențelor de degradare-decolorare sub iradiere UV a soluțiilor cu concentrații inițiale diferite sunt prezentate în tabelul 7.7.

Tabel 7.7. Date experimentale privind procesul de fotocataliză heterogenă a RY 125 pe Z-TiO₂-N la concentrații diferite ale acestuia; Condiții: [Z-TiO₂-N]=1 g·L⁻¹; pH=3

| Timp /min | [RY 125] = 25 mg·L ⁻¹ | | | | [RY 125] = 50 mg·L ⁻¹ | | | | [RY 125] = 100 mg·L ⁻¹ | | | |
|-----------|----------------------------------|------|------------------------------|-------|----------------------------------|------|------------------------------|-------|-----------------------------------|------|------------------------------|-------|
| | Absorbantă / nm | | [RY 125] /mg·L ⁻¹ | | Absorbantă / nm | | [RY 125] /mg·L ⁻¹ | | Absorbantă / nm | | [RY 125] /mg·L ⁻¹ | |
| | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 |
| 0 | 0,86 | 0,25 | 25,49 | 23,82 | 0,68 | 0,20 | 50,58 | 48,18 | 0,67 | 0,20 | 99,71 | 96,63 |
| 30 A* | 0,78 | 0,23 | 23,15 | 22,00 | 0,63 | 0,18 | 46,93 | 43,64 | 0,60 | 0,17 | 89,49 | 82,73 |
| 10 FC** | 0,69 | 0,20 | 20,53 | 19,27 | 0,58 | 0,17 | 43,28 | 41,36 | 0,59 | 0,17 | 88,03 | 82,73 |
| 20 FC | 0,56 | 0,16 | 16,13 | 15,64 | 0,51 | 0,15 | 38,18 | 36,82 | 0,54 | 0,15 | 80,73 | 73,64 |
| 30 FC | 0,44 | 0,10 | 13,23 | 10,18 | 0,46 | 0,12 | 34,53 | 30,00 | 0,50 | 0,14 | 74,89 | 69,09 |
| 50 FC | 0,28 | 0,04 | 8,55 | 4,73 | 0,38 | 0,09 | 28,69 | 23,18 | 0,44 | 0,12 | 66,13 | 60,00 |
| 70 FC | 0,17 | 0,01 | 5,34 | 2,00 | 0,32 | 0,05 | 24,31 | 14,09 | 0,38 | 0,08 | 57,34 | 41,82 |
| 90 FC | 0,10 | 0,01 | 3,30 | 2,00 | 0,28 | 0,03 | 21,39 | 9,55 | 0,36 | 0,06 | 54,45 | 32,73 |
| 120 FC | 0,08 | 0,01 | 2,72 | 2,00 | 0,25 | 0,02 | 19,20 | 7,27 | 0,33 | 0,04 | 50,07 | 23,64 |
| 150 FC | 0,08 | 0,01 | 2,72 | 2,00 | 0,23 | 0,01 | 17,74 | 5,00 | 0,31 | 0,04 | 47,15 | 23,64 |
| 180 FC | 0,08 | 0,01 | 2,72 | 2,00 | 0,22 | 0,02 | 17,01 | 7,27 | 0,28 | 0,04 | 42,77 | 23,64 |
| 210 FC | 0,08 | 0,01 | 2,13 | 2,00 | 0,17 | 0,01 | 13,36 | 5,00 | 0,26 | 0,04 | 39,85 | 23,64 |
| 240 FC | 0,08 | 0,01 | 2,13 | 2,00 | 0,14 | 0,01 | 11,17 | 5,00 | 0,26 | 0,04 | 39,85 | 23,64 |

* proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

Evoluția în timp a eficienței degradării și a decolorării (figura 7.17) indică scăderea eficienței de degradare-decolorare cu creșterea concentrației inițiale și este în concordanță cu datele prezentate în literatura de specialitate [7.34, 7.31].

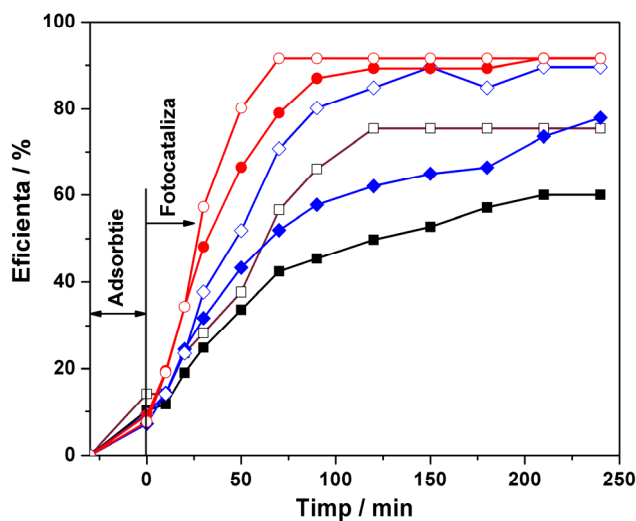


Figura 7.17. Evoluția în timp a eficiențelor de decolorare și degradare în cursul procesului de iradiere sub UV, pentru diferite concentrații inițiale ale RY 125. Condiții: [Z-TiO₂-N]=1 g·L⁻¹; pH=3; temperatura 20 °C. Degradare: ■- 100 mg·L⁻¹; ◆- 50 mg·L⁻¹; ●- 25 mg·L⁻¹. Decolorare: □-100 mg·L⁻¹; ◇- 50 mg·L⁻¹; ○ - 25 mg·L⁻¹

7.2.5. Studii privind mineralizarea colorantului azoic RY 125

Datele experimentale privind variația parametrului TOC, respectiv a raportului TOC/TOC_0 în procesul de deșădare oxidativă a colorantului RY 125, la diferite valori ale pH-ului și ale concentrației inițiale sunt redade în tabelul 7.8 și în figura 7.18 a,b.

Tabel 7.8. Evoluția parametrului TOC prin aplicarea procesului de fotocataliză heterogenă, utilizând catalizatorul Z-TiO₂-N

| Timp/min | pH | | | [TOC] / mg·L ⁻¹ | | |
|----------|------|------|------|----------------------------|------|------|
| | 3 | 6 | 9 | 25 | 50 | 100 |
| 0 | 44,7 | 44,6 | 41,5 | 17,12 | 25,6 | 44,7 |
| 30 A* | 43,9 | 44,2 | 41,4 | 16,9 | 25,0 | 43,9 |
| 10 FC** | 43,7 | 44,0 | 41,1 | 15,0 | 24,5 | 43,7 |
| 20 FC | 42,6 | 42,7 | 39,6 | 14,1 | 23,3 | 42,6 |
| 30 FC | 40,2 | 41,6 | 38,5 | 11,6 | 22,1 | 40,2 |
| 50 FC | 38,6 | 39,0 | 37,9 | 9,7 | 18,4 | 38,6 |
| 70 FC | 36,1 | 38,1 | 37,2 | 8,5 | 17,6 | 36,1 |
| 90 FC | 35,4 | 37,5 | 36,6 | 7,7 | 16,4 | 35,4 |
| 120 FC | 29,8 | 37,1 | 36,6 | 6,4 | 15,7 | 29,8 |
| 150 FC | 29,5 | 36,2 | 36,5 | 5,7 | 14,9 | 29,5 |
| 180 FC | 29,0 | 36,5 | 36,3 | 4,1 | 13,6 | 29,0 |
| 210 FC | 28,7 | 35,6 | 36,2 | 4,06 | 13,5 | 28,7 |
| 240 FC | 28,7 | 35,6 | 36,2 | 4,06 | 13,3 | 28,7 |

* proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

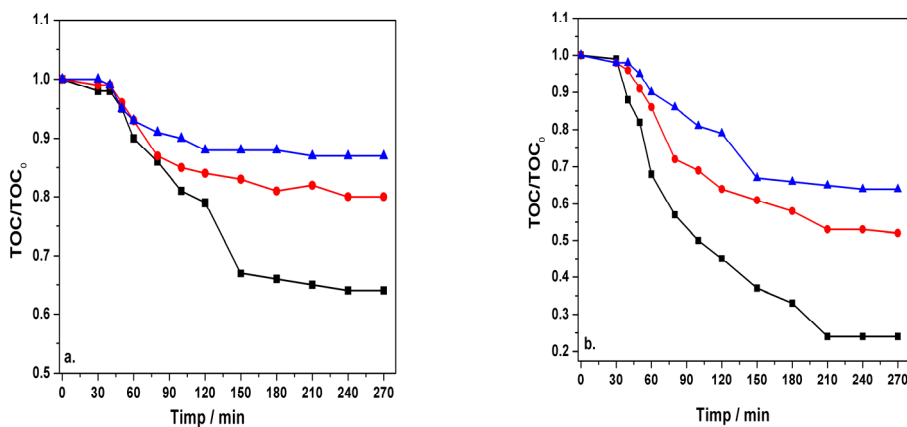


Figura 7.18. Evoluția parametrului TOC/TOC_0 în procesul de deșădare a colorantului RY 125, (a) pentru diferite valori ale pH-ului și (b) diferite concentrații inițiale
a. Condiții: [RY 125] = 100 mg·L⁻¹; [Z-TiO₂-N] = 1 g·L⁻¹ ■ - pH 3; ● - pH 6; ▲ - pH 9
b. Condiții: [Z-TiO₂-N] = 1 g·L⁻¹; pH=3 ■ - 25 mg·L⁻¹; ● - 50 mg·L⁻¹; ▲ - 100 mg·L⁻¹

Din evoluția în timp a parametrului TOC/TOC_0 , se poate aprecia că procesul de mineralizare este favorizat la pH acid și concentrații inițiale reduse.

O imagine asupra mineralizării efective a compusului organic se poate obține din valoarea coeficientului de mineralizare, care se definește ca raportul între eficiența TOC și eficiența degradării ($\eta_{TOC} / \eta_{225nm}$), corespunzător unui anumit timp de iradiere. O valoare a acestui raport cât apropiată de 1 indică atingerea unei mineralizări efective.

În tabelele 7.9 și 7.10 se prezintă eficiența TOC și coeficientul de mineralizare corespunzătoare unui timp de iradiere de 240 min, la diferite valori ale pH-ului, respectiv a concentrației inițiale de RY 125.

Tabel 7.9. Eficiența mineralizării și coeficienții de mineralizare pentru soluțiile de RY 125 100 mg·L⁻¹ la diferite valori ale pH-ului

| pH | η_{TOC} / % | $\eta_{TOC} / \eta_{225nm}$ |
|----|------------------|-----------------------------|
| 3 | 35,79 | 0,59 |
| 6 | 20,18 | 0,43 |
| 9 | 12,77 | 0,29 |

Tabel 7.10. Eficiența mineralizării și coeficienții de mineralizare la diferite concentrații inițiale de RY 125

| [RY 125] /mg·L ⁻¹ | η_{TOC} / % | $\eta_{TOC} / \eta_{225nm}$ |
|------------------------------|------------------|-----------------------------|
| 100 | 35,79 | 0,59 |
| 50 | 48,00 | 0,61 |
| 25 | 76,29 | 0,83 |

Raportul $\eta_{TOC} / \eta_{225nm}$ de 0,83 obținut pentru concentrația inițială de 25 mg·L⁻¹, indică că o mineralizare efectivă a poluantului organic în condițiile de lucru date (pH = 3; [Z-TiO₂-N] = 1,0 g·L⁻¹) este posibilă numai la concentrații inițiale reduse, și în mediu acid.

7.2.6. Studii cu privire la cinetica procesului de fotocataliză heterogenă aplicat colorantului RY 125 pe catalizatorul Z-TiO₂-N

Dependența vitezelor de decolorare, degradare și mineralizare funcție de timpul de iradiere poate fi descrisă de modelul cinetic Langmuir-Hinshelwood [7.35] (ecuația 7.23), care poate fi simplificat la o ecuație de pseudo-ordin-întâi pentru soluții cu concentrații mici (de ordin mM) (7.24):

$$r = dC / dt = kKC / (1 + KC) \quad (7.23)$$

$$\ln(C_0 / C_t) = kKt = k_{app}t \quad (7.24)$$

unde: r – viteza de degradare, decolorare, respectiv mineralizare a colorantului (mg·L⁻¹·min⁻¹);

C_0 – concentrația inițială a colorantului (mg·L⁻¹);

C_t – concentrația colorantului la timpul t (mg·L⁻¹);

t – timpul de iradiere (min);

k – constanta vitezei de reacție (min⁻¹);

k_{app} – constanta aparentă de viteză (min⁻¹).

Constantele aparente de viteză au fost calculate pe baza datelor experimentale, din dependențele $\ln(C_t / C_0)$, respectiv $\ln(TOC_0 / TOC_t)$ funcție de timp.

7.2. – Studii privind degradarea colorantului azoic RY 125 pe catalizatorul Z-TiO₂-N 111

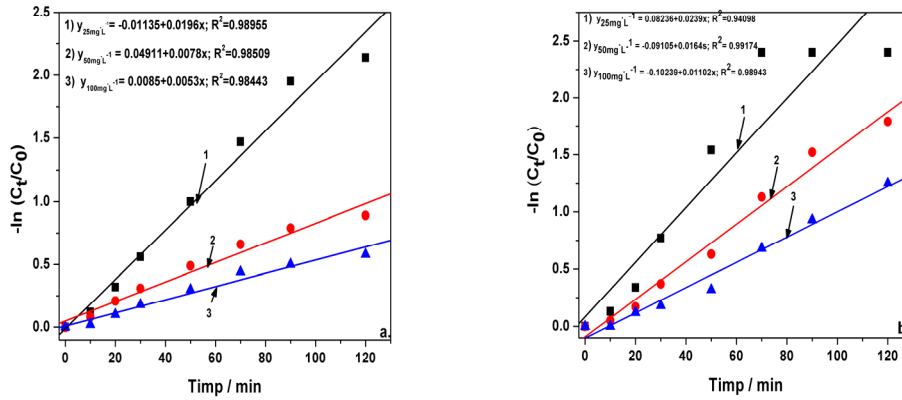


Figura 7.19. Dependențele $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de timp la (a) degradare, respectiv (b) decolorarea soluțiilor de RY 125, cu diferite concentrații inițiale

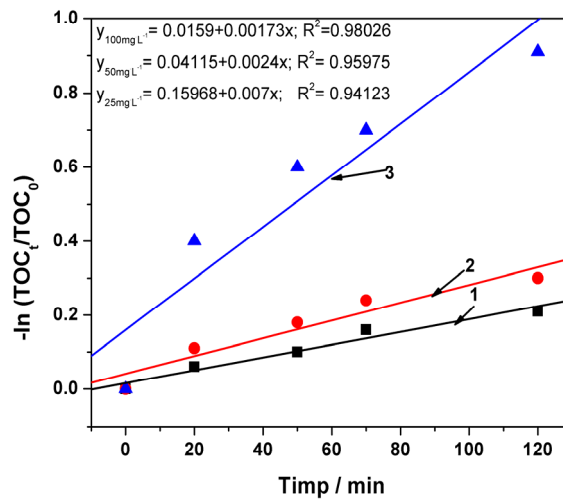


Figura 7.20. Dependențele $-\ln(\text{TOC}_t/\text{TOC}_0)$ funcție de timp la degradarea soluțiilor de RY 125, cu diferite concentrații inițiale

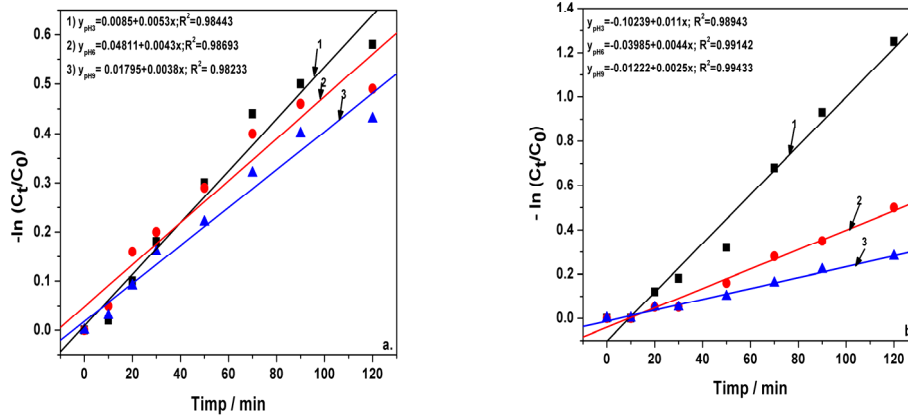


Figura 7.21. Dependențele $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de timp la degradare (a), respectiv decolorarea (b) soluțiilor de RY 125, pentru diferite valori inițiale ale pH-ului

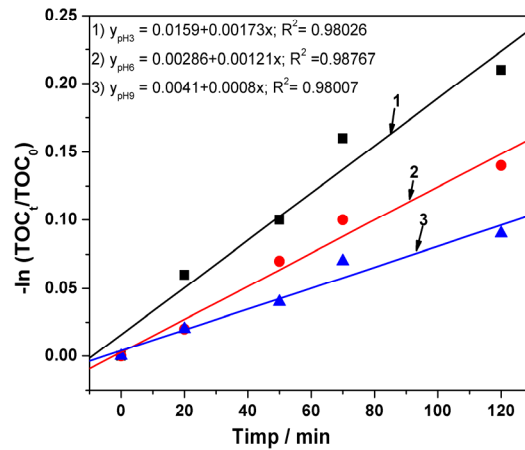


Figura 7.22. Dependențele $-\ln(\text{TOC}_t/\text{TOC}_0)$ funcție de timp la degradarea soluțiilor de RY 125, pentru diferite valori inițiale ale pH-ului

Din valorile constantelor aparente de viteză calculate pentru procesul de fotocataliză heterogenă operat în condiții diferite de pH și de concentrație inițială a colorantului (tabelele 7.11 și 7.12) rezultă că procesul depinde și din punct de vedere cinetic de parametri de proces studiați.

7.2. – Studii privind degradarea colorantului azoic RY 125 pe catalizatorul Z-TiO₂-N 113

Tabel 7.11. Constante aparente de viteză pentru procesele de decolorare, degradare și mineralizare (100 mg·L⁻¹ RY 125)

| pH | $k_{app,225nm} / \text{min}^{-1}$ | $k_{app,388nm} / \text{min}^{-1}$ | $k_{app,TOC} / \text{min}^{-1}$ |
|----|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 3 | $5,3 \cdot 10^{-3}$ | $11,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,7 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | $4,3 \cdot 10^{-3}$ | $4,4 \cdot 10^{-3}$ | $1,2 \cdot 10^{-3}$ |
| 9 | $3,8 \cdot 10^{-3}$ | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | $0,8 \cdot 10^{-3}$ |

Tabel 7.12. Constante aparente de viteză pentru procesele de decolorare, degradare și mineralizare (pH=3)

| Concentrație inițială RY 125 (mg·L ⁻¹) | $k_{app,225nm} / \text{min}^{-1}$ | $k_{app,388nm} / \text{min}^{-1}$ | $k_{app,TOC} / \text{min}^{-1}$ |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 100 | $5,3 \cdot 10^{-3}$ | $11,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,7 \cdot 10^{-3}$ |
| 50 | $7,8 \cdot 10^{-3}$ | $16,4 \cdot 10^{-3}$ | $2,4 \cdot 10^{-3}$ |
| 25 | $19,6 \cdot 10^{-3}$ | $23,9 \cdot 10^{-3}$ | $7,0 \cdot 10^{-3}$ |

Din examinarea constantelor aparente de viteză, se observă că procesul de oxidare fotocatalitică a RY 125 este favorizat de pH acid și concentrații scăzute. Se constată de asemenea următoarea ordine de variație a constantelor aparente de viteză: $k_{app,388 \text{ nm}} > k_{app,225 \text{ nm}} > k_{app,TOC}$, ceea ce denotă că viteza procesului de decolorare este mai mare decât a procesului de degradare (ruperea nucleului aromatic), viteza procesului de mineralizare fiind cea mai redusă.

7.2.7. Degradarea fotocatalitică a colorantului RY 125 prin iradiere în domeniul vizibil

Întrucât fotonii radiației ultraviolet au acțiune limitată în lumina solară, a fost utilizată iradierea în vizibil cu scopul de a evalua eficacitatea catalizatorului Z-TiO₂-N (respectiv a dopării TiO₂ cu N) în procesul degradării colorantului azoic RY 125.

Figura 7.23 ilustrează eficiența fotodegradării sub iradiere în vizibil, comparativ cu iradierea în ultraviolet. Deși ca evoluție în timp, eficiențele obținute în domeniul UV de iradiere sunt superioare celor obținute în domeniul vizibil, la finalul procesului (240 minute timp de iradiere) valorile eficiențelor au fost comparabile.

Într-adevăr, pentru o soluție cu concentrația de 25 mg·L⁻¹ (pH=3), după un timp de iradiere de 240 min în UV, eficiența de degradare a nucleelor aromatice a fost practic identică cu eficiența decolorării (91,6 %). Prin iradiere în vizibil, eficiența de degradare a fost de 85,9%, în timp ce eficiența de decolorare a atins valoarea 94,8%, superioară chiar celei atinse prin iradiere în UV.

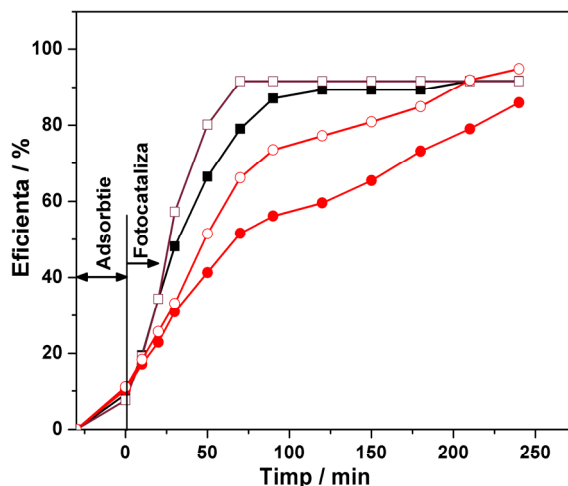


Figura 7.23. Eficiențele fotodegradării RY 125 prin iradiere UV și VIS. Condiții: [RY 125] = 25 mg·L⁻¹; pH=3; [Z-TiO₂-N] = 1 g·L⁻¹ UV: ■ - degradare; □ - decolorare. VIS: ● - degradare; ○ - decolorare

Deși sub aspectul eficiențelor rezultatele au fost comparabile, o comportare semnificativ diferită a fost observată în ceea ce privește viteza de oxidare fotocatalitică. Aceasta a fost mai mare când procesul a avut loc sub iradiere în domeniul UV (tabel 7.13).

Tabel 7.13. Constantele aparente de viteză pentru procesele de oxidare fotocatalitică prin iradiere în UV și VIS (după Langmuir-Hinshelwood):
Condiții: pH=3, [RY 125] = 25 mg·L⁻¹

| Tipul iradierii | $k_{app,225nm} / \text{min}^{-1}$ | $k_{app,388nm} / \text{min}^{-1}$ |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| UV | $19,6 \cdot 10^{-3}$ | $23,9 \cdot 10^{-3}$ |
| VIS | $7,1 \cdot 10^{-3}$ | $12,6 \cdot 10^{-3}$ |

Eficiența degradării prin iradiere VIS este nu numai rezultatul deplasării benzii de absorbție a catalizatorului Z-TiO₂-N spre domeniul vizibil, capabil să genereze perechi electron-gol, care participă direct la reacția fotocatalitică, dar de asemenea prin mecanismul de „oxidare fotosenzitivă” care decurge pe o cale diferită de cea pe care o implică iradierea UV [7.36, 7.37]. Cu toate că oxidarea fotocatalitică este superioară mecanismului de oxidare fotosenzitivă, aceasta din urmă poate îmbunătăți eficiența globală și poate participa la un efect sinergic, când este implicată radiația VIS.

Acest aspect poate fi pus în evidență prin valorile constantelor aparente de viteză $k_{app,225nm} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ și $k_{app,388nm} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ la aplicarea procesului de fotoliză pe o soluție de RY 125 cu concentrația 25 mg·L⁻¹, în absența catalizatorului, sub iradiere VIS.

Rezultatele obținute sunt o confirmare a faptului că materialul catalitic Z-TiO₂-N prezintă activitate fotocatalitică pentru aplicare în degradarea fotocatalitică a soluțiilor cu concentrație medie de RY 125, prin iradiere solară.

7.3. Studii privind degradarea și mineralizarea colorantului azoic RY 125 prin aplicarea procesului de fotocataliză, utilizând catalizatorul Z-TiO₂-Ag

7.3.1. Profilul spectrelor UV-VIS corespunzătoare colorantului RY 125 înainte și după iradiere în UV

În figura 7.24 se prezintă spectrul soluției inițiale de RY 125 (spectrul 1), comparativ cu evoluția spectrelor după procesul de adsorbție (spectrele 2 și 3) și respectiv după iradiere la diferite intervale de timp.

Spectrele înregistrate după 15 min adsorbție (spectrul 2), respectiv 30 min adsorbție (spectrul 3) păstrează forma spectrului corespunzător colorantului din soluția inițială, remarcându-se o ușoară scădere a intensității absorbanțelor, datorită adsorbției colorantului la suprafața catalizatorului [7.38].

În cursul procesului de iradiere, scăderea semnificativă a intensității absorbanțelor apare după 50 min iradiere, când se observă și o ușoară modificare a formei peak-ului de la 225 nm. După 90 min iradiere, peak-ul corespunzător lungimii de undă de 225 nm devine un umăr (spectrul 6) și dispare după 180 min iradiere (spectrul 7). Peak-ul corespunzător grupării azo dispare de asemenea după 180 min (spectrul 7).

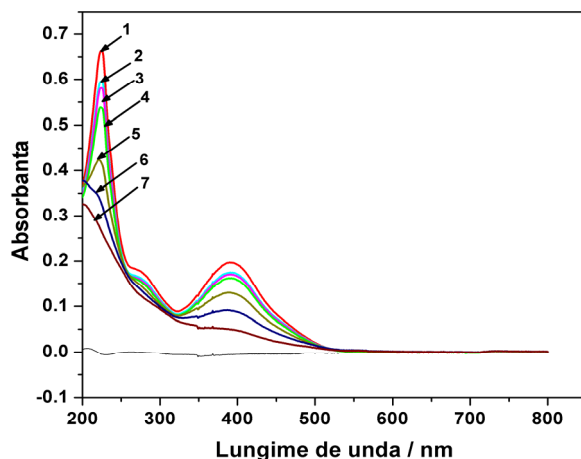


Figura 7.24. Profilul spectrelor UV-VIS înregistrate în următoarele condiții: 1- 0 min; 2-15 min adsorbție; 3-30 min adsorbție; 4-10 min fotocataliză; 5-50 min fotocataliză; 6-90 min fotocataliză; 7-180 min fotocataliză. Condiții de reacție: [RY 125] = 100 mg·L⁻¹; [Z-TiO₂-Ag] = 1g·L⁻¹; pH= 9

7.3.2. Influența pH-ului asupra degradării și mineralizării colorantului azoic RY 125

Elucidarea efectului pH-ului asupra eficienței procesului de fotodegradare constituie o sarcină dificilă, datorită influențelor multiple ale acestuia. Între aspectele care trebuie avute în vedere sunt încărcarea electrică de suprafață a catalizatorului și starea de ionizare a colorantului în soluție, care depind de pH. Schimbarea pH-ului poate influența adsorbția moleculelor de colorant la suprafața catalizatorului Z-TiO₂-Ag, etapa de adsorbție fiind deopotrivă importantă și necesară pentru eficiența procesului de oxidare fotocatalitică.

Evoluția potențialului zeta al suspensiei de Z-TiO₂-Ag în soluția de RY 125, prin comparație cu cea corespunzătoare suspensiei apoase de Z-TiO₂-Ag, indică o extensie extrem de limitată a adsorbției, aspect pus în evidență de valorile foarte apropiate ale potențialelor zeta pentru cele două tipuri de suspensii (pH=3 și pH=6). La pH=9, potențialul zeta al suspensiei de Z-TiO₂-Ag în soluția de RY 125 indică de asemenea pierdere de sarcină negativă, fiind exclusă adsorbția grupărilor negative și deci a moleculelor colorantului RY 125. Acest comportament a fost confirmat de altfel de studiile de adsorbție și va influența mecanismul oxidării fotocatalitice.

Pe de altă parte, este acceptată teoria conform căreia oxidarea fotocatalitică poate avea loc și în volumul soluției, prin acțiunea radicalilor HO· prezenți în mediul de reacție, ca rezultat al oxidării ionilor OH⁻ de către gurile fotogenerate, conform reacției:



Datele experimentale privind oxidarea fotocatalitică a colorantului RY 125 la diferite valori ale pH-ului sunt prezentate în tabelul 7.14.

Tabel 7.14. Date experimentale privind procesul de fotocataliză heterogenă a RY 125 pe Z-TiO₂-Ag: Condiții: [RY 125] = 100 mg·L⁻¹; [Z-TiO₂-Ag] = 1g·L⁻¹

| Timp/ min | pH = 3 | | | | pH = 6 | | | | pH = 9 | | | |
|--------------|--------------------|------|------------------------------|-------|--------------------|------|---------------------------------|-------|--------------------|------|------------------------------|-------|
| | Absorbantă / nm | | [RY 125] /mg·L ⁻¹ | | Absorbantă / nm | | [RY 125] /mg·L ⁻¹ | | Absorbantă / nm | | [RY 125] /mg·L ⁻¹ | |
| | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 |
| 0 | 0,67 | 0,20 | 99,71 | 96,36 | 0,66 | 0,20 | 98,25 | 96,36 | 0,66 | 0,20 | 98,25 | 96,36 |
| 30 A* | 0,66 | 0,19 | 98,54 | 93,64 | 0,63 | 0,19 | 94,74 | 92,73 | 0,65 | 0,19 | 96,79 | 91,82 |
| 10 FC** | 0,63 | 0,18 | 94,45 | 90,91 | 0,60 | 0,18 | 89,49 | 87,27 | 0,61 | 0,18 | 90,95 | 87,27 |
| 20 FC | 0,60 | 0,17 | 89,49 | 86,82 | 0,56 | 0,17 | 83,65 | 82,73 | 0,57 | 0,17 | 85,11 | 82,73 |
| 30 FC | 0,56 | 0,16 | 83,65 | 81,82 | 0,52 | 0,16 | 77,81 | 78,18 | 0,54 | 0,17 | 80,73 | 82,73 |
| 50 FC | 0,49 | 0,15 | 73,43 | 73,64 | 0,45 | 0,14 | 67,59 | 69,09 | 0,49 | 0,15 | 73,43 | 73,64 |
| 70 FC | 0,45 | 0,13 | 67,37 | 64,09 | 0,40 | 0,12 | 60,80 | 59,55 | 0,41 | 0,12 | 61,75 | 60,00 |
| 90 FC | 0,42 | 0,11 | 62,26 | 54,55 | 0,37 | 0,10 | 55,69 | 49,77 | 0,39 | 0,11 | 58,83 | 55,45 |
| 120 FC | 0,38 | 0,10 | 56,42 | 44,77 | 0,36 | 0,08 | 50,58 | 40,23 | 0,46 | 0,09 | 54,45 | 46,36 |
| 150 FC | 0,35 | 0,08 | 53,50 | 39,09 | 0,31 | 0,07 | 47,66 | 35,55 | 0,34 | 0,08 | 51,53 | 41,82 |
| 180 FC | 0,31 | 0,06 | 51,51 | 34,55 | 0,27 | 0,05 | 41,09 | 28,91 | 0,34 | 0,07 | 51,53 | 37,27 |

* proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

Evoluția în timp a eficiențelor de degradare și decolorare ale RY 125 pentru cele trei valori ale pH-ului sunt prezentate în figura 7.25.

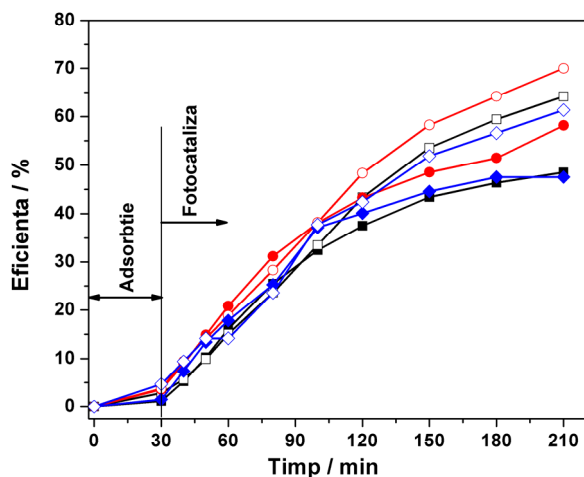


Figura 7.25. Evoluția în timp a eficiențelor de degradare și decolorare a RY 125, pe durata iradierii UV, la diferite valori ale pH-ului. Condiții: [RY 125] = 100 mg·L⁻¹; [Z-TiO₂-Ag] = 1g·L⁻¹
 Degradare: ■ - pH 3; ● - pH 6; ◆ - pH 9. Decolorare: □ - pH 3; ○ - pH 6; ◇ - pH 9

Se poate observa că pentru același timp de iradiere (180 minute), valoarea maximă a eficienței de degradare, de 58,2 % a fost atinsă la pH=6. Creșterea pH-ului la 9 a determinat scăderea eficienței de degradare (47,6 %). În mediu acid (pH=3), eficiența degradării a fost comparabilă cu cea obținută la pH=9 (48,5 %). În ceea ce privește evoluția procesului de decolorare comparativ cu procesul de degradare apare o delimitare clară după cca. 90 de minute de iradiere când independent de valorile pH-ului, eficiența procesului de decolorare a fost superioară eficienței procesului de degradare. S-a constatat de asemenea aceeași tendință de variație cu pH-ul ca și în cazul procesului de degradare.

Luând în considerare mecanismul oxidării heterocatalitice prin generarea perechilor electron-gol, un mediu alcalin sau neutru ar trebui să favorizeze eficiența oxidării fotocatalitice. Chiar dacă în condițiile mediului alcalin concentrația ionilor hidroxil este cea mai ridicată, a fost observată totuși o ușoară scădere a eficienței. Acest rezultat a fost confirmat de altfel și de analiza potențialului zeta. Corelarea acestor rezultate cu aplicațiile practice indică pH-ul 6 ca optim pentru aplicațiile ulterioare.

7.3.3. Influența dozei de catalizator asupra degradării colorantului azoic RY 125

Experimentele fotocatalitice au fost realizate pe soluții de RY 125 cu concentrația 50 mg·L⁻¹ la pH=6, folosind trei doze de catalizator: 0,5; 1,0; 2,0 g·L⁻¹. Datele experimentale privind oxidarea fotocatalitică a colorantului RY 125 în condițiile unor doze diferite de catalizator sunt redată în tabelul 7.15.

Tabel 7.15. Date experimentale privind procesul de oxidare fotocatalitică a RY 125 pe Z-TiO₂-Ag; Condiții: [RY 125] = 50 mg·L⁻¹; pH=6.

| Timp /min | [Z-TiO ₂ -Ag] = 0,5 g·L ⁻¹ | | | | [Z-TiO ₂ -Ag] = 1,0 g·L ⁻¹ | | | | [Z-TiO ₂ -Ag] = 2,0 g·L ⁻¹ | | | |
|-----------|--|------|------------------------------|-------|--|------|------------------------------|-------|--|------|------------------------------|-------|
| | Absorbantă / nm | | [RY 125] /mg·L ⁻¹ | | Absorbantă / nm | | [RY 125] /mg·L ⁻¹ | | Absorbantă / nm | | [RY 125] /mg·L ⁻¹ | |
| | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 |
| 0 | 0,68 | 0,20 | 50,58 | 48,18 | 0,68 | 0,20 | 50,58 | 48,18 | 0,67 | 0,20 | 48,85 | 48,18 |
| 30 A* | 0,66 | 0,19 | 49,12 | 45,91 | 0,55 | 0,18 | 48,39 | 44,77 | 0,66 | 0,19 | 49,12 | 45,91 |
| 10 FC** | 0,63 | 0,17 | 4759 | 42,95 | 0,59 | 0,16 | 44,67 | 41,14 | 0,61 | 0,18 | 45,47 | 44,55 |
| 20 FC | 0,60 | 0,17 | 45,40 | 41,36 | 0,54 | 0,15 | 40,36 | 37,05 | 0,55 | 0,17 | 41,75 | 41,36 |
| 30 FC | 0,58 | 0,16 | 43,72 | 40,23 | 0,51 | 0,14 | 38,18 | 34,55 | 0,51 | 0,16 | 38,18 | 39,09 |
| 50 FC | 0,56 | 0,15 | 41,82 | 37,73 | 0,43 | 0,12 | 32,34 | 30,00 | 0,43 | 0,14 | 32,34 | 35,55 |
| 70 FC | 0,52 | 0,14 | 39,27 | 35,00 | 0,37 | 0,10 | 28,54 | 25,45 | 0,38 | 0,11 | 28,69 | 27,73 |
| 90 FC | 0,49 | 0,13 | 36,86 | 32,73 | 0,34 | 0,08 | 26,42 | 20,91 | 0,35 | 0,09 | 26,50 | 23,18 |
| 120 FC | 0,44 | 0,11 | 33,28 | 29,55 | 0,31 | 0,06 | 23,94 | 16,36 | 0,32 | 0,07 | 24,31 | 18,64 |
| 150 FC | 0,41 | 0,10 | 30,88 | 26,36 | 0,27 | 0,04 | 21,09 | 11,82 | 0,30 | 0,05 | 22,85 | 14,09 |
| 180 FC | 0,37 | 0,09 | 28,32 | 23,41 | 0,23 | 0,03 | 17,96 | 9,55 | 0,29 | 0,03 | 22,12 | 10,00 |

* proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

Evoluția în timp a eficiențelor de degradare și decolorare obținute pentru doze diferite de catalizator este prezentată în figura 7.26.

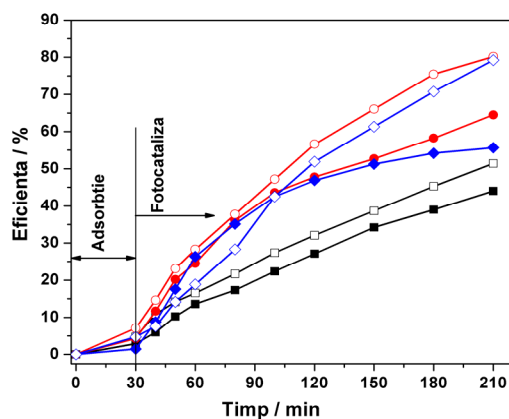


Figura 7.26. Evoluția cu timpul a eficiențelor de degradare și de decolorare a RY 125, la doze diferite de Z-TiO₂-Ag. Condiții: [RY 125] = 50 mg·L⁻¹; pH=6
 Degradare: ■ - 0,5 g·L⁻¹; ● - 1g·L⁻¹; ◆ - 2g·L⁻¹. Decolorare: □ - 0,5g·L⁻¹; ○ - 1g·L⁻¹; ◇ - 2g·L⁻¹

Eficiențele de degradare și de decolorare calculate pentru un timp de iradiere de 180 min au crescut cu creșterea dozei de catalizator de la 0,5 la 1,0 g·L⁻¹. Pentru doza de 2,0 g·L⁻¹, s-a observat o ușoară scădere în termeni de eficiențe de degradare și decolorare.

În principiu, creșterea eficienței de degradare și decolorare cu creșterea dozei de catalizator este caracteristică proceselor heterogene. Acest aspect poate fi explicat prin creșterea suprafeței active cu creșterea dozei de catalizator, când un număr mai mare de centri catalitici activi sunt disponibili să participe la formarea radicalilor hidroxil. Când doza de catalizator crește peste o anumită limită (1,0 g·L⁻¹ în cazul studiat), are loc o creștere a turbidității suspensiei, fenomen care blochează pătrunderea radiației UV și determină scăderea volumului suspensiei fotoactivate [7.39].

7.3.4. Influența concentrației inițiale asupra degradării colorantului azoic RY 125

Concentrația colorantului este un factor care influențează semnificativ procesul de fotocataliză heterogenă. Datele experimentale privind oxidarea fotocatalitică a colorantului RY 125 în condițiile unor concentrații inițiale diferite sunt redată în tabelul 7.16.

Tabel 7.16. Date experimentale privind procesul de oxidare fotocatalitică a RY 125 pe Z-TiO₂-Ag, la diferite concentrații inițiale: Condiții: [Z-TiO₂-Ag] = 1,0 g·L⁻¹; pH=6.

| Timp/ min | [RY 125] = 25 mg·L ⁻¹ | | | | [RY 125] = 50 mg·L ⁻¹ | | | | [RY 125] = 100 mg·L ⁻¹ | | | |
|--------------|----------------------------------|------|------------------------------|-------|----------------------------------|------|------------------------------|-------|-----------------------------------|------|------------------------------|-------|
| | Absorbantă / nm | | [RY 125] /mg·L ⁻¹ | | Absorbantă / nm | | [RY 125] /mg·L ⁻¹ | | Absorbantă / nm | | [RY 125] /mg·L ⁻¹ | |
| | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 | 225 | 388 |
| 0 | 0,88 | 0,26 | 26,07 | 24,73 | 0,68 | 0,20 | 50,58 | 48,18 | 0,66 | 0,20 | 98,25 | 96,63 |
| 30 A* | 0,82 | 0,24 | 24,32 | 22,91 | 0,65 | 0,18 | 48,39 | 44,77 | 0,63 | 0,19 | 94,74 | 92,73 |
| 10 FC** | 0,76 | 0,22 | 22,57 | 21,09 | 0,59 | 0,16 | 44,67 | 41,14 | 0,60 | 0,18 | 89,49 | 87,27 |
| 20 FC | 0,69 | 0,20 | 20,23 | 19,27 | 0,54 | 0,15 | 40,36 | 37,05 | 0,56 | 0,17 | 83,65 | 82,73 |
| 30 FC | 0,60 | 0,17 | 17,90 | 16,55 | 0,51 | 0,14 | 38,18 | 34,55 | 0,52 | 0,16 | 77,81 | 78,18 |
| 50 FC | 0,48 | 0,13 | 14,39 | 12,91 | 0,43 | 0,12 | 32,34 | 30,00 | 0,45 | 0,14 | 67,59 | 69,09 |
| 70 FC | 0,39 | 0,09 | 11,77 | 9,27 | 0,37 | 0,10 | 28,54 | 25,45 | 0,42 | 0,25 | 60,80 | 59,55 |
| 90 FC | 0,31 | 0,06 | 9,43 | 6,55 | 0,34 | 0,08 | 26,42 | 20,91 | 0,75 | 0,20 | 55,69 | 49,77 |
| 120 FC | 0,24 | 0,03 | 7,39 | 3,82 | 0,31 | 0,06 | 23,94 | 16,36 | 0,68 | 0,16 | 50,58 | 40,23 |
| 150 FC | 0,18 | 0,02 | 5,64 | 2,91 | 0,27 | 0,04 | 21,09 | 11,82 | 0,64 | 0,14 | 47,66 | 34,55 |
| 180 FC | 0,15 | 0,01 | 4,76 | 1,73 | 0,23 | 0,03 | 17,96 | 9,55 | 0,55 | 0,11 | 41,09 | 28,91 |

* proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

În figura 7.27 se prezintă evoluția în timp a eficiențelor de degradare și decolorare a RY 125 (calculate pentru un timp de iradiere de 180 min), pentru concentrații inițiale diferite ale soluțiilor de RY 125.

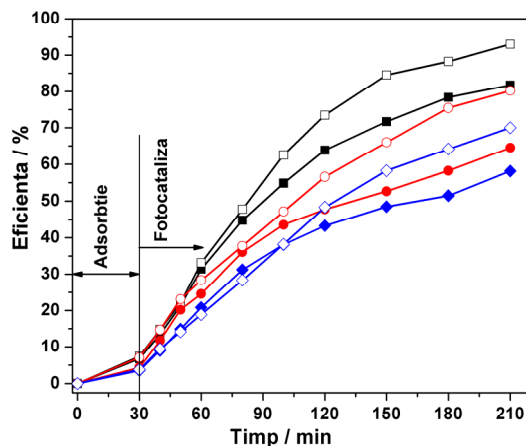


Figura 7.27. Evoluția cu timpul a eficiențelor de degradare și de decolorare a RY 125, în cursul iradierii UV, la concentrații inițiale diferite. Condiții: [Z-TiO₂-Ag] = 1,0 g·L⁻¹; pH=6. Degradare: ■- 25 mg·L⁻¹; ●-50 mg·L⁻¹; ◆- 100 mg·L⁻¹. Decolorare: □ -25 mg·L⁻¹; ○ - 50 mg·L⁻¹; ◇-100 mg·L⁻¹

Din datele prezentate în figura 7.27 se observă că odată cu creșterea concentrației inițiale de RY 125 de la 25 la 100 mg·L⁻¹, are loc o scădere a eficienței de decolorare de la 93,0 % la 70,0 %. Eficiența de degradare scade de asemenea cu creșterea concentrației inițiale a RY 125, de la 81,74 % pentru concentrația inițială de 25 mg·L⁻¹ la 58,17 % pentru concentrația inițială de 100 mg·L⁻¹.

Această comportare poate fi explicată prin faptul că la concentrații mari ale colorantului, culoarea intensă a soluției face dificilă pătrunderea radiațiilor UV. Din acest motiv, numărul fotonilor absorbiți la suprafața catalizatorului scade, ceea ce diminuează posibilitatea formării radicalilor hidroxil.

Un alt aspect care trebuie menționat este acela că în condițiile de lucru date (pH=6, doză de catalizator 1,0 g·L⁻¹, timp de iradiere 180 min), nu s-a obținut decolorarea completă a soluției nici pentru concentrația minimă luată în lucru (25 mg·L⁻¹).

7.3.5. Studii cu privire la mineralizarea colorantului azoic RY 125

Rezultatele experimentale privind variația parametrului TOC, respectiv a raportului TOC/TOC₀ în procesul de degradare a colorantului RY 125, la diferite valori ale pH-ului și ale concentrației inițiale sunt redată în tabelul 7.17 și în figura 7.28 a,b.

Tabel 7.17. Evoluția parametrului TOC prin aplicarea procesului de fotocataliză heterogenă, utilizând catalizatorul Z-TiO₂-Ag

| Timp/min | pH | | | [TOC] / mg·L ⁻¹ | | |
|----------|------|------|------|----------------------------|-------|------|
| | 3 | 6 | 9 | 25 | 50 | 100 |
| 0 | 44,0 | 46,0 | 46,0 | 12,9 | 21,8 | 46,0 |
| 30 A* | 43,5 | 45,2 | 45,5 | 12,0 | 21,0 | 45,2 |
| 10 FC** | 42,8 | 44,1 | 44,3 | 11,6 | 19,8 | 44,1 |
| 20 FC | 41,6 | 43,5 | 43,6 | 11,3 | 19,5 | 43,5 |
| 30 FC | 40,1 | 42,1 | 42,5 | 10,5 | 18,8 | 42,1 |
| 50 FC | 35,0 | 36,3 | 36,5 | 8,3 | 16,2 | 36,3 |
| 70 FC | 34,3 | 35,7 | 35,4 | 7,8 | 15,6 | 35,7 |
| 90 FC | 34,1 | 34,4 | 34,7 | 7,65 | 15,4 | 34,4 |
| 120 FC | 33,0 | 33,6 | 33,5 | 7,5 | 15,2 | 33,6 |
| 150 FC | 32,8 | 32,7 | 33,8 | 7,3 | 15,0 | 32,7 |
| 180 FC | 32,5 | 32,0 | 33,8 | 7,4 | 14,85 | 32,0 |

* proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

7.3. – Studii privind degradarea colorantului azoic RY 125 pe catalizatorul Z-TiO₂-Ag 121

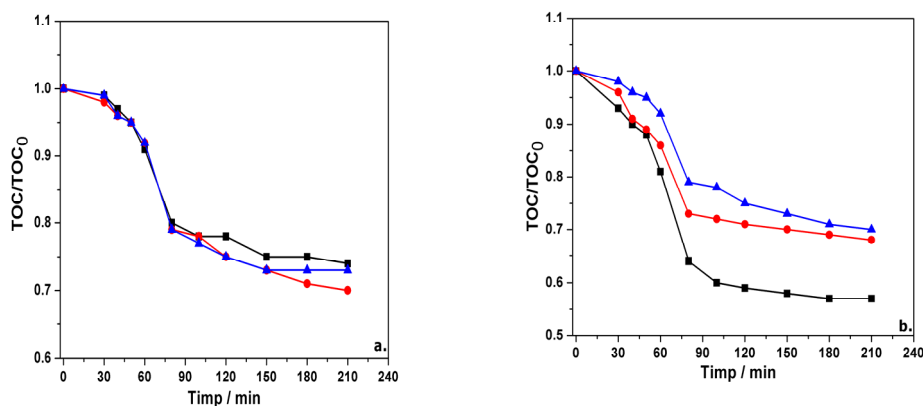


Figura 7.28. Evoluția parametrului TOC/TOC_0 în procesul de degradare a colorantului RY 125, pentru diferite valori ale pH-ului (a) și pentru diferite concentrații inițiale (b). Condiții: a. $[RY\ 125] = 100\ mg\cdot L^{-1}$; $[Z-TiO_2-Ag] = 1\ g\cdot L^{-1}$: ■ - pH 3; ● - pH 6; ▲ - pH 9; b. $[Z-TiO_2-Ag] = 1\ g\cdot L^{-1}$; pH=6: ■ - 25 $mg\cdot L^{-1}$; ● - 50 $mg\cdot L^{-1}$; ▲ - 100 $mg\cdot L^{-1}$

Evoluția în timp a raportului TOC/TOC_0 la diferite valori inițiale ale pH-ului indică că până la un timp de iradiere de cca. 70 minute, procesul de mineralizare a colorantului RY 125 pe Z-TiO₂-Ag nu depinde de pH. Cu creșterea timpului de iradiere peste 70 minute, procesul de mineralizare este favorizat ușor de creșterea pH-ului. De asemenea, procesul de mineralizare este favorizat la concentrații inițiale scăzute ale colorantului.

O imagine asupra mineralizării efective a compusului organic se poate obține din valoarea coeficientului de mineralizare, care reprezintă raportul între eficiența TOC și eficiența degradării (η_{TOC}/η_{225nm}), calculat pentru un anumit timp de iradiere. O valoare a acestui raport cât mai apropiată de 1 indică atingerea unei mineralizări efective.

În tabelele 7.18 și 7.19 se prezintă eficiența mineralizării, eficiența degradării și coeficientul de mineralizare calculate pentru un timp de iradiere de 180 min, la diferite valori ale pH-ului, respectiv a concentrației inițiale.

Tabel 7.18. Eficiențe ale procesului de mineralizare/degradare și coeficienții de mineralizare pentru soluții cu concentrația 100 $mg\cdot L^{-1}$ RY 125, la diferite valori ale pH-ului

| pH | $\eta_{TOC}/\%$ | η_{TOC}/η_{225nm} |
|----|-----------------|---------------------------|
| 3 | 26,14 | 0,53 |
| 6 | 30,43 | 0,52 |
| 9 | 26,52 | 0,48 |

Tabel 7.19. Eficiențe ale procesului de mineralizare/degradare și coeficienții de mineralizare pentru diferite concentrații inițiale ale soluției de RY 125.

| $[RY\ 125]/mg\cdot L^{-1}$ | $\eta_{TOC}/\%$ | η_{TOC}/η_{225nm} |
|----------------------------|-----------------|---------------------------|
| 25 | 42,72 | 0,52 |
| 50 | 31,88 | 0,49 |
| 100 | 30,43 | 0,52 |

Valorile coeficienților de mineralizare, de cca. 0,5, indică că în condițiile de lucru date procesul de mineralizare a fost parțial. De asemenea, procesul a avut loc cu generarea unor intermediari de oxidare (sub-produși).

7.3.6. Studii cu privire la cinetica procesului de fotocataliză heterogenă aplicat colorantului RY 125 pe catalizatorul Z-TiO₂-Ag

În conformitate cu datele oferite de literatura de specialitate [7.19, 7.40, 7.41], viteza oxidării fotocatalitice a diferiților coloranți pe catalizatori iradiați poate fi determinată utilizând modelul cinetic Langmuir-Hinshelwood, a cărui expresie a fost prezentată în paragraful 7.2.6 (ecuațiile 23 și 24).

Pe baza datelor cinetice au fost trasate dependențele $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de timp (Fig. 7.29 și Fig. 7.30) și s-au determinat constantele aparente de viteză pentru procesele studiate (tabelele 7.20-7.22).

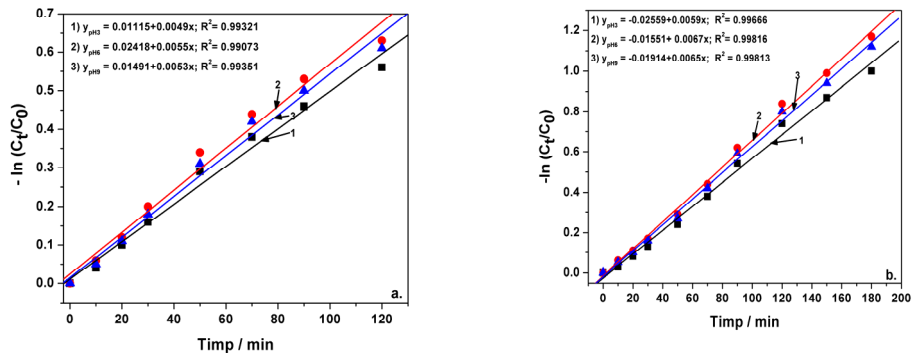


Figura 7.29. Dependențele $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de timp corespunzătoare procesului de degradare (a)/decolorare (b) la oxidarea fotocatalitică a RY 125, în condițiile unor valori diferite ale pH-ului

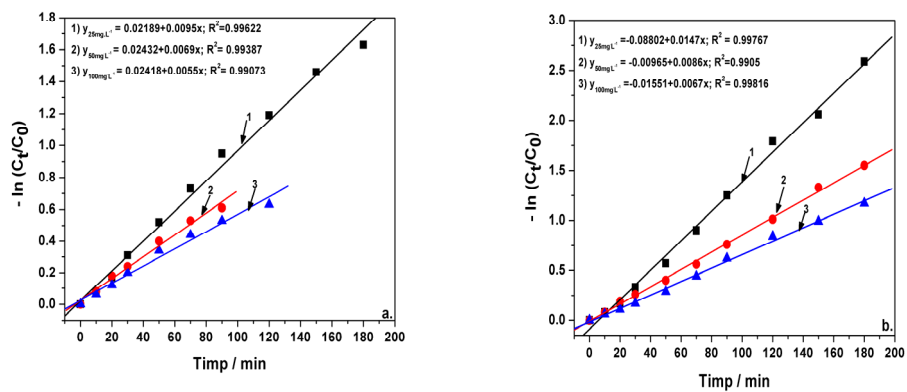


Figura 7.30. Dependențele $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de timp corespunzătoare procesului de degradare (a)/decolorare (b) la oxidarea fotocatalitică a RY 125, în condițiile unor concentrații inițiale diferite ale soluției

7.3. – Studii privind degradarea colorantului azoic RY 125 pe catalizatorul Z-TiO₂-Ag 123

Tabel 7.20. Constantele aparente de viteză aferente proceselor de decolorare, degradare și mineralizare. Condiții: [RY 125] = 100 mg·L⁻¹

| pH | $k_{app,388nm} / \text{min}^{-1}$ | $k_{app,225nm} / \text{min}^{-1}$ | $k_{app,TOC} / \text{min}^{-1}$ |
|----|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 3 | $5,9 \cdot 10^{-3}$ | $4,9 \cdot 10^{-3}$ | $1,4 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | $6,7 \cdot 10^{-3}$ | $5,5 \cdot 10^{-3}$ | $1,9 \cdot 10^{-3}$ |
| 9 | $6,5 \cdot 10^{-3}$ | $5,3 \cdot 10^{-3}$ | $1,7 \cdot 10^{-3}$ |

Tabel 7.21. Constantele aparente de viteză aferente proceselor de decolorare, degradare și mineralizare. Condiții: pH 6; [Z-TiO₂-Ag] = 1g·L⁻¹

| [RY 125] / mg·L ⁻¹ | $k_{app,388nm}, \text{min}^{-1}$ | $k_{app,225nm}, \text{min}^{-1}$ | $k_{app,TOC}, \text{min}^{-1}$ |
|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 25 | $14,7 \cdot 10^{-3}$ | $9,5 \cdot 10^{-3}$ | $3,3 \cdot 10^{-3}$ |
| 50 | $8,6 \cdot 10^{-3}$ | $6,9 \cdot 10^{-3}$ | $1,8 \cdot 10^{-3}$ |
| 100 | $6,7 \cdot 10^{-3}$ | $5,5 \cdot 10^{-3}$ | $1,9 \cdot 10^{-3}$ |

Tabel 7.22. Constantele aparente de viteză aferente proceselor de decolorare, degradare și mineralizare. Condiții: pH =6; [RY 125] = 50mg·L⁻¹

| [Z-TiO ₂ -Ag] /g·L ⁻¹ | $k_{app,388nm}, \text{min}^{-1}$ | $k_{app,225nm}, \text{min}^{-1}$ |
|---|----------------------------------|----------------------------------|
| 0,5 | $3,6 \cdot 10^{-3}$ | $3,0 \cdot 10^{-3}$ |
| 1,0 | $8,6 \cdot 10^{-3}$ | $6,9 \cdot 10^{-3}$ |
| 2,0 | $8,5 \cdot 10^{-3}$ | $6,7 \cdot 10^{-3}$ |

Cea mai mare valoare a constantei aparente de viteză a fost obținută în următoarele condiții: concentrație inițială RY 125 de 25 mg·L⁻¹, pH-6 și doză de catalizator de 1g·L⁻¹. De asemenea, procesul de decolorare a fost mai rapid decât procesul de degradare, aspect subliniat de valoarea raportului $k_{app,388} / k_{app,225}$ mai mare decât 1. În ceea ce privește procesul de mineralizare, cea mai ridicată valoare a constantei aparente de viteză s-a obținut pentru cea mai redusă concentrație inițială, de 25 mg·L⁻¹. Pe de altă parte, valorile raportului $k_{app,TOC} / k_{app,225}$ situate sub 1 indică că procesul de mineralizare a avut loc cu viteză mai mică decât procesul de degradare.

7.3.7. Degradarea fotocatalitică a colorantului azoic RY 125 prin iradiere în domeniul vizibil

Întrucât fotonii emiși în UV sunt limitați atât în lumina solară cât și în condiții de iluminare interioară, iradierea în domeniul vizibil s-a realizat cu scopul de a evalua performanța catalizatorului Z-TiO₂-Ag în procesul de degradare fotocatalitică a colorantului RY 125.

Figura 7.31 ilustrează eficiența fotodegradării colorantului RY 125 dintr-o soluție cu concentrația 25 mg·L⁻¹, sub iradiere în domeniul vizibil, comparativ cu iradierea în UV. Determinările au fost efectuate la pH 6, folosind o doză de catalizator de 1 g·L⁻¹ și un interval de iradiere de 180 min. În aceste condiții, prin iradiere UV, eficiența de degradare a fost de 81,7 %, iar cea de decolorare de 93,0 %. În domeniul vizibil de iradiere, eficiența de degradare a fost 66,1 %, iar cea de decolorare de 88,2 %, constatându-se o apropiere de comportarea catalizatorului în UV mai ales în privința procesului de decolorare.

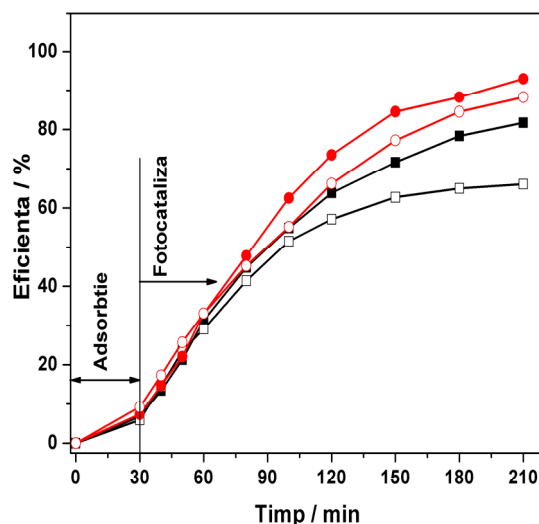


Figura 7.31. Evoluția în timp a eficiențelor de degradare și decolorare a RY 125, sub iradiere UV și VIS. Condiții: [RY 125] = 25 mg·L⁻¹; pH =6; [Z-TiO₂-Ag] = 1g·L⁻¹VIS: ■ - degradare; □- decolorare. UV: ● - degradare; ○-decolorare

Valorile apropiate ale constantelor aparente de viteză, indică că din punct de vedere cinetic nu apar diferențe semnificative între cele două procese (tabel 7.23).

Tabel 7.23. Constantele aparente de viteză pentru procesele de degradare/decolorare în domeniile de iradiere UV și VIS

| Domeniu de iradiere | $k_{app,225nm}, \text{min}^{-1}$ | $k_{app,388nm}, \text{min}^{-1}$ |
|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| UV | $9,5 \cdot 10^{-3}$ | $14,7 \cdot 10^{-3}$ |
| VIS | $8,0 \cdot 10^{-3}$ | $11,7 \cdot 10^{-3}$ |

Într-adevăr rezultatele obținute prezintă catalizatorul Z-TiO₂-Ag ca având o activitate catalitică în VIS, comparabilă cu cea din UV pentru degradare la concentrații mici ale RY 125, ceea ce recomandă utilizarea acestuia pentru aplicații practice în procesele care au loc în domeniul vizibil de iradiere.

7.3.8. Studiu comparativ privind eficiența catalizatorului Z-TiO₂-Ag în procesul de degradare a unui colorant azoic (RY 125) și a unui colorant cationic (MB)

Pentru a obține o imagine asupra eficienței catalizatorului și în raport cu un colorant cationic, a fost efectuat un set de experimente de fotocataliză prin iradiere în vizibil, în condiții similare celor aplicate pentru colorantul azoic RY 125. În tabelul 7.24 sunt prezentate comparativ datele experimentale cu privire la variația concentrației colorantului azoic RY 125 și a colorantului cationic MB în cursul procesului de oxidare fotocatalitică prin iradiere în vizibil.

7.3. – Studii privind degradarea colorantului azoic RY 125 pe catalizatorul Z-TiO₂-Ag 125

Tabel 7.24. Date experimentale privind procesul de fotocataliză heterogenă a RY 125 și MB pe Z-TiO₂-Ag: Condiții: [Z-TiO₂-Ag] = 1,0 g·L⁻¹; pH=6

| Timp [min] | VIS | | | | | | | |
|------------|--------------------------------|------|------------------------------------|-------|----------------------------|------|------------------------------------|-------|
| | RY 125 / 25 mg·L ⁻¹ | | | | MB / 25 mg·L ⁻¹ | | | |
| | Absorbantă [nm] | | Concentrație [mg·L ⁻¹] | | Absorbantă [nm] | | Concentrație [mg·L ⁻¹] | |
| | 225 | 388 | 225 | 388 | 291 | 663 | 291 | 663 |
| 0 | 0,88 | 0,26 | 26,07 | 24,73 | 0,67 | 1,2 | 24,21 | 24,54 |
| 30 A* | 0,82 | 0,23 | 24,53 | 22,45 | 0,09 | 0,15 | 3,50 | 2,89 |
| 10 FC** | 0,75 | 0,21 | 22,28 | 20,45 | 0,06 | 0,09 | 2,43 | 1,65 |
| 20 FC | 0,67 | 0,19 | 19,94 | 18,36 | 0,04 | 0,07 | 1,71 | 1,24 |
| 30 FC | 0,62 | 0,17 | 18,48 | 16,55 | 0,03 | 0,04 | 1,36 | 0,62 |
| 50 FC | 0,51 | 0,13 | 15,27 | 13,55 | 0,03 | 0,03 | 1,36 | 0,41 |
| 70FC | 0,42 | 0,11 | 12,64 | 11,09 | 0,02 | 0,02 | 1,00 | 0,21 |
| 90 FC | 0,37 | 0,08 | 11,18 | 8,36 | 0,01 | 0,02 | 0,64 | 0,21 |
| 120 FC | 0,32 | 0,05 | 9,72 | 5,64 | 0,01 | 0,01 | 0,64 | 0,00 |
| 150 FC | 0,3 | 0,03 | 9,14 | 3,82 | 0,01 | 0,01 | 0,64 | 0,00 |
| 180FC | 0,29 | 0,02 | 8,85 | 2,91 | 0,01 | 0,01 | 0,64 | 0,00 |

* proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

În figura 7.33 se prezintă evoluția eficienței de degradare și decolorare pentru cei doi coloranți, în aceleași condiții de lucru.

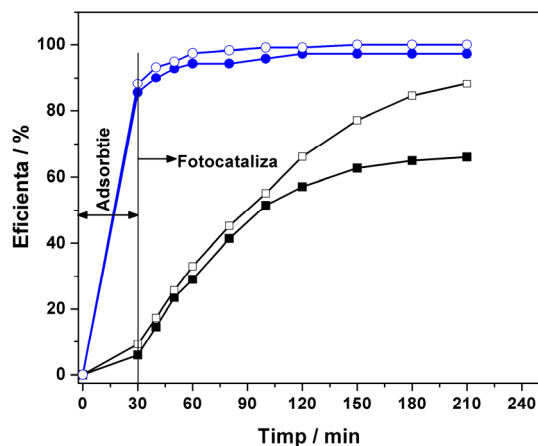


Figura 7.32. Evoluția eficienței de de ■- degradare RY 125; decolorare RY 125; ●-degradare MB; ○- decolorare MB. Condiții: [RY 125] = 25 mg·L⁻¹, [MB] = 25 mg·L⁻¹, [Z-TiO₂-Ag] = 1g·L⁻¹.

Figura 7.32 pune în evidență eficiențe diferite ale procesului de adsorbție, ce precede oxidarea fotocatalitică a celor doi coloranți. Astfel, pentru RY 125 a fost atins un grad redus de adsorbție (7 % la degradare; 11 % la decolorare). Comparativ cu evoluția procesului de adsorbție a colorantului RY 125, gradul de adsorbție atins în cazul colorantului MB a fost foarte mare (cca. 87 % pentru degradare-decolorare). În aceste condiții, contribuția fotocatalizei la eficiența globală de oxidare fotocatalitică a MB a fost nesemnificativă, și ca atare, utilizarea catalizatorului Z-TiO₂-Ag pentru oxidarea fotocatalitică a coloranților cationici nu se justifică, putând fi utilizat eventual ca material adsorbant.

7.4. Concluzii parțiale

1. Studiile preliminare de adsorbție a colorantului azoic Reactive Yellow 125 (RY 125) pe catalizatorii Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag au urmărit evaluarea gradului de adsorbție a colorantului la nivelul suprafeței catalitice, procesul de adsorbție având o importanță deosebită în mecanismul procesului de fotocataliză heterogenă.

2. Analiza potențialului Zeta a indicat faptul că nu este favorizată atracția electrostatică între colorant și suprafața celor doi catalizatori, și prin urmare a fost estimată atingerea unui grad de adsorbție redus.

❖ Tendința generală de scădere a potențialului zeta observată la suspensia de Z-TiO₂-N în soluția de RY 125 prin comparație cu potențialul zeta al suspensiei apoase de Z-TiO₂-N pe domeniul de pH studiat, a indicat un proces de încărcare cu sarcină electrică negativă sugerând posibilitatea adsorbției unor grupări cu sarcină electrică negativă (probabil grupări sulfonice ale RY 125). Deoarece cea mai mare scădere a potențialului zeta (15 mV) s-a înregistrat la pH=3, acesta a fost identificat ca pH optim de lucru pentru procesul fotocatalitic. Studiile ulterioare ce au vizat influența pH-ului asupra eficienței procesului de fotocataliză au confirmat extensia maximă a adsorbției colorantului la pH-ul 3.

❖ Evoluția potențialului zeta al suspensiei de Z-TiO₂-Ag în soluția de RY 125 prin comparație cu potențialul zeta al suspensiei apoase de Z-TiO₂-Ag, a evidențiat un grad de adsorbție limitat, aspect pus în evidență de valorile foarte apropiate ale potențialelor zeta pentru cele două tipuri de suspensii, la pH=3 și pH=6. La pH=9, potențialul zeta al suspensiei de Z-TiO₂-Ag în soluția de RY 125 a indicat chiar o pierdere de sarcină negativă, excluzând adsorbția grupărilor sulfonice ale colorantului. Ca atare, pentru studiile fotocatalitice ulterioare a fost identificat ca optim pH-ul 6, care se situează la limita inferioară a pH-ului efluenților textili și în plus, corespunde pH-ului natural al soluțiilor de RY 125. Studiile de adsorbție au confirmat gradul redus de adsorbție atins la pH 6, care va influența deopotrivă mecanismul procesului de oxidare fotocatalitică și eficiența acestuia.

3. Rezultatele cu privire la cinetica procesului de adsorbție a RY 125 pe Z-TiO₂-N, au indicat că procesul decurge după un model de pseudo-ordin doi. Cantitatea de colorant adsorbită la echilibru a crescut cu creșterea concentrației de echilibru, cu toate că forma concavă a izotermei experimentale nu a indicat o selectivitate a catalizatorului pentru colorantul prezent în soluție. Dintre modelele de echilibru luate în calcul, modelul Freundlich a descris cel mai bine echilibrul procesului de adsorbție, pe domeniul de concentrații luat în studiu. Natura fizică a procesului de adsorbție a fost pusă în evidență și de valorile unor parametri specifici: energia liberă ($E < 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculată după modelul Dubinin-Radushkevich, respectiv constanta Langmuir ($K_L = 2,2 \text{ M}^{-1}$), care nu pledează pentru forțe de interacțiune puternice între moleculele colorantului și suprafața catalizatorului.

4. În ceea ce privește cinetica adsorbției RY 125 pe Z-TiO₂-Ag, rezultatul obținut a indicat ca și în cazul adsorbției pe Z-TiO₂-N, că procesul urmează o cinetică de pseudo-ordin doi (modelul Ho și McKay). Capacitatea de adsorbție la echilibru calculată prin aplicarea modelului de pseudo-ordin doi a fost foarte apropiată de valoarea obținută pe cale experimentală.

5. Izoterma experimentală, de tip Sips, a indicat că pentru concentrația inițială de 100 mg·L⁻¹, capacitatea de adsorbție la echilibru a fost mai mică decât cea corespunzătoare concentrației de 75 mg·L⁻¹.

Scăderea capacității de adsorbție la echilibru pentru concentrații inițiale mai mari de $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a fost explicată prin realizarea unui grad de acoperire complet a centrilor activi ai catalizatorului, limită de la care procesul de adsorbție devine reversibil. Mai mult, a fost luat în calcul și faptul că la concentrații mari ale solutului, se poate manifesta procesul de desorbție, datorat forțelor solut-solut.

6. Pentru modelarea datelor de echilibru ale procesului de adsorbție a RY 125 pe Z-TiO₂-Ag au fost utilizate patru modele: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich și Harkin-Jura. Rezultatele obținute au indicat că modelul Freundlich descrie cel mai bine echilibrul procesului. Coeficienții de corelare R^2 au scăzut în ordinea: Freundlich > Dubinin-Radushkevich > Harkin-Jura > Langmuir.

7. Spectrele înregistrate după diferiți timpi de iradiere au indicat o scădere accentuată a intensității peak-ului de la 388 nm, sugerând că procesul de decolorare a soluției datorat ruperii grupării azo are loc cu viteză mare. Scăderea semnificativă a intensității picului de la 225 nm, a fost asociată cu deschiderea nucleelor aromatice (proces de degradare). Ambele picuri s-au aplatizat după un timp de cca. 180 min iradiere, intensitatea absorbției remanente fiind atribuită intermediarilor organici formați în procesul degradării fotocatalitice. Un alt aspect care a fost precizat este acela că decolorarea soluției și ruperea nucleelor aromatice nu pot fi asociate cu o mineralizare completă a colorantului. Din acest motiv, monitorizarea parametrului carbon organic total (TOC) a fost necesară pentru evaluarea gradului de mineralizare.

8. În ceea ce privește influența pH-ului asupra fotodegradării RY 125 pe Z-TiO₂-N, eficiența maximă a procesului a fost atinsă la pH 3, identificat ca optim și din studiile de potențial zeta. Deoarece la pH acid, golurile fotogenerate constituie speciile oxidative majore, s-a considerat că reacția fotocatalitică a avut loc la nivelul suprafeței catalizatorului, pe seama golurilor fotogenerate, dar în mică măsură, având în vedere extensia redusă a adsorbției. Procesul de oxidare fotocatalitică a avut loc probabil în măsură mai mare în volumul soluției aflat în proximitatea suprafeței catalitice prin atacul electrolit al radicalilor HO• (rezultați prin oxidarea ionilor OH- pe seama golurilor fotogenerate) asupra legăturilor azo, respectiv pe seama radicalilor HO₂•.

9. Având în vedere că analiza potențialului zeta a indicat o extensie extrem de limitată a adsorbției, pentru mecanismul oxidării RY 125 pe Z-TiO₂-Ag s-a avansat teoria conform căreia oxidarea fotocatalitică a avut loc în volumul soluției, prin acțiunea radicalilor HO• prezenți în mediul de reacție, ca rezultat al oxidării ionilor OH- pe seama golurilor fotogenerate.

10. Cercetările privind evoluția TOC-ului la aplicarea fotocatalizei heterogene pe Z-TiO₂-N au indicat că cea mai ridicată eficiență a mineralizării (76,29%) s-a obținut pentru concentrația de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, la pH-3. În aceste condiții, s-a apreciat că s-a atins și o mineralizare efectivă, întrucât raportul $\eta_{\text{TOC}}/\eta_{225\text{nm}}$ a fost apropiat de 1.

11. Performanța catalizatorului Z-TiO₂-Ag vizând eficiența mineralizării a fost mai slabă comparativ cu a catalizatorului Z-TiO₂-N. Cu toate că eficiența degradării pentru concentrația de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH-6) a fost ridicată (81,74%), se apreciază că nu s-a atins și o mineralizare efectivă, raportul $\eta_{\text{TOC}}/\eta_{225\text{nm}}$ având o valoare situată mult sub 1 (0,52).

12. Viteza oxidării fotocatalitice a diferiților coloranți pe catalizatorii iradiați a fost determinată utilizând modelul cinetic Langmuir-Hinshelwood. Determinarea constantelor aparente de viteză pentru procesele de decolorare, decilizare a nucleelor aromatice și mineralizare la folosirea catalizatorului Z-TiO₂-N a indicat următoarea ordine de variație a constantelor aparente de viteză: $k_{\text{app},388 \text{ nm}} > k_{\text{app},225}$

$n_m > k_{app,TOC}$. Aceeași ordine de variație a constantelor aparente de viteză a fost constatată și la aplicarea catalizatorului Z-TiO₂-Ag.

13. Întrucât fotonii radiației ultraviolet au acțiune limitată în lumina solară, a fost utilizată iradierea în vizibil cu scopul de a evalua eficacitatea catalizatorilor Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag în procesul degradării colorantului azoic RY 125. Deși sub aspectul eficiențelor de degradare/decolorare obținute la aplicarea catalizatorului Z-TiO₂-N rezultatele au fost comparabile, viteza de degradare/decolorare (exprimată prin constantele aparente de viteză) a fost mai mare când procesul a avut loc prin iradiere în domeniul UV. Rezultatele obținute au confirmat totuși faptul că materialul catalitic Z-TiO₂-N prezintă activitate fotocatalitică pentru aplicare în degradarea fotocatalitică a soluțiilor cu concentrație redusă de RY 125, sub iradiere solară.

14. Cercetările cu privire la comportarea fotocatalizatorului Z-TiO₂-Ag în procesul de degradare fotocatalitică a a RY 125 prin iradiere în VIS au indicat activitate fotocatalitică inferioară celei manifestate prin iradiere în UV, în aceleași condiții de lucru, îndeosebi sub aspectul eficienței de degradare. Valorile constantelor aparente de viteză au indicat viteze comparabile cu cele obținute prin iradiere în UV.

15. Din comportarea celor doi catalizatori prin iradiere în VIS se poate concluziona că aplicarea Z-TiO₂-N contribuie la eficiențe de degradare/decolorare superioare (și foarte apropiate de cele atinse prin iradiere în UV) celor obținute la aplicarea Z-TiO₂-Ag. Comportarea celor doi catalizatori la iradiere în VIS a fost similară din punctul de vedere al vitezelor de reacție.

16. Toate aspectele menționate indică o activitate catalitică superioară a catalizatorului Z-TiO₂-N comparativ cu cea a catalizatorului Z-TiO₂-Ag. Considerăm că din punct de vedere practic se justifică utilizarea catalizatorului Z-TiO₂-N într-un proces de fotocataliză heterogenă, aplicat ca treaptă de tratare terțiară, după treapta de epurare biologică, pentru efluenții textili cu concentrații de coloranți mici, atât sub iradiere UV cât și sub iradiere VIS.

17. Studiul comparativ privind aplicarea fotocatalizatorului Z-TiO₂-Ag în procesul de oxidare fotocatalitică a unui colorant azoic (RY 125) și a unui colorant cationic (MB) a evidențiat faptul că utilizarea fotocatalizatorului Z-TiO₂-Ag pentru oxidarea fotocatalitică a coloranților cationici nu se justifică, datorită gradului ridicat al adsorbției (87 %) și contribuției reduse a fotocatalizei, dar ar putea fi luat în considerare ca și potențial material adsorbant.

7.5. Bibliografie

- [7.1] K Lazaridis, T.A. Pandi, K.A Matis, *Ind Eng Chem Res* 43 (2004) 2209.
- [7.2] Y.S. Ho, G. McKay, *Proc. Saf. Env.* 76 (1998) 183.
- [7.3] I. Siminiceanu, N. Marchitan, Gh. Duca, A. Mereuță, *Rev. Chim.*, 61(7) (2010) 623.
- [7.4] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, Q. Zhang, *J. Zhejiang Univ. Sci. A.* 10 (2009) 716.
- [7.5] X. Yuan, X. Li, E. Zhu, J. Hu, W. Sheng, S. Cao, *Carbohydr. Polym.* 74 (2008) 468.
- [7.6] K.V. Kumar, S. Sivanesan, *J. Haz. Mat.* 123 (2005) 198.
- [7.7] S.J. Allen, G. McKay, J.F. Porter, *J Coll. Interf. Sci.* 280 (2004) 322.
- [7.8] A. Özcan, E.M. Öncü, S. Özcan, *Coll. Surf.* 277 (2006) 90.
- [7.9] N.A. Oladoja, I.A. Ololade, J.A. Idiaghe, E.E. Egbon, *Cent. Eur. J. Chem.* 7 (2009) 760.
- [7.10] R. Sivaraj, R. Venckatesh, G.G. Sangeetha, *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 2 (2010) 2418.
- [7.11] E.C. Ilioiu, **L.A. Colar**, L. Cocheci, C. Ratiu, F. Manea, R. Pode, *EEMJ* 10(11) (2011) 1743.
- [7.12] M. Akgul, A. Karabakan, O. Acar, Y. Yürüm, *Micropor Mesopor Mat* 94 (2006) 1.
- [7.13] L. Lv, J. He, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Water Res.* 40 (2006) 735.
- [7.14] Y. Ho, *Water Res.* 40 (2006) 119.
- [7.15] Y. Ho, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 681.
- [7.16] S. Papic, D. Vujevic, N. Koprivanac, D. Sinko, *J. Haz. Mat.* 164 (2009) 1137.
- [7.17] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, L. Laanab, Y.A. Ichou, *Desalination* 235 (2009) 264.
- [7.18] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, *Chemosph.* 58 (2005) 1049.
- [7.19] V. Gomez, M.S. Larrechi, M.P. Callao, *Chemosphere* 69 (2007) 1151.
- [7.20] K. Rajeshwar, M.E. Osugi, W. Chanmanee, C.R. Chenthamarakshan, M.V.B. Zanoni, P. Kajitvichyanukul, R. Krishanan-Ayer, *J. Photoch. Photobiol. C.* 9 (2008), 171.
- [7.21] **L.A. Colar**, L. Cocheci, E. Ilioiu, F. Manea, C. Orha, R. Pode, *E.E.M.J.*, vol 11. nr. 8 1822.
- [7.22] B. Armagan, O. Ozdemir, M. Turan, M.S. Celik, *J. Chem. Technol. Biot.*, 78 (2003) 725.
- [7.23] D.L. Liao, G.S Wu, B.Q. Liao, *Colloid Surface A.* 348 (2009) 270.
- [7.24] M. Afzal Kamboh, Bakhsh I. Solangi, S.T.H. Sherazi, S. Memon, *J. Haz. Mat.* 172 (2009) 234.
- [7.25] M. Gubernak, W. Zapala, K. Kaczmarek, *Acta Chromatogr.* 13 (2003) 38.
- [7.26] J.H. Yun, *Korean J. Chem. Eng.* 17 (2000) 613.
- [7.27] C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 47 (1974) 766.
- [7.28] E.C. Ilioiu, R. Pode, F. Manea, **L.A. Colar**, A. Jakab, C. Orha, C. Rațiu, C. Lazău, P. Sfârloagă, *J. Taiwan Inst. Chem. Engrs.* (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.0066>).
- [7.29] K. Sahel, N. Perol, H. Chermette, C. Bordes, Z. Derriche, C. Guillard, *Appl. Catal. B-Environ.* 77 (2007) (100).

- [7.30] B. Wawrzyniak, A.W. Morawski, Appl. Catal. B-Environ. 62(1-2) (2006) 150.
- [7.31] M. Muruganandham, N. Shobana, M. Swaminathan J., Mol. Catal. A - Chem. 246(1-2) (2006) 154.
- [7.32] K. Soutsas, V. Karayannis, I. Poulios, A. Riga, K. Ntampeglitis, X. Spiliotis, G. Papapolymerou, Desalination 250 (2010) 345.
- [7.33] N. Sabona, K. Selvam, M. Swaminathan, Sep. Purif. Technol. 62(3), (2008) 648.
- [7.34] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, Appl. Catal. B-Environ. 49 (2004) 1.
- [7.35] A.K. Gupta, A. Pal, C. Sahoo, Dyes and Pigm., 69(3) (2006) 224.
- [7.36] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Prog. Solid State Ch. 32 (2004) 33.
- [7.37] K. Rajeshwar, M.E., Osugi, W., Chanmanee, C. R. Chenthamarakshan, M.V.B. Zaroni, P. Kajitvichyanukul, R. Krishnan-Ayer J. Photoch. Photobio. C. 9 (2008) 171.
- [7.38] **L.A. Colar**, E.C. Ilinoiu, F. Manea, R. Pode, C. Lazau, EEMJ, Green Future (1), 11 (1) (2012) 61.
- [7.39] S. Chakrabarti, B.K. Dutta, J. Hazard. Mater. B112 (2004) 269.
- [7.40] W. Baran, E. Adamek, A. Makowski, Chem. Eng. J. 145 (2008) 242.
- [7.41] R.B.M. Bergamini, E.B. Azevedo, L.R. Raddi de Araújo, Chem. Eng. J. 149 (2009) 215.

CAPITOLUL 8. APLICAREA PROCESULUI DE FOTOCATALIZĂ HETEROGENĂ PENTRU OXIDAREA COLORANTULUI METHYLENE BLUE

8.1. Aplicarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu Cu în procesul de oxidare fotocatalitică a colorantului Methylene Blue (MB)

8.1.1. Profilul spectrului UV-VIS caracteristic colorantului MB

În spectrul colorantului MB (figura 8.1) se disting trei peak-uri ale absorbantței, caracteristice colorantului. Peak-urile de la 246 nm și 291 nm sunt atribuite nucleelor benzenice iar cel de la 663 nm legăturilor heteropoliaromatice [8.1].

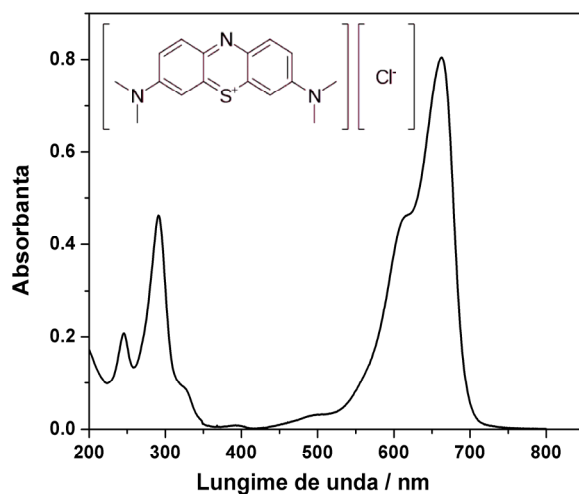


Figura 8.1. Profilul spectrului UV-VIS caracteristic colorantului MB; Interior: Structura moleculară a colorantului cationic MB.

8.1.2. Doparea cu Cu^{2+} a zeolitului natural în vederea potențării activității fotocatalitice a acestuia

8.1.2.1. Evaluarea comparativă a eficienței de decolorare/degradare a colorantului cationic MB în diferite sisteme de oxidare

Efectul dopării cu Cu^{2+} a zeolitului natural asupra eficienței oxidării fotocatalitice a MB a fost pus în evidență prin studii comparative de fotoliză, fotocataliză pe Z-Na și fotocataliză pe Z-Cu (figura 8.2 a,b).

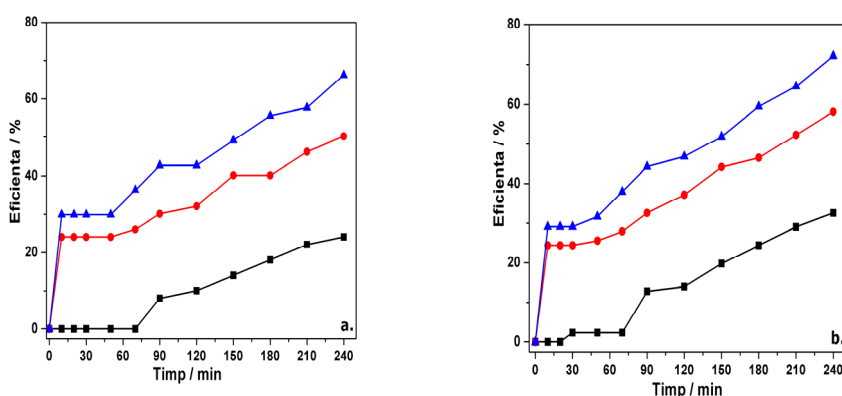


Figura 8.2. Evoluția în timp a eficienței de (a) - decolorare; (b) - degradare a MB: ■ - fotoliză; ● - fotocataliză pe Z-Na; ▲ - fotocataliză pe Z-Cu. Condiții: $[\text{MB}] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Z-Cu}] = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 9$. Observație: Rezultatele privind eficiența se referă strict la procesul fotocatalitic.

Se constată că în condițiile de lucru date, la un timp de iradiere de 240 min., prin procesul de fotoliză se obțin eficiențe scăzute atât ale procesului de decolorare, (26,1 %) cât și ale procesului de degradare (22,1 %). Se observă de asemenea că fotoactivarea soluției de MB se realizează lent, necesitând un timp de cca. 90 min.

În procesul de fotocataliză pe Z-Na, după atingerea echilibrului de adsorbție, eficiențele obținute după numai 10 min iradiere, exprimate atât în termeni de degradare cât și de decolorare au fost similare (cca. 24%) și au crescut lent, atingând după 240 min iradiere valori de 58,1 % (eficiență de decolorare), respectiv 50,2 % (eficiență de degradare).

Rezultatele obținute prin aplicarea fotocatalizei pe Z-Cu au indicat de asemenea eficiențe similare de decolorare/degradare după 10 min iradiere (cca. 29 %), cu o creștere progresivă până la 72,15 % la decolorare și 66,24 % la degradare, la un timp de iradiere de 240 min [8.2].

Întrucât prin fotocataliza pe Z-Cu s-au obținut pentru același timp de iradiere eficiențe de degradare și de decolorare superioare celor obținute prin fotocataliză pe Z-Na, considerăm că doparea zeolitului cu ioni Cu^{2+} în vederea potențării activității fotocatalitice se justifică.

Aspectele care au fost prezentate au fost puse în evidență și de profilul spectrelor MB înregistrate pentru fiecare proces în parte, corespunzător unui timp de iradiere de 240 minute (fig. 8.3)

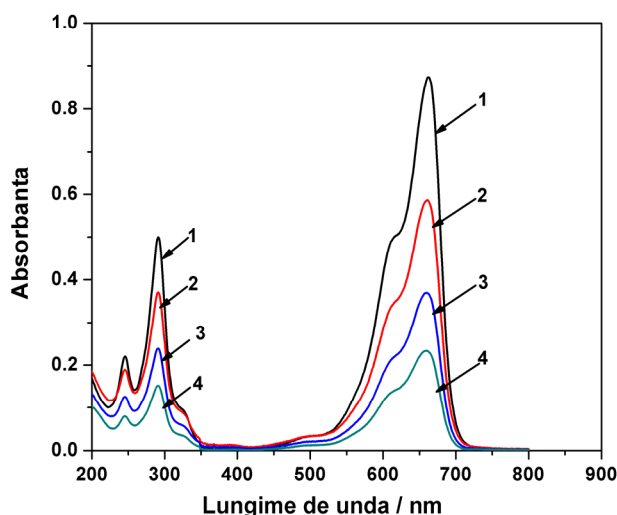


Figura 8.3. Profilul spectrelor UV-VIS ale MB după un timp iradiere de 240 min: 1 - soluția inițială de MB; 2 - fotoliză; 3 - fotocataliză pe Z-Na; 4 - fotocataliză pe Z-Cu. Condiții: : [MB] = 50 mg·L⁻¹; [Z-Cu] = 1 g·L⁻¹; pH 9.

Alura spectrelor înregistrate pentru procesele de fotoliză, fotocataliză pe Z-Na și fotocataliză pe Z-Cu este similară cu a spectrului soluției inițiale, cu mențiunea că intensitatea peak-urilor corespunzătoare lungimilor de undă 246 nm, 291 nm și 663 nm scade în ordinea: fotoliză > fotocataliză pe Z-Na > fotocataliză pe Z-Cu [8.3, 8.4].

8.1.2.2. Evaluarea constantelor aparente de viteză pentru diferitele sisteme de oxidare ale colorantului MB

Așa cum s-a precizat în Capitolul 7 (paragraf 7.2.3), viteza oxidării fotolitice și fotocatalitice a diferiților coloranți pe catalizatori iradiați poate fi determinată utilizând modelul cinetic Langmuir-Hinshelwood. Pentru concentrații inițiale mici ale colorantului (soluții milimolare), modelul cinetic Langmuir-Hinshelwood poate fi simplificat la un model de pseudo-ordin întâi.

Acest model a fost aplicat pentru determinarea constantelor aparente de viteză, iar rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 8.1, fiind indicați și coeficienții de corelare R².

Tabel 8.1 Constante aparente de viteză și coeficienți de corelare
 Condiții: : [MB] = 50 mg·L⁻¹; [Z-Cu] = 1 g·L⁻¹; pH= 9

| Tip proces | Constante aparente de viteză | | Coeficient de corelare, R ² | |
|----------------------|---|---|--|--------|
| | k _{app,291nm} /min ⁻¹ | k _{app,663nm} /min ⁻¹ | 291 nm | 663 nm |
| Fotoliză | 1,4·10 ⁻³ | 1,8·10 ⁻³ | 0,9510 | 0,9680 |
| Fotocataliză pe Z-Na | 1,8·10 ⁻³ | 2,5·10 ⁻³ | 0,9301 | 0,9559 |
| Fotocataliză pe Z-Cu | 3,4·10 ⁻³ | 4,0·10 ⁻³ | 0,9395 | 0,9724 |

Concluzia rezultată din datele cu privire la eficiențele de degradare/decolorare a MB potrivit căreia doparea cu ioni Cu²⁺ a zeolitului natural în vederea îmbunătățirii activității fotocatalitice se justifică, a fost confirmată și din datele cinetice, respectiv de valorile constantelor aparente de viteză (tabel 8.1.). Într-adevăr, constantele aparente de viteză obținute pentru procesul de fotocataliză pe Z-Cu au fost de cca. 2 ori mai mari la degradare și de circa 1,6 ori mai mari la decolorare comparativ cu cele obținute pentru fotocataliza pe Z-Na, indicând că doparea zeolitului cu ioni Cu²⁺ se justifică și din punct de vedere cinetic [8.2].

8.1.3. Motivația aplicării catalizatorului Z-Cu pentru procesul de oxidare fotocatalitică a MB în domeniul de iradiere UV

Rezultatele studiilor preliminare de oxidare fotocatalitică efectuate pe catalizatorii Z-Cu și Z-Cu_{red} în aceleași condiții de concentrație a soluției de MB, pH și doză de catalizator, exprimate în eficiențe de degradare ($\eta_{291\text{ nm}}$) / decolorare ($\eta_{663\text{ nm}}$) sunt prezentate în figura 8.4 a,b.

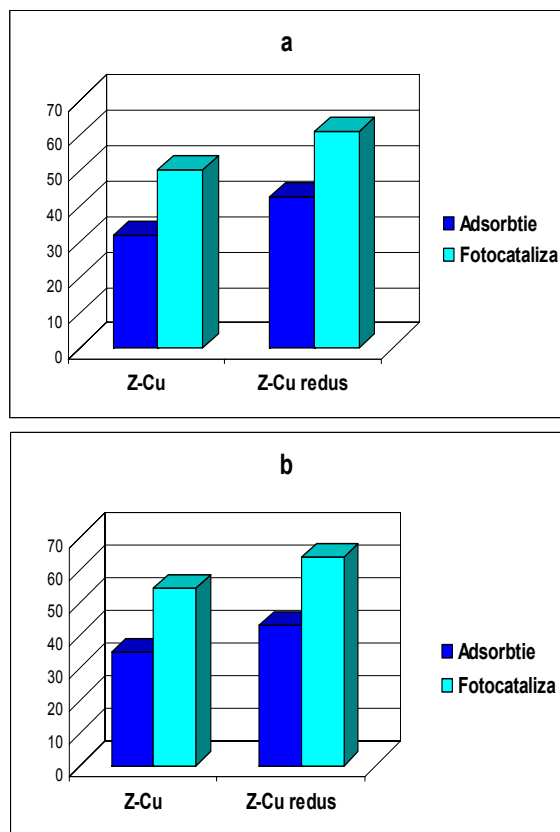


Figura 8.4. Eficiențe de (a) degradare / (b) decolorare MB sub UV la un timp de iradiere de 180 min. Condiții: [MB]=50 mg·L⁻¹; [Z-Cu; Z-Cu_{red}]=1 g·L⁻¹; pH=5,6

Parametrul care a stat la baza alegerii catalizatorului Z-Cu pentru studiile de oxidare fotocatalitică a MB în domeniul UV, a fost contribuția fotocatalizei în procesul global de oxidare. Aceasta a fost calculată ca diferență între eficiența globală a procesului (care ia în calcul atât adsorbția preliminară cât și oxidarea fotocatalitică) atinsă după un anumit timp iradiere (240 min în acest caz) și eficiența adsorbției. Conform datelor prezentate în figura 8.4., contribuția fotocatalizei în procesul de degradare a MB a fost practic aceeași pentru cei doi catalizatori (cca. 18,5 %). Contribuția celor doi catalizatori în procesul de decolorare fotocatalitică a MB a fost de asemenea apropiată, și anume 19,5% la aplicarea catalizatorului Z-Cu și respectiv 20,8 % în cazul catalizatorului Z-Cu_{red}.

Cu toate că eficiența globală de oxidare fotocatalitică obținută la folosirea catalizatorului Z-Cu_{red} a fost ceva mai mare comparativ cu cea obținută la utilizarea catalizatorului Z-Cu, considerăm că diferențele apărute nu justifică costurile și manopera suplimentare pe care le implică obținerea formei Z-Cu_{red}, și ca atare opțiunea pentru utilizarea acestuia în studiile de oxidare fotocatalitică a MB în domeniul de iradiere UV.

În plus, trebuie să se țină cont de caracterizarea morfologico-structurală a acestui catalizator, care a arătat că în condițiile experimentale de sinteză nu s-a obținut Cu metalic, fiind identificat doar ionul Cu (I).

Toate aceste aspecte au pledat pentru aplicarea catalizatorului Z-Cu în studiile de oxidare fotocatalitică a MB, sub iradiere UV.

8.1.3.1. Influența pH-ului asupra degradării/decolorării colorantului MB

Influența pH-ului asupra procesului de fotocataliză heterogenă este legată în mare măsură de evoluția potențialului zeta în funcție de pH (tabelul 8.2).

Tabel 8.2 Evoluția potențialului electrocinetic pentru sistemele prezentate, la trei valori ale pH-ului

| Sistem | ζ /mV | | |
|---|-------------|--------|--------|
| | pH 3 | pH 6 | pH 9 |
| Suspensie Z-Cu în apă / 1 g·L ⁻¹ | -61,00 | -63,77 | -69,75 |
| Suspensie Z-Cu (1 g·L ⁻¹) în MB (50mg·L ⁻¹) | +40,11 | +29,75 | +27,54 |

Evoluția potențialului Zeta (tabel 8.2.) pentru suspensia apoasă de catalizator indică încărcarea suprafeței catalitice cu sarcina electrică negativă suplimentară, odată cu creșterea pH-ului de la 3 la 9. Acest aspect nu este surprinzător, având în vedere pe de o parte faptul că suprafața zeolitului prezintă încărcare electrică negativă, și pe de altă parte concentrația ridicată în ioni HO⁻ din mediul alcalin.

Cât privește valorile potențialului Zeta înregistrate pentru suspensia de catalizator în soluția de MB la cele trei valori ale pH-ului, acestea sunt pozitive la toate cele trei valori ale pH-ului și indică pierdere de sarcină electrică negativă. Pierderea de sarcină negativă a fost însă mult superioară celei care ar fi corespuns neutralizării de sarcină indicând că mecanismul adsorbției soluției de colorant la nivelul suprafeței catalitice implică pe lângă forțele de natură electrostatică și alte tipuri de forțe.

Rezultatele experimentale obținute în studiul influenței pH-ului asupra procesului de oxidare fotocatalitică a colorantului MB pe catalizatorul Z-Cu sunt redată în tabelul 8.3.

8.1. - Aplicarea catalizatorului dopat cu Cu pentru oxidarea fotocatalitică a MB 137

Tabel 8.3 Date experimentale privind procesul de fotocataliză heterogenă a MB pe Z-Cu; Condiții: [MB]=50 mg·L⁻¹; [Z-Cu]=1 g·L⁻¹

| Timp/ min | pH=3,1 | | | | pH=5,6 | | | | pH=9,0 | | | |
|-----------|----------------|------|--------------------------|-------|----------------|------|--------------------------|-------|----------------|------|--------------------------|-------|
| | Absorbantă /nm | | [MB]/ mg·L ⁻¹ | | Absorbantă /nm | | [MB]/ mg·L ⁻¹ | | Absorbantă /nm | | [MB]/ mg·L ⁻¹ | |
| | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 |
| 0 | 0,56 | 0,97 | 50,71 | 49,48 | 0,53 | 0,93 | 48,04 | 47,72 | 0,46 | 0,80 | 41,79 | 40,72 |
| 10 A* | 0,40 | 0,70 | 36,43 | 35,57 | 0,36 | 0,61 | 32,86 | 30,93 | 0,35 | 0,60 | 31,96 | 30,41 |
| 10 FC** | 0,40 | 0,70 | 36,43 | 35,57 | 0,36 | 0,61 | 32,86 | 30,93 | 0,32 | 0,57 | 29,29 | 28,87 |
| 20 FC | 0,40 | 0,70 | 36,43 | 35,57 | 0,36 | 0,61 | 32,86 | 30,93 | 0,32 | 0,57 | 29,29 | 28,87 |
| 30 FC | 0,40 | 0,70 | 36,43 | 35,57 | 0,36 | 0,61 | 32,86 | 30,93 | 0,32 | 0,57 | 29,29 | 28,87 |
| 50 FC | 0,40 | 0,69 | 36,43 | 35,05 | 0,36 | 0,61 | 32,86 | 30,93 | 0,32 | 0,55 | 29,29 | 27,84 |
| 70 FC | 0,39 | 0,68 | 35,54 | 34,54 | 0,36 | 0,60 | 32,86 | 30,41 | 0,29 | 0,50 | 26,61 | 25,26 |
| 90 FC | 0,39 | 0,68 | 35,54 | 34,54 | 0,33 | 0,55 | 30,18 | 27,84 | 0,26 | 0,45 | 23,93 | 22,68 |
| 120 FC | 0,39 | 0,66 | 35,54 | 33,51 | 0,32 | 0,51 | 29,29 | 25,77 | 0,26 | 0,43 | 23,93 | 21,65 |
| 150 FC | 0,37 | 0,62 | 33,75 | 31,44 | 0,28 | 0,46 | 25,71 | 23,20 | 0,23 | 0,39 | 21,25 | 19,59 |
| 180 FC | 0,36 | 0,60 | 32,86 | 30,41 | 0,26 | 0,43 | 23,93 | 21,65 | 0,20 | 0,33 | 18,57 | 16,49 |
| 210 FC | 0,35 | 0,57 | 31,96 | 28,87 | 0,25 | 0,38 | 23,04 | 19,07 | 0,19 | 0,29 | 17,68 | 14,43 |
| 240 FC | 0,34 | 0,55 | 31,07 | 27,84 | 0,22 | 0,34 | 20,36 | 17,01 | 0,15 | 0,23 | 14,11 | 11,34 |

* proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

În figura 8.5 (a,b) se prezintă evoluția în timp a eficiențelor de degradare/decolorare a MB pentru cele trei valori ale pH-ului luate în studiu.

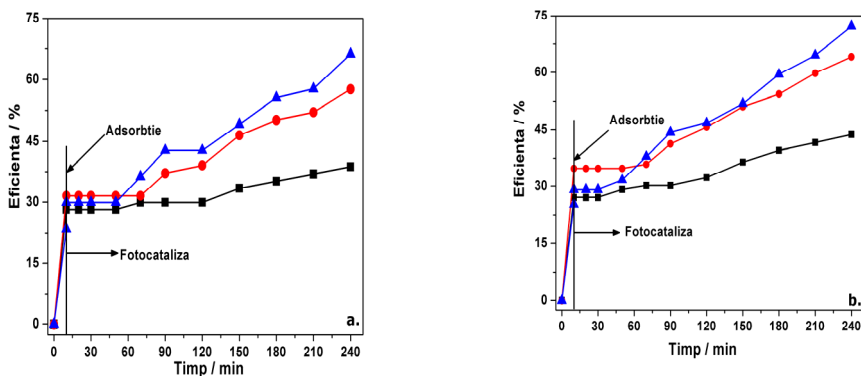
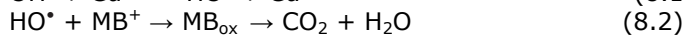


Figura 8.5. Evoluția în timp a eficienței de (a) degradare și de (b) decolorare corespunzătoare unui timp de iradiere de 240 min: ■ - pH 3 ; ● - pH 5,6; ▲ - pH 9. Condiții: [MB]=50 mg·L⁻¹; [Z-Cu]=1 g·L⁻¹

În condițiile de lucru precizate, valoarea maximă a eficienței procesului de fotocataliză s-a obținut la pH=9, indicând-ul ca pH optim de lucru. Într-adevăr pentru pH=9, eficiența procesului de degradare a fost de 66,24 %, iar a procesului de decolorare de 77,15 %. Rezultatul poate fi explicat prin faptul că în domeniul alcalin de pH, există premise pentru formarea radicalilor HO· în concentrație mare, prin oxidarea anionilor HO⁻ pe seama golurilor fotogenerate. La valorile eficiențelor atinse contribuie și prezența ionilor Cu²⁺ în rețea. Conform datelor de literatură [8.1], ionii Cu²⁺ pot preveni recombinația golurilor fotogenerate și a electronilor sau pot prelungi timpul de separare a sarcinilor, cationul Cu²⁺ acționând ca acceptor de electroni.

Într-adevăr, în acord cu datele de literatură [8.1] se poate presupune că grupările hidroxilice de la suprafața catalizatorului acționează ca donori de electroni pentru ionii Cu²⁺, formând radicalii HO· care atacă moleculele MB, conform reacțiilor (8.1) și (8.2):



O particularitate a evoluției în timp a eficienței de degradare/decolorare (figura 8.5 a,b) o constituie menținerea acestuia la nivelul atins în procesul de adsorbție în intervalul de timp de iradiere de cca. 50 minute, după adsorbție. Acest interval de timp (asimilabil cu o perioadă de inducție), este necesar fotoactivării suspensiei de Z-Cu și poate avea cauze diferite, cu efect sinergic:

❖ La doparea zeolitului cu Cu^{2+} , ionii de Cu^{2+} se localizează atât la nivelul suprafeței zeolitice cât și în canalele rețelei zeolitice; ca atare, absorbția fotonilor în interiorul rețelei este mult mai dificilă decât la suprafața acesteia, ceea ce poate explica aspectul particular al fotocatalizei pe Z-Cu.

❖ Culoarea intensă a soluției de MB poate îngreuna penetrarea radiației UV prin volumul soluției, la nivelul centrilor activi ai suprafeței catalitice, unde are loc fotoexcitarea, cu generarea perechilor electron-gol. Această cauză este confirmată de altfel de studiul fotolizei soluției de MB, realizată în condiții similare fotocatalizei (tabel 8.4.).

Tabel 8.4 Date experimentale privind variația concentrației MB în procesul de fotoliză. Condiții: $[\text{MB}] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

| Timp/ min | pH=3,1 | | | | pH=5,6 | | | | pH=9,0 | | | |
|-----------|--------------------------|-------|---------------|------|--------------------------|-------|---------------|-------|--------------------------|-------|---------------|-------|
| | [MB]/ mg·L ⁻¹ | | Eficiență / % | | [MB]/ mg·L ⁻¹ | | Eficiență / % | | [MB]/ mg·L ⁻¹ | | Eficiență / % | |
| | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 |
| 0 | 49,82 | 48,45 | 0,00 | 0,00 | 42,68 | 42,27 | 0,00 | 0,00 | 45,36 | 44,33 | 0,00 | 0,00 |
| 10 | 49,82 | 48,45 | 0,00 | 0,00 | 42,68 | 42,27 | 0,00 | 0,00 | 45,36 | 44,33 | 0,00 | 0,00 |
| 20 | 49,82 | 48,45 | 0,00 | 0,00 | 42,68 | 42,27 | 0,00 | 0,00 | 45,36 | 44,33 | 0,00 | 0,00 |
| 30 | 49,82 | 48,45 | 0,00 | 0,00 | 42,68 | 42,27 | 0,00 | 0,00 | 45,36 | 44,33 | 0,00 | 0,00 |
| 50 | 49,82 | 48,45 | 0,00 | 0,00 | 42,68 | 42,27 | 0,00 | 0,00 | 45,36 | 44,33 | 0,00 | 0,00 |
| 70 | 49,82 | 48,45 | 0,00 | 0,00 | 42,68 | 42,27 | 0,00 | 0,00 | 45,36 | 44,33 | 0,00 | 0,00 |
| 90 | 49,82 | 48,45 | 0,00 | 0,00 | 42,68 | 42,27 | 0,00 | 0,00 | 45,36 | 43,30 | 0,00 | 2,33 |
| 120 | 49,82 | 47,94 | 0,00 | 1,06 | 42,68 | 40,97 | 0,00 | 3,06 | 41,73 | 38,66 | 8,02 | 12,79 |
| 150 | 48,93 | 46,39 | 1,79 | 4,25 | 40,00 | 38,66 | 6,28 | 8,54 | 40,82 | 35,56 | 10,03 | 19,77 |
| 180 | 48,93 | 45,36 | 1,79 | 6,38 | 36,43 | 35,64 | 14,65 | 15,67 | 38,98 | 35,56 | 14,05 | 19,77 |
| 210 | 48,04 | 44,85 | 3,58 | 7,44 | 36,43 | 35,05 | 14,65 | 17,08 | 37,16 | 33,50 | 18,06 | 24,42 |
| 240 | 47,52 | 44,55 | 4,60 | 8,04 | 35,53 | 32,99 | 16,74 | 21,95 | 35,34 | 32,77 | 22,08 | 26,07 |

Într-adevăr datele cu privire la procesul de fotoliză arată că fotoexcitarea moleculelor de MB se produce după un interval lung de iradiere, de 120 minute. La timp de reacție mai mare de 120 min, procesul de fotoliză decurge lent, obținându-se eficiențe de max. 22 % (degradare) și max. 26 % (decolorare) după 240 min iradiere, la pH 9. Prin urmare, din datele privind eficiența fotocatalizei coroborate cu cele privind eficiența fotolizei, se poate afirma că după intervalul de iradiere de cca.50 min, predomină procesul de fotocataliză, cu oxidarea moleculelor de MB adsorbite pe suprafața catalizatorului sau în proximitatea acestuia pe seama radicalilor OH^\bullet prezenți în mediul alcalin. Spre finalul procesului, la eficiența globală a procesului de oxidare fotocatalitică contribuie și procesul de fotoliză.

Datele privind contribuția procesului de fotoliză și a celui de fotocataliză (calculat ca diferență între eficiența globală de oxidare și eficiența procesului de adsorbție) la eficiența globală a procesului, sunt prezentate în tabelul 8.5.

Tabel 8.5 Contribuția proceselor de adsorbție (A), fotocataliză (FC) și fotoliză (F) la eficiența procesului global de oxidare a MB pe Z-Cu. Condiții: [MB]=50 mg·L⁻¹; [Z-Cu]=1 g·L⁻¹

| Timp/min | pH=3,1 | | pH=5,6 | | pH=9 | |
|----------|---|--------|--------|--------|--------------|--------------|
| | 291 nm | 663 nm | 291 nm | 663 nm | 291nm | 663 nm |
| | Eficiența adsorbției [%] | | | | | |
| 10 (A) | 28,16 | 28,12 | 31,60 | 34,78 | 23,51 | 25,31 |
| | Contribuția fotolizei [%] | | | | | |
| 240 (F) | 4,06 | 8,04 | 16,74 | 21,95 | 22,08 | 26,07 |
| | Contribuția fotocatalizei [%] | | | | | |
| 240 (FC) | 6,51 | 7,58 | 9,28 | 7,40 | 20,65 | 20,77 |
| | Eficiență globală de oxidare fotocatalitică [%] | | | | | |
| 250 | 38,73 | 43,74 | 57,62 | 64,13 | 66,24 | 72,15 |

Chiar dacă eficiențele proceselor de fotoliză și fotocataliză sunt similare după 240 min timp de reacție, totuși procesul de fotocataliză este mai rapid în comparație cu fotoliza, justificându-se astfel optimizarea procesului de fotocataliză utilizând catalizatorul Z-Cu.

8.1.3.2. Influența concentrației inițiale asupra oxidării fotocatalitice a colorantului MB

Concentrația inițială a colorantului influențează semnificativ eficiența procesului de fotocataliză heterogenă. Datele experimentale privind oxidarea fotocatalitică a colorantului MB în condițiile unor concentrații inițiale diferite sunt redată în tabelul 8.6.

Tabel 8.6 Date experimentale privind procesul de fotocataliză heterogenă pe Z-Cu, la diferite concentrații inițiale ale soluției de MB: Condiții: [Z-Cu] = 1,0 g·L⁻¹; pH=6.

| Timp/ min | [MB]/ mg·L ⁻¹ | | | | | | | | | |
|-----------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 20 | | 30 | | 50 | | 70 | | 100 | |
| | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm |
| 0 | 19,57 | 18,97 | 29,38 | 28,35 | 48,04 | 47,42 | 65,71 | 63,92 | 97,86 | 95,88 |
| 10 A* | 4,63 | 4,33 | 13,14 | 12,78 | 32,86 | 30,93 | 49,64 | 50,52 | 81,79 | 80,41 |
| 10 FC** | 4,63 | 4,33 | 13,14 | 12,78 | 32,86 | 30,93 | 49,64 | 50,52 | 81,79 | 80,41 |
| 20 FC | 4,63 | 4,18 | 13,14 | 12,78 | 32,86 | 30,93 | 49,64 | 50,52 | 81,79 | 80,41 |
| 30 FC | 4,63 | 4,18 | 13,14 | 12,78 | 32,86 | 30,93 | 49,64 | 48,45 | 81,79 | 80,41 |
| 50 FC | 4,09 | 3,56 | 13,14 | 12,37 | 32,86 | 30,93 | 47,86 | 47,42 | 78,21 | 77,32 |
| 70 FC | 3,20 | 2,58 | 12,43 | 11,55 | 32,86 | 30,41 | 47,86 | 45,36 | 78,21 | 77,32 |
| 90 FC | 2,48 | 1,86 | 9,57 | 8,25 | 30,18 | 27,84 | 47,86 | 45,36 | 78,21 | 76,29 |
| 120 FC | 1,95 | 1,24 | 6,36 | 4,54 | 29,29 | 25,77 | 44,29 | 41,24 | 78,21 | 75,26 |
| 150FC | 1,59 | 0,82 | 4,21 | 2,68 | 25,71 | 23,20 | 38,93 | 37,11 | 76,43 | 71,13 |
| 180 FC | 1,23 | 0,52 | 3,14 | 1,65 | 23,93 | 21,65 | 37,14 | 34,02 | 76,43 | 71,13 |
| 210F C | 1,05 | 0,36 | 2,43 | 1,03 | 23,04 | 19,07 | 35,36 | 32,99 | 76,43 | 70,10 |
| 240 FC | 1,05 | 0,31 | 2,43 | 0,82 | 20,36 | 17,01 | 31,79 | 28,87 | 72,86 | 64,95 |

* proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

Evoluția în timp a eficiențelor de degradare și decolorare a MB, pentru concentrații inițiale diferite ale soluțiilor este prezentată în diagrama 8.6 a,b.

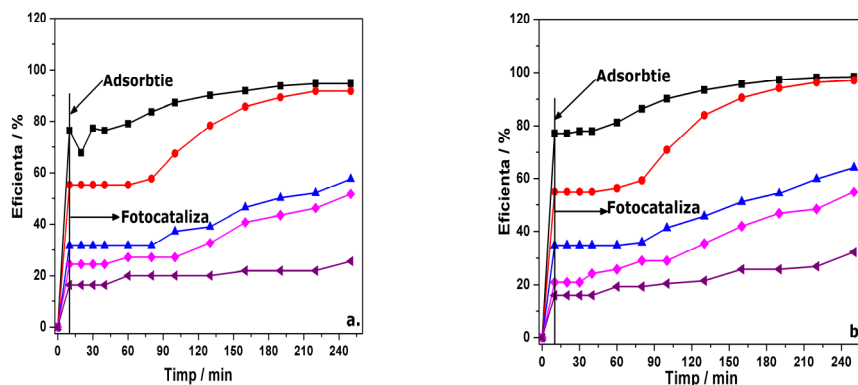


Figura 8.6. Evoluția în timp a eficiențelor de degradare (a) / decolorare (b), în condițiile unor concentrații inițiale diferite ale soluției de MB. ■ – 20mg·L⁻¹ ; ● – 30mg·L⁻¹; ▲ – 50mg·L⁻¹; ◆ – 70 mg·L⁻¹; ◀ – 100 mg·L⁻¹. Condiții: [Z-Cu] = 1 g·L⁻¹; pH=6.

Evaluarea gradului de adsorbție pentru diferite concentrații inițiale ale colorantului indică o creștere de cca. 5 ori a eficienței de adsorbție cu scăderea concentrației acestuia de la 100 la 20 mg/L. Pe de altă parte eficiența de degradare/decolorare a crescut cu scăderea concentrației, obținându-se valori practic identice pentru 20 și 30 mg/L.

Evaluarea contribuției procesului de fotocataliză la eficiența globală a indicat valoare maximă pentru concentrația de 30 mg/L (mai mică comparativ cu eficiența adsorbției) și valori apropiate ale contribuției fotocatalizei de ale eficienței adsorbției pentru concentrațiile de 50 și 70 mg/L. Aceste aspecte pot fi explicate prin natura cationică a colorantului și încărcarea electrică negativă de suprafață a catalizatorului. Prin urmare, se poate spune că aplicarea catalizatorului Z-Cu în procesul oxidării fotocatalitice a MB este fezabilă la concentrații medii ale colorantului, iar obținerea unor eficiențe globale mai mari poate fi atinsă prin introducerea în proces a unui agent oxidant.

8.1.3.3. Influența dozei de catalizator asupra oxidării fotocatalitice a colorantului MB

Experimentele fotocatalitice care au vizat influența dozei de catalizator asupra procesului au fost realizate pe soluții de MB cu concentrația de 70 mg·L⁻¹ la pH=6, folosind următoarele doze de catalizator: 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0 g·L⁻¹. Datele experimentale privind evoluția concentrației colorantului în condițiile unor doze diferite de catalizator sunt redată în tabelul 8.7.

8.1. - Aplicarea catalizatorului dopat cu Cu pentru oxidarea fotocatalitică a MB 141

Tabel 8.7 Date experimentale privind procesul de fotocataliză heterogenă a soluțiilor de MB, în condițiile unor diferite doze de catalizator: Condiții: [MB] = 70 mg·L⁻¹; pH=6.

| Timp/ min | [Z-Cu]/ g·L ⁻¹ | | | | | | | | | |
|-----------|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0,5 | | 0,75 | | 1,0 | | 1,5 | | 2,0 | |
| | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm |
| 0 | 65,71 | 65,98 | 67,50 | 67,01 | 65,71 | 63,92 | 67,50 | 65,98 | 67,50 | 65,98 |
| 10 A | 62,14 | 61,86 | 58,57 | 56,70 | 49,64 | 50,52 | 46,07 | 45,36 | 23,93 | 23,71 |
| 10 FC | 62,14 | 60,82 | 58,57 | 56,70 | 49,64 | 50,52 | 46,07 | 45,36 | 31,07 | 30,93 |
| 20 FC | 60,36 | 59,79 | 58,57 | 56,70 | 49,64 | 50,52 | 46,07 | 45,36 | 30,18 | 29,38 |
| 30 FC | 58,57 | 57,73 | 58,57 | 56,70 | 49,64 | 48,45 | 46,07 | 45,36 | 29,29 | 28,87 |
| 50 FC | 56,79 | 54,64 | 56,79 | 54,64 | 47,86 | 47,42 | 46,07 | 45,36 | 29,29 | 28,35 |
| 70 FC | 55,00 | 52,58 | 55,00 | 52,58 | 47,86 | 45,36 | 46,07 | 43,30 | 27,50 | 27,84 |
| 90 FC | 53,21 | 50,52 | 53,21 | 51,55 | 47,86 | 45,36 | 44,29 | 42,27 | 27,50 | 27,84 |
| 120 FC | 49,64 | 47,42 | 51,43 | 49,48 | 44,29 | 41,24 | 42,50 | 40,21 | 27,50 | 26,29 |
| 150FC | 49,64 | 45,36 | 44,29 | 42,27 | 38,93 | 37,11 | 40,71 | 38,14 | 25,71 | 24,23 |
| 180 FC | 42,50 | 40,21 | 44,29 | 42,27 | 37,14 | 34,02 | 40,71 | 36,08 | 23,04 | 21,65 |
| 210F C | 42,50 | 39,18 | 44,29 | 41,24 | 35,36 | 32,99 | 38,93 | 34,02 | 23,04 | 19,07 |
| 240 FC | 38,93 | 35,05 | 42,50 | 38,14 | 31,79 | 28,87 | 33,57 | 29,90 | 23,04 | 18,56 |

Evoluția în timp a parametrului C/C₀ pentru procesul de degradare (figura 8.7 a) și de decolorare (figura 8.7 b) la doze diferite de catalizator indică următoarele aspecte:

a. În principiu, creșterea dozei de catalizator determină creșterea cantității de fotoni absorbită (ca urmare a creșterii numărului de centri activi) cât și creșterea cantității de molecule de colorant adsorbită pe catalizator într-un volum de soluție dat.

Acest din urmă aspect este confirmat de faptul că pe durata adsorbției, cu creșterea dozei de catalizator de la 0,5 la 2,0 g·L⁻¹ are loc scăderea parametrului C/C₀, ceea ce echivalează cu creșterea gradului de adsorbție.

b. Totuși, peste o valoare limită a dozei de catalizator, turbiditatea suspensiei crește, determinând scăderea drastică a volumului suspensiei fotoactivate, până la suprimarea procesului de fotocataliză. Acest aspect este observat în studiul nostru la doza maximă utilizată, de 2 g·L⁻¹. De asemenea, peste doza de catalizator de 1 g·L⁻¹ (figura 8.7 a,b), contribuția fotocatalizei la procesul global scade cu creșterea dozei de catalizator. Aspectul este pus în evidență de panta curbelor de degradare și decolorare, care este cu atât mai mică cu cât doza de catalizator este mai mare. Ca atare, în studiul nostru doza de 1g·L⁻¹ a fost identificată ca doză optimă.

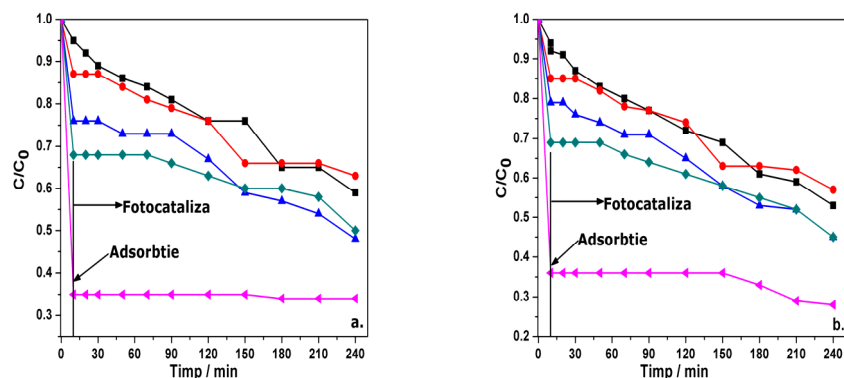


Figura 8.7. Evoluția cu timpul a parametrului C/C_0 pentru procesul de degradare (a) și de decolorare (b) a MB, la doze diferite de catalizator. ■ - $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; ● - $0,75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; ▲ - $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; ◆ - $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; ▼ - $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Condiții: $[\text{MB}] = 70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}=6$

8.1.4. Eficientizarea procesului de oxidare fotocatalitică a MB pe Z-Cu prin adaosul unui agent oxidant – peroxidul de hidrogen

8.1.4.1. Influența adaosului de peroxid de hidrogen

Particularitățile procesului de oxidare fotocatalitică a MB pe Z-Cu (paragraf 8.1.3.1.) au pus în evidență necesitatea intensificării și eficientizării procesului. H_2O_2 este un acceptor de e^- cu eficiență mai mare decât oxigenul și acționează ca ca promotor al generării de radicali hidroxil, în principal prin reacțiile:



Pentru punerea în evidență a influenței adaosului de peroxid de hidrogen, a fost realizat un set de experimente în care s-a urmărit evaluarea eficiențelor de decolorare/degradare a MB în următoarele condiții: oxidare (cu H_2O_2 50 mM), foto-oxidare (50 mM $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) și oxidare fotocatalitică (50 mM $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Z-Cu}$).

Datele experimentale privind oxidarea colorantului MB în variantele: oxidare simplă cu H_2O_2 , foto-oxidare, oxidare fotocatalitică sunt prezentate în tabelul 8.8.

8.1. - Aplicarea catalizatorului dopat cu Cu pentru oxidarea fotocatalitică a MB 143

Tabel 8.8 Date experimentale privind procesul de oxidare, foto-oxidare și oxidare fotocatalitică a colorantului MB. Condiții: [MB] = 50 mg·L⁻¹; pH=9; [H₂O₂] = 50mM; [Z-Cu] = 1 g·L⁻¹

| Timp/ min | H ₂ O ₂ | | | | H ₂ O ₂ /UV | | | | H ₂ O ₂ /UV/Z-Cu | | | |
|--------------|-------------------------------|------|-----------------------------|-------|-----------------------------------|------|-------------------------|-------|--|------|------------------------|-------|
| | Absorbantă /nm | | [MB]/ mg·L ⁻¹ | | Absorbantă /nm | | [MB]/mg·L ⁻¹ | | Absorbantă /nm | | [MB]mg·L ⁻¹ | |
| | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 |
| 0 | 0,53 | 0,92 | 48,04 | 46,91 | 0,53 | 0,92 | 48,04 | 46,91 | 0,46 | 0,81 | 41,79 | 41,24 |
| 5 A* | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,39 | 0,69 | 35,54 | 35,05 |
| 1 FC** | 0,47 | 0,77 | 42,68 | 39,18 | 0,47 | 0,77 | 42,68 | 39,18 | 0,51 | 0,66 | 23,13 | 16,75 |
| 2 FC | 0,44 | 0,72 | 40,00 | 36,60 | 0,45 | 0,71 | 40,89 | 36,08 | 0,47 | 0,6 | 21,79 | 15,21 |
| 3 FC | 0,41 | 0,66 | 37,32 | 33,51 | 0,4 | 0,63 | 36,43 | 31,96 | 0,37 | 0,42 | 16,88 | 10,57 |
| 4 FC | 0,40 | 0,66 | 36,43 | 33,51 | 0,4 | 0,62 | 36,43 | 31,44 | 0,32 | 0,32 | 14,64 | 7,99 |
| 5 FC | 0,37 | 0,59 | 33,75 | 29,90 | 0,34 | 0,52 | 31,07 | 26,29 | 0,28 | 0,26 | 12,86 | 6,44 |
| 7 FC | 0,25 | 0,35 | 23,04 | 17,53 | 0,28 | 0,4 | 25,71 | 20,10 | 0,23 | 0,17 | 10,63 | 4,12 |
| 15 FC | 0,23 | 0,31 | 21,25 | 15,46 | 0,25 | 0,32 | 23,04 | 15,98 | - | - | 0,00 | 0,00 |
| 20 FC | 0,21 | 0,28 | 19,46 | 13,92 | 0,2 | 0,21 | 18,57 | 10,31 | - | - | 0,00 | 0,00 |
| 30 FC | 0,23 | 0,28 | 21,25 | 13,92 | 0,16 | 0,13 | 15,00 | 6,19 | - | - | 0,00 | 0,00 |
| 45 FC | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 |
| 60 FC | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 |
| 90 FC | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 |
| 120 FC | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 |

* proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

Datele din tabelul 8.8. indică următoarea ordine de creștere a eficienței de oxidare a MB: H₂O₂ < H₂O₂/UV < UV/Z-Cu/H₂O₂ și evidențiază eficiența ridicată obținută în cazul aplicării proceselor combinate. Într-adevăr, prin fotocataliza pe Z-Cu cu adaos de H₂O₂, după un timp de iradiere de 7 min (cu 5 min adsorbție preliminară), s-au obținut cele mai ridicate valori ale randamentului de oxidare ($\eta_{291}=74,5\%$; $\eta_{663}=90\%$). Aceste valori au fost superioare celor obținute după 20 min oxidare ($\eta_{291}=55,7\%$; $\eta_{663}=70,3\%$), respectiv 20 min foto-oxidare ($\eta_{291}=68,8\%$; $\eta_{663}=86,8\%$).

Un aspect care merită subliniat din punctul de vedere al intensificării procesului în prezența agentului oxidant este acela că eficiența degradării / decolorării MB atinsă prin procesul de fotocataliză pe Z-Cu cu adaos de H₂O₂ (după 7 min timp de reacție) a fost de 2,5/3 ori mai mare comparativ cu eficiența obținută prin fotocataliza pe Z-Cu (după 10 min timp de reacție).

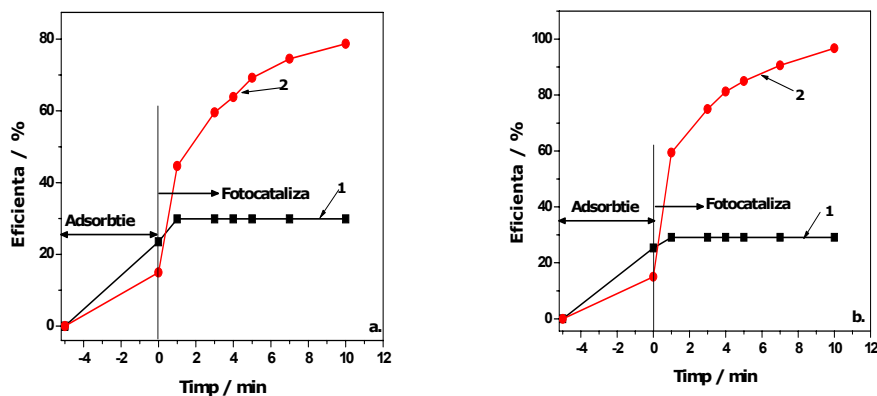


Figura 8.8. Evoluția în timp a eficiențelor de degradare (a) / decolorare (b) pentru: (1)-fotocataliză pe Z-Cu (10 min iradiere); (2)- fotocataliză cu adaos de H_2O_2 (7 min iradiere). Condiții: $[Z-Cu]=1g \cdot L^{-1}$; $pH=9$, $[H_2O_2]=50mM$; $[MB]=50mg \cdot L^{-1}$

Profilul spectrelor MB înregistrate pentru soluția inițială cât și pentru soluțiile rezultate după aplicarea oxidării cu H_2O_2 50 mM (timp de 20 min), a foto-oxidării (timp de 20 min) și a oxidării fotocatalitice (5 min adsorbție + 7 min iradiere UV), evidențiază următoarele aspecte:

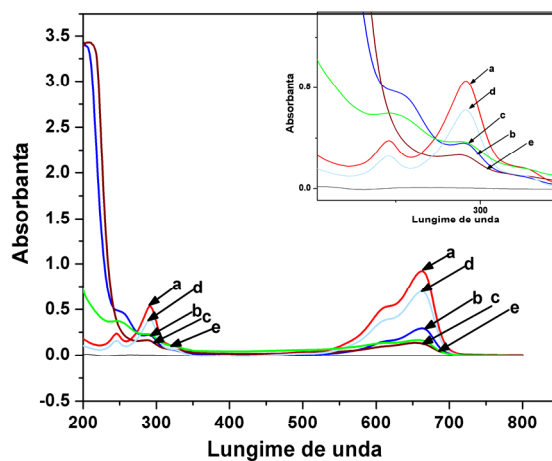


Figura 8.9. Profilul spectrelor UV-VIS corespunzătoare soluțiilor de MB: a –soluția inițială; b – oxidare cu H_2O_2 (timp de 20 min); c - H_2O_2/UV (timp de 20 min); d – proces UV/Z-Cu/ H_2O_2 (5 min adsorbție); e - proces UV/Z-Cu / H_2O_2 (5 min adsorbție + 7min iradiere UV). Interior: Evoluția spectrelor sub iradiere în UV.

În spectrul corespunzător oxidării cu H_2O_2 (b), se regăsesc peak-urile din spectrul soluției inițiale de MB, cu mențiunea că intensitatea peak-urilor de la 663 nm și 291 nm mult mai mică, iar peak-ul corespunzător lungimii de undă de 291 nm este foarte slab vizibil. Trebuie de asemenea, remarcată dispariția peak-ului de la 246 nm. Aceste aspecte pot fi rezultatul deciclizării nucleelor heteropoliaromatice și formării unor intermediari de oxidare, respectiv a produșilor finali de oxidare [8.5, 8.6]:



Creșterea eficienței procesului de foto-oxidare (UV/ H_2O_2) comparativ cu oxidarea cu H_2O_2 este reflectată în alura spectrului (c), în care intensitatea picului de la 663 nm este mai mică comparativ cu a picului din spectrul (b), indicând o decolorare mai intensă a procesului în condițiile de lucru date. Peak-ul corespunzător lungimii de undă de 291 nm are o intensitate mai mică comparativ cu cel al spectrului (b), indicând un proces de degradare mai accentuat și formarea unor compuși intermediari. Se remarcă și dispariția completă a peak-ului de la 246 nm.

Eficiența superioară a procesului H_2O_2 /UV/Z-Cu este pusă în evidență de spectrele (d) și (e), care corespund soluțiilor obținute după adsorbție, respectiv după un timp de 5 min iradiere. Procesul de adsorbție a MB este pus în evidență de ușoara scădere a intensității peak-urilor MB, altminteri alura spectrului fiind neschimbată. După încă 7 min de iradiere (spectrul e), intensitatea peak-ului de la 663 nm este practic identică cu a peak-ului corespunzător procesului de foto-oxidare (după 20 de minute timp de reacție).

Peak-ul de la 291 nm se aplatizează, iar cel de la 246 nm dispare punând în evidență degradarea avansată a MB și formarea intermediarilor de oxidare, respectiv a produșilor finali de oxidare. Menționăm că formarea produșilor finali de oxidare va fi pusă în evidență ulterior, prin studii de mineralizare [8.6, 8.7].

8.1.4.2. Influența dozei de H_2O_2 asupra oxidării fotocatalitice și a mineralizării colorantului MB

Datele experimentale privind variația concentrației MB la oxidarea fotocatalitică a colorantului MB cu adaosul unor doze diferite de peroxid de hidrogen sunt prezentate în tabelul 8.9.

Tabel 8.9 Date experimentale privind procesul de oxidare fotocatalitică a colorantului MB, cu adaosul unor doze diferite de H₂O₂. Condiții: [MB] = 50 mg·L⁻¹; pH=9; [Z-Cu] = 1 g·L⁻¹

| Timp /min | [H ₂ O ₂] = 50 mM | | | | [H ₂ O ₂] = 25 mM | | | | [H ₂ O ₂] = 10 mM | | | |
|-----------|--|------|--------------------------|-------|--|------|--------------------------|-------|--|------|--------------------------|-------|
| | Absorbantă / nm | | [MB]/ mg·L ⁻¹ | | Absorbantă /nm | | [MB]/ mg·L ⁻¹ | | Absorbantă /nm | | [MB]/ mg·L ⁻¹ | |
| | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 |
| 0 | 0,46 | 0,81 | 41,79 | 41,24 | 0,43 | 0,76 | 39,11 | 38,66 | 0,38 | 0,7 | 34,64 | 35,57 |
| 5 A | 0,39 | 0,69 | 35,54 | 35,05 | 0,28 | 0,49 | 25,71 | 24,74 | 0,33 | 0,60 | 30,18 | 30,41 |
| 1FC | 0,51 | 0,66 | 23,13 | 16,75 | 0,24 | 0,33 | 22,14 | 16,49 | 0,23 | 0,34 | 21,25 | 17,01 |
| 2FC | 0,47 | 0,6 | 21,79 | 15,21 | 0,2 | 0,26 | 18,57 | 12,89 | 0,13 | 0,16 | 12,32 | 7,73 |
| 3FC | 0,37 | 0,42 | 16,88 | 10,57 | 0,17 | 0,21 | 15,89 | 10,31 | 0,12 | 0,12 | 11,43 | 5,67 |
| 4FC | 0,32 | 0,32 | 14,64 | 7,99 | 0,14 | 0,15 | 13,21 | 7,22 | 0,11 | 0,11 | 10,09 | 2,58 |
| 5FC | 0,28 | 0,26 | 12,86 | 6,44 | 0,12 | 0,08 | 11,58 | 1,80 | - | 0,09 | 0,00 | 2,06 |
| 7FC | 0,23 | 0,17 | 10,63 | 4,12 | - | - | 0,00 | 0,00 | - | 0,06 | 0,00 | 1,29 |
| 10FC | - | 0,13 | 0,00 | 1,24 | - | - | 0,00 | 0,00 | - | 0,06 | 0,00 | 1,29 |
| 15FC | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 |
| 20FC | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 |
| 30FC | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 |
| 45FC | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 |
| 60FC | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 |
| 90FC | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 |
| 120FC | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 | - | - | 0,00 | 0,00 |

Influența dozei de H₂O₂ asupra evoluției eficienței de degradare/decolorare a MB în primele minute ale procesului este redată în tabelul 8.10.

Tabel 8.10 Eficiențe de degradare/decolorare atinse în primele minute ale procesului fotocatalitic, cu adaos de H₂O₂. Condiții: [MB] = 50 mg·L⁻¹; pH=9; [Z-Cu] = 1 g·L⁻¹

| Timp / min | [H ₂ O ₂] = 50 mM | | [H ₂ O ₂] = 25 mM | | [H ₂ O ₂] = 10 mM | |
|------------|--|---------------------|--|---------------------|--|---------------------|
| | η ₂₉₁ /% | η ₆₆₃ /% | η ₂₉₁ /% | η ₆₆₃ /% | η ₂₉₁ /% | η ₆₆₃ /% |
| 3 | 60,0 | 74,4 | 59,4 | 73,3 | 67,0 | 84,0 |
| 4 | 65,0 | 80,6 | 66,2 | 82,5 | 70,9 | 92,7 |
| 5 | 69,2 | 84,4 | 70,4 | 95,6 | - | 94,2 |
| 7 | 74,6 | 90,0 | - | - | - | 96,4 |
| 10 | - | 97,0 | - | - | - | 96,4 |

În figurile 8.10 și 8.11 sunt prezentate spectrele UV-VIS ale soluțiilor rezultate în procesul de fotocataliză cu adaos de H₂O₂, cu precizarea că spectrele corespunzătoare adaosului de H₂O₂ 10 mM corespund timpilor de 1, 3 și 5 min iradiere, cele corespunzătoare adaosului de H₂O₂ 25 mM corespund timpilor de 2, 4 și 7 min iradiere, iar cele corespunzătoare adaosului de H₂O₂ 50 mM corespund timpilor de 3, 7 și 10 min iradiere.

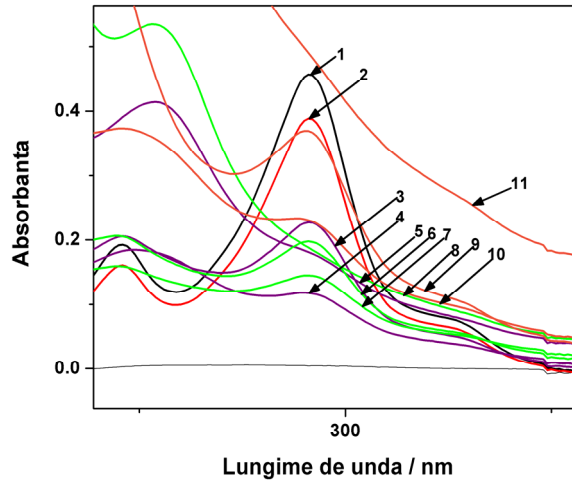


Figura 8.10. Evoluția în timp a profilului spectrelor pentru procesul de degradare fotocatalitică a MB cu adaos de H_2O_2 .
 1 –soluție inițială MB; 2 – 5 min A*;
adaos de H_2O_2 10 mM: 3 – 1 min FC**; 4 – 3 min FC; 5 – 5 min FC;
adaos de H_2O_2 25 mM: 6 – 2 min FC; 7 – 4 min FC; 8 – 7 min FC;
adaos de H_2O_2 50 mM: 9 – 3 min FC; 10 – 7 min FC; 11 – 10 min FC.
 A*–adsorbție ; FC**–iradiere UV

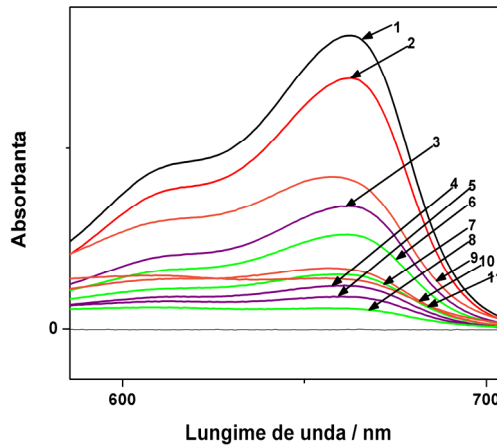


Figura 8.11. Evoluția în timp a profilului spectrelor pentru procesul de degradare fotocatalitică a MB cu adaos de H_2O_2 .
 1 –soluție inițială MB; 2 – 5 min A*;
adaos de H_2O_2 10 mM: 3 – 1 min FC**; 4 – 3 min FC; 5 – 5 min FC;
adaos de H_2O_2 25 mM: 6 – 2 min FC; 7 – 4 min FC; 8 – 7 min FC;
adaos de H_2O_2 50 mM: 9 – 3 min FC; 10 – 7 min FC; 11 – 10 min FC. A*–adsorbție ; FC**–iradiere UV

Rezultatele prezentate în tabelul 8.10 coroborate cu informațiile oferite de spectre (figurile 8.10 și 8.11) reliefează următoarele aspecte:

- eficiența de degradare a MB atinsă după 5 min iradiere este practic aceeași la dozele de 25, respectiv 50 mM H₂O₂ (cca. 70 %) și corespunde eficienței (70,9 %) obținută pentru doza de 10 mM H₂O₂ după 4 min iradiere, indicând ca optimă doza 10 mM H₂O₂
- pentru doza de 10 mM H₂O₂, peak-ul corespunzător lungimii de undă 291 nm devine asimetric după 4 min iradiere și dispare după 5 minute de iradiere (figura 8.10), motiv pentru care peste timpul de 4 min, nu s-a mai calculat eficiența de degradare raportată la MB.
- în acest sens, calculul eficienței de degradare prin raportare la concentrația de MB a fost posibilă pentru un timp de iradiere de 7 min la doza 50 mM H₂O₂, și numai pentru 5, respectiv 4 min la dozele de 25 mM H₂O₂ și respectiv 10 mM H₂O₂.
- aceste aspecte pot fi corelate cu faptul că dozele mai mici de H₂O₂ favorizează formarea produșilor intermediari de oxidare și în continuare probabil și procesul de mineralizare.
- indiferent de dozele de H₂O₂, eficiența de decolorare a MB este mai mare comparativ cu eficiența de degradare a acestuia.
- persistența peak-ului de la 663 nm, atribuit legăturilor heteropoliatomice, la timp de iradiere superiori celor la care peak-ul de la 291 nm dispare, poate fi explicată prin persistența unor legături heteropoliatomice, chiar dacă deciclizarea nucleelor benzenice s-a produs.

Datele experimentale privind variația parametrului TOC pentru procesul de fotocataliză heterogenă, respectiv fotocataliză heterogenă cu adaos de H₂O₂ 10, 25 și 50 mM au permis evaluarea eficienței de mineralizare (η_{TOC}), respectiv a raportului $\eta_{\text{TOC}}/\eta_{291\text{nm}}$, acesta din urmă putând oferi informații asupra mineralizării efective a colorantului (tabel 8.11).

Tabel 8.11 Eficiențe TOC atinse în procesul de oxidare fotocatalitică a MB, în prezența agentului oxidant. Condiții [MB]= 50mg·L⁻¹; [Z-Cu]= 1,0 g·L⁻¹; [H₂O₂]= 10, 25 și respectiv 50 mM; pH=9.

| Proces | $\eta_{\text{TOC}}/\%$ | $\eta_{291}^*/\%$ |
|---|------------------------|-------------------|
| UV/Z-Cu/H ₂ O ₂ 10 mM | 55,3 | 70,9 |
| UV/Z-Cu/H ₂ O ₂ 25 mM | 54,2 | 70,4 |
| UV/Z-Cu/H ₂ O ₂ 50 mM | 57,6 | 74,6 |

Observație: * η_{291} au fost calculate pentru timpii de 4, 5 respectiv 7 min timp de reacție, corespunzător dozei de H₂O₂ folosită în proces.

Adaosul peroxidului de hidrogen în procesul fotocatalitic a mărit semnificativ atât eficiența procesului de mineralizare cât și eficiența procesului de degradare a MB.

Totuși, creșterea dozei de H₂O₂ de la 10 la 50 mM nu a mărit semnificativ eficiențele de degradare și mineralizare, doza de 10 mM H₂O₂ fiind considerată ca și optimă.

8.2. Aplicarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu Ag_{red} în procesul de oxidare fotocatalitică a colorantului Methylene Blue

8.2.1. Motivația aplicării catalizatorului Z-Ag_{red} pentru oxidarea fotocatalitică a MB sub iradiere în VIS.

Rezultatele studiilor preliminare de oxidare fotocatalitică a MB prin aplicarea catalizatorului Z-Ag_{red}, efectuate în aceleași condiții de concentrație a soluției de MB, pH și doză de catalizator, sub iradiere în UV și în VIS, exprimate în eficiențe de degradare / decolorare MB sunt prezentate în figura 8.12 a,b.

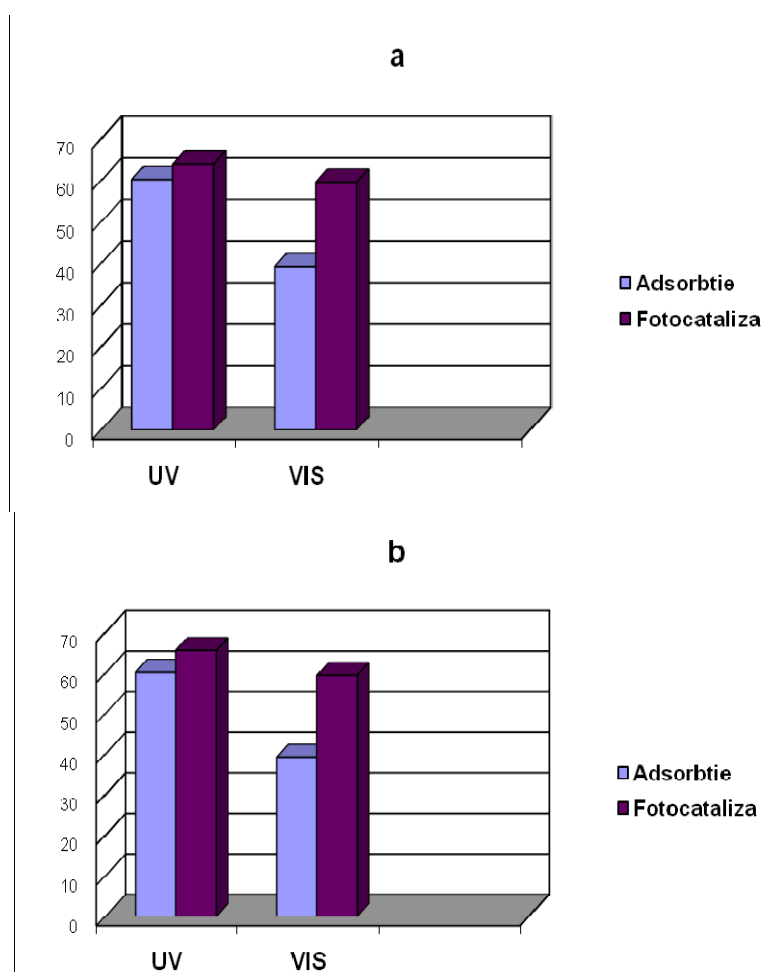


Figura 8.12. Eficiențe de (a) degradare /(b) decolorare la oxidarea MB prin aplicarea catalizatorului Z-Ag_{red}. Condiții: [MB]=50 mg·L⁻¹; [Z-Ag_{red}]=1 g·L⁻¹; pH=5,7

Contribuția fotocatalizei la procesul de oxidare în prezența catalizatorului Z-Ag_{red}, calculată ca diferență între eficiența globală atinsă după 180 min iradiere (în UV și VIS) și eficiența procesului de adsorbție a fost luată în calcul pentru identificarea domeniului de iradiere utilizat în studiu.

Conform datelor din figura 8.12, contribuția fotocatalizei în procesul de degradare/decolorare a MB prin iradiere în VIS a fost foarte apropiată de cea obținută prin iradiere în UV. Aceste observații au justificat alegerea domeniului de iradiere în VIS pentru studiul de oxidare fotocatalitică a MB pe Z-Ag_{red} [8.8].

8.2.1.1. Influența pH-ului asupra degradării/decolorării colorantului MB, prin iradiere VIS

Așa cum s-a mai arătat, procesul de adsorbție a moleculelor de colorant la suprafața catalizatorului constituie o etapă importantă în procesul de fotocataliză heterogenă și este influențat de pH-ul inițial al soluției. Influența pH-ului asupra degradării/decolorării MB a fost studiată în domeniul de pH 3÷11, păstrând constantă concentrația soluției de MB (50 mg·L⁻¹) și doza de catalizator (1g·L⁻¹) timpul de iradiere fiind de 180 min. Datele experimentale sunt prezentate în tabelul 8.16 iar evoluția în timp a eficienței de degradare/decolorare în figura 8.13 a,b.

Tabel 8.12 Date experimentale privind variația în timp a concentrației MB, la diferite valori inițiale ale pH-ului. Condiții: [MB] = 50 mg·L⁻¹; [Z-Ag_{red}] = 1g·L⁻¹

| Timp/ min | pH=3 | | pH=5,6 | | pH=9 | | pH=11 | |
|--------------|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | [MB]/ mg·L ⁻¹ | | | | | | | |
| | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm |
| 0A | 51,80 | 51,43 | 48,20 | 48,37 | 48,20 | 47,86 | 42,79 | 42,76 |
| 30A* | 30,18 | 31,44 | 29,29 | 29,38 | 25,71 | 26,29 | 20,36 | 20,10 |
| 10FC** | 25,71 | 26,80 | 23,93 | 24,74 | 23,93 | 23,71 | 17,68 | 15,46 |
| 20FC | 23,93 | 25,26 | 23,93 | 23,71 | 22,14 | 22,68 | 15,00 | 14,43 |
| 30FC | 23,93 | 25,26 | 23,04 | 23,20 | 20,36 | 21,13 | 13,21 | 13,40 |
| 50FC | 23,93 | 24,74 | 22,14 | 21,65 | 20,36 | 20,62 | 12,32 | 11,86 |
| 70FC | 23,04 | 23,71 | 22,14 | 22,16 | 20,36 | 20,10 | 13,21 | 11,86 |
| 90FC | 23,93 | 24,74 | 21,25 | 21,13 | 19,46 | 19,59 | 12,32 | 11,86 |
| 120FC | 23,04 | 23,71 | 20,36 | 19,59 | 18,57 | 19,59 | 10,54 | 9,79 |
| 150FC | 23,93 | 24,74 | 19,46 | 19,59 | 18,57 | 18,56 | 10,54 | 9,79 |
| 180FC | 23,04 | 24,23 | 19,46 | 19,59 | 15,00 | 14,95 | 10,54 | 8,76 |

* proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

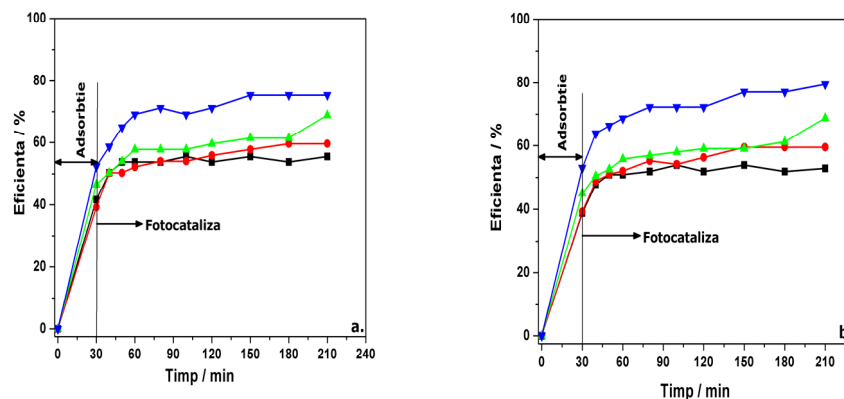


Figura 8.13. Evoluția în timp a eficienței de (a) degradare și de (b) decolorare sub iradiere în VIS: ■ – pH 3 ; ● – pH 5,6; ▲ – pH 9; ▼ – pH 11. Condiții: [MB] = 50 mg·L⁻¹; [Z-Ag_{red}] = 1g·L⁻¹

Se poate observa că eficiența procesului de adsorbție depinde de valoarea pH-ului, în sensul că pe măsura deplasării pH-ului din mediu acid spre mediu alcalin gradul de adsorbție crește, atingându-se valoarea maximă la pH=11 (~53%). Această comportare este determinată de natura colorantului (colorant cationic) și de încărcarea electrică de suprafață a catalizatorului (încărcare negativă). Pe de altă parte, deplasarea pH-ului spre mediul alcalin determină încărcarea în plus a suprafeței cu sarcină electrică negativă, datorită creșterii concentrației în ioni hidroxil. Ca atare, este de așteptat ca atracția electrostatică între moleculele colorantului și suprafața catalizatorului să fie favorizată cu creșterea pH-ului, ceea ce explică gradul maxim de adsorbție obținut la pH=11.

Mediul alcalin furnizează o concentrație mare a ionilor hidroxil, disponibili să genereze radicali HO[•], prin oxidare sub acțiunea golurilor fotogenerate. Totuși, în mediu alcalin ridicat (pH=11), gradul de adsorbție a MB la nivelul suprafeței catalitice fiind mare datorită intensificării forțelor de natură electrostatică, este posibilă inhibarea fotogenerării perechilor electron-gol, și ca atare diminuarea concentrației radicalilor HO[•], cu posibile efecte negative asupra procesului fotocatalitic [8.9].

Într-adevăr, din datele obținute de noi, s-a observat o contribuție a fotocatalizei în eficiența globală a procesului similară atât la pH=9 cât și la pH=11 (cca.23 % degradare; cca. 25 % decolorare pentru un timp de iradiere de 180 min.). Practic creșterea pH-ului de la 9 la 11 nu a determinat îmbunătățirea eficienței fotocatalizei, pH-ul 9 fiind considerat optim.

8.2.1.2. Influența dozei de catalizator asupra degradării/decolorării colorantului MB, prin iradiere VIS

În vederea determinării dozei optime de catalizator, a fost investigată degradarea MB, utilizând concentrații diferite de catalizator, în domeniul 0,25÷1,5 g·L⁻¹, în condițiile utilizării unei soluții de MB de concentrație 50 mg·L⁻¹, pH= 9 și

un timp de iradiere de 180 min. Datele experimentale sunt prezentate în tabelul 8.13, iar evoluția în timp a eficienței de degradare/decolorare în figura 8.14 a,b.

Tabel 8.13 Date experimentale privind variația în timp a concentrației MB, la diferite doze de catalizator. Condiții: $[MB]=50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 9$

| Timp/ min | $[Z\text{-Ag}_{\text{red}}] / \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | | | | | | | | | |
|-----------|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0,25 | | 0,50 | | 0,75 | | 1,0 | | 1,5 | |
| | $[MB] / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | | | | | | | | | |
| | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm |
| 0 | 51,80 | 51,43 | 49,10 | 49,39 | 48,20 | 48,37 | 48,20 | 48,37 | 50,90 | 51,43 |
| 30 A* | 42,68 | 44,33 | 35,54 | 36,60 | 34,64 | 36,08 | 29,29 | 29,38 | 16,79 | 16,49 |
| 10 FC** | 41,79 | 42,27 | 34,64 | 35,57 | 30,18 | 31,44 | 23,93 | 24,74 | 15,00 | 14,95 |
| 20 FC | 40,89 | 42,27 | 34,64 | 36,08 | 27,50 | 28,87 | 23,93 | 23,71 | 14,11 | 13,92 |
| 30 FC | 40,00 | 41,24 | 33,75 | 35,05 | 26,61 | 27,84 | 23,04 | 23,20 | 13,21 | 12,37 |
| 50 FC | 40,00 | 41,24 | 33,75 | 34,02 | 27,50 | 28,35 | 22,14 | 21,65 | 12,32 | 11,86 |
| 70 FC | 39,11 | 40,72 | 31,96 | 32,47 | 27,50 | 28,35 | 22,14 | 22,16 | 11,43 | 11,34 |
| 90 FC | 39,11 | 40,72 | 31,96 | 32,47 | 26,61 | 27,84 | 21,25 | 21,13 | 11,43 | 10,82 |
| 120 FC | 39,11 | 39,69 | 30,18 | 30,93 | 25,71 | 26,29 | 20,36 | 19,59 | 10,54 | 9,79 |
| 150FC | 38,21 | 39,18 | 29,29 | 29,90 | 26,61 | 26,80 | 19,46 | 19,59 | 9,64 | 9,28 |
| 180 FC | 38,21 | 39,69 | 29,29 | 29,90 | 27,50 | 28,35 | 19,46 | 19,59 | 8,75 | 8,25 |

* proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

Se poate observa că odată cu creșterea concentrației de catalizator de la $0,25$ la $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, eficiența de decolorare a MB crește de la $22,8 \%$ la $83,9 \%$ (figura 8.14 b). Această creștere poate fi atribuită intensificării procesului de generare a radicalilor $\text{HO}\cdot$ la nivelul suprafeței catalitice, ca urmare a creșterii cantității de catalizator din soluție. O comportare similară a fost observată și în ceea ce privește eficiența de degradare, care a crescut cu creșterea concentrației de catalizator până la valoarea maximă utilizată în experimente, de $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

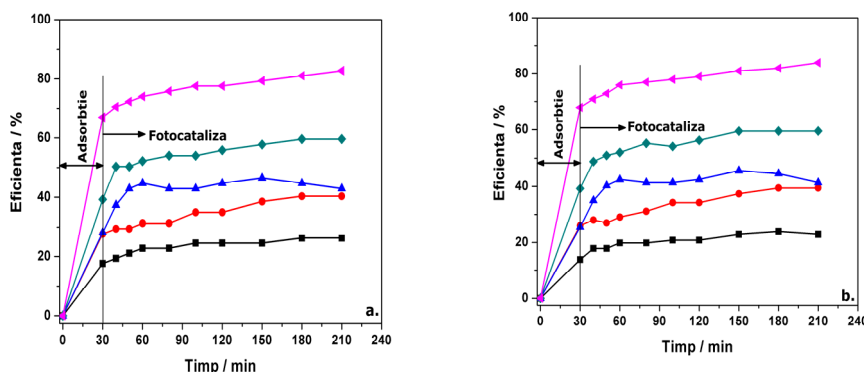


Figura 8.14. Evoluția în timp a eficienței de degradare (a) / decolorare (b) sub iradiere în VIS, la concentrații diferite de catalizator: ■ - $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; ● - $0,50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; ▲ - $0,75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; ◆ - $1,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; ▼ - $1,50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Condiții: $[MB] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 9$.

Din evoluția eficienței procesului la dozele de $1,0$ și $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, se observă că deși gradul de adsorbție la doza de $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a fost semnificativ mai mare comparativ cu cel atins la doza de $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, contribuția fotocatalizei în eficiența globală a procesului pentru cele două doze a fost similară, motiv pentru care s-a optat pentru doza de $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ca doză optimă.

8.2.1.3. Influența concentrației inițiale a colorantului MB asupra degradării/decolorării acestuia

Concentrația inițială a soluției de colorant este unul din parametrii care influențează în mod semnificativ eficiența procesului de oxidare fotocatalitică. Datele experimentale privind variația în timp a concentrației MB, în condițiile unor concentrații inițiale diferite sunt redată în tabelul 8.14.

Tabel 8.14 Date experimentale privind variația în timp a concentrației MB, la concentrații inițiale diferite. Condiții: [Z-Ag_{red}] = 0,5 g·L⁻¹; pH = 5,6

| Timp/ min | [MB] / mg·L ⁻¹ | | | | | | | |
|-----------|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 20 | | 50 | | 70 | | 100 | |
| | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm | 291/ nm | 663/ nm |
| 0 | 19,64 | 19,76 | 49,10 | 49,39 | 67,57 | 69,18 | 105,41 | 105,92 |
| 30 A* | 9,21 | 9,48 | 35,54 | 36,60 | 55,00 | 57,73 | 83,57 | 86,60 |
| 10 FC** | 8,86 | 8,87 | 34,64 | 35,57 | 58,57 | 57,73 | 80,00 | 83,51 |
| 20 FC | 8,14 | 8,45 | 34,64 | 36,08 | 47,86 | 55,67 | 81,79 | 84,54 |
| 30 FC | 7,79 | 8,04 | 33,75 | 35,05 | 52,98 | 55,13 | 80,00 | 82,47 |
| 50 FC | 7,43 | 7,42 | 33,75 | 34,02 | 52,54 | 54,64 | 81,79 | 84,54 |
| 70 FC | 6,71 | 7,01 | 31,96 | 32,47 | 51,43 | 53,61 | 80,00 | 82,47 |
| 90 FC | 6,36 | 6,39 | 31,96 | 32,47 | 53,21 | 54,64 | 78,21 | 80,41 |
| 150FC | 4,93 | 4,74 | 29,29 | 29,90 | 53,21 | 55,67 | 78,21 | 82,47 |
| 180 FC | 3,50 | 3,30 | 29,29 | 29,90 | 51,43 | 52,58 | 76,43 | 79,38 |

* proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

Evoluția în timp a eficiențelor de degradare și decolorare a MB, pentru concentrații inițiale diferite ale soluțiilor de MB este prezentată în figura 8.15 a,b.

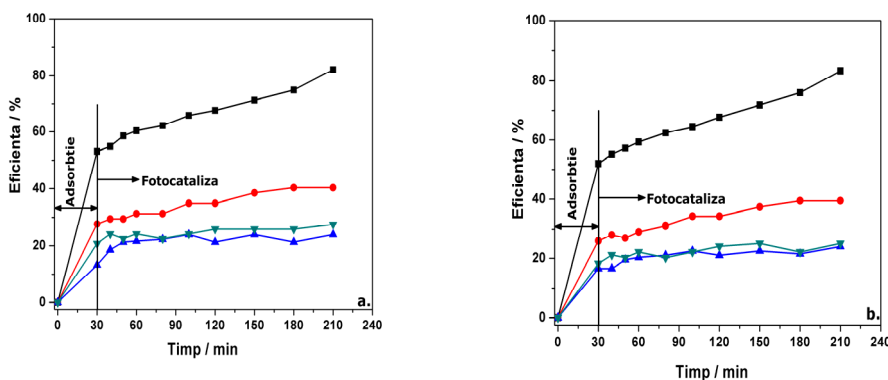


Figura 8.15. Evoluția în timp a eficienței de degradare (a) / decolorare (b) sub iradiere în VIS, la diferite concentrații inițiale ale soluției de MB: ■ – 25 mg·L⁻¹; ● – 50 mg·L⁻¹; ▼ – 75 mg·L⁻¹; ▲ – 100 mg·L⁻¹ Condiții: [Z-Ag_{red}] = 0,5 g·L⁻¹; pH = 5,6

Influența concentrației inițiale a soluției de colorant asupra eficienței procesului poate fi discutată în raport cu două aspecte: pe de o parte, cantitatea de colorant adsorbită la suprafața catalizatorului crește cu creșterea concentrației inițiale (în relație desigur cu suprafața de adsorbție disponibilă); pe de altă parte, la concentrații mari ale colorantului, poate fi afectată negativ capacitatea de penetrare a radiației VIS în soluție.

Influența concentrației inițiale a soluției de MB asupra eficienței degradării (figura 8.15 a) /decolorării (figura 8.15 b) a fost investigată în domeniul de concentrație $25 \div 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{inițial}} = 5,6$, la o concentrație a catalizatorului de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ și pentru un timp de iradiere de 180 min. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu datele din literatură [8.10,8.11] și confirmă că eficiența procesului de degradare/decolorare scade cu creșterea concentrației inițiale.

8.2.1.4. Influența adaosului de H_2O_2 asupra eficienței procesului de oxidare a MB

8.2.1.4.1. Influența dozei de H_2O_2 asupra eficienței procesului de oxidare fotocatalitică a MB

În vederea intensificării procesului de degradare/decolorare a colorantului cationic MB, a fost studiat procesul de fotocataliză heterogenă, cu adaos de H_2O_2 10 mM, 20 mM și 30 mM.

În procesul de fotocataliză heterogenă, rolul H_2O_2 constă pe de o parte în acceptarea electronului fotogenerat din banda de conducție (ec. 8.1), H_2O_2 acționând în acest sens ca un promotor al separării de sarcini (aspect important al mecanismului oxidării fotocatalitice) și pe de altă parte în generarea radicalilor $\text{OH}\cdot$, conform ec.(8.2).



Datele experimentale și de calcul cu privire la evoluția concentrației MB în cursul procesului de oxidare fotocatalitică pe Z-Ag_{red} cu adaos de soluții de H_2O_2 de diferite concentrații sunt prezentate în tabelul 8.15.

Tabel 8.15 Date experimentale și de calcul privind variația în timp a concentrației MB în cursul procesului de oxidare fotocatalitică cu adaos de H_2O_2 Condiții: $[\text{MB}] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 9$

| Timp/min | $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$ | | $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ mM}$ | | $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ mM}$ | |
|----------|---|--------|---|--------|---|--------|
| | $[\text{MB}] / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | | $[\text{MB}] / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | | $[\text{MB}] / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | |
| | 291/nm | 663/nm | 291/nm | 663/nm | 291/nm | 663/nm |
| 0 | 47,30 | 46,84 | 46,40 | 46,84 | 48,20 | 48,37 |
| 30 A* | 22,14 | 22,68 | 18,57 | 19,07 | 19,46 | 20,10 |
| 1 FC** | 12,32 | 9,79 | 15,89 | 14,95 | 17,68 | 17,53 |
| 2 FC | 11,43 | 9,28 | 13,21 | 11,86 | 15,89 | 14,95 |
| 3 FC | 9,64 | 8,76 | 12,32 | 10,82 | 15,00 | 13,40 |
| 4 FC | 10,54 | 8,25 | 11,43 | 8,76 | 13,21 | 10,82 |
| 5 FC | 8,75 | 5,67 | 10,54 | 7,73 | 12,32 | 10,31 |
| 7 FC | 9,64 | 6,19 | 9,64 | 6,19 | 10,54 | 8,76 |
| 10 FC | 6,96 | 3,61 | 8,75 | 4,64 | 8,75 | 5,15 |
| 15 FC | 6,07 | 2,58 | 6,96 | 3,09 | 7,86 | 3,61 |
| 20 FC | 6,07 | 1,55 | 6,07 | 2,58 | 6,96 | 3,09 |
| 30 FC | 6,07 | 1,55 | 5,18 | 2,06 | 6,07 | 2,58 |
| 40 FC | 6,07 | 1,55 | 4,29 | 1,55 | 6,07 | 2,06 |
| 60 FC | 6,07 | 1,55 | 4,29 | 1,55 | 6,07 | 2,03 |
| 90 FC | 6,07 | 1,55 | 4,29 | 1,03 | 6,07 | 1,55 |
| 120 FC | 6,07 | 1,55 | 3,39 | 1,03 | 6,07 | 1,03 |

*proces de adsorbție; ** proces de fotocataliză (iradiere)

8.2. - Aplicarea catalizatorului Z-Ag_{red} pentru oxidarea fotocatalitică a MB 155

Influența concentrației de H₂O₂ asupra eficiențelor de degradare/decolorare atinse după același timp de iradiere de 120 min este prezentată în tabelul 5.16. Se observă că cu creșterea concentrației de H₂O₂ de la 10 la 20 mM, crește îndeosebi eficiența procesului de degradare.

Tabel 8.16 Eficiențe de degradare/decolorare a MB la o durată a iradierii de 120 min. Condiții: [MB]=50mg·L⁻¹; [Z-Ag_{red}]=1,0g·L⁻¹; pH=9

| [H ₂ O ₂] / mM | Eficiență / % | |
|---------------------------------------|---------------|--------|
| | 291 nm | 663 nm |
| 10 | 87,2 | 96,7 |
| 20 | 92,7 | 97,8 |
| 30 | 87,4 | 97,9 |

Adaosul unei concentrații mai mari (30mM) a deteminat scăderea eficienței de degradare a colorantului, motiv pentru care am considerat că adaosul de H₂O₂ cu concentrație mai mare de 20 mM nu se justifică.

Scăderea eficienței de degradare la adaosul în procesul fotocatalitic a soluției 30 mM H₂O₂ poate fi explicată prin faptul că peste un anumit nivel al concentrației, H₂O₂ poate genera radicali HO₂·, cu reactivitate semnificativ mai mică comparativ cu a radicalilor OH· inhibând acțiunea acestora (reacțiile 8.6 și 8.7). Generarea nedorită a radicalilor HO₂· peste un anumit nivel al concentrației H₂O₂ poate fi rezultatul reacției între H₂O₂ și golurile fotogenerate (reacția 8.8), ceea ce explică scăderea eficienței și a vitezei procesului de oxidare fotocatalitică [8.11, 8.12]:



8.2.1.4.2. Influența tipului de proces asupra eficienței de oxidare fotocatalitică a MB

Pentru a pune în evidență influența tipului de proces de oxidare asupra eficienței procesului de degradare/decolorare a colorantului MB a fost realizat și un set de experimente de foto-oxidare în vizibil, la două concentrații de H₂O₂ (H₂O₂ 10 mM și respectiv H₂O₂ 20 mM).

Datele experimentale și de calcul cu privire la evoluția concentrației de MB respectiv a eficienței de degradare/decolorare în timpul procesului de foto-oxidare, la două doze de H₂O₂ sunt prezentate în tabelul 8.17.

Tabel 8.17 Date experimentale și de calcul privind variația în timp a concentrației MB corespunzător degradării, respectiv decolorării MB, în cursul procesului de fotooxidare (VIS/H₂O₂). Condiții: [MB]= 50mg·L⁻¹; pH=9.

| Timp/ min | H ₂ O ₂ /UV | | | | | | | |
|-----------|---|------|--------------------------|-------|---|------|--------------------------|-------|
| | [H ₂ O ₂] =10 mM | | | | [H ₂ O ₂] =20 mM | | | |
| | Absorbanta/ nm | | [MB]/ mg·L ⁻¹ | | Absorbanta / nm | | [MB]/ mg·L ⁻¹ | |
| | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 | 291 | 663 |
| 0 | 0,56 | 1,03 | 50,71 | 52,58 | 0,51 | 0,91 | 46,25 | 46,39 |
| 1FC | 0,44 | 0,72 | 40,00 | 36,60 | 0,43 | 0,71 | 39,11 | 36,08 |
| 2FC | 0,45 | 0,79 | 40,89 | 40,21 | 0,37 | 0,60 | 33,75 | 30,41 |
| 3FC | 0,43 | 0,74 | 39,11 | 37,63 | 0,35 | 0,56 | 31,96 | 28,35 |
| 4FC | 0,43 | 0,72 | 39,11 | 36,60 | 0,34 | 0,50 | 31,07 | 25,26 |
| 5FC | 0,42 | 0,72 | 38,21 | 36,60 | 0,29 | 0,32 | 26,61 | 15,98 |
| 7FC | 0,40 | 0,67 | 36,43 | 34,02 | 0,26 | 0,39 | 23,93 | 19,59 |
| 10FC | 0,39 | 0,67 | 35,54 | 34,02 | 0,24 | 0,32 | 22,14 | 15,98 |
| 15FC | 0,38 | 0,65 | 34,64 | 32,99 | 0,22 | 0,21 | 20,36 | 10,31 |
| 20FC | 0,6 | 0,57 | 32,80 | 28,87 | 0,18 | 0,14 | 16,79 | 6,70 |
| 30FC | 0,34 | 0,53 | 31,07 | 26,80 | 0,16 | 0,10 | 15,00 | 4,64 |
| 40FC | 0,33 | 0,50 | 30,18 | 25,26 | 0,13 | 0,06 | 12,32 | 2,58 |
| 60FC | 0,27 | 0,35 | 24,82 | 17,53 | 0,12 | 0,06 | 11,43 | 2,58 |
| 90FC | 0,18 | 0,21 | 16,79 | 10,31 | 0,12 | 0,04 | 11,43 | 1,55 |
| 120FC | 0,14 | 0,14 | 13,21 | 6,70 | 0,09 | 0,03 | 8,75 | 1,03 |

Ilustrarea comparativă a evoluției procesului de degradare (figura 8.16 a) și de decolorare (figura 8.16 b) a colorantului MB pentru procesele de fotooxidare și oxidare fotocatalitică cu adaos de H₂O₂ indică următoarele aspecte:

Procesul de fotooxidare în prezența H₂O₂ 10 mM a decurs cu eficiențe de degradare/decolorare de 73,9 %, respectiv 87,3 %. Eficiențele atinse după același timp de iradiere, de 120 min, în procesul de oxidare fotocatalitică cu adaos de H₂O₂ 20 mM au fost mai mari, de 92,7 % pentru degradare și respectiv 97,8 % pentru decolorare. De asemenea, alura curbelor indică viteza mai mare a procesului de fotocataliză heterogenă cu adaos de H₂O₂.

Pe de altă parte, la utilizarea H₂O₂ 20 mM în procesul de fotooxidare, eficiențele de degradare/decolorare atinse prin cele două procese, după același timp de iradiere de 120 min, au fost relativ apropiate în cazul degradării și practic identice în cazul decolorării, remarcându-se o valoare ușor mai mică pentru eficiența decolorării, în cazul fotooxidării cu adaos de H₂O₂ 10 mM.

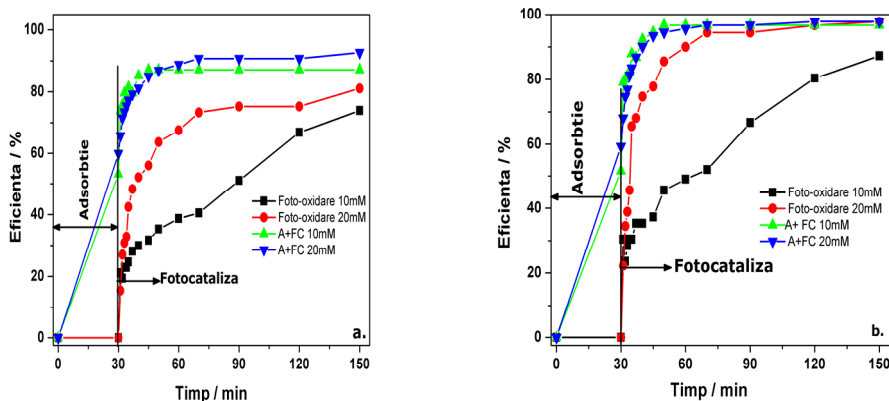


Figura 8.16. Evoluția eficienței de (a) degradare/ decolorare (b) a MB corespunzător proceselor de oxidare fotocatalitică și fotooxidare. Condiții: [MB]= 50mg·L⁻¹; pH=9

O altă observație este că diferențele între vitezele de reacție a celor două procese se atenuază, exceptând viteza procesului de fotooxidare pentru H₂O₂ 10 mM, care rămâne mai mică. Menționăm că aprecierile asupra vitezelor de reacție sunt calitative și iau în calcul panta curbelor de evoluție a eficienței de degradare, decolorare în timpul proceselor.

Toate aceste observații indică faptul că la concentrații de H₂O₂ mai mari (în cazul nostru 20 mM), activitatea fotocatalitică a catalizatorului Z-Ag_{red} nu mai poate fi pusă în evidență pentru degradarea a 50 mg·L⁻¹ MB. De asemenea, rezultă că în scopul intensificării procesului de fotocataliză heterogenă pe Z-Ag_{red} este suficient un adaos de 10 mM H₂O₂ pentru această concentrație de MB.

8.2.1.4.3. Influența concentrației inițiale a colorantului MB asupra eficienței procesului de oxidare fotocatalitică cu adaos de H₂O₂

Influența concentrației inițiale a colorantului a fost pusă în evidență prin experimente de fotocataliză heterogenă efectuate în condiții similare de pH, doză de catalizator și concentrație de H₂O₂ 20 mM. În figura 8.17 se prezintă evoluția eficienței de degradare/decolorare pentru două concentrații inițiale ale colorantului, 50 și 100 mg·L⁻¹.

Din datele obținute, se poate afirma că dublarea concentrației MB în condițiile operării cu H₂O₂ 20 mM influențează eficiența de degradare/decolorare îndeosebi la începutul procesului de iradiere. La un timp de iradiere de 120 min, eficiențele de degradare/decolorare sunt practic aceleași. Aceste observații sunt un indiciu al influenței concentrației inițiale a MB îndeosebi asupra vitezei procesului de oxidare fotocatalitică.

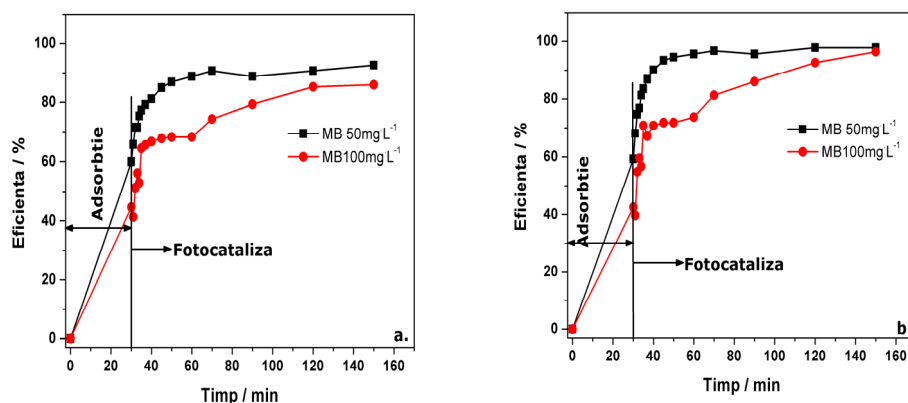


Figura 8.17. Evoluția eficienței de degradare/decolorare a MB pentru concentrații inițiale diferite. Condiții: $[Z-Ag_{red}] = 1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 9$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20\text{mM}$

8.2.1.5. Studiul mineralizării colorantului MB în cursul procesului de oxidare fotocatalitică pe $Z-Ag_{red}$

În tabelul 8.18 sunt redată datele experimentale privind concentrația inițială a MB și cea corespunzătoare unui timp de iradiere de 120 minute pentru procesul de fotocataliză heterogenă cu adaos de H_2O_2 10 mM și 20 mM (tabelele 8.18 și 8.20) Pe baza acestor date s-au calculat eficiența degradării ($\eta_{291 \text{ nm}}$) și a mineralizării (η_{TOC}), (tabel 8.18).

Tabel 8.18 Valori ale concentrațiilor MB și ale parametrului TOC, la timpul 0 și după 120 minute iradiere. Condiții: $[\text{MB}] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Z-Ag_{red}] = 1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 9$

| Timp/min | $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$ | | $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ mM}$ | |
|----------|---|--|---|--|
| | $[\text{MB}]/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $\text{TOC}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $[\text{MB}]/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $\text{TOC}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| | 291 nm | - | 291 nm | - |
| 0 | 47,30 | 24,0 | 46,40 | 24,0 |
| 120 | 6,07 | 18,1 | 3,39 | 10,4 |

Tabel 8.19 Eficiențe TOC și coeficienții de mineralizare pentru procesul de fotocataliză pe $Z-Ag_{red}$ /fotocataliză cu adaos de H_2O_2

| Proces | $\eta_{\text{TOC}}/\%$ | $\eta_{291}/\%$ | $\eta_{\text{TOC}}/\eta_{291\text{nm}}$ |
|---|------------------------|-----------------|---|
| $Z-Ag_{red}/\text{VIS}$ | - | - | - |
| $Z-Ag_{red}/\text{VIS}/10 \text{ mM } \text{H}_2\text{O}_2$ | 56,7 | 85,3 | 0,66 |
| $Z-Ag_{red}/\text{VIS}/20 \text{ mM } \text{H}_2\text{O}_2$ | 60,5 | 92,2 | 0,66 |

Rezultatele privind mineralizarea MB prin fotocataliza în VIS pe $Z-Ag_{red}$ în prezența peroxidului de hidrogen pot fi discutate în corelare cu profilul spectrelor obținute în condițiile proceselor studiate (figurile 8.18 și 8.19).

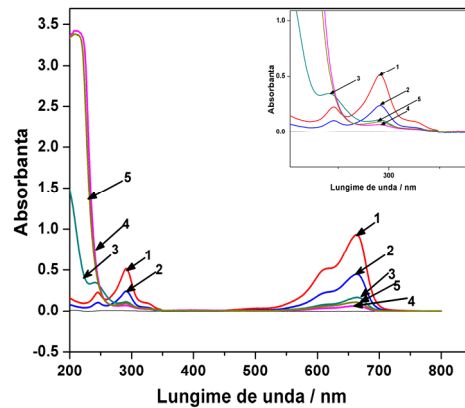


Figura 8.18. Evoluția spectrelor MB în procesul de fotocataliză pe Z-Ag_{red} cu adaos de H₂O₂ 10 mM: 1) soluție inițială de MB; 2) 30 min adsorbție; 3) 4 min fotocataliză; 4) 40 min fotocataliză; 5) 120 min fotocataliză. Interior: Evoluția spectrelor în domeniul UV

În ceea ce privește evoluția procesului de fotocataliză cu adaos de H₂O₂, se constată că adaosul H₂O₂ 10 mM determină obținerea unei eficiențe de degradare mari ($\eta_{291\text{ nm}}=85,3\%$). De asemenea procesul de degradare a fost însoțit de un proces de mineralizare ($\eta_{\text{TOC}}=52,6\%$; $\eta_{\text{TOC}}/\eta_{291\text{ nm}}=0,66$). Valoarea ridicată a eficienței de degradare este confirmată de alura spectrelor (figura 8.18) care indică formarea intermediarilor de oxidare după 4 minute fotocataliză, prin apariția unui umăr în locul peak-ului de la 246 nm (spectrul 3). La o durată a procesului de 120 minute, peak-urile de la 291 nm și 663 nm scad foarte mult în intensitate. Creșterea absorbantei în domeniul UV arată prezența intermediarilor, astfel că procesul de mineralizare a avut loc, dar nu este complet.

Creșterea concentrației de H₂O₂ de la 10 mM la 20 mM a determinat creșterea eficienței de degradare a MB ($\eta_{291\text{ nm}}=85,3\%$ pentru H₂O₂ 10 mM, respectiv $\eta_{291\text{ nm}}=92,2\%$ pentru H₂O₂ 20 mM). Această observație poate fi corelată și cu dispariția peak-ului de la 291 nm după timp de iradiere de 40 min (figura 8.19).

Alura spectrelor evidențiază formarea produșilor intermediari ai degradării, cu mențiunea că peak-ul de la 241 nm, vizibil încă după 4 minute fotocataliză la adaosul de H₂O₂ 10 mM, dispare complet la concentrația de H₂O₂ 20 mM. Se explică astfel și creșterea eficienței mineralizării ($\eta_{\text{TOC}}=60,5\%$) la adaosul de H₂O₂ 20 mM.

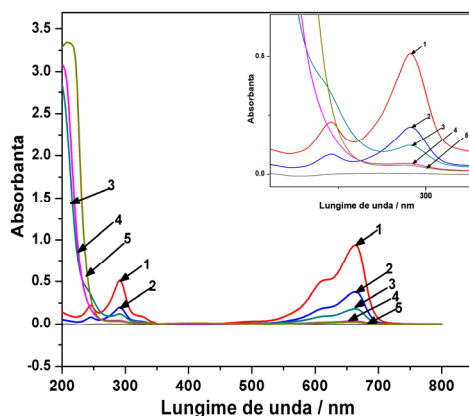


Figura 8.19. Evoluția spectrelor MB în procesul de fotocataliză pe Z-Ag_{red} cu adaos de H₂O₂ 20 mM: 1) soluție inițială de MB; 2) 30 min adsorbție; 3) 4 min fotocataliză; 4) 40 min fotocataliză; 5) 120 min fotocataliză. Interior: Evoluția spectrelor în domeniul UV.

8.2.1.6. Cinetica oxidării fotocatalitice în prezența H₂O₂

Se cunoaște că adaosul H₂O₂ în procesul de fotocataliză favorizează formarea radicalilor OH[•], având ca efect creșterea vitezei procesului, care se reflectă în creșterea constantelor de viteză.

Pentru studiul cinetic al oxidării fotocatalitice a MB pe Z-Ag_{red} (cu și fără adaos de H₂O₂) a fost utilizat modelul cinetic Langmuir-Hinshelwood, simplificat la un model de pseudo-ordin I pentru soluții diluate (concentrații milimolare)

Datele experimentale pentru determinarea constantelor aparente de viteză sunt prezentate în tabelele 8.20-8.22., respectiv figurile 8.21-8.23.

Tabel 8.20 Date experimentale pentru evaluarea constantelor aparente de viteză la fotocataliza heterogenă.

Condiții: [MB] = 50 mg·L⁻¹; [Z-Ag_{red}] = 1,0 g·L⁻¹; pH = 9

| Timp/min | C ₀ /mg·L ⁻¹ | | C _t /mg·L ⁻¹ | | C _t /C ₀ | | ln (C _t /C ₀) | |
|----------|------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|--------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|
| | 291nm | 663nm | 291nm | 663nm | 291nm | 663nm | 291nm | 663nm |
| 0 | 29,29 | 29,38 | 29,29 | 29,38 | 1,00 | 1,00 | 0 | 0 |
| 10 | 29,29 | 29,38 | 23,93 | 24,74 | 0,82 | 0,84 | 0,20 | 0,17 |
| 20 | 29,29 | 29,38 | 23,53 | 23,71 | 0,80 | 0,81 | 0,22 | 0,21 |
| 30 | 29,29 | 29,38 | 23,04 | 23,2 | 0,79 | 0,79 | 0,24 | 0,24 |
| 50 | 29,29 | 29,38 | 22,14 | 21,65 | 0,76 | 0,74 | 0,28 | 0,31 |
| 70 | 29,29 | 29,38 | 21,84 | 22,16 | 0,75 | 0,75 | 0,29 | 0,28 |
| 90 | 29,29 | 29,38 | 21,25 | 21,13 | 0,73 | 0,72 | 0,32 | 0,33 |
| 120 | 29,29 | 29,38 | 20,36 | 19,59 | 0,70 | 0,67 | 0,36 | 0,41 |
| 150 | 29,29 | 29,38 | 19,46 | 19,59 | 0,66 | 0,67 | 0,41 | 0,41 |
| 180 | 29,29 | 29,38 | 19,46 | 19,59 | 0,66 | 0,67 | 0,41 | 0,41 |

8.2. - Aplicarea catalizatorului Z-Ag_{red} pentru oxidarea fotocatalitică a MB 161

Tabel 8.21 Date experimentale pentru evaluarea constantelor aparente de viteză la fotocataliza heterogenă. Condiții: [MB] = 50 mg·L⁻¹; [Z-Ag_{red}] = 1,0 g·L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mM; pH = 9

| Timp /min | C ₀ /mg·L ⁻¹ | | C _t /mg·L ⁻¹ | | C _t /C ₀ | | ln (C _t /C ₀) | |
|-----------|------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|--------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|
| | 291nm | 663nm | 291nm | 663nm | 291nm | 663nm | 291nm | 663nm |
| 0 | 22,14 | 22,68 | 22,14 | 22,68 | 1,00 | 1,00 | 0,00 | 0,00 |
| 1 | 22,14 | 22,68 | 12,32 | 9,79 | 0,56 | 0,43 | 0,59 | 0,84 |
| 2 | 22,14 | 22,68 | 11,43 | 9,28 | 0,52 | 0,41 | 0,66 | 0,89 |
| 3 | 22,14 | 22,68 | 9,64 | 8,76 | 0,44 | 0,39 | 0,83 | 0,95 |
| 4 | 22,14 | 22,68 | 10,54 | 8,25 | 0,48 | 0,36 | 0,74 | 1,01 |
| 5 | 22,14 | 22,68 | 8,75 | 5,67 | 0,40 | 0,25 | 0,93 | 1,39 |
| 7 | 22,14 | 22,68 | 9,64 | 6,19 | 0,44 | 0,27 | 0,83 | 1,30 |
| 10 | 22,14 | 22,68 | 6,96 | 3,61 | 0,31 | 0,16 | 1,16 | 1,84 |
| 15 | 22,14 | 22,68 | 6,07 | 2,58 | 0,27 | 0,11 | 1,29 | 2,17 |
| 20 | 22,14 | 22,68 | 6,07 | 1,55 | 0,27 | 0,07 | 1,29 | 2,69 |
| 30 | 22,14 | 22,68 | 6,07 | 1,55 | 0,27 | 0,07 | 1,29 | 2,69 |
| 40 | 22,14 | 22,68 | 6,07 | 1,55 | 0,27 | 0,07 | 1,29 | 2,69 |
| 60 | 22,14 | 22,68 | 6,07 | 1,55 | 0,27 | 0,07 | 1,29 | 2,69 |
| 90 | 22,14 | 22,68 | 6,07 | 1,55 | 0,27 | 0,07 | 1,29 | 2,69 |
| 120 | 22,14 | 22,68 | 6,07 | 1,55 | 0,27 | 0,07 | 1,29 | 2,69 |

Tabel 8.22 Date experimentale pentru evaluarea constantelor aparente de viteză la fotocataliza heterogenă. Condiții: [MB] = 50 mg·L⁻¹; [Z-Ag_{red}] = 1,0 g·L⁻¹; [H₂O₂] = 20 mM; pH = 9

| Timp /min | C ₀ /mg·L ⁻¹ | | C _t /mg·L ⁻¹ | | C _t /C ₀ | | ln (C _t /C ₀) | |
|-----------|------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|--------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|
| | 291nm | 663nm | 291nm | 663nm | 291nm | 663nm | 291nm | 663nm |
| 0 | 18,57 | 19,07 | 18,57 | 19,07 | 1,00 | 1,00 | 0,00 | 0,00 |
| 1 | 18,57 | 19,07 | 15,89 | 14,95 | 0,86 | 0,78 | 0,16 | 0,24 |
| 2 | 18,57 | 19,07 | 13,21 | 11,86 | 0,71 | 0,62 | 0,34 | 0,48 |
| 3 | 18,57 | 19,07 | 12,32 | 10,82 | 0,66 | 0,57 | 0,41 | 0,57 |
| 4 | 18,57 | 19,07 | 11,43 | 8,76 | 0,62 | 0,46 | 0,49 | 0,78 |
| 5 | 18,57 | 19,07 | 10,54 | 7,73 | 0,57 | 0,41 | 0,57 | 0,90 |
| 7 | 18,57 | 19,07 | 9,64 | 6,19 | 0,52 | 0,32 | 0,66 | 1,13 |
| 10 | 18,57 | 19,07 | 8,75 | 4,64 | 0,47 | 0,24 | 0,75 | 1,41 |
| 15 | 18,57 | 19,07 | 6,96 | 3,09 | 0,38 | 0,16 | 0,98 | 1,82 |
| 20 | 18,57 | 19,07 | 6,07 | 2,58 | 0,33 | 0,14 | 1,12 | 2,00 |
| 30 | 18,57 | 19,07 | 5,18 | 2,06 | 0,28 | 0,11 | 1,28 | 2,22 |
| 40 | 18,57 | 19,07 | 4,29 | 1,55 | 0,23 | 0,08 | 1,47 | 2,51 |
| 60 | 18,57 | 19,07 | 4,29 | 1,55 | 0,23 | 0,08 | 1,47 | 2,51 |
| 90 | 18,57 | 19,07 | 4,29 | 1,03 | 0,23 | 0,05 | 1,47 | 2,92 |
| 120 | 18,57 | 19,07 | 3,39 | 1,03 | 0,18 | 0,05 | 1,70 | 2,92 |

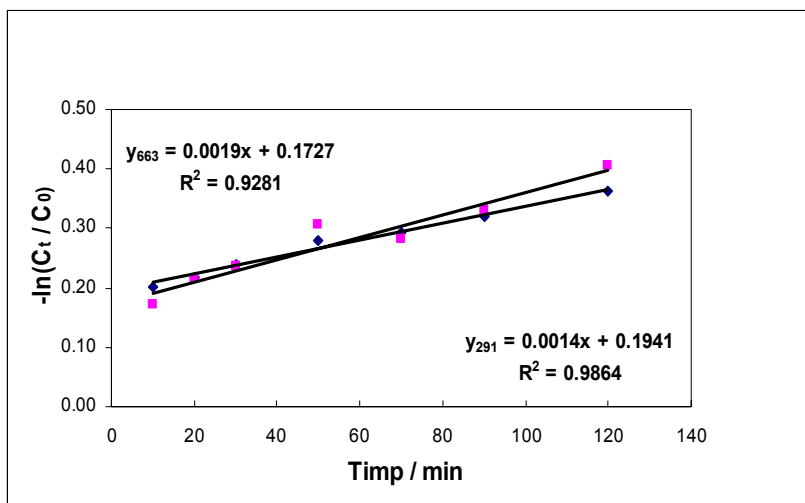


Figura 8.20. Dependența $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de t pentru degradarea/decolorarea MB prin fotocataliză heterogenă pe Z-Ag_{red}

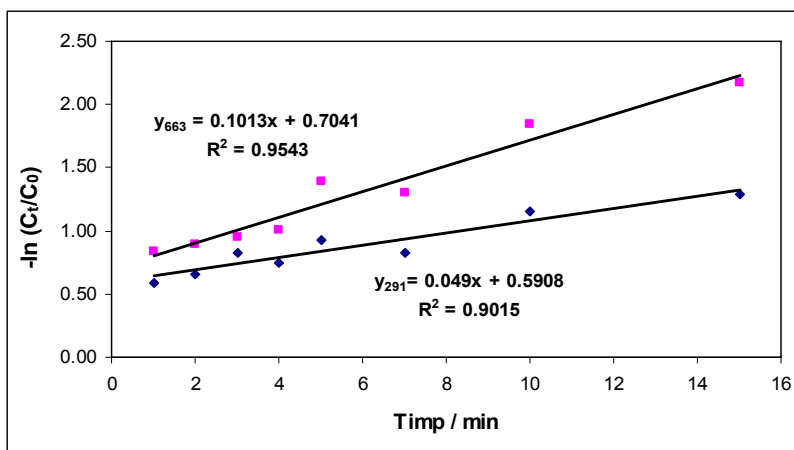


Figura 8.21. Dependența $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de t pentru degradarea/decolorarea MB prin fotocataliză heterogenă cu adaos de H₂O₂ 10 mM

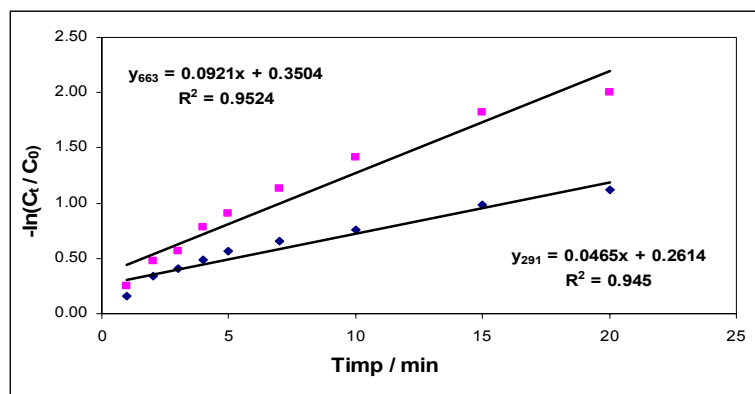


Figura 8.22. Dependența $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de t pentru degradarea/decolorarea MB prin fotocataliză heterogenă cu adaos de H_2O_2 20 mM

În tabelul 8.23 sunt centralizate constantele aparente de viteză și valorile coeficienților de corelare.

Tabel 8.23 Constante aparente de viteză și coeficienții de corelare
Condiții: $[MB]=50mg \cdot L^{-1}$; $[Z-Ag_{red}]=1,0 g \cdot L^{-1}$; $pH=9$.

| Tip proces | Constante aparente de viteză | | Coeficient de corelare, R^2 | |
|---|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|--------|
| | $k_{app,291nm}, min^{-1}$ | $k_{app,663nm}, min^{-1}$ | 291 nm | 663 nm |
| Fotocataliză | $0,14 \cdot 10^{-2}$ | $0,19 \cdot 10^{-2}$ | 0,9864 | 0,9281 |
| Fotocataliză cu adaos de H_2O_2 10 mM | $4,9 \cdot 10^{-2}$ | $10,1 \cdot 10^{-2}$ | 0,9015 | 0,9543 |
| Fotocataliză cu adaos de H_2O_2 20 mM | $4,7 \cdot 10^{-2}$ | $9,2 \cdot 10^{-2}$ | 0,9450 | 0,9524 |

Se observă că adaosul peroxidului de hidrogen determină o creștere semnificativă a constantelor aparente de viteză. Valorile constantelor aparente de viteză corespunzătoare celor două concentrații de H_2O_2 sunt foarte apropiate. În prezența H_2O_2 20 mM, constantele aparente de viteză sunt de cca. 33 ori mai mari la degradare și de cca. 48 ori mai mari la decolorare, comparativ cu cele corespunzătoare procesului fotocatalitic simplu₂. În plus, valorile coeficienților de corelare pledează pentru corectitudinea aplicării modelului cinetic de pseudo-ordin întâi în studiul cinetic al proceselor studiate. Trebuie menționat că s-a testat și modelul cinetic de pseudo-ordin doi dar coeficienții de corelare rezultați au arătat că procesul de fotocataliză nu este descris de acest model.

8.3. Concluzii parțiale

1. Potențarea activității fotocatalitice a zeolitului natural prin dopare cu Cu^{2+} a fost pusă în evidență prin studii comparative de fotoliză, fotocataliză pe Z-Na și respectiv pe Z-Cu. Rezultatele privind eficiența de decolorare/degradare a MB în sistemele de oxidare studiate a indicat următoarea ordine de creștere a eficienței: fotoliză < fotocataliză pe Z-Na < fotocataliză pe Z-Cu. Aceste rezultate au fost confirmate și de alura spectrelor MB înregistrate după aplicarea proceselor de fotoliză, fotocataliză pe Z-Na și fotocataliză pe Z-Cu.

2. Constanta aparentă de viteză pentru procesul de fotocataliză pe Z-Cu a fost de cca. 2 ori mai mare decât cea obținută la utilizarea Z-Na, indicând că doparea cu Cu^{2+} justifică aplicarea fotocatalizei pe Z-Cu și din punct de vedere cinetic.

3. Opțiunea pentru aplicarea catalizatorului Z-Cu (și nu Z-Cu_{red}) în studiile de oxidare fotocatalitică a MB prin iradiere în UV a fost argumentată luând în calcul ponderea fotocatalizei în procesul global de oxidare, în condiții de lucru identice. Deși eficiența globală de oxidare atinsă în prezența Z-Cu_{red} a fost ceva mai mare comparativ cu cea obținută în prezența Z-Cu, ponderea fotocatalizei în procesul global de oxidare atribuită celor doi catalizatori a fost aceeași. Din acest motiv, am considerat că diferențele apărute în eficiența globală de oxidare nu justifică costurile și manopera suplimentare pentru obținerea formei Z-Cu_{red}, și deci opțiunea pentru utilizarea acestuia în studiile de oxidare fotocatalitică a MB în domeniul de iradiere UV. În plus s-a avut în vedere caracterizarea morfologico-structurală a acestui catalizator, care a arătat că în condițiile experimentale de sinteză nu s-a obținut Cu metalic, fiind identificat doar ionul Cu(I).

4. Evoluția potențialului Zeta odată cu creșterea pH-ului de la 3 la 9 pentru suspensia apoasă de Z-Cu, a indicat încărcarea suprafeței cu sarcină electrică negativă. Acest comportament nu a fost surprinzător, având în vedere că suprafața zeolitică este oricum încărcată negativ și că mediul alcalin potențează încărcarea electrică negativă datorită concentrației ridicate în ioni HO^- . Potențialul Zeta al colorantului cationic a scăzut cu creșterea pH-ului, datorită neutralizării pozițiilor cationice cu ionii HO^- . Pe de altă parte, valorile potențialului Zeta înregistrate pentru suspensia de catalizator în soluția de MB au fost pozitive și au indicat pierdere de sarcină electrică negativă. Aceasta a fost însă mult superioară celei care ar fi corespuns neutralizării de sarcină, indicând că mecanismul adsorbției colorantului la nivelul suprafeței catalitice s-a bazat nu numai pe forțe de atracție de natură electrostatică între moleculele colorantului și suprafața zeolitică, ci și pe alte tipuri de forțe.

5. Evoluția în timp a eficienței de degradare/decolorare la oxidarea fotocatalitică a MB funcție de pH a indicat că în condițiile de lucru date valoarea maximă a eficienței procesului de fotocataliză heterogenă s-a obținut la pH=9, indicând-ul ca pH optim de lucru. Rezultatul poate fi explicat prin faptul că domeniul alcalin de pH favorizează formarea unei concentrații mari de radicali HO^\cdot , care prezintă capacitate mare de oxidare a moleculelor de MB.

6. O particularitate a evoluției în timp a eficienței de degradare/decolorare la oxidarea fotocatalitică a MB o constituie intervalul de timp de iradiere de cca. 50 minute (asimilabil unei perioade de inducție) necesar fotoactivării suspensiei de Z-Cu și care poate avea cauze diferite, cu efect sinergic:

□ La doparea zeolitului cu Cu^{2+} prin schimb ionic, ionii de Cu^{2+} se localizează atât la nivelul suprafeței zeolitice cât și în canalele rețelei zeolitice; ca atare, absorbția fotonilor în interiorul rețelei este mult mai dificilă decât la suprafața acesteia, ceea ce poate explica aspectul particular al fotocatalizei pe Z-Cu.

□ Culoarea intensă a soluției de MB (chiar la concentrații relativ mici) poate îngreuna penetrarea radiației UV prin volumul soluției, și absorbția fotonilor la nivelul centrilor activi ai suprafeței catalitice, unde are loc fotoexcitarea, cu generarea perechilor electron-gol. Această observație a fost confirmată de altfel și de studiul fotolizei soluției de MB, realizat în condiții similare fotocatalizei.

□ Chiar dacă eficiențele au fost similare după 240 min timp de reacție, totuși procesul de fotocataliză este mai rapid în comparație cu fotoliza, justificându-se astfel optimizarea procesului de fotocataliză utilizând catalizatorul Z-Cu.

7. Experimentele fotocatalitice care au vizat influența dozei de catalizator asupra procesului au fost realizate pe soluții de MB cu concentrația $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la $\text{pH}=6$, folosind doze de catalizator cuprinse în intervalul $0,5 \div 2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Întrucât peste doza de catalizator de $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ contribuția fotocatalizei la procesul global s-a diminuat cu creșterea dozei de catalizator, s-a optat pentru doza de $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ca doză optimă.

8. Particularitățile procesului de oxidare fotocatalitică a MB pe Z-Cu au indicat necesitatea eficientizării procesului de oxidare prin adaosul unui agent oxidant. Influența adaosului de apă oxigenată fost pusă în evidență prin studii comparative de oxidare a MB în diferite sisteme: H_2O_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{UV}/\text{Z-Cu}/\text{H}_2\text{O}_2$. Studiile de oxidare a MB în diferite sisteme de oxidare au indicat că prin fotocataliza pe Z-Cu cu adaos de H_2O_2 50 mM, după un timp de iradiere de 7 min s-au obținut cele mai ridicate valori ale randamentului de oxidare ($\eta_{291}=74,5 \%$; $\eta_{663}=90 \%$). Aceste valori au fost superioare celor obținute prin oxidare simplă cu H_2O_2 50 mM după 20 min oxidare ($\eta_{291}=55,7 \%$; $\eta_{663}=70,3 \%$), respectiv, prin foto-oxidare după 20 min ($\eta_{291}=68,8 \%$; $\eta_{663}=86,8 \%$).

9. Din studiul influenței dozei de H_2O_2 asupra eficienței procesului, au rezultat următoarele concluzii:

- eficiența de degradare a MB atinsă după 5 min iradiere a fost practic aceeași la dozele de 25, respectiv 50 mM H_2O_2 (cca. 70 %) și a corespuns eficienței atinse pentru doza de 10 mM H_2O_2 după 4 min iradiere (70,9 %), indicând ca optimă doza 10 mM H_2O_2 .

- pentru doza de 10 mM H_2O_2 , peak-ul corespunzător lungimii de undă 291 nm a devenit asimetric după 4 min iradiere și a dispărut după 5 minute de iradiere, motiv pentru care peste timpul de 4 min, nu s-a mai calculat eficiența de degradare raportată la MB.

- în acest sens, calcularea eficienței de degradare prin raportare la concentrația de MB a fost posibilă pentru un timp de iradiere de 7 min la doza 50 mM H_2O_2 , și numai pentru 5, respectiv 4 min la dozele de 25 mM H_2O_2 și respectiv 10 mM H_2O_2 .

- persistența peak-ului de la 663 nm, atribuit legăturilor heteropoliatomice, la timp de iradiere superiori celor la care peak-ul de la 291 nm dispăre, poate fi explicată prin persistența acestor legături, chiar dacă deciclizarea nucleelor benzenice s-a produs.

- din acest motiv, creșterea dozei de H_2O_2 de la 10 la 50 mM nu a mărit semnificativ eficiențele de degradare și de mineralizare, doza de 10 mM H_2O_2 fiind considerată ca optimă.

10. Alegerea domeniului de iradiere în vizibil pentru studiile de oxidare fotocatalitică a colorantului MB pe fotocatalizatorul Z- Ag_{red} , s-a bazat pe contribuția fotocatalizei la procesul global de oxidare, calculată ca diferență între eficiența globală a procesului de oxidare fotocatalitică atinsă după 180 min iradiere în domeniile UV și VIS și eficiența adsorbției. Cum contribuțiile fotocatalizei la procesul global au fost foarte apropiate, iar scopul dopării cu Ag a fost de a deplasa activitatea fotocatalitică spre domeniul vizibil, s-a optat pentru realizarea studiilor în prezența Z- Ag_{red} în domeniul vizibil de iradiere.

11. Rezultatele studiului potențialului Zeta privind influența pH-ului asupra procesului de fotocataliză au arătat o deplasare a încărcării electrice de suprafață a catalizatorului spre valori mai negative cu creșterea pH-ului, datorită creșterii concentrației în ioni hidroxil. Ca atare, atracția electrostatică între molecule colorantului și suprafața catalizatorului a fost favorizată cu creșterea pH-ului, ceea ce a explicat gradul maxim de adsorbție atins la $\text{pH}=11$.

12. Pe de altă parte, gradul maxim de adsorbție atins la pH=11, a determinat inhibarea fotogenerării perechilor electron-gol, și ca atare diminuarea concentrației radicalilor HO[•], cu efecte negative asupra procesului fotocatalitic. Acest aspect poate explica contribuția similară a fotocatalizei în eficiența globală a procesului la pH=9 cât și respectiv la pH=11, ceea ce a determinat alegerea pH-ului 9 ca pH optim de lucru.

13. Deși gradul de adsorbție la doza de 1,5 g·L⁻¹ a fost semnificativ mai mare comparativ cu cel atins la doza de 1,0 g·L⁻¹, și deci și eficiența globală a procesului de oxidare fotocatalitică, s-a optat pentru doza de 1,0 g·L⁻¹ ca doză optimă deoarece contribuția fotocatalizei în eficiența globală a procesului pentru cele două doze a fost similară.

14. H₂O₂ acționează în procesul de fotocataliză ca un promotor al separării de sarcini (prin acceptarea electronului fotogenerat din banda de conducție) și pe de altă parte intervine în reacții cu generare de radicali OH[•], cu putere mare de oxidare. Aceste aspecte au fost evidențiate în creșterea eficienței procesului de oxidare fotocatalitică în prezența H₂O₂ și de asemenea, a vitezei de reacție.

15. Adaosul a 10 mM H₂O₂ a determinat o creștere semnificativă a eficienței de degradare. De asemenea procesul de degradare a fost însoțit de mineralizare ($\eta_{\text{TOC}}=52,6\%$; $\eta_{\text{TOC}}/\eta_{291\text{nm}}=0,66$). Valoarea ridicată a eficienței de degradare a fost confirmată de alura spectrelor care indică formarea intermediarilor de oxidare după 4 minute fotocataliză, prin apariția unui umăr în locul peak-ului de la 246 nm. La o durată a procesului de 120 minute, intensitatea peak-urilor de la 291 nm și 663 nm a scăzut foarte mult, iar creșterea absorbției în domeniul UV a indicat că procesul de mineralizare nu a decurs complet.

16. Alura spectrelor înregistrate la adaosul de H₂O₂ 20 mM a evidențiat formarea produșilor intermediari ai degradării, cu mențiunea că peak-ul de la 241 nm, vizibil încă după 4 minute fotocataliză la adaosul de H₂O₂ 10 mM, a dispărut complet la concentrația de H₂O₂ 20 mM. Valoarea coeficientului de mineralizare (0,66) a indicat de asemenea că procesul de mineralizare nu a fost complet.

17. Adaosul peroxidului de hidrogen a determinat creșterea semnificativă a constantelor aparente de viteză. Astfel, la adaosul H₂O₂ 20 mM, constantele aparente de viteză au fost de cca. 33 ori mai mari la degradare și de cca. 48 ori mai mari la decolorarea MB, comparativ cu constantele de viteză rezultate prin aplicarea fotocatalizei heterogene, fără adaosul H₂O₂. Pe baza studiilor cinetice s-a determinat validitatea modelului cinetic de pseudo-ordin I pentru procesul de fotocataliză heterogenă.

8.4. Bibliografie

- [8.1] E.A. El-Sharkawy, Y.S.Afaf, K.M.Al-Amer, J. Coll. Interf. Sci., 310 (2007) 498.
- [8.2] A. Jakab, **L.A. Colar**, R. Pode, L. Coheci, F. Manea, Rev. Chim. 63 Nr.10 (2012), 1116.
- [8.3] A. Jakab, **L.A. Colar**, L. Coheci, R. Pode, F. Manea, Proceed. of 17th Intern. Symp. Anal. Environ. Probl., Szeged-Ungaria, (2011), 375.
- [8.4] **L.A. Colar**, A. Jakab, C. Badas (Rațiu), F. Manea, L. Coheci, R. Pode, Proceed. of 17th Intern. Symp. Anal. Environ. Probl., Szeged-Ungaria (2011), 388.
- [8.5] M.A. Rauf, S.S.Ashraf, Chem. Eng. J., 151 (2009) 10.
- [8.6] A. Mandal, K.Ojha De, K. Asim, S. Bhattacharjee, Chem. Eng. J., 102 (2004) 203.
- [8.7] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, J. Photochem. Photobiol. A: Chem, 162 (2004) 317.
- [8.8] **L.A. Colar**, A. Jakab, F. Manea, R. Pode, C. Orha, Wit Trans. on Ecol. and The Environm. 164 (2012) 335.
- [8.9] Q. Zhuo, H. Ma, Bo Wang, F. Fan, J. Haz. Mat. 153 (2008) 44.
- [8.10] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, Appl. Catal. B: Envir., 49 (2004) 1.
- [8.11] M. Murugandham, N. Sobana, M. Swaminathan, J. Haz. Mat., B137, (2006) 1371.
- [8.12] S. Senthilkumaar, K. Porkodi, R. Gomathi, A. Geetha Maheswari, N. Manonmani, Dyes Pigm. 69 (2006) 22.

CAPITOLUL 9. PROPUNEREA UNOR FLUXURI TEHNOLOGICE PENTRU EPURAREA AVANSATĂ A UNOR EFLUENȚI TEXTILI

Urmare a rezultatelor cercetărilor experimentale privind aplicarea catalizatorilor de tip zeolitic pentru degradarea / decolorarea / mineralizarea coloranților prezenți în efluenții textili, propunem următoarele variante tehnologice:

Varianta I:

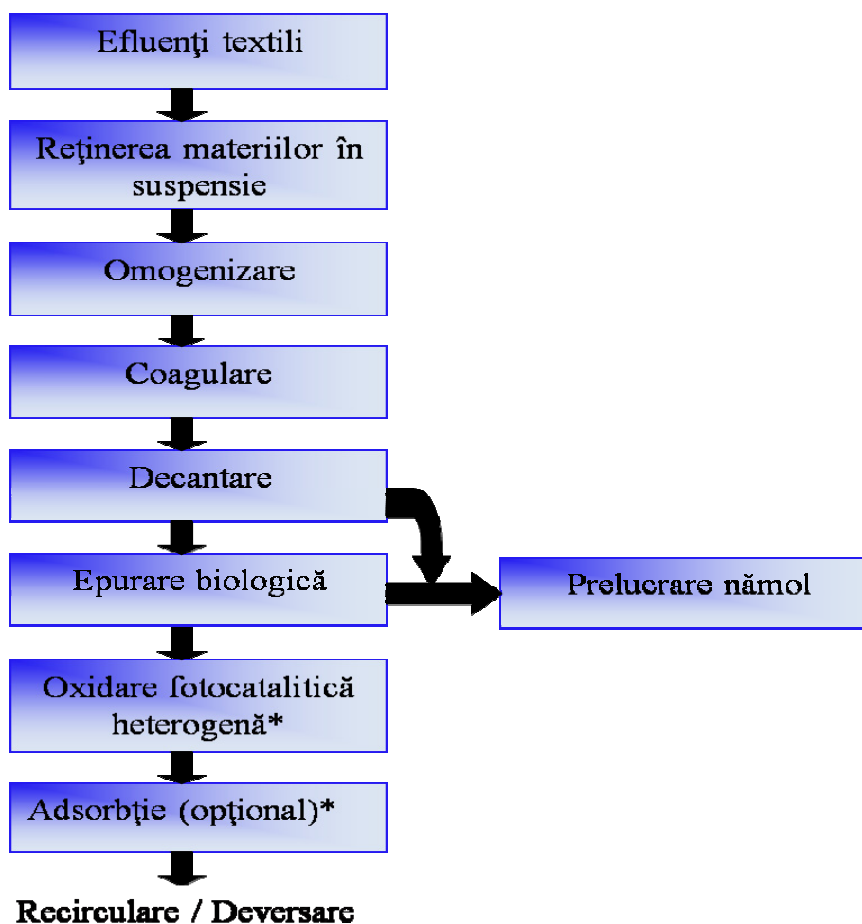


Figura 9.1. Flux tehnologic pentru tratarea efluenților industriali textili cu încărcare organică biodegradabilă.

Varianta II:

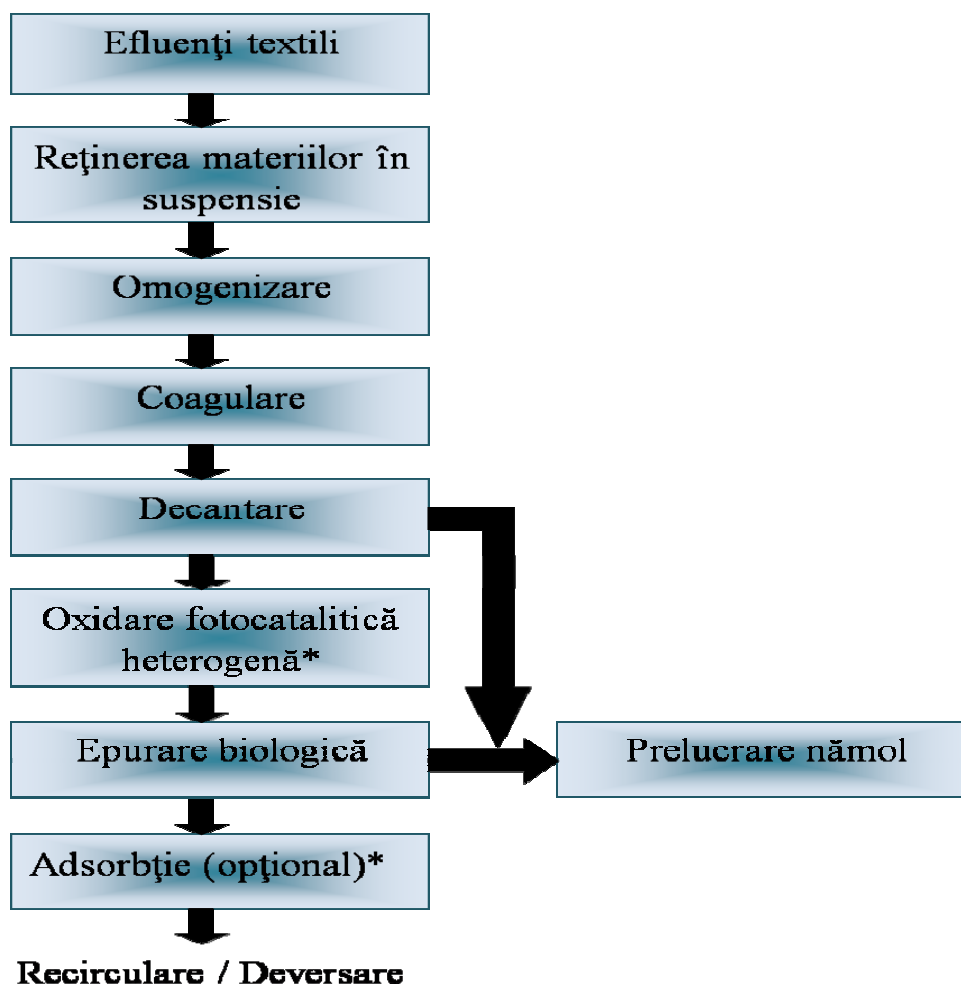


Figura 9.2. Flux tehnologic pentru tratarea efluenților industriali textili cu *încărcare organică greu biodegradabilă*.

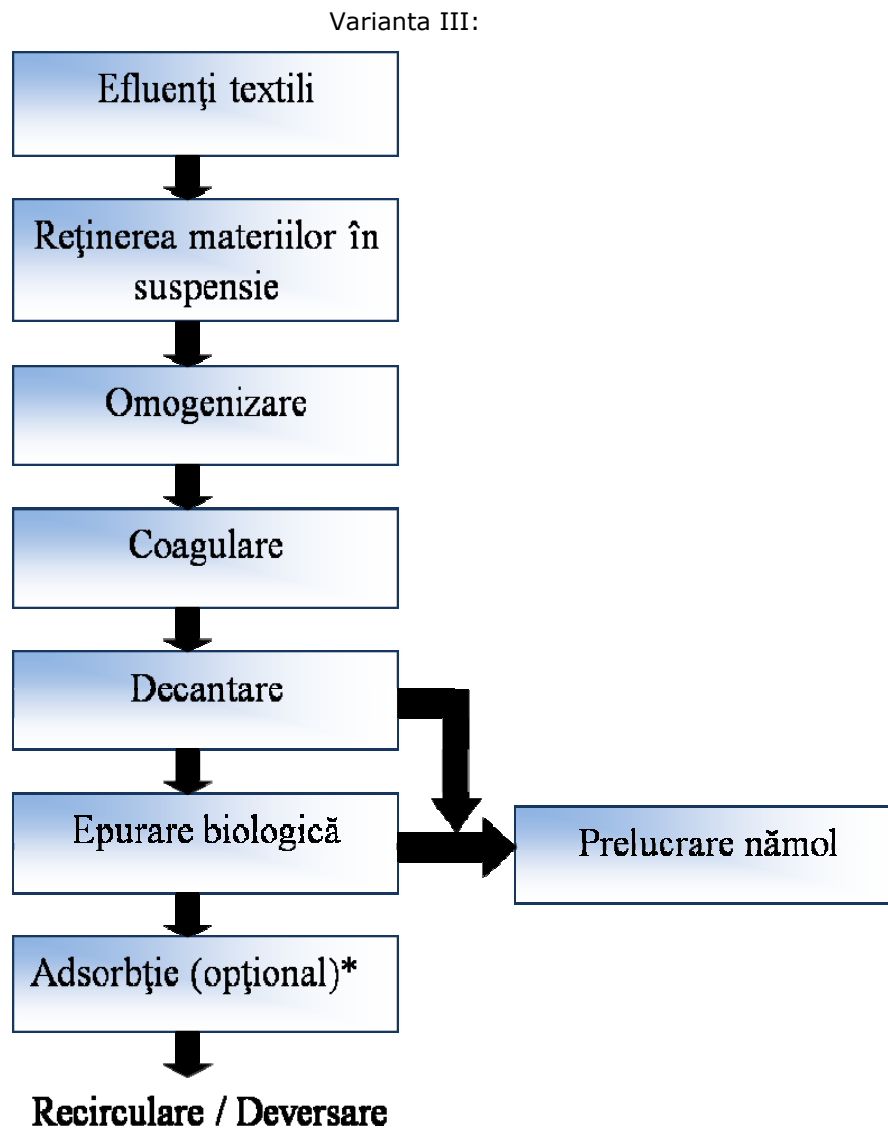


Figura 9.3. Flux tehnologic pentru tratarea efluenților industriali textili cu *încărcare organică biodegradabilă*

* Catalizatorul Z-TiO₂-N:

Condiții optime: - pH = 3

- concentrații reduse de colorant (< 25 mg·L⁻¹)

- doză de catalizator - 1 g·L⁻¹

- domeniul de iradiere: UV și VIS.

* Catalizatorul Z-Ag_{red}:

- Condiții optime:
- pH = 9
 - concentrații reduse de colorant ($< 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
 - doză de catalizator - $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
 - doză H₂O₂ - 20 mM
 - domeniul de iradiere: VIS.

** Catalizatorul Z-Cu: - potențial material adsorbant.

CAPITOLUL 10. CONCLUZII FINALE

Tematica tezei de doctorat se înscrie pe linia dezvoltării unor procese de epurare la sursă a efluenților industriali textili cu conținut de coloranți organici persistenți, capabile să asigure acestora calitatea necesară pentru a permite recircularea, reutilizarea sau deversarea în rețeaua de canalizare. În acest context, lucrarea aduce contribuții originale la studiul aplicării procesului de fotocataliză heterogenă pentru epurarea avansată a apelor uzate din industria textilă.

Obiectivul principal al tezei de doctorat a constat în analiza performanțelor procesului de fotocataliză heterogenă la decolorarea/degradarea/mineralizarea unor coloranți organici țintă prin aplicarea unor catalizatori de tip zeolitic. Alegerea zeolitului natural în proiectarea și sinteza materialelor catalitice a avut în vedere caracteristicile acestuia: comportarea chimică flexibilă, caracterul multifuncțional, beneficiile aplicării în raport cu mediul bazate pe procese de sorbție, schimb ionic, fotodegradare a compușilor biorefractari.

Pentru atingerea obiectivului principal, au fost abordate 2 direcții de cercetare:

1. Sinteza și caracterizarea structurală și morfologică a două tipuri de catalizatori inovativi de tip zeolitic:

❖ Fotocatalizatori pe bază de materiale zeolitice funcționalizate cu nanocristale de TiO_2 dopate cu metale (Ag) și nemetale (N);

❖ Fotocatalizatori pe bază de materiale zeolitice dopate cu specii fotocatalitice (Ag, Cu);

2. Testarea fotocatalizatorilor sintetizați prin aplicare în procesul de oxidare fotocatalitică heterogenă a unor coloranți organici și evaluarea performanțelor proceselor studiate.

Planul de lucru experimental a rezultat din obiectivele specifice stabilite pentru fiecare direcție de cercetare și a cuprins metodele de sinteză a materialelor catalitice, caracterizarea structurală și morfologică a acestora și testarea în procesul de fotocataliză heterogenă, în vederea corelării caracteristicilor specifice cu eficiențele de decolorare/degradare/mineralizare a coloranților (poluanților) țintă. Cercetările realizate au adus o serie de contribuții originale și inovative, cu implicare în îmbunătățirea elementelor tehnologice cuprinse în strategia de management a resurselor de apă.

A. Catalizatori pe bază de zeolit natural funcționalizat cu nanocristale de TiO_2 dopate cu nemetale (N) și metale (Ag)

A.1. Sinteza catalizatorilor Z- TiO_2 -N și Z- TiO_2 -Ag

Sinteza catalizatorilor Z- TiO_2 -N și Z- TiO_2 -Ag s-a realizat în două etape:

a) sinteza TiO_2 dopat cu N (TiO_2 -N), respectiv cu Ag (TiO_2 -Ag), prin metoda sol-gel;

b) obținerea catalizatorilor (Z- TiO_2 -N și Z- TiO_2 -Ag) prin metoda de sinteză hidrotermală în câmp de microunde.

A.2. Caracterizarea structurală și morfologică a catalizatorilor

a) Analiza prin difracție de raze X

Analiza prin difracție de raze X a pus în evidență forma anatas a TiO_2 , cu mențiunea că maximele de difracție corespunzătoare agenților dopare (Ag, N), nu au putut fi identificate datorită concentrației reduse și probabil distribuției uniforme a acestuia în rețeaua cristalină a TiO_2 .

Spectrele de difracție de raze X ale Z- TiO_2 -N și Z- TiO_2 -Ag, a pus în evidență prezența clinoptilolitului ca și component majoritar al zeolitului natural. Absența modificărilor semnificative ale liniilor de difracție caracteristice zeolitului natural au indicat stabilitatea structurală a acestuia în condițiile impuse de sinteza hidrotermală în câmp de microunde a catalizatorului.

b) Analiza prin spectroscopia de reflectanță difuză UV-VIS (DRUV-VIS)

Spectrele de reflectanță difuză DRUV-VIS pentru catalizatorii Z- TiO_2 -N și Z- TiO_2 -Ag, comparativ cu spectrul probei Z-Na au pus în evidență prezența titanului prin maximul intens al absorbției de la 250 nm, atribuit titanului cu coordonare tetraedrală precum și o ușoară deplasare a benzii de adsorbție (300-370 nm) spre domeniul vizibil. Acest aspect a justificat sinteza catalizatorilor pentru aplicații fotocatalitice în domeniul UV și VIS. Domeniul de absorbție care a corespuns intervalului 300-370 nm a fost atribuit prezenței titanului în spații octaedrale. Ușoara deplasare a benzii de adsorbție spre domeniul vizibil a fost explicată prin gradul scăzut de dopare cu N și Ag a dioxidului de titan.

c) Analiza prin spectrometrie FT-IR al catalizatorului Z- TiO_2 -Ag

În spectrul FT-IR al catalizatorului Z- TiO_2 -N a fost identificat domeniul benzii de absorbție cuprins între 945 și 905 cm^{-1} , care corespunde vibrațiilor de întindere ale grupărilor Ti-O-Si și Ti-O-Al. Spectrul FT-IR al catalizatorului Z- TiO_2 -N arată că benzile de absorbție cuprinse în domeniul 450 la 900 cm^{-1} ce corespund vibrațiilor simetrice și asimetrice ale tetraedrelor (Al, Si)O, caracteristice clinoptilolitului nu s-au modificat, ceea ce înseamnă că rețeaua zeolitică nu a fost afectată de prezența TiO_2 -N.

Analiza comparativă a spectrelor FT-IR ale produșilor Z- TiO_2 -Ag și Z-Na a indicat că prezența TiO_2 -Ag în componența catalizatorului pe bază de zeolit natural a afectat vibrațiile de întindere simetrică și antisimetrică a moleculelor de apă coordonate la suprafața zeolitică. Au fost identificate de asemenea domeniile atribuite vibrațiilor de întindere Ti-O, respectiv grupărilor Ti-O-Si și Ti-O-Al.

Formarea matricii anorganice a fost pusă în evidență prin umărul de la 1350 cm^{-1} identificat numai în spectrul catalizatorilor Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag și care a fost atribuit întinderilor și vibrațiilor grupărilor Ti-O-Ti.

d) Analiza morfologică

Analiza morfologică a materialelor sintetizate a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu tehnica EDX. În imaginile SEM ale catalizatorilor Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag a fost pusă în evidență textura lamelară a clinoptilolitului și distribuția dezordonată a particulelor de TiO₂, care au format grupuri aglomerate de clustere pe suprafață și în interiorul canalelor zeolitice, fără a pătrunde în porii acestora. Analiza elementală semicantitativă EDX a unor microprobe de pe suprafața catalizatorilor a indicat prezența Ti și a N, respectiv a Ag pe suprafața zeolitică.

B. Variante de sinteză ale catalizatorilor pe bază de zeolit natural dopat cu specii fotocatalitice (Ag, Cu)

B. 1. Sinteza catalizatorilor pe bază de zeolit natural dopat cu ionul Ag⁺

Au fost utilizate două metode de sinteză:

- ❖ Doparea zeolitului natural folosind complexul [Ag(NH₃)₂]⁺, în variantele:
 - 1 g AgNO₃/g zeolit
 - 3 g AgNO₃/g zeolit
 - 5 g AgNO₃/g zeolit.
- ❖ Doparea zeolitului natural printr-un proces de schimb ionic, folosind soluție de AgNO₃ 0,03M în variantele:
 - raport solid/lichid = 1/10
 - raport solid/lichid = 1/25
 - raport solid/lichid = 1/50

B. 2. Caracterizarea morfologico-structurală a produșilor pe bază de zeolit natural dopat cu Ag⁺

a) Analiza prin difracție de raze X și prin spectroscopie DRUV-VIS

Analiza XRD și DRUV-VIS a produșilor sintetizați prin metoda cu complexul [Ag(NH₃)₂]⁺ nu a pus în evidență prezența ionului Ag⁺, în rețeaua zeolitică. Mai mult, în spectrele de difracție RX au fost identificate maximele de difracție caracteristice **AgO**. Spectrele de reflectanță difuză ale produșilor sintetizați prin schimb ionic cu **AgNO₃**, au pus în evidență modificări în intensitatea unor linii de difracție atribuite clinoptilolitului datorate procesului de schimb ionic Na⁺↔Ag⁺.

b) Analiza morfologică

Imaginile SEM ale produșilor sintetizați prin metoda cu complexul [Ag(NH₃)₂]⁺ au evidențiat formarea la nivelul suprafeței zeolitice a unui precipitat amorf (probabil hidroxid de argint); acest precipitat nu a fost observat în imaginea SEM a produsului obținut prin schimb ionic cu AgNO₃.

c) Testele fotocatalitice

Testele fotocatalitice realizate prin iradiere în UV pe colorantul cationic Methylene Blue (50 mg·L⁻¹) folosind unul din produșii sintetizați prin metoda cu complexul [Ag(NH₃)₂]⁺ au condus la eficiențe de degradare/decolorare foarte mari. Acestea au fost atribuite activității fotocatalitice a AgO și nu cationului Ag⁺. Rezultatele obținute în aceleași condiții pe produsul sintetizat prin schimb ionic au fost bune și au plecat, alături de datele structurale, pentru folosirea **variantei de sinteză prin dopare cu Ag⁺ prin metoda schimbului ionic.**

B. 3. Sinteza catalizatorilor pe bază de zeolit natural dopat cu Cu²⁺

Au fost utilizate două metode de sinteză:

- ❖ sinteza catalizatorului pe bază de zeolitul natural dopat cu Cu²⁺, prin metoda schimbului ionic, cu refluxare:
 - proba cu soluție Cu(NO₃)₂ 0,1 M, raport solid/lichid= 1/10
 - proba cu soluție Cu(NO₃)₂ 0,3 M, raport solid/lichid= 1/10
 - proba cu soluție Cu(NO₃)₂ 0,5 M, raport solid/lichid= 1/10.
- ❖ sinteza catalizatorului pe bază de zeolitul natural dopat cu Cu²⁺, prin metoda schimbului ionic, fără refluxare la temperatura de 30 °C:
 - proba cu soluție Cu(NO₃)₂ 0,1 M, raport solid/lichid= 1/100.

B. 4. Caracterizarea morfologico-structurală a produșilor pe bază de zeolit natural dopat cu Cu²⁺

a) Analiza prin difracție de raze X și prin spectroscopie DRUV-VIS

Analiza XRD a pus în evidență unele modificări în intensitate ale liniilor de difracție caracteristice clinoptilolitului (2θ=10°;11,2°), care au fost atribuite procesului de schimb ionic 2Na⁺ ↔ Cu²⁺.

Analiza DRUV-VIS a evidențiat în spectrele probelor sintetizate prin ambele metode un maxim al absorbției caracteristic Cu²⁺ la 276 nm. În spectrul de reflectanță difuză al probei sintetizată prin metoda schimbului ionic la temperatura de 30 °C fost identificată o bandă de adsorbție la ~800-850 nm, care a fost asociată cu tranzițiile electronice în orbitalul *d* al complexului [Cu(H₂O)_x]²⁺

b) Analiza morfologică

Imaginile SEM ale a produșilor sintetizați prin ambele metode au indicat structura lamelară a clinoptilolitului iar spectrele EDX au pus în evidență prezența Cu²⁺ în rețea.

c) Teste fotocatalitice

Testele fotocatalitice realizate prin iradiere în UV pe colorantul cationic Methylene Blue folosind unul din produșii sintetizați prin cele două metode de schimb ionic au condus la eficiențe de degradare/decolorare foarte apropiate.

Datele de analiză structurală și morfologică coroborate cu testele fotocatalitice au indicat că ambele metode permit obținerea unor produși de tipul Z-Cu, potențial utilizabili în procese fotocatalitice. Totuși, având în vedere condițiile de sinteză, considerăm oportună utilizarea **metodei de dopare prin schimb ionic, fără refluxare, care operează în condiții mai blânde, cu consum energetic mai mic.**

B. 5. Caracterizarea structurală și morfologică a catalizatorilor pe bază de zeolit natural dopat cu specii fotocatalitice (Ag, Cu), identificați ca oportuni pentru utilizare în cercetările ce au vizat oxidarea fotocatalitică a coloranților organici

a) Analiza XRD

Analiza XRD a zeolitului dopat cu Ag (Z-Ag) a pus în evidență liniile de difracție caracteristice clinoptilolitului, confirmând în acest fel că procesul de schimb ionic $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$ a avut loc fără tranziție de faze. În spectrul de difracție al probei Z-Ag_{red} nu au fost semnalate modificări notabile ale maximelor de difracție prezente în spectrul de difracție al Z-Ag, ceea ce a indicat stabilitatea zeolitului natural în condițiile impuse de procesul de reducere al ionilor de Ag^+ cu tetrahidroborură de sodiu. De asemenea în spectrul de difracție RX al probei Z-Ag_{red} au fost identificate noi linii de difracție, care au fost atribuite Ag metallic (2 theta: 38,1°; 44,3°; 64,5°), aspect care **a confirmat procesul de reducere a ionilor Ag^+ și totodată validitatea metodei de reducere cu NaBH_4 .**

Analiza XRD a catalizatorului Z-Cu a evidențiat de asemenea toate aspectele observate în cadrul analizei XRD a catalizatorului Z-Ag. Spectrul de difracție al probei Z-Cu_{red} a fost identic cu al probei Z-Cu, nu a pus în evidență maxime de difracție caracteristice cuprului redus, ceea ce a indicat ineficiența procesului de reducere a Cu^{2+} cu NaBH_4 în condițiile date.

b) Analiza DRUV-VIS

În spectrul DRUV-VIS al probei Z-Ag, a fost pusă în evidență prezența ionilor Ag^+ printr-un maxim al absorbției de la 210 nm, absent în spectrul probei Z-Na. În spectrul DRUV-VIS al probei Z-Ag_{red} nu s-a mai regăsit maximul caracteristic Ag^+ , dar au fost identificate două benzi largi de absorbție, una în UV cu maxim la 276 nm și care a fost atribuit unor intermediari de reducere a Ag^+ (clusteri $\text{Ag}_4^{\delta+}$), respectiv o bandă de absorbție cu maxim la 400 nm, care a fost atribuit particulelor de Ag. Intensitatea relativă a maximului caracteristic Ag metallic, mai mare decât a celui din UV, caracteristic clusterelor $\text{Ag}_4^{\delta+}$, a indicat contribuția particulelor de Ag la procesul fotocatalitic.

Banda de adsorbție identificată în spectrul DRUV-VIS al probei Z-Cu, caracteristică domeniului ~800-850 nm, a fost asociată cu tranzițiile electronice în orbitalul *d* al complexului $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$, localizat atât în interiorul cât și în exteriorul canalelor zeolitice. Această bandă s-a regăsit în spectrul DRUV-VIS al probei Z-Cu_{red}, confirmând prezența Cu^{2+} și ineficiența reducerii cu NaBH_4 .

c) Analiza FT-IR

Analiza FT-IR realizată pentru catalizatorul Z-Ag_{red} a indicat că toate benzile de vibrație cuprinse între 1250 și 430 cm^{-1} caracteristice clinoptilolitului s-au regăsit în spectrul FT-IR al probei Z-Ag_{red}. Spectrul FT-IR al probei Z-Ag_{red} a fost similar cu cel al probei Z-Na, intensitățile peak-urilor fiind ușor diminuate în special cele aferente vibrațiilor simetrice și asimetrice e întindere a tetraedrelor (Al, Si)O, de la suprafața rețelei zeolitice. Aceste aspecte au pledat pentru apartenența particulelor de Ag metallic pe suprafața zeolitică.

d) Analiza morfologică

În morfologia probei Z-Ag_{red} nu au fost observate modificări notabile comparativ cu forma monocationică Z-Na a clinoptilolitului. Observația este valabilă și pentru morfologia probei Z-Cu, iar analiza elementală semicantitativă EDX a unor microprobe de pe suprafața Z-Ag_{red} și Z-Cu a pus în evidență prezența în proporție majoritară a Si și Al respectiv a Ag și a Cu.

C. Aplicarea procesului de fotocataliză heterogenă pentru degradarea și mineralizarea colorantului azoic Reactive Yellow 125

C.1. Studii preliminare de adsorbție a colorantului azoic Reactive Yellow 125 pe catalizatorii Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag

Întrucât procesul de adsorbție are o importanță deosebită în mecanismul procesului de fotocataliză heterogenă au fost efectuate studii preliminare de adsorbție a colorantului azoic Reactive Yellow 125 (RY 125) pe catalizatorii Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag. Studiile au urmărit evaluarea gradului de adsorbție a colorantului la nivelul suprafeței catalitice și determinarea timpului necesar atingerii echilibrului de adsorbție.

C.1.1. Date asupra potențialului zeta

Datele asupra potențialului Zeta au indicat faptul că nu este favorizată atracția electrostatică între colorant și suprafața celor doi catalizatori, fiind de așteptat un grad de adsorbție redus, și prin urmare o contribuție redusă a adsorbției în procesul de fotocataliză heterogenă.

Totuși, potențialul zeta al suspensiei de Z-TiO₂-N în soluția de RY 125 a indicat că suprafața catalitică s-a încărcat cu sarcină electrică negativă (potențialul zeta s-a diminuat la toate cele trei valori ale pH-ului), urmare a adsorbției grupărilor sulfonice ale RY 125 la suprafața catalizatorului. Deoarece cea mai mare scădere a potențialului zeta (15 mV) s-a înregistrat la pH=3, acesta a fost identificat ca pH optim de lucru pentru procesul fotocatalitic.

Evoluția potențialului zeta al suspensiei de Z-TiO₂-Ag în soluția de RY 125 prin comparație cu potențialul zeta al suspensiei apoase de Z-TiO₂-Ag, a indicat un grad de adsorbție limitat, aspect pus în evidență de valorile extrem de apropiate ale potențialelor zeta pentru cele două tipuri de suspensii, la pH=3 și pH=6. La pH=9, potențialul zeta al suspensiei de Z-TiO₂-Ag în soluția de RY 125 a indicat pierdere de sarcină negativă, excluzând adsorbția grupărilor sulfonice ale colorantului. Ca atare, pentru studiile fotocatalitice ulterioare a fost identificat ca optim pH-ul 6. Acesta se situează la limita inferioară a pH-ului efluenților textili și în plus, corespunde pH-ului natural al soluțiilor de RY 125.

C.1.2. Studii cinetice de adsorbție

Rezultatele cercetărilor cu privire la cinetica procesului de adsorbție a RY 125 pe Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag, au indicat că procesul a decurs după un model cinetic de pseudo-ordin doi. Capacitatea de adsorbție la echilibru obținută prin aplicarea modelului de pseudo-ordin doi a fost foarte apropiată de valoarea obținută pe cale experimentală.

C.1.3. Studii de echilibru

Izoterma de adsorbție a RY 125 pe Z-TiO₂-N a avut formă concavă, indicând că nu se poate vorbi despre o selectivitate a catalizatorului pentru colorantul prezent în soluție, deși cantitatea de colorant adsorbită la echilibru a crescut cu creșterea concentrației de echilibru. Dintre modelele de echilibru luate în calcul, modelul Freundlich a descris cel mai bine echilibrul procesului de adsorbție, pentru un domeniu limitat de concentrații luat în studiu.

Pentru adsorbția la echilibru a RY 125 pe Z-TiO₂-Ag s-a obținut o izotermă experimentală de tip Sips în conformitate cu clasificarea Giles. Conform acestei izoterme, s-a observat că pentru concentrația inițială de 100 mg·L⁻¹, capacitatea de adsorbție la echilibru a fost mai mică decât cea corespunzătoare concentrației inițiale de 75 mg·L⁻¹. Scăderea capacității de adsorbție la echilibru peste o anumită limită a concentrației inițiale a fost explicată prin realizarea unui grad de acoperire complet a centrilor activi ai catalizatorului, limită de la care procesul de adsorbție devine reversibil. Mai mult, a fost luat în calcul și faptul că la concentrații mari ale solutului, se manifestă procesul de desorbție, datorat forțelor solut-solut. Ca și în cazul adsorbției RY 125 pe Z-TiO₂-N, parametrii de echilibru și coeficienții de corelare au identificat modelul Freundlich ca model ce descrie cel mai bine echilibrul procesului de adsorbție.

C.1.4. Studii asupra procesului de oxidare fotocatalitică a RY 125

C.1.4.1. Influența pH-ului

Studiile privind influența pH-ului asupra fotodegradării RY 125 pe Z-TiO₂-N au indicat că eficiența maximă a procesului a fost atinsă la pH=3, identificat de altfel ca pH optim și din analizele de potențial zeta. Observațiile privind echilibrul procesului de adsorbție coroborate cu mecanismele posibile ale procesului de fotocataliză heterogenă, au arătat că reacția fotocatalitică a avut loc atât la nivelul suprafeței catalitice prin oxidarea colorantului pe seama golurilor fotogenerate cât și prin reacția colorantului cu radicalii hidroxil prezenți în volumul soluției, în proximitatea suprafeței catalitice, aceștia din urmă fiind rezultatul reacțiilor de oxidare a moleculelor de apă și/sau a radicalilor hidroxil și golurile fotogenerate. La valori scăzute ale pH-ului, speciile oxidative importante sunt golurile pozitive care pot forma radicali hidroxil și interacționează cu grupările azo, acestea fiind în particular susceptibile de a fi atacate electrofil de către radicalii hidroxil, prin scăderea densității electronice la grupările azo.

De asemenea, O₂ dizolvat poate accepta electroni din banda de conducție, generând anionii superoxid ($\bullet\text{O}_2^-$), care prin protonare ulterioară generează radicalii hidroperoxid (HO₂ \bullet), procesul fiind favorizat de mediul acid.

În ceea ce privește studiile privind influența pH-ului asupra fotodegradării RY 125 pe Z-TiO₂-Ag, pentru stabilirea mecanismului oxidării fotocatalitice s-a avut în vedere analiza potențialului zeta care a indicat o extensie extrem de limitată a adsorbției la cele trei valori ale pH-ului luate în studiu. Ca atare, pentru mecanismul oxidării RY 125 pe Z-TiO₂-Ag s-a luat în calcul faptul că oxidarea fotocatalitică poate avea loc și în volumul soluției, prin acțiunea radicalilor HO \bullet prezenți în mediul de reacție, ca rezultat al oxidării ionilor OH⁻ pe seama golurilor fotogenerate. Luând în considerare mecanismul oxidării heterocatalitice prin generarea perechilor electron-gol, un mediu alcalin sau neutru ar trebui să favorizeze eficiența oxidării fotocatalitice.

Chiar dacă în condițiile mediului alcalin concentrația ionilor hidroxil este cea mai ridicată, a fost observată totuși o ușoară scădere a eficienței. Acest rezultat a fost confirmat de altfel și de analiza potențialului zeta. Corelarea acestor rezultate cu aplicațiile practice a indicat pH-ul 6 ca optim pentru aplicațiile ulterioare.

C.1.4.2. Influența dozei de catalizator

În principiu, creșterea eficienței de degradare și decolorare cu creșterea dozei de catalizator este caracteristică proceselor heterogene. Acest aspect poate fi explicat prin creșterea suprafeței active cu creșterea dozei de catalizator, când un număr mai mare de centri catalitici activi sunt disponibili să participe la formarea radicalilor hidroxil. Când doza de catalizator crește peste o anumită limită ($1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ în cazul studiat), are loc o creștere a turbidității suspensiei, fenomen care blochează pătrunderea radiației UV și determină scăderea în volum a suspensiei fotoactivate.

Eficiențele de degradare și de decolorare calculate pentru un timp de iradiere de 180 min au crescut cu creșterea dozei de catalizator de la $0,5$ la $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Pentru doza de $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, s-a observat o ușoară descreștere în termeni de eficiențe de degradare și decolorare, ceea ce a determinat alegerea dozei de catalizator de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pentru o fotodegradare eficientă a RY 125.

C.1.4.3. Influența concentrației inițiale a soluției de colorant

În principiu, concentrația inițială a colorantului influențează eficiența fotodegradării din următoarele considerente. Pe de o parte, cantitatea de colorant adsorbită la nivelul suprafeței catalitice crește cu concentrația (desigur în strânsă relație cu disponibilitatea suprafeței catalitice de a adsorbi colorantul) ceea ce ar determina îmbunătățirea eficienței catalitice a catalizatorului. Pe de altă parte, concentrațiile mari de colorant (ca și dozele mari de catalizator) afectează în mod negativ capacitatea de penetrare a radiației UV în soluție. În plus, moleculele colorantului au capacitatea de a absorbi radiația UV (prin procesul de fotoliză), diminuând fluxul de radiații necesar iradierii suprafeței catalitice, și prin urmare activitatea catalitică.

Influența concentrației inițiale a RY 125 asupra eficienței fotodegradării a fost investigată în domeniul $25\text{-}100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pentru cei doi catalizatori studiați. Așa cum era de așteptat, eficiența de degradare și de decolorare a scăzut cu creșterea concentrației inițiale a RY 125.

C.1.4.4. Studii de mineralizare

O imagine asupra mineralizării efective a unui compus organic se poate obține din valoarea coeficientului de mineralizare, care se definește ca raportul între eficiența TOC și eficiența degradării ($\eta_{\text{TOC}}/\eta_{225\text{nm}}$), calculat la un anumit timp de iradiere. O valoare a acestui raport apropiată de 1 indică atingerea unei mineralizări efective.

Pentru procesul de oxidare fotocatalitică a RY 125 pe Z-TiO₂-N, evoluția în timp a parametrului TOC/TOC₀, a indicat că procesul de mineralizare este favorizat la pH acid și concentrații inițiale reduse. Raportul $\eta_{\text{TOC}}/\eta_{225\text{nm}}$ de 0,83 obținut pentru concentrația inițială de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a indicat că o mineralizare efectivă a poluantului organic în condițiile de lucru date (pH - 3; doză de Z-TiO₂-N de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) **este posibilă numai la concentrații inițiale reduse.**

În cazul oxidării fotocatalitice a RY 125 pe Z-TiO₂-Ag, evoluția în timp a raportului TOC/TOC₀ la diferite valori inițiale ale pH-ului a indicat că până la un timp de iradiere de cca. 70 minute, procesul de mineralizare a colorantului nu a depins de pH. Cu creșterea timpului de iradiere peste 70 minute, procesul de mineralizare a fost favorizat ușor de creșterea pH-ului. De asemenea, procesul de mineralizare a fost favorizat la concentrații inițiale scăzute ale colorantului. Totuși, coeficienții de mineralizare au prezentat valori apropiate de 0,5, ceea ce a arătat că în condițiile de lucru date nu a avut loc o mineralizare efectivă și că în cursul degradării fotocatalitice a soluției de RY 125 pe Z-TiO₂-Ag, au fost generați o serie de sub-produși.

Toate aceste aspecte indică pentru catalizatorul Z-TiO₂-N o activitate catalitică superioară celei manifestate de catalizatorul Z-TiO₂-Ag. *Din punct de vedere practic, se justifică utilizarea catalizatorului Z-TiO₂-N într-un proces de fotocataliză heterogenă, poziționat înaintea epurării biologice în cazul efluenților greu biodegradabili sau ca treaptă de tratare terțiară, situată după treapta de epurare biologică, pentru efluenții biodegradabili (la concentrații reduse de coloranți).*

C.1.4.5. Studii cinetice

Dependența vitezelor de decolorare, degradare și mineralizare funcție de timpul de iradiere a fost descrisă de modelul cinetic Langmuir-Hinshelwood, care a fost simplificat la o ecuație de pseudo-ordin-întâi. Din valorile constantelor aparente de viteză calculate pentru procesul de fotocataliză heterogenă operat în condiții diferite de pH și de concentrație inițială a colorantului a rezultat că procesul depinde și din punct de vedere cinetic de parametri de proces studiați, constatându-se pentru cei doi catalizatori următoarea ordine de variație a constantelor aparente de viteză: $k_{app,388\text{ nm}} > k_{app,225\text{ nm}} > k_{app,TOC}$. Pe de altă parte, valorile raportului $k_{app,TOC}/k_{app,225}$ situate sub 1 au indicat că procesul de mineralizare a avut loc cu viteză mai mică decât procesul de degradare.

C.1.4.6. Studii privind degradarea fotocatalitică a colorantului RY 125 sub iradiere în domeniul vizibil

Întrucât fotonii radiației ultraviolet au acțiune limitată în lumina solară, a fost utilizată iradierea în vizibil cu scopul de a evalua eficacitatea catalizatorilor Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag (respectiv a dopării TiO₂ cu N și Ag) în procesul degradării colorantului azoic RY 125.

Studiul privind degradarea fotocatalitică a RY 125 pe Z-TiO₂-N a indicat că pentru o soluție cu concentrația de 25 mg·L⁻¹ (pH 3), după un timp de iradiere de 240 min în UV, eficiența de degradare/decolorare atinsă în domeniul vizibil de iradiere a fost comparabilă cu cea atinsă în domeniul UV. Deși sub aspectul eficiențelor de degradare/decolorare rezultatele au fost comparabile, o comportare semnificativ diferită a fost observată în ceea ce privește viteza procesului, care a fost mai mare în UV. Rezultatele obținute au confirmat faptul că materialul catalitic Z-TiO₂-N prezintă activitate fotocatalitică pentru aplicare în degradarea fotocatalitică a soluțiilor cu concentrație redusă de RY 125, sub iradiere solară, și deci *aplicarea practică a acestuia se pretează într-un proces de fotocataliză heterogenă, ca treaptă de epurare terțiară pentru efluenții textili cu concentrații de coloranți mici.*

Cercetările cu privire la comportarea fotocatalizatorului Z-TiO₂-Ag în procesul de degradare fotocatalitică a a RY 125 prin iradiere în VIS au indicat activitate fotocatalitică inferioară celei manifestate prin iradiere în UV, în aceleași

condiții de lucru, îndeosebi sub aspectul eficienței de degradare. Valorile constantelor aparente de viteză au indicat viteze comparabile cu cele obținute prin iradiere în UV.

Din comportarea celor doi catalizatori prin iradiere în VIS se poate concluziona că prin aplicarea Z-TiO₂-N se obțin eficiențe de degradare/decolorare superioare celor obținute la aplicarea Z-TiO₂-Ag. Comportarea celor doi catalizatori la iradiere în VIS este similară doar din punctul de vedere al vitezelor de reacție.

Studiul comparativ privind aplicarea fotocatalizatorului Z-TiO₂-Ag în procesul de oxidare fotocatalitică a unui colorant azoic (RY 125) și a unui colorant cationic (MB) a evidențiat faptul că utilizarea fotocatalizatorului Z-TiO₂-Ag pentru oxidarea fotocatalitică a coloranților cationici nu se justifică, datorită gradului ridicat al adsorbției (87 %) și contribuției reduse a fotocatalizei, dar ar putea fi luat în considerare ca și *potențial material adsorbant*.

D. Aplicarea procesului de fotocataliză heterogenă pentru degradarea și mineralizarea colorantului cationic Methylene Blue (MB)

D.1. Utilizarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu Cu în procesul de oxidare fotocatalitică a colorantului Methylene Blue

D.1.1. Doparea cu Cu²⁺ a zeolitului natural în vederea potențării activității fotocatalitice a zeolitului natural

Potențarea activității fotocatalitice a zeolitului natural prin dopare cu Cu²⁺ a fost pusă în evidență prin studii comparative de fotoliză, fotocataliză pe Z-Na și respectiv pe Z-Cu. Rezultatele privind eficiența de decolorare/degradare a MB în sistemele de oxidare studiate a indicat următoarea ordine de creștere a eficienței: fotoliză < fotocataliză pe Z-Na < fotocataliză pe Z-Cu. Aceste rezultate au fost confirmate și de alura spectrelor MB înregistrate după aplicarea proceselor de fotoliză, fotocataliză pe Z-Na și fotocataliză pe Z-Cu.

D.1.2. Motivația alegerii catalizatorului Z-Cu pentru oxidarea fotocatalitică a MB în domeniul de iradiere UV

Opțiunea pentru aplicarea catalizatorului Z-Cu (și nu Z-Cu_{red}) în studiile de oxidare fotocatalitică a MB prin iradiere în UV a fost argumentată luând în calcul ponderea fotocatalizei în procesul global de oxidare, în condiții de lucru identice. Deși eficiența globală de oxidare atinsă în prezența Z-Cu_{red} a fost ceva mai mare comparativ cu cea obținută în prezența Z-Cu, ponderea fotocatalizei în procesul global de oxidare atribuită celor doi catalizatori a fost aceeași. Din acest motiv, am considerat că diferențele apărute în eficiența globală de oxidare nu justifică costurile și manopera suplimentare pentru obținerea formei Z-Cu_{red}, și deci opțiunea pentru utilizarea acestuia în studiile de oxidare fotocatalitică a MB în domeniul de iradiere UV. În plus s-au avut în vedere rezultatele caracterizării morfologico-structurale a acestui catalizator, care au arătat că în condițiile experimentale de sinteză nu s-a obținut Cu metalic, fiind identificat doar ionul Cu(I).

D.1.3. Influența pH-ului asupra degradării/decolorării colorantului MB

D.1.3.1. Analiza potențialului zeta

Evoluția potențialului Zeta la creșterea pH-ului de la 3 la 9 pentru suspensia apoasă de Z-Cu, a indicat încărcarea suprafeței cu sarcină electrică negativă.

Pe de altă parte, valorile potențialului Zeta înregistrate pentru suspensia de catalizator în soluția de MB au fost pozitive și au indicat pierdere de sarcină electrică negativă. Aceasta a fost însă mult superioară celei care ar fi corespuns neutralizării de sarcină, indicând că mecanismul adsorbției colorantului la nivelul suprafeței catalitice s-a bazat nu numai pe forțe de atracție de natură electrostatică între moleculele colorantului și suprafața zeolitică.

D.1.3.2. Evoluția în timp a eficienței de degradare-decolorare la oxidarea fotocatalitică a MB funcție de pH

Evoluția în timp a eficienței de degradare/decolorare la oxidarea fotocatalitică a MB funcție de pH a indicat că în condițiile de lucru date valoarea maximă a eficienței procesului de fotocataliză heterogenă s-a obținut la pH=9, indicând-ul ca pH optim de lucru. Rezultatul poate fi explicat prin faptul că domeniul alcalin de pH favorizează formarea unei concentrații mari de radicali HO \cdot , care prezintă capacitate mare de oxidare a moleculelor de MB.

O particularitate a evoluției în timp a eficienței de degradare/decolorare la oxidarea fotocatalitică a MB o constituie intervalul de timp de iradiere de cca. 50 minute necesar fotoactivării suspensiei de Z-Cu și care poate avea cauze diferite, cu efect sinergic:

- ❖ La doparea zeolitelui cu Cu $^{2+}$ prin schimb ionic, ionii de Cu $^{2+}$ se localizează atât la nivelul suprafeței zeolitice cât și în canalele rețelei zeolitice; ca atare, absorbția fotonilor în interiorul rețelei este mult mai dificilă decât la suprafața acesteia, ceea ce poate explica aspectul particular al fotocatalizei pe Z-Cu.

- ❖ Culoarea intensă a soluției de MB (chiar la concentrații relativ mici) poate îngreuna penetrarea radiației UV prin volumul soluției, și absorbția fotonilor la nivelul centrilor activi ai suprafeței catalitice, unde are loc fotoexcitarea, cu generarea perechilor electron-gol. Această observație a fost confirmată de altfel și de studiul fotolizei soluției de MB, realizat în condiții similare fotocatalizei.

- ❖ Chiar dacă eficiențele au fost similare după 240 min timp de reacție, totuși procesul de fotocataliză a fost mai rapid în comparație cu fotoliza, justificându-se astfel optimizarea procesului de fotocataliză utilizând catalizatorul Z-Cu.

D.1.3.3. Influența dozei de catalizator asupra fotodegradării colorantului MB

Experimentele fotocatalitice care au vizat influența dozei de catalizator asupra procesului au fost realizate pe soluții de MB cu concentrația 70 mg \cdot L $^{-1}$ la pH=6, folosind doze de catalizator cuprinse în intervalul 0,5÷ 2,0 g \cdot L $^{-1}$. Întrucât peste doza de catalizator de 1,0 g \cdot L $^{-1}$ contribuția fotocatalizei la procesul global s-a diminuat cu creșterea dozei de catalizator, s-a optat pentru doza de 1,0 g \cdot L $^{-1}$ ca doză optimă.

D.1.4. Eficientizarea procesului de oxidare fotocatalitică a MB pe Z-Cu prin adaosul unui agent oxidant – peroxidul de hidrogen

D.1.4.1. Influența adaosului de peroxid de hidrogen

Particularitățile procesului de oxidare fotocatalitică a MB pe Z-Cu au pus în evidență necesitatea intensificării procesului de oxidare prin adaosul unui agent oxidant. Influența adaosului de apă oxigenată fost pusă în evidență prin studii comparative de oxidare a MB în diferite sisteme: H_2O_2 ; H_2O_2/UV ; $UV/Z-Cu/H_2O_2$. Studiile de oxidare a MB în diferite sisteme de oxidare au indicat că prin fotocataliza pe Z-Cu cu adaos de H_2O_2 50 mM, după un timp de iradiere de 7 min s-au obținut cele mai ridicate valori ale randamentului de oxidare ($\eta_{291}=74,5\%$; $\eta_{663}=90\%$). Aceste valori au fost superioare celor obținute prin oxidare simplă cu H_2O_2 după 20 min oxidare ($\eta_{291}=55,7\%$; $\eta_{663}=70,3\%$), respectiv, prin foto-oxidare după 20 min ($\eta_{291}=68,8\%$; $\eta_{663}=86,8\%$).

D.1.4.2. Influența dozei de peroxid de hidrogen

Din studiul influenței dozei de H_2O_2 asupra eficienței procesului, au rezultat următoarele concluzii:

- eficiența de degradare a MB atinsă după 5 min iradiere a fost practic aceeași la dozele de 25, respectiv 50 mM H_2O_2 (cca. 70 %) și a corespuns eficienței atinse pentru doza de 10 mM H_2O_2 după 4 min iradiere (70,9 %), indicând ca optimă doza 10 mM H_2O_2 .
- pentru doza de 10 mM H_2O_2 , peakul corespunzător lungimii de undă 291 nm a devenit asimetric după 4 min iradiere și a dispărut după 5 minute de iradiere motiv pentru care peste timpul de 4 min, nu s-a mai calculat eficiența de degradare raportată la MB.
- în acest sens, calcularea eficienței de degradare prin raportare la concentrația de MB a fost posibilă pentru un timp de iradiere de 7 min la doza 50 mM H_2O_2 , și numai pentru 5, respectiv 4 min la dozele de 25 mM H_2O_2 și respectiv 10 mM H_2O_2 .
- persistența peak-ului de la 663 nm, atribuit legăturilor heteropoliatomice, la timpuri de iradiere superiori celor la care peak-ul de la 291 nm dispare, a fost explicată prin persistența acestor legături, chiar dacă deciclizarea nucleelor benzenice s-a produs.
- creșterea dozei de H_2O_2 de la 10 la 50 mM nu a mărit semnificativ eficiențele de degradare și de mineralizare, doza de 10 mM H_2O_2 fiind considerată ca optimă.

D.2. Utilizarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu Ag (Z-Ag_{red}) în procesul de oxidare fotocatalitică a colorantului Methylene Blue

D.2.1. Motivația alegerii fotocatalizatorului Z-Ag_{red} pentru oxidarea fotocatalitică a MB în domeniul VIS de iradiere

Alegerea domeniului de iradiere în vizibil pentru studiile de oxidare fotocatalitică a colorantului MB pe fotocatalizatorul Z-Ag_{red}, s-a efectuat pe baza contribuției fotocatalizei la procesul global de oxidare, calculată ca diferență între eficiența globală atinsă după 180 min iradiere în domeniile UV și VIS și eficiența adsorbției.

D.2.2. Influența pH-ului asupra degradării/decolorării colorantului MB

Studiul influenței pH-ului asupra degradării / decolorării MB a indicat o contribuție similară a fotocatalizei la pH = 9 și respectiv pH = 11. Acest aspect a determinat alegerea pH-ului 9 ca pH optim de lucru.

D.2.3. Influența dozei de catalizator asupra fotodegradării colorantului MB

Deși gradul de adsorbție la doza de $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a fost semnificativ mai mare comparativ cu cel atins la doza de $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, și deci și eficiența globală a procesului de oxidare fotocatalitică, s-a optat pentru doza de $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ca doză optimă deoarece contribuția fotocatalizei în eficiența globală a procesului pentru cele două doze a fost similară.

D.2.4. Influența adaosului și a dozei de peroxid de hidrogen asupra fotodegradării colorantului MB

Alura spectrelor înregistrate la adaosul de H_2O_2 20 mM a evidențiat formarea produșilor intermediari ai degradării, cu mențiunea că peak-ul de la 241 nm, vizibil încă după 4 minute fotocataliză la adaosul de H_2O_2 10 mM, a dispărut complet la concentrația de H_2O_2 20 mM. Valoarea coeficientului de mineralizare (0,66) a indicat de asemenea că procesul de mineralizare nu a fost complet.

Adaosul peroxidului de hidrogen a determinat creșterea semnificativă a constantelor aparente de viteză. Astfel, la adaosul H_2O_2 20 mM, constantele aparente de viteză au fost de cca. 33 ori mai mari la degradare și de cca. 48 ori mai mari la decolorarea MB, comparativ cu constantele de viteză rezultate prin aplicarea fotocatalizei heterogene, fără adaosul H_2O_2 . Pe baza studiilor cinetice s-a determinat validitatea modelului cinetic de pseudo-ordin I pentru procesul de fotocataliză heterogenă.

D.2.5. Studii cinetice

Adaosul peroxidului de hidrogen a determinat creșterea semnificativă a constantelor aparente de viteză. Astfel, la adaosul H_2O_2 20 mM, constantele aparente de viteză au fost de cca. 33 ori mai mari la degradare și de cca. 48 ori mai mari la decolorarea MB, comparativ cu constantele de viteză rezultate prin aplicarea fotocatalizei heterogene, fără adaosul H_2O_2 . Pe baza studiilor cinetice s-a determinat validitatea modelului cinetic de pseudo-ordin I pentru procesul de fotocataliză heterogenă.

E. Propunerea unor fluxuri tehnologice pentru epurarea avansată a efluenților textili

Urmare a rezultatelor cercetărilor experimentale privind aplicarea catalizatorilor de tip zeolitic pentru degradarea / decolorarea / mineralizarea coloranților au fost propuse variante tehnologice care includ procesul de fotocataliza heterogenă/proces de adsorbție în fluxul convențional de tratare a efluenților textili.

F. Contribuții originale

Acumularea în mediu a substanțelor antropogene greu biodegradabile coroborată cu constrângerile de ordin legislativ privind deversarea efluenților în mediul înconjurător, justifică cercetările axate pe dezvoltarea unor noi procese de tratare a efluenților industriali, cu mențiunea că marea varietate a deversărilor industriale impune o diversificare a metodelor de tratare, adaptând pe cât posibil procedeul de tratare fiecărei situații.

Pe de altă parte, este important de precizat că integrarea unor astfel de procese noi ca trepte de pretratare sau ca trepte de epurare avansată în schemele convenționale de tratare/epurare a efluenților reziduali, constituie premisa obținerii unor efluenți care să satisfacă cerințele de calitate impuse pentru recirculare și reutilizare.

Obiectivul principal al tezei de doctorat a constat în analiza performanțelor procesului de fotocataliză heterogenă la decolorarea/degradarea/mineralizarea unor coloranți organici țintă prin aplicarea unor catalizatori de tip zeolitic.

O parte a lucrărilor științifice care au rezultat ca urmare a activității de cercetare au fost prezentate în cadrul unor manifestări științifice naționale și internaționale și publicate în volumele conferințelor. Lucrările științifice publicate în reviste de specialitate cuprinse în fluxul de publicații ISI au fost de asemenea citate în teza de doctorat.

Principalele contribuții originale de natură teoretică și experimentală sunt:

- A fost realizat un studiu bibliografic bine sistematizat cu privire la caracterizarea efluenților textili, impactul deversării lor în mediu, procesele de tratare convenționale și limitările acestora precum și aspecte care tratează principiile ce stau la baza proceselor de oxidare avansată, mecanismele implicate și aplicațiile acestora;

- Au fost proiectate și realizate două metode de sinteză a materialelor pe bază de zeolit natural dopat cu specia fotocatalitică Ag^+ (Z-Ag) în șase variante compoziționale și respectiv două metode de sinteză a materialelor pe bază de zeolit natural dopat cu specia fotocatalitică Cu^{2+} (Z-Cu), în patru variante compoziționale;

- Toți produșii obținuți au fost caracterizați din punct de vedere structural și morfologic, folosind metode fizico-chimice adecvate: analiza XRD, spectroscopie FT-IR, spectroscopie UV-VIS, microscopie electronică SEM-EDX;

- Identificarea metodei de sinteză adecvată obținerii produșilor de tip Z-Ag și Z-Cu, cu potențială activitate fotocatalitică, prin corelarea rezultatelor testelor fotocatalitice preliminare cu datele de analiză structurală și morfologică;

- Aplicarea procedeului de reducere cu NaBH_4 a Ag^+ și Cu^{2+} din produșii Z-Ag și Z-Cu în vederea obținerii formelor finale ale catalizatorilor: Z-Ag_{red} și Z-Cu_{red} ;

- Caracterizarea structurală și morfologică atât a catalizatorilor Z-Ag și Z-Cu sintetizați prin metoda selectată cât și a formelor reduse, Z-Ag_{red} și Z-Cu_{red} ;

- Proiectarea experimentelor pentru testarea catalizatorilor Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag în procesul de degradare fotocatalitică a colorantului azoic Reactive Yellow 125;

- Testarea comparativă a eficienței de decolorare/degradare a colorantului Methylene Blue în sisteme diferite de oxidare: fotoliză și fotocataliză pe Z-Na și Z-Cu, permițând punerea în evidență a contribuției dopării cu Cu^{2+} la potențarea activității fotocatalitice a zeolitului natural;

- Proiectat experimentelor pentru testarea catalizatorilor Z-Cu și Z-Ag_{red} în procesul de degradare fotocatalitică a colorantului cationic Methylene Blue;

- Evaluarea parametrilor optimi de proces prin:

- Măsurători de potențial Zeta;
- Studii de adsorbție a coloranților în vederea evaluării gradului de adsorbție și a timpului necesar atingerii echilibrelor de adsorbție;
- Modelarea echilibrului și cineticii adsorbției colorantului RY 125 pe catalizatorii Z-TiO₂-N și Z-TiO₂-Ag, rezultatele obținute fiind utilizate pentru identificarea mecanismului procesului de oxidare fotocatalitică;
- Studii de oxidare fotocatalitică, în condiții de variație a pH-ului, concentrației soluției de colorant și dozei de catalizator;
- Studii de monitorizare a parametrului TOC în vederea stabilirii condițiilor ce fac posibilă atingerea unei mineralizări efective;
- Identificarea în anumite situații a condițiilor optime privind adaosul agentului oxidant în vederea intensificării procesului de oxidare și a eficientizării acestuia.
- Evaluarea performanțelor proceselor studiate în termeni de eficiențe de degradare/decolorare/mineralizare;
- Identificarea mecanismelor proceselor studiate prin corelarea potențialului Zeta cu observațiile privind echilibrul adsorbției și respectiv cu datele de literatură asupra mecanismelor posibile ale procesului de fotocataliză heterogenă;
- Corelarea caracteristicilor catalizatorilor aplicați cu eficiențele de decolorare / degradare / mineralizare ale coloranților țintă;
- Evaluarea contribuției proceselor de adsorbție, fotoliză și fotocataliză în eficiența globală a proceselor de oxidare fotocatalitică;
- Identificarea domeniului de iradiere potrivit aplicării unui anumit catalizator, pe baza contribuției procesului de fotocataliză (iradiere);
- Realizarea studiului cinetic al proceselor de oxidare fotocatalitică, cu validarea modelului cinetic Langmuir-Hinshelwood și evaluarea constantelor aparente de viteză aferente proceselor de degradare, decolorare, mineralizare;
- Au fost propuse trei variante tehnologice, cu indicarea condițiilor optime pentru aplicarea catalizatorilor la scară de laborator:
 - două variante de fluxuri tehnologice care includ procesul de fotocataliză heterogenă ca treaptă de pretratare/tratare avansată aplicabile efluenților textili cu încărcare organică greu biodegradabilă/biodegradabilă;
 - o variantă de flux tehnologic în care este inclusă adsorbția ca etapă de tratare avansată.

LISTA ARTICOLELOR PUBLICATE

1. **L.A. Colar**, E.C. Ilinoiu, S. Moțoc, F. Manea, R. Pode, G. Burtică, *Photodegradation of pentachlorophenol in the aqueous solution*, **Chem. Bull. „Politehnica” Timișoara**, 55 (69) 1 (2010) 55-58.
2. E.C. Ilinoiu, **L.A. Colar**, L.Coheci, F. Manea, R. Pode, *Kinetics and equilibrium studies of Reactive Yellow 125 adsorption on a nitrogen doped TiO₂ modified zeolite*, **EEMJ**, 10 (nr. 11) (2011) 1743-1750; **ISI, F.I. = 1.004**.
3. **L.A. Colar**, L. Coheci, E.C. Ilinoiu, F. Manea, C. Orha, R. Pode, *Adsorption of Reactive Yellow 125 dye from aqueous solution on a silver doped TiO₂ modified clinoptilolite*, **EEMJ**, 11 (nr. 8) (2012) 1822-1827; **ISI, F.I. = 1.004**.
4. **L.A. Colar**, E.C. Ilinoiu, F. Manea, R. Pode, C. Lazau, *Photocatalytic activity of a silver doped TiO₂ modified zeolites in the degradation of Reactive Yellow 125 azo dye*, **EEMJ**, 11 (nr.1) (2012) 61-68; **ISI, F.I. = 1.004**.
5. E.C. Ilinoiu, R. Pode, F. Manea, **L.A. Colar**, A. Jakab, C. Orha, C. Rațiu, C. Lazău, P. Sfârloagă,, *Photocatalytic activity of a nitrogen-doped TiO₂ modified zeolite in the degradation of Reactive Yellow 125 azo dye*, **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.** (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.006>; **ISI, F.I. = 2.110**
6. **L.A. Colar**, A. Jakab, F. Manea, R. Pode, C. Orha, *Photocatalytic performance of Ag-modified natural zeolite catalyst for photocatalysis degradation of Methylene Blue (MB) under VIS irradiation*, **WIT Press Transactions on Ecology and The Environment** (C.A. Brebia – Ed.) 2012, ISSN 1743-3541, Vol.164, 335-344.
7. A. Jakab, **L.A. Colar**, L. Coheci, R. Pode, F. Manea, *Photocatalytic degradation of Methylene Blue from water using UV irradiation*, **Proced. of 17th Intern. Symp. Anal. Environ. Probl.**, Szeged-Ungaria, (2011), 375-378.
8. **L.A. Colar**, A. Jakab, C. Bandas (Rațiu), F. Manea, L. Coheci, R. Pode, *Synthesis, characterization and photocatalytic application of copper-modified zeolite*, **Proced. of 17th Intern. Symp. Anal. Environ. Probl.**, Szeged-Ungaria (2011), 388-391.
9. A. Jakab, **L.A. Colar**, R. Pode, L. Coheci, F. Manea, *Catalytic photodegradation and Mineralization of cationic dye Methylene Blue from aqueous solution onto copper doped zeolite*, **Rev. Chim.** 63 (nr. 10) (2012); **ISI, F.I. = 0.599**.
10. **L.A. Colar**, A. Jakab, R. Pode, F. Manea, *Comparative assessment of photocatalytic activity of cu/ag modified zeolites for Methylene Blue degradation*, **Proced. of 18th Intern. Symp. Anal. Environ. Probl.**, Szeged-Ungaria (2012), 157-160.