

CONTRIBUȚII LA ÎMBUNĂȚIREA TEHNOLOGIEI DE POTABILIZARE A APEI, PRIN IMPLICAREA ZEOLITULUI NATURAL FUNCȚIONALIZAT CU TiO₂ ÎN PROCESUL DE FOTOCATALIZĂ HETEROGENĂ

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

Ing. Daniela Ronamina Sonea

Conducător științific:
Referenți științifici:

Prof.univ.dr.ing. GEORGETA BURTICĂ
Prof.univ.dr.ing. RODICA PODE
Prof.univ.dr.ing. CRISTINA COSTACHE
C.S.I dr. Fiz. IOAN GROZESCU

Ziua susținerii tezei: 1.03.2010

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. Georgeta BURTICĂ**, pentru încrederea acordată și atenta îndrumare manifestată pe parcursul stagiului de doctorat, 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**, pentru altruismul și răbdarea pe care le-a manifestat pe tot parcursul acestei perioade.

Mulțumesc doamnei **Prof.dr.ing. Rodica PODE** care cu generozitate, răbdare și profesionalism a încurajat permanent conținutul științific al cercetării mele și pentru sprijinul personal care mi l-a acordat în carieră.

Mulțumesc familiei mele pentru dragostea cu care mă înconjoară, pentru sprijinul constant și înțelegere, pentru că au fost “realiști și au făcut imposibilul” ori de câte ori a fost nevoie.

Nu în ultimul rând vreau să mulțumesc soțului meu, **Cătălin RUS** pentru susținerea, înțelegerea pe care mi le-a acordat pe parcursul acestor ani de studiu.

Timișoara, februarie 2010

Ing. Ronamina Daniela SONEA

SONEA Daniela Ronamina

Contribuții la îmbunătățirea tehnologiei de potabilizare a apei, prin implicarea zeolitului natural și funcționalizat în procesul de fotocataliză

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 37, Editura Politehnica, 2010, 146 pagini, 120 figuri, 45 tabele.

ISSN:1842-8223

ISBN 978-606-554-070-5

Cuvinte cheie: acid humic, oxidare fotocatalitică, catalizatori pe bază de TiO_2 nedopat/dopat prinși în matrice zeolitică

Rezumat:

Modificările aduse procesului convențional de tratare a apei sunt necesare datorită atât variației surselor de apă, cât și necesității reducerii costurilor existente de producere a apei potabile și a impactului asupra mediului.

Prezența acizilor humici, parte din materia organică naturală în apă reprezintă o problemă datorită solubilității ridicate a acestora și prezența unor lanțuri cu greutate moleculară mare, care sunt nebiodegradabile. Acizii humici prezenți în sursele de apă utilizate în potabilizare imprimă apei gust și culoare nedorite și pot reacționa cu clorul în procesul de dezinfecție rezultând subprodusi cancerigeni de tipul trihalometanilor (THM).

Dezvoltarea unor tehnologii efective pentru un mediu înconjurător curat în scopul îndepărtării rapid și economic a compușilor organici a devenit obiectivul principal al multor domenii de cercetare. Oxidarea fotocatalitică este o metodă promițătoare și pentru degradarea/mineralizarea acidului humic din apă.

Degradarea fotocatalitică impune utilizarea unui catalizator cu eficiență ridicată pentru degradarea materiei organice naturale. Pentru a evita unul din dezavantajele utilizării TiO_2 sub formă de pudră, catalizator bine cunoscut pentru degradarea unei varietăți largi de poluanți, s-a încercat fixarea acestuia într-o matrice zeolitică.

Principalul scop al tezei îl reprezintă degradarea și mineralizarea acidului humic din ape prin aplicarea oxidării fotocatalitice utilizând catalizatori pe bază de TiO_2 nedopat și dopat prinși în matrice zeolitică.

CUPRINS

Notății, abrevieri, acronime.....	8
Lista de tabele.....	9
Lista de figuri.....	12
Introducere.....	18
1. Surse de apă utilizate în potabilizare.....	20
1.1. Surse de apă de suprafață.....	20
1.2. Surse de apă subterane.....	21
1.3. Poluarea, surse de poluare.....	22
1.4. Poluanții prezenți în apele naturale.....	23
1.4.1. Generalități.....	23
1.4.2. Prezența poluanților în apele de suprafață.....	24
1.4.3. Prezența poluanților în apele subterane.....	25
1.5. Compușii organici naturali prezenți în apă.....	25
1.6. Efectele poluanților asupra surselor de apă și a sănătății oamenilor.....	26
2. Procese de tratare a apelor.....	29
2.1. Introducere.....	29
2.2. Procese de oxidare avansată.....	31
2.2.1. Procese Fenton.....	31
2.2.2. Procese Fenton foto-asistate.....	32
2.2.3. UV / Fe ³⁺ - Oxalat / H ₂ O ₂	32
2.2.4. Ozonul.....	32
2.2.5. Mn ²⁺ / acid oxalic / ozon.....	33
2.2.6. O ₃ / UV.....	33
2.2.7. Fotoliza H ₂ O ₂	33
2.3. Fotocataliza.....	34
2.3.1. Scurt istoric.....	34
2.3.2. Proprietățile TiO ₂	37
2.3.2.1. Structura.....	37
2.3.2.2. Toxicitatea.....	38
2.3.3. Mecanisme ale fotocatalizei.....	39
2.3.4. Aplicarea fotocatalizei în tratarea apei.....	41
2.3.5. Aplicarea zeolitului natural în procesele de oxidare avansată.....	42
2.3.6. Caracterizarea materialului catalitic.....	43
2.3.6.1. Microscopia electronică de baleiaj (SEM + EDAX) (SEM-Scanning Electron Microscope EDAX–Energy Dispersive X-ray Analysis).....	43
2.3.6.2. Tehnici de spectroscopie cu radiații X.....	44
2.3.6.3. Spectroscopia FT – IR.....	45
3. Prezența materiei organice în apă și impactul asupra mediului.....	46
4. Modul de lucru, materiale și metode utilizate.....	48
4.1. Motivația, scopul și principalele obiective ale tezei.....	48
4.2. Materiale, metode utilizate în cercetările experimentale.....	49
4.2.1. Tipuri de materiale catalitice.....	49
4.2.2. Metode de sinteză a materialelor catalitice.....	49
4.2.2.1. Metoda sol-gel.....	50
4.2.2.2. Metoda solid-solid în câmp de microunde.....	50
4.2.3. Metode de caracterizare a materialelor catalitice.....	50
4.2.3.1. Microscopia electronică de baleiaj / spectrometru cu energie dispersivă de raze X (SEM / EDAX).....	51

6 Cuprins

4.2.3.2. Difrakția de raze X (XRD).....	51
4.2.3.3. Spectroscopie UV-VIS.....	52
4.2.3.4. Potențialul Zeta.....	52
4.2.3.5. pH-ul.....	52
4.3. Modul de lucru	53
4.4. Aplicații fotocatalitice.....	53
5. Caracterizarea materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO ₂ nedopat/dopat cu metale și nemetale.....	55
5.1. Caracterizarea structurală și morfologică a materialelor catalitice obținute.....	55
5.2. Concluzii parțiale.....	59
6. Aplicarea procesului fotocatalitic heterogen pentru eliminarea acizilor humici din apă.....	61
6.1. Degradarea acidului humic din apă folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu dioxid de titan (Z-TiO ₂).....	61
6.1.1. Stabilirea dozei optime de catalizator.....	61
6.1.2. Influența concentrației inițiale a acidului humic.....	63
6.1.3. Evaluarea contribuției proceselor de adsorbție, fotocataliză și fotoliză la eliminarea acizilor humici.....	65
6.1.4. Concluzii parțiale.....	71
6.2. Oxidarea acidului humic din apă prin fotocataliză heterogenă folosind material zeolitic funcționalizat cu 7 % TiO ₂	72
6.2.1. Studii asupra potențialului zeta	72
6.2.2. Influența concentrației inițiale asupra procesului de oxidare fotocatalitică a acidului humic.....	75
6.2.3. Influența pH-ului soluției asupra procesului de oxidare fotocatalitică a acidului humic.....	78
6.2.4. Influența domeniului de iradiere asupra procesului de oxidare fotocatalitică a acidului humic.....	81
6.2.5. Concluzii parțiale.....	84
6.3. Oxidarea acidului humic din apă prin fotocataliză, folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu metale și nemetale.....	86
6.3.1. Oxidarea acidului humic din apă prin fotocataliză, folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu ioni de argint (Z-TiO ₂ -Ag).....	86
6.3.1.1. Influența concentrației inițiale a acidului humic asupra eficienței procesului de fotocataliză în domeniul vizibil de iradiere.....	86
6.3.1.2. Influența pH-ului inițial al soluției asupra eficienței procesului de fotocataliză în domeniul vizibil de iradiere.....	89
6.3.1.3. Influența domeniului de iradiere (ultraviolet-vizibil) asupra eficienței procesului de fotodegradare.....	91
6.3.1.4. Studiu comparativ al eficienței catalizatorilor Z-TiO ₂ și Z-TiO ₂ -Ag domeniul ultraviolet.....	93
6.3.1.5. Studiu comparativ al eficienței catalizatorilor Z-TiO ₂ și Z-TiO ₂ -Ag în domeniul vizibil de iradiere.....	95
6.3.2. Oxidarea acidului humic prin fotocataliză folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu ioni de fier (Z-TiO ₂ -Fe).....	98
6.3.2.1. Influența domeniului de iradiere (ultraviolet-vizibil) asupra eficienței procesului de fotodegradare.....	98
6.3.3. Oxidarea acidului humic prin fotocataliză folosind catalizator zeolitic funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu azot (Z-TiO ₂ -N).....	100

6.3.3.1. Influența domeniului de iradiere (ultraviolet-vizibil) asupra eficienței procesului de fotodegradare.....	100
6.3.4. Studiul comparativ al influenței domeniului de iradiere asupra procesului de oxidare a acidului humic, folosind catalizator zeolitic funcționalizat cu TiO ₂ și respectiv catalizatori zeolitici funcționalizați cu TiO ₂ dopat cu: Ag, Fe și N.....	103
6.3.5. Concluzii parțiale.....	104
6.4. Studiul cinetic al procesului de oxidare fotocatalitică a acidului humic din apă.....	105
6.4.1. Evaluarea constantei aparente de viteză pentru procesul de oxidare a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO ₂	106
6.4.1.1. Evaluarea constantei aparente de viteză a procesului de oxidare a acidului humic, folosind soluții cu concentrații inițiale diferite.....	106
6.4.1.2. Evaluarea constantei aparente de viteză a procesului de oxidare a acidului humic la diferite valori inițiale ale pH-ului soluției.....	108
6.4.1.3. Evaluarea comparativă a constantei aparente de viteză a procesului de oxidare fotocatalitică a acidului humic, corespunzător domeniilor de iradiere ultraviolet și vizibil.....	109
6.4.2. Evaluarea constantei aparente de viteză pentru procesul de oxidare a acidului humic, folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu TiO ₂ dopat cu Ag, prin fotoexcitare în domeniul vizibil.....	111
6.4.2.1. Evaluarea constantei aparente de viteză a procesului de oxidare a acidului humic, folosind soluții cu concentrații inițiale diferite.....	111
6.4.2.2. Evaluarea constantei aparente de viteză a procesului de oxidare a acidului humic, la diferite valori ale pH-ului soluției.....	113
6.4.2.3. Evaluarea comparativă a constantei aparente de viteză a procesului de fotodegradare catalitică a acidului humic folosind catalizator Z-TiO ₂ -Ag corespunzător domeniilor de iradiere în ultraviolet și în vizibil.....	115
6.4.2.4. Evaluarea comparativă a constantei aparente de viteză a procesului de oxidare a acidului humic pentru catalizatorii de tip Z-TiO ₂ și respectiv Z-TiO ₂ -Ag, în domeniul ultraviolet de iradiere.....	116
6.4.2.5. Evaluarea comparativă a constantei aparente de viteză a procesului de fotodegradare catalitică a acidului humic, pe catalizatorul Z-TiO ₂ și Z-TiO ₂ -Ag în domeniul vizibil de iradiere.....	118
6.4.3. Evaluarea comparativă a constantei aparente de viteză a procesul de fotodegradare catalitică a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO ₂ -Fe corespunzător domeniilor de iradiere ultraviolet și vizibil.....	120
6.4.4. Evaluarea comparativă a constantei aparente de viteză a procesului de fotodegradare catalitică a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO ₂ -N, corespunzător domeniilor de iradiere ultraviolet și vizibil.....	121
6.4.5. Studiu comparativ al influenței domeniului de iradiere asupra activității catalitice a catalizatorilor pe bază de zeolit funcționalizat cu TiO ₂ nedopat și dopat cu metale și nemetale.....	123
6.5. Studii asupra ciclurilor de utilizare a catalizatorilor.....	124
6.6. Concluzii parțiale.....	127
7. Concluzii generale și contribuții originale.....	129
Bibliografie.....	136

NOTAȚII, ABREVIERI, ACRONIME

NOM – materie organică naturală

POA – procese de oxidare avansată

THM – trihalometani

UV – ultraviolet

VIS – vizibil

VB – bandă de valență

CB - bandă de conducție

EG - bandă interzisă sau bandă liberă

SEM – microscopie electronică de scanare

Z-Na – zeolit modificat în forma sodiu

Z-TiO₂-SG – zeolit modificat cu TiO₂ (1 %) obținut prin metoda sol-gel

Z-TiO₂-SS – zeolit modificat cu TiO₂ (1 %) obținut prin metoda solid-solid

Z-TiO₂ – zeolit modificat cu TiO₂ (7 %) obținut prin metoda solid – solid în câmp de microunde

Z-TiO₂-Ag – zeolit modificat cu TiO₂ dopat cu Ag obținut prin metoda solid – solid în câmp de microunde

Z-TiO₂-Fe – zeolit modificat cu TiO₂ dopat cu Fe obținut prin metoda solid – solid în câmp de microunde

Z-TiO₂-N – zeolit modificat cu TiO₂ dopat cu N obținut prin metoda solid – solid în câmp de microunde

LISTA DE TABELE

Tabelul 1.1. Microorganismele și bolile transmisibile prin apă

Tabelul 2.1. Lățimea benzi interzise pentru semiconductorii cei mai importanți

Tabelul 6.1. Rezultatele experimentale obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare utilizând diferite doze de catalizator Z-TiO₂-SG (1 %); parametrul de monitorizare UV₂₅₄

Tabelul 6.2. Rezultatele experimentale obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare utilizând diferite doze de catalizator Z-TiO₂-SG (1 %); parametrul de monitorizare VIS₄₃₆.

Tabelul 6.3. Rezultate experimentale obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare utilizând ca și catalizator: Z-TiO₂-SG la diferite concentrații inițiale de acid humic

Tabelul 6.4. Rezultate experimentale privind îndepărtarea acidului humic din soluția de concentrație 25 mg*L⁻¹ prin aplicarea proceselor de adsorbție, fotocataliză și fotoliză.

Tabelul 6.5. Rezultate experimentale privind îndepărtarea acidului humic din soluția de concentrație 100 mg*L⁻¹ prin aplicarea proceselor de adsorbție, fotocataliză și fotoliză.

Tabelul 6.6. Cantitatea de acid humic eliminată dintr-un litru de soluție, calculată pe bază de UV₂₅₄ și VIS₄₃₆ pentru fiecare tip de proces și în funcție de tipul materialului solid: C_i=25 mg*L⁻¹; C_{solid}= 1 g*L⁻¹; timp = 120 min.

Tabelul 6.7. Cantitatea de acid humic eliminată dintr-un litru de soluție calculată pe bază de UV₂₅₄ și VIS₄₃₆, pentru fiecare tip de proces și în funcție de tipul materialului solid: C_i=100 mg*L⁻¹; C_{solid}= 1 g*L⁻¹; timp = 120 min.

Tabelul 6.8. Valori ale potențialului zeta (catalizator Z-TiO₂)

Tabelul 6.9. Valori ale potențialului zeta (catalizator Z-TiO₂-Ag)

Tabelul 6.10. Rezultatele experimentale și valorile randamentului prin aplicarea procesului de fotodegradare catalitică, folosind catalizatorul Z-TiO₂, la diferite concentrații inițiale ale acidului humic (pH = 6,1)

Tabelul 6.11. Rezultatele experimentale și valorile randamentului prin aplicarea procesului de fotodegradare catalitică unor soluții de acid humic cu diferite valori ale pH-ului, folosind catalizatorul Z-TiO₂.

Tabelul 6.12. Rezultatele experimentale și de calcul obținute prin aplicarea procesului de fotocataliză în domeniile ultraviolet și vizibil, în condiții similare de concentrație inițială și pH a soluției de acid humic, și în prezența aceluiași catalizator (Z-TiO₂).

Tabelul 6.13. Rezultatele experimentale obținute în urma aplicării procesului de fotodegradare prin iradiere în domeniul vizibil a soluțiilor de acid humic cu diferite concentrații inițiale: pH=6,1; catalizator Z-TiO₂-Ag (1 g*L⁻¹).

Tabelul 6.14. Rezultate experimentale și de calcul obținute prin aplicarea fotocatalizei pe soluții cu diferite valori inițiale ale pH-ului, în prezența catalizatorului Z-TiO₂-Ag.

Tabelul 6.15. Rezultate experimentale obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare utilizând catalizatorul Z-TiO₂-Ag (1 g*L⁻¹) la diferite domenii de iradiere; concentrația soluției de acid humic este de 50 mg*L⁻¹.

Tabelul 6.16. Rezultate experimentale și de calcul obținute în urma aplicării procesului de fotocataliză, în condiții similare de iradiere în UV, pe cele două tipuri de catalizator: Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag

Tabelul 6.17. Rezultate experimentale obținute la oxidarea fotocatalitică a acidului humic, folosind catalizatorii: Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag, în domeniul vizibil.

Tabelul 6.18. Rezultate experimentale obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare utilizând 1 g*L⁻¹ Z-TiO₂-Fe la diferite domenii de iradiere; concentrația de acid humic este de 50 mg*L⁻¹.

Tabelul 6.19. Rezultate experimentale obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare utilizând 1 g*L⁻¹ Z-TiO₂-N la diferite domenii de iradiere; concentrația de acid humic este de 50 mg*L⁻¹, pH = 6,1.

Tabelul 6.20. Datele comparative asupra randamentului de oxidare a acidului humic pe domenii de iradiere diferite, folosind catalizatori zeolitici funcționalizați cu TiO₂, nedopat și dopat cu Ag, Fe, N.

Tabelul 6.21. Date cinetice obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare pentru soluții de acid humic cu concentrații inițiale diferite, folosind catalizatorul Z-TiO₂.

Tabelul 6.22. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru studiul cinetic al procesului de oxidare a soluțiilor de acid humic cu concentrații inițiale diferite, folosind catalizatorul Z-TiO₂.

Tabelul 6.23. Date cinetice obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare pentru soluții de acid humic cu aceeași concentrație inițială (50 mg*L⁻¹) și valori diferite ale pH-ului.

Tabelul 6.24. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru cinetica procesului de oxidare a soluțiilor de acid humic cu aceeași concentrație inițială și diferite valori ale pH-ului.

Tabelul 6.25. Datele cinetice corespunzătoare procesului de oxidare fotocatalitică a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO₂ și diferite domenii de iradiere.

Tabelul 6.26. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru procesul de fotodegradare a acidului humic, folosind catalizatorul Z - TiO₂ și domenii de iradiere diferite.

Tabelul 6.27. Date cinetice corespunzătoare procesului de fotodegradare pentru soluții de acid humic cu concentrații inițiale diferite, folosind catalizatorul Z-TiO₂-Ag.

Tabelul 6.28. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru procesul de fotodegradare a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO₂-Ag în domeniul vizibil.

Tabelul 6.29. Date cinetice corespunzătoare procesului de fotodegradare catalitică a soluțiilor de acid humic cu diferite valori inițiale ale pH-ului (C₀= 50 mg*L⁻¹).

Tabelul 6.30. Constanta aparentă de viteză și coeficientul de corelare pentru cinetica fotodegradării acidului humic din soluții cu valori diferite ale pH-ului.

Tabelul 6.31. Datele cinetice corespunzătoare procesului de fotodegradare a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO₂-Ag corespunzător domeniilor de iradiere în ultraviolet și vizibil.

Tabelul 6.32. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru procesul de fotodegradare catalitică a acidului humic: catalizator Z-TiO₂-Ag; domenii de iradiere ultraviolet și vizibil.

Tabelul 6.33. Datele cinetice corespunzătoare procesului de fotodegradare a acidului humic, pe două tipuri de catalizatori Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag.

Tabelul 6.34. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru cinetica oxidării acidului humic pe două tipuri de catalizatori.

Tabelul 6.35. Datele cinetice corespunzătoare procesului de fotodegradare a acidului humic, pe catalizatorul Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag, în domeniul vizibil.

Tabelul 6.36. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru cinetica fotodegradării acidului humic, folosind catalizatorii: Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag; domeniul vizibil de iradiere.

Tabelul 6.37. Datele cinetice corespunzătoare procesului de fotodegradare a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO₂-Fe corespunzător domeniilor de iradiere în ultraviolet și vizibil.

Tabelul 6.38. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru cinetica fotodegradării acidului humic, două domenii de iradiere vizibil și ultraviolet.

Tabelul 6.39. Datele cinetice corespunzătoare procesului de fotodegradare a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO₂-N corespunzător domeniilor de iradiere în ultraviolet și vizibil.

Tabelul 6.40. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru procesul de fotodegradare catalitică a acidului humic: catalizator Z-TiO₂-N; domenii de iradiere ultraviolet și vizibil.

Tabelul 6.41. Datele comparative asupra constantelor aparente de viteză pe domenii de iradiere diferite, folosind catalizatori zeolitici funcționalizați cu TiO₂, nedopat și dopat cu Ag, Fe, N.

Tabelul 6.42. Evoluția parametrilor UV₂₅₄, VIS₄₃₆, CCO-Mn și a randamentelor corespunzătoare pentru catalizatorul Z-TiO₂-Ag. Condiții: soluție de acid humic 50 mg*L⁻¹, pH=6,1, concentrația catalizatorului 1 g*L⁻¹.

Tabelul 6.43. Evoluția parametrilor UV₂₅₄, VIS₄₃₆, CCO-Mn și a randamentelor corespunzătoare pentru catalizatorul Z-TiO₂-N. Condiții: soluție de acid humic 50 mg*L⁻¹, pH=6,1, concentrația catalizatorului 1 g*L⁻¹.

LISTA DE FIGURI

- Figura 2.1. Reprezentarea schematică a fețelor selectate cu index scăzut a anatasului: (a) (101); (b) (001); și (c) (100).
- Figura 2.2. Reacții posibile în urma iradierii particulei de TiO_2
- Figura 2.3. Reprezentarea schematică a diverselor tipuri de interacțiuni ale unui fascicul electronic
- Figura 4.5. Imaginea unui microscop electronic de baleiaj de tip Inspect S
- Figura 4.3. Imaginea unui difractometru de raze X de tipul X'Pert PRO MPD
- Figura 4.4. Imaginea Zetametruului de tip ZM 77, Zeta-Meter.
- Figura 4.5. Imaginea reactorului fotocatalitic
- Figura 4.6. Structura acidului humic
- Figura 5.1. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z-Na, zeolit de granulație 315–500nm
- Figura 5.2. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z-Na, zeolit de granulație 0,8–1,2 nm
- Figura 5.3. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z- TiO_2 , zeolit de granulație 0,8–1,2 nm
- Figura 5.4. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z- TiO_2 – SG, zeolit de granulație 315–500 nm
- Figura 5.5. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z- TiO_2 –SS, zeolit de granulație 315–500 nm
- Figura 5.6. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z- TiO_2 –Ag, zeolit de granulație 0,8 – 1,2 nm
- Figura 5.7. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z- TiO_2 –Fe, zeolit de granulație 0,8 – 1,2 nm
- Figura 5.8. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z- TiO_2 –N, zeolit de granulație 0,8 – 1,2 nm
- Figura 5.9. Spectrele de difracție de raze X pentru Z- TiO_2 0.8-1.2 nm (a), Z- TiO_2 -Ag 0.8-1.2nm (b), Z- TiO_2 -Fe 0.8-1.2 nm (c) și Z- TiO_2 -N 0.8-1.2 nm (d)
- Figura 5.10. Spectrele de difracție de raze X pentru Z- TiO_2 SS 315 – 500 nm (a) și Z- TiO_2 SG 315 -500 (b)
- Figura 5.11. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIZ pentru materiale hibride cu granulația zeolitului cuprinsa între 315 și 500 nm: Z- TiO_2 SS (curba a) și Z- TiO_2 SG (curba b)
- Figura 5.12. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIZ pentru materiale hibride de granulația zeolitului cuprinsa între 0.8-1.2 nm: Z- TiO_2 -Ag (curba a), Z- TiO_2 (curba b), Z- TiO_2 -N (curba c) și Z- TiO_2 -Fe 0.8-1.2 nm (curba d)
- Figura 6.1. Evoluția concentrației acidului humic (UV_{254}) cu timpul de iradiere la diferite doze de catalizator
- Figura 6.2. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere la diferite doze de catalizator
- Figura 6.3. Evoluția concentrației acidului humic (VIS_{436}) cu timpul de iradiere la diferite doze de catalizator
- Figura 6.4. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic (VIS_{436}) cu timpul de iradiere la diferite doze de catalizator
- Figura 6.5. Evoluția concentrației acidului humic (UV_{254}) cu timpul de iradiere la aceeași doză de catalizator pentru diferite concentrații de acid humic

- Figura 6.6. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic (UV_{436}) cu timpul de iradiere pentru diferite concentrații de acid humic
- Figura 6.7. Evoluția concentrației acidului humic (VIS_{436}) cu timpul de iradiere la aceeași doză de catalizator pentru diferite concentrații de humic
- Figura 6.8. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic (VIS_{436}) cu timpul de iradiere pentru diferite concentrații de acid humic
- Figura 6.9. Evoluția randamentului de degradare a acidului humic, respectiv a gradului de mineralizare pentru concentrația inițială de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$: 1 – UV_{254} ; 2 – CCO-Mn.
- Figura 6.10. Evoluția în timp a concentrației acidului humic (UV_{254}), corespunzător proceselor de adsorbție și fotocataliză, pe $Z\text{-TiO}_2$ și $Z\text{-Na}$ ($C_i=25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$): 1 – adsorbție pe $Z\text{-TiO}_2$; 2 – adsorbție pe $Z\text{-Na}$; 3 – fotocataliză pe $Z\text{-TiO}_2$; 4 – fotocataliză pe $Z\text{-Na}$.
- Figura 6.11. Evoluția în timp a culorii soluției (VIS_{436}), corespunzător proceselor de adsorbție și fotocataliză, pe $Z\text{-TiO}_2$ și $Z\text{-Na}$ ($C_i=25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$): 1 – adsorbție pe $Z\text{-TiO}_2$; 2 – adsorbție pe $Z\text{-Na}$; 3 – fotocataliză pe $Z\text{-TiO}_2$; 4 – fotocataliză pe $Z\text{-Na}$.
- Figura 6.12. Evoluția în timp a concentrației acidului humic (UV_{254}), corespunzător proceselor de adsorbție și fotocataliză, pe $Z\text{-TiO}_2$ și $Z\text{-Na}$ ($C_i=100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$): 1 – adsorbție pe $Z\text{-TiO}_2$; 2 – adsorbție pe $Z\text{-Na}$; 3 – fotocataliză pe $Z\text{-TiO}_2$; 4 – fotocataliză pe $Z\text{-Na}$.
- Figura 6.13. Evoluția în timp a culorii soluției (VIS_{436}), corespunzător proceselor de adsorbție și fotocataliză, pe $Z\text{-TiO}_2$ și $Z\text{-Na}$ ($C_i=100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$): 1 – adsorbție pe $Z\text{-TiO}_2$; 2 – adsorbție pe $Z\text{-Na}$; 3 – fotocataliză pe $Z\text{-TiO}_2$; 4 – fotocataliză pe $Z\text{-Na}$.
- Figura 6.14. Evoluția în timp a concentrației acidului humic (UV_{254}) și a culorii soluției (VIS_{436}), corespunzător procesului de fotocataliză, la cele două concentrații inițiale 1 – $UV_{254} 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 2 – $VIS_{436} 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 3 – $UV_{254} 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 4 – $VIS_{436} 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Figura 6.15. Evoluția concentrației acidului humic (UV_{254}) cu timpul de iradiere, pentru diferite concentrații inițiale ale soluției: 1 - $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 2 - $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 3 - $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Figura 6.16. Evoluția în timp a randamentului de oxidare a acidului humic exprimat prin UV_{254} pentru diferite concentrații inițiale ale soluției: 1 - $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 2 - $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 3 - $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Figura 6.17. Evoluția concentrației acidului humic (VIS_{436}) cu timpul de iradiere, pentru diferite concentrații inițiale ale soluției: 1 - $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 2- $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 3- $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Figura 6.18. Evoluția în timp a randamentului de degradare a acidului humic exprimat prin VIS_{436} pentru diferite concentrații inițiale ale soluției: 1 - $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 2- $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 3- $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Figura 6.19. Evoluția oxidabilității chimice exprimată prin parametrul CCO-Mn cu timpul de iradiere, pentru diferite concentrații inițiale de acid humic: 1 - $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 2 - $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 3 - $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Figura 6.20. Evoluția randamentului de oxidare calculat pe baza parametrului CCO-Mn, cu timpul de iradiere, pentru diferite concentrații inițiale de acid humic: 1 - $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 2 - $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 3 - $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Figura 6.21. Evoluția în timp a concentrației acidului humic exprimat prin UV_{254} pentru diferite valori inițiale ale pH-ului soluției de acid humic: 1-3,6; 2-6,1; 3 -8,6.
- Figura 6.22. Evoluția în timp a randamentului de îndepărtare a acidului humic exprimat prin UV_{254} pentru diferite valori inițiale ale pH-ului soluției de acid humic: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

- Figura 6.23. Evoluția în timp a concentrației acidului humic exprimat prin VIS_{436} pentru diferite valori inițiale ale pH-ului soluției de acid humic: 1-3,6; 2-6,1; 3 - 8,6.
- Figura 6.24. Evoluția în timp a randamentului de îndepărtare a acidului humic exprimat prin VIS_{436} pentru diferite valori inițiale ale pH-ului soluției de acid humic: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.
- Figura 6.25. Evoluția oxidabilității chimice exprimată prin parametrul CCO-Mn cu timpul de iradiere, pentru diferite valori ale pH-ului soluției inițiale de acid humic: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.
- Figura 6.26. Evoluția randamentului de oxidare calculat pe baza parametrul CCO-Mn, cu timpul de iradiere, pentru diferite valori ale pH-ului soluției inițiale de acid humic: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.
- Figura 6.27. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV_{254} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.
- Figura 6.28. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV_{254} , pentru două domenii de iradiere: 1 –ultraviolet; 2 – vizibil
- Figura 6.29. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS_{436} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.
- Figura 6.30. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin V_{436} , pentru două domenii de iradiere: 1 –ultraviolet; 2 – vizibil.
- Figura 6.31. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametru CCO-Mn, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.
- Figura 6.32. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametru CCO-Mn, pentru două domenii de iradiere: 1–ultraviolet; 2 – vizibil.
- Figura 6.33. Evoluția concentrației acidului humic (UV_{254}) cu timpul de iradiere, pentru diferite concentrații inițiale de acid humic : 1 - 25 $mg \cdot L^{-1}$; 2 - 50 $mg \cdot L^{-1}$; 3 - 100 $mg \cdot L^{-1}$.
- Figura 6.34. Evoluția în timp a randamentului de îndepărtare a acidului humic exprimat prin UV_{254} pentru concentrații diferite de acid humic: 1 - 25 $mg \cdot L^{-1}$; 2 - 50 $mg \cdot L^{-1}$; 3 - 100 $mg \cdot L^{-1}$.
- Figura 6.35. Evoluția concentrației acidului humic (VIS_{436}) cu timpul de iradiere, pentru diferite concentrații inițiale de acid humic: 1 - 25 $mg \cdot L^{-1}$; 2 - 50 $mg \cdot L^{-1}$; 3 - 100 $mg \cdot L^{-1}$.
- Figura 6.36. Evoluția în timp a randamentului de îndepărtare a acidului humic exprimat prin VIS_{436} pentru concentrații diferite de acid humic: 1 - 25 $mg \cdot L^{-1}$; 2 - 50 $mg \cdot L^{-1}$; 3 - 100 $mg \cdot L^{-1}$.
- Figura 6.37. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametrul CCO-Mn pentru diferite concentrații inițiale a cidului humic: 1 - 25 $mg \cdot L^{-1}$; 2 - 50 $mg \cdot L^{-1}$; 3 - 100 $mg \cdot L^{-1}$.
- Figura 6.38. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametrul CCO-Mn pentru diferite concentrații inițiale de acid humic: 1 - 25 $mg \cdot L^{-1}$; 2 - 50 $mg \cdot L^{-1}$; 3 - 100 $mg \cdot L^{-1}$.
- Figura 6.39. Evoluția în timp a concentrației acidului humic exprimat prin UV_{254} pentru diferite valori inițiale ale pH-ului: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.
- Figura 6.40. Evoluția în timp a randamentului de îndepărtare a acidului humic exprimat prin UV_{254} pentru diferite valori inițiale ale pH-ului: 1 -3,6; 2 -6,1; 3 -8,6.
- Figura 6.41. Evoluția în timp a concentrației acidului humic exprimat prin VIS_{436} pentru diferite valori inițiale ale pH-ului 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

Figura 6.42. Evoluția în timp a randamentului de îndepărtare a acidului humic exprimat prin VIS_{436} pentru diferite valori inițiale ale pH-ului: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

Figura 6.43. Evoluția oxidabilității chimice cu timpul de iradiere, pentru diferite valori inițiale ale pH-ului: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

Figura 6.44. Evoluția randamentului de oxidare cu timpul de iradiere, pentru diferite valori inițiale ale pH-ului: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

Figura 6.45. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV_{254} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet 2 – vizibil.

Figura 6.46. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV_{254} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.47. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS_{436} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.48. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS_{436} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.49. Evoluția oxidabilității chimice cu timpul de iradiere, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.50. Evoluția randamentului de oxidare a acidului humic cu timpul de iradiere, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.51. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere în ultraviolet, exprimată prin UV_{254} pentru: 1 - Z-TiO₂; 2 - Z-TiO₂-Ag.

Figura 6.52. Evoluția în timp a randamentului de oxidare a acidului humic, exprimat prin UV_{254} , prin iradiere în ultraviolet, utilizând ca și catalizator: 1 – Z - TiO₂; 2 - Z-TiO₂-Ag.

Figura 6.53. Evoluția parametrului VIS_{436} cu timpul de iradiere, pentru: 1 - Z-TiO₂; 2 - Z-TiO₂-Ag.

Figura 6.54. Evoluția în timp a randamentului de oxidare a acidului humic, exprimat prin VIS_{436} , pentru: 1 - Z-TiO₂; 2 - Z-TiO₂-Ag.

Figura 6.55. Evoluția oxidabilității chimice (CCO-Mn) cu timpul de iradiere, pentru: 1 - Z-TiO₂; 2 - Z-TiO₂-Ag.

Figura 6.56. Evoluția randamentului de oxidare calculat pe baza parametrului CCO-Mn cu timpul de iradiere pentru: 1 - Z-TiO₂; 2 - Z-TiO₂-Ag.

Figura 6.57. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV_{254} , pentru două tipuri de materiale: 1-Z-Na-TiO₂; 2-Z-TiO₂-Ag.

Figura 6.58. Evoluția randamentului de degradare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV_{254} , pentru două tipuri de materiale: 1 – Z-Na-TiO₂; 2 – Z-TiO₂-Ag.

Figura 6.59. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS_{436} , pentru două tipuri de materiale: 1 – Z-Na-TiO₂; 2 – Z-TiO₂-Ag.

Figura 6.60. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimat prin VIS_{436} , pentru două tipuri de materiale: 1 – Z-Na-TiO₂ 2 – Z-TiO₂-Ag

Figura 6.61. Evoluția oxidabilității chimice cu timpul de iradiere, pentru două tipuri de materiale: 1 – Z-Na-TiO₂; 2 – Z-TiO₂-Ag.

Figura 6.63. Evoluția randamentului de oxidare cu timpul de iradiere, pentru două tipuri de materiale: 1 –Z-Na-TiO₂; 2 – Z-TiO₂-Ag.

Figura 6.64. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV_{254} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.65. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV_{254} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.66. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS_{436} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.67. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS_{436} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.68. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametrul CCO-Mn, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.69. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametrul CCO-Mn, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.70. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV_{254} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.71. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV_{254} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.72. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS_{436} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.73. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS_{436} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.74. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametrul CCO-Mn, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.75. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametrul CCO-Mn, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Figura 6.76. Randamentele de oxidare ale acidului humic pe domeniul de iradiere ultraviolet, folosind catalizatori de tip Z-TiO₂ nedopat și dopat cu: Ag, Fe, N.

Figura 6.77. Randamentele de oxidare ale acidului humic pe domeniul de iradiere vizibil, folosind catalizatori de tip Z-TiO₂ nedopat și dopat cu: Ag, Fe, N.

Figura 6.78. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (UV_{254}) la trei concentrații inițiale de acid humic: 1 – 26,59 mg*L⁻¹; 2 – 49,24 mg*L⁻¹; 3 – 95,92 mg*L⁻¹.

Figura 6.79. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (VIS_{436}) la trei concentrații inițiale de acid humic: 1 – 26,59 mg*L⁻¹; 2 – 49,24 mg*L⁻¹; 3 – 95,92 mg*L⁻¹.

Figura 6.80. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (UV_{254}) la trei valori ale pH-ului soluției inițiale de acid humic: 1 – 3,6; 2 – 6,1; 3 – 8,6.

Figura 6.81. Determinarea constantei aparente a vitezei de (VIS_{436}) la trei valori ale pH-ului soluției inițiale de acid humic: 1 – 3,6; 2 – 6,1; 3 – 8,6.

Figura 6.82. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (UV_{254}) la două domenii de iradiere: 1 – Ultraviolet; 2 – Vizibil.

Figura 6.83. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (VIS_{436}) la două domenii de iradiere: 1 – Ultraviolet; 2 – Vizibil.

Figura 6.84. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (UV_{254}) la trei concentrații inițiale de acid humic: 1 – 25 mg*L⁻¹; 2 – 50 mg*L⁻¹; 3 – 100 mg*L⁻¹.

- Figura 6.85. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (VIS_{436}) la trei concentrații inițiale de acid humic: 1 – 25 mg*L⁻¹; 2 – 50 mg*L⁻¹; 3 – 100 mg*L⁻¹.
- Figura 6.86. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (UV_{254}) la trei valori ale pH-ului soluției inițiale de acid humic: 1 – 3,6; 2 – 6,1; 3 – 8,6.
- Figura 6.87. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (VIS_{436}) la trei valori ale pH-ului soluției inițiale de acid humic: 1 – 3,6; 2 – 6,1; 3 – 8,6.
- Figura 6.88. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (UV_{254}) la două domenii de iradiere: 1 – Ultraviolet; 2 – Vizibil.
- Figura 6.89. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (VIS_{436}) la două domenii de iradiere: 1 – Ultraviolet; 2 – Vizibil.
- Figura 6.90. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție pentru două tipuri de materiale catalitice; acidul humic este evaluat cantitativ prin UV_{254} : 1 – Z-TiO₂; 2 – Z-TiO₂-Ag.
- Figura 6.91. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție pentru două tipuri de materiale catalitice; acidul humic este evaluat cantitativ prin VIS_{436} : 1 – Z-TiO₂; 2 – Z-TiO₂-Ag.
- Figura 6.92. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție la două domenii de iradiere (UV_{254}): 1 – Z-TiO₂; 2 – Z-TiO₂-Ag.
- Figura 6.93. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție la două domenii de iradiere (VIS_{436}): 1 – Z-TiO₂; 2 – Z-TiO₂-Ag.
- Figura 6.94. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (UV_{254}) la două domenii de iradiere: 1–Ultraviolet; 2 –Vizibil.
- Figura 6.95. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (VIS_{436}) la două domenii de iradiere: 1–Ultraviolet; 2 –Vizibil.
- Figura 6.96. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție la două domenii de iradiere; acidul humic este evaluat cantitativ prin VIS_{436} : 1–Ultraviolet; 2 –Vizibil.
- Figura 6.97. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție la două domenii de iradiere; acidul humic este evaluat cantitativ prin VIS_{436} : 1–Ultraviolet; 2 –Vizibil.
- Figura 6.98. Constantele aparente de viteză ($k_{ap}(UV_{254})$) pe două domenii de iradiere ultraviolet și vizibil, pentru catalizatorii de tip Z-TiO₂ nedopat și dopat cu: Ag, Fe, N.
- Figura 6.99. Constantele aparente de viteză ($k_{ap}(VIS_{436})$) pe două domenii de iradiere ultraviolet și vizibil, pentru catalizatorii de tip Z-TiO₂ nedopat și dopat cu: Ag, Fe, N.

Introducere

Singura planetă din sistemul solar pe care există viață datorită apei este Pământul. Pământul posedă viața datorită existenței unor elemente esențiale care contribuie la apariția și menținerea vieții, apa, aerul și solul productiv. Apa poate fi considerată "giuvaerul" cel mai de pret pentru planeta noastră deoarece unde este apa este și viață. Apa a existat și fără viață dar viața fără apă nu ar putea exista, ea fiind și **rămânând un bun universal**.

Apa considerată izvor al vieții, există pretutindeni, chiar și în cele mai aride zone ale pământului. Ea este un element decisiv, ce determină calitatea mediului înconjurător. Apa reprezintă în același timp un produs al mediului, iar unele dintre caracteristicile sale esențiale depind în mare măsură de starea altor componente ale mediului.

Apa este cea mai răspândită substanță compusă și reprezintă trei pătrimi din suprafața globului terestru. Ca și aerul, apa constituie factorul principal al menținerii vieții pe pământ. În același timp, apa este factorul de mediu cel mai expus poluării în circuitul ei din natură sau în urma activităților umane.

Accesul la o apă potabilă sigură prezintă importanță atât pentru sănătatea populației cât și contribuția dezvoltării la nivel național, regional și local. În unele regiuni s-a constatat că investițiile în alimentările cu apă și igienizare pot realiza un beneficiu economic, în timp ce reducerile în efectele adverse sănătății și costurile de întreținere a sănătății sunt mult mai mari decât costurile necesare pentru intervenții. Această afirmație este reală în majoritatea infrastructurilor instalațiilor de apă, experiențele arătând că intervențiile în îmbunătățirea accesului la o apă sigură favorizează în special zonele urbane și rurale sărace și poate fi o parte eficientă a strategiilor de îmbunătățire a nivelului de trai.

Agențiile de protecția mediului încurajează dezvoltarea și introducerea tehnicilor și tehnologiilor noi și inovative, care îndeplinesc criteriul "cele mai bune tehnici disponibile" (BAT – Best Available Technologies) și care urmăresc îmbunătățirea continuă a performanțelor de mediu ale tuturor sectoarelor de activități, ca parte a dezvoltării durabile.

Modificările aduse procesului convențional de tratare a apei sunt necesare datorită atât variației surselor de apă, cât și necesității reducerii costurilor existente de producere a apei potabile și a impactului asupra mediului.

Prezența acizilor humici, parte din materia organică naturală în apă reprezintă o problemă datorită solubilității ridicate a acestora și prezența unor lanțuri cu greutate moleculară mare, care sunt nebiodegradabile. Acizii humici prezenți în sursele de apă utilizate în potabilizare imprimă apei gust și culoare nedorite și pot reacționa cu clorul în procesul de dezinfecție rezultând subproduse cancerigeni de tipul trihalometanilor (THM).

Dezvoltarea unor tehnologii efective pentru un mediu înconjurător curat în scopul îndepărtării rapid și economic a compușilor organici a devenit obiectivul principal al multor domenii de cercetare. Oxidarea fotocatalitică este o metodă promițătoare și pentru degradarea/mineralizarea acidului humic din apă.

Degradarea fotocatalitică impune utilizarea unui catalizator cu eficiență ridicată pentru degradarea materiei organice naturale. Pentru a evita unul din

dezavantajele utilizării TiO_2 sub formă de pudră, catalizator bine cunoscut pentru degradarea unei varietăți largi de poluanți, s-a încercat fixarea acestuia într-o matrice zeolitică.

Principalul scop al tezei îl reprezintă degradarea și mineralizarea acidului humic din ape prin aplicarea oxidării fotocatalitice utilizând catalizatori pe bază de TiO_2 nedopat și dopat prinși în matrice zeolitică. Zeolitul utilizat a fost natural provenit din zona Mirșid România.

1. SURSELE DE APĂ UTILIZATE ÎN POTABILIZARE

1.1. Surse de apă de suprafață

Apa se găsește într-un circuit permanent sub patru forme. *Apa atmosferică* care rezultă din evaporarea apelor de suprafață (râuri, lacuri, oceane). Vaporii de apă se ridică la distanță de sol unde sunt purtați de curenții de aer și condensează în zone mai reci [1-3]. Apa cade pe sol sub formă de *apă meteorică*. Aceasta ajunsă pe sol urmează trei căi: o parte se evaporă, contribuind la formarea atmosferei (10 %); o parte curge pe solul impermeabil și acoperit de vegetație formând *apa de suprafață* (40 %); cea mai mare parte (50%) se infiltrează în sol, în funcție de unghiul de înclinare a stratului impermeabil și formează *apa subterană* care nu este imobilă ci se deplasează dând naștere izvoarelor, ceea mai frecventă origine a apelor de suprafață [7].

Sursele de apă de suprafață se împart în:

- ape curgătoare: râuri, afluenți și fluvii
- lacuri naturale și artificiale
- apele mărilor și oceanelor

Râurile reprezintă principala sursă de apă potabilă pentru România, fiind caracterizate prin fenomene de curgere (care influențează cantitatea de materii în suspensie și coloidale, caracteristicile fizico-chimice, forma albiei, variația debitului și a nivelului apei) și de suprafața de contact apă-atmosferă (care influențează capacitatea de oxigenare, variația de temperatură zilnică și pe anotimpuri) și de capacitatea de autoepurare. Condițiile climaterice și regimul de precipitații fiind factori importanți care contribuie la variația regimului de curgere [2].

Lacurile naturale și artificiale, sunt formate prin bararea naturală sau artificială a unui curs de apă, fiind complet înconjurate de suprafețe. Din punct de vedere al originii lor lacurile se pot clasifica în:

- lacuri glaciare – sunt înconjurate sau acoperite de gheață;
- lacuri tectonice – formate în urma unor mișcări tectonice care au condus la admisia apei în denivelări ale scoarței terestre;
- lacuri fluviale – create de către meandrele râurilor în interiorul câmpiilor, sau datorate barării naturale a cursurilor fluviilor datorită depunerii excesive a sedimentelor;
- lacuri de coastă – formate prin pătrunderea apei de mare în zone de uscat și bararea ulterioară a acestora datorită excesului de sedimente;
- lacuri vulcanice – apărute în craterele vulcanilor inactivi datorită colectării apei meteorice;
- lacuri carstice – apărute în cavitățile create prin erodarea unor roci solubile;
- lacuri artificiale – create prin bararea cursurilor de apă pentru alimentarea continuă a stațiilor de tratare sau pentru generarea energiei electrice (hidrocentrale)

Lacurile se caracterizează printr-o suprafață de contact apă-atmosferă cvasi- imobilă și prezintă modificări ale indicatorilor de calitate comparativ cu efluentul principal, datorită fenomenelor de stagnare a apei și de stratificare (vara

și iarna) și respectiv destratificare (primăvara și toamna). Aceste fenomene se manifestă atât din punct de vedere termic, cât și al compoziției apei în lac.

Stagnarea apei în lacuri conduce la decantarea naturală a materiilor în suspensie și parțial a celor coloidale [4].

Apa mărilor și oceanelor este caracterizată de o mineralizare puternică.

Mărlie și oceanele constituie cea mai răspândită sursă din rezerva de apă a globului și sursa cea mai puțin utilizată actualmente pentru consumul uman. Pentru țările care nu au rezerve mari de apă de suprafață sau subterane cum ar fi: Africa de sud, Arabia Saudită, Kuweit, Israel, Japonia, S.U.A. în zonele sudice, apele marine reprezintă o sursă de alimentare importantă.

Procedeul de tratare a apelor marine în scopul obținerii apei potabile se numește desalinizare și se poate realiza prin reținerea materiilor solide și în suspensie, a sărurilor, compușilor organici și microorganismelor utilizând procedee de membrană (ultrafiltrarea, osmoza inversă, electrodializa), în combinație cu procedee de tratare convențională (sedimentare, dezinfecție) [19, 20].

1.2. Surse de apă subterană

Apele subterane apar în formațiuni geologice diverse, aproape toate rocile din partea superioară a scoarței terestre posedând goluri în care se poate acumula apă. Cursurile de apă subterană pot fi alimentate de: apele provenite din precipitații, apele care curg la suprafață (râuri, lacuri), apele de condensare provenite de la mari adâncimi, sau ape infiltrate artificial.

După modul de cantonare (dispunere în straturile de sol) și scurgere a apei în subteran, straturile subterane se clasifică în patru categorii:

a) *Straturi acvifere freatice de mică adâncime* (până la 20 m), cantonate în roci granulare sau fisurate:

- fără influența directă a unei ape de suprafață alimentate din bazine subterane întinse;

- sub influența directă a apelor de suprafață și a precipitațiilor.

b) *Straturi acvifere de mare adâncime*, cantonate în roci granulare și roci fisurate, la adâncimi mari (100 – 500 m). De cele mai multe ori, apa aflată în aceste straturi se află sub presiune, având caracter ascensional.

c) *Straturi acvifere alimentate prin infiltrații artificiale* în scopul îmbunătățirii stratului de apă subteran. Aceste straturi sunt cantonate în roci granulare, nisip și pietriș. Infiltrațiile artificiale se realizează prin aportul apelor de suprafață.

d) *Izvoare*, provenite din straturi acvifere aflate sub nivelul pânzei de apă subterană, care se manifestă ca preaplinuri ale acestor pânze [3].

Apa subterană este stocată sau circulată în straturile permeabile libere sau captive. Dacă întâlnesc straturi impermeabile apele subterane se adună, formând pânza freatică. Ieșind la suprafața pământului, dizolvând săruri, apele subterane formează *izvoare minerale*. Când temperatura acestora este ridicată, uneori până la 100°C, ele se numesc *izvoare termale* [5, 6].

1.3. Poluarea, surse de poluare

Poluarea apei reprezintă o alterare a calităților fizice, chimice, biologice, bacteriologice, radioactive ale acesteia, peste o limită admisibilă stabilită, produsă în mod direct sau indirect de o activitate umană. Apele poluate devin improprie pentru utilizarea normală ca apă de băut sau în alte scopuri.

Sursele de poluare sunt în general aceleași pentru cele două mari categorii de receptori: apele de suprafață și apele subterane.

Sursele de poluare se pot împărți în două categorii:

- *surse de poluare organizate* – reprezentate de apele uzate municipale epurate, apele uzate industriale, cu descărcare continuă sau intermitentă și cu grade de epurare diferite

- *surse de poluare neorganizate* – provenite din precipitații, de la depozite de reziduuri menajere sau industriale, terenuri agricole pe care s-au aplicat îngrășăminte sau pesticide, infiltrații, efluenți de la fermele de creștere a animalelor, unități de mică producție, fără racordare la sistemul de canalizare. O importantă sursă neorganizată de poluare sunt sărurile folosite iarna pe șosele contra zăpezii și poleiului. Multe țări dezvoltate au interzis sau limitat sever împrăștierea de sare, dar la noi continuă.

În sursele neorganizate se includ însă și sursele ocazionale (spălarea de animale, utilaje, topirea inului și cânepii, deversări diverse etc.) și accidentale (de exemplu inundații și alte calamități, deversări în urma unor accidente industriale, rutiere etc.), care sunt greu de monitorizat și rămân adesea necunoscute.

Sursele accidentale intervin mai rar, dar pot avea deosebită gravitate, iar poluarea poate surveni pe căi neașteptate. Dacă scufundarea unor vapoare a provocat mari poluări accidentale, nu mai puțin grave sunt descărcările intenționate și sistematice de reziduuri în mări și oceane.

După acțiunea lor în timp, sursele de poluare pot fi :

- *surse de poluare permanente;*
- *surse de poluare nepermanente;*
- *surse de poluare accidentale.*

După modul de generare a poluării, sursele de poluare pot fi împărțite în:

- *surse de poluare naturale* – sunt în cea mai mare parte a lor, surse cu caracter permanent. Ele provoacă adesea modificări importante ale caracteristicilor calitative ale apelor, influențând negativ folosirea lor.
- *surse de poluare artificiale*, datorate activității omului.

Sursele de impurificare a apelor subterane provin din:

- impurificări cu ape saline, gaze sau hidrocarburi, produse ca urmare a unor lucrări miniere sau foraje;
- impurificări produse de infiltrațiile de la suprafața solului a tuturor categoriilor de ape care produc în același timp și impurificarea surselor de suprafață;
- impurificări produse în secțiunea de captare, din cauza nerespectării zonei de protecție sanitară sau a condițiilor de execuție.

Factorii care conduc la poluarea apei (variați și numeroși) pot fi grupați astfel:

- factori demografici, dependenți de numărul locuitorilor dintr-o anumită zonă, poluarea fiind proporțională cu densitatea populației;
- factori urbanistici – corespunzători dezvoltării așezărilor umane, care utilizează cantități mari de apă pe care le scot din circuitul hidrologic local sau le întorc în natură sub forma de ape uzate intens purificate;

- factori industriali sau economici – reprezentați de nivelul de dezvoltare economică și cu precădere industrială al unei regiuni, în sensul creșterii poluării în paralel cu dezvoltarea industriei [8–11].

1.4. Poluanții prezenți în apele naturale

1.4.1. Generalități

Poluant este orice substanță solidă, lichidă, gazoasă sau sub formă de energie, care introdusă în mediu, modifică echilibrul constituenților acestuia.

Poluanții apelor de suprafață și subterane sunt, în general, aceiași și se pot clasifica după:

- natura: organici, anorganici, biologici, radioactivi, termici;
- starea de agregare: suspensii insolubile sau solubile în apă, dispersii coloidale;
- durata degradării naturale în apă: ușor biodegradabili, greu biodegradabile (degradarea durează sub 30 zile), nedegradabili (se degradează între 30-60 zile), refractari (degradare peste 2 ani);
- după efecte: generând în mediul acvatic compuși de poluare primară, compuși ai poluării secundare (proveniți din conversia produșilor poluării primare), compuși ai poluării terțiare (rezultați din poluarea primară și secundară).[12]

Compușii de poluare primară sunt evacuați punctiform sau difuz în mediul acvatic și prezintă următoarele caracteristici:

- se pot degrada chimic sau biologic în produșii finali netoxici (CO_2 , H_2O);
- se pot transforma în compuși rezistenți;
- se pot transforma și au proprietăți de persistență chiar de procese de tratare fizică, chimică sau biologică.

Compușii poluării secundare au următoarele proprietăți:

- sunt uzuali polari, solubili în apă;
- pot avea proprietăți toxice superioare față de compușii din care provin;
- rezistenți la procesele ulterioare de degradare;
- pot afecta comportarea altor poluanți în mediul acvatic
- sunt greu de controlat

Compușii poluării terțiare se acumulează în ecosisteme sub forme relativ stabile fără disponibilitate biologică, dar care la o perturbare a pH-ului, potențialului redox, se resobilizează în mediul acvatic.

Emisia maximă acceptabilă a unui poluant reprezintă cantitatea de poluant ajunsă în sursa de apă la care nu se produc modificări importante. Se exprimă prin concentrația maximă peste care trebuie luate contramăsuri cum ar fi: închiderea surselor de poluare; reținerea, distrugerea poluanților etc.

Patrunderea și evoluția poluanților în apa subterană este determinată de caracteristicile fizice și chimice ale acestora, precum și de caracteristicile fizice, chimice și hidraulice ale mediului poros subteran.

Cei mai mulți poluanți ai apelor subterane fac parte din categoria substanțelor miscibile. Atunci când masa poluantului este foarte mică și constituie un adaos neglijabil la densitatea și vâscozitatea apei, poluantul se numește trasor.

Poluanții din categoria substanțe nemiscibile cu apa și puțin solubile se întâlnesc sub formă de faze separate în mediul subteran.

- substanțe lichide nemiscibile cu apa și mai ușoare decât aceasta ($\rho_{\text{substanța}} < \rho_{\text{apa}}$) cum ar fi: hidrocarburi petroliere, cherosenul, carburanții folosiți în industria transporturilor etc. Aceste substanțe plutesc la suprafața apei subterane;

- substanțe nemiscibile cu apa și cu densitate mai mare decât aceasta ($\rho_{\text{substanta}} > \rho_{\text{apa}}$) cum sunt: hidrocarburile clorurate (tetraclorura de carbon, clorfenolii, clorbenzenul și produșii policlorurați bifenilici). Atunci când se găsesc în cantitate apreciabilă, aceste substanțe vor străbate tot stratul acvifer depozitându-se în roca de baza.

În apele de suprafață, formele de materie sunt transformate prin două procese metabolice: fotosinteză și respirație. Cele două procese fotosinteza (P) și respirația (R) trebuie să fie echilibrate.

- dacă $P > R$, se produce o supraîncărcare a stratului de materie organică (alge) consumatoare de oxigen.

- dacă $R > P$, se produce o scădere a concentrației de oxigen dizolvat, de unde decurg efectele de trecere la condițiile anaerobe respective reducerea azotațiilor, fierului, sulfatilor etc. [13].

1.4.2. Prezența poluanților în apele de suprafață

Râurile sunt caracterizate de prezența următoarelor impurități existente în stare naturală, compoziția specifică fiind însă dependentă de natura solurilor traversate de cursul de apă, a solurilor din bazinul de recepție, a apelor uzate deversate de diferiți utilizatori și a capacității de dizolvare a gazelor din atmosferă:

- *săruri dizolvate* (bicarbonați, cloruri, azotați, fosfați, sulfați de: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) – provenite din eroziunea rocilor, solurilor și datorită precipitațiilor;

- *materii în suspensie și coloidale* (argile, nisip, silice) – apărute ca urmare a eroziunii, inundațiilor, schimbărilor climatice;

- *compuși organici biogeni* – proveniți din descompunerea materiei organice și vegetale antrenate de curgerea apei sau proprie ecosistemului;

- *copuși poluanți toxici*, de natură organică sau anorganică, - proveniți din deversarea unor efluenți insuficient epurați;

- *detergenții* – au efecte negative asupra procesului de autoepurare și asupra eficienței stațiilor de tratare;

- *uleiurile și grasimile* – provin din deversări ale reziduurilor de combustibili, poluarii accidentale, operații de curățire a utilajelor industriale;

- *microorganismele, virusurile, protozoarele* – provin din deversări ale apelor uzate contaminate cu dejecții umane sau animale, microorganisme proprii ecosistemului.

Apa râurilor prezintă o temperatură variabilă funcție de anotimp. Aceasta, deși este puternic influențată de poluanți, reprezintă principala sursă de apă potabilă și industrială pentru România [14, 16–18].

Apa *lacurilor* este caracterizată prin prezența următorilor impurificatori: săruri minerale, compuși organici biogeni, materii în suspensie și coloidale, nutrienții (compuși cu azot și fosfor), compuși poluanți toxici (în masa apei sau în sedimente), biomasă și microorganisme [19, 23].

Din punct de vedere al impurificatorilor, comparativ cu apa râurilor, apa lacurilor prezintă valori mai mari de compuși organici biogeni, nutrienți, biomasă și ceva valori mai reduse pentru materiile în suspensie și coloidale (datorită fenomenului natural de sedimentare) [20, 21]. Din punct de vedere al tratării apei, efectele favorabile ale preluării apelor din lacurile de acumulare (conținut mai mic de suspensii, temperatura relativ constantă, eliminarea pericolului înghețului), pot fi contrabalansate de influențele defavorabile (dezvoltării masive de biomasă, apariția colorației apei datorată dezvoltării algelor) [22, 23].

Principalii impurificatorii prezenți în apele mărilor și oceanelor sunt: sărurile dizolvate, compușii organici biogeni, materiile în suspensie și coloidale, compușii poluanți toxici (datorită poluărilor accidentale), microorganismele.

Sărurile frecvent întâlnite în apa mărilor și oceanelor sunt: NaCl, KCl, CaCl₂, valorile salinității variază funcție de zonele geografice și de contribuția apelor de suprafață. Câteva valori ale salinității pentru diferite mări sunt: Marea Baltică 17 g*L⁻¹, Marea Neagră 38 g*L⁻¹, Marea Moartă 270 g*L⁻¹ [27, 28].

1.4.3. Prezența poluanților în apele subterane

Sursele subterane de adâncime au o calitate foarte bună, superioară celor de suprafață, concentrațiile impurificatorilor anorganici, organici și microorganismelor fiind foarte mici.

Principalii impurificatori caracteristici apei subterane sunt:

- *sărurile dizolvate*, în concentrație mai mare față de apele de suprafață, de aproximativ 400 mg*L⁻¹. Principalele săruri sunt: bicarbonații, clorurile, sulfații azotații de Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺;
- *solide în suspensie și materii coloidale*, în concentrații reduse;
- *compuși organici bio- sau nebiodegradabili*, proveniți din poluări accidentale;
- *gaze dizolvate*, CO₂ și O₂, H₂S, CH₄;
- *microorganismele*.

Sursele de apă subterană, datorită calității lor, sunt preferate surselor de apă de suprafață, principala problemă constituind-o, însă, cantitatea de apă care poate fi furnizată consumatorilor, insuficientă, mai ales, pentru alimentarea cu apă a orașelor mari [29–32].

1.5. Compușii organici naturali prezenți în apă.

Materia organică naturală reprezintă amestecarea eterogenă de coloizi organici și molecule organice dizolvate prezente în apă. Acestea cuprind substanțe biochimice cum ar fi: proteinele și carbohidrații, denumite substanțe fulvice[33, 34].

Potrivit lui Davis , acizii humici sunt compuși organici polimerici de culoare ușor maronie care prezintă o masă moleculară mare pornind de la 1500 la 100000 Da.[35]

Acidul humic este un component cheie în substanțele humice care provine din descompunerea plantelor și materialelor de origine animalică [36].

Prezența substanțelor humice pot da un gust și o culoare neplăcută apei. Culoarea apei nu este singura proprietate semnificativă a substanțelor humice. Substanțele humice conțin scheletul ramificat al carbonului cu caracter aromatic și un procentaj mare al masei moleculare încorporat în grupările funcționale în special grupări carboxil și fenolice. Ultima legătură a substanțelor humice toxice sunt metalele grele și poluanții organici (pesticide, insecticide, ierbicide, etc.), care sunt dificil de îndepărtat prin metode simple [37].

Acidul humic prin natura sa complexă este capabil de a complexa ioni metalici și adesea participă la procese de polimerizare în soluții apoase, comportându-se el însuși ca un substrat în formarea de bio-filme și creșterea de micro-organismele[38]. Broo și alții au observat că prezența acidului humic în soluții apoase poate cataliza coroziunea microbiologică în țevile de curgere și rezervoare

[39]. Toate aceste observații pun în evidență faptul ca acizii humici sunt o problemă majoră în epurarea apelor în scop potabil [40].

Conținutul de materie organică naturală (NOM) variază în funcție de sursele de apă și de apele sezoniere, în special la începutul anotimpului ploios, atunci când materia organică este spălată de pe sol. Aceste concentrații crescute de materie organică naturală în timpul precipitațiilor sunt responsabile pentru dificultățile cu care se confruntă o serie de utilități și tratări primare de apă [41].

Acidul humic poate de asemenea reacționa cu clorul folosit în dezinfectia apei formând produși secundari ai dezinfectiei ca de exemplu: trihalometani care au caracter cancerigen și mutagen, acizi haloacetici și haloacetoneitril [42–44].

Acizii humici contribuie la: colmatarea membranelor datorită solubilității complexilor cu metale grele și poluanți organici și la formarea de bio-film în rețeaua de distribuție a apei [45].

Prezența acizilor humici, parte din materia organică naturală, în apă este o problemă datorită solubilității ridicate a acestora și formarea unor lanțuri cu greutate moleculară mare, care sunt nebiodegradabile. S-a confirmat că substanțele humice sunt precursori ai produșilor secundari rezultați în urma procesului de dezinfectiei cu clor [46, 47].

1.6. Efectele poluanților asupra surselor de apă și a sănătății oamenilor.

Prezența compușilor cu caracter poluant, din apă, este strâns legată de activitățile umane și de caracteristicile geologice ale solurilor parcurse.

a) Bacterii, virusuri, paraziți proveniți din sisteme de canalizare, apele uzate municipale sau industriale insuficient epurate, dejecții umane sau animale deversate direct în apele de suprafață. Bolile de origine microbiană care sunt transmisibile prin apă, denumite *boli hidrice*, pot provoca epidemii, care afectează un număr mare de consumatori prin îmbolnăviri grave sau chiar decese. Bolile hidrice au fost semnalate încă din din secolele trecute, dar explicația științifică a acestora a fost posibilă odată cu primele descoperiri în domeniul microbiologiei [48].

Koren în lucrarea sa subliniază faptul că apa nu este cel mai potrivit mediu pentru multiplicarea microorganismelor, dar reprezintă un mediu ideal de transmitere a acestora. Bacteriile patogene se dezvoltă foarte rapid în organismele vii (oameni și animale) și sunt eliminate de către acestea prin intermediul excrețiilor [49]. În condiții igienico-sanitare precare și favorizate de transmiterea prin apă se pot produce epidemii care pot avea ca rezultat mii și sute de mii de victime. În tabelul 1.1 se prezintă principalele microorganisme patogene, virusuri și paraziți care sunt responsabili de producerea bolilor transmisibile prin apă [49].

Tabelul 1.1. Microorganismele și bolile transmisibile prin apă

Microorganism	Boala
Bacterii	
Salmonella typhi	Febra tifoidă
Salmonella sp.	Salmoneloză
Shigella sp.	Dizenteria bacteriană
Bacillus anthracis	Antrax
Yersinia enterocolitica	Enterita colică
Paraziți intestinali	

Entamoeba histolytica	Dizenteria amoebiană
Giardia (lamblia)	Lambiaza
Taenia solium, Taenia saginata	
Cryptosporidium	Crisptosporidioză
Oxyures vermiculares	
Virusuri	
Enterovirusuri	Poliomelită Meningită aseptică Herpangina
Virusul hepatitei A	Hepatita infecțioasă
Adenovirusuri	Boli respiratorii Conjunctivite

b) Compuși poluanți toxici proveniți din deversarea unor efluenți industriali, infiltrații, efluenți de la fermele de creștere a animalelor, unități de mică producție fără racordare la sistemul de canalizare, ape de ploaie care traversează suprafețe agricole pe care s-au aplicat pesticide sau insecticide. Acești compuși influențează foarte mult calitatea apelor de suprafață, prin consumarea oxigenului dizolvat, încetinirea sau chiar blocarea procesului biologic de autoepurare și au efecte negative asupra florei și faunei acvatice, datorită toxicității lor. Mulți dintre compușii poluanți toxici, de natură organică sau anorganică, chiar în cantități foarte mici (de ordinul $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), au o toxicitate mare sau/și efect cancerigen și mutagen și prezintă un efect de bio-acumulare în organismele vii. Prezența acestor poluanți conduce la apariția gustului și mirosului neplăcut al apei din surse naturale și necesită procese suplimentare de tratare [50, 51].

c) Compuși organici proveniți din descompunerea materiilor vegetale sau animale, existenți în compuziția solurilor sau din apele uzate municipale sau industriale, insuficient epurate: carbohidrați, proteine, grasimi, aminoacizi, uree, compuși organici de sinteză cu molecule simple (acizi carboxilici, alcooli), substanțe humice (acizii humici și fulvici) [52].

Clorinarea garantează securitatea alimentării cu apă din punct de vedere al virusilor, bacteriilor și paraziților, eliminând din viața populației riscurile bolilor transmise pe calea apei, cum ar fi febra tifoidă, dizenteria și altele. Totuși beneficiul clorinării asupra sănătății introduce unele riscuri posibile datorate produșilor secundari rezultați din procesul de dezinfectie. Riscul imediat al prezenței THM (trihalometanii totali) este mai mic comparativ cu al bolilor transmisibile prin apă, dar cu efecte imprevizibile pe termen lung, fapt ce determină o urmărire minuțioasă și stabilirea unor limite severe de toxicitate [53].

Utilizarea clorului la dezinfectia apei în scop potabilizării produce nivele reduse de compuși auxiliari dintre care trihalometanii și acizii haloacetici sunt cei mai întâlniți. Trihalometanii totali sunt produși secundari ai dezinfectiei și conțin materii organice naturale, cum ar fi: substanțe humice rezultate din degradarea vegetală și acid fulvic—compus natural rezultat din humus, adesea regăsit în apele de suprafață. Un studiu îndelungat efectuat de Agenția de Protecția Mediului din Statele Unite (EPA) a concluzionat că trihalometanii sunt prezenți în toate sursele de apă clorinată precum și în aerul clădirilor unde se face duș și se eliberează substanțe chimice volatile din apă. Concluzia studiului a relevat că expunerea pe cale aeriană este minimă, comparativ cu cea rezultată din consumul direct [54].

Numeroase studii relevă faptul că trihalometanii totali s-au dovedit a fi implicați în incidența crescută a cancerului de vezică și a celui colorectal. Pe lângă cancer, s-au dovedit a fi corelate cu concentrațiile crescute de trihalometanii totali în

apă simptomele unor boli de inimă, plămâni, rinichi și ficat, precum și afecțiuni ale sistemului nervos central. Alte interacții cu sănătatea ar fi perturbări în fiziologia reproducerii, incluzând avortul spontan. Per ansamblu, cancerul rămâne cel mai mare risc pentru sănătatea umană, de aceea s-a limitat doza admisă de trihalometanii totali în sursele de apă potabile la 0.1 ppm [55, 56].

Influențată în mod esențial de conținutul organic al surselor de apă și de doza de clor aplicată, formarea trihalometanilor poate fi de asemenea influențată de contactul cu materialele sistemului de distribuție. S-a constatat efectul negativ al prezenței materiei organice aderente la conductele feroase asupra concentrațiilor locale ale trihalometanilor în conductele de apă tratată. Biofilmul și alți compuși organici asociați care aderă la materialele constituente ale sistemului de distribuție pot furniza precursori adiționali celor prezenți în apa final tratată, care permit interacția cu clorul rezidual crescând nivelul concentrațiilor de trihalometanii totali [57, 58].

d) Compuși anorganici, solubili sau parțial solubili care, în concentrații mari, au efecte negative asupra ecosistemelor acvatice, se acumulează în sedimentele din albie sau consumă oxigenul dizolvat: carbonați, bicarbonații, sulfuri, acizi, baze, cloruri, sulfiți, sulfați, fosfați. Compușii azotului și fosforului, denumiți și nutrienți, pot provoca dezvoltări necontrolate ale algelor în apele de suprafață.

Contaminarea cu azotați și azotiți a surselor subterane de apă potabilă reprezintă o problemă majoră pentru multe zone, în special din mediul rural. Agricultură are o contribuție majoră la deteriorarea calității apei datorită utilizării fertilizanților și pesticidelor care se infiltrează în pânza freatică. Ca urmare, sursele de apă prezintă în multe cazuri compuși chimici cu potențial toxic, cu risc pentru sănătatea populației [59]. Se remarcă astfel, nivele crescute de nitrați și de alti contaminanți organici și microbiologici care se află în apa de fântână. Creșterea concentrației nitraților, nitriților în apa de fântână se datorează și surselor de poluare din jurul fântânii.[60] După perioade cu ploi abundente, apa se infiltrează în sursele locale de apă potabilă. Un alt motiv îl constituie fertilizarea solului cu îngrășăminte pe bază de azot. Nitrații se transformă în cavitatea bucală în nitriți (fenomen accentuat la copii mici datorită pH-ului mai alcalin al salivei lor) și se leagă în sânge de hemoglobină formând methemoglobina [61]. Aceasta blochează celulele roșii ale sângelui provocând "cianoza" iar la copiii mici poate cauza chiar moartea ("maladia copilului albastru"). De asemenea, un risc major îl constituie prezența nitraților și nitriților în legume în mediul rural, cu posibilitatea formării în timp a nitrozaminelor, substanțe cu mare potențial cancerigen și mutagen [62, 63].

2. PROCESE DE TRATARE A APELOR

2.1. Introducere

Apa este substanța cea răspândită de pe suprafața globului. Aceasta reprezintă baza vieții și este vitală economiei naționale [64]. Din suprafața planetei noastre, de 510 milioane km², Oceanul planetar ocupă 361 milioane km², ceea ce reprezintă 70,8 %, iar uscatul, doar 149 milioane km², adică 29,2 %. Din volumul total de apă, de circa 1400 milioane km³, 97,2 % se găsește sub formă de apă sărată, improprie oricărei utilizări directe, 2,15 % este "apă dulce" imobilizată în ghețari și calote glaciare și numai 0,65 % este apă disponibilă pentru om, adică apa lacurilor, râurilor, a izvoarelor și a pânzelor freatice. Din volumul total omenierea dispune direct doar de 2·10⁴–4·10⁴ km³ de apă, resurse care sunt distribuite neuniform în spațiu și timp [65, 66].

Importanța obținerii unei ape de bună calitate era recunoscută chiar de către civilizațiile antichității. Excavațiile arheologice, realizate în Asia și Orientul Mijlociu, au contribuit la obținerea de informații asupra existenței unor sisteme dezvoltate de furnizare a apei potabile și de canalizare a apelor uzate. Romanii au avut preocupări în domeniul sănătății publice și au construit în orașele mari sisteme sofisticate de furnizare a apei și de canalizare a apelor menajere. Pentru satisfacerea cerințelor de apă, multe orașe din Imperiul Roman au beneficiat de construcția apeductelor, un exemplu fiind Pont du gard (Franța), ale cărui ruine există încă și în zilele noastre.

Multă vreme limpezirea apei a fost principala metodă de tratare a apei. Picturile descoperite în mormintele faraonilor și care datează din anul 1450 î.Hr. conțin desene ale unor bazine de limpezire și sisteme de sifonare ale apei limpezite [67].

Tratarea apelor datează de la sfârșitul secolului al optsprezecelea. Prima referire la filtrare datează din anul 1685 și a fost atribuită fizicianului italian Porizo, apa filtrată la aceea dată fiind utilizată pentru menținerea sănătății soldaților care luptau în războiul austro-turc [68].

Tot în secolul al XIX-lea, Hyatt a introdus conceptul de coagulant (primul coagulant folosit fiind clorura ferică), tot în aceea perioadă sau pus bazele filtrării rapide, prin utilizarea filtrelor sub presiune. La începutul secolului XX, Sir William Paterson și Frank Candy au construit un filtru cu straturi multiple de pietriș, iar din 1930 au început să fie utilizate filtre cu materiale granulare diverse, cum ar fi: antracitul, cărbunele activ, piatra ponce, granitul. Îmbunătățirea procesului de coagulare floclare s-a realizat prin introducerea adjuvanților de coagulare cum ar fi: silicea activată, în 1950 și polielectroliti care au început să fie folosiți, pe scară largă, începând din 1970 [69].

Operațiile și procesele unitare de tratare a apelor au evoluat foarte mult datorită eforturilor inginerilor specialiști cu profil de: construcții civile, chimic, hidrotermic, precum și a specialiștilor microbiologici. Secolul XX poate fi caracterizat pentru domeniul tratării apelor de realizări deosebite, dintre care se pot cita:

- fundamentarea științifică a relațiilor dintre bolile hidrice și microorganismele din apă, precum și a relațiilor dintre substanțele chimice poluante și sănătatea oamenilor;
- dezvoltarea atât a operațiilor, proceselor unitare și utilajelor de tratare convențională, precum și introducerea tratării avansate, cu scopul de a mări gradul de tratare a apei și a micșora impactul unor impurificatori cu grad mare de risc asupra sănătății;
- dezvoltarea standardelor pe plan național pentru controlul calității apelor și a regulamentelor cu privire la normele de deversare a apelor uzate în emisari și corelarea acestora cu normative internaționale de calitate a apei (elaborate de Organizația Mondială a Sănătății sau Uniunea Europeană);
- dezvoltarea sistemelor de monitorizare automată a controlului calității emisarilor, precum și a sistemelor de prevenire a poluărilor accidentale.

Începând din 1980, câțiva factori de risc cum ar fi: *pesticidele, producții secundari ai dezinfectiei cu clor* (trihalometanii) și prezența *criptosporilor* în sursele de alimentare cu apă, au produs îngrijorare pentru starea sănătății publice și au determinat, în multe țări, modernizarea stațiilor de tratare prin adăugarea de etape de tratare avansată. Reducerea acestor factori de risc prin tratarea apei trebuie corelată cu măsuri de reducere a încărcării poluante a stațiilor de epurare municipale, a căror efluenți sunt deversați în emisari [70, 71].

Tratarea apelor se realizează prin operații și procese unitare, care au scopul de a asigura indicatorii de calitate ceruți de consumator și cerințele de transport ale apei, impuse de furnizorul de apă. Fluxul tehnologic de tratare realizează, parțial sau total, eliminarea poluanților indezirabili sau toxici din apă, fiecare procedeu de tratare este menit a îmbunătăți unul sau mai mulți indicatori calitativi.

Clasificarea procedeele de tratare se poate face în funcție de:

I. Tipul impurificatorilor reținuți

- procedee de tratare care permit reținerea materiilor solide de diferite dimensiuni și coloizilor: reținerea pe grătare și site, deznisiparea, sedimentare, coagulare – floculare, filtrare rapidă, filtrare lentă, ultrafiltrare, microfiltrare;
- procedee de tratare care permit reținerea durtății: dedurizare, schimb ionic, precipitare chimică;
- procedee care permit dezinfectia (eliminarea bacteriilor și virușilor): clorinarea, ozonizarea, iradierea cu radiații ultraviolete, filtrare lentă;
- procedee care permit eliminarea substanțelor organice: adsorbția pe cărbune activ, coagulare – floculare, ozonizare, filtrare lentă, ultrafiltrare, osmoză inversă;
- procedee care permit reținerea compușilor cu fier și mangan: aerarea;
- procedee care permit eliminarea sărurilor dizolvate: elecrodializa, osmoza inversă, nanofiltrarea, schimb ionic.

II. Eficiența tratării corelată cu scopul utilizării

Procedee de tratare convenționale: sitare, deznisipare, sedimentare, filtrare, coagulare – floculare, aerarea, dezinfectia cu clor;

Procedee de tratare avansată: adsorbția pe cărbune activ, iradierea cu radiații UV, procedee folosind membrane semipermeabile.

Datorită accentuării poluării surselor de apă corelată cu necesitatea îmbunătățirii calitative în conformitate cu standardele în vigoare, a condus la obligativitatea includerii în schema tehnologică a procedeele de tratare avansată.

Metodele alternative la procedeele de tratare convenționale, sunt așa numitele **Procese de Oxidare Avansată (POA)** [72, 73], ce s-au dovedit eficiente în degradarea contaminanților organici solubili în apă și sol, asigurând o degradare aproape completă a acestora [74].

2.2. Procese de oxidare avansată

Procesele de oxidare avansată au fost definite în 1987 de către Glaze [75] ca fiind "procesele de tratare a apei la o temperatură și presiune apropiată de a mediului ambiant, ce implică generarea de radicali hidroxili într-o cantitate suficientă pentru a determina purificarea apei". Radicalul hidroxil format este specia activă responsabilă de distrugerea poluanților [76, 77]. Acesta este un oxidant puternic, ne-selectiv, ce reacționează rapid cu majoritatea compușilor organici, oxidându-i la dioxid de carbon și apă.

Odată ce radicalii hidroxili sunt generați, ei atacă compușii organici. În funcție de speciile organice, sunt posibile două tipuri de interacțiuni: o primă posibilitate ar fi ca radicalul să separe un atom de hidrogen ducând la formarea de alcani și alcooli. A doua posibilitate constă într-o adiție electrofilă a radicalului la dubla legătură, ca și în cazul olefinelor și compușilor aromatici. După adăugarea radicalului, sunt generați radicali organici liberi (R^{\cdot}) ce vor reacționa cu moleculele de oxigen generând radical peroxid, determinând inițierea sistemului de reacție în lanț, ce se va finaliza cu mineralizarea contaminanților [78].

Procesele de oxidare avansată sunt indicate pentru distrugerea contaminanților organici, precum hidrocarburi halogenate (tricloretan, tricloretilenă), compuși aromatici (benzen, toluen, xilen), pentaclorfenol (PCP), nitrofenoli, detergenți, pesticide, etc. Aceste procese pot fi de asemenea aplicate în vederea oxidării contaminanților anorganici, precum cianuri, sulfuri și nitriți [79].

În momentul actual există mai multe tehnologii ce sunt considerate a fi procese de oxidare avansată, fiecare dintre aceste tehnologii aflându-se pe o anumită treaptă de dezvoltare și comercializare.[80]

Procesele de oxidare avansată sunt între tehnicile chimice folosite pentru purificarea apei. Funcție de tehnicile utilizate, procesele de oxidare avansată, se pot împărți în două grupe:[81, 82]

- **degradarea abiotocă:** degradare termică (combustia), procese cu săruri topite, oxidare umedă, oxidare chimică, hidroliză acido-bazică.

- **photodegradare:** procese: H_2O_2 / UV, O_3 / UV și O_3 / H_2O_2 / UV; fotoliză solară; procese în absența UV și a fotocatalizei.

Reacțiile de oxidare, ce implică radicalul hidroxil și un substrat organic (RH sau PhX) în soluții apoase, pot fi clasificate în funcție de caracterul lor în [83]:

a). reacții cu cedare de hidrogen



b). reacții de adiție



c). reacții cu transfer de electron



2.2.1. Procese Fenton

Sistemul clasic, descoperit de Fenton la sfârșitul secolului trecut [84], este astăzi utilizat de un număr mare de cercetători în procesele de epurare a apelor reziduale. A fost demonstrat că reactivul Fenton este capabil să distrugă compuși toxici din apele reziduale, precum fenoli și ierbicide.

Producerea radicalilor OH de către reactivul Fenton, decurge prin adăugarea apei oxigenate la sărurile de Fe^{2+} :



Acesta este un mod foarte simplu de a produce radicali OH, nefiind necesar reactivi sau aparatură specială. Acest reactant este un sistem oxidativ atractiv pentru epurarea apelor reziduale datorită faptului că fierul este un element răspândit și nu este toxic, iar peroxidul de hidrogen este ușor de manevrat și sigur pentru mediul înconjurător. Trebuie menționat faptul că, comportarea sistemului nu poate fi complet explicată pe baza reacției (4).

De fapt, așa cum a fost subliniat în multe studii recente [85] stabilirea unui domeniu potrivit de pH (2.7–2.8) poate determina reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} (legătură Fenton) într-un procent ridicat, în aceste condiții fierul putând fi considerat un catalizator.



2.2.2. Procese Fenton foto-asistate

Procentul de degradare al poluanților organici cu reactiv Fenton este puternic accelerată prin iradierea cu o lampă UV-VIS [86]. Aceasta este o extindere a procesului Fenton, ce prezintă avantajul iradierii UV-VIS la o lungime de undă mai mare de 300 nm. În aceste condiții, fotoliza complexului de Fe^{3+} permite regenerarea Fe^{2+} și apariția reacțiilor Fenton datorită prezenței apei oxigenate.

În ciuda volumului mare de lucru dedicat de cercetători acestor procese, indicațiile sunt insuficiente în vederea aplicării lor la scară industrială. Acest lucru nu este surprinzător, deoarece aplicarea proceselor Fenton necesită un control strict al pH-ului și nămolurile formate pot crea reale probleme de depozitare.

2.2.3. UV / Fe^{3+} - Oxalat / H_2O_2

O îmbunătățire a proceselor Fenton foto-asistate este dată sistemul UV-VIS/ferioxalat/ H_2O_2 , ce s-a dovedit a fi mult mai eficient decât sistemul foto-Fenton pentru reducerea poluanților organici: ferioxalatul este cel mai vechi și mai cunoscut foto-activ exemplu al complexului Fe^{3+} -policarboxilat [87]. Iradierea ferioxalatului în soluții acide generează dioxid de carbon și ioni feroși Fe^{2+} liberi sau complecși cu oxalat, care, în combinație cu apa oxigenată, reprezintă o sursă continuă de reactivi Fenton.

2.2.4. Ozonul

În vederea ilustrării proceselor ce caracterizează sistemele O_3 / H_2O_2 și O_3/UV , este necesar să se facă referire la chimia ozonului în soluții apoase alcaline. Acest argument a fost studiat de către Hoigne și colaboratorii săi [88] cu scopul de a da o explicație referitoare la timpul de viață scurt al ozonului în soluții alcaline. Hoigne a arătat că ozonul se descompune în soluții apoase, ducând la formarea radicali OH^\bullet . Mecanismul elucidează de altfel și rolul exercitat de către H_2O_2 , deoarece aceasta se formează în timpul descompunerii ozonului în soluții apoase. Astfel, adăugarea de apă oxigenată la ozonul prezent în soluția apoasă va intensifica

descompunerea ozonului cu formare de radicali $\text{OH}\cdot$. Influența pH-ului este de asemenea evidentă, deoarece în mecanismul de descompunere al ozonului, specia activă este baza conjugată HO_2^- , a cărei concentrație este strict dependentă de valoarea pH-ului. Creșterea pH-ului și adăugarea de H_2O_2 la soluția apoasă de O_3 va avea ca rezultat creșterea vitezei de producere a radicalilor $\text{OH}\cdot$ și atingerea unor concentrații stabile ridicate ale radicalilor $\text{OH}\cdot$ în lanțul fundamental al procesului de descompunere.

Trebuie remarcat faptul că adoptarea procesului $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ nu implică schimbări semnificative ale aparatului adoptat când este utilizat numai ozonul, deoarece este necesar a se adăga numai H_2O_2 în sistem.

2.2.5. Mn^{2+} / acid oxalic / ozon

Sistemul Mn^{2+} /acid oxalic poate fi utilizat pentru a crește viteza de descompunere a ozonului pentru a produce radicali $\text{HO}\cdot$. Cataliza Mn^{2+} a procesului de ozonizare a acidului oxalic a condus la dezvoltarea unui mecanism fundamental la $\text{pH} > 4$, la care se formează Mn(III) -dioxalat și Mn(III) -trioxalat. În aceste condiții, procesul de oxidare continuă cu formarea de radicali $\text{OH}\cdot$ ca rezultat a reacției dintre complexii manganului și ozon. Sistemul sa dovedit a fi eficient în eliminarea unor poluanți refractari, precum pirazină și piridină [89].

2.2.6. O_3 / UV

Procesul O_3 / UV este un proces avansat de epurare a apelor, în vederea oxidării și distrugerii compușilor organici toxici și refractari din apă. Sistemele apoase saturate cu ozon sunt iradiate cu lumină UV la 254 nm într-un reactor adecvat acestui mediu heterogen. Coeficientul de extincție al O_3 la 254 nm este $3600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, mult mai ridicat decât cel al apei oxigenate. Procesul de oxidare O_3/UV este mai complex decât celelalte procese menționate, deoarece radicalii OH sunt produși prin diferite căi de reacție; în aceste condiții sistemul are comportarea chimică a sistemelor $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ și $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Din punct de vedere fotochimic, spectrul de absorbție al ozonului furnizează o absorbție mult mai ridicată în secțiune decât H_2O_2 , și efectele de filtru intern sunt mai puțin problematice, de exemplu pentru compușii aromatici [90].

2.2.7. Fotoliza H_2O_2

Acest proces este realizat prin iradierea soluției poluante, ce conține H_2O_2 , cu raze UV, ce au o lungime de undă mai mică de 280 nm. Aceasta determină scindarea homolitică a H_2O_2 :



Deoarece H_2O_2 este "atacată" de către radicalii OH , câmpul cuantic global devine unul singur. Gradul fotolizei soluției de H_2O_2 depinde de valoarea pH-ului și este cu atât mai ridicat cu cât condițiile de lucru sunt mai alcaline [91]. Aceasta se datorează în primul rând coeficientului de absorbție molar ridicat al anionului peroxid HO_2^- , a cărui valoare este $240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ la 254 nm.

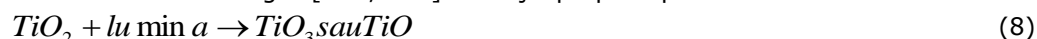
2.3. Fotocataliza

2.3.1. Scurt istoric

Fotocataliza este descrisă în general ca o cataliză a reacției fotochimice a suprafeței solidului, de obicei este un semiconductor [92,93]. Această definiție simplă ascunde faptul că trebuie să aibe loc cel puțin două reacții simultan, prima care implică oxidarea de la golurile fotogeneratoare și a doua care să implice reducerea de la electronii fotogeneratori. Ambele procese trebuie echilibrate precis pentru ca fotocatalizatorul să nu sufere schimbări, aceasta este una din cerințele de bază ale catalizatorului [95].

Începutul acestei teme are un incident neplăcut legat de descompunerea vopselelor pe bază de dioxid de titan [96] și treptat transformându-se într-o abordare de înaltă utilizare a remedierii apei și aerului și în a menține suprafețele curate și sterile. Cu trecerea timpului s-a transformat într-o abordare a descompunerii fotocatalitice a apei în hidrogen și oxigen [97], iar în chimia organică de a efectua reacții de oxidare selectivă.[98]

Cea mai veche lucrare este cea a lui Renz, de la Universitatea Lugano din Elveția, care a arătat în 1921 [99], că dioxidul de titan este parțial redus în timpul iluminării cu lumina soarelui în prezența unui compus organic cum ar fi glicerina, când oxidul de la culoarea albă a trecut prin culoarea neagră (de exemplu gri) albastru sau chiar negru [100, 101]. Reacția propusă pentru TiO_2 a fost:



Baur și Perret, de la Institutul Tehnologic Federal Elvețian, au fost primii care au prezentat în 1924 fotocataliza de sedimentare a sării de argint pe un oxid de zinc pentru a produce argintul metalic [102]. Autorii bănuiau că oxidarea și reducerea au loc simultan. Mecanismul reacției propus a fost:



Trei ani mai târziu, Baur și Neuweiler au propus oxidarea și reducerea simultană pentru a explica producerea peroxidului de hidrogen pe oxid de zinc [106].



Nu au trecut mulți ani până când aceasta a fost confirmată. În 1932 Renz a relatat reducerea fotocatalitică a azotatului de argint la argint metalic și clorură de aur la aur metalic pe un număr de oxizi iluminați, incluzând TiO_2 și Nb_2O_5 [103] și au discutat rezultatele în termeni de mecanism redox al lui Baur.

În 1938 Goodeve și Kitchener [104], de la Colegiul Universitar Londra, au studiat descompunerea fotocatalitică a vopselei pe pudra de titan în aer, incluzând spectrul de absorbție și determinarea producției totale. Acești autori au sugerat că dioxidul de titan se comportă ca și un catalizator la accelerarea oxidării fotochimice și în plus au studiat și alți oxizi și au speculat cu precizie mecanismul.

În 1949 Jacobsen [105, 106] de la Compania Națională Lead (SUA) a încercat să explice fenomenul degradării vopselei în termeni de mecanism redox. El

a găsit o corelare între rezultatul unui număr al diferitelor pudre de dioxid de titan care trec într-o reacție de foto-inducție în prezența compușilor organici către tendința lor de calcinare. Acest autor a propus un proces redox ciclic în care dioxidul de titan a fost redus, în timp ce componentele organice din vopsea au fost oxidate, urmat de o reoxidare a dioxidului de titan alături de oxigenul din aer. Aceste schimbări experimentale a dioxidului de titan au fost recunoscute a fi complet reversibile, în timp ce experimentele cu vopsea organică au fost recunoscute a fi ireversibile, ducând spre formarea unui acid organic solubil în apă și CO₂.

În perioada anilor 1950 dezvoltarea fotocatalizei a fost decalată la oxid de zinc. În 1953 [107, 108] au apărut două studii în care fenomenul dificil de producere a peroxidului de hidrogen pe oxid de zinc iluminat cu raze UV a fost studiat, urmat apoi de o serie de studii în anii următori. În aceste studii toate reacțiile și mecanismele au fost clarificate complet și a devenit aparent că un compus organic a fost oxidat, în timp ce oxigenul atmosferic a fost redus. Astfel, propunerea inițială a lui Baur și Neuweiler a fost confirmată, ca reacție generală:



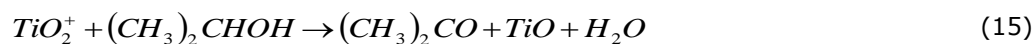
Markham, de la Universitatea Catolică din America, și mai târziu, la Colegiul Sf. Joseph's (SUA) [109], a continuat să studieze reacții fotocatalitice pe ZnO. Markham și Upreti [110] au studiat și construit un număr de diferite tipuri de celule de combustie fotoasistate, folosind ZnO iluminat ca foto-anod cu formamide sau mai mulți alcoolii ca substrat organic. Acești autori se poate să fi fost descurajați de problema inevitabilă a fotocoroziunii ZnO, care a împiedicat ca acest sistem să ajungă la aplicarea practică. După câțiva ani aceeași idee de bază a fost reexaminată cu TiO₂. Markham și Laidler [109], în studiul lor inițial din 1953, au examinat subsecvențial TiO₂-ul, dar l-au abandonat, din moment ce nu a produs cantități apreciable de peroxid de hidrogen.

Stephens și colegii [111] (Universitatea de Stat Wayne) în anul 1955, în studiul lor de producere a peroxidului de hidrogen pe un mare sortiment de semiconductori iluminați dar, nu au studiat și TiO₂, au remarcat că "oxidul de zinc, precum și alte solide catalitice nu ar trebui să fie abandonate ca aparat pentru captarea energiei solare într-o formă capabilă al transferului la anumite sisteme chimice". Acești autori au constatat că CdS a fost cea mai activă formă de fotocatalizator, depășind ZnO în activitate.

Hindson și Kelly în 1956 au prezentat în revista Nature un studiu, cu privire la efectele diferiților inhibitori descompuși de la țesături pentru a fi utilizate în Australia. Ei au examinat forța țesăturii după un an de expunere la lumina soarelui. Aceștia au afirmat: "efectul de anatas este surprinzător, produsele textile care conțin 3% din acest pigment au pierdut 90% din rezistență".

În 1958, Kennedy și colegii, [112] la Universitatea din Edinbourg, au studiat fotoadsorbția O₂ pe TiO₂ în scopul de a înțelege pe deplin procesul fotocatalitic. Aceștia au ajuns la concluzia că electronii au fost transferați la O₂, ca urmare a fotoexcitării.

Cercetările în Rusia au fost active. Foto-adsorbția de O₂ pe ZnO iluminat a fost studiat de Terenin și Solonitzin [113] la Universitatea din Leningrad (în prezent Universitatea din St. Petersburg). Într-o lucrare timpurie, foarte interesantă, Filimonov [114], de la aceeași instituție, a comparat oxidarea fotocatalitică a izopropanolului la acetonă pe ZnO și TiO₂ și a ajuns la concluzia că mecanismul pe TiO₂ a implicat o reducere totală a O₂ la H₂O, în timp ce reducerea O₂ pe ZnO a mers numai până la H₂O₂. Pe TiO₂ aceste reacții de suprafață au fost propuse a fi:



În Japonia, la Institutul Tehnologic din Kyoto, (în anul 1964) în studiul lor Kato și Maschio [115] au constatat că diverse tipuri de pulberi de dioxid de titan au avut activități diferite, în special pentru a oxida hidrocarbonați și alcooli, producând simultan peroxid de hidrogen. Acești autori au constatat că pulberile de anatas au fost mai active decât cele de rutil.

În continuare, McLintock și Ritchie [116], au studiat oxidarea fotocatalitică a etilenei și propilenei pe TiO_2 . Acest studiu este unul din primele pe care le-am constatat care arată că există posibilitatea de a oxida compuși organici complet la CO_2 și H_2O :



Acest mecanism a fost propus pentru a implica producerea de superoxid din oxigen:



Într-un studiu important, al relației dintre fotoelectrochimie și fotocataliză, Lohmann de la Institutul European de Cercetare Cyanamid, a publicat în 1966 un studiu foarte detaliat al comportamentului ZnO fotoelectrochimic, (PEC), amândouă în prezența și absența cuplurilor redox, inclusiv fero/fericianură și albastru de metil. El a arătat foarte clar că, curentul total al electrodului de ZnO sub iluminare este suma curenților anodici și curenți catodici, curentul anodic fiind o combinație de dizolvare ZnO de la sine și al oxidării oricăror specii redox prezente. Procesul catodic a fost reducerea O_2 la H_2O_2 . Aceeași abordare a fost introdusă în 1938 de către Wagner și Traud, la Universitatea Tehnică din Darmstadt, pentru a explica coroziunea metalelor, cuplat fie cu evoluția hidrogenului fie cu reducerea oxigenului.

În 1972, domeniul fotoelectrochimic a început să beneficieze de o atenție mult mai largă, din cauza implicării în conversia de energie solară [168, 169]. De asemenea din acest punct, fotoelectrochimia a devenit strâns asociată cu fotocataliza.

Frank și Bard [117] au fost primii care au propus că, TiO_2 iluminat ar putea fi utilizat pentru purificarea apei, prin descompunerea fotocatalitică a poluanților. Ei au sugerat că cianurile și sulfiții ar putea fi oxidați fotocatalitic la cianat și respectiv sulfat. Într-unul din aceste studii, au găsit că oxidarea fotocatalitică ar putea să aibă loc și la alți semiconductori iradiați, cum ar fi ZnO , CdS , Fe_2O_3 și WO_3 . Cel mai activ semiconductor a fost ZnO . Autorii au extins acest studiu la o lungă listă de specii anorganice și organice și au speculat că fotocataliza ar putea fi utilă în abordarea atât pentru purificarea mediului înconjurător cât și în sinteza organică fotoasistată. Grupul lui Bard [118] de asemenea a sugerat, că fiecare particulă mică de semiconductor iluminată ar putea fi considerat ca o celulă fotoelectrochimică, având loc atât oxidarea fotoasistată cât și reducerea reacțiilor la întuneric care au loc. Grupul lui Bard a propus, fotocataliza de asemenea ca o modalitate de a elimina metalele toxice din apele uzate.

Pentru o perioadă de mai mulți ani, domeniul de fotocataliză a continuat să se extindă ca o tehnologie atât pentru oxidare selectivă de compuși organici cât și de oxidare neselectivă de compuși organici cu scopul de a purifica apele [119] și, într-o oarecare măsură, de purificare a aerului [120]. Au fost revizuite și listele de referință, atât pentru purificarea aerului cât și a apei. Pentru aceste tehnologii, este

necesar a utiliza surse de lumină puternic ultraviolete (UV). Pentru purificarea pasivă, fără surse de lumini speciale, aceasta a devenit evidentă la începutul anilor 1990, în care cantitatea de lumină naturală, fie prezentă în lumina soarelui sau lumina artificială a fost insuficientă pentru a procesa cantități mari de compuși organici. Prin urmare, atenția a fost îndreptată spre aplicațiile în care un număr mic de fotoni UV pot fi utilizați pentru desfășurarea de reacții la suprafață, TiO_2 -lui de exemplu, pentru a descompune filme organice subțiri pe suprafețe solide sau de a ucide bacteriile pe suprafețe [121,123]. Astfel, concentrarea s-a întors de la purificarea pasivă a apei, la auto-curățarea, auto-sterilizarea suprafețelor solide, care uneori ar putea fi, de asemenea, utilizată pentru a purifica aerul. Pentru aceste tipuri de aplicații, a fost necesar a dezvolta metode pentru a acoperi diverse materiale cu filme de TiO_2 . Acest tip de aplicații include auto-curățarea sticlelor acoperite pentru lămpile tunelelor de pe autostrăzi, precum și un număr de alte aplicații, care au fost menționate.

Numărul mare de aplicații, a generat de asemenea, un nou interes științific în fotocataliză și în reacțiile foto asistate pe oxizi de metal semiconductor.

2.3.2. Proprietățile TiO_2

2.3.2.1. Structura

Natura unui fotocatalizator determină viteza și eficiența procesului fotocatalitic. TiO_2 este un catalizator promițător datorită accesibilității sale, a activității ridicate și a stabilității chimice. Cele mai multe aplicații ale acestuia sunt limitate la radiații UV datorită maximului de absorbție de 387 nm. TiO_2 se prezintă sub trei forme structurale: rutil, anatas și brookit. Dependența dimensiunii particulelor de stabilitatea diferitelor faze ale TiO_2 a fost sesizată recent [124].

Rutilul este faza cea mai stabilă pentru particulele cu dimensiuni mai mari de 35 nm, anatasul pentru particule mai mici de 11 nm iar brookitul pentru particule cuprinse între 11–35 nm [125-127]. Aceste structuri au activități diferite în reacțiile fotocatalitice, dar motivele exacte ale acestor activități diferite nu au fost elucidate în detaliu. În 1942 Earle a prezentat că formele structurale ale TiO_2 : rutil și anatase sub formă de pulberi sunt semiconductori de tip-n, și că conductivitatea scade cu creșterea presiunii parțiale a O_2 la temperaturi de peste 600 °C.

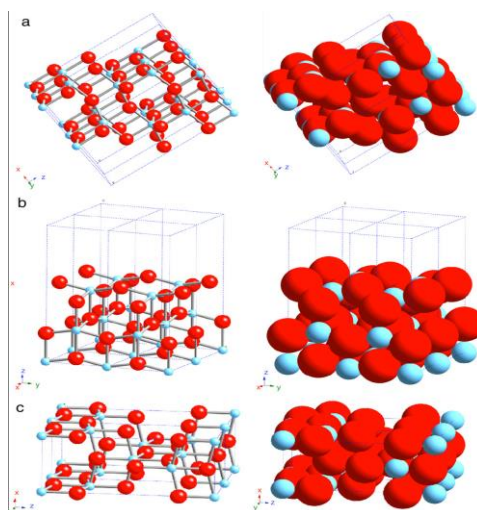


Figura 2.1. Reprezentarea schematică a fețelor selectate cu index scăzut a anatasului: (a) (101); (b) (001); și (c) (100).

Anatas are două suprafețe de energie redusă, (101) și (001) figura 2.1, care sunt comune pentru cristalele naturale [128]. Suprafața (101), este fața cea mai răspândită în nanocristalele de anatas. Suprafața (001) este plată, dar poate fi supusă unei reconstrucții (1x4). Suprafața (100) este mai puțin comună pentru nanocristalele specifice [129].

2.3.2.2. Toxicitatea

Întrucât reacțiile fotocatalitice sunt implicate în unele forme de purificare a mediului (aer, apă), este considerat a fi contraproductiv a folosi materiale fotocatalitice cu potențial cancerigen. Sulfura de cadmiu (CdS) este cunoscut ca agent cancerigen, mutagen și iritant. CdS, deși nefavorabilă datorită timpului de recombinare a perechi electron-gol foarte mic, este considerat ideal din punct de vedere al poziționării marginilor benzilor, banda sa interzisă (2,5 eV) este îngustă, lărgimea benzi este nefavorabilă coroziunii.

TiO₂ este considerat a fi netoxic, fiind folosit ca fotocatalizator în domeniile care presupun contactul cu omul direct sau indirect.[130]

Fotocatalizatorii de TiO₂ au fost descoperiți pentru a ucide celulele canceroase, bacteriile, virusii și ciupercile sub lumina ultraviolet [131,132]. Aceste rezultate sunt importante în aplicarea dezinfecției aerului și apei. Kikuchi și colegii au studiat uciderea *Escherichia coli* pe filme subțiri de TiO₂ [133]. După o oră de iluminare, celulele nu au supraviețuit. În contrast, după patru ore sub iluminare UV fără filmul de TiO₂, numai 50% din cellule au fost ucise. Kühn și colegii [134] au observat că vitezele de ucidere a bacteriilor depindeau de grosimea structurii pereților celulelor.

Sunada și colegii [135,136] au observat că nu numai bacteriile sunt ucise pe suprafața de TiO₂ de către acțiunea fotocatalitică dar și ingredientul toxic al bacteriilor poate fi descompus. Dacă lumina UV continuă pentru un timp suficient de

lung bacteriile au fost găsite mineralizate complet în CO_2 , H_2O sau în alte substanțe minerale.

2.3.3. Mecanisme ale fotocatalizei

Conform teoriei benzi, fiecare solid poate fi caracterizat prin două benzi de energie: una de valență VB, de energie scăzută, care este ocupată complet cu electroni; și una de conducție CB, de energie mare, neocupată cu electroni. Distanța energetică dintre benzi este de 0,7 – 3,5 eV pentru semiconductori și se numește bandă interzisă sau bandă liberă, EG. Distanța dintre banda de valență și banda de conducție determină proprietățile electronice ale solidului, de exemplu: conductivitatea electrică. Banda EG determină deasemenea și culoarea semiconductoarelor [137]. În tabelul 2.1 sunt prezentate valorile benzi EG pentru mai mulți semiconductori.

Tabelul 2.1. Lățimea benzi interzise pentru semiconductorii cei mai importanți

Semiconductori	EG (eV)
Si	1,1
Fe_2O_3	2,3
CdS	2,5
WO_3	2,8
TiO_2 – rutil	3,0
TiO_2 – anatas	3,2
ZnO	3,2
SnO_2	3,5

La nivel global, reacțiile care au loc în fotocataliză sunt:



Reacția (20) este reacția de fotodegajare a oxigenului (OPER) iar reacția (21) este reacția de reducere a oxigenului (ORR). Desigur, reacția (21) poate apărea fie, așa cum este descrisă, fie pe de suprafața dioxidului de titan sau pe un electrod separat [138].

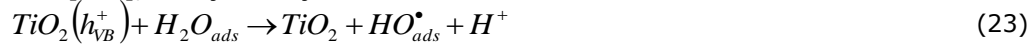
Procesele fotocatalitice se bazează pe un oxid de metal semiconductor ca și catalizator și pe oxigen ca și agent de oxidare [139]. Deși au fost testați mai mulți catalizatori, numai TiO_2 s-a dovedit a avea caracteristici bune în ceea ce privește stabilitatea și performanța ridicată [140]. Prima etapă în procesul fotocatalitic este absorbția radiației cu formarea perechi electron-gol.



În 2002 Pirkanniemi a sugerat că reacția fotocatalizei heterogene urmează cinci pași, aceștia sunt:

- difuzia reactanților la suprafață
- adsorbția reactanților pe suprafață
- reacția la suprafață
- desorbția produșilor de pe suprafață
- difuzia produșilor la suprafață

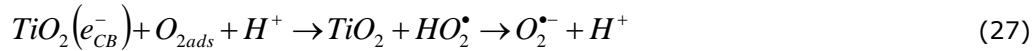
Există două căi prin care se pot forma radicali $\text{OH}\cdot$: reacția benzii de valență "golurile" (h_{VB}^+) cu H_2O adsorbită sau cu grupările OH^- de pe suprafața particulei de TiO_2 [211], ecuațiile 23 și 24.



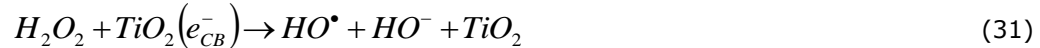
Moleculile donor (D), de exemplu: H_2O , vor adsorbi și reacționa cu golul din banda de valență și un acceptor (A), de exemplu: dioxidul; vor reacționa cu electronul din banda de conducție, conform ecuațiilor 25, 26.



În general este acceptat faptul că oxigenul joacă un rol important, acesta putând să prindă electronii existenți în banda de conducție pentru a forma ionul superoxid ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Acești ioni superoxizi pot reacționa cu ionii de hidrogen, formați în urma scindării apei, formând (HO_2^\bullet):



Scindarea H_2O_2 prin una din următoarele reacții (29 – 31) poate da radicali $\text{HO}\cdot$.



Aceste reacții au o mare importanță în procesele de degradare oxidativă, datorită concentrațiilor ridicate de H_2O și OH^- adsorbite pe suprafața particulei. Din nefericire, o mare parte din perechile electron–gol se recombina, determinând reducerea câmpului cuantic.

Fotoreducerea și fotooxidarea se produc pe suprafața particulei de TiO_2 și sunt prezentate în figura 2.2 [141].

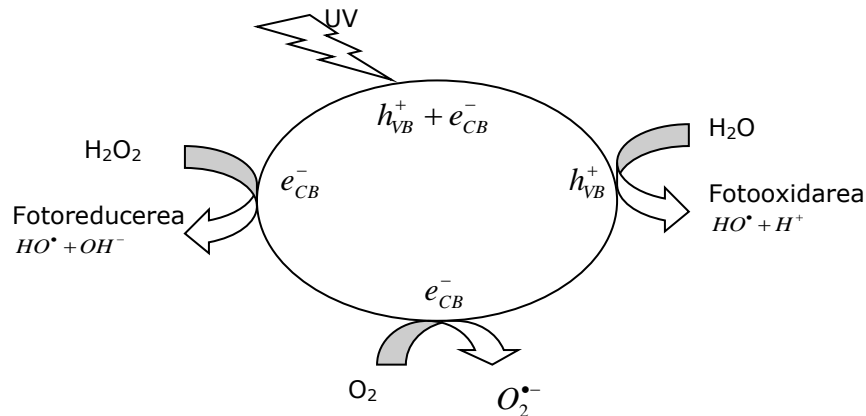


Figura 2.2. Reacții posibile în urma iradierii particulei de TiO_2

2.3.4. Aplicarea fotocatalizei în tratarea apei

Primele lucrări privind proprietățile de epurare ale TiO_2 au fost cele ale lui Frank și Bard în 1977, aceștia descoperind că suspensiile de pudră de TiO_2 în apa contaminată au fost capabile de a fotocataliza transformarea cianurii în cianat detoxifiind astfel apa [142,143].

Unele din avantajele fotocatalizei TiO_2 pentru decontaminarea apei este acela că doar fotocatalizatorul TiO_2 (imobilizat sau suspendat) și lumina UV, fie din lumină solară, fie din surse artificiale de lumină sunt necesare în acest scop și astfel, costurile procesului pot fi mai reduse decât al oricărui tip de tehnici de oxidare avansată (UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , foto/Fenton). În acest proces de decontaminare fotocatalitică nu se formează intermediari toxici [144, 145].

Din 1972, când Fujishima și Honda au descoperit scindarea fotocatalitică a apei folosind electrozi de TiO_2 , cercetările fotocatalizei heterogene au început a crește rapid [146 161]. Cercetările s-au focalizat pe energia stocată, iar în ultimi ani aplicațiile au fost orientate spre depoluarea mediului ambiant.

Fotocataliza heterogenă a fost aplicată pentru îndepărtarea metalelor grele (Hg, Cr, Pb, Cd, As, Ni, Cu), și la recuperarea metalelor prețioase (Au, Pt, Ag) din efluenții reziduali [147]. De asemenea, fotocataliza s-a folosit cu succes în distrugerea compușilor organici (alcoolii, acizi carboxilici, derivați fenolici sau compuși aromatici clorinați) în compuși nepericuloși (CO_2 și H_2O) [148,149]. Apa contaminată cu ulei (petrol) poate fi tratată eficient prin fotocataliză [150].

Pe lângă compușii organici, o gamă largă de compuși anorganici sunt sensibili la transformări fotochimice pe suprafața catalizatorului [151].

Substanțele humice sunt prezente peste tot și definesc o categorie a substanțelor organice naturale [152]. Oxidarea vansată a fost aplicată la scăderea conținutului organic din apă [153]. Este avantajoasă deoarece nu rămân produși secundari toxici. În 1996 Bakbolet [154] a studiat eficacitatea degradării acidului humic prin tratare fotocatalitică. Eggins și colegii [155], au obținut eficiențe bune (aproximativ 50 % în 12 minute) în îndepărtarea acidului humic prin reținere pe o suspensie de TiO_2 supusă iradiată în prezența lămpi cu mercur (Hg).

De curând substanțele humice au fost degradate din apele sărate folosind diferite materiale catalitice [156,157]. Rata descoperirii substanțelor humice din apa de mare a fost însă mai lentă coparativ cu apa naturală nesărată [158].

Cercetătorii au studiat degradarea fotocatalitică a acidului humic pe TiO_2 și au constatat ca depinde de: condițiile de proces [159, 160], de proprietățile suprafeței TiO_2 [161], și de compoziția apei [162].

2.3.5. Aplicarea zeolitului natural în procesele de oxidare avansată

Semiconductorii oxidici metalici, cum sunt TiO_2 , ZnO , ZnS și SnO_2 , au fost studiați și aplicați ca și fotocatalizatori pentru îndepărtarea poluanților foarte toxici și nebiodegradabili prezenți în apă și în aer [163]. Dintre aceștia dioxidul de titan (TiO_2) a fost ales ca fiind cel mai promițător fotocatalizator datorită activității sale puternic fotocatalitice, a stabilității chimice/fotocorozive, a costului scăzut și siguranței privind impactul cu mediul înconjurător și sănătatea umană [164]. În scopul îmbunătățirii fotoactivității acestora, particulele de TiO_2 trebuie să aibă dimensiuni suficient de mici pentru a oferi un număr ridicat de centri activi [165]. În majoritatea cazurilor, probele de dioxid de titan sunt pudre ultrafine cu o arie a suprafeței scăzută.

Aplicațiile practice ale fotocatalizatorului de dioxid de titan sunt îngreunate de două dezavantaje foarte importante. În primul rând particulele mici au tendința de a se aglomera în particule mai mari, ceea ce scade performanța catalitică, iar separarea și recuperarea catalizatorului este dificilă [166]. Datorită acestor dezavantaje ale dioxidului de titan mulți cercetători și-au îndreptat atenția spre utilizarea materialelor mezoporoase funcționalizate cu dioxid de titan, deoarece pe lângă avantajul ariei suprafeței ridicate, recuperarea acestui catalizator este mult mai ușoară decât în cazul pudrei de TiO_2 [167].

Pentru îmbunătățirea fotoeficienței dioxidului de titan au fost făcute mai multe încercări, pornind de la folosirea unor materiale adsorbante ca și: silica, alumina, zeoliți, materiale argiloase până la carbon activ [168,169]. În ultimul timp depunerea TiO_2 pe suprafața materialelor argiloase (zeolit natural, montmorilonit, clinoptilolit, zeoliți sintetici, etc.) a atras o atenție considerabilă. Structura naturală și proprietățile de adsorbție ale materialelor argiloase pot menține aria suprafeței ridicate și pot crește eficiența fotocatalitică a fotocatalizatorului [170]. Acest aspect are loc datorită reacției fotocatalitice care apare pe suprafața particulelor datorită generării radicalilor hidroxil (OH^\cdot).

Deoarece mineralele naturale au aria suprafeței destul de mare, și un număr ridicat de micropori, materialele compozite pe bază de zeolit și TiO_2 pot fi folosite în procesul de fotocataliză. Energia liberă a cristalului de TiO_2 scade într-un sistem multifazic al zeolitului, care ajută la formarea nanocristalelor de TiO_2 și favorizează formarea radicalilor hidroxil; legătura deschisă și oxigenul liber de la suprafață ajută la formarea centrului activ de adsorbție pe suprafața compozitului zeolit / TiO_2 fiind îmbunătățită performanța fotocatalitică.

Unele investigații au arătat că inclusiv zeoliți sintetici și sitele moleculare (MCM-41) pot fi folosite cu succes ca și materiale suport pentru încorporarea fotocatalizatorilor pe bază de TiO_2 [171, 172]. De asemenea, rocile naturale și zeoliți naturali au atras o atenție deosebită datorită structurii lor poroase, a costului scăzut și a depozitelor abundente existente în țară [173]. Încorporarea atomilor de titan în rețeaua cristalină a zeolitului natural și conținutul de titan în rețeaua zeolitului a

condus la îmbunătățirea unor reacții catalitice. Dioxidul de titan în formă cristalină anatas este un bun fotocatalizator cunoscut până în prezent. Încapsularea TiO_2 este studiată ca fiind mai puțin fotoactivă datorită interacțiunii dioxidului de titan cu materialul suport (zeolitul) în timpul tratamentelor termale. Acest aspect induce sinergism datorită proprietăților de adsorbție a zeolitului cu privire la moleculele organice [174]. Funcționalizarea zeolitului cu dioxid de titan este de actualitate și mai mulți cercetători au studiat acest aspect.

Principalul dezavantaj al materialelor hibride obținute constă în faptul că zeoliții funcționalizați cu TiO_2 nedopat sunt activi numai sub acțiunea luminii UV [175]. Acest dezavantaj poate fi înlăturat prin doparea TiO_2 cu ioni metalici (Au, Ag, Pt, Fe) sau nemetalici (N, S) care determină activitatea acestuia în lumina vizibilă [176, 177]. Sub acțiunea luminii vizibile, electronii fotogenerați sunt transferați rapid de pe suprafața dioxidului de titan pe suprafața particulelor metalice (Au, Ag, Pt, Fe) conducând la separarea efectivă a electronilor de goluri, detreminând îmbunătățirea eficienței fotocatalitice a catalizatorului [178,179]

2.3.6. Caracterizarea materialului catalitic

Principalele metode de caracterizare structurală și morfologică sunt, microscopia electronică de baleaj (SEM + EDAX), tehnicile de spectroscopie cu radiații X, spectroscopia în infraroșu (FT-IR).

2.3.6.1. Microscopia electronică de baleiaj (SEM + EDAX) (SEM - Scanning Electron Microscope EDAX-Energy Dispersive X-ray Analysis)

Microscopia electronică constituie o metodă puternică și foarte des utilizată pentru investigarea morfologiei și structurii materialelor.

Microscopopele exiatente se împart după tipul de construcție și destinația lor în câteva grupe. Clasificarea lor este familiară specialiștilor și în limbajul obișnuit se folosesc prescurtări ale denumirilor în limba engleză.

Microscopopele electronice de tip SEM sunt folosite la studiul ultramorfologiei suprafețelor cu ajutorul electronilor secundari sau reflectanți. Acest tip de microscopope dă posibilitatea examinării unor preparate cu o grosime a diametrului ce variază între câțiva centimetri și 1 cm înălțime, cu suprafețe neregulate, furnizând imagini tridimensionale ale obiectelor cercetate.

Formarea imaginii se realizează cu ajutorul electronilor secundari sau reflectați, care apar în urma bombardării preparatului cu fascicolul primar de electroni. Fascicolul de electroni, produs de tunul electronic, este micșorat la maximum prin intermediul a 2 sau 3 lentile electromagnetice, urmărindu-se astfel obținerea unui fascicul extrem de îngust, cu diametrul sub 100 Å, care este proiectat pe preparat. Cu ajutorul a două bobine de deflexiune, plasate în interiorul ultimei lentile electromagnetice, activate de un curent produs de un curent de baleiaj, fasciculul primar de electroni astfel focalizat este determinat să efectueze o mișcare în zig-zag peste preparat, realizându-se un fel de „măturare” a suprafeței acestuia.

Mărimea zeoliților care poate fi studiată cu ajutorul microscopelor de tip SEM este cuprinsă între 20 nm și 20 μm. În ceea ce privește analiza probei de

zeolit sunt posibile două aproximări: aproximarea imaginii finale și aproximarea „explorării” rapide [180].

Informațiile care pot fi relatate cu ajutorul microscopelor de tip SEM sunt:

- forma cristalului: tipul de zeolit; aspectul proporțiilor; influența în creșterea cristalului; fenomenul de distribuție a mărimii cristalului;
- suprafața externă: indicarea cristalelor singure; rugozitatea relativă; efecte nucleare secundare;
- puritatea fazelor: alte tipuri de zeoliți; material amorf;
- specii necunoscute.

O reprezentare schematică a diverselor tipuri de interacțiuni ale unui fascicul electronic cu o probă solidă este reprezentată în figura 2.3, unde sunt evidențiate mecanismele de interacțiune utilizabile în diversele moduri de lucru specifice microscopiei electronice.

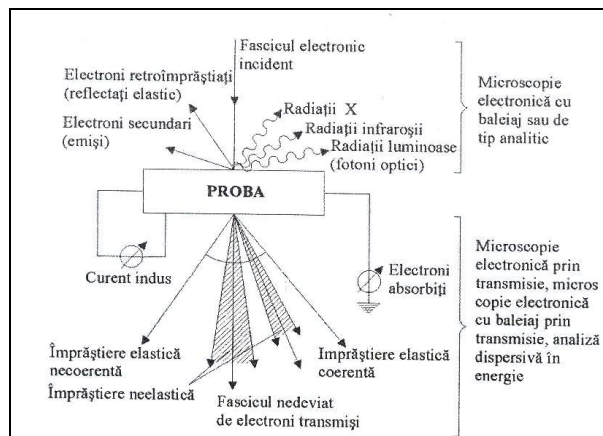


Figura 2.3. Reprezentarea schematică a diverselor tipuri de interacțiuni ale unui fascicul electronic [180]

Baleierea se poate realiza prin două metode:

- prin deviația fascicului de electroni cu ajutorul unor campuri electrostatice sau electromagnetice variabile pe două direcții reciproc perpendiculare;
- prin deplasarea mecanică a probei în fasciculul electronic menținut fix.

Un detector utilizat pe scară largă este detectorul cu semiconductor, în care electronii incidenți care lovesc detectorul produc perechi electron-gol, care determină apariția unui curent electric în circuitul exterior.

Pentru analiza semicantitativă a elementelor s-a utilizat modulul EDAX (spectrometru cu dispersie de radiații X după energie), tehnica de microanaliză care folosește radiațiile X generate de către proba bombardată cu electroni pentru identificarea constituenților elementari din compoziția chimică a probei.

2.3.6.2. Tehnicii de spectroscopie cu radiații X

În fizica și chimia corpului solid un rol deosebit de important îl joacă diferitele tipuri de spectroscopii cu raze X: de absorbție, de fluorescență și a fotoelectronilor. Fiecare dintre acestea poate fi aplicată și în studiul suprafețelor și

filmelor subțiri, domenii în care fiecare tehnică de spectroscopie a primit câte un nume specific.

Radiațiile X au o serie de aplicații cu importanță analitică bazate pe fenomenul de emisie, absorbție și difracție. Sursa de radiație o constituie tubul de raze X. În funcție de modul de operare (tensiunea aplicată) se poate obține spectrul continuu sau spectrul caracteristic de linii. În analiza difractometrică se utilizează fie radiații X cu spectru continuu numite și radiații albe, fie radiații X care au un spectru caracteristic.

Alegerea uneia dintre variante depinde în principal de aparatura difractometrică, de obiectivele analizei precum și de natura și tipul probei care urmează să fie supusă analizei.

Modul în care se utilizează difracția de radiații X ca metodă analitică:

- sunt necesare etaloane cu care să se poată compara spectrul obținut;
- prin difracția cu radiații X se pot pune în evidență formele polimorfe ale unei combinații chimice;
- se pot pune în evidență și soluțiile solide între doi sau mai mulți componenți.

Se recomandă o mare prudență în evaluarea și utilizarea rezultatelor furnizate de analiza cantitativă prin difracția de radiații X, deoarece:

- difracția de radiații X furnizează date numai asupra fracției cristaline dintr-un amestec (nu furnizează date analitice despre faza amorfă);
- profilul liniei de difracție este puternic afectat de dimensiunea medie a cristalelor;
- orientarea preferențială poate induce erori foarte mari;
- lipsa etaloanelor care să prezinte aceleași caracteristici fizico-structurale cu ale fazelor din amestec.

De aceea, rezultatele analizei cantitative prin difracția radiațiilor X au, mai degrabă o valoare semnificativă, orientativă.

Tehnicile de difracție a radiațiilor X oferă cea mai bogată informație despre structura substanțelor. Proba însă trebuie să fie uniformă din punct de vedere chimic și obținută în stare cristalină [181–186].

Prin difracția de raze X se obțin informații despre componența și structura zeolitului natural și modificat.

2.3.6.3. Spectroscopia FT – IR

Este o tehnică analitică bazată pe principalul absorbției electromagnetice a radiațiilor de către materie. Spectroscopia FT – IR acționează asupra energiei de vibrație a legăturilor moleculare. Când lungimea de undă (energia) aduce de lumină este apropiată de energia de vibrație moleculare, va absorbi radiația și se va înregistra o reducere a intensității reflectate sau transmise.

Radiația IR măsoară o secțiune a spectrului electromagnetic cu numere de undă cuprinse între 13,000 și 10 cm^{-1} sau lungimi de undă între 0,78 și 1000 μm . Spectrele fac legătura între roșu al regiunii vizibile la frecvență ridicată și regiunea de microundă la frecvență scăzută.

Pozițiile absorbției IR sunt în general prezentate fie ca și numere de undă (ν) sau lungimi de undă (λ). Numărul de undă definește numărul unei unde per lungime. Astfel numerele de undă sunt direct proporționale cu frecvența, precum și energia de absorbție IR. Unitatea de măsură (cm^{-1}) este cel mai des utilizată în ultimul timp. Lungimile de undă sunt invers proporționale cu frecvențele și energia asociată lor. În prezent unitatea de măsură recomandată este micrometrul (μm). Domeniul IR este divizat în trei arii: IR apropiat, de mijloc și îndepărtat [187].

3. PREZENȚA MATERIEI ORGANICE ÎN APĂ ȘI IMPACTUL ASUPRA MEDIULUI

Parlamentul European și Consiliul Uniunii Europene considera că "***Apa nu este un produs comercial, ci este un patrimoniu care trebuie protejat, tratat și aparat ca atare***". În anul 2000, după patru ani de dezbateri, a fost elaborată **Directiva 2000/60/EC** a Parlamentului și Consiliului European care cuprinde strategia și politica europeană în domeniul apelor. Această directivă a devenit activă din data de 22.12.2000, când a fost publicată în Jurnalul Oficial al Uniunii Europene.

Directiva Cadru de Apă (DCA) furnizează o bază pentru un management integrat și coordonat al apei în cadrul Uniunii Europene. Abordarea managementului apei este definită de rezultate ecologice și se adresează calității chimice și biologice a apei și a durabilității resurselor de apă. Obiectivul directivei este asigurarea unui management integrat al bazinului hidrografic în beneficiul biodiversității, dar și al populației.

Apa furnizată de sistemele de alimentare cu apă a diverselor folosințe trebuie să îndeplinească anumite cerințe de calitate prescrise în normative. Aceste cerințe se ating prin tratarea apelor provenite din sursele naturale (de suprafață / subterane). Pentru România, Legea 311 /2004 impune condițiile de calitate a unei ape potabile [188].

Substanțele humice sunt prezente pretutindeni și definesc o categorie a substanțelor organice heterogene biogene naturale, pot fi, în general, caracterizate ca având masa moleculară mare și culoare galben-brun [189]. Substanțele humice sunt principalii constituenți ai carbonului organic dizolvat în apele de suprafață și în apele de adâncime, acestea dau o culoare galben brun apei. Dimensiunea lor, greutate moleculară, compoziția elementală, structura, precum numărul și poziția de grupe funcționale variază, în funcție de originea și vârsta materialului [190].

Se cunoaște faptul că substanțele humice influențează comportarea unor poluanți specifici în mediul natural cum ar fi: metalele în urme, solubilitatea și adsorbția poluanților hidrofobi, și stratul apos fotochimic [191]. Substanțele humice sunt substrat pentru creșterea bacteriilor, inhibă degradarea bacteriologică a impurităților în apă, complexează cu metalele grele (Fe, Pb, Mn) îngreunând eliminarea acestora și deasemenea contribuie la corodarea conductelor [192].

Dezvoltarea unor tehnologii efective pentru un mediu înconjurător curat în scopul îndepărtării rapid și economic a compușilor organici a devenit obiectivul principal al multor organizații guvernamentale și industriale, precum și a multor domenii de cercetare. Oxidarea fotocatalitică prin utilizarea luminii ultraviolete este o metodă promițătoare și inovativă.

Dioxidul de titan (TiO_2) este un fotocatalizator comun utilizat datorită fotoactivității sale ridicate și a bunei stabilități [193]. Unii cercetători au descoperit că amestecarea unor adsorbanti cu TiO_2 nanometric poate crește eficiența reacției fotocatalitice în sistemul apos.

Materialele semiconductoare reprezintă o alternativă avantajoasă și de succes la metodele convenționale în scopul tratării apei cu conținut de poluanți organici. Forma structurală anatas a TiO_2 prezintă aplicații vaste în degradarea mai multor tipuri de poluanți organici. Degradarea poluanților are loc prin formarea

intermediarilor parțial oxidați care apoi sunt supuși mineralizării totale. Deoarece reacțiile se petrec predominant la suprafața TiO_2 , suportați atrag tot mai mult atenția datorită avantajelor lor. Printre varietatea de suportați, zeoliții sunt considerați a fi importanți datorită caracteristicilor speciale cum ar fi aria suprafeței mari, proprietăți hidroscoapice și hidrofilice, adaptarea cu ușurință a proprietăților chimice, stabilitatea termică [194].

Procesele de fotodegradare utilizând catalizator pe bază de TiO_2 prezintă un interes crescut în degradarea compușilor organici, iar utilizarea catalizatorului pe bază de TiO_2 prins în diferite matrici elimină dezavantajul dat de dificultatea separării acestuia și contribuie la împiedecarea recombinării electronului și golului generat prin fotoexcitare eficientizând procesul de degradare a poluanților urmăriți.

Un alt domeniu care provoacă poluarea mediului înconjurător este cel al îngrășămintelor utilizate în agricultură [195]. Compuși ai azotului sunt frecvent întâlniți în apele subterane ca o consecință fie a utilizării excesive a îngrășămintelor cu azot sau a poluării ce decurge din deșeurile de la fermele de creștere intensivă [196,197], acești poluanți pot fi reținuți pe zeoliți modifițați cu eficiențe ridicate [198-200]. Apele uzate sunt un alt domeniu de interes unde adsorbantii ieftini (materialele zeolitice) ar putea fi aplicați pentru îndepărtarea fenolului și a derivaților acestuia [201,202], precum și a ionilor de fier și mangan [203]. Carmona și colaboratorii săi au studiat de asemenea, adsorbția fenolului din apă utilizând schimbător anionic puternic bazic.

4. MODUL DE LUCRU, MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE

4.1. Motivația, scopul și principalele obiective ale tezei

Omenirea se găsește în fața unor provocări formidabile datorită cererilor tot mai mari de apă curată comparativ cu rezervele de apă proaspătă care sunt în continuă scădere datorită perpetuării secetei, creșterii populației și a severității regulilor de sănătate umană.

Procesele convenționale de potabilizare a apei sunt deseori ineficiente sau prezintă dezavantajul prezenței aluminului rezidual în apă și/sau în nămol. Aceste aspecte sprijină ideea introducerii unor procese noi, care să înlăture aceste dezavantaje.

Prezența acizilor humici, parte a materiei organice naturale în apă reprezintă o problemă datorită solubilității ridicate a acestora și prezența unor lanțuri cu greutate moleculară mare, care sunt nebiodegradabile. Acizii humici prezenți în sursele de apă utilizate în potabilizare imprimă apei gust și culoare nedorite și pot reacționa cu clorul în procesul de dezinfecție rezultând produși secundari cancerigeni de tipul trihalometanilor (THM).

Dezvoltarea unor tehnologii efective pentru un mediu înconjurător curat în scopul îndepărtării rapid și economic a compușilor organici a devenit obiectivul principal al multor organizații guvernamentale și industriale, precum și a multor domenii de cercetare. Oxidarea fotocatalitică este o metodă promițătoare și pentru degradarea/mineralizarea acidului humic din apă.

Principalul scop al acestui studiu îl reprezintă degradarea și mineralizarea acidului humic din ape prin aplicarea oxidării fotocatalitice utilizând catalizatori pe bază de TiO_2 nedopat și dopat prinși în matrice zeolitică. Zeolitul utilizat a fost natural provenit din zona Mirșid România.

Degradarea fotocatalitică impune utilizarea unui catalizator cu eficiență ridicată pentru degradarea materiei organice naturale. Pentru a evita unul din dezavantajele utilizării TiO_2 sub formă de pudră, catalizator bine cunoscut pentru degradarea unei varietăți largi de poluanți, s-a încercat fixarea acestuia într-o matrice zeolitică.

Astfel obiectivele principale pentru atingerea scopului propus în cadrul tezei au fost:

- obținerea unui material hibrid care să combine calitățile dioxidului de titan ca și fotocatalizator și a zeoliților ca și adsorbanți și chiar catalizatori;
- eficientizarea materialului catalitic prin doparea TiO_2 cu ioni metalici (Ag, Fe) și nemetalici (N) cu proprietăți de utilizare în domeniul vizibil;
- testarea comparativă a materialelor catalitice hibride noi obținute în laborator în procesul de oxidare fotocatalitică a acidului humic în domeniul de iradiere ultraviolet și vizibil.

În acest studiu se urmărește eficiența de îndepărtare a acizilor humici din apă utilizând ca și catalizator material zeolitic funcționalizat cu TiO_2 , cu conținut de TiO_2 de 1 % și respectiv 7 % (procente masice) prin iradiere la lungimea de undă $\lambda=365$ nm. De asemenea, degradarea acizilor humici din apă s-a urmărit prin

aplicarea procedurii de fotodegradare utilizând o sursă de iradiere la 450 nm utilizând catalizator de zeolit modificat cu TiO_2 dopat cu ioni metalici și nemetalici: Ag (Z- TiO_2 -Ag), Fe (Z- TiO_2 -Fe), N (Z- TiO_2 -N). Pentru comparație, materialele s-au testat cu ambele surse de iradiere. Deasemenea, în timpul procesului de fotodegradare, pentru determinarea eficienței procesului de degradare a acidului humic s-au analizat următorii parametri prin care s-au evaluat cantitativ acizii humici: absorbanta la 254 nm (UV_{254}), culoare la 436 nm (VIS_{436}) și oxidabilitate (CCO-Mn). S-a urmărit efectul pH ului asupra procesului de fotodegradare.

În plus, s-au integrat și aspecte cinetice și de mecanism privind procesul de fotodegradare a acidului humic din apă.

4.2. Materiale, metode utilizate în cercetările experimentale

4.2.1. Tipuri de materiale catalitice

Materialele catalitice au fost obținute de către Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată din Timișoara – Departamentul de Materie Condensată în cadrul proiectului de cercetare de tip PN II ZEONANO – SPP nr. 056 / 2007.

Pentru obținerea materialelor catalitice hibride s-a luat în studiu material zeolitic de granulație 315 – 500 μm și respectiv 0,8 – 1,2 mm, obținându-se următoarele tipuri de materiale: zeolit modificat în forma Na (Z-Na), zeolit modificat cu TiO_2 (1 %) obținut prin metoda sol-gel (Z- TiO_2 - SG), zeolit modificat cu TiO_2 (1 %) obținut prin metoda solid-solid (Z- TiO_2 - SS), zeolit modificat cu TiO_2 (7 %) obținut prin metoda solid – solid în câmp de microunde (Z- TiO_2), zeolit modificat cu TiO_2 dopat cu Ag obținut prin metoda solid – solid în câmp de microunde (Z- TiO_2 -Ag), zeolit modificat cu TiO_2 dopat cu Fe obținut prin metoda solid – solid în câmp de microunde (Z- TiO_2 -Fe), zeolit modificat cu TiO_2 dopat cu N obținut prin metoda solid – solid în câmp de microunde (Z- TiO_2 -N).

4.2.2. Metode de sinteză a materialelor catalitice

Metodele utilizate pentru sinteza materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristale de TiO_2 nedopat au fost metoda sol – gel (SG) și metoda hidrotetală în câmp de microunde (MW). Zeolitul natural utilizat în studiu este de proveniență din zona Mirșid, România, având ca și componentă majoritară clinoptilolitul. Compoziția chimică a zeolitului de Mirșid folosit în studiu în procente masice, este: 62,20 % SiO_2 ; 11,65 % Al_2O_3 ; 1,30 % Fe_2O_3 ; 3,74 % CaO ; 0,67 % MgO ; 3,30 % K_2O ; 0,72 % Na_2O ; 0,28 % TiO_2 .

Pentru a se realiza un schimb ionic mai eficient, zeolitul natural a fost adus în forma sodiu. Prepararea zeolitului modificat chimic presupune două etape: tratament acid și tratament alcalin.

Tratament acid. Zeolitul a fost tratat cu o soluție de HCl 2 M, la temperatura camerei, sub agitare, timp de două ore. După separarea din soluția acidă, zeolitul a fost spălat cu apă distilată, până la un pH apropiat sau egal cu cel al apei distilate.

Tratament alcalin. Zeolitul a fost tratat cu o soluție de NaNO_3 2 M la temperatura camerei, sub agitare, timp de două ore. După separare din soluția alcalină, zeolitul a fost spălat cu apă distilată până pH-ul apei distilate.

Zeolitul activat în forma sodiu (Z-Na) a fost uscat în etuvă, timp de 18 ore, la temperatura de 105 °C și păstrat în flacoane închise.

Materialele catalitice utilizate în experimente au fost obținute prin două metode de sinteză, și anume metoda sol-gel (SG) și metoda solid – solid în câmp de microunde (MW).

4.2.2.1. Metoda sol-gel:

Reactivii utilizați pentru metoda SG au fost izopropoxid de titan (TTIP), alcool etilic, apă distilată, acid azotic (HNO₃) și zeolit în forma sodică (Z-Na).

Etapele obținerii materialului catalitic sunt următoarele:

- Amestecare alcool etilic + Z-Na
- Adăugare în picături a precursorului pentru Ti (izopropoxid de titan)
- Agitare
- Adăugare în picături a apei distilate
- Filtrare
- Spălare cu apă distilată
- Uscare (T=60 °C, t=2h)
- Tratare termică în cuptorul de calcinare (T=250 °C, t=2h)

4.2.2.2. Metoda solid-solid în câmp de microunde:

Reactivii utilizați pentru metoda MW au fost izopropoxid de titan (TTIP), apă distilată și zeolit în forma sodică (Z-Na).

Etapele obținerii materialului catalitic sunt următoarele:

- Amestecare TiO₂ nedopat / dopat cristalin cu Z-Na în apă distilată (7 wt% TiO₂ la 1g Z-Na)
- Agitare
- Tratare termică în cuptorul cu microunde în autoclave de Teflon (T=150 °C, t=30min)
- Filtrare
- Spălare cu apă distilată
- Uscare (T=60 °C, t=2h)

4.2.3. Metode de caracterizare a materialelor catalitice

Materialele catalitice pe bază de zeolit natural modificat cu TiO₂ obținute au fost caracterizate structural și morfologic utilizând: microscopie electronică de baleiaj (SEM) împreună cu tehnica EDAX cu ajutorul unui microscop electronic de tipul Inspect S Fei Company (Olanda), difracția de raze X cu ajutorul unui difractometru de tipul X'Pert PRO MPD PANanalytical (Olanda), spectroscopia FT-IR, spectroscopia de reflectanță difuză UV-VIS cu ajutorul spectrofotometrului UV-VIS Perkin-Elmer 9500.

4.2.3.1. Microscopia electronică de baleiaj / spectrometru cu energie dispersivă de raze X (SEM / EDAX)

Imaginile SEM au fost realizate cu ajutorul unui microscop de tip Inspect S FEI Company, Olanda, a cărei imagine este prezentată în Figura 4.5.



Figura 4.5. Imaginea unui microscop electronic de baleiaj de tip Inspect S

Pentru analiza semicantitativă a elementelor s-a utilizat modulul EDAX (spectrometru cu dispersie de radiații X), tehnică de microanaliză care folosește radiațiile X generate de către proba bombardată cu electroni pentru identificarea constituenților din compoziția chimică a probei.

4.2.3.2. Difracția de raze X (XRD)

În Figura 4.3. este prezentată imaginea unui difractometru de raze X de tip X'Pert PRO MPD.



Figura 4.3. Imaginea unui difractometru de raze X de tipul X'Pert PRO MPD

Spectrele XRD ale probelor pulbere au fost realizate la temperatura camerei cu ajutorul unui difractometru cu raze X de tipul X'Pert PRO MPD, PANalytical, Olanda.

4.2.3.3. Spectroscopie UV-VIS

Spectrele de reflexie difuză au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru tip UV-VIS-NIR Lambda 950 (Figura 4.4.) cu modulul URA (*Universal Reflectance Accessory*), care permite măsuratori de reflectanță speculară absolută și relativă la diverse unghiuri ale radiației incidente.



Figura 4.4. Imagine spectrofotometru UV-VIS-NIR Lambda 950

4.2.3.4. Potențialul Zeta

În Figura 4.4. este prezentată imaginea Zetametruului de tip ZM 77, Zeta-Meter.

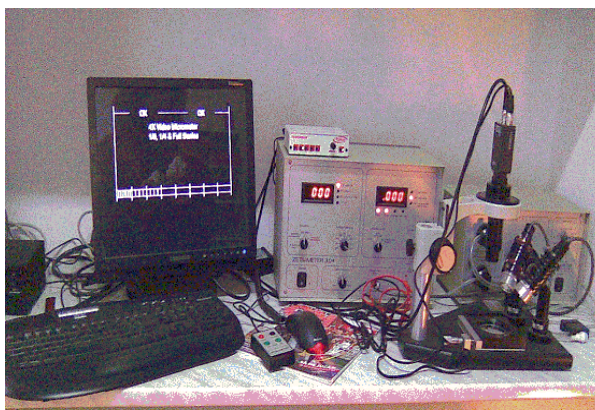


Figura 4.5. Imaginea Zetametruului de tip ZM 77, Zeta-Meter.

Potențialul electrocinetic ζ s-a determinat cu ajutorul Zetametruului de tip ZM 77, Zeta-Meter, Inc., New York, prin calculul mobilității electroforetice a particulelor încărcate prin cronometrarea vitezei lor de deplasare în câmp electric.

4.2.3.5. pH-ul

Determinarea pH-ului s-a efectuat utilizând un pH-metru "INOLAB" electronic cu un electrod de tip "Electrode SenTix 41".

4.3. Modul de lucru

Soluția atandard de acid humic a fost preparată din reactivi de puritate analitică provenind de la firma Fulka, utilizând apă distilată.

4.4. Aplicații fotocatalitice

Reacția de degradare fotocatalitică s-a desfășurat într-un reactor fotocatalitic furnizat de firma Hereus, alcătuit din:

- lampa de iradiere în domeniile ultraviolet și vizibil imersibilă
- vas de reacție cu agitare magnetică
- manta de răcire
- sursă de energie

Imaginea reactorului fotocatalitic este prezentată în figura 5.

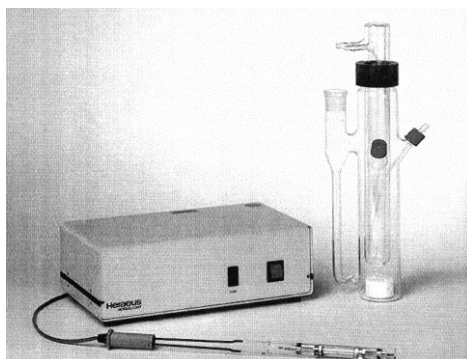


Figura 4.6. Imaginea reactorului fotocatalitic

Acidul humic prezintă o structură foarte complexă (Figura 6), conținând amestecuri heterogene de molecule de dimensiuni mici, care rezultă de regulă din transformări biologice ale celulelor moarte, asociate într-o structură supramoleculară, care poate fi separată în molecule mai mici prin fracționare chimică.

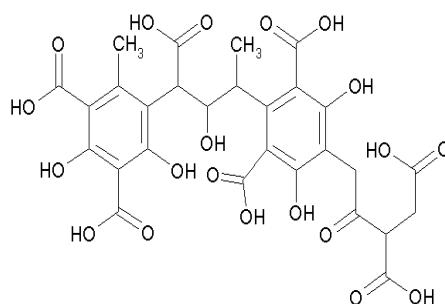


Figura 4.7. Structura acidului humic

Concentrația acidului humic a fost exprimată prin absorbanta la 254 nm (UV_{254}), culoare la 436 nm (VIS_{436}) și oxidabilitate (CCO-Mn) [SR ISO 6060/96].

Dreptele de etalonare utilizate pentru evaluarea cantitativă a acizilor humici sunt:

- UV_{254} - $y = 0.0322x - 0.00566$, $R^2=0.9987$ în care y - reprezintă absorbanța înregistrată la 254 nm și x - concentrația acidului humic (mg/l);
- VIS_{436} - $y=0,00853x+0,00036$; $R^2=0,9974$ în care y reprezintă absorbanța înregistrată la 436 nm și x - concentrația acidului humic (mg/l);
- CCO-Mn - $y=0,0056x + 0,0377$; $R^2=0,99$ în care y reprezintă parametrul CCO-Mn (mg O_2 /l) și x - concentrația acidului humic (mg/l).

5. CARACTERIZAREA MATERIALELULUI ZEOLITIC FUNCȚIONALIZAT CU TiO_2 NEDOPAT/DOPAT CU METALE ȘI NEMETALE

5.1. Caracterizarea structurală și morfologică a materialelor catalitice obținute

ÎN figurile următoare sunt prezentate imagini SEM și spectre de tip EDAX a materialelor catalitice obținute utilizând material zeolitic de cele două granulații, utilizați pentru comparație.

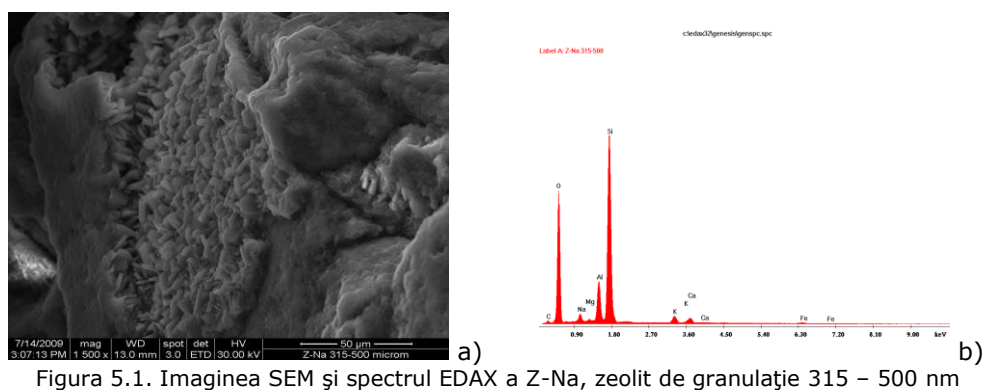


Figura 5.1. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z-Na, zeolit de granulație 315 – 500 nm

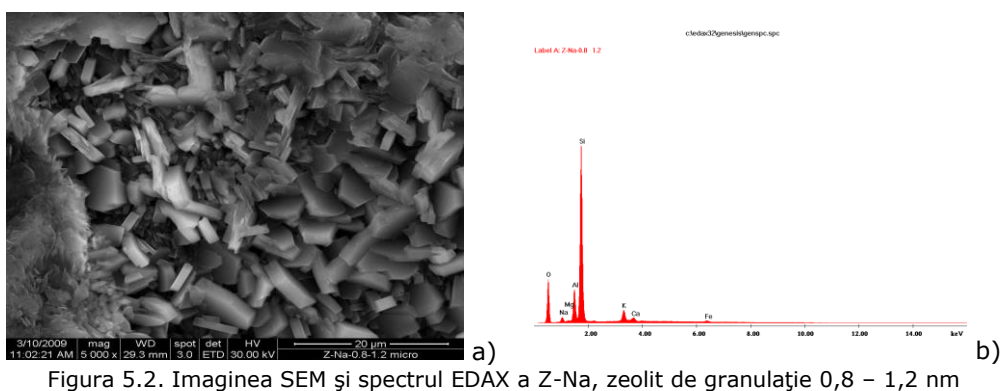


Figura 5.2. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z-Na, zeolit de granulație 0,8 – 1,2 nm

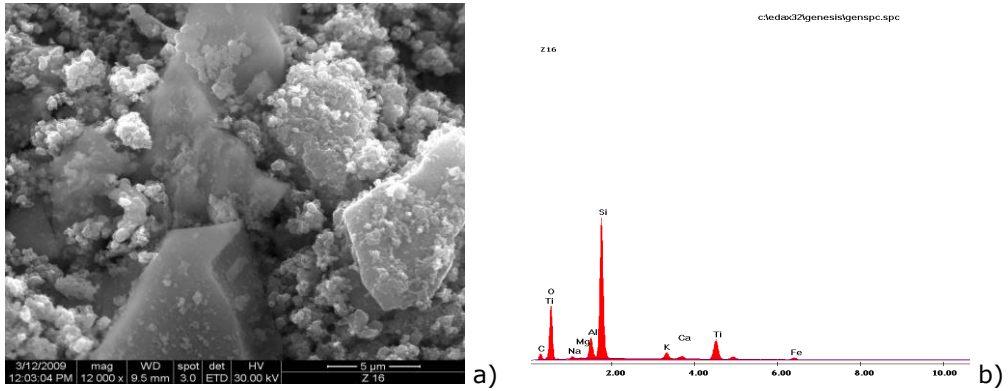


Figura 5.3. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z-TiO₂, zeolit de granulație 0,8 – 1,2 nm

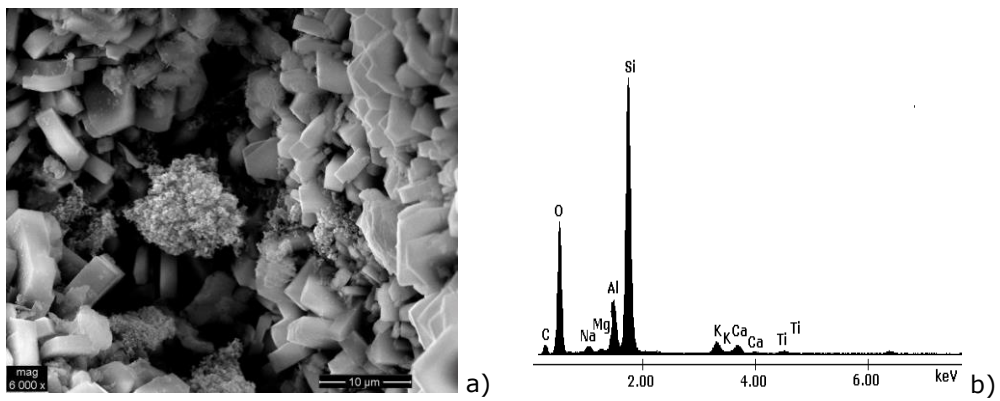


Figura 5.4. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z-TiO₂ – SG, zeolit de granulație 315 – 500 nm

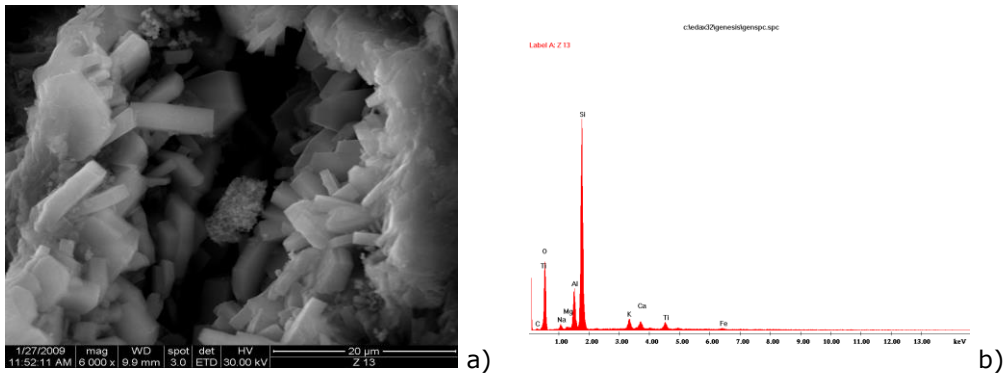


Figura 5.5. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z-TiO₂ – SS, zeolit de granulație 315 – 500 nm

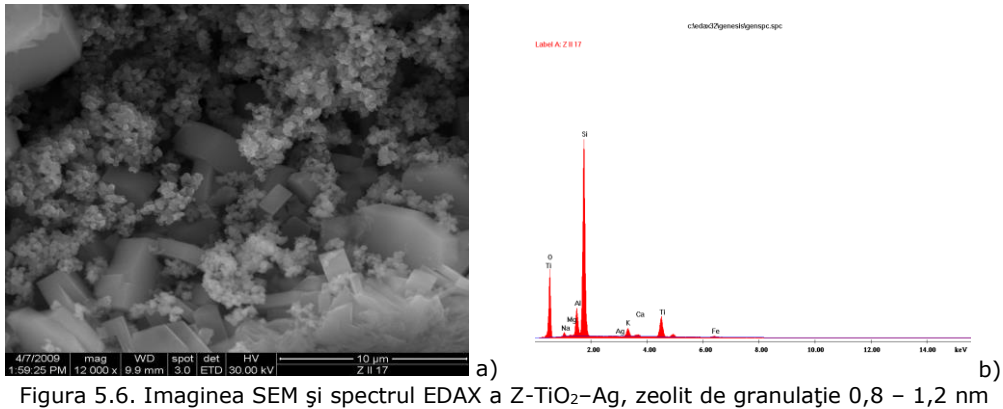


Figura 5.6. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z-TiO₂-Ag, zeolit de granulație 0,8 – 1,2 nm

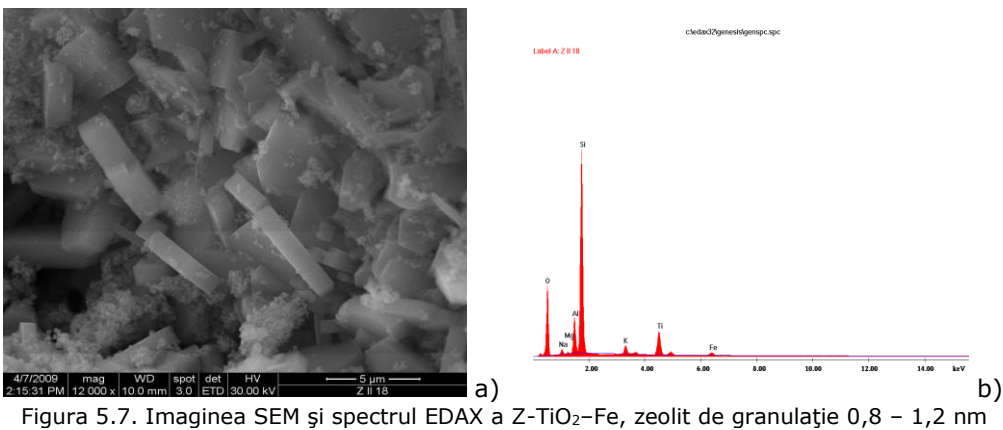


Figura 5.7. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z-TiO₂-Fe, zeolit de granulație 0,8 – 1,2 nm

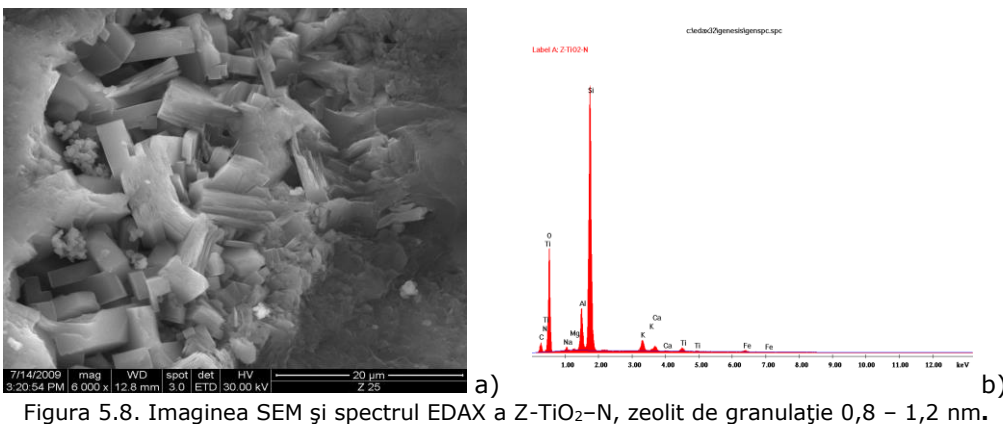


Figura 5.8. Imaginea SEM și spectrul EDAX a Z-TiO₂-N, zeolit de granulație 0,8 – 1,2 nm.

Din toate imaginile SEM se observă structura lamelară a zeolitului, care concordă cu datele din literatură [204].

Prin aplicarea ambelor tipuri de metode de sinteză, sol-gel și solid-solid în câmp de microunde se observă din SEM că particulele de TiO₂ aderă doar la suprafața TiO₂ și nu intră în interiorul porilor. De asemenea, se observă că particulele de TiO₂ sunt cristalizate sub formă de aglomerate sferice cu o distribuție

neuniformă pe suprafața și în cavitățile zeolitului, întrucât mărimea acestora permite plasarea conglomeratelor de TiO₂.

Pe baza rezultatelor spectrelor EDAX se confirmă prezența dopanților Ag, Fe și respectiv N în materialele catalitice obținute.

Difracție de raze X

În Figurile 9 și 10. sunt prezentate spectrele de difracție de raze X.

Măsurarea cu precizie a intensităților liniilor apărute în spectrul de difracție de raze X, a permis identificarea clinoptilolitului natural ca și componentă majoritară și în cantitate mai mică a ilitului, quartz-ului și albitului [206]. Peak-urilor specifice clinoptilolitului sunt la unghiul $2\theta \sim 10^\circ, 22,5^\circ, 30^\circ$ [205].

De asemenea, sunt prezente și peak-urile specifice dioxidului de titan, forma anatas, corespunzătoare valorilor $2\theta \sim 25,2^\circ, 37,87^\circ, 48,01^\circ, 53,81^\circ$, [207, 208].

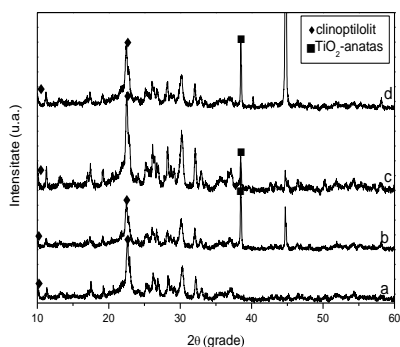


Figura 5.9. Spectrele de difracție de raze X pentru Z-TiO₂ 0.8-1.2 nm (a), Z-TiO₂-Ag 0.8-1.2 nm (b), Z-TiO₂-Fe 0.8-1.2 nm (c) și Z-TiO₂-N 0.8-1.2 nm (d)

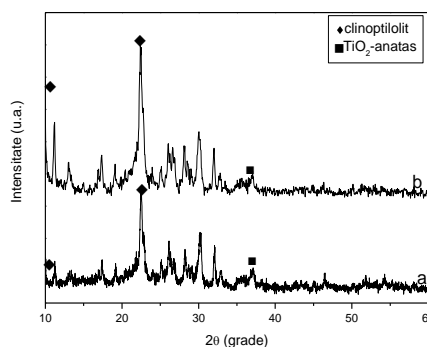


Figura 5.10. Spectrele de difracție de raze X pentru Z-TiO₂ SS 315 - 500 nm (a) și Z-TiO₂ SG 315 -500 nm (b)

Rezultatele de difracție de raze X arată că structura zeolitului nu a fost modificată în urma obținerii materialului hibrid pe bază de zeolit și TiO₂, indiferent de metoda de sinteza utilizată. De asemenea se poate observa că nu sunt identificați separat ionii de dopare ai dioxidului de titan, probabil aceștia sunt în cantitate mică și distribuți uniform în rețeaua cristalină a acestuia.

Spectroscopia de reflectanță difuză UV-VIS-NIR

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 (ecuația 5.1.). [209].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

unde R este reflectanța.

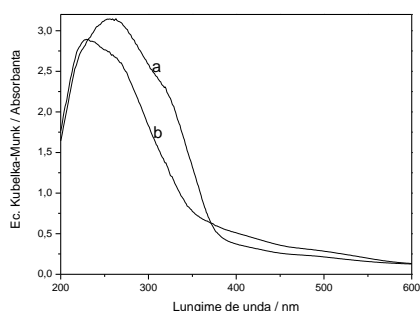


Figura 5.11. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIZ pentru materiale hibride cu granulatia zeolitului cuprinsa între 315 și 500 nm: Z-TiO₂ SS (curba a) și Z-TiO₂ SG (curba b)

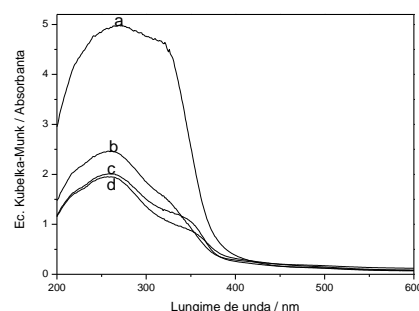


Figura 5.12. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIZ pentru materiale hibride de granulatia zeolitului cuprinsa între 0.8-1.2 nm: Z-TiO₂-Ag (curba a), Z-TiO₂ (curba b), Z-TiO₂-N (curba c) și Z-TiO₂-Fe 0.8-1.2 nm (curba d)

Aceste spectre sunt înregistrate pentru a înțelege mai bine efectul cuantificării dimensiunii, precum și a interacțiunii TiO₂ cu materialul zeolitic. Banda corespunzătoare lungimii de undă 250–280 nm este atribuită speciilor non-tetraedrice corespunzătoare ionului de titan izolat în rețeaua zeolitică [210].

Din spectrele de reflectanță difuză prezentate în fig.12, se observă că toate materialele catalitice absorb puternic în domeniul UV, intensitatea cea mai mare prezentând-o zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu Ag. Doparea TiO₂ a condus la lărgirea benzii de absorbție spre vizibil.

5.2. Concluzii parțiale

Materialele catalitice sintetizate au fost caracterizate structural și morfologic prin SEM / EDAX și R-X iar prin spectroscopie de reflectanță difuză s-au obținut informații asupra domeniului de absorbție a acestora.

Prin SEM/EDAX s-a evidențiat structura lamelară a zeolitului, precum și forma de cristalizare a TiO₂ și distribuția acestora în matricea zeolitică. Astfel, particulele de TiO₂ cristalizate sub formă sferică sunt distribuite neuniform pe suprafața și cavitățile zeolitului și nu în porii acestuia.

Prezența dopanților Ag, Fe, sau N a fost identificată din spectrele EDAX.

Prin difracția de raze X s-a pus în evidență prezența TiO₂ sub formă anatas și a clinoptilolitului, ca și componentă majoră a zeolitului.

Prin spectroscopia de reflectanță difuză s-au obținut informații asupra intensității absorbției și a domeniului de absorbție și implicit a valorii energetice a benzii interzise. Metoda de sinteză a influențat nesemnificativ proprietățile absorbitive a catalizatorului de zeolit funcționalizat cu TiO₂ nedopat. Utilizarea argintului ca și dopant a condus la îmbunătățirea proprietăților de absorbție atât în domeniul ultraviolet prin intensificarea absorbției cât și prin deplasarea domeniului de absorbție spre vizibil.

În cazul dopării cu fier și azot s-a observat o ușoară scădere a absorbției față de zeolitul funcționalizat cu TiO₂ nedopat și o ușoară deplasare spre vizibil.

60 Caracterizarea materialului zeolitic funcționalizat cu TiO₂ nedopat/dopat - 5

Aceste rezultate de caracterizare a materialelor catalitice reprezintă o premiză pentru aplicarea acestora în procese de degradare avansată a acidului humic prin cataliză heterogenă.

6. APLICAREA PROCESULUI FOTOCATALITIC HETEROGEN PENTRU ELIMINAREA ACIZILOR HUMICI DIN APĂ

6.1. Degradarea acidului humic din apă folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu dioxid de titan

În prima etapă a cercetărilor întreprinse a fost utilizat ca și material catalitic zeolit funcționalizat cu dioxid de titan, cu încărcare redusă în dioxid de titan (1 %).

Studiile preliminare au urmărit stabilirea dozei optime de catalizator și influența concentrației inițiale a acidului humic asupra eficienței eliminării acestora.

6.1.1. Stabilirea dozei optime de catalizator

Pentru a stabili doza optimă de catalizator s-au luat în studiu trei doze diferite de catalizator (0,5; 1 și respectiv 2 g*L⁻¹) aplicate unor soluții cu aceeași concentrație în acizi humici (cca. 50 mg*L⁻¹). În tabelul de mai jos sunt prezentate rezultatele experimentale obținute în urma aplicării procesului de fotodegradare pentru diferite doze de catalizator.

Tabelul 6.1. Rezultatele experimentale obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare utilizând diferite doze de catalizator Z-TiO₂-SG (1 %); parametrul de monitorizare UV₂₅₄

Timp [min] Doza [g*L ⁻¹]	Concentrația UV ₂₅₄ [mg*L ⁻¹]			Randament η [%]		
	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0
0	58,75	47,8	47,85	-	-	-
30	29,61	27,65	26,65	49,6	42,15	44,31
60	25,59	21,44	20,92	56,44	55,15	56,28
90	22,04	17,96	20,39	62,49	62,43	57,39
120	18,87	16,96	19,17	67,88	64,52	59,94

În figurile 6.1 și 6.2 se prezintă evoluția în timp a concentrației acidului humic exprimată prin UV₂₅₄ și a randamentului de îndepărtare a acidului humic la diferite doze de catalizator. Se observă că randamentul de eliminare a acidului humic atins la doza de 1 g*L⁻¹ a fost mai mare decât cel obținut la doza de 2 g*L⁻¹ pentru aceeași concentrație inițială a acidului humic. Acest rezultat poate fi explicat prin faptul că datorită dimensiunilor foarte mici ale particulelor de catalizator, turbiditatea suspensiei supusă iradierii crește cu creșterea dozei de catalizator. Radiațiile UV penetrează cu dificultate mai mare soluția, consecința fiind o descreștere a producerii de radicali HO[•]. Deoarece gradul de eliminare a acidului

62 Aplicarea procesului fotocatalitic heterogen pentru eliminarea acizilor humici din apă - 6

humic atins la doza de catalizator de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ apropiat de cel corespunzător dozei $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ s-a considerat ca doză optimă, doza de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, indicată de altfel în majoritatea lucrărilor de specialitate.

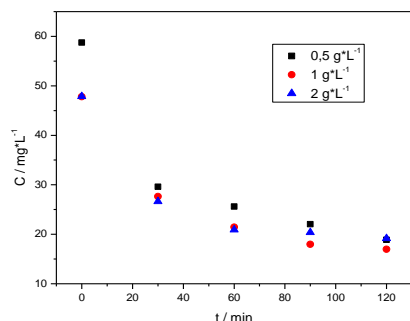


Figura 6.1 Evoluția concentrației acidului humic (UV_{254}) cu timpul de iradiere la diferite doze de catalizator

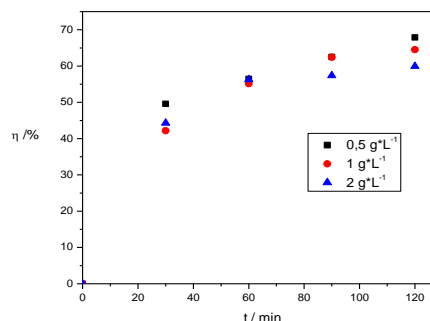


Figura 6.2. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere la diferite doze de catalizator

În tabelul 6.2. sunt cuprinse rezultatele experimentale privitoare la variația în timp a concentrației acidului humic, exprimată prin VIS_{436} , precum și valorile aferente ale randamentului, pentru doze diferite de catalizator.

Tabelul 6.2. Rezultatele experimentale obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare utilizând diferite doze de catalizator $\text{Z-TiO}_2\text{-SG}$ (1 %); parametrul de monitorizare VIS_{436} .

Timp [min] Doza [g·L ⁻¹]	Concentrația VIS_{436} [mg·L ⁻¹]			Randament η [%]		
	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0
0	50,68	44,0	45,8	-	-	-
30	19,37	17,75	17,43	61,78	59,66	61,94
60	16,71	13,39	13,31	67,03	69,57	70,94
90	14,78	11,08	12,87	70,84	74,82	71,90
120	12,9	10,16	11,95	74,55	76,91	73,91

În figurile 6.3 și 6.4 sunt prezentate evoluțiile concentrației și a randamentului de îndepărtare a acidului humic în timp, exprimat prin VIS_{436} , la diferite doze de catalizator. Pentru acest parametru s-au obținut eficiențe mai bune comparativ cu parametrul UV_{254} , pentru toate dozele de catalizator studiate. Acest aspect ar putea fi explicat prin faptul că grupările cromofore din structura acidului humic sunt distruse mai ușor. Rezultatele obținute confirmă și prin parametrul VIS_{436} ca optimă doza de catalizator de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

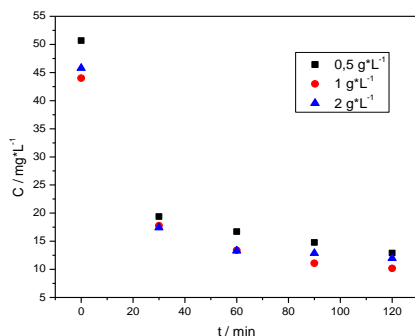


Figura 6.3. Evoluția concentrației acidului humic (VIS₄₃₆) cu timpul de iradiere la diferite doze de catalizator

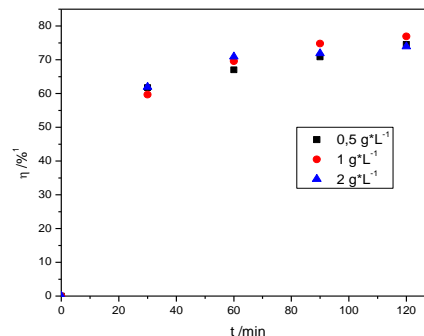


Figura 6.4. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic (VIS₄₃₆) cu timpul de iradiere la diferite doze de catalizator

6.1.2. Influența concentrației inițiale a acidului humic

S-au luat în lucru soluții cu trei concentrații inițiale de acid humic (25, 50 și respectiv 100 mg·L⁻¹) având pH-ul inițial 6,14. Iradierea s-a realizat timp de 120 minute. În tabelul 6.3. sunt prezentate rezultatele experimentale obținute în urma procesului de fotodegradare la cele trei concentrații inițiale de acid humic.

Tabelul 6.3. Rezultate experimentale obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare utilizând ca și catalizator: Z-TiO₂-SG la diferite concentrații inițiale de acid humic

Timp [min]	Concentrația [mg·L ⁻¹]		Randament [%]	
	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
0	27,95	29,83	-	-
30	15,82	10,0	43,4	66,5
60	13,75	8,41	50,8	71,8
90	11,80	7,14	57,8	76,1
120	9,96	5,81	64,4	80,5
0	47,8	44,0	-	-
30	27,65	17,75	42,15	59,66
60	21,44	13,39	55,15	69,57
90	17,96	11,08	62,43	74,82
120	16,96	10,16	64,52	76,91
0	110,4	102,4	-	-
30	81,2	54,0	26,5	47,3
60	70,0	46,0	36,6	55,1
90	62,4	40,0	43,5	61,0
120	60,12	37,6	45,5	63,3

64 Aplicarea procesului fotocatalitic heterogen pentru eliminarea acizilor humici din apă - 6

În figurile 6.5;6.6;6.7 și 6.8 sunt redată evoluțiile concentrațiilor și a randamentelor de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimate prin UV_{254} și VIS_{436} la diferite concentrații inițiale de acid humic.

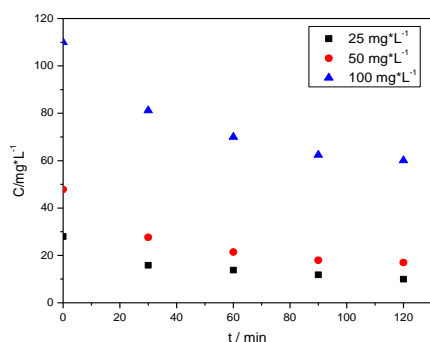


Figura 6.5. Evoluția concentrației acidului humic (UV_{254}) cu timpul de iradiere la aceeași doză de catalizator pentru diferite concentrații de acid humic

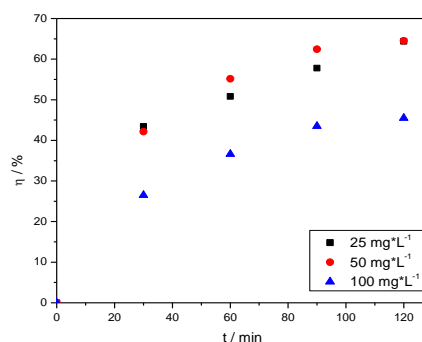


Figura 6.6. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic (UV_{436}) cu timpul de iradiere pentru diferite concentrații de acid humic

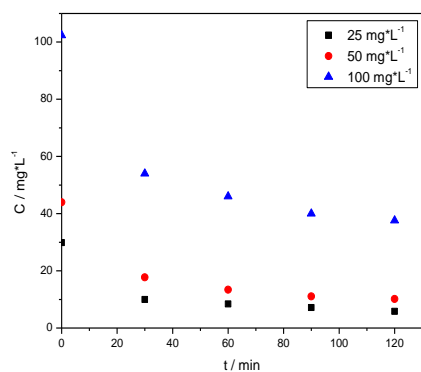


Figura 6.7. Evoluția concentrației acidului humic (VIS_{436}) cu timpul de iradiere la aceeași doză de catalizator pentru diferite concentrații de acid humic

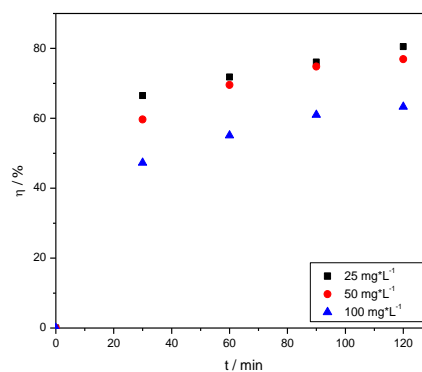


Figura 6.8. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic (VIS_{436}) cu timpul de iradiere pentru diferite concentrații de acid humic

Se observă că până la $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, concentrația inițială a acidului humic nu influențează semnificativ randamentul de îndepărtare a acestuia prin aplicarea procesului de fotocataliză. Randamentul de îndepărtare a culorii este slab influențat de concentrația inițială a acidului humic până la concentrația de aproximativ $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Totuși, eficiența îndepărtării culorii a fost mai bună decât eficiența degradării acidului humic. Acest aspect ar putea fi explicat prin faptul că grupările cromofore din structura acidului humic sunt distruse cu ușurință mai mare, comparativ cu nucleele aromatice. Cu creșterea concentrației inițiale de acid humic, randamentul de degradare scade.

Se observă că randamentul de degradare atins după 120 de minute a variat între 45,5 % și 64,5 %. Eficiența degradării după 120 min a avut valori apropiate pentru concentrațiile de 25 și 50 mg*L⁻¹.

Randamentul de decolorare a atins valoarea maximă de 80,5 % pentru concentrația inițială de 25 mg*L⁻¹ și a scăzut cu creșterea concentrației.

O evaluare a gradului de mineralizare a fost realizată pentru concentrația de 50 mg*L⁻¹, urmărindu-se variația în timp a parametrului CCO-Mn. Variația în timp a randamentului de degradare comparativ cu gradul de mineralizare, este redată în figura 6.9.

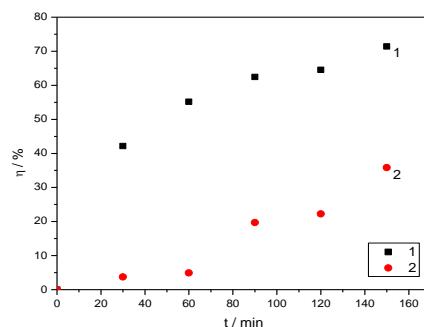


Figura 6.9. Evoluția randamentului de degradare a acidului humic, respectiv a gradului de mineralizare pentru concentrația inițială de 50 mg*L⁻¹: 1 – UV₂₅₄; 2 – CCO-Mn.

După 120 minute, randamentul de fotodegradare a fost de 64,5 %, în timp ce gradul de mineralizare a fost mult mai redus (22,2 %) ceea ce înseamnă că în condițiile de lucru o mică parte din compușii rezultați prin ruperea structurilor aromatice au fost și mineralizați.

6.1.3 Evaluarea contribuției proceselor de adsorbție, fotocataliză și fotoliză la eliminarea acizilor humici

Se cunoaște că procesul de adsorbție a acidului humic pe suprafața dioxidului de titan sau cât mai aproape de suprafața acestuia este o condiție necesară pentru o degradare eficientă. De asemenea, acidul humic este fotosensibil.

Experimentele ce au vizat evaluarea contribuției proceselor de adsorbție și fotodegradare la eliminarea acidului humic din ape s-au efectuat pe zeolitul clinoptilolitic în forma monocationică (Z – Na) și pe catalizatorul Z – TiO₂-SS, cu 1 % TiO₂, folosind soluții cu concentrația inițială de 25 mg*L⁻¹, respectiv 100 mg*L⁻¹.

Rezultatele experimentale privind îndepărtarea acidului humic din soluție la cele două concentrații prin aplicarea proceselor de adsorbție, fotocataliză și fotoliză sunt redată în tabelele 6.4. și 6.5.

Tabelul 6.4. Rezultate experimentale privind îndepărtarea acidului humic din soluția de concentrație $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ prin aplicarea proceselor de adsorbție, fotocataliză și fotoliză.

Tip de proces	Tip de material	Timp [min]	Concentrația [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]		Randament [%]	
			UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
Adsorbție	Z - TiO ₂ - SS	0	26,66	27,93	-	-
		5	21,47	14,55	19,5	47,9
		10	21,07	14,47	21,0	48,2
		15	21,11	14,40	20,8	48,4
		20	21,15	14,37	20,7	48,6
		25	21,00	14,14	21,2	49,4
		30	15,82	10,0	40,7	64,2
		60	13,75	8,41	48,4	69,9
		90	11,80	7,14	55,7	74,4
		120	9,96	5,81	62,6	79,2
	Z - Na	0	26,77	28,16	-	-
		5	21,57	15,0	19,4	46,7
		10	21,44	14,9	19,9	47,1
		15	21,52	14,57	19,6	48,3
		20	21,32	14,6	20,4	48,2
		25	21,22	14,0	20,7	50,3
		30	20,18	13,51	23,5	50,3
		60	19,19	13,12	27,3	51,8
		90	19,08	12,90	27,7	52,6
		120	18,42	12,29	30,2	54,8
Fotocataliză	Z-TiO ₂ -SS	0	27,95	29,83	-	-
		5	19,44	12,65	30,5	57,6
		10	19,25	13,51	31,1	54,7
		15	18,23	12,0	34,8	59,8
		20	17,19	11,33	38,5	62,0
		25	16,48	10,88	41,0	63,5
		30	15,82	10,0	43,4	66,5
		60	13,75	8,41	50,8	71,8
		90	11,80	7,14	57,8	76,1
		120	9,96	5,81	64,4	80,5
	Z - Na	0	26,60	27,85	-	-
		5	19,0	12,14	28,6	56,4
		10	18,5	11,86	30,5	58,3
		15	16,91	10,75	36,4	61,4
		20	16,76	10,6	37,0	61,9
		25	16,23	10,2	39,0	63,4
		30	16,43	10,85	44,0	69,4
		60	14,77	9,36	49,7	73,6
		90	14,26	8,49	51,4	76,0
		120	13,99	8,52	52,3	75,9

continuare

		0	26,90	28,07	-	-
		5	20,35	13,37	24,4	52,4
		10	19,21	13,0	28,6	53,7
		15	18,08	12,0	32,8	57,3
		20	17,96	11,75	33,2	58,1
		25	17,79	11,61	33,9	58,6
		30	15,70	10,68	46,3	69,8
		60	11,47	7,83	60,8	77,8
		90	8,42	5,60	71,2	84,2
		120	6,92	4,46	76,3	87,4

Tabelul 6.5. Rezultate experimentale privind îndepărtarea acidului humic din soluția de concentrație 100 mg*L⁻¹ prin aplicarea proceselor de adsorbție, fotocataliză și fotoliză.

Tip de proces	Tip de material	Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		Randament [%]	
			UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
Adsorbție	Z - TiO ₂ - SS	0	106,7	102,8	-	-
		30	81,6	53,5	23,5	48,0
		60	77,8	51,6	27,1	49,8
		90	78,9	51,31	26,1	50,1
		120	78,0	50,61	27,0	50,8
	Z - Na	0	109,5	102,1	-	-
		30	80,35	53,25	26,6	47,8
		60	79,5	52,50	27,4	48,5
		90	75,36	49,10	31,2	51,9
		120	72,90	47,95	33,4	53,0
Fotocataliză	Z-TiO ₂ -SS	0	110,4	102,4	-	-
		30	81,2	54,0	26,5	47,3
		60	70,0	46,0	36,6	55,1
		90	62,4	40,0	43,5	61,0
		120	60,12	37,6	45,5	63,3
	Z - Na	0	108,8	100,8	-	-
		30	77,7	52,0	28,5	48,4
		60	73,2	48,8	32,7	51,6
		90	71,6	50,0	34,2	50,4
		120	67,2	45,2	37,8	55,2
Fotoliză		0	100,25	89,0	-	-
		30	76,1	50,0	24,1	43,8
		60	74,0	47,0	26,2	47,2
		90	73,0	48,5	27,2	45,5
		120	73,0	46,62	27,2	47,6

În figurile 6.10; 6.11; 6.12 și 6.13 se prezintă variația în timp a concentrației acidului humic și a culorii soluțiilor în procesele de adsorbție și fotocataliză pe materialele Z-Na și Z-TiO₂-SS iar în figura 6.14, variația în timp a concentrației acidului humic corespunzătoare procesului de fotoliză.

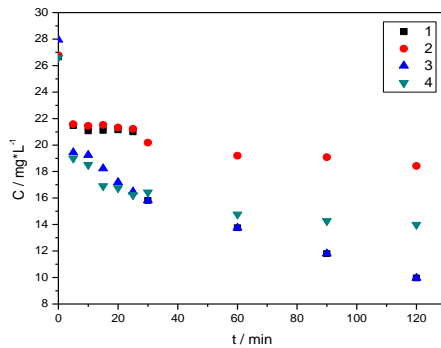


Figura 6.10. Evoluția în timp a concentrației acidului humic (UV₂₅₄), corespunzător proceselor de adsorbție și fotocataliză, pe Z-TiO₂ și Z-Na (C_i=25 mg·L⁻¹): 1 – adsorbție pe Z-TiO₂; 2 – adsorbție pe Z – Na; 3 – fotocataliză pe Z – TiO₂; 4 – fotocataliză pe Z-Na.

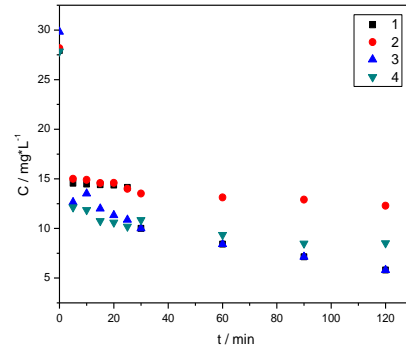


Figura 6.11. Evoluția în timp a culorii soluției (VIS₄₃₆), corespunzător proceselor de adsorbție și fotocataliză, pe Z-TiO₂ și Z-Na (C_i=25 mg·L⁻¹): 1 – adsorbție pe Z – TiO₂; 2 – adsorbție pe Z – Na; 3 – fotocataliză pe Z – TiO₂; 4 – fotocataliză pe Z – Na.

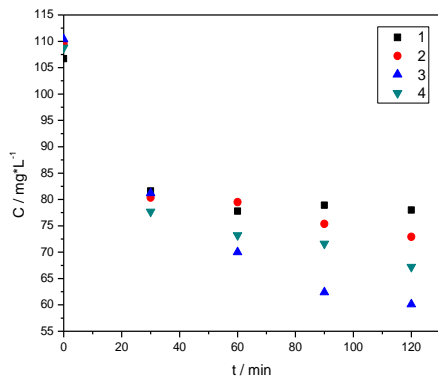


Figura 6.12. Evoluția în timp a concentrației acidului humic (UV₂₅₄), corespunzător proceselor de adsorbție și fotocataliză, pe Z-TiO₂ și Z-Na (C_i=100 mg·L⁻¹): 1 – adsorbție pe Z-TiO₂; 2 – adsorbție pe Z-Na; 3 – fotocataliză pe Z-TiO₂; 4 –fotocataliză pe Z-Na.

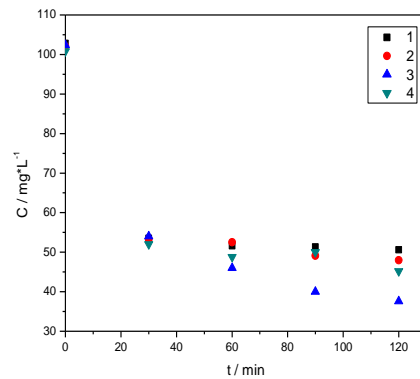


Figura 6.13. Evoluția în timp a culorii soluției (VIS₄₃₆), corespunzător proceselor de adsorbție și fotocataliză, pe Z-TiO₂ și Z-Na (C_i=100 mg·L⁻¹): 1 – adsorbție pe Z – TiO₂; 2 – adsorbție pe Z – Na; 3 – fotocataliză pe Z-TiO₂; 4 – fotocataliză pe Z-Na.

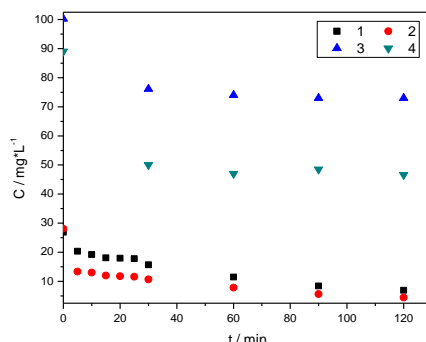


Figura 6.14. Evoluția în timp a concentrației acidului humic (UV_{254}) și a culorii soluției (VIS_{436}), corespunzător procesului de fotoliză, la cele două concentrații inițiale 1 – UV_{254} 25 $mg \cdot L^{-1}$; 2 – VIS_{436} 25 $mg \cdot L^{-1}$; 3 – UV_{254} 100 $mg \cdot L^{-1}$; 4 – VIS_{436} 100 $mg \cdot L^{-1}$.

Pe baza datelor experimentale a fost calculată cantitatea de acid humic (în mg) eliminată dintr-un litru de soluție, pe durata a 120 minute, prin adsorbție, fotocataliză heterogenă respectiv fotoliză, corespunzător celor două concentrații inițiale. Contribuția proceselor de adsorbție, fotocataliză și fotoliză la procesul global de eliminare a acidului humic a fost evaluată și prin variația culorii soluției (măsurată spectrofotometric la 436 nm), și exprimată de asemenea prin cantitatea de acid humic (în mg) eliminată dintr-un litru de soluție. Datele obținute sunt prezentate în tabelele 6.6 și 6.7.

Tabelul 6.6. Cantitatea de acid humic eliminată dintr-un litru de soluție, calculată pe bază de UV_{254} și VIS_{436} pentru fiecare tip de proces și în funcție de tipul materialului solid: $C_i=25 \text{ mg} \cdot L^{-1}$; $C_{\text{solid}}= 1 \text{ g} \cdot L^{-1}$; timp = 120 min.

Proces	Tip material solid	Cantitatea de acizi humici UV_{254} [mg]	Cantitatea de acizi humici VIS_{436} [mg]
Adsorbție	Z – TiO_2 – SS	18	24
	Z – Na	8	14,9
Fotocataliză	Z – TiO_2 – SS	18,3	23,3
	Z – Na	15,2	21,1
Fotoliză	-	22,3	30,9

Tabelul 6.7. Cantitatea de acid humic eliminată dintr-un litru de soluție calculată pe bază de UV_{254} și VIS_{436} , pentru fiecare tip de proces și în funcție de tipul materialului solid: $C_i=100 \text{ mg} \cdot L^{-1}$; $C_{\text{solid}}= 1 \text{ g} \cdot L^{-1}$; timp = 120 min.

Proces	Tip material solid	Cantitatea de acizi humici UV_{254} [mg]	Cantitatea de acizi humici VIS_{436} [mg]
Adsorbție	Z – TiO_2 – SS	28,7	52,1
	Z – Na	36,6	54,1
Fotocataliză	Z – TiO_2 – SS	41,8	64,2
	Z – Na	41,6	55,6
Fotoliză	-	27,3	42,4

În evaluarea contribuției proceselor de adsorbție și fotocataliză la eliminarea acidului humic, s-a avut în vedere caracterul fotoinert al zeolitului nefuncționalizat cu TiO_2 (Z - Na), precum și faptul că acesta se caracterizează printr-o capacitate ridicată de adsorbție a acidului humic [211].

Calcululele au indicat că pentru concentrația inițială de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, prin adsorbție pe Z - TiO_2 - SS se elimină 18 mg acid humic dintr-un litru de soluție în timp ce fotocataliza pe Z - TiO_2 - SS nu mărește practic cantitatea eliminată (18,3 mg), fiind chiar mai mică decât cantitatea de acid humic eliminată prin fotoliză (22,3 mg).

Întrucât clinoptilolitul este un zeolit microporos (mărimea porilor cuprinsă între 0,4 - 0,7 nm) se înțelege că fixarea TiO_2 se realizează la nivelul suprafeței zeolitice și deci reacția de oxidare are loc la nivelul centrilor fotocatalitici de pe suprafața zeolitului [213]. Conținutul de TiO_2 din catalizatorul Z - TiO_2 fiind mic (1% TiO_2) șansa ca acidul humic adsorbit la nivelul suprafeței zeolitice să ajungă la nivelul centrilor foto-activi ai TiO_2 este redusă, ceea ce explică ineficiența fotocatalizei în condițiile date. Mai mult, comportarea acidului humic ca donor sau acceptor electroni ar putea împiedica reacția de oxidare prin acceptarea electronului din banda de conducție a TiO_2 .

Aceeași tendință se observă și în cazul evaluării cantității de acid humic eliminată prin adsorbție și fotocataliză, folosind parametrul culoare (VIS_{436}).

Comparând cantitatea de acid humic eliminată prin procesul de adsorbție pe Z - TiO_2 , respectiv pe Z - Na (Tabel 6), se remarcă îmbunătățirea capacității de adsorbție prin funcționalizare cu TiO_2 .

Calcululele efectuate pentru concentrația inițială de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ au indicat că aportul adsorbției pe catalizatorul Z - TiO_2 este de 28,7 mg acid humic la 1 L soluție, cunoscându-se că în procesul de adsorbție, creșterea concentrației inițiale a poluantului determină creșterea cantității de poluant adsorbită.

Cantitatea de acid humic eliminată prin procesul de fotocataliză exprimată prin UV_{254} și VIS_{436} , crește cu creșterea concentrației inițiale de acid humic (Tabel 7), dar nici în această situație nu se manifestă efectul cumulativ a proceselor de adsorbție și fotoliză.

Procesele de adsorbție și fotoliză au o contribuție semnificativă la eliminarea acidului humic, datorită selectivității zeolitului față de acidul humic [214], respectiv caracterului fotosensibil al acidului humic [212].

Acest aspect este confirmat și de valorile cantității de acid humic UV_{254} eliminată prin procesul de fotocataliză pe Z - TiO_2 , respectiv Z - Na, la cele două concentrații inițiale. Chiar dacă zeolitul monocationic Z-Na este fotoinert, rezultatele aplicării procesului de fotocataliză sunt comparabile cu cele obținute în cazul catalizatorului Z - TiO_2 , ceea ce denotă contribuția proceselor de adsorbție și de fotoliză în procesul eliminării acidului humic.

Pentru toate situațiile studiate, rezultatele privind decolorarea soluției (VIS_{436}) au fost superioare celor obținute pentru îndepărtarea nucleului aromatic (UV_{254}).

Rezultatele obținute au indicat că un conținut de 1 % TiO_2 nu a permis atingerea unor randamente satisfăcătoare, ceea ce a condus la continuarea studiilor pe un catalizator cu un conținut de TiO_2 mai mare.

6.1.4. Concluzii parțiale

Studiile ce au vizat aplicarea procesului de fotocataliză heterogenă pentru eliminarea acidului humic din apă, folosind catalizator zeolitic funcționalizat cu dioxid de titan (1 %) au urmărit:

- stabilirea dozei dozei optime de catalizator
- influența concentrației inițiale a acidului humic asupra randamentului de eliminare a acestuia
- evaluarea contribuției proceselor de adsorbție, fotocataliză și fotoliză la eliminarea acidului humic

1. Analiza randamentului de eliminare a acidului humic, calculat pe baza parametrilor UV_{254} și VIS_{436} , a indicat ca optimă doza de catalizator de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. La doze de catalizator mai mari randamentul de eliminare a acidului humic a fost mai mic; acest aspect poate fi explicat prin creșterea turbidității suspensiei și dificultății de penetrare a radiațiilor UV, respectiv descreșterii șansei de producere a radicalilor HO \cdot .

2. În ceea ce privește influența concentrației inițiale a acidului humic s-a observat că până la $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, concentrația acidului humic nu a influențat semnificativ randamentul procesului. Creșterea concentrației inițiale a acidului humic a determinat scăderea randamentului. De asemenea, eficiența îndepărtării culorii (VIS_{436}) a fost mai mare decât eficiența degradării acidului humic (UV_{254}). Acest aspect poate fi explicat prin faptul că grupările cromofore din structura acidului humic sunt distruse cu ușurință mai mare comparativ cu nuclee aromatice. Evaluarea gradului de mineralizare după 120 minute de iradiere, pentru soluția de acid humic cu concentrația de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a indicat că numai cca 34 % din acidul humic degradat a fost și mineralizat.

3. Experimentele ce au vizat evaluarea contribuției proceselor de adsorbție, fotocataliză și fotoliză la eliminarea acidului humic s-au efectuat atât pe zeolitul în formă monocationică (Z – Na) cât și pe catalizatorul Z-TiO $_2$, folosind soluții cu concentrația de 25 respectiv $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Contribuția proceselor de adsorbție, fotocataliză și fotoliză la procesul global de eliminare a acidului humic a fost evaluată prin parametri UV_{254} și VIS_{436} și s-a avut în vedere caracterul fotoinert al zeolitului monosodic și capacitatea ridicată de adsorbție a acidului humic.

- La concentrații mici de acid humic ($25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), s-a constatat că fotocataliza nu mărește cantitatea de acid humic eliminată comparativ cu adsorbția. Ineficiența fotocatalizei la concentrații mici de acid humic se poate datora conținutului redus în TiO $_2$. Mai mult, comportarea acidului humic ca donor sau acceptor de electroni ar putea împiedica reacția de oxidare, prin acceptarea electronului din banda de conducție. La concentrație mică de acid humic, cele mai bune rezultate sau obținut prin fotoliză.

S-a remarcat de asemenea îmbunătățirea capacității de adsorbție a zeolitului prin funcționalizare cu TiO $_2$.

- La concentrații mari de acid humic ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) aportul fotocatalizei a fost mai mare decât al adsorbției și al fotolizei, cu mențiunea că nu se poate vorbi de un efect cumulativ al proceselor de adsorbție și fotoliză.

Contribuția semnificativă a proceselor de adsorbție și fotoliză la eliminarea acidului humic poate fi explicată prin selectivitatea zeolitului față de acidul humic și prin caracterul fotosensibil al acestuia. Acest aspect a fost confirmat de rezultatele obținute prin fotocataliza aplicată pe zeolitul în formă monocationică, respectiv pe

cel funcționalizat cu TiO_2 . Chiar dacă zeolitul monocationic este fotoinert, rezultatele aplicării procesului de fotocataliză pe Z-Na au fost comparabile cu cele obținute în cazul catalizatorului Z- TiO_2 , ceea ce denotă contribuția procesului de adsorbție și de fotoliză în procesul eliminării acidului humic.

6.2. Oxidarea acidului humic din apă prin fotocataliză heterogenă folosind material zeolitic funcționalizat cu 7 % TiO_2

6.2.1 Studii asupra potențialului zeta

Se cunoaște că adsorbția compușilor organici (acidul humic) pe suprafața catalizatorului este o condiție necesară pentru oxidarea acestora, datorită caracterului procesului de fotocataliză, dependent de procesele de suprafață.

Procesul de adsorbție la nivelul suprafeței catalitice depinde atât de natura suprafeței cât și de caracteristicile soluției (pH, concentrație).

Testele de potențial zeta au vizat:

- variația potențialului zeta al catalizatorilor zeolitici funcționaliizați cu TiO_2 nedopat și dopat cu Ag, funcție de pH și de timpul de iradiere (în absența acidului humic).
- potențialul zeta al soluției de acid humic la diferite valori ale pH-ului, în absența iradierii și la diferiți timpi de iradiere
- variația potențialului zeta al suspensiilor de catalizatori în soluție de acid humic ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), la diferite valori ale pH-ului, înaintea iradierii (momentul zero) și după un timp de iradiere de 30 minute.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 6.8 și 6.9.

Tabelul 6.8. Valori ale potențialului zeta (catalizator Z- TiO_2)

pH	Tip material	Timp de iradiere [min]	Potențialul zeta [mV]
3	Soluție acid humic ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	- 32,5
	Suspensie Z- TiO_2 în apă	0	- 7,3
	Suspensie Z- TiO_2 în soluție acid humic ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	- 54,8
30		- 23,7	
6	Soluție acid humic ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	- 45,9
		30	- 75,0
		120	- 87,2
	Suspensie Z- TiO_2 în apă	0	- 41,2
		30	- 72,2
		120	- 80,7
	Suspensie Z- TiO_2 în soluție acid humic ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	-31,3
30		- 75,5	
8	Soluție acid humic ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	- 57,2
	Suspensie Z- TiO_2 în apă	0	- 62,3
	Suspensie Z- TiO_2 în soluție acid humic ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	- 33,6
		30	- 70,0

Tabelul 6.9. Valori ale potențialului zeta (catalizator Z-TiO₂-Ag)

pH	Tip material	Timp de iradiere [min]	Potențialul zeta [mV]
3	Soluție acid humic (50 mg*L ⁻¹)	0	- 32,5
	Suspensie Z-TiO ₂ -Ag în apă	0	+ 8,1
	Suspensie Z-TiO ₂ -Ag în soluție acid humic (50 mg*L ⁻¹)	0	- 14,3
		30	- 30,3
6	Soluție acid humic (50 mg*L ⁻¹)	0	- 45,9
		30	- 75,0
		120	- 87,2
	Suspensie Z-TiO ₂ -Ag în apă	0	- 31,9
		30	- 63,3
		120	- 67,3
	Suspensie Z-TiO ₂ -Ag în soluție acid humic (50 mg*L ⁻¹)	0	- 61,8
		30	- 25,1
	8	Soluție acid humic (50 mg*L ⁻¹)	0
Suspensie Z-TiO ₂ -Ag în apă		0	- 56,5
Suspensie Z-TiO ₂ -Ag în soluție acid humic (50 mg*L ⁻¹)		0	- 39,6
		30	- 75,0

Se cunoaște din literatură că potențialul izoelectric al TiO₂ (Degussa) este 6,3. Ca atare, suprafața TiO₂ se încarcă pozitiv la pH < 6,3 și negativ la pH > 6,3.

În cazul materialului zeolitic funcționalizat cu TiO₂, potențialul izoelectric va avea valoare diferită de a TiO₂, având în vedere că încărcarea electrică de suprafață a zeolitului este negativă.

Determinările de potențial zeta efectuate pe suspensia de Z-TiO₂ în apă au indicat o valoare de -41,2 mV la pH=6. În mediu acid, potențialul zeta s-a deplasat spre valori mai pozitive (-7,3 mV) fără a se atinge însă punctul izoelectric. Această comportare este datorată neutralizării de sarcină sub acțiunea protonilor din mediul de reacție. În mediul bazic (pH=8) potențialul zeta al suspensiei Z-TiO₂ în apă se deplasează spre valori mai negative (-62,3 mV) datorită prezenței ionilor HO⁻ în mediul de reacție.

În ceea ce privește catalizatorul Z-TiO₂-Ag potențialul zeta al acestuia la pH=6 a fost -31,9 mV. În mediul acid (pH=3) sub acțiunea protonilor, potențialul zeta s-a deplasat spre valori pozitive (+8,1 mV) depășindu-se punctul izoelectric. Cum era de așteptat la pH=8 punctul izoelectric s-a deplasat spre valori mai negative (-56,5 mV) datorită prezenței ionilor HO⁻ în mediul de reacție.

Se cunoaște [212] că structura acidului humic constă într-o rețea de cicluri aromatice legate prin structuri alchilice lungi, conținând grupări funcționale bogate în oxigen, de tipul carbonil, carboxil, metoxil, hidroxil etc.

Soluția de acid humic de concentrație 50 mg*L⁻¹ are pH-ul 6,1 iar valoarea corespunzătoare a potențialului zeta este -45,9 mV. Scăderea pH-ului soluției de acid humic (pH=3) deplasează potențialul zeta spre valori mai pozitive (-32,5 mV), ca urmare a neutralizării cu protonii din soluție a grupărilor funcționale cu sarcină negativă.

În mediu alcalin (pH=8), potențialul zeta al soluției de acid humic se deplasează spre valori mai negative (-57,2 mV), aceasta fiind explicabilă prin prezența ionilor hidroxil în mediul alcalin.

Datele din tabelul 1 arată că prin iradierea soluției de acid humic (procesul de fotoliză), potențialul zeta al soluției cu pH-ul inițial 6 se deplasează spre valori mai negative (de la $-45,9$ mV înainte de iradiere, la $-74,9$ mV după 30 minute de iradiere, respectiv $-87,2$ mV după 120 minute iradiere). Această variație poate fi explicată prin caracterul fotosensibil al acidului humic, care permite degradarea parțială a acestuia sub acțiunea radiațiilor ultraviolete. Procesul de fotoliză fiind un proces de oxidare, are loc cu eliberare de electroni, explicând deplasarea spre valori mai negative a potențialului zeta. Deplasarea potențialului zeta este mai accentuată în primele 30 minute de iradiere (când probabil procesul este mai intens), apoi deplasarea către valori negative este mai redusă.

Potențialul zeta al suspensiei formată din soluția de acid humic și catalizatorul Z-TiO₂ a fost determinat înaintea iradierii (momentul zero) și după un timp de iradiere de 30 minute.

Chiar dacă potențialul zeta al soluției de acid humic și al catalizatorului Z-TiO₂ (indiferent de pH) nu indică că ar fi favorizat procesul de adsorbție la suprafața catalizatorului prin neutralizare de sarcină, totuși procesul de adsorbție poate decurge prin alte tipuri de legături (adsorbție fizică), aspect ce a fost demonstrat prin rezultatele preliminare prezentate în capitolul 6.1.

Ca atare, experimentele preliminare vizând adsorbția și fotoliza acidului humic precum și evoluția potențialului zeta a acidului humic și a suspensiei de catalizator în soluția de acid humic în timpul iradierii, indică două căi posibile prin care poate decurge procesul de oxidare:

- oxidarea acidului humic în volumul soluției
- oxidare la nivelul TiO₂ de pe suprafața zeolitică, conform mecanismelor prezentate în literatură [212].

Cele două căi de oxidare decurg simultan, neputând fi decelate. Practic este favorizată una sau alta din căile de oxidare mai sus prezentate, funcție de pH-ul de lucru și de concentrația acidului humic.

Din analiza rezultatelor obținute pentru potențialul zeta al suspensiilor de catalizator (Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag) în soluție de acid humic cu diferite valori ale pH-ului și în diferite condiții de iradiere, se poate afirma că acestea nu urmează o tendință clară. Acest aspect poate fi justificat prin multitudinea de variabile care intervin: complexitatea procesului de fotocataliză, caracterul heterogen al sistemului.

Câteva aspecte pot fi totuși menționate. În mediu acid (pH=3), potențialul zeta al catalizatorului Z-TiO₂ se apropie de punctul izoelectric, în timp ce potențialul zeta al catalizatorului dopat cu Ag, depășește punctul izoelectric.

Se poate spune că în cazul catalizatorului Z-TiO₂-Ag este favorizată adsorbția prin neutralizare de sarcină, aspect evidențiat în potențialul zeta al suspensiei de Z-TiO₂-Ag în soluție de acid humic ($-14,3$ mV) înainte de iradiere.

În cazul sistemului format din soluție de acid humic și catalizator Z-TiO₂ nu este favorizată adsorbția prin neutralizare de sarcină și poate avea loc recombinația parțială a perechilor electron-gol, cât și un consum de electroni în formarea de specii oxidative de tipul radicalilor HO· generați din anionii HO⁻. Consumul de electroni și de anioni HO⁻ poate explica deplasarea potențialului zeta spre valori mai pozitive, în timpul iradierii (de la $-54,8$ mV la momentul zero, la $-23,7$ mV după 30 minute de iradiere).

În cazul oxidării în prezența catalizatorului Z-TiO₂-Ag este favorizată, așa cum s-a afirmat, adsorbția prin neutralizare de sarcină. Ca atare, oxidarea poate avea loc la nivelul TiO₂ dopat cu Ag, urmând probabil calea de oxidare care implică golurile fotogenerate (h⁺) și rămânând un exces de electroni care ar explica

deplasarea potențialului zeta spre valori mai negative (-30,2 mV la 30 minute de iradiere) așteptându-se obținerea unor eficiențe de degradare mai ridicate.

În ambele situații, fotoliza poate constitui o componentă a procesului de oxidare.

Datele de potențial zeta obținute la pH = 6, arată că în cazul suspensiei de Z-TiO₂ în soluție de acid humic nu se poate vorbi de un proces de adsorbție prin neutralizare de sarcină. Deplasarea potențialului zeta spre valori mai negative în cursul iradierii (de la -31,3 mV la -75,5 mV) poate fi explicat prin faptul că procesul de oxidare decurge prin cele două căi în volumul soluției. Pe de altă parte din datele preliminare vizând fotoliza acidului humic s-a observat că la pH=6, ponderea fotolizei în ansamblul procesului de oxidare este însemnată.

Cât privește deplasarea potențialului zeta spre valori mai pozitive în timpul iradierii în cazul suspensiei Z-TiO₂-Ag, aceasta ar putea fi explicată pe baza consumului de electroni cu formarea speciilor oxidative, conducând la formarea probabilă a unor intermediari neadsorbțivi.

În mediu alcalin (pH=8) potențialul zeta se deplasează în timpul iradierii spre valori mai negative, atât în cazul suspensiei Z-TiO₂ în soluție de acid humic, cât și al suspensiei Z-TiO₂-Ag în soluție de acid humic. Aceasta poate fi explicată prin faptul că procesul de oxidare decurge la suprafața catalizatorului prin consumul golurilor, dar și în volumul soluției, prin fotoliză proces care are loc cu eliberare de electroni în mediul de reacție.

6.2.2. Influența concentrației inițiale asupra procesului de oxidare fotocatalitică a acidului humic.

Procesul de oxidare fotocatalitică a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO₂ a fost realizat pe soluții cu concentrații inițiale diferite (25, 50 respectiv 100 mg*L⁻¹) și cuantificat prin variația în timp a parametrilor UV₂₅₄, VIS₄₃₆ și CCO-Mn. Rezultatele experimentale și datele privitoare la randamentul calculat pe baza celor trei parametri sunt prezentate în tabelul 6.10.

Tabelul 6.10. Rezultatele experimentale și valorile randamentului prin aplicarea procesului de fotodegradare catalitică, folosind catalizatorul Z-TiO₂, la diferite concentrații inițiale ale acidului humic (pH = 6,1)

Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		Oxidabilitate [mgO ₂ *L ⁻¹]	Randamentul [%]		
	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn
0	26,59	25,67	2,24	-	-	-
5	19,88	15,54	2,08	25,2	39,5	7,1
10	19,37	14,79	1,92	27,2	42,4	14,3
15	17,79	14,11	1,76	33,1	45,0	21,4
20	16,75	14,01	1,44	37,0	45,4	35,7
25	15,91	10,18	1,12	40,2	60,3	50,0
30	15,52	9,04	0,96	41,6	64,8	57,1

continuare

60	10,66	7,24	0,80	59,9	71,8	62,3
90	6,99	4,03	0,64	73,7	84,3	71,4
120	5,45	3,19	0,40	79,5	87,6	72,1
0	49,24	48,40	19,72	-	-	-
5	38,84	30,30	16,0	21,1	37,3	18,9
10	34,16	28,90	14,85	30,6	40,2	24,7
15	32,80	25,40	14,29	33,4	47,9	27,5
20	30,35	19,0	13,14	38,4	60,8	33,4
25	28,60	17,5	12,0	42,0	63,7	39,1
30	25,72	16,0	10,86	47,8	67,1	44,9
60	19,40	11,8	9,72	60,6	75,7	50,7
90	17,35	9,90	9,20	64,8	79,8	53,3
120	15,56	7,80	8,40	68,4	83,7	57,4
0	95,92	83,32	44,16	-	-	-
5	82,60	56,56	43,52	13,9	32,1	1,5
10	82,28	54,76	42,57	14,2	34,3	3,6
15	75,28	51,36	41,94	21,5	38,4	5,0
20	64,28	42,96	41,31	33,0	48,4	6,5
25	62,52	42,80	40,36	34,8	48,6	8,6
30	57,76	39,24	39,41	39,8	52,9	10,8
60	52,64	35,76	38,14	45,1	57,1	13,6
90	39,40	25,60	37,19	58,9	69,3	15,8
120	46,40	31,20	36,24	51,6	62,6	17,9

În figurile 6.15 – 6.18, se prezintă variația concentrației acidului humic cu timpul de iradiere, exprimată prin UV_{254} și VIS_{436} , respectiv a randamentelor de îndepărtare a acidului humic corespunzător celor doi parametri.

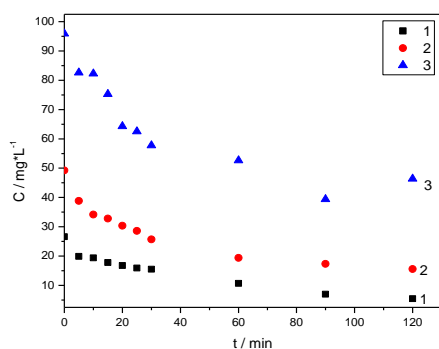


Figura 6.15. Evoluția concentrației acidului humic (UV_{254}) cu timpul de iradiere, pentru diferite concentrații inițiale ale soluției: 1 - 25 $mg \cdot L^{-1}$; 2 - 50 $mg \cdot L^{-1}$; 3 - 100 $mg \cdot L^{-1}$.

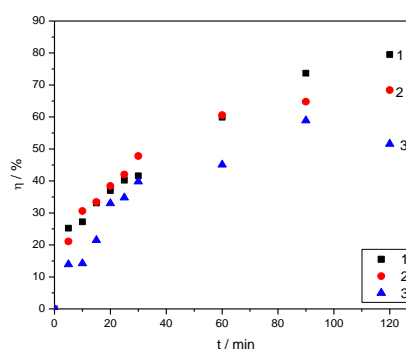


Figura 6.16. Evoluția în timp a randamentului de oxidare a acidului humic exprimat prin UV_{254} pentru diferite concentrații inițiale ale soluției: 1 - 25 $mg \cdot L^{-1}$; 2 - 50 $mg \cdot L^{-1}$; 3 - 100 $mg \cdot L^{-1}$.

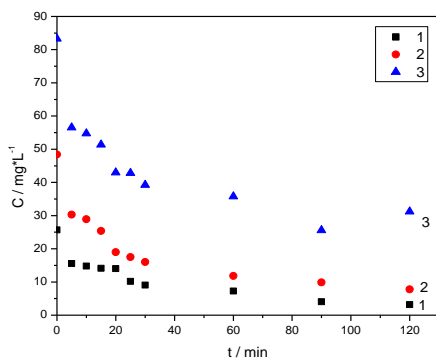


Figura 6.17. Evoluția concentrației acidului humic (VIS₄₃₆) cu timpul de iradiere, pentru diferite concentrații inițiale ale soluției: 1 - 25 mg·L⁻¹; 2-50 mg·L⁻¹; 3-100 mg·L⁻¹.

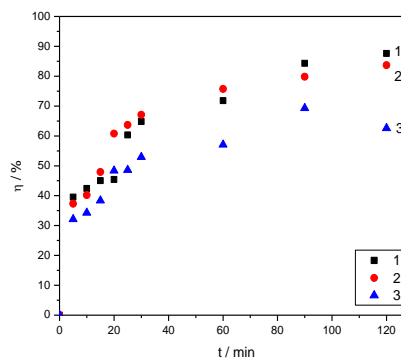


Figura 6.18. Evoluția în timp a randamentului de degradare a acidului humic exprimat prin VIS₄₃₆ pentru diferite concentrații inițiale ale soluției: 1 - 25 mg·L⁻¹; 2-50 mg·L⁻¹; 3-100 mg·L⁻¹.

Atât parametrul UV₂₅₄ cât și VIS₄₃₆ indică o variație accentuată a concentrației în primele 30 minute de iradiere, urmată de o variație lentă până la 120 minute. Scăderea concentrației în primele 30 de minute ale procesului este cu atât mai mare, cu cât concentrația inițială este mai mare.

În ceea ce privește randamentul de degradare a acidului humic la un timp de iradiere dat (calculat pe baza parametrilor UV₂₅₄ și VIS₄₃₆), acesta nu diferă semnificativ până la concentrația inițială de 50 mg·L⁻¹ și îndeosebi în primele 30 minute de iradiere.

La timpuri de iradiere mai mari, valorile randamentului de degradare a acidului humic, exprimate prin UV₂₅₄ și VIS₄₃₆ se diferențiază, atingând 79,5 % (UV₂₅₄) și 87,6 % (VIS₄₃₆) pentru concentrația de 25 mg·L⁻¹, respectiv 68,4 % (UV₂₅₄) și 83,7% (VIS₄₃₆) pentru concentrația de 50 mg·L⁻¹.

Randamentul de degradare a acidului humic scade cu creșterea concentrației inițiale, atingând valoarea de 51,6 % (UV₂₅₄) și respectiv 62,6 % (VIS₄₃₆) pentru concentrația de 100 mg·L⁻¹.

O altă observație este aceea că indiferent de concentrația inițială a soluției, eficiența degradării acidului humic exprimată prin VIS₄₃₆ este mai mare comparativ cu cea exprimată prin UV₂₅₄, o explicație plauzibilă constând în faptul că grupările cromofore se oxidează mai ușor decât nucleele aromatice.

Variația cu timpul de iradiere a oxidabilității chimice exprimată prin CCO-Mn respectiv a randamentului de oxidare calculat pe baza acestui parametru este prezentată în figurile 6.19 și 6.20 .

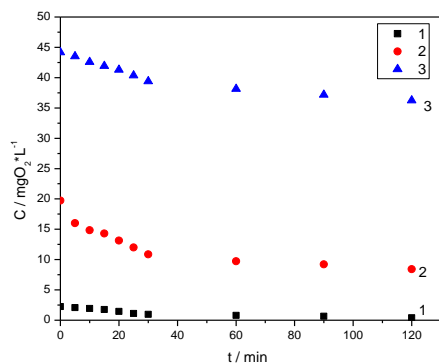


Figura 6.19. Evoluția oxidabilității chimice exprimată prin parametrul CCO-Mn cu timpul de iradiere, pentru diferite concentrații inițiale de acid humic: 1 - 25 mg·L⁻¹; 2 - 50 mg·L⁻¹; 3 - 100 mg·L⁻¹.

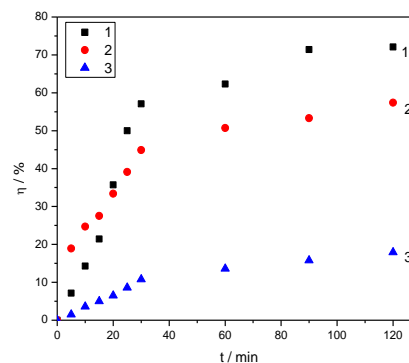


Figura 6.20. Evoluția randamentului de oxidare calculat pe baza parametrului CCO-Mn, cu timpul de iradiere, pentru diferite concentrații inițiale de acid humic: 1 - 25 mg·L⁻¹; 2 - 50 mg·L⁻¹; 3 - 100 mg·L⁻¹.

Din aspectul curbelor care redau evoluția parametrului CCO - Mn cu timpul de iradiere, se constată o scădere mai lentă a acestuia, comparativ cu a concentrației acidului humic, exprimată prin UV₂₅₄ și VIS₄₃₆ (figurile 3, 5, 7).

În ceea ce privește randamentul de mineralizare calculat pe baza parametrului CCO-Mn (figura 8) la concentrații mai mici (25 mg·L⁻¹), acesta a fost de 72,1 %, apropiat de randamentul de degradare a acidului humic calculat pe baza variației concentrației (UV₂₅₄) de 79,5 %. Apropierea randamentului de mineralizare de randamentul de degradare la concentrație inițială mică de acid humic este un indiciu al faptului că cea mai mare parte a compușilor rezultați prin desfacerea structurilor aromatice mari au fost mineralizați. La acest rezultat contribuie și concentrația ridicată a TiO₂ în catalizator (7 %).

Rezultate similare au fost obținute și pentru concentrația inițială de 50 mg·L⁻¹, gradul de mineralizare atins la un timp de iradiere de 120 minute fiind de 57,4 %, relativ apropiat de randamentul de degradare (UV₂₅₄) de 68,4 %. Cu creșterea concentrației inițiale (100 mg·L⁻¹), se remarcă o scădere a gradului de mineralizare (17,9 %) în raport cu randamentul de degradare (51,6 %).

6.2.3. Influența pH-ului soluției asupra procesului de oxidare fotocatalitică a acidului humic.

Influența pH-ului inițial asupra procesului de fotodegradare catalitică a acizilor humici a fost studiată pentru concentrația inițială de 50 mg·L⁻¹, la o concentrație a catalizatorului de 1 g·L⁻¹, pe durata a 120 de minute, pH-ul soluțiilor a fost: 3,6; 6,1 respectiv 8,6.

Influența pH-ului asupra procesului de fotodegradare a fost urmărită prin evoluția în timp a parametrilor UV₂₅₄, VIS₄₃₆ și CCO-Mn. Rezultatele experimentale și valorile randamentelor calculate pe baza parametrilor luați în studiu sunt prezentate în tabelul 6.11.

Tabelul 6.11. Rezultatele experimentale și valorile randamentului prin aplicarea procesului de fotodegradare catalitică a unor soluții de acid humic cu diferite valori ale pH-ului, folosind catalizatorul Z-TiO₂.

pH	Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		Oxidabilitate [mg O ₂ *L ⁻¹]	Randamentul [%]		
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn
3,6	0	50,31	50,34	19,86	-	-	-
	5	22,32	31,76	14,73	55,6	36,9	25,8
	10	20,60	31,40	15,67	59,1	37,6	21,1
	15	19,92	30,80	11,42	60,4	38,8	42,5
	20	17,36	28,84	7,17	65,5	42,7	63,9
	25	12,76	25,64	6,23	74,6	49,1	68,6
	30	10,76	18,84	5,28	78,6	62,6	73,4
	60	8,28	17,40	4,34	83,5	65,4	78,1
	90	6,52	11,12	3,39	87,0	77,9	82,9
	120	6,36	6,72	3,16	87,4	86,7	84,1
	6,1	0	49,24	48,40	19,72	-	-
5		38,84	30,30	16,0	21,1	37,3	18,9
10		34,16	28,90	14,85	30,6	40,2	24,7
15		32,80	25,40	14,29	33,4	47,9	27,5
20		30,35	19,0	13,14	38,4	60,8	33,4
25		28,60	17,5	12,0	42,0	63,7	39,1
30		25,72	16,0	10,86	47,8	67,1	44,9
60		19,40	11,80	9,72	60,6	75,7	50,7
90		17,35	9,90	9,20	64,8	79,8	53,3
120		15,56	7,80	8,40	68,4	83,7	57,4
8,6		0	49,36	46,36	19,25	-	-
	5	39,84	26,52	17,88	19,3	42,8	7,1
	10	38,42	25,96	15,79	22,2	44,0	18,0
	15	37,75	24,72	14,58	23,5	46,7	24,3
	20	36,44	24,16	13,10	26,2	47,9	31,9
	25	34,92	22,06	12,50	29,3	52,4	35,1
	30	29,52	19,64	11,30	40,2	57,6	41,3
	60	27,68	17,40	10,70	43,9	62,5	44,4
	90	24,40	15,56	9,80	50,6	66,4	49,1
	120	17,40	11,12	8,80	64,7	76,0	54,3

În figurile 6.21 – 6.24 se prezintă variația concentrației acidului humic cu timpul de iradiere, exprimată prin UV₂₅₄ și VIS₄₃₆, respectiv a randamentelor de degradare calculate pe baza celor doi parametri.

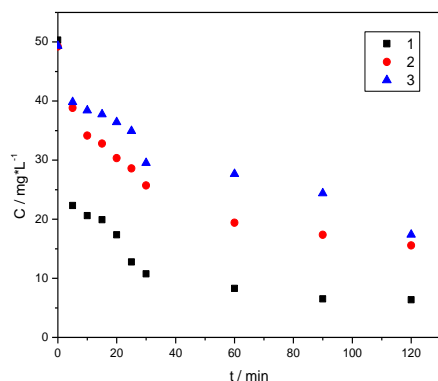


Figura 6.21. Evoluția în timp a concentrației acidului humic exprimat prin UV_{254} pentru diferite valori inițiale ale pH-ului soluției de acid humic: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

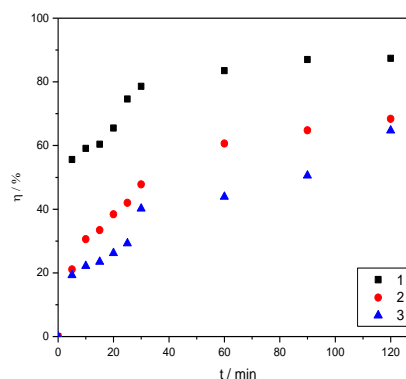


Figura 6.22. Evoluția în timp a randamentului de îndepărtare a acidului humic exprimat prin UV_{254} pentru diferite valori inițiale ale pH-ului soluției de acid humic: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

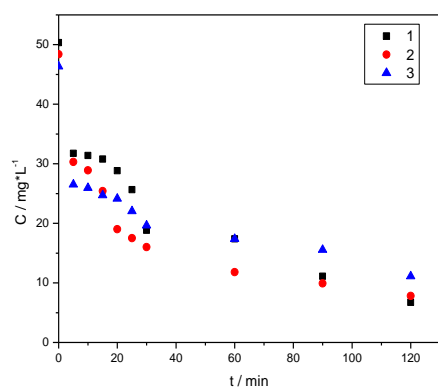


Figura 6.23. Evoluția în timp a concentrației acidului humic exprimat prin VIS_{436} pentru diferite valori inițiale ale pH-ului soluției de acid humic: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

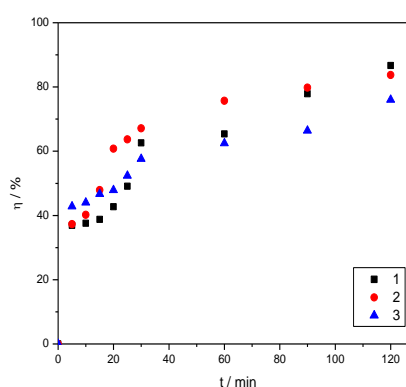


Figura 6.24. Evoluția în timp a randamentului de îndepărtare a acidului humic exprimat prin VIS_{436} pentru diferite valori inițiale ale pH-ului soluției de acid humic: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

Se poate observa că o valoare scăzută a pH-ului favorizează eficiența procesului de degradare, exprimată prin UV_{254} cât și prin VIS_{436} . Se remarcă de asemenea că efectul pH-ului este mai pregnant în cazul evaluării randamentului prin UV_{254} (figurile 6.21; 6.22) comparativ cu parametrul VIS_{436} (figurile 11, 12) ceea ce ar putea fi explicat prin faptul că grupările gromofore sunt susceptibile procesului de oxidare în condiții variate de pH.

Variația cu timpul de iradiere a oxidabilității chimice exprimată prin CCO-Mn, respectiv a randamentului de oxidare calculat pe baza CCO-Mn este prezentată în figurile 6.25 și 6.26.

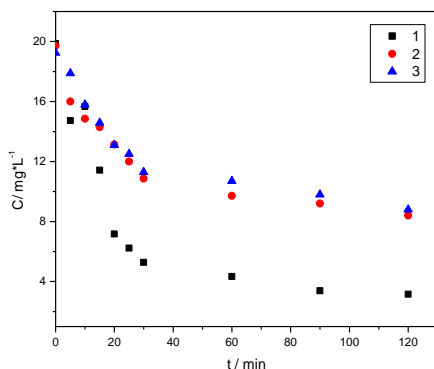


Figura 6.25. Evoluția oxidabilității chimice exprimată prin parametrul CCO-Mn cu timpul de iradiere, pentru diferite valori ale pH-ului soluției inițiale de acid humic: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

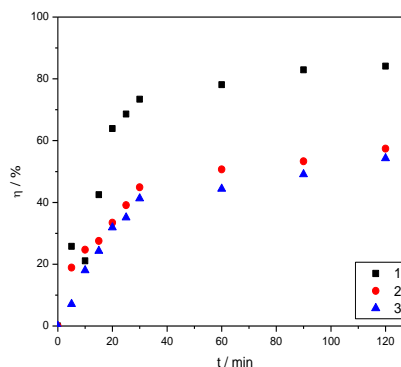


Figura 6.26. Evoluția randamentului de oxidare calculat pe baza parametrul CCO-Mn, cu timpul de iradiere, pentru diferite valori ale pH-ului soluției inițiale de acid humic: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

Se constată că mediul acid (pH=3,6) a favorizat procesul de oxidare, gradul de mineralizare a avut valoarea cea mai mare (84,1 %) la pH=3,6 și a reprezentat 95 % din randamentul de degradare a acidului humic. Rezultă deci că cea mai mare parte din compușii rezultați prin deciclizarea structurilor aromatice au fost și mineralizați. Rezultatul poate fi explicat și prin valoarea relativ scăzută a concentrației acizilor humici ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) și concentrația mare a TiO_2 (7 %). La valori ale pH-ului corespunzător domeniilor neutru și alcalin, s-au obținut valori apropiate ale gradului de mineralizare (57,4 % la pH= 6,1 și respectiv 54,3 % la pH= 8,6). Aceste valori reprezintă aproximativ 84 % din valorile randamentului de degradare atins pentru aceeași concentrație inițială a acizilor humici și la aceleași valori ale pH-ului.

6.2.4. Influența domeniului de iradiere asupra procesului de oxidare fotocatalitică a acidului humic

Influența domeniului de iradiere asupra procesului de oxidare fotocatalitică a fost pusă în evidență prin experimente de oxidare fotocatalitică conduse pe două domenii de iradiere: ultraviolet (280 – 360 nm) și vizibil (400 – 450 nm), utilizând soluție de acid humic cu concentrația de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (pH=6,1), în prezența catalizatorului Z-TiO₂ ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

Rezultatele experimentale și valorile randamentului de oxidare calculat pe baza parametrilor UV₂₅₄, VIS₄₃₆ și CCO-Mn sunt redată în tabelul 6.12.

Tabelul 6.12. Rezultatele experimentale și de calcul obținute prin aplicarea procesului de fotocataliză în domeniile ultraviolet și vizibil, în condiții similare de concentrație inițială și pH a soluției de acid humic, și în prezența aceluiași catalizator (Z-TiO₂).

Domen. de iradiere	Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		Oxidabilitate [mgO ₂ *L ⁻¹]	Randamentul [%]		
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn
ULTRAVIOLET 280 - 360 nm	0	49,24	48,40	19,72	-	-	-
	5	38,84	30,30	16,0	21,1	37,3	6,2
	10	34,16	28,90	14,85	30,6	40,2	18,6
	15	32,80	25,40	14,29	33,4	47,9	31,1
	20	30,35	19,0	13,14	38,4	60,8	44,7
	25	28,60	17,50	12,0	42,0	63,7	51,0
	30	25,72	16,0	10,86	47,8	67,1	54,7
	60	19,40	11,80	9,72	60,6	75,7	57,1
	90	17,35	9,90	9,20	64,8	79,8	63,4
	120	15,56	7,80	8,40	68,4	83,7	67,1
VIZIBIL 400 - 450 nm	0	50,68	46,40	24,18	-	-	-
	5	43,92	38,64	23,40	13,3	16,7	3,2
	10	43,28	37,48	22,78	14,6	19,2	5,8
	15	42,68	36,72	21,84	15,8	20,9	9,7
	20	42,36	35,16	21,21	16,4	24,2	12,3
	25	41,84	34,0	20,59	17,4	26,7	14,8
	30	41,64	33,40	19,96	17,8	28,0	17,5
	60	38,16	31,16	18,71	24,7	32,8	22,6
	90	36,20	27,72	17,77	28,6	40,3	26,5
	120	34,12	23,28	17,15	32,7	49,8	29,1

Evoluția în timp a concentrației acidului humic, a parametrului VIS₄₃₆ și a oxidabilității chimice, respectiv a randamentului de oxidare calculat pe baza aceluiași parametri este redată în figurile 6.27 – 6.32 21 – 26.

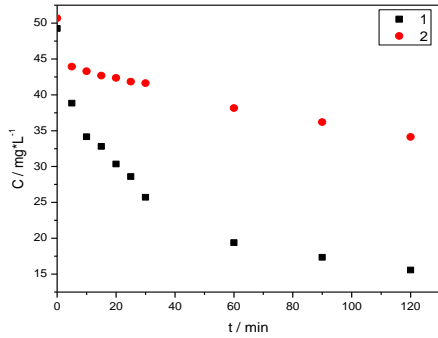


Figura 6.27. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV₂₅₄, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

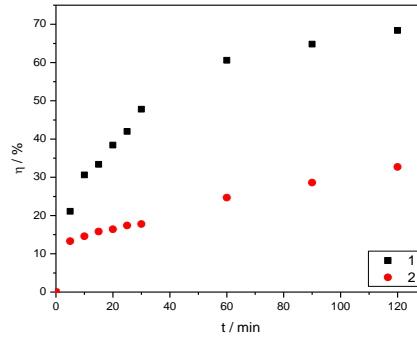


Figura 6.28. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV₂₅₄, pentru două domenii de iradiere: 1 –ultraviolet; 2 - vizibil

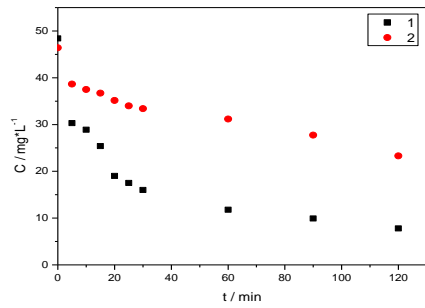


Figura 6.29. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS₄₃₆, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

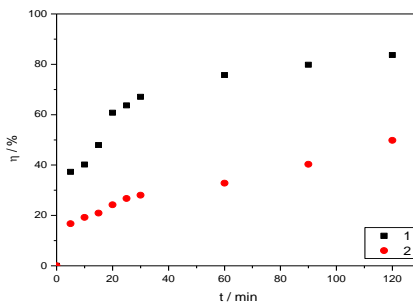


Figura 6.30. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS₄₃₆, pentru două domenii de iradiere: 1 –ultraviolet; 2 –vizibil.

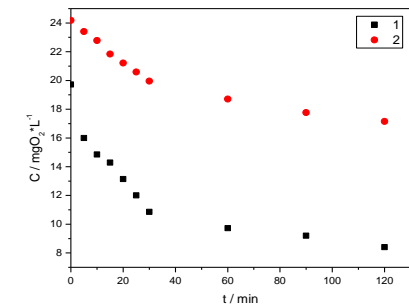


Figura 6.31. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametru CCO-Mn, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

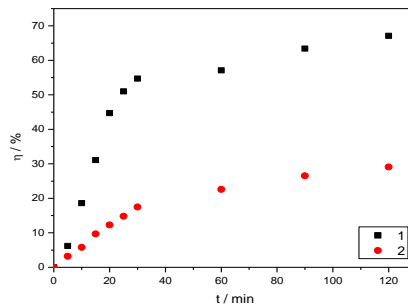


Figura 6.32. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametru CCO-Mn, pentru două domenii de iradiere: 1– ultraviolet; 2 – vizibil.

Scăderea în timp a concentrației acidului humic (UV_{254}), a parametrilor VIS_{436} și CCO-Mn (figurile: 6.27; 6.29 și 6.31) este semnificativ mai accentuată în domeniul ultraviolet, comparativ cu domeniul vizibil. În mod corespunzător, eficiența procesului de fotodegradare realizată în domeniul de iradiere ultraviolet este superioară celei realizate în condițiile iradierii în vizibil (figurile: 6.28; 6.30 respectiv 6.32). Explicația constă în faptul că TiO_2 și implicit catalizatorii pe bază de TiO_2 nu sunt indicați pentru aplicații în vizibil, datorită răspunsului slab al TiO_2 în domeniul vizibil de iradiere.

6.2.5. Concluzii parțiale

Cercetările de oxidare fotocatalitică a acidului humic realizate pe catalizatorul cu 7% TiO_2 (Z- TiO_2) au vizat:

- Realizarea unor teste de potențial zeta care să permită aprecieri legate de mecanismul procesului de oxidare
- Influența concentrației inițiale a soluției asupra eficienței procesului de oxidare;
- Influența pH-ului asupra eficienței procesului de oxidare;
- Influența domeniului de iradiere asupra eficienței procesului de oxidare;

1. Deoarece procesul de fotocataliză heterogenă depinde în mare măsură de adsorbția compușilor organici pe suprafața catalizatorului, aceasta din urmă fiind dependentă de natura suprafeței și de caracteristicile soluției, am considerat oportună realizarea unor teste de potențial zeta, care au vizat:

- potențialul zeta al catalizatorilor utilizați în studiile ulterioare de fotocataliză, în diferite condiții de pH;
- potențialul zeta al soluției de acid humic la diferite valori ale pH-ului și în funcție de timpul de iradiere
- potențialul zeta al suspensiilor de catalizatori în soluții de acid humic, în diferite condiții de pH și de timp de iradiere

1.1. Potențialul zeta al catalizatorilor Z- TiO_2 și Z- TiO_2 -Ag la pH=6 a fost -41,2 mV, respectiv -31,9 mV. În mediul acid (pH=3) potențialul zeta al catalizatorilor s-a deplasat spre valori pozitive, atingând -7,3 mV în cazul Z- TiO_2 și depășind punctul izoelectric în cazul Z- TiO_2 -Ag (+8,1 mV). În mediu bazic (pH=8), potențialul zeta al ambilor catalizatori s-a deplasat spre valori mai negative (-62,3 mV în cazul Z- TiO_2 , respectiv -56,5 mV în cazul Z- TiO_2 -Ag), consecință a prezenței ionilor HO^- în mediul alcalin.

1.2. Potențialul zeta al soluției de acid humic ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) a fost -45,9 mV și a corespuns unui pH de 6,1. În mediul acid (pH=3), potențialul zeta al soluției de acid humic s-a deplasat spre valori mai pozitive (-32,5 mV) ca urmare a neutralizării grupărilor funcționale purtătoare de sarcină negativă cu protonii prezenți în soluție. În mediu alcalin (pH=8), potențialul zeta al soluției s-a deplasat spre valori mai negative (-57,2 mV) aspect explicabil prin prezența ionilor HO^- în soluție. Potențialul zeta al soluției de acid humic (pH=6) s-a deplasat în cursul procesului de iradiere spre valori mai negative. Această comportare a fost explicată prin caracterul fotosensibil al acidului humic, și deci prin faptul că acesta s-a oxidat parțial prin procesul de fotoliză. Întrucât procesul de fotoliză este un proces de oxidare care are loc cu eliberare de electroni, se explică deplasarea potențialului zeta către valori mai negative.

1.3. Din analiza rezultatelor obținute pentru potențialul zeta al suspensiilor de catalizator (Z- TiO_2 și Z- TiO_2 -Ag) în soluție de acid humic cu diferite valori ale

pH-ului și în diferite condiții de iradiere, se poate afirma că acestea nu urmează o tendință clară. Acest aspect poate fi justificat prin multitudinea de variabile care intervin: complexitatea procesului de fotocataliză, caracterul heterogen al sistemului.

- La pH=3 în sistemul format din soluția de acid humic și catalizatorul Z-TiO₂ nu este favorizată adsorbția acidului humic prin neutralizare de sarcină și poate avea loc recombinarea perechilor electron-gol cât și un consum de electroni în formare de specii oxidative. Consumul de electroni poate explica deplasarea potențialului zeta spre valori mai pozitive în cursul iradierii (de la -54,8 mV la momentul zero, la 23,7 mV după 30 minute de iradiere). În cazul suspensiei de Z-TiO₂-Ag în soluția de acid humic, fiind favorizată adsorbția prin neutralizare de sarcină, procesul de oxidare urmează probabil calea de oxidare ce implică golurile fotogenerate, rămânând un exces de electroni ce poate explica deplasarea potențialului zeta spre valori mai negative.

- La pH=6 potențialul zeta al suspensiei de Z-TiO₂ în soluția de acid humic s-a deplasat în cursul iradierii spre valori mai negative (de la -31,3 mV înaintea iradierii, la -75,5 mV după 30 minute de iradiere). Această variație a fost explicată prin faptul că procesul de oxidare decurge pe două căi, în volumul soluției (fotoliză) și la suprafața catalizatorului, prin consumul golurilor. La același pH, potențialul zeta al suspensiei de Z-TiO₂-Ag în soluția de acid humic s-a deplasat în timpul procesului de iradiere spre valori mai pozitive, aspect explicat pe baza consumului de electroni cu formarea speciilor oxidative, respectiv a unor intermediari neadsorbțivi.

- În mediul alcalin (pH=8), s-a constatat deplasarea potențialului zeta spre valori mai negative, atât pentru sistemul Z-TiO₂-soluție de acid humic cât și Z-TiO₂-Ag-soluție de acid humic. În acest caz, fotoliza este probabil o componentă însemnată a procesului de oxidare; este probabil ca oxidarea să decurgă și prin consumul golurilor fotogenerate.

2. Procesul de oxidare fotocatalitică a acidului humic folosind catalizatorul Z-TiO₂ a fost monitorizat prin variația în timp a parametrilor UV₂₅₄ și VIS₄₃₆ și CCO-Mn. Eficiența procesului a fost cuantificată prin randamentele calculate pe baza parametrilor de monitorizare a procesului.

- Studiile realizate pentru trei concentrații inițiale ale soluției de acid humic (25, 50 respectiv 100 mg*L⁻¹) au indicat că randamentul de degradare a acidului humic a scăzut cu creșterea concentrației inițiale.

- Indiferent de concentrația inițială a soluției, eficiența degradării prin VIS₄₃₆ a fost mai mare decât cea exprimată prin UV₂₅₄, o explicație posibilă fiind aceea că grupările cromofore se oxidează mai ușor decât nucleeele aromatice.

- La concentrații inițiale mici, randamentul de mineralizare a fost apropiat de cel obținut pe baza parametrului UV₂₅₄, indicând faptul că majoritatea intermediarilor rezultați prin desfacerea structurilor aromatice mari au fost oxidați la CO₂ și H₂O. La acest rezultat a contribuit și conținutul ridicat de TiO₂ în compoziția catalizatorului. Cu creșterea concentrației inițiale s-a remarcat scăderea gradului de mineralizare în raport cu randamentul de degradare exprimat pe bază de UV₂₅₄.

3. Studiile care au vizat influența pH-ului masei de reacție asupra eficienței procesului de oxidare a acidului humic prin fotocataliză heterogenă folosind catalizatorul Z-TiO₂ au indicat că pH-ul acid favorizează procesul de oxidare.

- Efectul pH-ului a fost mai pregnant în cazul evaluării randamentului prin parametrul UV₂₅₄ comparativ cu parametrul VIS₄₃₆. Acest aspect ar putea fi explicat prin faptul că grupările cromofore sunt susceptibile procesului de oxidare indiferent de condițiile de pH.

- În mediu acid (pH=3,6) randamentul de mineralizare a avut valoarea cea mai ridicată (84,1 %) reprezentând 95 % din randamentul de degradare a acidului humic.

4. Experimentele de oxidare fotocatalitică conduse pe două domenii de iradiere: ultraviolet și vizibil, folosind soluții de acid humic cu concentrația 50 mg*L⁻¹ (pH=6,1) și catalizatorul Z-TiO₂ (1 g*L⁻¹) au indicat eficiențe de oxidare superioare pentru domeniul ultraviolet. Acest rezultat era așteptat, întrucât TiO₂ și catalizatorii pe bază de TiO₂ nu sunt indicați pentru aplicații în vizibil, datorită răspunsului slab al TiO₂ în domeniul vizibil de iradiere.

6.3. Oxidarea acidului humic din apă prin fotocataliză, folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu metale și nemetale

6.3.1. Oxidarea acidului humic din apă prin fotocataliză, folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu ioni de argint (Z-TiO₂-Ag)

6.3.1.1. Influența concentrației inițiale a acidului humic asupra eficienței procesului de fotocataliză în domeniul vizibil de iradiere

Fotorăspunsul catalizatorului Z-TiO₂-Ag sub acțiunea radiațiilor în vizibil (400–450 nm) a fost evaluat prin experimente realizate pe soluții de acid humic, cu diferite concentrații. Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 6.13.

Tabelul 6.13. Rezultatele experimentale obținute în urma aplicării procesului de fotodegradare prin iradiere în domeniul vizibil a soluțiilor de acid humic cu diferite concentrații inițiale: pH=6,1; catalizator Z-TiO₂-Ag (1 g*L⁻¹).

Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		Oxidabilitate [mgO ₂ *L ⁻¹]	Randamentul [%]		
	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn
0	24,97	25,52	12,91	-	-	-
5	18,30	11,78	12,07	26,7	53,3	6,5
10	17,29	11,12	11,76	30,8	56,0	8,9
15	16,99	10,56	11,46	32,0	58,2	11,2
20	16,76	10,20	11,0	32,9	59,6	14,8
25	15,01	9,47	10,25	39,9	62,5	20,6
30	13,07	8,56	9,06	47,7	66,1	29,8
60	9,78	5,84	8,46	60,8	76,9	34,5
90	8,70	5,02	6,21	65,2	80,1	51,9
120	8,39	4,69	5,76	66,4	81,4	55,4

continuare

0	50,52	51,32	23,47	-	-	-
5	34,16	26,84	18,54	32,4	47,7	21,0
10	33,64	24,96	17,61	33,4	51,4	24,9
15	33,24	24,16	16,69	34,2	53,0	28,9
20	32,88	23,34	15,76	35,0	54,6	32,9
25	31,24	22,40	14,53	38,2	56,4	38,1
30	30,56	22,04	14,22	39,5	57,1	39,4
60	28,96	18,49	13,60	42,7	64,0	42,0
90	26,84	18,12	12,99	46,9	64,7	44,7
120	26,20	16,44	13,37	48,1	68,0	47,3
0	100,44	88,0	45,16	-	-	-
5	81,56	53,0	43,72	18,8	39,8	3,2
10	80,68	51,84	43,40	19,7	41,1	4,0
15	80,06	51,60	42,14	20,3	41,4	6,7
20	78,04	51,16	41,20	22,3	41,9	8,8
25	77,16	50,68	40,56	23,2	42,4	10,2
30	72,76	48,80	39,92	27,6	44,5	11,6
60	72,28	48,28	38,35	28,0	45,1	15,1
90	69,64	47,99	37,42	30,7	45,5	17,2
120	68,24	48,44	36,45	32,1	45,0	19,3

În figurile 6.33–6.38 sunt prezentate evoluția concentrației și a randamentului de îndepărtare a acidului humic în timp exprimat prin UV_{254} , la diferite concentrații de acid humic.

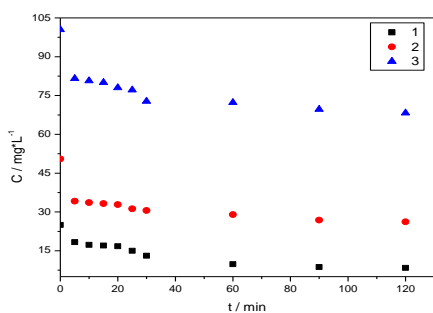


Figura 6.33. Evoluția concentrației acidului humic (UV_{254}) cu timpul de iradiere, pentru diferite concentrații inițiale de acid humic : 1 - 25 $mg \cdot L^{-1}$; 2 - 50 $mg \cdot L^{-1}$; 3 - 100 $mg \cdot L^{-1}$.

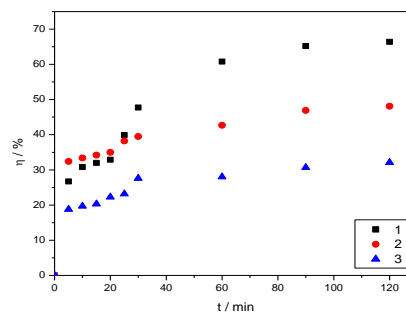


Figura 6.34. Evoluția în timp a randamentului de îndepărtare a acidului humic exprimat prin UV_{254} pentru concentrații diferite de acid humic: 1 - 25 $mg \cdot L^{-1}$; 2 - 50 $mg \cdot L^{-1}$; 3 - 100 $mg \cdot L^{-1}$.

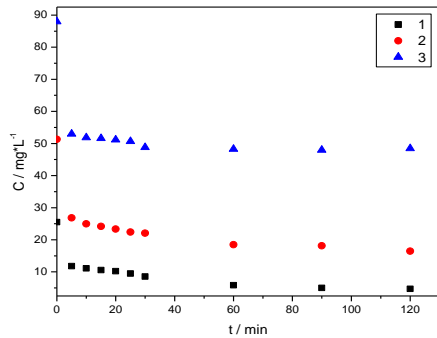


Figura 6.35. Evoluția concentrației acidului humic (VIS₄₃₆) cu timpul de iradiere, pentru diferite concentrații inițiale de acid humic: 1 - 25 mg*L⁻¹; 2 - 50 mg*L⁻¹; 3 - 100 mg*L⁻¹.

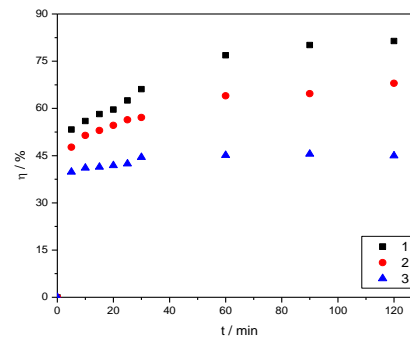


Figura 6.36. Evoluția în timp a randamentului de îndepărtare a acidului humic exprimat prin VIS₄₃₆ pentru concentrații diferite de acid humic: 1 - 25 mg*L⁻¹; 2 - 50 mg*L⁻¹; 3 - 100 mg*L⁻¹.

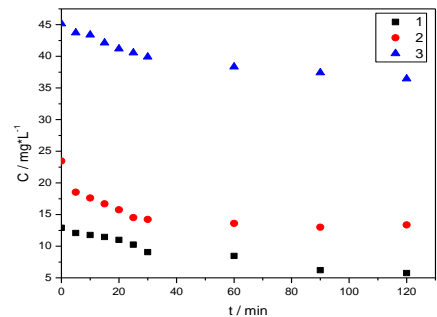


Figura 6.37. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametrul CCO-Mn pentru diferite concentrații inițiale de acid humic: 1 - 25 mg*L⁻¹; 2 - 50 mg*L⁻¹; 3 - 100 mg*L⁻¹.

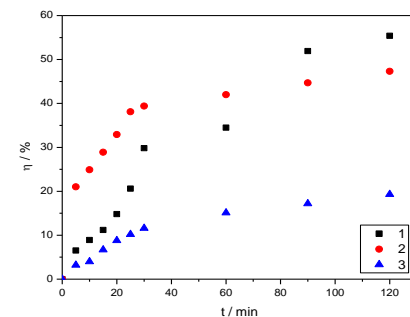


Figura 6.38. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametrul CCO-Mn pentru diferite concentrații inițiale de acid humic: 1 - 25 mg*L⁻¹; 2 - 50 mg*L⁻¹; 3 - 100 mg*L⁻¹.

Atât evoluția concentrației acidului humic cât și a randamentului de degradare, indiferent de modul de exprimare (UV₂₅₄, VIS₄₃₆, CCO-Mn) arată că procesul de fotodegradare este favorizat de concentrațiile mici. Randamentul de degradare calculat prin VIS₄₃₆ a fost superior celui exprimat prin UV₂₅₄, exprimând faptul că grupările cromofore răspund mai ușor procesului de oxidare comparativ cu cele aromatice. În ceea ce privește gradul de mineralizare acesta prezintă valori acceptabile la concentrații scăzute.

6.3.1.2. Influența pH-ului inițial al soluției asupra eficienței procesului de fotocataliză în domeniul vizibil de iradiere

În procesul de tratare al apelor reziduale, pH-ul este unul din factorii care influențează gradul de eliminare al poluanților. În studiul nostru au fost investigate trei nivele de pH (3,6; 6,1 și respectiv 8,6)

Rezultatele obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare, în prezența catalizatorului Z-TiO₂-Ag (1 g*L⁻¹), pe soluții de acid humic cu concentrația de 50 mg*L⁻¹ și diferite valori ale pH-ului sunt redate în tabelul 6.14.

Tabelul 6.14. Rezultate experimentale și de calcul obținute prin aplicarea fotocatalizei pe soluții cu diferite valori inițiale ale pH-ului, în prezența catalizatorului Z-TiO₂-Ag.

pH	Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		Oxidabilitate [mg O ₂ *L ⁻¹]	Randamentul [%]		
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn
	0	49,84	50,04	21,38	-	-	-
	5	28,32	18,16	13,52	43,2	63,7	36,8
	10	26,28	16,12	12,92	47,3	67,8	39,6
	15	24,80	15,20	12,63	50,2	69,6	40,9
	20	23,00	14,40	12,33	53,9	71,2	42,3
	25	20,92	11,52	11,73	58,0	77,0	45,1
	30	17,72	9,04	11,43	64,5	82,0	46,5
	60	15,92	8,52	10,83	68,1	83,0	49,3
	90	14,96	8,32	10,54	70,0	83,4	50,7
	120	15,20	8,28	10,23	69,5	83,5	52,2
	6,1	0	50,52	51,32	23,47	-	-
5		34,16	26,84	18,54	32,4	47,7	21,0
10		33,64	24,96	17,61	33,4	51,4	24,9
15		33,24	24,16	16,69	34,2	53,0	28,9
20		32,88	23,34	15,76	35,0	54,6	32,9
25		31,24	22,40	14,53	38,2	56,4	38,1
30		30,56	22,04	14,22	39,5	57,1	39,4
60		28,96	18,49	13,60	42,7	64,0	42,0
90		26,84	18,12	12,99	46,9	64,7	44,7
120	26,20	16,44	13,37	48,1	68,0	47,3	
8,6	0	49,60	49,40	20,56	-	-	-
	5	41,36	26,92	19,90	16,6	45,5	3,2
	10	40,16	25,60	19,00	19,0	48,2	7,6
	15	39,52	24,84	18,10	20,3	49,7	11,9
	20	37,36	24,32	17,50	24,7	50,8	14,9
	25	36,72	23,24	16,60	26,0	53,0	19,3
	30	36,08	22,80	15,11	27,3	53,8	26,5
	60	33,44	21,96	14,51	32,6	56,0	29,4
	90	31,52	20,40	13,31	35,5	58,7	35,3
120	28,88	19,64	12,71	41,8	60,2	38,2	

Rezultatele din tabelul 10 au fost reprezentate grafic în coordonate UV₂₅₄, VIS₄₃₆ și CCO-Mn funcție de timp, respectiv (figurile 6.39 – 6.44)

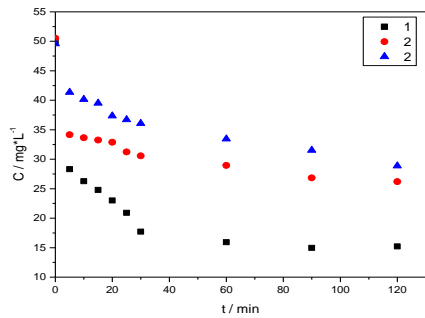


Figura 6.39. Evoluția în timp a concentrației acidului humic exprimat prin UV₂₅₄ pentru diferite valori inițiale ale pH-ului: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

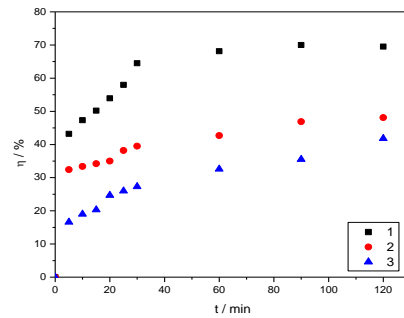


Figura 6.40. Evoluția în timp a randamentului de îndepărtare a acidului humic exprimat prin UV₂₅₄ pentru diferite valori inițiale ale pH-ului: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

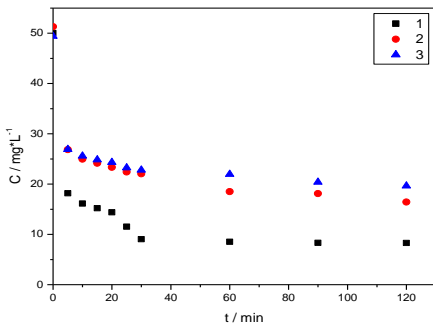


Figura 6.41. Evoluția în timp a concentrației acidului humic exprimat prin VIS₄₃₆ pentru diferite valori inițiale ale pH-ului: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

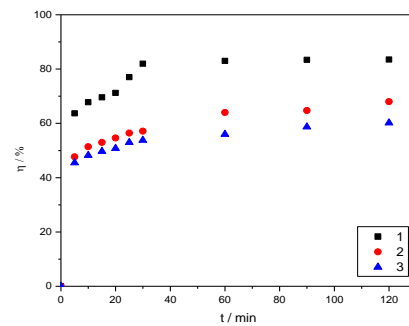


Figura 6.42. Evoluția în timp a randamentului de îndepărtare a acidului humic exprimat prin VIS₄₃₆ pentru diferite valori inițiale ale pH-ului: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

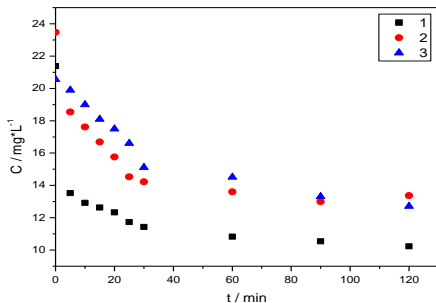


Figura 6.43. Evoluția oxidabilității chimice cu timpul de iradiere, pentru diferite valori inițiale ale pH-ului: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

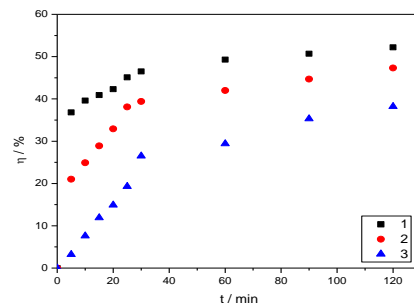


Figura 6.44. Evoluția randamentului de oxidare cu timpul de iradiere, pentru diferite valori inițiale ale pH-ului: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

Evoluția curbelor cinetice (figurile 6.39; 6.41 și 6.43) indică ca pH optim de lucru, pH-ul 3,6. La valori ale pH-ului mai mari de 6,1 variația în timp a parametrului VIS_{436} nu este practic influențată. Eficiența procesului de fotodegradare, indiferent de parametri pe baza cărora a fost calculată, indică de asemenea pH-ul 3,6 ca pH optim de lucru.

6.3.1.3. Influența domeniului de iradiere (ultraviolet-vizibil) asupra eficienței procesului de fotodegradare

Catalizatorul zeolitic funcționalizat cu TiO_2 dopat cu argint a fost testat în domeniile: ultraviolet (280–360 nm) și vizibil (400–450 nm). Pentru experimente s-a utilizat o soluție de acid humic cu concentrația de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (pH = 6,1).

Rezultatele acestor experimente sunt prezentate în tabelul 6.15, respectiv figurile 6.45 – 6.50.

Tabelul 6.15. Rezultate experimentale obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare utilizând catalizatorul Z- TiO_2 -Ag ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) la diferite domenii de iradiere; concentrația soluției de acid humic este de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Domen. de iradiere	Timp [min]	Concentrația [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]		Oxidabilitate [$\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$]	Randamentul [%]		
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn
ULTRAVIOLET 280 – 360 nm	0	49,88	51,32	24,34	-	-	-
	5	30,82	27,16	22,83	38,2	47,1	6,2
	10	30,04	24,84	19,81	39,8	51,6	18,6
	15	28,88	24,0	16,76	42,1	53,2	31,1
	20	27,80	24,08	13,45	44,3	53,1	44,7
	25	26,52	21,28	11,93	46,8	58,5	51,0
	30	23,04	20,04	11,02	53,8	61,0	54,7
	60	16,92	11,76	10,44	66,1	77,1	57,1
	90	16,56	8,80	8,92	66,8	82,9	63,4
120	15,20	3,44	8,00	70,0	93,3	67,1	
VIZIBIL 400 – 450 nm	0	50,52	51,32	23,47	-	-	-
	5	34,16	26,84	18,54	32,4	47,7	21,0
	10	33,64	24,96	17,61	33,4	51,4	24,9
	15	33,24	24,16	16,69	34,2	53,0	28,9
	20	32,88	23,34	15,76	35,0	54,6	32,9
	25	31,24	22,40	14,53	38,2	56,4	38,1
	30	30,56	22,04	14,22	39,5	57,1	39,4
	60	28,96	18,49	13,60	42,7	64,0	42,0
	90	26,84	18,12	12,99	46,9	64,7	44,7
120	26,20	16,44	13,37	48,1	68,0	47,3	

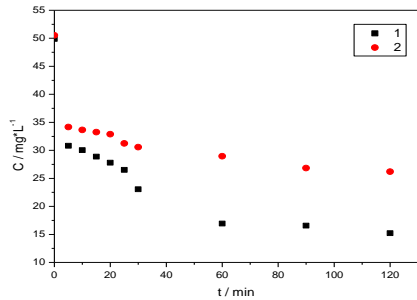


Figura 6.45. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV₂₅₄, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet 2 – vizibil.

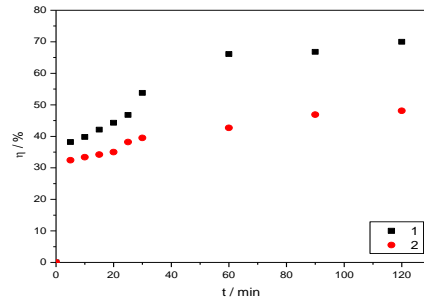


Figura 6.46. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV₂₅₄, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

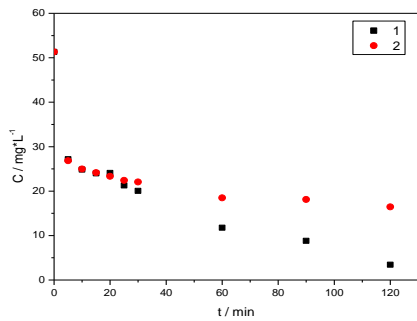


Figura 6.47. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS₄₃₆, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

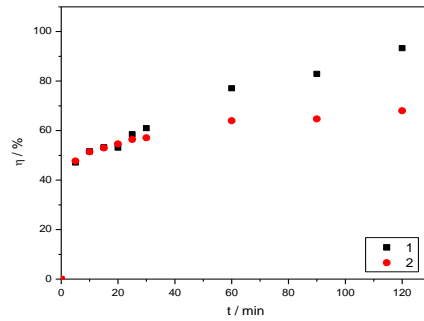


Figura 6.48. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS₄₃₆, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

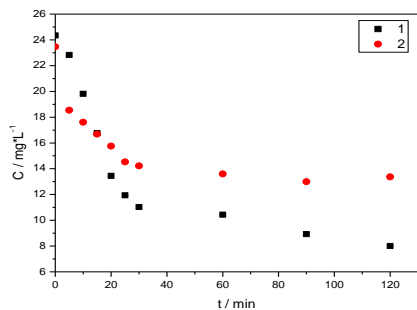


Figura 6.49. Evoluția oxidabilității chimice cu timpul de iradiere, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

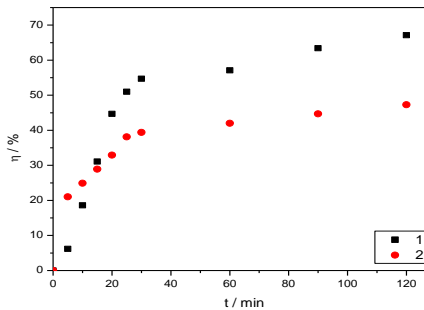


Figura 6.50. Evoluția randamentului de oxidare a acidului humic cu timpul de iradiere, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Datele obținute arată că prin doparea TiO_2 cu Ag, catalizatorul obținut prezintă fotorăspuns și în domeniul vizibil. Pe de altă parte se constată că indiferent de parametrii utilizați pentru monitorizarea procesului de oxidare fotocatalitică, rezultatele obținute în domeniul ultraviolet de iradiere sunt superioare celor obținute în domeniul vizibil.

Randamentul procesului exprimat prin parametrul VIS_{436} a atins valoare de 93,3 % în domeniul ultraviolet. Eficiențele procesului raportate la UV_{254} și la CCO-Mn au fost apropiate. De asemenea, eficiența procesului în domeniul ultraviolet de iradiere a fost de cca. 1,4 ori mai mare decât cea corespunzătoare domeniului vizibil, indiferent de modul de exprimare al acestuia.

6.3.1.4. Studiu comparativ al eficienței catalizatorilor Z- TiO_2 și Z- TiO_2 -Ag în domeniul ultraviolet

Se cunoaște că TiO_2 și implicit catalizatorii pe bază de TiO_2 nu sunt indicați pentru aplicații în care este utilizată lumina solară, datorită răspunsului slab al TiO_2 în domeniul vizibil. Din acest motiv, s-a impus dezvoltarea unor catalizatori care să prezinte activitate catalitică în domeniul vizibil și/sau sub acțiunea radiațiilor solare.

În acest context, a fost sintetizat un catalizator pe bază de TiO_2 prins în matrice zeolitică, TiO_2 a fost dopat în prealabil cu Ag (argint).

Într-o primă etapă, având în vedere ineficiența catalizatorului Z- TiO_2 în domeniul vizibil, a fost testată comportarea acestuia comparativ cu a catalizatorului Z- TiO_2 -Ag, în condiții de iradiere în UV.

Procesul de oxidare fotocatalitică a fost condus la o concentrație a catalizatorului de 1 g*L, prin iradiere în domeniul UV (280 – 360 nm), iar rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 6.16.

Tabelul 6.16. Rezultate experimentale și de calcul obținute în urma aplicării procesului de fotocataliză, în condiții similare de iradiere în UV, pe cele două tipuri de catalizator: Z- TiO_2 și Z- TiO_2 -Ag

Tip material	Timp [min]	Concentrația [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]			Randamentul [%]		
		UV_{254}	VIS_{436}	CCO-Mn	UV_{254}	VIS_{436}	CCO-Mn
Z – TiO_2	0	49,24	48,40	19,72	-	-	-
	5	38,84	30,30	16,0	21,1	37,3	18,9
	10	34,16	28,90	14,85	30,6	40,2	24,7
	15	32,80	25,40	14,29	33,4	47,9	27,5
	20	30,35	19,0	13,14	38,4	60,8	33,4
	25	28,60	17,5	12,0	42,0	63,7	39,1
	30	25,72	16,0	10,86	47,8	67,1	44,9
	60	19,40	11,80	9,72	60,6	75,7	50,7
	90	17,35	9,90	9,20	64,8	79,8	53,3
	120	15,56	7,80	8,40	68,4	83,7	57,4

continuare

Z - TiO₂ - Ag	0	49,88	51,32	24,34	-	-	-
	5	30,82	27,16	22,83	38,2	47,1	6,2
	10	30,04	24,84	19,81	39,8	51,6	18,6
	15	28,88	24,0	16,76	42,1	53,2	31,1
	20	27,80	24,08	13,45	44,3	53,1	44,7
	25	26,52	21,28	11,93	46,8	58,5	51,0
	30	23,04	20,04	11,02	53,8	61,0	54,7
	60	16,92	11,76	10,44	66,1	77,1	57,1
	120	15,20	3,44	8,0	70,0	93,3	67,1

Evoluția în timp a concentrației acidului humic, a parametrului VIS₄₃₆ și a oxidabilității chimice, respectiv a randamentului de oxidare calculat pe baza aceluiași parametri, este redată în figurile 6.51–6.56.

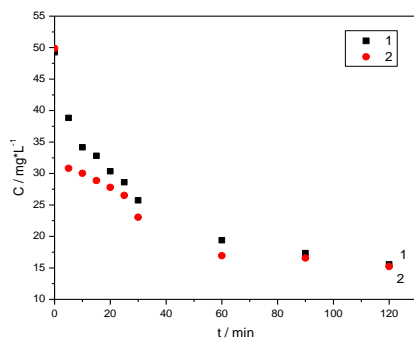


Figura 6.51. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere în ultraviolet, exprimată prin UV₂₅₄ pentru: 1-Z-TiO₂; 2-Z-TiO₂-Ag.

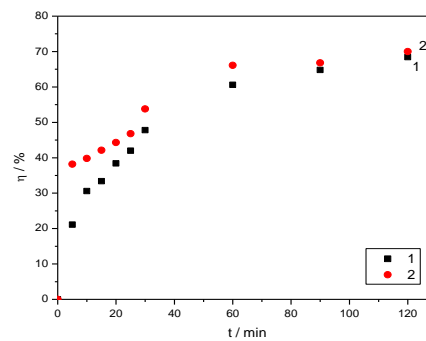


Figura 6.52. Evoluția în timp a randamentului de oxidare a acidului humic, exprimat prin UV₂₅₄, prin iradiere în ultraviolet, utilizând ca și catalizator: 1 - Z-TiO₂; 2 - Z-TiO₂-Ag.

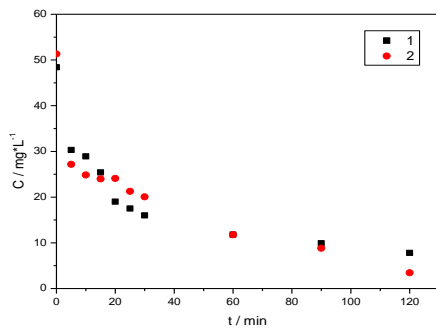


Figura 6.53. Evoluția parametrului VIS₄₃₆ cu timpul de iradiere, pentru: 1 - Z-TiO₂; 2 - Z-TiO₂-Ag.

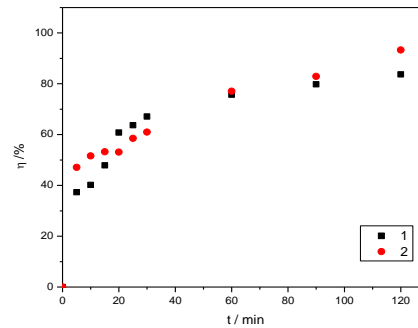


Figura 6.54. Evoluția în timp a randamentului de oxidare a acidului humic, exprimat prin VIS₄₃₆, pentru: 1 - Z-TiO₂; 2 - Z-TiO₂-Ag.

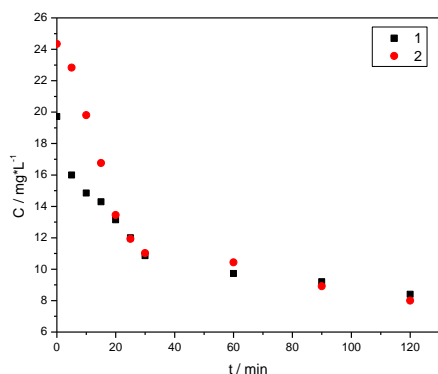


Figura 6.55. Evoluția oxidabilității chimice (CCO-Mn) cu timpul de iradiere, pentru: 1 - Z-TiO₂; 2 - Z-TiO₂-Ag.

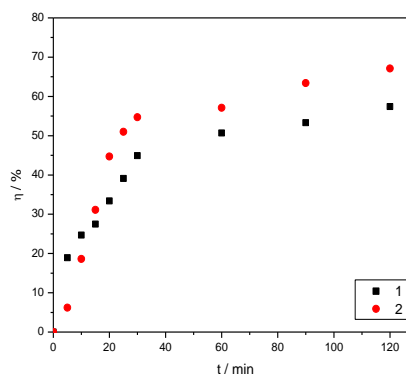


Figura 6.56. Evoluția randamentului de oxidare calculat pe baza parametrului CCO-Mn cu timpul de iradiere pentru: 1 - Z-TiO₂; 2 - Z-TiO₂-Ag.

O primă observație este legată de variația randamentului de oxidare calculat pe bază de UV₂₅₄ și VIS₄₃₆. Acesta prezintă valori mai mari în cazul catalizatorului Z-TiO₂-Ag, îndeosebi în primele 60 de minute ale procesului. Îmbunătățirea eficienței procesului de fotodegradare poate fi atribuită transferului de electroni fotogenerați de la semiconductorul TiO₂ la ionii Ag⁺, transfer care inhibă recombinarea perechilor electron-gol. În ceea ce privește eficiența fotodegradării exprimată prin CCO-Mn în prezența celor doi catalizatori, se observă o variație nesemnificativă în primele 30 de minute ale procesului. Cu creșterea timpului de iradiere până la 120 minute, eficiența mineralizării crește în prezența catalizatorului Z-TiO₂ dopat cu Ag.

În concluzie, studiul comparativ al comportării celor doi catalizatori indică eficiența superioară a catalizatorului Z-TiO₂ dopat cu Ag, chiar dacă procesul de oxidare a fost condus în domeniul de iradiere în ultraviolet.

6.3.1.5. Studiu comparativ al eficienței catalizatorilor Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag în domeniul vizibil de iradiere.

Fotorăspunsul catalizatorului Z-TiO₂-Ag în domeniul vizibil (400–450 nm) a fost evaluat comparativ cu al catalizatorului Z-TiO₂. Concentrația catalizatorului a fost de 1 g*L⁻¹. Experimentele au fost realizate pe o soluție de acid humic cu concentrația de 50 mg*L⁻¹ (pH = 6,1), iar rezultatele obținute sunt redate în tabelul 6.17, respectiv figurile 6.57 – 6.63.

Tabelul 6.17. Rezultate experimentale obținute la oxidarea fotocatalitică a acidului humic, folosind catalizatorii: Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag, în domeniul vizibil.

Tip material	Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		Oxidabilitate [mgO ₂ *L ⁻¹]	Randamentul [%]		
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆		CCO-Mn	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
Z - TiO ₂	0	49,88	41,24	29,32	-	-	-
	5	44,89	29,86	27,41	10,0	27,6	6,5
	10	44,04	28,99	26,77	11,7	29,7	8,7
	15	43,45	28,17	26,13	12,9	31,7	10,9
	20	42,40	27,55	25,17	15,0	33,2	14,1
	25	41,70	26,97	24,53	16,4	34,6	16,3
	30	40,05	25,28	23,58	19,7	38,7	19,6
	60	38,26	24,04	22,62	23,3	41,7	22,9
	90	36,81	23,09	21,98	26,2	44,0	25,0
	120	36,11	21,65	21,34	27,6	47,5	27,2
Z - TiO ₂ - Ag	0	50,52	51,32	23,47	-	-	-
	5	34,16	26,84	18,54	32,4	47,7	21,0
	10	33,64	24,96	17,61	33,4	51,4	24,9
	15	33,24	24,16	16,69	34,2	53,0	28,9
	20	32,88	23,34	15,76	35,0	54,6	32,9
	25	31,24	22,40	14,53	38,2	56,4	38,1
	30	30,56	22,04	14,22	39,5	57,1	39,4
	60	28,96	18,49	13,60	42,7	64,0	42,0
	90	26,84	18,12	12,99	46,9	64,7	44,7
	120	26,20	16,44	13,37	48,1	68,0	47,3

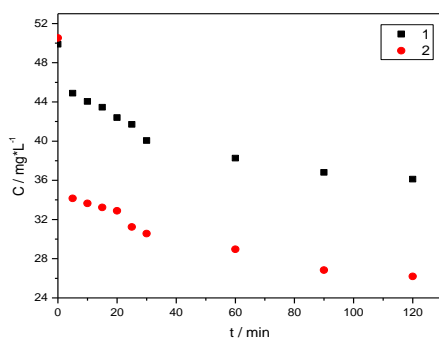


Figura 6.57. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV₂₅₄, pentru două tipuri de materiale: 1-Z-Na-TiO₂; 2-Z-TiO₂-Ag.

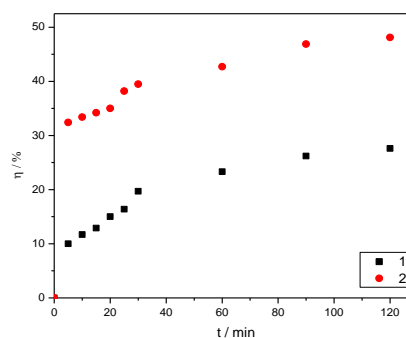


Figura 6.58. Evoluția randamentului de degradare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV₂₅₄, pentru două tipuri de materiale: 1 - Z-Na-TiO₂; 2 - Z-TiO₂-Ag.

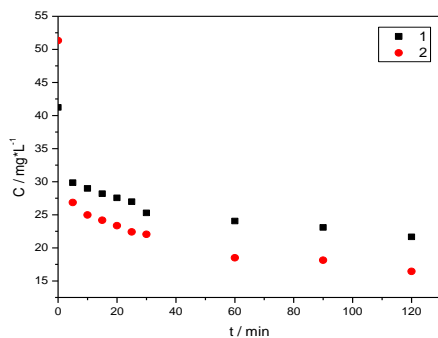


Figura 6.59. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS₄₃₆, pentru două tipuri de materiale:
1 – Z-Na-TiO₂; 2 – Z-TiO₂-Ag.

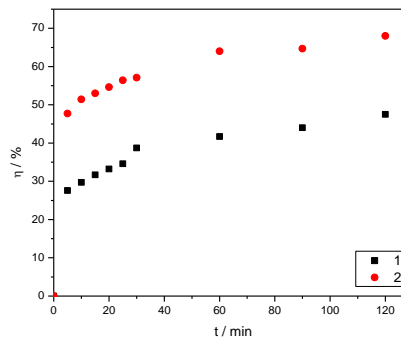


Figura 6.60. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimat prin VIS₄₃₆, pentru două tipuri de materiale:
1 – Z-Na-TiO₂ 2 – Z-TiO₂-Ag

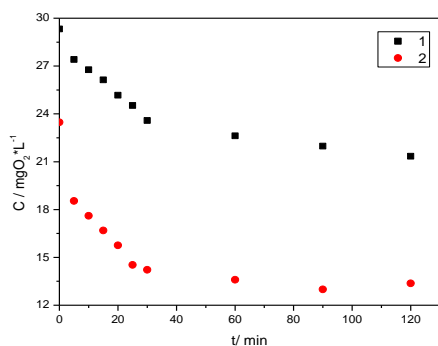


Figura 6.61. Evoluția oxidabilității chimice cu timpul de iradiere, pentru două tipuri de materiale: 1 – Z-Na-TiO₂; 2 – Z-TiO₂-Ag.

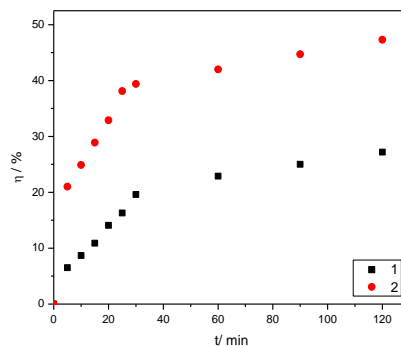


Figura 6.63. Evoluția randamentului de oxidare cu timpul de iradiere, pentru două tipuri de materiale: 1 – Z-Na-TiO₂; 2 – Z-TiO₂-Ag.

Se cunoaște că activitatea fotocatalitică a TiO₂ depinde de:

- capacitatea de generare a perechilor electron-gol;
- eficiența separării perechi electron-gol;
- eficiența transferului de sarcină corespunzătoare electronilor și golurilor înspre compuși adsorbiți la nivelul TiO₂.

Îmbunătățirea activităților fotocatalitice constatată la catalizatorul Z-TiO₂-Ag poate fi atribuită creșterii vitezei de transfer a electronilor fotogenerați de la TiO₂ la ionii Ag⁺ (argint), obținându-se separarea efectivă a electronilor de goluri și suprimându-se posibilitatea recombinației perechilor electron-gol.

6.3.2. Oxidarea acidului humic prin fotocataliză folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu ioni de fier (Z-TiO₂-Fe)

6.3.2.1. Influența domeniului de iradiere (ultraviolet-vizibil) asupra eficienței procesului de fotodegradare.

Activitatea fotocatalitică a catalizatorului funcționalizat cu TiO₂ dopat cu ioni de fier a fost testată comparativ în domeniile ultraviolet (280 – 360 nm) și vizibil (400 – 450 nm). Experimentele au fost efectuate pe o soluție de acid humic având concentrația de 50 mg*L⁻¹ și pH=6,1, iar concentrația catalizatorului Z-TiO₂-Fe a fost de 1 g*L⁻¹.

Rezultatele acestor experimente sunt prezentate în tabelul 6.18. și figurile 6.64 – 6.69.

Tabelul 6.18. Rezultate experimentale obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare utilizând 1 g*L⁻¹ Z-TiO₂-Fe la diferite domenii de iradiere; concentrația de acid humic este de 50 mg*L⁻¹.

Domen. de iradiere	Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		Oxidabilitate [mgO ₂ *L ⁻¹]	Randamentul [%]		
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆		CCO-Mn	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
ULTRAVIOLET 280 – 360 nm	0	50,68	50,04	24,20	-	-	-
	5	31,68	27,56	20,35	37,5	44,9	16,0
	10	30,24	25,96	19,47	40,0	48,1	19,5
	15	28,72	25,24	18,58	43,3	49,6	23,2
	20	27,88	25,04	17,99	45,0	50,0	25,7
	25	26,28	24,64	17,10	48,1	50,8	29,3
	30	24,84	23,56	16,22	51,0	52,9	33,0
	60	19,48	20,32	14,44	61,6	59,4	40,3
	90	17,72	16,92	13,26	65,0	66,2	45,7
	120	15,36	9,88	11,78	69,7	80,3	51,3
VIZIBIL 400 – 450 nm	0	50,68	50,04	22,20	-	-	-
	5	33,04	27,36	20,94	34,8	45,3	13,5
	10	32,80	27,08	20,65	35,3	45,9	14,7
	15	32,24	26,48	20,06	36,4	47,1	17,1
	20	31,56	25,92	19,47	37,7	48,2	19,6
	25	31,28	24,88	18,58	38,3	50,3	23,2
	30	31,0	23,84	17,69	38,8	52,4	26,9
	60	30,64	23,04	16,22	39,5	54,0	33,0
	90	30,36	22,12	15,03	40,1	55,8	37,9
	120	29,72	20,28	14,45	41,4	59,5	40,3

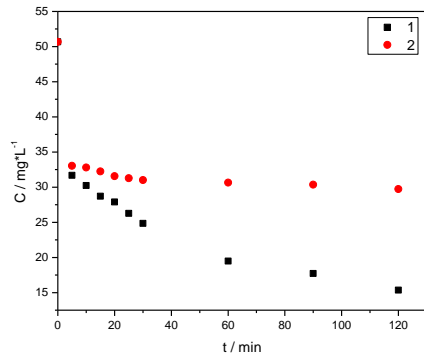


Figura 6.64. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV₂₅₄, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

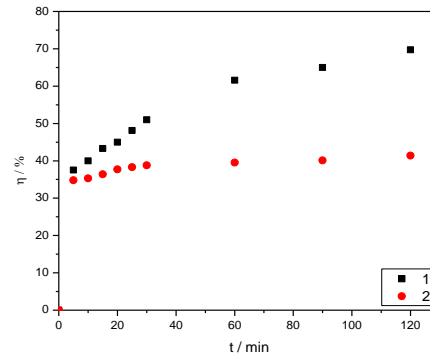


Figura 6.65. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV₂₅₄, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

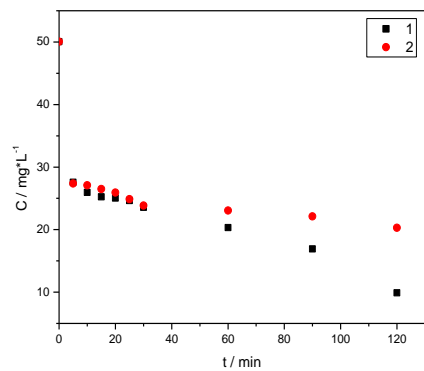


Figura 6.66. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS₄₃₆, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

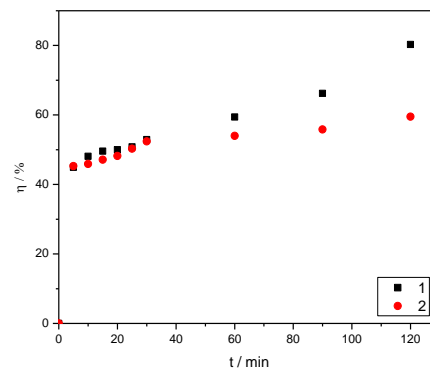


Figura 6.67. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS₄₃₆, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

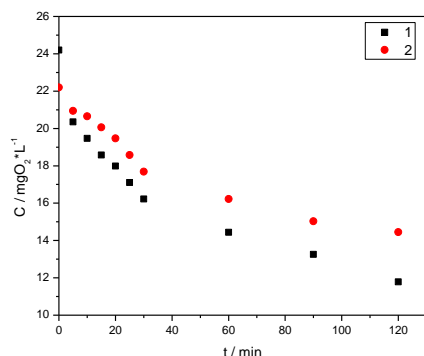


Figura 6.68. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametrul CCO-Mn, pentru două domenii de iradiere 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

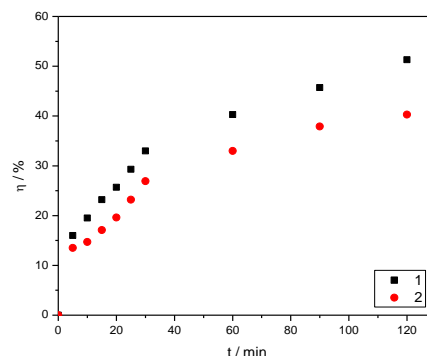


Figura 6.69. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametrul CCO-Mn, pentru două domenii de iradiere 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Ele indică faptul că prin doparea TiO₂ cu fier, catalizatorul Z-TiO₂-Fe manifestă activitate catalitică și în domeniul vizibil, cu mențiunea că aceasta este mai redusă decât în domeniul ultraviolet.

Ca și în seturile anterioare de experimente, randamentul procesului de oxidare raportat la VIS₄₃₆ a fost superior celui exprimat prin UV₂₅₄, rezultat explicabil prin disponibilitatea mărită la procesul de oxidare a grupărilor cromofore, comparativ cu a ciclurilor aromatice. Se remarcă de asemenea că în domeniul vizibil randamentul procesului exprimat prin parametrul CCO-Mn (43,3 %) este foarte apropiat de randamentul exprimat prin UV₂₅₄ (41,4 %).

6.3.3. Oxidarea acidului humic prin fotocataliză folosind catalizator zeolitic funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu azot (Z-TiO₂-N)

6.3.3.1. Influența domeniului de iradiere (ultraviolet-vizibil) asupra eficienței procesului de fotodegradare.

Activitatea fotocatalitică a catalizatorului zeolitic funcționalizat cu TiO₂ dopat cu azot a fost testată comparativ în domeniile ultraviolet (280 – 360 nm) și vizibil (400 – 450 nm). Experimentele au fost efectuate pe o soluție de acid humic cu concentrația de 50 mg·L⁻¹ și o valoare a pH-ului inițial de 6,1. Concentrația catalizatorului a fost de 1 g·L⁻¹.

Rezultatele testelor efectuate sunt redată în tabelul 6.19 și figurile 6.70–6.75.

Tabelul 6.19. Rezultate experimentale obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare utilizând $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Z-TiO₂-N la diferite domenii de iradiere; concentrația de acid humic este de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 6,1.

Domen. de iradiere	Timp [min]	Concentrația [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]		Oxidabilitate [$\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$]	Randamentul [%]		
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn
ULTRAVIOLET 280 – 360 nm	0	50,0	50,80	25,87	-	-	-
	5	34,26	27,06	20,49	34,5	47,5	20,8
	10	33,70	24,14	19,95	35,6	52,5	22,9
	15	30,66	23,20	16,17	38,7	54,3	37,5
	20	28,17	22,54	14,10	43,7	55,6	45,5
	25	26,89	20,12	12,06	46,2	60,3	53,4
	30	22,70	18,02	11,02	54,6	64,5	57,4
	60	16,12	10,20	10,14	67,8	79,9	60,8
	90	15,50	7,43	8,72	69,0	85,3	66,3
	120	13,02	2,84	7,89	74,0	94,4	69,5
VIZIBIL 400 – 450 nm	0	51,08	50,48	26,34	-	-	-
	5	33,68	22,20	22,04	34,1	56,0	16,3
	10	33,48	21,28	20,80	34,5	57,8	21,0
	15	32,76	20,48	19,24	35,9	59,4	27,0
	20	32,16	19,56	17,72	37,1	61,3	32,7
	25	31,28	19,28	16,48	38,8	61,8	37,4
	30	30,48	18,68	15,84	40,3	63,0	39,9
	60	27,84	18,12	14,92	45,5	64,1	43,4
	90	25,92	16,54	14,0	49,3	67,2	46,8
	120	24,80	14,04	13,36	51,5	72,2	49,3

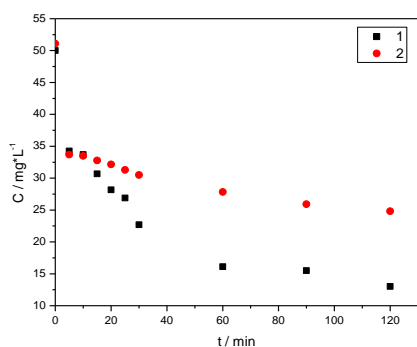


Figura 6.70. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV₂₅₄, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

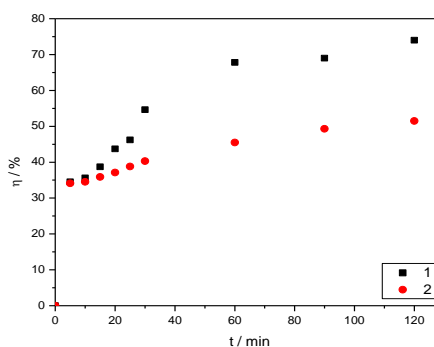


Figura 6.71. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin UV₂₅₄, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

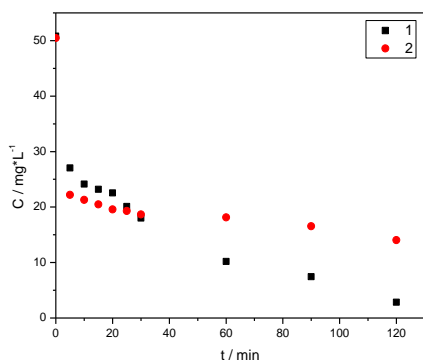


Figura 6.72. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS_{436} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

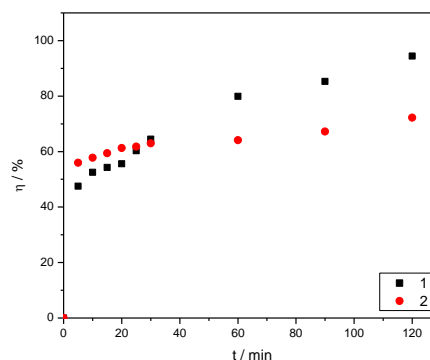


Figura 6.73. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin VIS_{436} , pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

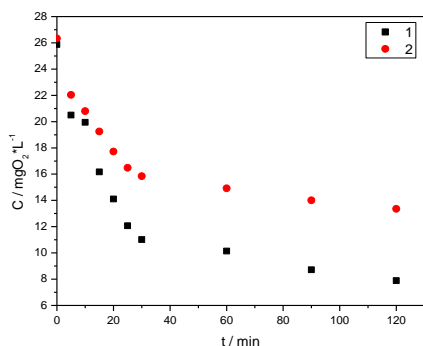


Figura 6.74. Evoluția concentrației acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametrul CCO-Mn, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

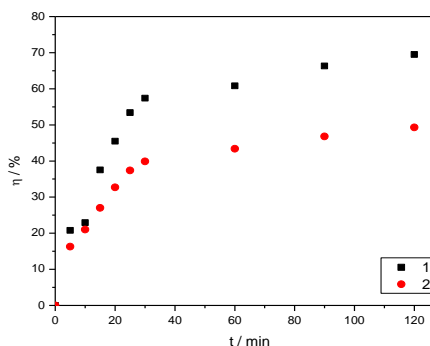


Figura 6.75. Evoluția randamentului de îndepărtare a acidului humic cu timpul de iradiere exprimată prin parametrul CCO-Mn, pentru două domenii de iradiere: 1 – ultraviolet; 2 – vizibil.

Se observă că rezultatele obținute sub iradiere în domeniul ultraviolet sunt superioare celor din domeniul vizibil, atât sub aspectul variațiilor de concentrație (UV_{254} , VIS_{436} și CCO-Mn) cât și al randamentelor de oxidare corespunzătoare.

Sub iradiere în ultraviolet, s-a obținut o valoare foarte bună a eficienței exprimate prin VIS_{436} , indicând distrugerea aproape totală a grupărilor răspunzătoare de culoare. Gradul de mineralizare atins în ultraviolet după 120 de minute a fost apreciabil (69,5 %) și apropiat de eficiența procesului de oxidare exprimată prin UV_{254} (74 %). Aceste considerente sunt valabile și pentru domeniul vizibil de fotoexcitare, cu mențiunea că valorile obținute sunt mai mici (exemplu: gradul de mineralizare atins după 120 de minute a fost de numai 49,5 %).

6.3.4. Studiul comparativ al influenței domeniului de iradiere asupra procesului de oxidare a acidului humic, folosind catalizator zeolitic funcționalizat cu TiO_2 și respectiv catalizatori zeolitici funcționalizați cu TiO_2 dopat cu: Ag, Fe și N

Datele comparative asupra randamentului de oxidare a acidului humic, pentru domeniile de iradiere ultraviolet și vizibil folosind catalizatorii: Z- TiO_2 , Z- TiO_2 -Ag, Z- TiO_2 -Fe, Z- TiO_2 -N sunt redată în tabelul 6.20 și prezentate grafic în figurile 6.76; 6.77.

Tabelul 6.20. Datele comparative asupra randamentului de oxidare a acidului humic pe domenii de iradiere diferite, folosind catalizatori zeolitici funcționalizați cu TiO_2 , nedopat și dopat cu Ag, Fe, N.

Tip catalizator	Domeniul Ultraviolet			Domeniul Vizibil		
	Randamentul procesului la 120 minute					
	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn
Z- TiO_2	68,4	83,7	67,1	32,7	49,8	29,1
Z- TiO_2 -Ag	70,0	93,3	67,1	48,1	68,0	47,3
Z- TiO_2 -Fe	69,7	80,3	51,3	41,4	59,5	40,3
Z- TiO_2 -N	74,0	94,4	69,5	51,5	72,2	49,3

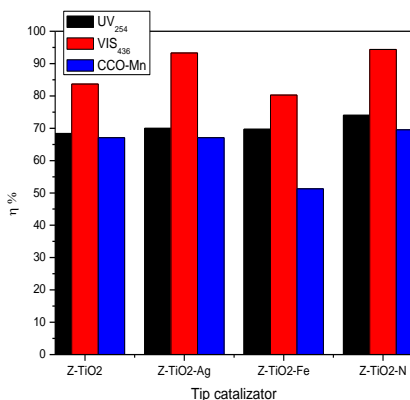


Figura 6.76. Randamentele de oxidare ale acidului humic pe domeniul de iradiere ultraviolet, folosind catalizatori de tip Z- TiO_2 nedopat și dopat cu: Ag, Fe, N.

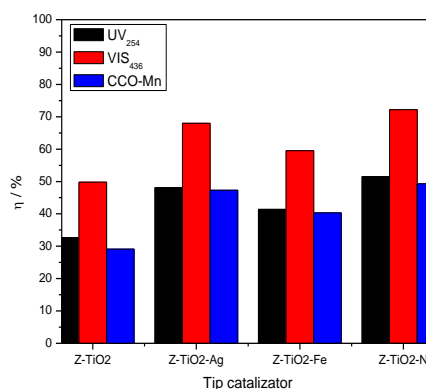


Figura 6.77. Randamentele de oxidare ale acidului humic pe domeniul de iradiere vizibil, folosind catalizatori de tip Z- TiO_2 nedopat și dopat cu: Ag, Fe, N.

Se observă că prin doparea TiO_2 cu Ag, Fe, respectiv N, activitatea catalitică s-a îmbunătățit, randamentele obținute fiind mai mari comparativ cu cele corespunzătoare catalizatorului Z- TiO_2 (nedopat), indiferent de domeniul de iradiere.

Deși randamentele de oxidare corespunzătoare domeniului vizibil de iradiere au fost mai mici se poate spune că în urma dopării cu Ag, Fe, respectiv N, răspunsul spectral al Z- TiO_2 în domeniul vizibil a fost mai bun, aspect reflectat în creșterea mai mare a randamentelor de oxidare, comparativ cu cele corespunzătoare Z- TiO_2 .

6.3.5. Concluzii parțiale

Cercetările care au vizat oxidarea fotocatalitică a acidului humic folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu TiO_2 dopat cu metale și nemetale au vizat creșterea activității catalitice și îmbunătățirea fotorăspunsului catalizatorilor în domeniul vizibil de iradiere.

Studiile cu privire la oxidarea acidului humic din apă prin fotocataliză, folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu ioni de argint ($\text{Z-TiO}_2\text{-Ag}$) au urmărit:

- Influența concentrației inițiale a soluției de acid humic asupra eficienței procesului de fotocataliză, în domeniul vizibil de iradiere
- Influența pH-ului inițial al soluției asupra eficienței procesului de fotocataliză în domeniul vizibil de iradiere
- Influența domeniului de iradiere (ultraviolet – vizibil) asupra eficienței procesului de fotodegradare
- Studiu comparativ al eficienței catalizatorilor Z-TiO_2 și $\text{Z-TiO}_2\text{-Ag}$ în domeniul ultraviolet de iradiere
- Studiu comparativ al eficienței catalizatorilor Z-TiO_2 și $\text{Z-TiO}_2\text{-Ag}$ în domeniul vizibil de iradiere

1. Evoluția concentrației acidului humic și a randamentului de degradare, exprimat prin parametri UV_{254} , VIS_{436} și CCO-Mn a indicat că și în domeniul vizibil procesul de oxidare este favorizat de concentrații mici. Randamentul calculat pe baza parametrului VIS_{436} a fost superior în toate situațiile celui exprimat prin UV_{254} , indicând faptul că grupările cromofore răspund mai ușor procesului de oxidare.

2. Deoarece în procesul de tratare a apelor reziduale, pH-ul este unul din parametri care influențează gradul de eliminare al poluanților, catalizatorul $\text{Z-TiO}_2\text{-Ag}$ a fost testat în domeniul vizibil, la trei valori ale pH-ului: 3,6; 6,1 și respectiv 8,6. Evoluția curbelor cinetice a indicat ca pH optim de lucru, pH-ul 3,6. La valori ale pH-ului mai mari de 6,1 variația în timp a parametrului VIS_{436} nu este practic influențată. Eficiența procesului de fotodegradare, indiferent de parametri pe baza cărora a fost calculată, a indicat de asemenea pH-ul 3,6 ca pH optim de lucru.

3. Fotorăspunsul catalizatorului $\text{Z-TiO}_2\text{-Ag}$ în domeniile ultraviolet și vizibil a fost evaluat prin teste comparative de fotodegradare realizate pe o soluție de acid humic cu concentrația $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pH}=6,1$). Rezultatele au indicat că prin doparea TiO_2 cu Ag, catalizatorul prezintă fotorăspuns în domeniul vizibil. Totuși, randamentele de oxidare (exprimate pe bază de UV_{254} , VIS_{436} și CCO-Mn) obținute în domeniul ultraviolet de iradiere au fost net superioare domeniului vizibil.

4 Influența dopării cu Ag^+ a TiO_2 prins în matricea zeolitică asupra eficienței catalizatorului $\text{Z-TiO}_2\text{-Ag}$ comparativ cu a catalizatorului Z-TiO_2 în domeniul vizibil, a fost pusă în evidență prin experimente de fotocataliză efectuate pe soluție de acid humic $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pH}=6,1$). Rezultatele obținute au indicat o creștere a eficienței de oxidare de 1,5 ori (calculată pe bază de UV_{254}), de 1,6 ori (calculată pe bază de CCO-Mn) și respectiv de 1,4 ori (calculată pe bază de VIS_{436}). Îmbunătățirea eficienței de oxidare în domeniul vizibil în prezența catalizatorului $\text{Z-TiO}_2\text{-Ag}$ poate fi atribuită creșterii vitezei de transfer a electronilor fotogenerați de la TiO_2 la ionii Ag^+ (argint) obținându-se separarea efectivă a electronilor de goluri și suprimându-se posibilitatea recombinației perechilor electron – gol.

5. Studiile asupra procesului de fotodegradare catalitică a acidului humic folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu TiO_2 dopat cu ioni de fier au vizat influența domeniului de iradiere asupra eficienței procesului. Datele obținute au arătat că prin doparea TiO_2 cu Fe, catalizatorul $\text{Z-TiO}_2\text{-Fe}$ manifestă activitate catalitică în

domeniul vizibil, cu mențiunea că aceasta a fost mai redusă decât în domeniul ultraviolet.

6. Studiile asupra procesului de oxidare a acidului humic prin fotocataliză heterogenă folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu TiO_2 dopat cu nemetale (N) au vizat influența domeniului de iradiere asupra eficienței procesului. Rezultatele obținute au indicat că eficiențele de degradare obținute în domeniul ultraviolet de iradiere au fost superioare celor corespunzătoare domeniului vizibil.

7. Studiul eficienței catalizatorilor zeolitici funcționalizați cu TiO_2 dopat cu metale (Ag, Fe) și nemetale (N) comparativ cu al catalizatorului Z- TiO_2 , pe domeniile de iradiere ultraviolet și vizibil a indicat următoarele:

- Indiferent de domeniile de iradiere, doparea TiO_2 cu Ag, Fe și N a determinat creșterea randamentului de oxidare a acidului humic exprimat prin UV_{254} , cu mențiunea că cea mai bună comportare a avut-o catalizatorul zeolitic funcționalizat cu TiO_2 dopat cu azot.

- Prin doparea TiO_2 cu Ag, Fe respectiv N, randamentul de oxidare a acidului humic exprimat prin parametrul VIS_{436} a crescut comparativ cu randamentul obținut la folosirea catalizatorului Z- TiO_2 , atât în domeniul ultraviolet cât și în vizibil. Din punctul de vedere al randamentului exprimat prin VIS_{436} , comportarea cea mai bună au avut-o catalizatorii Z- TiO_2 -Ag și Z- TiO_2 -N.

- În domeniul vizibil de iradiere, prin doparea cu Ag, Fe și N s-a înregistrat o îmbunătățire a randamentului de îndepărtare a încărcării organice.

- Comparativ cu fotorăspunsul catalizatorului Z- TiO_2 în vizibil, catalizatorii Z- TiO_2 -Ag, Z- TiO_2 -Fe și Z- TiO_2 -N au prezentat eficiențe sensibil îmbunătățite. Astfel, randamentul de oxidare calculat față de UV_{254} a fost de 1,5 ori mai mare în cazul catalizatorului Z- TiO_2 -Ag, de 1,3 ori mai mare în cazul catalizatorului Z- TiO_2 -Fe și de 1,6 ori mai mare în cazul catalizatorului Z- TiO_2 -N. Cele mai bune rezultate s-au obținut la utilizarea catalizatorilor zeolitici funcționalizați cu TiO_2 dopat cu Ag și N.

6.4. Studiul cinetic al procesului de oxidare fotocatalitică a acidului humic din apă

Evaluarea activității fotocatalitice a catalizatorilor testați în procesul de oxidare a acidului humic din apă s-a realizat prin studii cinetice care au permis calcularea constantei aparente a vitezei de reacție (k_{ap}), măsură a vitezei reacției de oxidare. Aceasta a fost raportată la parametri UV_{254} și VIS_{436} .

Oxidarea fotocatalitică a acidului humic urmează modelul cinetic Langmuir-Hinshelwood, căruia îi corespunde ecuația:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (6.1)$$

în care: r – viteza de degradare a acidului humic, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;

k – constanta de viteză, min^{-1} ;

C – concentrația acidului humic, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

K – coeficientul procesului de adsorbție, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$.

În condițiile unui exces de adsorbant poate fi asumat un model cinetic de pseudo-ordin I:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_{ap} \cdot t \quad (6.2)$$

unde: k_{ap} – constanta aparentă a vitezei de reacție, min^{-1} .

6.4.1. Evaluarea constantei aparente de viteză pentru procesul de oxidare a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO₂

Au fost realizate studii cinetice folosind soluții cu concentrații inițiale variabile de acid humic, respectiv soluții de acid humic având aceeași concentrație inițială, dar valori diferite ale pH-ului.

6.4.1.1. Evaluarea constantei aparente de viteză a procesului de oxidare a acidului humic, folosind soluții cu concentrații inițiale diferite.

Datele experimentale și cele necesare interpretării cinetice sunt prezentate în tabelul 6.21.

Tabelul 6.21. Date cinetice obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare pentru soluții de acid humic cu concentrații inițiale diferite, folosind catalizatorul Z-TiO₂.

Timp [min]	Concentrația [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]		C_t/C_0 [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]		$-\ln C_t/C_0$ [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]	
	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
0	26,59	25,67	1	1	0	0
5	19,88	15,54	0,75	0,61	0,29	0,49
10	19,37	14,79	0,73	0,58	0,31	0,54
15	17,79	14,11	0,67	0,55	0,40	0,60
20	16,75	14,01	0,63	0,54	0,46	0,62
25	15,91	10,18	0,60	0,40	0,51	0,92
30	15,52	9,04	0,58	0,35	0,54	1,05
60	10,66	7,24	0,40	0,28	0,92	1,27
90	6,99	4,03	0,26	0,16	1,35	1,83
120	5,45	3,19	0,20	0,12	1,61	2,12
0	49,24	48,40	1	1	0	0
5	38,84	30,30	0,79	0,63	0,24	0,46
10	34,16	28,90	0,69	0,60	0,37	0,51
15	32,80	25,40	0,67	0,52	0,40	0,65
20	30,35	19,0	0,62	0,39	0,48	0,94
25	28,60	17,50	0,58	0,36	0,54	1,02
30	25,72	16,0	0,52	0,33	0,65	1,11
60	19,40	11,80	0,39	0,24	0,94	1,43
90	17,35	9,90	0,35	0,20	1,05	1,61
120	15,56	7,80	0,32	0,16	1,14	1,83

continuare

0	95,92	83.32	1	1	0	0
5	82,60	56.56	0,86	0,68	0,15	0,37
10	82,28	54.76	0,85	0,66	0,16	0,42
15	75,28	51.36	0,78	0,62	0,25	0,48
20	64,28	42.96	0,67	0,52	0,40	0,65
25	62,52	42.80	0,65	0,51	0,43	0,67
30	57,76	39.24	0,60	0,47	0,51	0,76
60	52,64	35.76	0,55	0,43	0,60	0,84
90	39,40	25.60	0,41	0,31	0,89	1,17
120	46,40	31.20	0,48	0,37	0,73	0,99

Reprezentările grafice în coordonate $-\ln C_t / C_0 = \text{funcție de timp}$ (figurile 6.78; 6.79 1-2) au permis determinarea constantelor aparente de viteză. În tabelul 6.22 sunt redate valorile constantelor aparente de viteză (raportate la UV_{254} și VIS_{436}) și coeficienții de corelare R^2 .

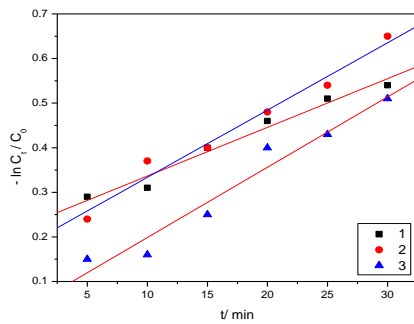


Figura 6.78. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (UV_{254}) la trei concentrații inițiale de acid humic: 1 – 26,59 $mg \cdot L^{-1}$; 2 – 49,24 $mg \cdot L^{-1}$; 3 – 95,92 $mg \cdot L^{-1}$.

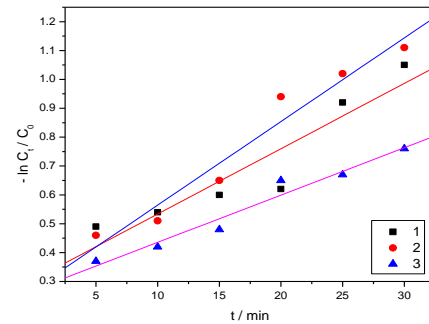


Figura 6.79. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (VIS_{436}) la trei concentrații inițiale de acid humic: 1 – 26,59 $mg \cdot L^{-1}$; 2 – 49,24 $mg \cdot L^{-1}$; 3 – 95,92 $mg \cdot L^{-1}$.

Tabelul 6.22. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru studiul cinetic al procesului de oxidare a soluțiilor de acid humic cu concentrații inițiale diferite, folosind catalizatorul Z-TiO₂.

Concentrația acidului humic [$mg \cdot L^{-1}$]	k_{ap} [min^{-1}]		Coeficientul de corelare R^2	
	UV_{254}	VIS_{436}	UV_{254}	VIS_{436}
26,59	$10,9 \cdot 10^{-3}$	$22,6 \cdot 10^{-3}$	0,987	0,934
49,24	$15,1 \cdot 10^{-3}$	$28,9 \cdot 10^{-3}$	0,988	0,978
95,92	$15,8 \cdot 10^{-3}$	$16,4 \cdot 10^{-3}$	0,977	0,981

Creșterea constantei aparente de viteză cu scăderea concentrației inițiale a soluției este un indiciu al faptului că procesul este favorizat cinetic la concentrații inițiale reduse.

6.4.1.2. Evaluarea constantei aparente de viteză a procesului de oxidare a acidului humic la diferite valori inițiale ale pH-ului soluției.

Datele cinetice experimentale și de calcul obținute pentru soluții cu valori ale pH-ului 3,6; 6,1 respectiv 8,6 sunt redate în tabelul 6.23.

Tabelul 6.23. Date cinetice obținute prin aplicarea procesului de fotodegradare pentru soluții de acid humic cu aceeași concentrație inițială ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) și valori diferite ale pH-ului.

pH	Timp [min]	Concentrația [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]		C_t/C_0 [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]		$-\ln C_t/C_0$ [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]	
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
3,6	0	50,31	50,34	1	1	0	0
	5	22,32	31,76	0,44	0,63	0,82	0,46
	10	20,60	31,40	0,41	0,62	0,89	0,48
	15	19,92	30,80	0,40	0,61	0,92	0,49
	20	17,36	28,84	0,35	0,57	1,05	0,56
	25	12,76	25,64	0,25	0,51	1,39	0,67
	30	10,76	18,84	0,21	0,37	1,56	0,99
	60	8,28	17,40	0,16	0,35	1,83	1,05
	90	6,52	11,12	0,13	0,22	2,04	1,51
	120	6,36	6,72	0,13	0,13	2,04	2,04
6,1	0	49,24	48,40	1	1	0	0
	5	38,84	30,30	0,79	0,63	0,24	0,46
	10	34,16	28,90	0,69	0,60	0,37	0,51
	15	32,80	25,40	0,67	0,52	0,40	0,65
	20	30,35	19,0	0,62	0,39	0,48	0,94
	25	28,60	17,50	0,58	0,36	0,54	1,02
	30	25,72	16,0	0,52	0,33	0,65	1,11
	60	19,40	11,80	0,39	0,24	0,94	1,43
	90	17,35	9,90	0,35	0,20	1,05	1,61
	120	15,56	7,80	0,32	0,16	1,14	1,83
8,6	0	49,36	46,36	1	1	0	0
	5	39,84	26,52	0,81	0,57	0,21	0,56
	10	38,42	25,96	0,78	0,56	0,25	0,58
	15	37,75	24,72	0,77	0,53	0,26	0,63
	20	36,44	24,16	0,74	0,52	0,30	0,65
	25	34,92	22,06	0,71	0,48	0,34	0,73
	30	29,52	19,64	0,60	0,42	0,51	0,87
	60	27,68	17,40	0,56	0,38	0,58	0,97
	90	24,40	15,56	0,50	0,34	0,69	1,08
	120	17,40	11,12	0,35	0,24	1,05	1,43

Reprezentările grafice în coordonate $-\ln C_t / C_0$ =funcție de timp (figurile 6.80; 6.81) au stat la baza evaluării constantelor aparente de viteză și a coeficienților de corelare R^2 .

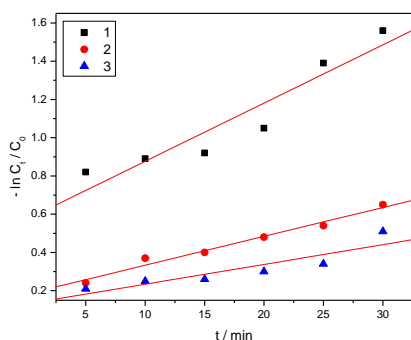


Figura 6.80. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (UV_{254}) la trei valori ale pH-ului soluției inițiale de acid humic: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

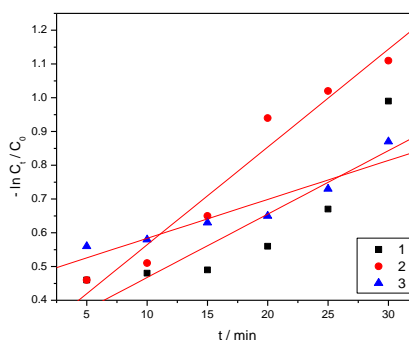


Figura 6.81. Determinarea constantei aparente a vitezei de (VIS_{436}) la trei valori ale pH-ului soluției inițiale de acid humic: 1 - 3,6; 2 - 6,1; 3 - 8,6.

Tabelul 6.24. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru cinetica procesului de oxidare a soluțiilor de acid humic cu aceeași concentrație inițială și diferite valori ale pH-ului.

pH	k_{ap} [min^{-1}]		Coeficientul de corelare R^2	
	UV_{254}	VIS_{436}	UV_{254}	VIS_{436}
3,6	$30,5 \cdot 10^{-3}$	$18,8 \cdot 10^{-3}$	0,947	0,870
6,1	$15,1 \cdot 10^{-3}$	$28,9 \cdot 10^{-3}$	0,988	0,978
8,6	$10,3 \cdot 10^{-3}$	$11,5 \cdot 10^{-3}$	0,905	0,941

Se constată că viteza procesului de fotodegradare este puternic dependentă de pH, datorită dependenței de pH a adsorbției acidului humic la nivelul suprafeței catalitice. Viteza maximă ($k_{ap}=13,79 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) corespunde pH-ului 3,6.

6.4.1.3. Evaluarea comparativă a constantei aparente de viteză a procesului de oxidare fotocatalitică a acidului humic, corespunzător domeniilor de iradiere ultraviolet și vizibil.

Influența domeniului de iradiere asupra activității fotocatalitice a catalizatorului Z-TiO₂ a fost pusă în evidență prin efectuarea a două seturi de experimente cinetice în condiții similare de concentrație și pH a soluției de acid humic, pe catalizatorul Z-TiO₂ 1 g·L⁻¹, dar utilizând domenii diferite de iradiere: ultraviolet și vizibil.

Datele experimentale și de calcul necesare interpretării modelului cinetic sunt prezentate în tabelul 6.25.

Tabelul 6.25. Datele cinetice corespunzătoare procesului de oxidare fotocatalitică a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO₂ și diferite domenii de iradiere.

Domeniul de iradiere	Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		C _t /C ₀ [mg*L ⁻¹]		- ln C _t /C ₀ [mg*L ⁻¹]	
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
ULTRAVIOLET 280 – 360 nm	0	49,24	48,40	1	1	0	0
	5	38,84	30,30	0,79	0,63	0,24	0,46
	10	34,16	28,90	0,69	0,60	0,37	0,51
	15	32,80	25,40	0,67	0,52	0,40	0,65
	20	30,35	19,0	0,62	0,39	0,48	0,94
	25	28,60	17,50	0,58	0,36	0,54	1,02
	30	25,72	16,0	0,52	0,33	0,65	1,11
	60	19,40	11,80	0,39	0,24	0,94	1,43
	90	17,35	9,90	0,35	0,20	1,05	1,61
	120	15,56	7,80	0,32	0,16	1,14	1,83
VIZIBIL 400 – 450 nm	0	50,68	46,4	1	1	0	0
	5	43,92	38,64	0,87	0,83	0,14	0,19
	10	43,28	37,48	0,85	0,81	0,16	0,21
	15	42,68	36,72	0,84	0,79	0,17	0,24
	20	42,36	35,16	0,83	0,76	0,19	0,27
	25	41,84	34,0	0,82	0,73	0,20	0,31
	30	41,64	33,40	0,82	0,72	0,20	0,33
	60	38,16	31,16	0,75	0,67	0,29	0,40
	90	36,20	27,72	0,71	0,60	0,34	0,51
	120	34,12	23,28	0,67	0,50	0,40	0,69

Datele tabelate au stat la baza reprezentărilor grafice (figurile 6.82; 6.83 – 8), au permis calcularea constantelor aparente de viteză și a coeficienților de corelare (tabelul 6.26).

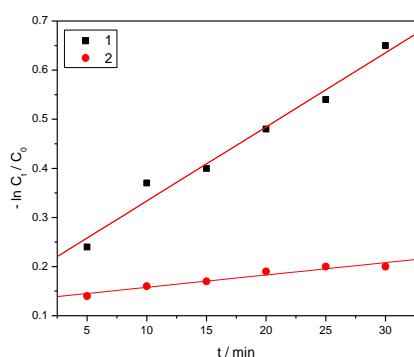


Figura 6.82. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (UV₂₅₄) la două domenii de iradiere: 1 – Ultraviolet; 2 – Vizibil.

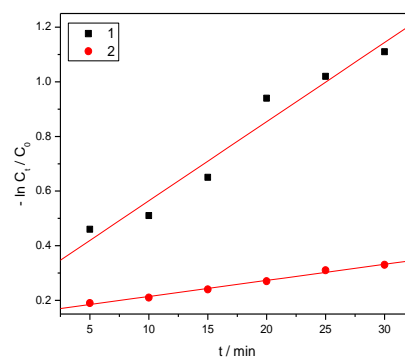


Figura 6.83. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (VIS₄₃₆) la două domenii de iradiere: 1 – Ultraviolet; 2 – Vizibil.

Tabelul 6.26. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru procesul de fotodegradare a acidului humic, folosind catalizatorul Z – TiO₂ și domenii de iradiere diferite.

Domeniul de iradiere	k _{ap} [min ⁻¹]		Coeficientul de corelare R ²	
	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
ultraviolet	15,1*10 ⁻³	28,9*10 ⁻³	0,988	0,978
vizibil	2,5*10 ⁻³	5,9*10 ⁻³	0,971	0,996

Se poate observa că ambele constante aparente de viteză (k_{ap} (UV₂₅₄) și k_{ap} (VIS₄₃₆)), determinate pentru domeniul ultraviolet de iradiere, sunt sensibil mai mari decât cele corespunzătoare domeniului vizibil. Aceste date confirmă că TiO₂ prezintă fotorăspuns favorabil în domeniul UV de iradiere. Ca atare, extinderea fotorăspunsului TiO₂ și în domeniul vizibil, adică obținerea unei activități fotocatalitice bune în acest domeniu și a unei eficiențe corespunzătoare a procesului, impune doparea TiO₂ cu metale sau nemetale.

6.4.2. Evaluarea constantei aparente de viteză pentru procesul de oxidare a acidului humic, folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu TiO₂ dopat cu Ag, prin fotoexcitare în domeniul vizibil

6.4.2.1. Evaluarea constantei aparente de viteză a procesului de oxidare a acidului humic, folosind soluții cu concentrații inițiale diferite

Rezultatele experimentale și datele necesare interpretării cinetice sunt prezentate în tabelul 6.27.

Tabelul 6.27. Date cinetice corespunzătoare procesului de fotodegradare pentru soluții de acid humic cu concentrații inițiale diferite, folosind catalizatorul Z-TiO₂-Ag.

Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		C _t /C ₀ [mg*L ⁻¹]		- ln C _t /C ₀ [mg*L ⁻¹]	
	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
0	24,97	25,52	1	1	0	0
5	18,30	11,78	0,73	0,46	0,31	0,78
10	17,29	11,12	0,69	0,44	0,37	0,82
15	16,99	10,56	0,68	0,41	0,39	0,89
20	16,76	10,20	0,67	0,40	0,40	0,92
25	15,01	9,47	0,60	0,37	0,51	0,99
30	13,07	8,56	0,53	0,34	0,63	1,08
60	9,78	5,84	0,39	0,23	0,94	1,47
90	8,70	5,02	0,35	0,20	1,05	1,61
120	8,39	4,69	0,34	0,18	1,08	1,71

continuare

0	50,52	51,32	1	1	0	0
5	34,16	26,84	0,68	0,52	0,39	0,65
10	33,64	24,96	0,67	0,49	0,40	0,71
15	33,24	24,16	0,66	0,47	0,42	0,76
20	32,88	23,34	0,65	0,45	0,43	0,80
25	31,24	22,40	0,62	0,44	0,48	0,82
30	30,56	22,04	0,60	0,43	0,51	0,84
60	28,96	18,49	0,57	0,36	0,56	1,02
90	26,84	18,12	0,53	0,35	0,63	1,05
120	26,20	16,44	0,52	0,32	0,65	1,14
0	100,44	88,00	1	1	0	0
5	81,56	53,00	0,81	0,60	0,21	0,51
10	80,68	51,84	0,80	0,59	0,22	0,53
15	80,06	51,60	0,79	0,58	0,24	0,54
20	78,04	51,16	0,78	0,58	0,25	0,54
25	77,16	50,68	0,77	0,57	0,26	0,56
30	72,76	48,80	0,72	0,55	0,33	0,60
60	72,28	48,28	0,71	0,54	0,34	0,62
90	69,64	47,99	0,69	0,54	0,37	0,62
120	68,24	48,44	0,68	0,55	0,39	0,60

Constantele aparente de viteză pentru procesul de fotodegradare a acidului humic, evaluate prin UV_{254} și VIS_{436} s-au determinat din panta dreptelor obținute în reprezentarea $-\ln C_t / C_0$ funcție de timp (figurile 6.84 și 6.85) și sunt redată în tabelul 6.28.

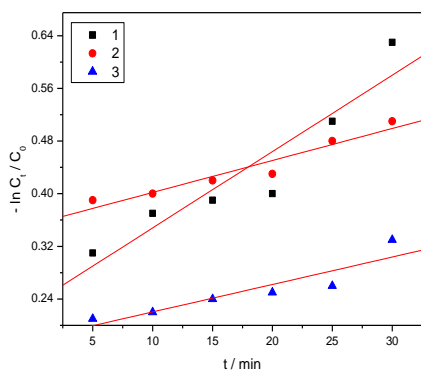


Figura 6.84. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (UV_{254}) la trei concentrații inițiale de acid humic: 1 – 25 $mg \cdot L^{-1}$; 2 – 50 $mg \cdot L^{-1}$; 3 – 100 $mg \cdot L^{-1}$.

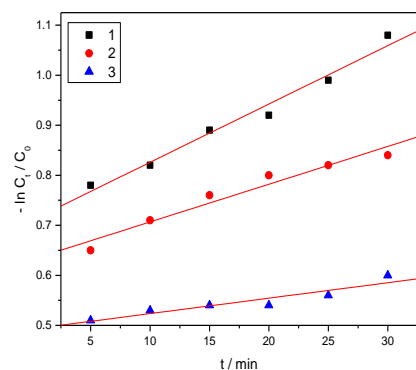


Figura 6.85. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (VIS_{436}) la trei concentrații inițiale de acid humic: 1 – 25 $mg \cdot L^{-1}$; 2 – 50 $mg \cdot L^{-1}$; 3 – 100 $mg \cdot L^{-1}$.

Tabelul 6.28. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru procesul de fotodegradare a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO₂-Ag în domeniul vizibil.

Concentrația acidului humic [mg*L ⁻¹]	k _{ap} [min ⁻¹]		Coeficientul de corelare R ²	
	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
25	11,6*10 ⁻³	11,7*10 ⁻³	0,939	0,989
50	4,9*10 ⁻³	7,5*10 ⁻³	0,965	0,975
100	4,2*10 ⁻³	3,1*10 ⁻³	0,915	0,938

Datele obținute au indicat activitate catalitică mai bună la concentrații inițiale mici. Scăderea concentrației acidului humic de la 100 mg*L⁻¹ la 25mg*L⁻¹ a determinat o creștere de 4 ori a constantei aparente de viteză, evaluată după UV₂₅₄ și de cca. 5 ori a constantei de viteză evaluată după VIS₄₃₆.

6.4.2.2. Evaluarea constantei aparente de viteză a procesului de oxidare a acidului humic, la diferite valori ale pH-ului soluției.

Datele experimentale și de calcul pentru seturile de experimente cinetice efectuate pe soluții cu valori ale pH-ului de 3,6; 6,1 și 8,6 sunt prezentate în tabelul 6.29.

Tabelul 6.29. Date cinetice corespunzătoare procesului de fotodegradare catalitică a soluțiilor de acid humic cu diferite valori inițiale ale pH-ului (C₀= 50 mg*L⁻¹).

pH	Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		C _t /C ₀ [mg*L ⁻¹]		- ln C _t /C ₀ [mg*L ⁻¹]	
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
	0	49,84	50,04	1	1	0	0
	5	28,32	18,16	0,57	0,36	0,56	1,02
	10	26,28	16,12	0,53	0,32	0,63	1,14
	15	24,80	15,20	0,50	0,30	0,69	1,20
	20	23,00	14,40	0,46	0,29	0,78	1,24
	25	20,92	11,52	0,42	0,23	0,87	1,47
	30	17,72	9,04	0,36	0,18	1,02	1,71
	60	15,92	8,52	0,32	0,17	1,14	1,77
	90	14,96	8,32	0,30	0,17	1,20	1,77
	120	15,20	8,28	0,30	0,17	1,20	1,77
6,1	0	50,52	51,32	1	1	0	0
	5	34,16	26,84	0,68	0,52	0,39	0,65
	10	33,64	24,96	0,67	0,49	0,40	0,71
	15	33,24	24,16	0,66	0,47	0,42	0,76
	20	32,88	23,34	0,65	0,45	0,43	0,80
	25	31,24	22,40	0,62	0,44	0,48	0,82
	30	30,56	22,04	0,60	0,43	0,51	0,84
	60	28,96	18,49	0,57	0,36	0,56	1,02
	90	26,84	18,12	0,53	0,35	0,63	1,05
	120	26,20	16,44	0,52	0,32	0,65	1,14

continuare

8,6	0	49,60	49,40	1	1	0	0
	5	41,36	26,92	0,83	0,54	0,19	0,62
	10	40,16	25,60	0,81	0,52	0,21	0,65
	15	39,52	24,84	0,80	0,50	0,22	0,69
	20	37,36	24,32	0,75	0,49	0,29	0,71
	25	36,72	23,24	0,74	0,47	0,30	0,76
	30	36,08	22,80	0,73	0,46	0,31	0,78
	60	33,44	21,96	0,67	0,44	0,40	0,82
	90	31,52	20,40	0,64	0,41	0,45	0,89
120	28,88	19,64	0,58	0,40	0,54	0,92	

Reprezentările grafice în coordonate $-\ln C_t/C_0$ funcție de timp (figurile 6.86 și 6.87) au stat la baza evaluării constantelor aparente de viteză și a coeficienților de corelare R^2 (tabelul 6.30).

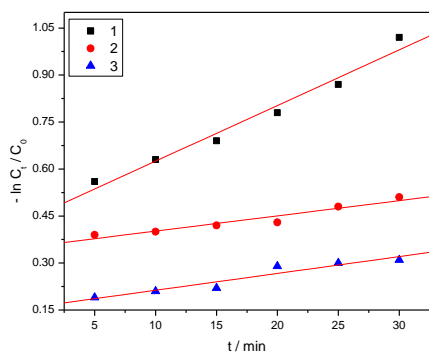


Figura 6.86. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (UV_{254}) la trei valori ale pH-ului soluției inițiale de acid humic: 1 – 3,6; 2 – 6,1; 3 – 8,6.

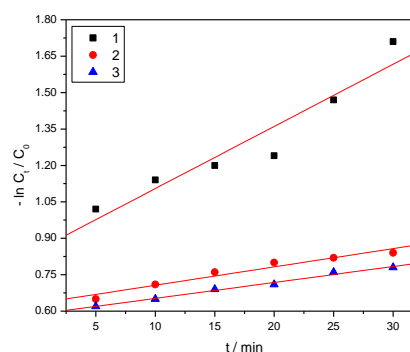


Figura 6.87. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (VIS_{436}) la trei valori ale pH-ului soluției inițiale de acid humic: 1 – 3,6; 2 – 6,1; 3 – 8,6.

Tabelul 6.30. Constanta aparentă de viteză și coeficientul de corelare pentru cinetica fotodegradării acidului humic din soluții cu valori diferite ale pH-ului.

pH	k_{ap} [min^{-1}]		Coeficientul de corelare R^2	
	UV_{254}	VIS_{436}	UV_{254}	VIS_{436}
3,6	$17,8 \cdot 10^{-3}$	$25,6 \cdot 10^{-3}$	0,987	0,955
6,1	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	0,965	0,976
8,6	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	0,959	0,995

Dependența capacității de adsorbție a acidului humic pe suprafața catalizatorului de pH-ul soluției se reflectă în constantele aparente de viteză. Valorile cele mai mari au corespuns pH-ului acid al soluției ($k_{ap} = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (UV_{254}) și respectiv $k_{ap} = 9,39 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (VIS_{436})). Pentru pH-ul neutru și alcalin, constantele de viteză, evaluate pe baza UV_{254} și VIS_{436} au fost mai apropiate ca valoare și sensibil mai mici decât cele corespunzătoare pH-ului acid de lucru.

6.4.2.3. Evaluarea comparativă a constantei aparente de viteză a procesului de fotodegradare catalitică a acidului humic folosind catalizator Z-TiO₂-Ag corespunzător domeniilor de iradiere în ultraviolet și în vizibil.

Influența domeniului de iradiere asupra activității fotocatalitice a catalizatorului Z-TiO₂-Ag a fost pusă în evidență prin efectuarea a două seturi de experimente cinetice, în condiții similare de concentrație și pH a soluției de acid humic și la o concentrație a catalizatorului de 1 g*L⁻¹.

Datele experimentale și de calcul necesare interpretării cinetice sunt prezentate în tabelul 6.31.

Tabelul 6.31. Datele cinetice corespunzătoare procesului de fotodegradare a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO₂-Ag corespunzător domeniilor de iradiere în ultraviolet și vizibil.

Domeniul de iradiere	Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		C _t /C ₀ [mg*L ⁻¹]		- ln C _t /C ₀ [mg*L ⁻¹]	
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
ULTRAVIOLET 280 - 360 nm	0	49,88	51,32	1	1	0	0
	5	30,82	27,16	0,62	0,53	0,48	0,63
	10	30,04	24,4	0,60	0,48	0,51	0,73
	15	28,88	24,0	0,58	0,47	0,55	0,76
	20	27,80	24,08	0,56	0,47	0,58	0,76
	25	26,52	21,28	0,53	0,41	0,63	0,89
	30	23,04	20,04	0,46	0,39	0,78	0,94
	60	16,92	11,76	0,34	0,23	1,08	1,47
	90	16,56	8,80	0,33	0,17	1,11	1,77
	120	15,20	3,44	0,30	0,07	1,20	2,66
VIZIBIL 400 - 450 nm	0	50,52	51,32	1	1	0	0
	5	34,16	26,84	0,68	0,52	0,39	0,65
	10	33,64	24,96	0,67	0,49	0,40	0,71
	15	33,24	24,16	0,66	0,47	0,42	0,76
	20	32,88	23,34	0,65	0,45	0,43	0,80
	25	31,24	22,40	0,62	0,44	0,48	0,82
	30	30,56	22,04	0,60	0,43	0,51	0,84
	60	28,96	18,49	0,57	0,36	0,56	1,02
	90	26,84	18,12	0,53	0,35	0,63	1,05
	120	26,20	16,44	0,52	0,32	0,65	1,14

Reprezentările grafice (figurile 6.88 și 6.89) au permis evaluarea constantelor aparente de viteză și a coeficienților de corelare corespunzători (tabelul 6.32).

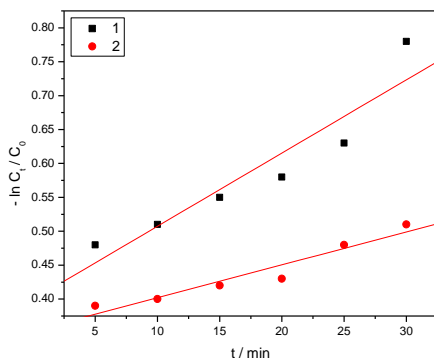


Figura 6.88. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (UV_{254}) la două domenii de iradiere: 1 – Ultraviolet; 2 – Vizibil.

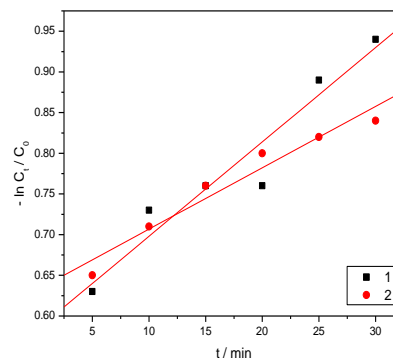


Figura 6.89. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (VIS_{436}) la două domenii de iradiere: 1 – Ultraviolet; 2 – Vizibil.

Tabelul 6.32. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru procesul de fotodegradare catalitică a acidului humic: catalizator Z-TiO₂-Ag; domenii de iradiere ultraviolet și vizibil.

Domeniul de iradiere	k_{ap} [min ⁻¹]		Coeficientul de corelare R ²	
	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
ultraviolet	$10,8 \cdot 10^{-3}$	$11,6 \cdot 10^{-3}$	0,939	0,964
vizibil	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	0,965	0,976

Constantele aparente de viteză determinate pentru domeniul de iradiere în ultraviolet au fost mai mari decât cele obținute pentru domeniul vizibil. Astfel, constanta aparentă (K_{ap}) determinată pe bază de UV_{254} în domeniul ultraviolet a fost de circa 2,5 ori mai mare decât în vizibil; constanta aparentă de viteză determinată pe bază de VIS_{436} a fost de circa trei ori mai mare decât în vizibil.

Aceste date indică pentru catalizatorul Z-TiO₂-Ag activitate catalitică mai bună în ultraviolet decât în vizibil.

6.4.2.4. Evaluarea comparativă a constantei aparente de viteză a procesului de oxidare a acidului humic pentru catalizatorii de tip Z-TiO₂ și respectiv Z-TiO₂-Ag, în domeniul ultraviolet de iradiere.

Influența dopării cu Ag a TiO₂ poate fi discutată și pe baza evaluării activității fotocatalitice a catalizatorilor Z-TiO₂ și respectiv Z-TiO₂-Ag. Excepționând tipul catalizatorului, toate condițiile în care s-au efectuat experimentele s-au păstrat constante: soluție de acid humic 50mg*L⁻¹; pH=6,1; concentrația catalizatorului 1 g*L⁻¹.

Datele experimentale și de calcul necesare interpretării cinetice sunt prezentate în tabelul 6.33.

Tabelul 6.33. Datele cinetice corespunzătoare procesului de fotodegradare a acidului humic, pe două tipuri de catalizatori Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag.

Tip material	Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		C _t /C ₀ [mg*L ⁻¹]		- ln C _t /C ₀ [mg*L ⁻¹]	
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
Z - TiO ₂	0	49,24	48,40	1	1	0	0
	5	38,84	30,30	0,79	0,63	0,24	0,46
	10	34,16	28,90	0,69	0,60	0,37	0,51
	15	32,80	25,40	0,67	0,52	0,40	0,65
	20	30,35	19,0	0,62	0,39	0,48	0,94
	25	28,60	17,5	0,58	0,36	0,54	1,02
	30	25,72	16,0	0,52	0,33	0,65	1,11
	60	19,40	11,80	0,39	0,24	0,94	1,43
	90	17,35	9,90	0,35	0,20	1,05	1,61
	120	15,56	7,80	0,32	0,16	1,14	1,83
Z-TiO ₂ -AG	0	49,88	51,32	1	1	0	0
	5	30,82	27,16	0,62	0,53	0,48	0,63
	10	30,04	24,84	0,60	0,48	0,51	0,73
	15	28,88	24,0	0,58	0,47	0,55	0,76
	20	27,80	24,08	0,56	0,47	0,58	0,76
	25	26,52	21,28	0,53	0,41	0,63	0,89
	30	23,04	20,04	0,46	0,39	0,78	0,94
	60	16,92	11,76	0,34	0,23	1,08	1,47
	90	16,56	8,80	0,33	0,17	1,11	1,77
	120	15,2	3,44	0,30	0,07	1,20	2,66

Pe baza datelor obținute, au fost trasate dreptele $-\ln C_t/C_0 =$ funcție de timp (figurile 6.90 și 6.91 5 - 6), din pantele cărora s-au calculat constantele aparente de viteză.

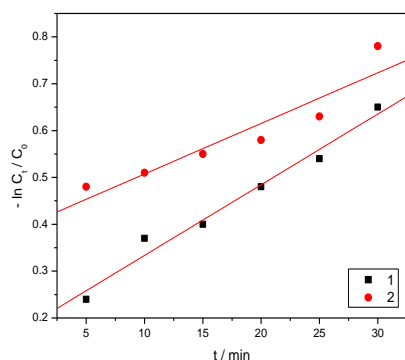


Figura 6.90. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție pentru două tipuri de materiale catalitice; acidul humic este evaluat cantitativ prin UV₂₅₄:
1 - Z-TiO₂; 2 - Z-TiO₂-Ag.

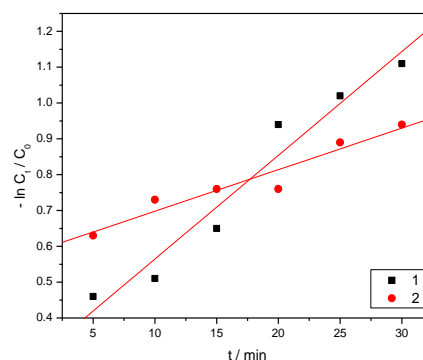


Figura 6.91. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție pentru două tipuri de materiale catalitice; acidul humic este evaluat cantitativ prin VIS₄₃₆:
1 - Z-TiO₂; 2 - Z-TiO₂-Ag.

În tabelul 6.34 sunt cuprinse valorile constantelor aparente de viteză și ale coeficienților de corelare.

Tabelul 6.34. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru cinetica oxidării acidului humic pe două tipuri de catalizatori.

Tip material	k_{ap} [min^{-1}]		Coeficientul de corelare R^2	
	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
Z -TiO ₂	$28,9 \cdot 10^{-3}$	$15,1 \cdot 10^{-3}$	0,978	0,988
Z-TiO ₂ -Ag	$11,6 \cdot 10^{-3}$	$10,8 \cdot 10^{-3}$	0,964	0,939

Constantele aparente de viteză (k_{ap} (UV₂₅₄)) obținute pentru cei doi catalizatori sunt foarte apropiate, prin urmare în domeniul ultraviolet de iradiere catalizatorii Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag prezintă activitate catalitică similară.

6.4.2.5. Evaluarea comparativă a constantei aparente de viteză a procesului de fotodegradare catalitică a acidului humic, pe catalizatorul Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag în domeniul vizibil de iradiere.

Infuența dopării cu argint a dioxidului de titan asupra fotorăspunsului în vizibil și deci asupra activității fotocatalitice poate fi discutată prin compararea parametrilor cinetici (constantele aparente de viteză) corespunzător catalizatorului zeolitic nedopat și dopat.

Condițiile în care s-au efectuat cele două seturi de date cinetice au fost identice. Datele experimentale și de calcul necesare interpretării cinetice a procesului sunt redate în tabelul 6.35.

Tabelul 6.35. Datele cinetice corespunzătoare procesului de fotodegradare a acidului humic, pe catalizatorul Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag, în domeniul vizibil.

Tip material	Timp [min]	Concentrația [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]		C_t/C_0 [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]		- $\ln C_t/C_0$ [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]	
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
Z - TiO ₂	0	49,88	41,24	1	1	0	0
	5	44,89	29,86	0,90	0,72	0,11	0,33
	10	44,04	28,99	0,88	0,70	0,13	0,36
	15	43,45	28,17	0,87	0,68	0,14	0,39
	20	42,40	27,55	0,85	0,67	0,16	0,40
	25	41,70	26,97	0,84	0,65	0,17	0,43
	30	40,05	25,28	0,80	0,61	0,22	0,49
	60	38,26	24,04	0,77	0,58	0,26	0,54
	90	36,81	23,09	0,74	0,56	0,30	0,58
	120	36,11	21,65	0,72	0,52	0,33	0,65

continuare

Z- TiO₂-Ag	0	50,52	51,32	1	1	0	0
	5	34,16	26,84	0,68	0,52	0,39	0,65
	10	33,64	24,96	0,67	0,49	0,40	0,71
	15	33,24	24,16	0,66	0,47	0,42	0,76
	20	32,88	23,34	0,65	0,45	0,43	0,80
	25	31,24	22,40	0,62	0,44	0,48	0,82
	30	30,56	22,04	0,60	0,43	0,51	0,84
	60	28,96	18,49	0,57	0,36	0,56	1,02
	90	26,84	18,12	0,53	0,35	0,63	1,05
	120	26,20	16,44	0,52	0,32	0,65	1,14

Pe baza datelor obținute au fost trasate dreptele ecuației de pseudo-ordin I (figurile 6.92 și 6.93) și au fost evaluate constantele aparente de viteză, respectiv coeficienții de corelare (tabelul 6.36)

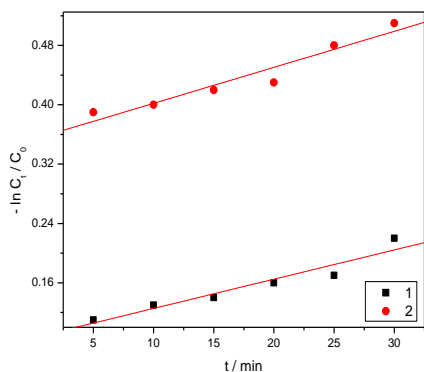


Figura 6.92. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție la două domenii de iradiere (UV₂₅₄): 1 – Z-TiO₂; 2 – Z-TiO₂-Ag.

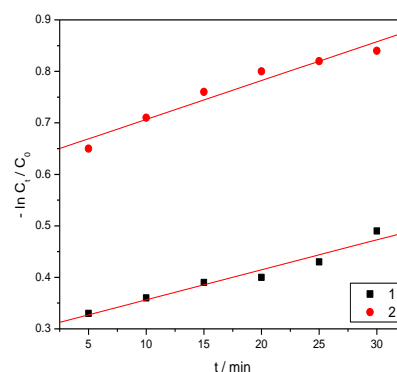


Figura 6.93. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție la două domenii de iradiere (VIS₄₃₆): 1 – Z-TiO₂; 2 – Z-TiO₂-Ag.

Tabelul 6.36. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru cinetica fotodegradării acidului humic, folosind catalizatorii: Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag; domeniul vizibil de iradiere.

Tip material	k _{ap} [min ⁻¹]		Coeficientul de corelare R ²	
	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
Z-TiO ₂	3,9*10 ⁻³	5,8*10 ⁻³	0,962	0,976
Z-TiO ₂ -Ag	4,9*10 ⁻³	7,5*10 ⁻³	0,965	0,976

Se confirmă deci că prin doparea TiO₂ cu Ag, se obține o îmbunătățire a activității catalitice, care poate fi explicată prin acțiunea dopantului (Ag⁺) ca acceptor al electronilor fotogenerați.

6.4.3. Evaluarea comparativă a constantei aparente de viteză a procesul de fotodegradare catalitică a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO₂-Fe corespunzător domeniilor de iradiere ultraviolet și vizibil

Influența domeniului de iradiere asupra activității fotocatalitice a catalizatorului Z-TiO₂-Fe a fost pusă în evidență prin efectuarea a două seturi de experimente cinetice, în condiții similare de concentrație (50 mg*L⁻¹) și pH 6,1 a soluției de acid humic. Concentrația catalizatorului a fost de 1 g*L⁻¹.

Datele experimentale și de calcul necesare interpretării cinetice sunt prezentate în tabelul 6.37.

Tabelul 6.37. Datele cinetice corespunzătoare procesului de fotodegradare a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO₂-Fe corespunzător domeniilor de iradiere în ultraviolet și vizibil.

Domeniul de iradiere	Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		C _t /C ₀ [mg*L ⁻¹]		- ln C _t /C ₀ [mg*L ⁻¹]	
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
ULTRAVIOLET 280 - 360 nm	0	50,68	50,04	1	1	0	0
	5	31,68	27,56	0,63	0,55	0,46	0,60
	10	30,24	25,96	0,60	0,52	0,51	0,65
	15	28,72	25,24	0,57	0,50	0,56	0,69
	20	27,88	25,04	0,55	0,50	0,60	0,69
	25	26,28	24,64	0,52	0,49	0,65	0,71
	30	24,84	23,56	0,49	0,47	0,71	0,76
	60	19,48	20,32	0,38	0,41	0,97	0,89
	90	17,72	16,92	0,35	0,34	1,05	1,08
	120	15,36	9,88	0,30	0,20	1,20	1,61
VIZIBIL 400 - 450 nm	0	50,68	50,04	1	1	0	0
	5	33,04	27,36	0,65	0,55	0,43	0,60
	10	32,80	27,08	0,65	0,54	0,43	0,62
	15	32,24	26,48	0,64	0,53	0,45	0,63
	20	31,56	25,92	0,62	0,52	0,48	0,65
	25	31,28	24,88	0,62	0,50	0,48	0,69
	30	31,0	23,84	0,61	0,48	0,49	0,73
	60	30,64	23,04	0,60	0,46	0,51	0,78
	90	30,36	22,12	0,60	0,44	0,51	0,82
120	29,72	20,28	0,59	0,41	0,53	0,89	

Reprezentările grafice în coordonate -ln C_t/C₀ funcție de timp au permis evaluarea constantelor aparente de viteză pentru cele două domenii de iradiere.

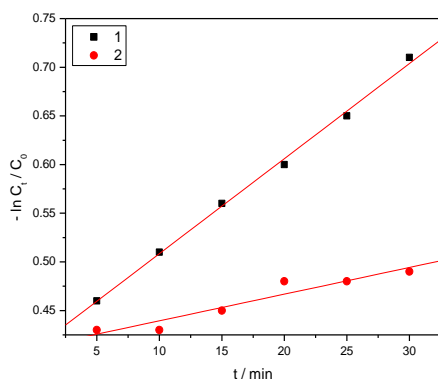


Figura 6.94. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (UV_{254}) la două domenii de iradiere: 1-Ultraviolet; 2 -Vizibil.

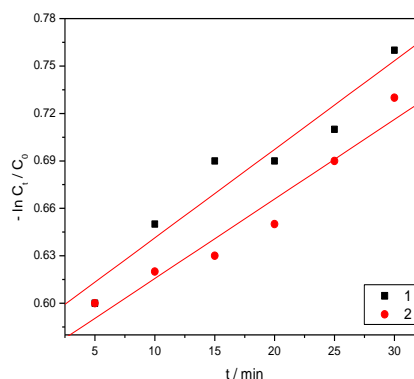


Figura 6.95. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție (VIS_{436}) la două domenii de iradiere: 1-Ultraviolet; 2 -Vizibil.

Tabelul 6.38. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru cinetica fotodegradării acidului humic, două domenii de iradiere vizibil și ultraviolet.

Domeniul de iradiere	$k_{ap} [min^{-1}]$		Coeficientul de corelare R^2	
	UV_{254}	VIS_{436}	UV_{254}	VIS_{436}
ultraviolet	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,999	0,965
vizibil	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,956	0,971

Constantele aparente de viteză determinate pentru domeniul de iradiere ultraviolet au fost mai mari decât cele corespunzătoare domeniului vizibil. Astfel, constanta aparentă de viteză determinată pe bază de UV_{254} a fost de circa patru ori mai mare în ultraviolet decât în vizibil, constanta aparentă de viteză determinată pe bază de VIS_{436} a fost de 2,2 ori mai mare în ultraviolet decât în vizibil.

6.4.4. Evaluarea comparativă a constantei aparente de viteză a procesului de fotodegradare catalitică a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO₂-N, corespunzător domeniilor de iradiere ultraviolet și vizibil

Ca și în cazul catalizatorului Z-TiO₂-Ag și Z-TiO₂-Fe, a fost testată influența domeniilor de iradiere asupra activității catalitice a catalizatorului Z-TiO₂-N, în condiții similare de concentrație și pH a soluției de acid humic.

Datele experimentale și de calcul necesare determinării constantei aparente de viteză sunt redată în tabelul 6.39.

Tabelul 6.39. Datele cinetice corespunzătoare procesului de fotodegradare a acidului humic, folosind catalizatorul Z-TiO₂-N corespunzător domeniilor de iradiere în ultraviolet și vizibil.

Domeniul de iradiere	Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		C _t /C ₀ [mg*L ⁻¹]		- ln C _t /C ₀ [mg*L ⁻¹]	
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
ULTRAVIOLET 280 – 360 nm	0	50,0	50,80	1	1	0	0
	5	34,26	27,06	0,69	0,53	0,37	0,63
	10	33,70	24,14	0,67	0,48	0,40	0,73
	15	30,66	23,20	0,61	0,46	0,49	0,78
	20	28,17	22,54	0,56	0,44	0,58	0,82
	25	26,89	20,12	0,54	0,40	0,62	0,92
	30	22,70	18,02	0,45	0,35	0,80	1,05
	60	16,12	10,20	0,32	0,20	1,14	1,61
	90	15,50	7,43	0,31	0,15	1,17	1,90
	120	13,02	2,84	0,26	0,06	1,35	2,81
VIZIBIL 400 – 450 nm	0	51,08	50,48	1	1	0	0
	5	33,68	22,20	0,66	0,44	0,42	0,82
	10	33,48	21,28	0,65	0,42	0,43	0,87
	15	32,76	20,48	0,64	0,41	0,45	0,89
	20	32,16	19,56	0,63	0,39	0,46	0,94
	25	31,28	19,28	0,61	0,38	0,49	0,97
	30	30,48	18,68	0,60	0,37	0,51	0,99
	60	27,84	18,12	0,55	0,36	0,60	1,02
	90	25,92	16,54	0,51	0,33	0,67	1,11
	120	24,80	14,04	0,49	0,28	0,71	1,27

Din pantele dreptelor obținute prin trasarea dependențelor $-\ln C_t/C_0$ funcție de timp (figurile 6.96; 6.97) s-au determinat constantele aparente de viteză (Tabelul 6.40).

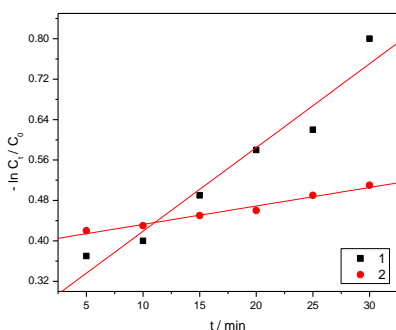


Figura 6.96. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție la două domenii de iradiere; acidul humic este evaluat cantitativ prin VIS₄₃₆: 1-Ultraviolet; 2 -Vizibil.

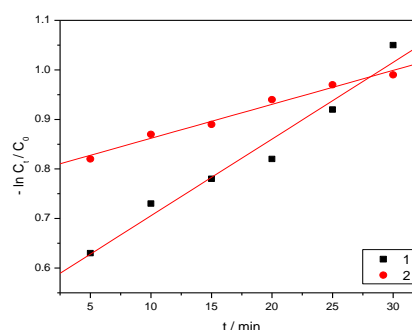


Figura 6.97. Determinarea constantei aparente a vitezei de reacție la două domenii de iradiere; acidul humic este evaluat cantitativ prin VIS₄₃₆: 1-Ultraviolet; 2 -Vizibil.

Tabelul 6.40. Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare pentru procesul de fotodegradare catalitică a acidului humic: catalizator Z-TiO₂-N; domenii de iradiere ultraviolet și vizibil.

Domeniul de iradiere	k _{ap} [min ⁻¹]		Coeficientul de corelare R ²	
	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
ultraviolet	16,6*10 ⁻³	15,5*10 ⁻³	0,974	0,983
vizibil	3,7*10 ⁻³	6,9*10 ⁻³	0,988	0,991

Se poate observa și în cazul catalizatorului Z-TiO₂-N activitate catalitică îmbunătățită în domeniul ultraviolet de iradiere. Constanta aparentă de viteză (UV₂₅₄) a fost de 2,6 ori mai mare în ultraviolet decât în vizibil, iar cea determinată pe bază de VIS₄₃₆ a fost de 3,5 ori mai mare în ultraviolet decât în vizibil.

6.4.5. Studiu comparativ al influenței domeniului de iradiere asupra activității catalitice a catalizatorilor pe bază de zeolit funcționalizat cu TiO₂ nedopat și dopat cu metale și nemetale.

Date comparative asupra constantelor aparente de viteză exprimate prin UV₂₅₄ și VIS₄₃₆ pentru catalizatorii luați în studiu, pe domeniile de iradiere ultraviolet și vizibil sunt redate în tabelul 6.41 și prezentate grafic în diagramele 6.98 și 6.99.

Tabelul 6.41. Datele comparative asupra constantelor aparente de viteză pe domenii de iradiere diferite, folosind catalizatori zeolitici funcționalizați cu TiO₂, nedopat și dopat cu Ag, Fe, N.

Tip material	Ultraviolet		Vizibil	
	k _{ap} [min ⁻¹]			
	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆
Z- TiO ₂	15,1*10 ⁻³	28,9*10 ⁻³	2,5*10 ⁻³	5,9*10 ⁻³
Z-TiO ₂ -Ag	10,8*10 ⁻³	11,6*10 ⁻³	4,9*10 ⁻³	7,5*10 ⁻³
Z-TiO ₂ -Fe	9,8*10 ⁻³	5,6*10 ⁻³	2,7*10 ⁻³	5,0*10 ⁻³
Z-TiO ₂ -N	16,6*10 ⁻³	15,5*10 ⁻³	3,7*10 ⁻³	6,9*10 ⁻³

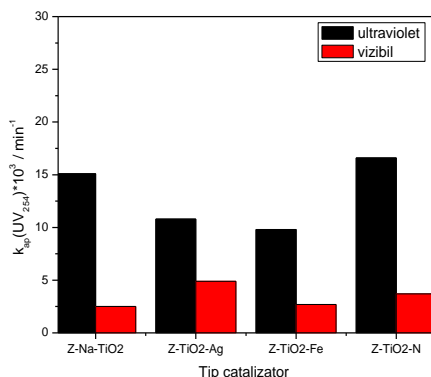


Figura 6.98. Constantele aparente de viteză ($k_{ap}(UV_{254})$) pe două domenii de iradiere ultraviolet și vizibil, pentru catalizatorii de tip Z-TiO₂ nedopat și dopat cu: Ag, Fe, N.

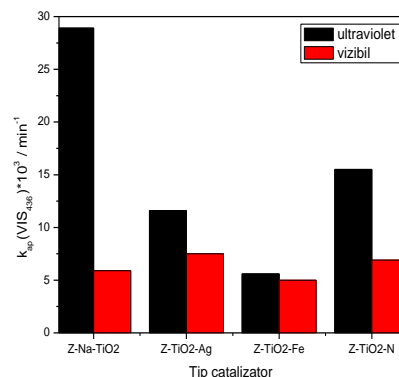


Figura 6.99. Constantele aparente de viteză ($k_{ap}(VIS_{436})$) pe două domenii de iradiere ultraviolet și vizibil, pentru catalizatorii de tip Z-TiO₂ nedopat și dopat cu: Ag, Fe, N.

O primă constatare este aceea că pentru toți catalizatorii luați în studiu, constantele aparente de viteză (exprimate prin UV_{254} , respectiv VIS_{436}) sunt mai mici în domeniul vizibil decât în ultraviolet.

Prin doparea TiO₂ cu Ag, respectiv cu N, s-a obținut o creștere a constantelor aparente de viteză, comparativ cu cele corespunzătoare catalizatorului Z-TiO₂, în domeniul vizibil. Așadar, catalizatorii Z-TiO₂-Ag și Z-TiO₂-N au prezentat activitate catalitică îmbunătățită în domeniul vizibil de iradiere, comparativ cu activitatea catalitică a catalizatorului Z-TiO₂.

Doparea cu fier nu determină îmbunătățirea activității catalitice, constantele aparente de viteză aferente fiind mai mici decât cele obținute pentru catalizatorul Z-TiO₂.

6.5. Studii asupra ciclurilor de utilizare a catalizatorilor

O problemă de mare interes pentru catalizatorii solizi utilizați în procese este aceea a numărului de cicluri de utilizare, care să permită obținerea unor eficiențe bune, fără a se pune problema reactivării catalizatorilor.

Pentru aceste studii au fost aleși catalizatorii Z-TiO₂-Ag și Z-TiO₂-N. După un ciclu de iradiere de 120 minute, catalizatorul a fost separat din soluție, uscat la temperatura de 105 °C până la masă constantă, și introdus într-un nou ciclu. Rezultatele obținute sunt redată în tabelele 6.42 și 6.43.

Tabelul 6.42. Evoluția parametrilor UV₂₅₄, VIS₄₃₆, CCO-Mn și a randamentelor corespunzătoare pentru catalizatorul Z-TiO₂-Ag. Condiții: soluție de acid humic 50 mg*L⁻¹, pH=6,1, concentrația catalizatorului 1 g*L⁻¹.

Cicluri de iradiere	Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		Oxidabilitate [mgO ₂ *L ⁻¹]	Randamentul [%]		
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn
I	0	50,52	45,84	24,18	-	-	-
	5	33,32	27,32	19,65	34,1	40,4	18,7
	10	32,80	26,24	18,71	35,1	42,8	22,6
	15	32,40	24,88	17,46	35,9	45,7	27,8
	20	32,20	23,36	16,52	36,3	49,0	31,7
	25	31,92	22,48	16,0	36,8	51,0	33,8
	30	31,40	21,72	14,96	37,8	52,6	38,1
	60	30,40	19,48	14,33	39,8	57,5	40,7
	90	27,68	17,60	13,71	45,2	61,6	43,3
	120	26,56	16,12	13,08	47,4	64,8	45,9
	II	0	50,52	46,0	24,32	-	-
5		34,28	28,12	20,50	32,1	38,9	15,7
10		33,84	26,64	19,60	33,0	42,1	19,4
15		33,48	25,20	18,80	33,7	45,2	22,7
20		32,96	24,12	18,36	34,8	47,6	24,5
25		32,64	23,08	17,56	35,4	49,8	27,8
30		32,20	22,0	17,19	36,3	52,1	29,3
60		30,96	20,52	16,37	38,7	55,4	32,7
90		30,12	19,48	15,69	40,4	57,7	35,5
120		29,04	18,96	15,05	42,5	58,8	38,1
III		0	50,68	47,84	24,44	-	-
	5	46,60	41,84	23,54	8,1	12,5	3,7
	10	46,36	40,72	23,49	8,5	14,9	3,9
	15	46,24	39,88	23,41	8,8	16,6	4,2
	20	46,0	38,80	23,34	9,2	18,9	4,5
	25	45,76	38,24	23,27	9,7	20,1	4,8
	30	45,60	37,08	23,19	10,0	22,5	5,1
	60	45,40	35,28	22,90	10,4	26,3	6,3
	90	44,92	33,56	22,61	11,4	29,8	7,5
	120	44,16	32,16	22,41	12,9	32,8	8,3

Tabelul 6.43. Evoluția parametrilor UV_{254} , VIS_{436} , CCO-Mn și a randamentelor corespunzătoare pentru catalizatorul Z-TiO₂-N. Condiții: soluție de acid humic 50 mg*L⁻¹, pH=6,1, concentrația catalizatorului 1 g*L⁻¹.

Cicluri de iradiere	Timp [min]	Concentrația [mg*L ⁻¹]		Oxidabilitate [mgO ₂ *L ⁻¹]	Randamentul [%]		
		UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn	UV ₂₅₄	VIS ₄₃₆	CCO-Mn
I	0	51,08	50,48	26,34	-	-	-
	5	33,68	22,20	22,04	34,1	56,0	16,3
	10	33,48	21,28	20,80	34,5	57,8	21,0
	15	32,76	20,48	19,24	35,9	59,4	27,0
	20	32,16	19,56	17,72	37,1	61,3	32,7
	25	31,28	19,28	16,48	38,8	61,8	37,4
	30	30,48	18,68	15,84	40,3	63,0	39,9
	60	27,84	18,12	14,92	45,5	64,1	43,4
	90	25,92	16,54	14,0	49,3	67,2	46,8
	120	24,80	14,04	13,36	51,5	72,2	49,3
II	0	50,84	47,04	26,64	-	-	-
	5	43,48	39,08	24,32	14,5	17,0	8,7
	10	43,24	38,28	24,00	14,9	18,6	9,9
	15	42,84	37,36	23,76	15,7	20,6	10,8
	20	42,28	35,72	23,47	16,9	24,1	11,9
	25	42,04	34,92	23,26	17,3	25,8	12,7
	30	41,80	34,64	22,94	17,8	26,4	13,9
	60	41,48	34,08	22,72	18,4	27,6	14,7
	90	40,84	33,60	22,40	19,7	28,6	15,9
	120	39,76	32,72	22,16	21,8	30,4	16,8
III	0	50,48	47,12	26,27	-	-	-
	5	47,20	43,20	24,98	7,2	8,3	4,9
	10	46,68	41,72	24,77	8,2	11,5	5,7
	15	46,04	40,20	24,48	9,4	14,7	6,8
	20	45,60	39,0	24,30	10,3	17,2	7,5
	25	44,96	37,40	23,98	11,6	20,6	8,7
	30	44,28	36,36	23,75	12,9	22,8	9,6
	60	43,84	35,04	23,43	13,8	25,6	10,8
	90	43,36	34,16	23,25	14,7	27,5	11,5
	120	42,96	33,52	22,93	15,5	28,9	12,7

Din datele prezentate s-a observat că în cazul catalizatorului Z-TiO₂-Ag s-au obținut rezultate satisfăcătoare după ciclul II de utilizare, în care randamentele exprimate prin UV_{254} și VIS_{436} au reprezentat cca 90 % din randamentele obținute în ciclul I, iar randamentul exprimat prin CCO-Mn a reprezentat 83 % din randamentul atins în ciclul I. După ciclul III de utilizare, eficiențele obținute au fost reduse.

Comportarea catalizatorului Z-TiO₂-N a fost mai slabă. După ciclul II de utilizare, randamentele exprimate prin UV_{254} și VIS_{436} au reprezentat doar 42 % din valorile randamentelor atinse în ciclul I de utilizare.

Studiile preliminare care au vizat durata de viață a catalizatorilor lasă câmp liber cercetărilor ce vizează modalități de reactivare, care să permită reutilizarea catalizatorilor într-un număr de cicluri cât mai mare.

6.6. Concluzii parțiale

Evaluarea activității fotocatalitice a catalizatorilor testați în procesul de oxidare a acidului humic din apă s-a realizat prin studii cinetice care au permis calcularea constantei aparente a vitezei de reacție (k_{ap}). A fost asumat modelul cinetic de pseudo-ordin I, acceptat în literatura de specialitate pentru fotocataliza aplicată acidului humic. Constantele aparente de viteză au fost raportate la parametri UV_{254} și VIS_{436} și au fost determinate în următoarele condiții:

- catalizatorul Z-TiO₂: în domeniul de iradiere ultraviolet, la diferite concentrații ale acidului humic și pentru diferite valori ale pH-ului; în domeniile de iradiere ultraviolet și vizibil

- catalizatorul Z-TiO₂-Ag: în domeniul de iradiere vizibil, la diferite concentrații ale soluției de acid humic și la diferite valori ale pH-ului; comparativ în domeniile de iradiere ultraviolet și vizibil

- domeniul ultraviolet de iradiere comparativ pe catalizatorii Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag

- domeniul vizibil de iradiere comparativ pe catalizatorii Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag

- domeniile de iradiere ultraviolet și vizibil pentru catalizatorul Z-TiO₂-Fe

- domeniile de iradiere ultraviolet și vizibil pentru catalizatorul Z-TiO₂-N

1. Din evaluarea constantelor aparente de viteză la diferite concentrații inițiale ale soluției de acid humic s-a constatat că procesul de fotocataliză este favorizat cinetic la concentrații inițiale mici, indiferent de tipul catalizatorului (Z-TiO₂, respectiv Z-TiO₂-Ag).

2. Evaluarea constantelor aparente de viteză în condiții diferite de pH a indicat că indiferent de tipul catalizatorului (Z-TiO₂, Z-TiO₂-Ag) procesul a fost favorizat cinetic la pH acid. S-a constatat de asemenea că viteza procesului de oxidare a fost influențată puternic de pH, datorită dependenței de pH a adsorbției acidului humic la nivelul suprafeței catalitice.

3. Evaluarea comparativă a constantelor aparente de viteză pentru catalizatorii Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag în domeniile de iradiere ultraviolet și vizibil a evidențiat următoarele aspecte:

- în cazul catalizatorului Z-TiO₂, constantele aparente de viteză ($k_{ap}(UV_{254})$ și $k_{ap}(VIS_{436})$) pentru domeniul ultraviolet de iradiere au fost sensibil mai mari decât cele corespunzătoare domeniului vizibil. Rezultatele obținute au confirmat că fotorăspunsul favorabil al TiO₂ în domeniul ultraviolet și necesitatea dopării cu metale sau nemetale a TiO₂ cu scopul obținerii unei activități fotocatalitice corespunzătoare în domeniul vizibil.

- ambii catalizatori studiați au prezentat activitate catalitică mai bună în ultraviolet decât în vizibil.

4. Evaluarea constantelor aparente de viteză a catalizatorilor Z-TiO₂-Fe și Z-TiO₂-N în domeniile ultraviolet și vizibil a pus în evidență activitatea catalitică superioară a celor doi catalizatori în domeniul ultraviolet.

5. În domeniul vizibil de iradiere, doparea TiO₂ cu argint (Ag) a determinat dublarea constantei aparente de viteză (UV_{254}), iar doparea cu azot (N) a determinat o creștere cu 50 % a constantei de viteză (UV_{254}). Așadar, catalizatorii Z-TiO₂-Ag și Z-

TiO₂-N au prezentat activitate catalitică sensibil îmbunătățită în domeniul vizibil de iradiere, comparativ cu activitatea catalitică a catalizatorului Z-TiO₂.

6. Doparea cu Fe nu a determinat o îmbunătățire a activității catalitice, constantele aparente de viteză fiind similare celor obținute pentru catalizatorul Z-TiO₂.

7. O problemă de mare interes pentru catalizatorii solizi utilizați în diferite procese este aceea a numărului de cicluri de utilizare, care să permită obținerea unor eficiențe bune, fără a se pune problema reactivării catalizatorilor. În acest context, catalizatorii cu cea mai bună comportare în vizibil (Z-TiO₂-Ag și Z-TiO₂-N) au fost supuși la trei cicluri de iradiere consecutive.

- Evaluarea eficiențelor procesului de oxidare a acidului humic a indicat în cazul catalizatorului Z-TiO₂-Ag s-au obținut rezultate satisfăcătoare după ciclul II de utilizare, în care randamentele exprimate prin UV₂₅₄ și VIS₄₃₆ au reprezentat cca 90 % din randamentele obținute în ciclul I, iar randamentul exprimat prin CCO-Mn a reprezentat 83 % din randamentul atins în ciclul I.

- Comportarea catalizatorului Z-TiO₂-N a fost slabă. După ciclul II de utilizare, randamentele exprimate prin UV₂₅₄ și VIS₄₃₆ au reprezentat doar 42 % din valorile randamentelor atinse în ciclul I de utilizare.

- Studiile preliminare care au vizat durata de viață a catalizatorilor au indicat că sunt necesare cercetări privind modalitățile de reactivare, care să permită reutilizarea într-un număr de cicluri cât mai mare.

7. CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

Prezența acizilor humici, parte a materiei organice naturale în apă reprezintă o problemă datorită solubilității ridicate a acestora și structurii ce constă într-o rețea de cicluri aromatice legate prin structuri alchilice lungi, conținând grupări funcționale bogate în oxigen, de tipul carbonil, carboxil, metoxil, hidroxil etc. care sunt nebiodegradabile. Acizii humici prezenți în sursele de apă utilizate în potabilizare imprimă apei gust și culoare nedorite și pot reacționa cu clorul în procesul de dezinfecție rezultând produși secundari cancerigeni de tipul trihalometanilor (THM).

Dezvoltarea unor tehnologii efective pentru un mediu înconjurător curat în scopul îndepărtării rapid și economic a compușilor organici a devenit obiectivul principal al multor organizații guvernamentale și industriale, precum și a multor domenii de cercetare.

Teza de doctorat explorează posibilitatea degradării și mineralizării acidului humic din ape prin aplicarea oxidării fotocatalitice, utilizând catalizatori pe bază de zeolit natural funcționalizat cu TiO_2 nedopat și dopat cu metale și nemetale.

Obiectivele generale pentru atingerea scopului propus al acestui studiu au fost:

- obținerea unui material hibrid care să combine calitățile dioxidului de titan ca și fotocatalizator și a zeoliților ca și adsorbant și chiar catalizatori;
- eficientizarea materialului catalitic prin doparea TiO_2 cu ioni metalici (Ag, Fe) și nemetalici (N) cu proprietăți de utilizare în domeniul vizibil;
- testarea comparativă a materialelor catalitice hibride noi obținute în laborator în procesul de oxidare fotocatalitică a acidului humic în domeniul de iradiere ultraviolet și vizibil.

1. Au fost sintetizați următorii catalizatori:

- catalizator zeolitic funcționalizat cu 1% TiO_2 (Z- TiO_2 1%)
- catalizator zeolitic funcționalizat cu 7% TiO_2 nedopat (Z- TiO_2)
- catalizator zeolitic funcționalizat cu 7% TiO_2 dopat cu Ag (Z- TiO_2 -Ag)
- catalizator zeolitic funcționalizat cu 7% TiO_2 dopat cu Fe (Z- TiO_2 -Fe)
- catalizator zeolitic funcționalizat cu 7% TiO_2 dopat cu N (Z- TiO_2 -N)

2. Materialele catalitice sintetizate au fost caracterizate morfologic și structural prin SEM/EDAX și RDX. Prin spectroscopia de reflectanță difuză s-au obținut informații asupra domeniului de absorbție a acestora.

- Prin SEM/EDAX s-a evidențiat structura lamelară a zeolitului precum și forma de cristalizare a TiO_2 și distribuția acestuia în matricea zeolitică. S-a observat că particulele de TiO_2 cristalizate sub formă sferică au fost distribuite neuniform pe suprafața zeolitului și nu în porii acestuia. Spectrele EDAX au pus în evidență prezența speciilor dopante (Ag, Fe și N).

- Prin difracția de raze X s-a pus în evidență prezența TiO_2 sub formă anatas și a clinoptilolului ca și componentă majoritară a zeolitului natural.

- Prin spectroscopia de reflectanță difuză s-au obținut informații asupra intensității și a domeniului de absorbție și implicit asupra valorii energetice a benzii interzise. Au fost puse în evidență de asemenea următoarele:

- metoda de sinteză nu a influențat semnificativ proprietățile adsorbitive a catalizatorului zeolitic funcționalizat cu TiO_2 nedopat;

- utilizarea argintului ca și dopant a condus la îmbunătățirea proprietăților de absorbție atât în domeniul UV prin intensificarea absorbției cât și prin deplasarea domeniului de absorbție spre vizibil.

- în cazul dopării cu fier și azot s-a observat o ușoară scădere a absorbției față de zeolitul funcționalizat cu TiO_2 nedopat și o ușoară deplasare spre vizibil.

3. Studiile ce au vizat aplicarea procesului de fotocataliză heterogenă pentru eliminarea acidului humic din apă, folosind catalizator **zeolitic funcționalizat cu dioxid de titan (1 %)** au urmărit:

- stabilirea dozei dozei optime de catalizator

- influența concentrației inițiale a acidului humic asupra randamentului de eliminare a acestuia

- evaluarea contribuției proceselor de adsorbție, fotocataliză și fotoliză la eliminarea acidului humic

3.1. Analiza randamentului de eliminare a acidului humic, calculat pe baza parametrilor UV_{254} și VIS_{436} , a indicat ca optimă doza de catalizator de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. La doze de catalizator mai mari randamentul de eliminare a acidului humic a fost mai mic, aspect care a fost explicat prin creșterea turbidității suspensiei și dificultății de penetrare a radiațiilor UV, respectiv descreșterii șansei de producere a radicalilor HO^\cdot .

3.2. Creșterea concentrației inițiale a acidului humic a determinat scăderea randamentului. De asemenea, eficiența îndepărtării culorii (VIS_{436}) a fost mai mare decât eficiența degradării acidului humic (UV_{254}). Acest aspect a fost explicat prin faptul că grupările cromofore din structura acidului humic sunt distruse cu ușurință mai mare comparativ cu nuclee aromatice.

3.3. Studiul contribuției proceselor de adsorbție, fotocataliză și fotoliză la procesul global de eliminare a acidului humic a fost realizat atât pe zeolitul în formă monocationică (Z – Na) cât și pe catalizatorul Z- TiO_2 1%, folosind soluții cu concentrația de 25 respectiv $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ și a avut în vedere caracterul fotoinert al zeolitului monosodic precum și capacitatea ridicată de adsorbție pe care o manifestă zeolitul pentru acidul humic.

- Rezultatele obținute la concentrații mici ale soluției de acid humic ($25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), în cazul catalizatorului (Z- TiO_2 1%), au indicat că fotocataliza nu a mărit cantitatea de acid humic eliminată comparativ cu adsorbția. Ineficiența fotocatalizei la concentrații mici de acid humic se poate datora conținutului redus de TiO_2 (1%). Modificarea suprafeței zeolitice prin funcționalizare cu TiO_2 a condus la îmbunătățirea capacității de adsorbție. La concentrație mică de acid humic, cele mai bune rezultate s-au obținut prin fotoliză.

- La concentrații mari ale soluției de acid humic ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) aportul fotocatalizei a fost mai mare decât al adsorbției și al fotolizei, cu mențiunea că nu se poate vorbi de un efect cumulativ al proceselor de adsorbție și fotoliză în procesul global de fotocataliză. Contribuția semnificativă a proceselor de adsorbție și fotoliză la eliminarea acidului humic poate fi explicată prin selectivitatea zeolitului față de acidul humic (adsorbția) și prin caracterul fotosensibil al acidului humic (fotoliza). Acest aspect a fost confirmat de rezultatele obținute prin fotocataliza aplicată pe zeolitul în formă monocationică (Z – Na) și pe zeolitul funcționalizat cu 1% TiO_2 .

Chiar dacă zeolitul monocationic este fotoinert, rezultatele aplicării procesului de fotocataliză pe Z-Na au fost comparabile cu cele obținute în cazul catalizatorului Z-TiO₂ 1%,, ceea ce denotă contribuția procesului de adsorbție și de fotoliză în procesul eliminării acidului humic.

- Întrucât rezultatele privind eficiențele de eliminare a acidului humic prin oxidare fotocatalitică folosind catalizator zeolitic funcționalizat cu 1% TiO₂ nedopat nu au fost satisfăcătoare, s-a impus continuarea studiilor pe un catalizator cu un conținut mai mare de TiO₂ (7% TiO₂).

4. Cercetările de oxidare fotocatalitică a acidului humic realizate pe catalizatorul cu 7% TiO₂ (Z-TiO₂) au vizat:

- Realizarea unor teste de potențial zeta care să permită aprecieri legate de mecanismul procesului de oxidare
- Influența concentrației inițiale a soluției asupra eficienței procesului de oxidare;
- Influența pH-ului asupra eficienței procesului de oxidare;
- Influența domeniului de iradiere asupra eficienței procesului de oxidare;

4.1. Deoarece procesul de fotocataliză heterogenă depinde în mare măsură de adsorbția compușilor organici pe suprafața catalizatorului, aceasta din urmă fiind dependentă de natura suprafeței și de caracteristicile soluției, s-a considerat oportună determinarea potențialului zeta în următoarele condiții:

- potențialul zeta al catalizatorilor, în diferite condiții de pH;
- potențialul zeta al soluției de acid humic la diferite valori ale pH-ului și în funcție de timpul de iradiere
- potențialul zeta al suspensiilor de catalizatori în soluții de acid humic, în diferite condiții de pH și de timp de iradiere.

Experimentele preliminare vizând adsorbția și fotoliza acidului humic precum și evoluția potențialului zeta în condițiile mai sus enunțate, au indicat două căi posibile prin care poate decurge procesul de oxidare:

- oxidarea acidului humic în volumul soluției (fotoliză)
- oxidare la nivelul TiO₂ de pe suprafața zeolitică, urmând:

a) calea de oxidare care implică golurile fotogenerate (h⁺) rămânând un exces de electroni care ar explica deplasarea potențialului zeta spre valori mai negative în cursul iradierii;

b) calea de oxidare care implică un consum de electroni în formarea de specii oxidative și care poate explica deplasarea potențialului zeta spre valori mai pozitive în timpul iradierii.

Cele două căi de oxidare decurg simultan, neputând fi decelate. Practic este favorizată una sau alta din căile de oxidare mai sus prezentate, funcție de pH-ul de lucru și de concentrația acidului humic.

4.2. Studiile realizate pentru trei concentrații inițiale ale soluției de acid humic (25, 50 respectiv 100 mg*L⁻¹) au indicat că randamentul de degradare a acidului humic a scăzut cu creșterea concentrației inițiale.

- La concentrații inițiale mici, randamentul de îndepărtare a încărcării organice (CCO-Mn) a fost apropiat de cel obținut pe baza parametrului care indică concentrația acidului humic în soluție (UV₂₅₄). La acest rezultat a contribuit și conținutul ridicat de TiO₂ în compoziția catalizatorului. Cu creșterea concentrației inițiale s-a remarcat scăderea eficienței de îndepărtare a încărcării organice (CCO-Mn) în raport cu randamentul de degradare exprimat pe bază de UV₂₅₄.

• Indiferent de concentrația inițială a soluției, eficiența degradării prin VIS_{436} a fost mai mare decât cea exprimată prin UV_{254} , o explicație posibilă fiind aceea că grupările cromofore se oxidează mai ușor decât nucleele aromatice.

4.3. Studiile care au vizat influența pH-ului masei de reacție asupra eficienței procesului de oxidare a acidului humic prin fotocataliză heterogenă folosind catalizatorul Z-TiO₂ au indicat că pH-ul acid favorizează procesul de oxidare.

• Efectul pH-ului a fost mai pregnant în cazul evaluării randamentului prin parametrul UV_{254} comparativ cu parametrul VIS_{436} . Acest aspect ar putea fi explicat prin faptul că grupările cromofore sunt susceptibile procesului de oxidare indiferent de condițiile de pH.

• În mediu acid (pH=3,6) randamentul de îndepărtare a încărcării organice a avut valoarea cea mai ridicată (84,1 %) reprezentând 95 % din randamentul de degradare a acidului humic.

4.4. Experimentele de oxidare fotocatalitică conduse pe două domenii de iradiere-ultraviolet și vizibil, folosind soluții de acid humic cu concentrația 50 mg*L⁻¹ (pH=6,1) și catalizatorul Z-TiO₂ (1 g*L⁻¹) au indicat eficiențe de oxidare superioare pentru domeniul ultraviolet. Acest rezultat era așteptat, **întrucât TiO₂ și catalizatorii pe bază de TiO₂ nu sunt indicați pentru aplicații în vizibil**, datorită răspunsului slab al TiO₂ în domeniul vizibil de iradiere.

5. Cercetările care au vizat oxidarea fotocatalitică a acidului humic folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu TiO₂ dopat cu metale și nemetale au vizat creșterea activității catalitice și îmbunătățirea fotorăspunsului catalizatorilor în domeniul vizibil de iradiere.

Studiile cu privire la oxidarea acidului humic din apă prin fotocataliză, folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu ioni de argint (Z-TiO₂-Ag) au urmărit:

• Influența concentrației inițiale a acidului humic asupra eficienței procesului de fotocataliză în domeniul vizibil de iradiere

• Influența pH-ului inițial al soluției asupra eficienței procesului de fotocataliză în domeniul vizibil de iradiere

• Influența domeniului de iradiere (ultraviolet-vizibil) asupra eficienței procesului de fotodegradare

• Studiu comparativ al eficienței catalizatorilor Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag domeniul ultraviolet

• Studiu comparativ al eficienței catalizatorilor Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag în domeniul vizibil de iradiere.

5.1. Evoluția concentrației acidului humic și a randamentului de degradare, exprimat prin parametri UV_{254} , VIS_{436} și CCO-Mn a indicat că și în domeniul vizibil procesul de oxidare este favorizat de concentrații mici. Randamentul calculat pe baza parametrului VIS_{436} a fost superior în toate situațiile celui exprimat prin UV_{254} , indicând faptul că grupările cromofore răspund mai ușor procesului de oxidare.

5.2. Deoarece în procesul de tratare a apelor reziduale, pH-ul este unul din parametri care influențează gradul de eliminare al poluanților, catalizatorul Z-TiO₂-Ag a fost testat în domeniul vizibil, la trei valori ale pH-ului: 3,6; 6,1 și respectiv 8,6. Evoluția curbelor cinetice a indicat ca pH optim de lucru, pH-ul 3,6. La valori ale pH-ului mai mari de 6,1 variația în timp a parametrului VIS_{436} nu este practic influențată. Eficiența procesului de fotodegradare, indiferent de parametri pe baza cărora a fost calculată, a indicat de asemenea pH-ul 3,6 ca pH optim de lucru.

5.3. Fotorăspunsul catalizatorului Z-TiO₂-Ag în domeniile ultraviolet și vizibil a fost evaluat prin teste comparative de fotodegradare realizate pe o soluție de acid humic

cu concentrația $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pH}=6,1$). Rezultatele au indicat că prin doparea TiO_2 cu Ag, catalizatorul Z- TiO_2 -Ag prezintă fotorăspuns în domeniul vizibil. Totuși, randamentele de oxidare (exprimate pe bază de UV_{254} , VIS_{436} și CCO-Mn) obținute în domeniul ultraviolet de iradiere au fost net superioare domeniului vizibil.

5.4. Fotorăspunsul catalizatorului Z- TiO_2 -Ag în domeniul vizibil a fost evaluat comparativ cu al catalizatorului Z- TiO_2 . Rezultatele obținute au indicat o creștere a eficienței de oxidare de 1,5 ori (calculată pe bază de UV_{254}), de 1,6 ori (calculată pe bază de CCO-Mn) și respectiv de 1,4 ori (calculată pe bază de VIS_{436}). Îmbunătățirea eficienței de oxidare în domeniul vizibil în prezența catalizatorului Z- TiO_2 -Ag poate fi atribuită creșterii vitezei de transfer a electronilor fotogenerați de la TiO_2 la ionii Ag^+ (argint), obținându-se separarea efectivă a electronilor de goluri și suprimându-se posibilitatea recombinației perechilor electron-gol.

6. Studiile asupra procesului de fotodegradare catalitică a acidului humic folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu TiO_2 dopat cu Fe au vizat influența domeniului de iradiere asupra eficienței procesului. Datele obținute au arătat că prin doparea TiO_2 cu Fe, catalizatorul Z- TiO_2 -Fe manifestă activitate catalitică în domeniul vizibil, cu mențiunea că aceasta a fost mai redusă decât în domeniul ultraviolet.

7. Studiile asupra procesului de oxidare a acidului humic prin fotocataliză heterogenă folosind catalizatorul zeolitic funcționalizat cu TiO_2 dopat cu nemetale (N) au vizat de asemenea influența domeniului de iradiere asupra eficienței procesului. Rezultatele obținute au indicat că eficiențele de degradare obținute în domeniul ultraviolet de iradiere au fost superioare celor corespunzătoare domeniului vizibil.

8. Studiul eficienței catalizatorilor zeolitici funcționalizați cu TiO_2 dopat cu metale (Ag, Fe) și nemetale (N) comparativ cu al catalizatorului Z- TiO_2 , pe domeniile de iradiere ultraviolet și vizibil a evidențiat următoarele aspecte:

- Indiferent de domeniile de iradiere, doparea TiO_2 cu Ag, Fe și N a determinat creșterea randamentului de oxidare a acidului humic exprimat prin UV_{254} , cu mențiunea că cea mai bună comportare a avut-o catalizatorul zeolitic funcționalizat cu TiO_2 dopat cu azot.

- Prin doparea TiO_2 cu Ag, Fe respectiv N, randamentul de oxidare a acidului humic exprimat prin parametrul VIS_{436} a crescut comparativ cu randamentul obținut la folosirea catalizatorului Z- TiO_2 , atât în domeniul ultraviolet cât și în vizibil. Din punctul de vedere al randamentului exprimat prin VIS_{436} , comportarea cea mai bună au avut-o catalizatorii Z- TiO_2 -Ag și Z- TiO_2 -N.

- În domeniul vizibil de iradiere, prin doparea TiO_2 cu Ag, Fe și N s-a înregistrat o îmbunătățire a randamentului de îndepărtare a încărcării organice.

- Comparativ cu fotorăspunsul catalizatorului Z- TiO_2 în vizibil, catalizatorii Z- TiO_2 -Ag, Z- TiO_2 -Fe și Z- TiO_2 -N au prezentat eficiențe sensibil îmbunătățite. Astfel, randamentul de oxidare calculat față de UV_{254} a fost de 1,5 ori mai mare în cazul catalizatorului Z- TiO_2 -Ag, de 1,3 ori mai mare în cazul catalizatorului Z- TiO_2 -Fe și de 1,6 ori mai mare în cazul catalizatorului Z- TiO_2 -N. Cele mai bune rezultate s-au obținut la utilizarea catalizatorilor zeolitici funcționalizați cu TiO_2 dopat cu Ag și N.

9. Evaluarea activității fotocatalitice a catalizatorilor testați în procesul de oxidare a acidului humic din apă s-a realizat prin studii cinetice care au permis calcularea constantei aparente a vitezei de reacție (k_{ap}). A fost asumat modelul cinetic de pseudo-ordin I, acceptat în literatura de specialitate pentru fotocataliza aplicată

acidului humic. Constantele aparente de viteză au fost raportate la parametri UV_{254} și VIS_{436} și au fost determinate în următoarele condiții:

- catalizatorul Z-TiO₂: în domeniul de iradiere ultraviolet, la diferite concentrații ale acidului humic și pentru diferite valori ale pH-ului; în domeniile de iradiere ultraviolet și vizibil

- catalizatorul Z-TiO₂-Ag: în domeniul de iradiere vizibil, la diferite concentrații ale soluției de acid humic și la diferite valori ale pH-ului; comparativ în domeniile de iradiere ultraviolet și vizibil

- domeniul ultraviolet de iradiere comparativ pe catalizatorii Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag

- domeniul vizibil de iradiere comparativ pe catalizatorii Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag

- domeniile de iradiere ultraviolet și vizibil pentru catalizatorul Z-TiO₂-Fe

- domeniile de iradiere ultraviolet și vizibil pentru catalizatorul Z-TiO₂-N

9.1. Din evaluarea constantelor aparente de viteză la diferite concentrații inițiale ale soluției de acid humic s-a constatat că procesul de fotocataliză este favorizat cinetic la concentrații inițiale mici, indiferent de tipul catalizatorului (Z-TiO₂, respectiv Z-TiO₂-Ag).

9.2. Evaluarea constantelor aparente de viteză în condiții diferite de pH a indicat că indiferent de tipul catalizatorului (Z-TiO₂, Z-TiO₂-Ag) procesul a fost favorizat cinetic la pH acid. S-a constatat de asemenea că viteza procesului de oxidare a depins semnificativ de pH-ul de lucru, datorită dependenței de pH a adsorbției acidului humic la nivelul suprafeței catalitice.

9.3. Evaluarea comparativă a constantelor aparente de viteză pentru catalizatorii Z-TiO₂ și Z-TiO₂-Ag în domeniile de iradiere ultraviolet și vizibil a evidențiat următoarele aspecte:

- în cazul catalizatorului Z-TiO₂, constantele aparente de viteză ($k_{ap}(UV_{254})$ și $k_{ap}(VIS_{436})$) pentru domeniul ultraviolet de iradiere au fost sensibil mai mari decât cele corespunzătoare domeniului vizibil. Rezultatele obținute au confirmat fotorăspunsul favorabil al TiO₂ în domeniul ultraviolet și necesitatea dopării cu metale sau nemetale a TiO₂ cu scopul obținerii unei activități fotocatalitice corespunzătoare în domeniul vizibil.

- ambii catalizatori studiați au prezentat activitate catalitică mai bună în ultraviolet decât în vizibil.

9.4. Evaluarea constantelor aparente de viteză a catalizatorilor Z-TiO₂-Fe și Z-TiO₂-N în domeniile ultraviolet și vizibil a pus în evidență activitatea catalitică superioară a celor doi catalizatori în domeniul ultraviolet.

9.5. În domeniul vizibil de iradiere, doparea Ti-O₂ cu **Ag** a determinat **dublarea constantelor aparente de viteză** (UV_{254}), iar doparea cu **N** a determinat **o creștere cu 50% a constantelor aparente de viteză** (UV_{254}). Așadar, catalizatorii Z-TiO₂-Ag și Z-TiO₂-N au prezentat activitate catalitică sensibil îmbunătățită în domeniul vizibil de iradiere, comparativ cu activitatea catalitică a catalizatorului Z-TiO₂.

9.6. Doparea cu **Fe nu a determinat o îmbunătățire a activității catalitice**, constantele aparente de viteză fiind similare celor obținute pentru catalizatorul Z-TiO₂.

10. O problemă de mare interes pentru catalizatorii solizi utilizați în diferite procese este aceea a numărului de cicluri de utilizare, care să permită obținerea unor eficiențe bune, fără a se pune problema reactivării catalizatorilor. În acest context, catalizatorii cu cea mai bună comportare în vizibil (Z-TiO₂-Ag și Z-TiO₂-N) au fost supuși la trei cicluri de iradiere consecutive.

- Evaluarea eficiențelor procesului de oxidare a acidului humic a indicat în cazul catalizatorului Z-TiO₂-Ag s-au obținut rezultate satisfăcătoare după ciclul II de utilizare, în care randamentele exprimate prin UV₂₅₄ și VIS₄₃₆ au reprezentat cca 90 % din randamentele obținute în ciclul I, iar randamentul exprimat prin CCO-Mn a reprezentat 83 % din randamentul atins în ciclul I.

- Comportarea catalizatorului Z-TiO₂-N a fost slabă. După ciclul II de utilizare, randamentele exprimate prin UV₂₅₄ și VIS₄₃₆ au reprezentat doar 42 % din valorile randamentelor atinse în ciclul I de utilizare.

Studiile preliminare care au vizat durata de viață a catalizatorilor au indicat că se impun cercetări privind modalitățile de reactivare, care să permită reutilizarea într-un număr de cicluri cât mai mare.

BIBLOGRAFIE

1. A. Carabeț, *Procese poluante în apele de suprafață și subterane*, Ed. Mirton, Timișoara, 2001.
2. R. Popa, *Modelarea calității apei unui râu*, Ed. H.G.A., București 1999.
3. A. Varduca, *Monitoringul integrat al calității apelor*, Ed. H.G.A., București 1999.
4. D. Champan, *Water Quality Assessments*, 2th Edition, E&FN Spon, London, 1996.
5. S. Postel, *Gospodărirea resurselor de apă dulce*, Ed. Tehnică București, 1988.
6. G. Eghneim, *Monitorizarea, o cale de prognozare a emisiilor, în JAWA SUA*, vol.46, p. 26, 1996.
7. AWA, *Water Quality and Treatment*, 4th ed., Denver, CO: American Water Works Association, McGraw-Hill, Inc., 1990.
8. M. Hofstra, G. Verstappen, *European Water Pollution Control*, 3, p. 1, 1993.
9. L. Samlzdodz, *European Water Pollution Control*, vol. 3, p. 2, 1993.
10. C. Villeneuve, *European Water Pollution Control*, vol. 3, p. 2, 1993.
11. H. Rădulescu, *Poluare și tehnici de depoluare a mediului*. Ed. EUROBIT Timișoara, 2003.
12. V. Rojanschi, F. Bran, G. Diaconu, *Protecția și Ingineria Mediului*, Ed. Economică, București, 2002.
13. V.D. Negrea, V. Sandu, *Combaterea poluării mediului în transporturile rutiere*, Ed. Tehnică, București, 2000.
14. Degremont, *Water Treatment Handbook*, vol.II, Paris, 1980.
15. G.C. Ionescu, *Instalații de alimentare cu apă*, Ed. Matrix Rom, București, 2004.
16. N. Strâmbeanu, V. Rus, I. Ursoiu, *Schimb ionic, principii teoretice și aplicații în alimentările cu apă*, Vol. I, Ed. Eurostampa, 1999.
17. V. Rojanschi, F. Bran, G. Diaconu, *Protecția mediului*, Ed. Economică, București, 1997.
18. R. Popa, *Modelarea calității apei unui râu*, Ed. H.G.A., București, 1999.
19. A. Carabeț, *Procese poluante în apele de suprafață și subterane*, Ed. Mirton, Timișoara, 2001.
20. W.H. Glase, F. Beltran, T. Tuhkanen, J.W. Kang, *Water Pollut. Res. J.Can.* 27(1), p. 449, 1992.
21. L. J. Gao, Y. F. Cheng, *Environ.Pollut. Control.* 14(5), p. 10, 1992.
22. E. Mitrănescu, C. Savu, N. Poparlan, C. Lupescu, *Din riscurile poluării mediului și alimentelor*, Ed. M.A.S.T., București, 1998.
23. A. Amirtharajah, C.R. O'Melia, *Water quality and treatment: A Handbook of Community Water Supplies*, F.W.Pontius, Ed. Mc Grow Hill, N.Y., p.269, 1990.
24. J.Q. Jiang, N.J.D. Graham, *Water Science and Technology*, 37(2), p.121, 1998.
25. O. Melia, J. Walter, Ed. Johnwiley and Sons, N.Y., p. 61, 1972.
26. *Revista Agenției de Apă, Adour Garonne*, nr. 45, p. 29, 1990.

27. C. Ruangchainikom, C.H. Liao, J. Anotai, M.T. Lee, *Water Science and Technology: Water Supply*, vol.5, no.5, p.41, IWA, 2005.
28. H. Jacqmin, D. Commenges, *Am. Jour. Of Epidemiology*, vol. 139, nr.1, p. 48, 1996.
29. G. Çapar, Ü. Yetis, *Water Research*, p. 1379, 2002.
30. C. Koreimann, *Monitorizarea apelor subterane în Europa*, EEA Copenhaga, 1996.
31. C. Lévêque, *Ecologie générale*, Tempus DESS, UTCB, 1996.
32. S. Mănescu, M. Cucu, M. Diaconescu, *Chimia sanitară a mediului*, Ed. Medicală, București, 1994.
33. C.S. Uyguner, M. Bekbolet, H. Selcuk, *Separation Science and Technology*, no. 42, p. 1405, 2007.
34. J.G. Jacangelo, J. DeMarco, D.M. Owen, S.J. Randtke, *Selected Processes for Removing NOM: An overview*. *J.AWWA.*, 87 (1), p. 64, 1995.
35. G. Davies, E.A. Ghabbour, S.A. Jansen, J. Varnum, in: P.N. Prasad, J.E. Mark, T.J. Fai (Eds.), *Advanced New Materials and Emerging New Technologies*, Plenum, New York, p. 677, 1995.
36. F.J. Stevenson, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley and Sons, New York
37. S.E. Manahan, *Environmental Chemistry*, Lewis, New York, NY, USA, 1994
38. E.J. Bouwer, P.B. Crowe, *J. Am. Water Works Assoc.* 80, p. 82, 1988.
39. A.E. Broo, B. Berghult, T. Hedberg, *Water Sci. Technol.* 40, p. 17, 1999.
40. L. Pinhedo, R. Pelegrini, R. Bertazzoli, *Applied Catalysis B: Environmental* no. 57, p 75, 2005
41. A. C. Murray, E.H. Goslan, S.A. Parsons, *TiO₂/UV: Single Stage drinking water treatment for NOM removal*.
42. G.S. Wang, C.H. Liao, F.J. Wu, *Chemosphere*, vol.42, no. 4, p. 379, 2001.
43. P.C. Singer, *Water Sci. Technol.*, no. 40, p. 25, 1999.
44. X.Z. Li, C.M. Fan, Y.P. Sun, *Chemosphere*, no. 48, p. 453, 2002.
45. C.J. Volk, M.W. LeChevallier, *J. Am. Water Works Assoc.* 94 (6), p. 112, 2002.
46. P.M. Huck, *Water Sci. Technol.* 40 (9), p. 149, 1999.
47. P.C. Singer, *Water Sci. Technol.* 40 (9), p. 25, 1999.
48. T.H.Y. Tebbut, *Water Quality Control*, 5th edition, Ed. Butterworth-Heinemann, 1998.
49. H. Koren, *Handbook of Environmental Health and Safety: Principles and Practices*, Lewis Publishers, Chelsea, MI 1991.
50. M. Macoveanu, C. Teodosiu, Gh. Duca, *Epurarea avansată a apelor uzate conținând compuși organici nebiodegradabili*, Ed. Gh. Asachi, Iași, 1997.
51. F.R. Spellman, *The Science of Water – Concepts and Applications*, technomic Publishing Co., Lancaster, 1998.
52. K. Kovács, Z. Kárpati, C. Sajgó, E. Tombácz, *The 13th Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Hungary, 2006.
53. A. M. Pereira, *Medical College of Ohio, Health Risk of the Trihalomethanes Found in Drinking Water carcinogenic Activity and Interactions*, 1997.
54. PA. Kostle, GM. Breuer, *University Hygienic Laboratory, The University of Iowa*, 1997.
55. A. D. Eaton, L. S. Clesceri, E. W. Rice, A. E. Greenberg (Eds.), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th Edition, American Public Health Association, Washington, DC, 2005.

56. J.Mallevialle, I.H. Suffet, U.S. Chan – Influence and Removal of Organic in Drinking Water, Lewis Publishers, 1992.
57. J. Brereton, Trihalomethane formation potential within the water distribution, in progress DSM, the Department of Civil Engineering University of British Columbia, Environmental Engineering Laboratory, 1998.
58. C. Zărnescu, TTHM – Comparație între concentrațiile evidențiate în apa potabilă rezultată din surse diverse de apă brută, Simpozionul Mediul și Industria, vol.1, p.241, 1999.
59. Council Directive 98/83/EC -Concerning the quality of water intended for human consumption, 1998.
60. H. Jacqmin, D. Commenges, Am. Jour. Of Epidemiology, vol. 139, nr. 1, p. 48, 1996.
61. T. Kjellstro, L. Rosenstock, The role of environmental health and occupational hazards in the adult health transition. World health statistical quarterly. 43 (3): 195, 1990, World health Statistics Quarterly, vol. 51, No. 1, 1998.
62. H. Radulescu, D. Micu, G. Burtica, Centr.Eur. J. Occup. Environ.Med.:11(2), p. 87, 2005.
63. **D. Sonea**, D. Micu, J. Lemic, C. Ratiu, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, 2009, ISSN: 1874-6519, 399, ISI.
64. T.L. Miller, Water resource impact, 4 (4), 2002.
65. G. Burtică, A. Negrea, D. Micu, C. Orha, Poluanții și mediul înconjurător, Ed. Politehnica, Timișoara 2005.
66. M. Negulescu, L. Vaicum, C. Pătru, S. Ianculescu, G. Bonciu, O. Pătru, Protecția mediului înconjurător, Ed. Tehnică, București, 1995.
67. T. H. Y. Tebbutt "Water Quality Control", 5th edition, Ed. Butterworth-Heinemann, 1998.
68. D.G. Stevenson, Water research, 31, p. 310, 1997.
69. C. Teodosiu, Tehologia apei potabile și industriale, Ed. MATRIX ROM, București, 2001.
70. D.G. Stevenson, Water tratment unit processes, Imperial College Press, London, 1997.
71. F.R. Spellman, J. Drinan, The drinking water handbook, Technomic Publishing Co., Lancaster, 2000.
72. W. H. Glaze, F.Beltran, T.Tuhkanen, J. W. Kang, Water Pollut. Res. J. Can. 27 (1), p. 23, 1992
73. W. H. Glaze, Chem. Oxid. 2, p. 44, 1994.
74. G. R. Peyton, în: M. Ram, R. F. Christisn, K. P. Canto (Eds.), Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies, Lewis Pu., 1990.
75. W. H. Glaze, J. W. Kang, D.H. Chapin, Ozone: Sci. Eng., 9, p. 335, 1987
76. W. R. Haag, C. C. D. Yao, Environ.Sci.Technol. 26, p. 1005, 1992.
77. A. M. Braun, L. Jacob, E. Oliveros, C.A.O. do Nascimento în: D. Volman, G. S. Hammond, D. C. Neckers (Eds), Advances in Photochemistry, vol.18, Wiley, New York, 1993.
78. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, J. Phys. Chem. 17, p. 513, 1988.
79. R. Munter, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. 50 (2), p. 59, 2001.
80. F. E. Hancock, Cat. Today 53, p. 3, 1999.
81. D.G. Crosby, Environmental Toxicology and Chemistry, Oxford University Press: New York 1998.

82. O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Photochemical Processes for Water Treatment Chemical Reviews* 93, p. 671, 1993.
83. S. H. Bossmann, E. Oliveros, S. Gob, S. Siegwart, E. Dahlen, L. Payawan, M. Straub, M. Worner, A. Braun, *J. Phys.Chem.* 102, p. 5542, 1998.
84. H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc.* 65, p. 899, 1894.
85. J. J. Pignatello, *Environ.Sci.Technol.* 26, p. 944, 1992.
86. C. Pulgarin, *J. Kiwi, Chimia* 50, p. 50, 1996.
87. C. G. Hatchard, C. H. Parker, *Proc. R. Soc. London*, A235, p. 518, 1956.
88. J. Hoigne, *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 5, part C, *Qualitz and Treatment of Drinking Water, Part II*, Springer, Berlin Heidelberg, 1998.
89. R. Andreatto, V. Caprio, A. Insola, M. G. D'Amore, *Environ.Technol.* 16, p.885, 1995.
90. O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chem.Rev.* 93, p. 671, 1993.
91. S. E. Manahan, *Environmental Chemistry*, Boca Raton: Lewis Publishers, USA, p. 223, 1994.
92. P.V. Kamat, *Chem. Rev.* 93, p. 267, 1993.
93. A. Heller, *Acc. Chem. Res.* 28, p. 503, 1995.
94. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* no.95, p. 69, 1995.
95. A. Mills, S. LeHunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108, p. 1, 1997.
96. D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1993.
97. A. Fujishima, *Innovative Hydrogen Production from Water (UNESCO)*, 2000.
98. A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Internat. J. Hydrogen Energy* no. 32, p. 2664, 2007.
99. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *Japan. J. Appl. Phys.* 44, p. 8269, 2005.
100. A. Fujishima, X. Zhang, *C. R. Chimie* 9, 2006.
101. R. Cai, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, p. 427 - 430, 1992.
102. R. Cai, K. Hashimoto, K. Itoh, Y. Kubota, A. Fujishima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64, p. 1268 - 1273, 1991.
103. M. Anpo, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 130, 157 - 166, 2000.
104. R. Hengerer, B. Bolliger, M. Erbudak, M. Grätzel, *Surf. Sci.* 460, p. 162 - 169, 2000.
105. R. H. Michael, T. M. Scot, C. Wonyong, W. B. Detlef, *Environmental application of semiconductor photocatalysis. Chemical Reviews*, 95, p. 69 - 96, 1995.
106. W. Hongbin, X. Dimir, *Photo-oxidation of humic acid in aqueous solution catalysed by a TiO₂ film. Scientiae Circumstantiae*, 18, p. 161 - 166, 1998.
107. M. A. Fox, M. Dulaz, *Chem. Rev.*, 93, p. 341, 1993.
108. Y. Zhu, L. Zhang, W. Yao, L. Cao, *Appl. Surf. Sci.*, 158, p. 32, 2000.
109. M. Anpo, M. Takeuchi, K. Ikeue, S. Dohshi, *Curr Opin Solid State Mater Sci.*, 6, p. 381, 2002.
110. M. Liu, X Guo, X. Wang, C. Liang, C. Li, *Catal. Today*, 93 - 95, p. 659, 2004.
111. X. Fu, L. A. Clark, Q. Yang, M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* 30, p. 647, 1996.
112. Y. M. Xu, W. Zheng, W. P. Liu, *J. Photochem. Photobiol. A* 122, p. 57, 1999.
113. R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, *J. Solid State Chem.* 92, p. 178, 1991.
114. R.W. Matthews, in: D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Amsterdam, p. 121, 1993.

115. A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.* 22, p. 417, 1993.
116. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* 1, p. 1, 2000.
117. T.N. Obee, R.T. Brown, *Environ. Sci. Technol.* 29, p. 1223, 1995.
118. D.A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochim. Acta* 45, p. 2363, 2000.
119. A.L. Linsebigler, G. Lu, J.J.T. Yates, *Chem. Rev.* 95, p. 735, 1995.
120. H. Matsubara, M. Takada, S. Koyama, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, p. 767, 1995.
121. N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, p. 841, 1995.
122. H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104, p. 3481, 2000.
123. M.R. Ranade, A. Navrotsky, H.Z. Zhang, J.F. Banfield, S.H. Elder, A. Zaban, P.H. Borse, S.K. Kulkarni, G.S. Doran, H.J. Whitfield, *Proc. Nat. Acad. Sciences* 99, p. 6476, 2002.
124. V. Shklover, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, C. Barbe, A. Kay, T. Haibach, W. Steurer, R. Hermann, H.U. Nissen, M. Grätzel, *Chem. Mater.* 9, p. 430, 1997.
125. S.D. Burnside, V. Shklover, C. Barbe, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, M. Grätzel, *Chem. Mater.* 10, p. 2419, 1998.
126. M.D. Earle, *Phys. Rev.* 61, p. 56, 1992.
127. R. Hengerer, B. Bolliger, M. Erbudak, M. Grätzel, *Surf. Sci.* 460, p. 162, 2000.
128. Y. Liang, S. Gan, S.A. Chambers, E.I. Altman, *Phys. Rev. B* 63, p. 235, 2001.
129. N. Ruzycski, G.S. Herman, L.A. Boatner, U. Diebold, *Surf. Sci.* 529, p. L239, 2003.
130. M. Hoffman, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, *Chemical Review*, vol. 95, p. 69, 1995.
131. J.R. Peller, R.L. Whitman, S. Griffith, P. Harris, C. Peller, J. Scalzitti, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 186, p. 212, 2007.
132. C. McCullagh, J.M.C. Robertson, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson, *Res. Chem. Intermed.* 33, p. 359, 2007.
133. Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 106, p. 51, 1997.
134. K.P. Kühn, I.F. Chaberny, K. Massholder, M. Stickler, V.W. Benz, H.-G. Sonntag, L. Erdinger, *Chemosphere* 53, p. 71, 2003.
135. K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Environ. Sci. Technol.* 32, p. 726, 1998.
136. K. Sunada, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 156, p. 227, 2003.
137. A. Sobczński, A. Dobosz, *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 10, Nr.4, p. 195, 2001.
138. T. Inoue, C. Weber, A. Fujishima, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53, p.234, 1980.
139. D. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), Elsevier, New York, 1993.
140. Z. Yhang, J. C.Crittenden, K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.* 25, p. 1067, 1995.
141. K. Pirkanniemi, M. Sillanpaa, *Chemosphere* 48, p. 1047, 2002.
142. D. Chen, A. K. Ray, *Chemical Engineering Science*, 56, p. 1561, 2001
143. D. Bahnemann, *Solar Energy* 77, p. 445, 2004.
144. J. Blanco – Galvez, P. Fernandez – Ibanez, S. Malato – Rodriguez, *J. Solar Energy Eng.* 129, p. 4, 2007.
145. J.M. Herrmann, *Top. Catalysis* 34, p. 49, 2005.

146. D. M. Blake, In: National Renewable Energy Laboratory, p. 1, 2001.
147. D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, A. A. A. M. Beenackers, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, p. 102, 2001.
148. D. Chen, A. K. Ray, *Chemical Engineering Science*, no. 56, p. 1561, 2001.
149. G. Joanna, H. Maciej, W. M. Antoni, Photocatalytic decomposition of oil in water. *Water Research*, no. 34, p. 1638, 2000.
150. R. A. Al-Rasheed, The 4th SWCC Acquired Experience Symposium Held in Jeddah, 2005.
151. P. MacCarthy, *Soil Science* 166, p. 738, 2001.
152. Y. H. Hsien, C. F. Chang, Y. H. Chen, S. Cheng, *Applied Catalysis B – Environmental*, no. 31, p. 241, 2001.
153. M. Bekbolet, G. Ozkosemen, *Water Science and Technology*, 33, p. 189, 1996
154. B. R. Eggins, F. L. Palmer, J. A. Byrne, *Water Research*, no. 31, p. 1223, 1997.
155. R. Al-Rasheed, D. J. Cardin, *Aldrich. Chemosphere*, no. 51, p. 925, 2003.
156. R. Al-Rasheed, D. J. Cardin, *Applied Catalysis a-General*, no. 246, p. 39, 2003.
157. R. L. Ziolli, W. F. Jardim, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, no. 147, p. 205, 2002.
158. S. Liu, M. Lim, R. Fabris, C. Chow, K. Chiang, M. Drikas, R. Amal, *Chemosphere*, 2008.
159. F. L. Palmer, B. R. Eggins, H. M. Coleman, *J. Photoch. Photobio. A* 148, p.137, 2002.
160. M. Bekbolet, A. S. Suphandag, C. S. Uyguner, *J. Photoch. Photobio. A* 148, p. 121, 2002.
161. X. Li, C. Fan, Y. Sun, *Chemosphere*, 48, p. 453, 2002.
162. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95, p. 69, 1995.
163. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. J. Solid State Chem.*, no. 32, p. 33, 2004.
164. Z. Zhang, C. C. Wang, R. Zakaria, J. Y. Ying, *J. Phys. Chem. B*. 102, p. 10871, 1998.
165. J. C. Yu, J. G. Yu, J. C. Zhao, *Appl. Catal. B.: Environ.* 36, p. 31, 2002.
166. H. Yamashita, S. Kawasaki, Y. Ichihashi, M. Harada, M. Takeuchi, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* 102, p. 5870, 1998.
167. M. M. Mohamed, M. T. Salama, T. Yanaguchi, *Colloid Surfaces A* 207, p. 25, 2002.
168. A. A. Ismail, I. A. Ibrahim, M. S. Ahmed, R. M. Mohamed, H. El – Shall, *J. Photochem. Photobio.: A chem.* 163, p. 445, 2004.
169. A. Arques, A. M. Amat, L. S. Juanes, R. F. Vercher, M. L. Marin, M. A. Miranda, *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 271, p. 221, 2007.
170. A. Bhattacharyya, S. Kawi, M. B. Ray, *Catal. Today*, 98, p. 431, 2004.
171. X. X. Wang, W. H Lian, X. Z. Fu, J. M. Basset, F. Lefebvre, *J. Catal.*, 238, p.13, 2006.
172. V. Durgakumari, M. Subrahmanyam, K. V. Subba Rao, A. Ratnamala, M. Noorjahan, K. Tanaka, *Appl. Catal. A Gen.*, 234, p. 155, 2002.
173. F. Li, Y. Jiang, L. Yu, Z. Yang, T. Hou, S. Sun, *Appl. Surf. Sci.*, 252, p. 141, 2005.
174. R. M. Mohamed, A. A. Ismail, I. Othman, I. A. Ibrahim, *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 238, p.151, 2005.

175. J. Wang, S. Uma, H. J. Klabunde, *Appl. Catal. B: Environ.*, 48, p. 151, 2004.
176. L. C. Chen, F. R. Tsai, C. M. Huang, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 170, p.7, 2005.
177. **D. Sonea**, F. Manea, R. Pode, C. Lazau, C. Ratiu, I. Grozescu, G. Burtica, *The 16th International Symposium On Analytical And Environmental Problems*, p. 156, Szeged, Hungary, 2009, ISBN: 978-963-482-975-1.
178. S. Senthilkumaar, K. Porkodi, R. Gomathi, A. Geetha Maheswari, N. Manonmani, *Dyes and Pigments*, 69, p. 22, 2006.
179. M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, *Dyes and Pigments*, no. 77, p. 327, 2008.
180. D. Bojin, D. Bunea, F. Miculescu, M. Miculescu, *Microscopie electronică de baleaj și aplicații*, Ed. Agir, București, 2005.
181. L. Savici, *Aparate de analiză fizico-chimică*, Editura Tehnică, București, 1980.
182. D. N. Todor, *Analiza termică a mineralelor*, Editura Tehnică București, 1972.
183. A. Butucelea, *Tehnici noi în spectroscopie*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1984.
184. E. Cordoș, C. Manoliu, *Spectrometria de absorbție și fluorescență atomică*, Editura Academiei, București, 1984.
185. C. Gheorghies, *Controlul structurii fine a metalelor cu radiații X*. Editura Tehnică, București, 1990.
186. Ștefănescu, *Metode Fizico-Chimice aplicate în chimia analitică*, Editura Politehnica, Timisoara, 1998.
187. *** A. Settle Frank, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, 1997.
188. Legea 311/2004 pentru modificarea și completarea Legii nr.458/2002 privind calitatea apei potabile.
189. C. S. Uyguner, S. A. Suphandag, A. Kerc, M. Bekbolet, *The 9th International Conference on Environmental Science and Technology Rhodes Island, Greece*, p. 1526, 2005.
190. J. S. Gaffney, N. A. Marley, S. B. Clark, *Amer. Chemical. Soc.*, Washington, p. 2, 1996.
191. M. Fukushima, K. Tatsumi, K. Morimoto, *Environmental Toxicology and Chemistry*, no. 19, p. 1711, 2000.
192. A. J. Motheo, L. Pinhedo, *Science of the total environment*, no. 256, p. 67, 2000.
193. B. Ohtani, *Chem. Lett.*, no. 37, p. 217, 2008.
194. M. Mhalakshmi, S. Vishnu Priya, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Jornal of Hazardous Materials* 161, p. 336, 2009.
195. M. V. P. Sharma, K. Lalitha, V. Durgakumari, M. Subrahmanyam, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, p. 332, 2008.
196. D. Micu, G. Burtica, J. Lemic, F. Manea, C. Podaru, **D. Sonea**, *Environmental Science and Technology*, American Science Press, Houston, Texas, USA, vol. 1, p. 113, 2007, ISBN: 978 - 0976885382, ISI.
197. C. Podaru, C. Danielescu, **D. Sonea**, A. Pacala, I. Vlaicu, C. Cosma, G. Burtica, F. Manea, C. Orha, *WIT Transactions on Ecology and Environment*, vol. 111, WIT Press, p. 149, 2008, ISBN: 978-1-84564-115-3, ISSN: 1743-3541 (print), ISI.
198. C. Podaru, D. Micu, J. Lemic, G. Burtica, F. Manea, **D.Sonea**, M. Likarec, *Environmental Protection of Urban and Suburban Settlements XI International Eco-Conference*, p. 177, 2007, Novi Sad, Serbia.

199. D. Micu, J. Lemic, G. Burtica, F. Manea, C. Podaru, **D.Sonea**, The 13th Symposium On Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, p.140, 2006, ISBN: 963-06-1205-4.
200. A. Remes, F. Manea, **D.Sonea**, G. Burtica, S. Picken, J. Schoonman, International Conference "Chimia 2009", Constanta, Romania, vol. 20, nr. 1, p. 61, 2009, ISSN: 1223 - 7221.
201. C. Ratiu, C. Lazau, P. Sfirloaga, C. Orha, **D. Sonea**, S. Novaconi, F. Manea, G. Burtica, I. Grozescu, Environmental Engineering and Management Journal, vol. 8, no. 2, p. 237, 2009, ISSN: 1582 - 9596, ISI.
202. C. Ratiu, C. Lazau, P. Sfirloaga, C. Orha, I. Grozescu, A. Pop, **D. Sonea**, F. Manea, G. Burtica, J. Schoonman, Environmental Engineering and Management Journal, vol. 8, no. 4, p. 825, 2009, ISSN: 1582 - 9596, ISI.
203. C. Danielescu, C. Podaru, **D. Sonea**, F. Manea, I. Vlaicu, A. Pacala, C. Cosma, G. Burtica, EMCC-5th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, Cetraro, Italy, p. 337, 2008.
204. C. Ratiu, C. Orha, p. Sfirloaga, C. Lazău, F. Manea, A. Păcală, I. Vlaicu, G. Burtică, I. Grozescu, Chem. Bull. "Politehnica" Univ., 53(67), p.171, 2008.
205. C. Rațiu, C. Lazău, C. Orha, P. Sfirloaga, F. Manea, G. Burtică, A. Iovi, I. Grozescu, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials vol.11, no. ISS6, p.838, 2009.
206. C. Orha, Teza de doctorat, Universitatea „Politehnica” Timisoara, Seria 4: Inginerie Chimica, nr. 12, Ed. Politehnica, 2008.
207. J. M. Hermann, H. Tahiri, Y. Ait-ichou, G. Lassaletta, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Fernandez, Appl. Catal. B: Environ. 13, p. 219, 1997.
208. I. R. Bellobono, A. Carrara, B. Barni, A. Gazzotti, J. Photochem. Photobiol. A 84, p. 83, 1994.
209. P. Kubelka, F.Z. Munk, Technol. Phys. 12, p. 593, 1931.
210. R.M. Mohamed, A.A. Ismail, I. Othman, I.A. Ibrahim, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 238, p. 151, 2005.
211. S. Capasso, E. Coppola, P. Iovino, M. Lombardo, S. Salvestrini, C. Collela, In: Zeolite '06-7th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, (Bowmann R.S. and Delap S. E., Eds.), Socorro, New Mexico USA, 64, 2006.
212. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Progress in Solid State Chemistry, 32, p. 33, 2004.
213. Y. Cho, W. Choi, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148, p. 129, 2002.
214. B. R. Eggins, J. A. Byrne, Water research, 31 (5), p. 1223-1226, 1997.