



Proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013
Investește în oameni!

Proiect KNOWLEDGE - POSDRU/159/1.5/S/134398

Dezvoltarea resurselor umane din cercetarea doctorală și postdoctorală: motor al societății bazate pe cunoaștere



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
 Departamentul de Chimie Analitică și Protecția Mediului

Nr. Decizie Senat **239** din **03.12.2015**

REZUMAT

Aplicații ale fotocatalizei heterogene cu TiO_2 în degradarea avansată a poluanților organici din ape uzate

TiO_2 heterogeneous photocatalyse in advanced treatment of wastewater containing organic pollutants

Autor: Ing. Lucian – Alexandru CONSTANTIN

Conducător de doctorat: Prof. Dr. Ing. Gheorghe NECHIFOR

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Dr. Ing. Gabriel Lucian RADU	de la	Universitatea Politehnica București
Conducător de doctorat	Prof. Dr. Ing. Gheorghe NECHIFOR	de la	Universitatea Politehnica București
Referent	Prof. Dr. Rodica Mariana ION	de la	Universitatea Valahia din Târgoviște
Referent	Prof. Dr. Ing. Ovidiu POPA	de la	Universitatea de Științe Agronomice și Medicină Veterinară București
Referent	Prof. Dr. Eugenia Eftimie TOTU	de la	Universitatea Politehnica București

București

CUPRINS

MULȚUMIRI	6
INTRODUCERE	7
PARTE TEORETICĂ	9
CAPITOLUL 1. PROCESE AVANSATE DE EPURARE A APELOR UZATE	9
1.1 UTILIZAREA RESURSELOR DE APĂ.....	9
1.2 CARACTERIZAREA APELOR UZATE.....	10
1.3 STRATEGII PENTRU MANAGEMENTUL APELOR UZATE.....	11
1.4 TEHNOLOGII DE EPURARE A APELOR UZATE.....	12
1.4.1 Coagularea / floclarea.....	12
1.4.2 Adsorbția.....	13
1.4.3 Schimbul ionic.....	14
1.4.4 Procese membranare.....	14
1.4.5 Procese de oxidare avansată.....	15
1.4.6 Metode biologice.....	15
CAPITOLUL 2 FOTOCATALIZA HETEROGENĂ UTILIZÂND TiO₂	17
2.1 MECANISMUL FOTOCATALIZEI TiO ₂	17
2.2 DOPAREA CU METALE ȘI HETEROATOMI ÎN STRUCTURA TiO ₂	21
2.3 MODIFICAREA FIZICĂ A TiO ₂	21
2.4 FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ PROCESUL FOTOCATALITIC.....	22
2.4.1 Tipul constructiv al reactorului.....	22
2.4.2 Lungimea de undă a radiației.....	22
2.4.3 Intensitatea radiației.....	23
2.4.4 Doza de fotocatalizator.....	23
2.4.5 Concentrația inițială a poluantului.....	24
2.4.6 Temperatura.....	25
2.4.7 pH-ul.....	25
2.4.8 Conținutul de oxigen.....	25
2.4.9 Prezența sărurilor dizolvate.....	26
2.5 REACTOARE FOTOCATALITICE MEMBRANARE.....	26
2.5.1 Procesele de membrană.....	27
2.5.2 Configurații PMR.....	28
2.5.2.1 PMR cu TiO ₂ imobilizat în / pe membrană.....	30
2.5.2.2 PMR cu TiO ₂ în suspensie.....	31

PARTE EXPERIMENTALĂ	33
CAPITOLUL 3 INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ UTILIZATĂ	33
CAPITOLUL 4. STUDII KINETICE	35
4.1 KINETICA DEGRADĂRII CLORANILINEI PRIN FOTOCATALIZĂ HETEROGENĂ	35
4.1.1 Materiale și metodă	35
4.1.2 Rezultate experimentale	36
<i>4.1.2.1 Efectul dozei de catalizator</i>	39
<i>4.1.2.2 Efectul adăugării de H₂O₂</i>	40
4.1.3. Date cinetice	42
4.1.4 Concluzii	44
4.2 KINETICA DEGRADĂRII NITROBENZENULUI PRIN FOTOCATALIZĂ HETEROGENĂ	45
4.2.1 Materiale și metodă	45
4.2.2 Rezultate experimentale	46
<i>4.2.2.1 Activitatea fotocatalitică</i>	46
<i>4.2.2.2 Efectul dozei de fotocatalizator</i>	50
<i>4.2.2.3 Efectul pH-ului inițial</i>	51
4.2.3 Date cinetice	52
4.2.4 Concluzii	56
4.3 KINETICA DEGRADĂRII TRICLOSANULUI PRIN FOTOCATALIZĂ HETEROGENĂ	58
4.3.1 Materiale și metodă	58
4.3.2 Rezultate experimentale	59
<i>4.3.2.1 Influența pH-ului</i>	59
<i>4.3.2.2 Influența dozei de fotocatalizator</i>	61
<i>4.3.2.3 Influența concentrației de poluant</i>	62
4.3.3 Date cinetice	65
4.3.4 Concluzii	67
CAPITOLUL 5 STUDIUL MECANISMELOR DE DEGRADARE	68
5.1 MECANISMUL DE DEGRADARE A CLORANILINEI	68
5.1.1 Identificarea intermediarilor de degradare	68
5.1.2 Mecanismul de degradare propus	72
5.1.3 Concluzii	73
5.2. MECANISMUL DE DEGRADARE A TRICLOSANULUI	74
5.2.1 Experimente de degradare triclosan prin fotocataliză heterogenă	74

5.2.2	Experimente de degradare a triclosanului prin fotocataliză heterogenă în prezență de scavanger de radicali •OH.....	75
5.2.3	Identificarea intermediarilor de degradare.....	77
5.2.4	Căi posibile de degradare a triclosanului în sistem UV-VIS/TiO ₂	84
5.2.4.1.	<i>Degradarea Triclosanului prin adăugarea radicalilor hidroxil.....</i>	84
a.	Degradarea Triclosanului prin adăugarea radicalilor hidroxil la nucleul aromatic nonfenolic	85
b.	Degradarea Triclosanului prin adăugarea radicalilor hidroxil la fracția fenolică.....	89
5.2.4.2	<i>Degradarea Triclosan prin extracția de proton de către radicalii hidroxil</i>	91
5.2.4.3	<i>Degradarea Triclosanului prin interacția directă cu electronii fotogenerați.....</i>	92
5.2.5	Mecanismul de degradare propus	93
5.2.6	Concluzii	96
CAPITOLUL 6 PROCEDEE HIBRIDE DE DEPOLUARE A APELOR UZATE.....		97
6.1	PRINCIPALELE ELEMENTE ALE REACTORULUI FOTOCATALITIC MEMBRANAR LA NIVEL DE LABORATOR.....	97
6.2	PREPARAREA MEMBRANELOR ȘI CARACTERIZAREA ACESTORA PRIN METODE SPECIFICE.....	98
6.2.1	Prepararea membranelor polimerice.....	98
6.2.2	Caracterizarea membranelor obținute	101
6.2.3	Experimentări preliminare de separare a fotocatalizatorului în modulul membranar	102
6.3	EXPERIMENTE DE DEGRADARE / SEPARARE A TCS ÎN SISTEM REAL	104
6.3.1	Îndepărtarea TCS din sisteme apoase reale utilizând instalația PMR de laborator .	105
6.3.2	Determinarea dozei de TiO ₂ necesare ciclurilor 2-5 de tratare	106
6.3.3	Separarea fotocatalizatorului prin modulul membranar.....	107
6.4	FLUXUL TEHNOLOGIC PROPUȘ	109
6.4.1	Schema de flux propusă.....	110
6.4.2	Bilanț de materiale pentru o secvență de tratare	111
6.5	CONCLUZII.....	111
CONCLUZII		113
C1.	CONCLUZII GENERALE	113
C2.	CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	115
C3.	PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ.....	118
BIBLIOGRAFIE.....		120

MULȚUMIRI

Dedic aceasta Teză de Doctorat, persoanei care a reprezentat un exemplu profesional și un sprijin moral, un adevărat mentor, care a știut ce înseamnă lupta, a apreciat fiecare efort de dezvoltare profesională și umană dar care astăzi, din nefericire nu poate fi prezentă printre noi, fostul **Director General al Institutului Național de Cercetare Dezvoltare pentru Ecologie Industrială, Dr. Chim. Margareta Nicolau.**

Aș dori să mulțumesc membrilor comisiei **Prof. Dr. Ing. Gabriel Lucian Radu, Prof. Dr. Rodica Mariana Ion, Prof. Dr. Ing. Ovidiu Popa, Prof. Dr. Eugenia Eftimie Totu** pentru că au acceptat să participe la susținerea acestei teze de doctorat, pentru observațiile și sugestiile constructive oferite.

Doresc să adresez mulțumiri domnului **Prof. Dr. Ing. Gheorghe Nechifor** pentru îndrumarea, răbdarea și suportul oferit pe tot parcursul studiilor doctorale.

Cele mai calde mulțumiri aș dori să le adresez tuturor colegilor mei din cadrul Departamentului Tehnologii de Mediu și Transfer Tehnologic din Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Ecologie Industrială – INCD ECOIND care mi-au oferit posibilitatea de a înțelege ce înseamnă munca de cercetare interdisciplinară și spiritul de echipă, în special **Dnei Dr. Ing. Ines Nitoi, Dlui Ionut Cristea și Dnei Șef de Departament Cristiana Cosma** de al căror ajutor și suport am beneficiat pe întreg parcursul studiilor doctorale.

O altă persoană deosebită care mi-a oferit posibilitatea de a dezvolta această temă de cercetare este Dnul **Dr. Ing. Gheorghe Batrînescu** colegul meu din cadrul INCD ECOIND, Șef al Departamentului Evaluare Monitorizare și Poluarea Mediului.

Mulțumiri speciale aș dori să îi adresez **Dnei Maria Teodorescu** pentru oportunitatea oferită în urmă cu ceva timp de a face parte din această minunată familie a INCD ECOIND și pentru îndrumarea de care am beneficiat în primii mei ani de activitate în cercetarea de mediu și **Dlui Cristian Teodorescu** pentru tot ceea ce a făcut pentru a mă ajuta în dezvoltarea mea profesională. Mulțumesc conducerii INCD ECOIND și tuturor colegilor pentru întreg sprijinul acordat. Sunt de asemenea recunoscător **Dnei Conf. Dr Chim. Petruța Oancea** pentru colaborările avute pe parcursul tezei de doctorat și pentru sfaturile oferite.

Le mulțumesc tuturor colegilor doctoranzi pentru schimbul de informații și experiențe.

Nu în ultimul rând mulțumesc familiei mele pentru răbdarea avută pe parcursul studiilor doctorale. Mulțumesc soției mele **Alina** pentru ajutorul acordat și pentru suportul moral și mulțumesc **Andreea, Vlad și Teodora** pentru toată dragostea voastră.

Rezultatele prezentate în această lucrare au fost obținute cu sprijinul Ministerului Fondurilor Europene prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, Contract nr. POSDRU/159/1.5/S/134398.

The work has been funded by the Sectoral Operational Programme Human Resources Development 2007-2013 of the Ministry of European Funds through the Financial Agreement POSDRU/159/1.5/S/134398.

INTRODUCERE

Viziunea unei Uniuni Europene (UE) care să devină cea mai competitivă și mai dinamică economie bazată pe cunoaștere din lume, capabilă de dezvoltare durabilă, care să creeze locuri de muncă mai multe și mai bune și să prezinte o mai mare coeziune socială are la bază contextul unei acțiuni globale și investiția în cercetare-dezvoltare (CD). Tehnologiile prietenoase pentru mediu (EST - Environmentally Sound Technologies) sunt cheia de boltă a întregului proces de tranziție către o economie durabilă bazată pe cunoaștere. Acestea nu privesc doar sectorul specific căruia le sunt destinate în primul rând, ci ansamblul mai cuprinzător al unor întregi sectoare economice, contribuind la:

1. Tehnologii cu zero-deșeuri care reduc impactul poluării
2. Managementul rațional și eficient al resurselor naturale
3. Reducerea consumurilor energetice
4. Creșterea competitivității și numărului alternativelor tehnologice disponibile
5. O calitate mai bună a vieții.

Prezența poluanților organici în sistemele apoase este datorată utilizării intensive a substanțelor organice la nivel mondial. Aceste substanțe, care în general prezintă rezistență la degradare, evacuate în sistemele apoase devin poluanți organici persistenți. Trebuie menționat că mulți dintre acești compusi se regăsesc în concentrații mici în apele de suprafață, dar descărcarea lor continuă din stațiile de epurare a apelor uzate sau direct în receptorii naturali poate constitui o potențială amenințare pe termen lung pentru ecosistemele acvatice și terestre precum și pentru populația dependentă de acestea. Limitele de concentrație, impuse la nivelul emisarilor, fac necesară *implementarea unor tehnologii performante în cadrul stațiilor de epurare, care să permită degradarea / eliminarea acestor poluanți înainte de descărcarea în mediul înconjurător* [1], [2].

Obiectivul general al tezei se adresează *evaluării posibilității de tratare / degradare a unor poluanți organici din sisteme apoase prin procese de oxidare avansată – fotocataliză heterogenă TiO₂ și procedee hibride de tip oxidare avansată – procese membranare.*

Obiectivele specifice:

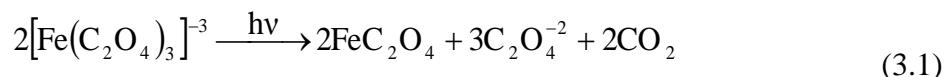
- Elucidarea cineticii și mecanismului de degradare al cloranilinei și triclosanului prin fotocataliză heterogenă TiO₂;
- Studiul factorilor ce influențează degradarea fotocatalitică a nitrobenzenului prin iradiere UV-VIS utilizând pulberi de TiO₂ dopate cu metale grele;
- Realizarea unui modul experimental hibrid fotocataliză heterogenă TiO₂ – procese membranare (reactor fotocatalitic membranar cu fotocatalizator în suspensie);
- Demonstrarea funcționalității reactorului fotocatalitic membranar în tratarea sistemelor apoase impurificate cu poluanți organici.

CAPITOLUL 3 INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ UTILIZATĂ

Reactor UV Heraeus, care cuprinde:

- Lampă UV cu mercur, de presiune medie, imersată– TQ150-Z1;
- Manta de răcire;
- Vas de reacție din sticlă de cuarț transparentă pentru radiații UV, V_u = 400 cm³, prevăzut cu pompă magnetică de recirculare (Q = 1000 cm³/min, la 2000 rot/min);
- Sursă de curent: P = 150 W, 230V/50 Hz.

Experimentele de degradare fotocatalitică au fost efectuate în condiții aerobe asigurate prin barbotare de aer, Q=50 L/h, pentru evitarea apariției procesului de recombinare a gurilor h⁺ cu electronii e⁻, proces care are efect negativ asupra performanțelor degradării fotocatalitice. Pentru determinarea intensității fotonice incidente I₀ a lămpii UV utilizate pentru experimentele de fotodegradare poluant s-a aplicat metoda actinometrică. Aceasta se bazează pe fotoliza unei soluții de trisoxalat de Fe(III) în soluție acidă de H₂SO₄ (0,1N) a cărei reacție globală este:



Fotoliza trisoxalatului de Fe(III) este o reacție de ordinul zero în primele 5 minute. În aceste condiții:

$$v_r = \frac{dc_{\text{Fe}^{+2}}}{dt} = k_0 \quad (3.2)$$

Cu valoarea obținută s-a determinat intensitatea fonică incidentă I₀ a lămpii TQ150-Z1 utilizată pentru iradierea tuturor soluțiilor studiate în reactorul UV de laborator, conform ecuației:

$$I_0 = \frac{v_r}{\varphi(1-T)(1+FT)} = 1,05 \times 10^{-6} \text{ einstein s}^{-1} \quad (3.3)$$

unde:

T - transmitanța soluției actinometrice; F - factorul de reflexie al sistemului pentru radiația excitatoare care depinde în principal de: absorbanta A, lungimea de undă a radiației incidente și concentrația sistemului actinometric; φ – randamentul cuantic al fotolizei.

CAPITOLUL 4. STUDII CINETICE

Stabilirea performanțelor proceselor de fotocataliză heterogenă în prezență de TiO₂ în degradarea oricărui poluant se poate realiza prin evaluarea parametrilor cinetici ai procesului în diferite condiții experimentale (pH, doză și tip catalizator, concentrația inițială a poluantului etc.). În acest context s-au efectuat studii cinetice de degradare prin fotocataliză a unor poluanți cu toxicitate deosebită pentru sistemele apoase în care se regăsesc. Au fost selectați ca poluanți reprezentativi pentru problema studiată 4-cloranilina (4-CLA), nitrobenzenul (NB) și 5-clor-2-[2,4-diclorfenoxi]-fenolul cunoscut sub denumirea de triclosan (TCS). Rezultatele experimentelor efectuate sunt prezentate în continuare.

4.1 CINETICA DEGRADĂRII CLORANILINEI PRIN FOTOCATALIZĂ HETEROGENĂ

Cloranilina aparține familiei anilinelor, poluanți comuni rezultați din procese industriale în care se utilizează pe scară largă drept intermediari în sinteza polimerilor, cauciucului, pesticidelor, produselor farmaceutice, vopselurilor [3]. 4-cloranilina (4-CLA) a fost detectată drept principal metabolit pentru feniluree, fenilcarbamate și acrilanilidă [4]. Datorită toxicității și persistenței sale este clasificată drept poluant prioritar de către Directiva Cadru a Apei 2000/60/EC. Deoarece prezența sa în apă poate conduce la riscuri atât asupra sănătății umane cât și asupra vieții acvatice, este necesară dezvoltarea de metode de tratare moderne cum sunt procesele de oxidare avansată care să asigure degradarea poluantului. Fotocataliza heterogenă ce utilizează TiO₂ a fost aplicată cu succes pentru degradarea unor derivați ai anilinei în diferite condiții experimentale [5], [6].

4.1.1 Materiale și metodă

Experimentele de fotodegradare au fost realizate în reactorul de laborator UV tip Heraeus prezentat în capitolul 3. Soluțiile de 4-CLA cu concentrații cuprinse între $(0,14-14,2) \times 10^{-4}$ M au fost supuse fotocatalizei în următoarele condiții de lucru: pH=4; [TiO₂] = 50-500 mg/L; [H₂O₂] = $(0,1-10) \times 10^{-3}$ M; $\tau_{ir} = 5 - 180$ minute. Concentrația 4-CLA atât în proba inițială cât și în cele iradiate a fost analizată prin GC-MS (cromatografie de gaze cuplată cu spectrometrie de masă) utilizând un gaz cromatograf Agilent 6890N cu coloana capilară DB-5MS cuplat cu un spectrometru de masă 5975 BinterXL cu ionizare de electroni (70 eV). Carbonul organic total (TOC) din probe a fost determinat utilizând un analizor MULTI N/C 3000 (Analytik Jena). Producții de mineralizare (Cl⁻, NH₄⁺, NO₃⁻) au fost determinați utilizând un ion cromatograf Dionex ICS-3000, cu coloane separate de anioni și cationi și cu detecție prin conductivitate supresată (suppressed conductivity detectors).

4.1.2 Rezultate experimentale

Experimentele de degradare fotocatalitică a 4-CLA au fost realizate în sistem UV/TiO₂/H₂O₂ la pH=4. Selecția pH-ului a avut în vedere faptul că în mediul alcalin H₂O₂ devine foarte instabil

și se descompune conform reacției de mai jos, pierzându-și caracterul oxidativ și neacționând ca sursă pentru generarea de radicali •OH:



La valori ridicate de pH, viteza reacției de degradare a poluantului se reduce semnificativ, așa cum a fost arătat și în alt studiu privind fotocataliza 2-CLA în sistem UV/TiO₂/H₂O₂ [7].

Celelalte condiții experimentale aplicate au fost $[\text{4-CLA}]_0 = 1,42 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{TiO}_2] = 150 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$. Rezultatele experimentale sunt prezentate grafic în figura 4.1

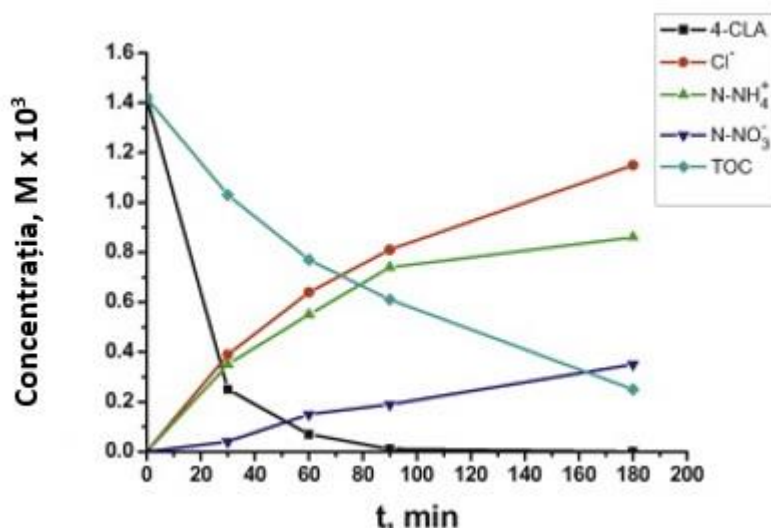


Figura 4.1 Variația în timp a concentrației 4-CLA și produșilor săi de degradare $[\text{4-CLA}]_0 = 1,42 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{TiO}_2] = 150 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$

Datele experimentale indică faptul că după 90 de minute de iradiere 4-CLA este degradată aproape complet (99,3%). Randamentele de mineralizare ale clorului și azotului organic sunt de 57% și 65% pentru 90 de minute de iradiere și cresc la 81% respectiv 85% pentru un timp prelungit de iradiere (180 minute). În primele 90 de minute azotul organic este eliberat ca ioni NH_4^+ ce sunt apoi oxidați la NO_3^- . Această comportare sugerează că atât clorul cât și azotul organic sunt conținuți în intermediarii de degradare formați rezistenți la oxidare. Prezența acestor intermediari în probele iradiate este susținută și de randamentul de îndepărtare TOC (carbon organic total) de 82,4% obținut la timp prelungit de iradiere. Curbele cinetice prezentate în figura 4.1 au fost liniarizate prin ecuația cinetică de pseudo-ordinul unu atât pentru degradarea 4-CLA cât și pentru produșii de mineralizare formați, pentru o concentrație inițială $[\text{4-CLA}]_0 = 1,42 \times 10^{-3} \text{ M}$. Din pantele ecuațiilor liniarizate au fost calculate constantele de viteză de pseudo-ordinul unu k_I rezultând următoarele valori:

- $k_I^{4\text{-CLA}} = 8,71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$;
- $k_I^{\text{TOC}} = 1,59 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$;
- $k_I^{\text{Cl}} = 1,52 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$;
- $k_I^{\text{NH}_4} = 1,35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$;
- $k_I^{\text{NO}_3} = 0,26 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

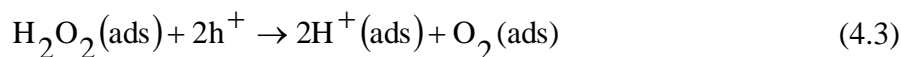
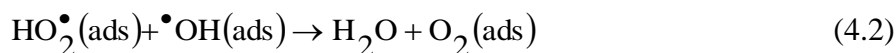
4.1.2.1 Efectul dozei de catalizator

Pentru a se preveni dozarea în exces de fotocatalizator s-a studiat influența acestuia asupra eficienței fotodegradării. În acest scop s-au realizat experimente la pH = 4 și concentrație inițială de poluant constantă de $1,42 \times 10^{-3}$ M, fără adăugare de oxidant, la diferite concentrații de TiO₂. Valorile obținute indică faptul că între 50-150 mg/L TiO₂, v_0 crește cu concentrația de TiO₂ datorită creșterii numărului de situri active ale catalizatorului. La concentrații mai mari în domeniul 150-500 mg/L, v_0 scade. Scăderea vitezei inițiale de degradare a poluantului poate fi explicată prin adăugarea de catalizator în exces, ceea ce conduce la creșterea turbidității soluției și la împiedicarea penetrării luminii. Adăugarea de catalizator în exces poate conduce de asemenea la dezactivarea moleculelor de TiO₂ excitate, prin coliziune, aspect pus în evidență și de alte studii [8]. Prin urmare a fost selectată o concentrație optimă de catalizator de 150 mg/L TiO₂ ce asigură o valoare maximă a vitezei de degradare a poluantului ($v_0=6,096 \times 10^{-7}$ M s⁻¹). Pentru această concentrație de catalizator, degradarea poluantului și mineralizarea clorului organic au decurs cu eficiențe de 85,5% și respectiv 27,9% la 60 de minute de iradiere.

4.1.2.2 Efectul adăugării de H₂O₂

Apa oxigenată H₂O₂, care este un acceptor de electroni, a fost adăugată în soluția de 4-CLA în vederea îmbunătățirii eficienței de degradare a poluantului prin creșterea concentrației de radicali hidroxil dar și pentru inhibarea recombinației electronilor cu golurile, la nivelul fotocatalizatorului. Astfel, experimentele au fost realizate la diferite concentrații de H₂O₂ variind între 1×10^{-4} și 1×10^{-2} M, la valori de pH=4, doză TiO₂ 150mg/L și concentrație inițială de poluant 4-CLA de $1,42 \times 10^{-3}$ M.

Viteza de degradare a 4-CLA este îmbunătățită de prezența H₂O₂, datorită caracterului său acceptor de electroni mai puternic decât al oxigenului ceea ce face să reacționeze cu electronii eliberați din banda de valență a fotocatalizatorului. Astfel, sunt generați radicali hidroxil și anioni OH⁻ în locul radicalilor superoxid mai slabi ce se formează în absența H₂O₂. Dacă acceptorii de electroni de tipul H₂O₂ și oxigen nu sunt prezenți în apropierea suprafeței catalizatorului atunci perechea e⁻/h⁺ se va recombina iar energia absorbită de către TiO₂ va fi disipată sub formă de căldură. Creșterea concentrației de H₂O₂ între 1×10^{-4} și 1×10^{-3} M prezintă un efect pozitiv asupra degradării poluantului, valorile k_1^{4-CLA} și k_1^{Cl} crescând de asemenea. Adăugarea suplimentară de H₂O₂ nu modifică viteza de degradare fotocatalitică a poluantului, deoarece atunci când acceptorul de electroni este supra dozat (1×10^{-2} M în cazul de față), moleculele în exces de H₂O₂ consumă radicalii hidroxil generând radicali hidroperoxid cu caracter oxidant mai slab. Aceștia pot reacționa cu radicalii hidroxil rămași, formând oxigen și apă conform ecuației 4.2. În plus oxidarea fotocatalitică a poluantului poate fi inhibată atunci când excesul de H₂O₂ reacționează cu golurile oxidative de pe suprafața catalizatorului conform ecuației 4.3, aspecte confirmate și de alte studii prezentate în literatura de specialitate [9]:



Pe baza rezultatelor experimentale s-a stabilit concentrația optimă de H₂O₂ de 1×10^{-3} M, care asigură după 180 de minute de iradiere o degradare a poluantului de 99,99% și o mineralizare a clorului organic de 88%.

4.1.3. Date cinetice

Degradarea fotocatalitică a majorității compușilor organici poate fi descrisă prin modelul cinetic Langmuir – Hinshelwood, care are la bază reacțiile ce au loc la interfața solid-lichid [10], [11], [12].

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K_{ad} c_0} \quad (4.4)$$

unde: v_0 - viteza inițială de degradare a 4-CLA, c_0 - concentrația inițială a poluantului, K_{ad} – constanta de echilibru de adsorbție a 4-CLA pe particulele de TiO₂, k_r - constanta de viteză a oxidării poluantului

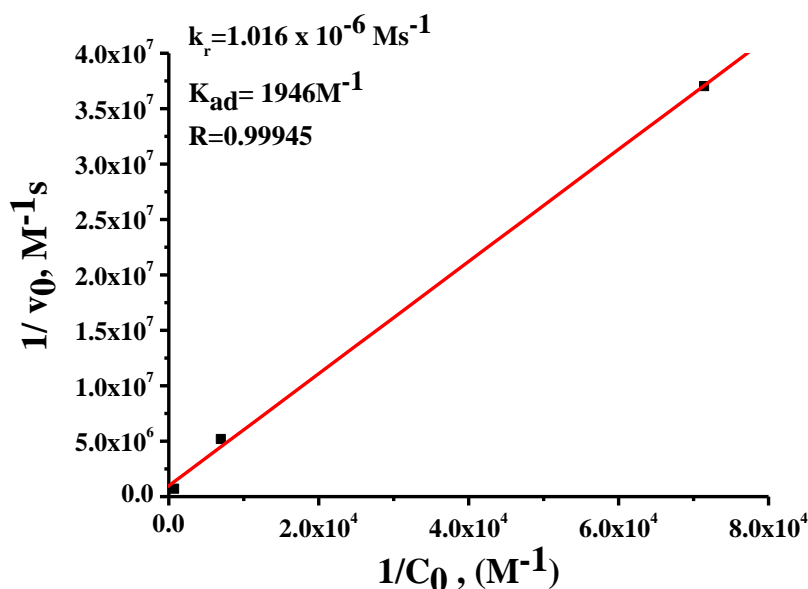


Figura 4.5 Liniarizarea modelului Langmuir-Hinshelwood pentru diferite concentrații inițiale de 4-CLA

Linearitatea obținută demonstrează că reacția are loc la suprafața TiO₂ unde poluantul este adsorbit împreună cu radicalii •OH generați prin iradierea UV a catalizatorului. Din intersecția dreptei obținute cu ordonata la origine rezultă $1/k_r$ și se obține o valoare a constantei de viteză de reacție $k_r = 1,016 \times 10^{-6} M s^{-1}$. Din panta dreptei s-a calculat constanta de echilibru de adsorbție $K_{ad} = 1946 M^{-1}$.

4.1.4 Concluzii

Fotocataliza 4-CLA în sistem UV/TiO₂/H₂O₂ aplicată în condiții optime: pH = 4; [TiO₂] = 150 mg/L; [H₂O₂] = $1 \times 10^{-3} M$; Timp de iradiere = 180 de minute; asigură o degradare a poluantului de 99,99% și o mineralizare a clorului organic de 88%.

Degradarea 4-CLA în sistem UV/TiO₂/H₂O₂ respectă modelul cinetic Langmuir Hinshelwood, verificarea acestuia demonstrând că degradarea poluantului are loc la suprafața particulei de TiO₂, sub acțiunea speciilor radicalice oxidante generate prin iradierea fotocatalizatorului.

Din panta ecuației Langmuir Hinshelwood liniarizată s-a calculat constanta de echilibru de adsorbție $K_{ad} = 1946 \text{ M}^{-1}$, iar din ordonata la origine $1/k_r$ s-a obținut o valoare a constantei de viteză de reacție $k_r = 1,016 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$. De asemenea au fost evidențiați timpii de înjumătățire observați și estimați pentru degradarea fotocatalitică a 4-CLA în sistem UV/TiO₂/H₂O₂. Rezultatele obținute au fost raportate în literatura de specialitate [13].

4.2 CINETICA DEGRADĂRII NITROBENZENULUI PRIN FOTOCATALIZĂ HETEROGENĂ

Nitrobenzenul (NB) este unul dintre compușii organici periculoși ce se regăsesc frecvent în efluenții descărcați din diverse procese specifice industriei chimice. Datorită caracterului său biorefractar și înaltei stabilități chimice, acest poluant nu poate fi îndepărtat eficient prin intermediul proceselor clasice de epurare fizico-chimice și biologice. În acest sens a fost studiată degradarea NB din soluții apoase sub iradiere UV-VIS utilizând dioxid de titan dopat cu metale grele. S-a evaluat influența tipului dopantului (Fe, Ni, Co) și a concentrației acestuia asupra cineticii de degradare a poluantului. De asemenea au fost evaluate influențele dozei de catalizator, pH-ului și concentrației inițiale de NB în vederea stabilirii condițiilor optime de lucru care să asigure degradarea avansată a poluantului. Pornind de la aceste studii, au fost realizate experimente de degradare a NB prin fotocataliză.

4.2.1 Materiale și metodă

Pentru înregistrarea spectrelor de absorbție al catalizatorilor a fost utilizat un spectrofotometru UV-VIS Helios. Spectrele au fost înregistrate la temperatura camerei la o lungime de undă variind între 350 nm și 600 nm. Experimentele de degradare au fost realizate în instalația experimentală descrisă în cadrul capitolului 3.

Soluțiile cu conținut de NB $(0,37 - 8,45) \times 10^{-4} \text{ M}$ au fost supuse foto-oxidării în următoarele condiții de lucru: pH = 4-10; Doza de fotocatalizator = 50-500 mg/L; Timp de iradiere = 30-240 minute. Înainte de iradiere a fost adăugată doza de fotocatalizator necesară și apoi soluțiile au fost barbotate cu aer (50 L/h) în întuneric timp de 30 de minute. În vederea determinării eficiențelor de degradare a poluantului și de mineralizare a azotului organic, probele inițiale și cele iradiate au fost analizate pentru determinarea concentrațiilor de NB, NH_4^+ și NO_3^- .

Concentrația de NB a fost determinată cu ajutorul unui gaz cromatograf cuplat cu un detector de ionizare în flacăra (GC-FID) tip Agilent 6890N. În prealabil, 10 până la 100 mL de probă au fost extrase cu 5 până la 50 mL hexan, la un raport proba / solvent de 2:1. Extractul organic a fost uscat cu Na₂SO₄ anhidru. Un volum de 1 mL de extract a fost pus într-un vial de 2 mL și apoi 1 μL a fost injectat automat în GC-FID. Extractele cu concentrații scăzute (mai mici de 1 mg/L) au fost concentrate de 10 ori utilizând un evaporator rotativ Laborota 4000 Heidolph. Pentru calibrarea GC-FID, au fost preparate soluții de NB cu concentrații între 1 și 100 mg/L în n-hexan și apoi analizate în același mod ca și probele.

Prođușii de mineralizare (NH_4^+ , NO_3^-) au fost determinați utilizând un ion cromatograf Dionex ICS-3000 cu coloane separate pentru anioni și cationi și cu detecție prin conductivitate supresată (suppressed conductivity detectors).

4.2.2 Rezultate experimentale

4.2.2.1 Activitatea fotocatalitică

Deoarece viteza de recombinare a electronilor cu golurile fotogenerate depinde de tipul și concentrația dopantului, a fost studiată activitatea fotocatalitică a dioxidului de titan nedopat și dopat cu Fe, Co, Ni, în raport cu degradarea NB ($2,52 \times 10^{-4}$ M) din soluții apoase. Concentrația dopantului exprimată în % masice în raport cu TiO₂ a fost cuprinsă între 0,5-5%. Toate experimentele au fost realizate la pH=7, doza de catalizator de 100 mg/L și timp de iradiere între 30-240 minute. Eficiența degradării poluantului pentru probele tratate a fost evaluată prin determinarea concentrației NB la diverși timpi de iradiere.

Prezența dopantului în matricea catalizatorului asigură îmbunătățirea activității fotocatalitice a TiO₂, valorile constantelor vitezelor de degradare a poluantului fiind mai mari decât cele obținute în prezența dioxidului de titan nedopat. La același conținut de dopant, constantele de viteză variază în funcție de tipul dopantului după cum urmează:

- Fe - TiO₂ > Ni - TiO₂ > Co - TiO₂ la 0,5% și respectiv 5% dopant;
- Co - TiO₂ > Ni - TiO₂ > Fe - TiO₂ la 1% dopant;
- Fe - TiO₂ > Co - TiO₂ > Ni - TiO₂ la 2% dopant.

Dintre dopanții studiați ionul Fe³⁺ care prezintă doar 5 electroni pe orbitalii *d* este mai accesibil pentru captarea de electroni decât ionii Co³⁺ sau Ni³⁺ (cu 6 și 7 electroni) care au mai puțini orbitali *d* semivacanți disponibili. Activitatea fotocatalitică îmbunătățită pentru catalizatorul dopat cu Fe comparativ cu cei dopați cu Co sau Ni este demonstrată și de eficiențele de degradare NB obținute după 120 de minute de iradiere pentru același conținut de dopant de 0,5%, 2% și respectiv 5%.

Conform rezultatelor obținute concentrația optimă pentru dopantul Fe este de 0,5 % , iar pentru cei de Co și Ni este de 1% , corespunzând unor valori k_{NB} $2,54 \times 10^{-4}$, $2,24 \times 10^{-4}$ și respectiv $2,19 \times 10^{-4}$ s⁻¹. Creșterea nivelului dopantului până la concentrația optimă influențează pozitiv activitatea fotocatalitică. În cazul dopanților Co și Ni, creșterea conținutului de metal de la 0,5% la 1% masic asigură îmbunătățirea k_{NB} cu 51% și respectiv 21%. O comportare opusă se observă atunci când nivelul metalului depășește concentrația optimă. Valorile k_{NB} scad cu 18%, 28%, 38% pentru Fe, Co și respectiv Ni în cazul dublării concentrației optime.

Doparea TiO₂ cu metale asigură pe lângă îmbunătățirea eficienței de separare a electronilor și golurilor foto induse și creșterea absorbantei în domeniul vizibil datorită micșorării benzii interzise a catalizatorului.

Spectrele de absorbție pentru cei trei catalizatori dopați cu concentrațiile optime de metal au fost realizate la temperatura camerei și comparate cu cel al dioxidului de titan nedopat, fiind prezentate în figura 4.10.

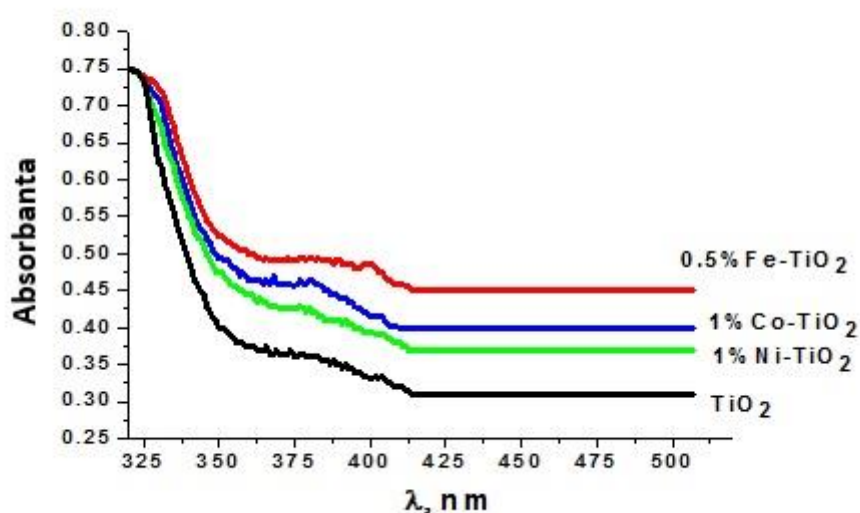


Figura 4.10 Spectrele de absorbție UV-VIS a celor trei catalizatori dopați comparativ cu TiO₂ nedopat

4.2.2.2 Efectul dozei de fotocatalizator

În vederea determinării efectului dozei de fotocatalizator s-au realizat o serie de experimente utilizând o soluție de NB de concentrație $2,52 \times 10^{-4}$ M, la pH=7 și doze de fotocatalizator (0,5% Fe-TiO₂) variind între 50-500 mg/L.

Comparând concentrația remanentă a poluantului determinată la diferiți timpi de iradiere (60-240 minute) cu cea inițială s-au calculat eficiențele de degradare precum și constantele de viteză pentru fiecare dintre dozele de fotocatalizator aplicate.

Îmbunătățirea eficienței de degradare cu creșterea dozei de catalizator este datorată creșterii suprafeței catalizatorului disponibilă pentru adsorbția și degradarea NB. Dar valori mari ale dozei de catalizator (peste 250 mg/L) cresc de asemenea opacitatea soluției conducând la scăderea adâncimii de penetrare a luminii în suspensie și la scăderea vitezei de degradare, aspecte puse în evidență și de alte studii în domeniul abordat [14], [15]. În toate experimentele ulterioare s-a utilizat doza de catalizator optimă de 250 mg/L.

4.2.2.3 Efectul pH-ului inițial

Efectul pH-ului asupra degradării fotocatalitice a NB a fost evaluat pentru domeniul 4-10, pentru o soluție cu concentrația inițială de poluant de $2,52 \times 10^{-4}$ M, la doza optimă de fotocatalizator (0,5% Fe - TiO₂ = 250 mg/L) pentru timpi de iradiere între 60-240 minute.

Se constată că pH-ul soluției are efect semnificativ pentru poluantul analizat corelat cu punctul izoelectric (pH_{ZPC}) al catalizatorului care în cazul Fe-TiO₂ este aproximativ 7, constatare susținută și de alte studii din literatura de specialitate [16].

4.2.3 Date cinetice

Pentru evaluarea parametrilor cinetici și degradării NB în sistem UV/VIS/0,5% Fe-TiO₂ s-au efectuat experimente de fotocataliză pe probe de NB având o concentrație de $2,52 \times 10^{-4}$ M în la o concentrație de catalizator 250 mg/L, la pH=7, pentru timpi de iradiere 30-240 minute. În probele iradiate s-a determinat concentrația poluantului și produșilor de mineralizare, respectiv ionii NO₃⁻ și NH₄⁺. Din reprezentarea grafică a rezultatelor obținute s-au trasat curbele cinetice prezentate în figura 4.11.

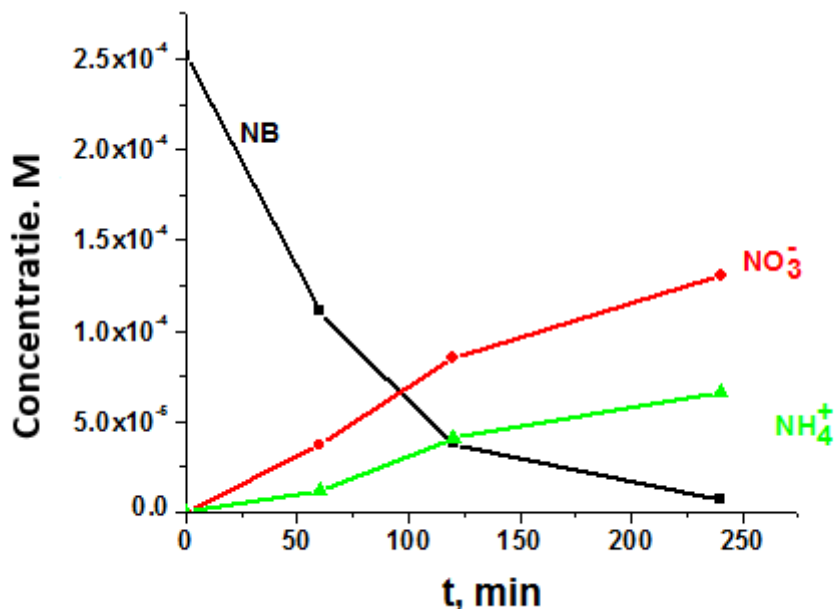


Figura 4.11 Curbele cinetice ale degradării NB și formării de ioni NO₃⁻, NH₄⁺

S-a observat că după 240 de minute de iradiere 97,2% din NB este degradat. Ionii NO₃⁻ sunt eliberați în proporție de 52% în timp ce ionii NH₄⁺ sunt eliminați în proporție de 26,2%. Procentul total al ionilor amoniu și azotat este de aproximativ 78%. Acest rezultat sugerează că intermediarii de degradare cu conținut de azot organic prezintă o rezistență mai mare la oxidare comparativ cu NB. Pe de altă parte obținerea unui randament pentru NO₃⁻ de două ori mai mare decât cel pentru NH₄⁺ demonstrează eficiența catalizatorului în procesul de oxidare. Constantele de viteză în raport cu NB și principalii produși de mineralizare au fost calculate din pantele ecuațiilor liniare corespunzătoare. Următoarele valori au fost obținute:

- $k_{NB} = 3,05 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$,
- $k_{N-NO_3} = 0,92 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$,
- $k_{N-NH_4} = 0,26 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

Cinetica Langmuir – Hinshelwood este utilizată cel mai des pentru descrierea cineticii proceselor catalitice heterogene. Pentru descrierea cineticii procesului fotocatalitic de degradare s-a utilizat ca și în cazul 4-CLA, modelul Langmuir – Hinshelwood. În vederea determinării k_r și K_{ads} s-au realizat experimente cu doza optimă de catalizator (0,5% masic Fe) - TiO₂ la pH=7 pentru diferite concentrații inițiale de NB ($0,37-8,45$) $\times 10^{-4}$ M. Cinetica de pseudo-ordinul unu a degradării NB pentru diferitele concentrații inițiale de poluant este prezentată în figura 4.13.

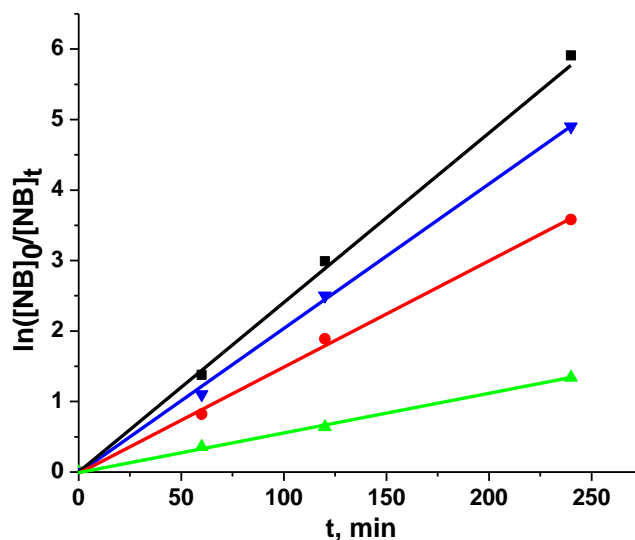


Figura 4.13 Cinetica de pseudo-ordinul unu a degradării NB pentru diferite concentrații inițiale de poluant, $[NB]_0 = 0,37 - 8,45 \times 10^{-4} \text{ M}$

Valorile v_0 au fost obținute din curbele cinetice liniarizate, utilizând punctele experimentale pentru primele 30 de minute de iradiere. Graficul $1/v_0 = f(1/C_0)$ prezentat în figura 4.14 atestă că modelul Langmuir – Hinshelwood descrie fotodegradarea NB, degradare ce are loc la suprafața catalizatorului. Din intersecția ecuației liniarizate cu ordonata la origine rezultă $1/k_r$, valoarea calculată pentru constanta de viteză de reacție fiind $k_r=0,12 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$. Constanta de echilibru de adsorbție $K_{ads}=2022 \text{ M}^{-1}$ a fost calculată din panta ecuației.

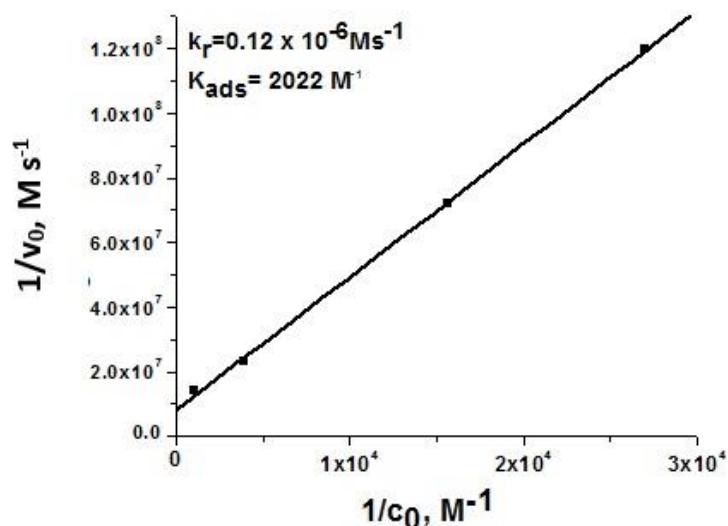


Figura 4.14 Liniarizarea ecuației Langmuir-Hinshelwood

4.2.4 Concluzii

Doparea TiO₂ cu metale grele cum sunt Fe, Co, Ni poate asigura îmbunătățirea degradării NB sub iradiere UV-VIS. Tipul dopantului și concentrația acestuia sunt parametri ce pot modifica fotoactivitatea catalizatorului. Catalizatorul 0,5% Fe - TiO₂ a fost mai eficient decât cei de TiO₂ dopat cu 1% Co sau 1% Ni. Concentrația de catalizator și pH-ul soluției inițiale de NB reprezintă variabile importante ale eficienței procesului. Concentrația optimă de catalizator stabilită a fost de 250 mg/L iar degradarea NB în sistem UV-VIS/Fe-TiO₂ a fost favorizată de pH neutru. Degradarea poluantului și mineralizarea azotului organic urmează o cinetică de pseudo-ordinul unu. Datele experimentale au fost validate prin modelul Langmuir – Hinshelwood demonstrând că procesul are loc la suprafața catalizatorului.

Îndepartarea NB și mineralizarea azotului organic au atins eficiențe de 99% și respectiv 85% după 240 de minute de iradiere, în condiții optime de lucru. Aceasta recomandă procesul drept o metodă eficientă pentru tratarea apelor uzate cu conținut de nitrobenzen. Rezultatele obținute au fost raportate în literatura de specialitate [17].

4.3 CINETICA DEGRADARII TRICLOSANULUI PRIN FOTOCATALIZĂ HETEROGENĂ

Triclosanul (TCS) 5 clor – 2 – [2,4 – diclorfenoxi] – fenol este un agent antimicrobial utilizat pe scară largă în fabricarea produselor de îngrijire personală. Ca rezultat, efluenții și nămolurile descărcate de stațiile de epurare a apelor reziduale constituie principalele surse prin care TCS ajunge în mediul acvatic [18].

4.3.1 Materiale și metodă

Degradarea TCS s-a realizat utilizând instalația experimentală prezentată în cadrul capitolului 3. Înainte de iradiere s-a adăugat pulberea de catalizator în probe sintetice cu conținut de TCS și suspensia a fost barbotată cu aer (50 L/h), în întuneric, timp de 30 de minute pentru a se obține echilibrul de adsorbție al poluantului. Pentru analiza TCS s-a folosit un gaz cromatograf cuplat cu un spectrometru de masă cu trapă ionică GC-ITMS. Circa 400 mL de probă a fost acidifiată cu 1N acid clorhidric și apoi extrasă în n-hexan. Extractele organice au fost uscate cu Na₂SO₄ anhidru și apoi concentrate la 1mL sub vid. Un volum de 1μL din extractul obținut a fost injectat automat în GC-ITMS. pH-ul probelor iradiate a fost monitorizat utilizând un pH-metru Consort C532.

4.3.2 Rezultate experimentale

Condițiile de lucru aplicate pentru degradarea triclosanului (TCS) din soluții sintetice unicomponent au fost următoarele:

- pH = 5,3-8,7;
- [TCS]₀ = 1 – 13,5 mg/L;

- [TiO₂]₀ = 100 – 500 mg/L;
- t = 30 – 180 min;
- Q aer = 50 L/h.

4.3.2.1 Influența pH-ului

Este cunoscut ca variația pH-ului poate afecta degradarea fotocatalitică a contaminanților organici deoarece determină modificări la nivelul încărcării cu sarcini a suprafeței catalizatorului și hidrofobicității acestuia, dimensiunii agregatelor, ionizării poluanților și modificarea concentrațiilor de radicali hidroxil generați.

Experimentele de evaluare a influenței pH asupra cineticii și eficienței degradării TCS s-au efectuat în următoarele condiții experimentale: pH = 5,3-8,7; [TCS]₀ = 9,12 mg/L = 3,15 × 10⁻⁵ M; [TiO₂] = 100 mg/L; Timp de iradiere = 120 min.

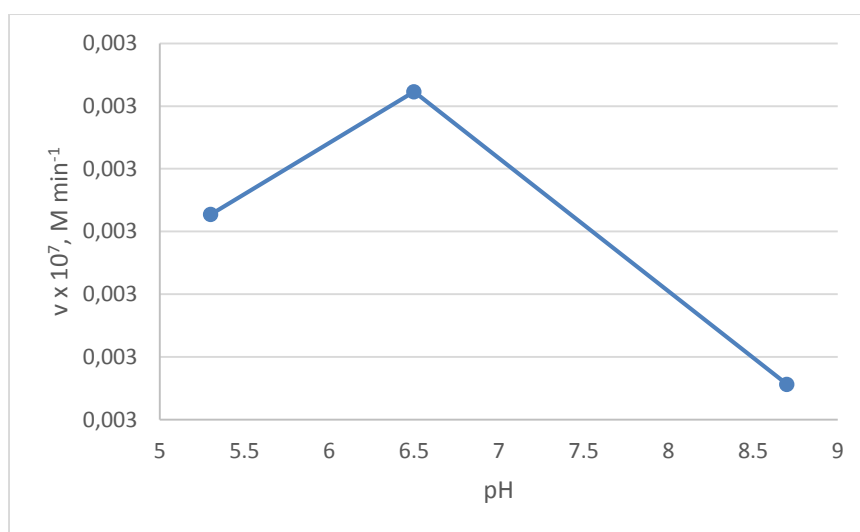


Figura 4.16 Influența pH asupra vitezei de degradare a TCS

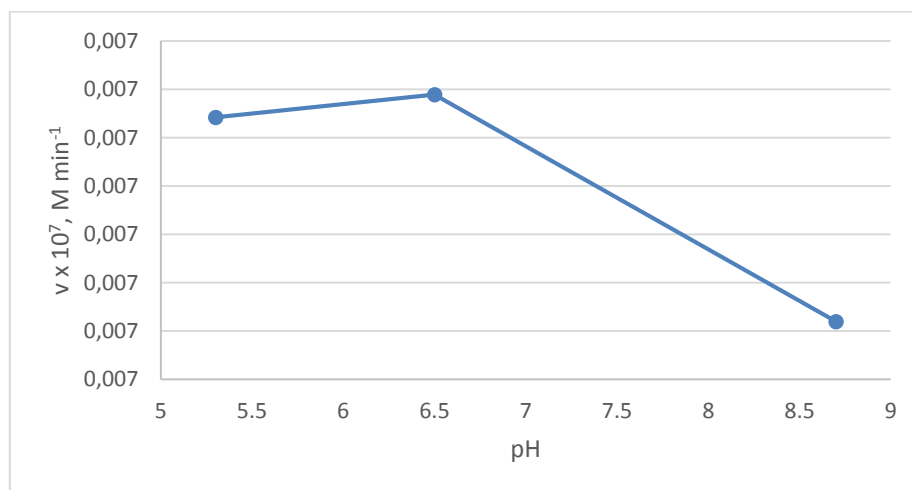


Figura 4.17 Influența pH asupra vitezei de mineralizare clor organic

Pe baza rezultatelor obținute s-a selectat ca optim pH-ul de lucru de 6,5 pentru care în condițiile experimentale se obțin valorile maxime ale eficiențelor de degradare TCS și mineralizare clor organic. În continuare s-a urmărit îmbunătățirea performanțelor de degradare poluant prin creșterea dozei de fotocatalizator.

4.3.2.2 Influența dozei de fotocatalizator

Este recunoscut faptul că în aplicarea fotocatalizei heterogene în tratarea apelor uzate, stabilirea dozei optime de fotocatalizator specifică sistemului de oxidare avansată incriminat (tip catalizator/sursă de lumină/geometrie reactor/matrice de poluare efluent) este unul dintre parametrii determinanți care permit absorbția eficientă a fotonilor și degradarea corespunzătoare a poluantului.

În consecință, pentru investigarea influenței acestui parametru asupra degradării poluantului s-au efectuat experimente de fotooxidare pe o soluție cu conținut de TCS = 11,8 mg/L = $4,08 \times 10^{-5}$ M, la pH=6,5 și s-a variat doza de TiO₂ în domeniul 100-500 mg/L. Pentru fiecare doză de fotocatalizator s-a urmărit nivelul concentrațiilor de TCS și Cl⁻ pentru timpi de iradiere de până la 120 min. Din datele obținute s-au calculat randamentele de degradare poluant și mineralizare clor organic. În tabelul 4.7 este prezentată evoluția randamentelor de degradare obținute pentru o iradiere timp de 120 min a soluției de TCS în prezența suspensiei de TiO₂ la concentrațiile testate.

Tabel 4.7 Influența dozei de fotocatalizator asupra degradării TCS și mineralizării clorului organic [TCS]₀=11,8 mg/L = $4,08 \times 10^{-5}$ M, pH = 6,5, t=120 min

[TiO ₂] mg/L	[TCS]		[Cl ⁻]		η _{TCS} %	η _{Cl⁻} %
	mg/L	M	mg/L	M		
100	0,100	$3,45 \times 10^{-7}$	3,154	$8,89 \times 10^{-5}$	99,15	98,38
200	0,060	$2,07 \times 10^{-7}$	4,302	$1,21 \times 10^{-4}$	99,49	99,10
500	0,160	$5,53 \times 10^{-7}$	4,172	$1,18 \times 10^{-4}$	98,64	96,11

Din rezultatele obținute s-a selectat ca optimă, doza de TiO₂ = 200 mg/L care asigură degradarea substratului [TCS]₀ = $4,08 \times 10^{-5}$ M cu cea mai mare viteză de degradare $3,38 \times 10^{-7}$ M min⁻¹. La aceasta doză de catalizator se asigură și viteza maximă de mineralizare a clorului organic, respectiv $1,01 \times 10^{-6}$ M min⁻¹. Aceasta concentrație de fotocatalizator conduce la eficiențe de degradare TCS și mineralizare clor organic de 99,49 % și respectiv 99,10 % după o iradiere de 120 min.

4.3.2.3 Influența concentrației de poluant

A fost realizată investigarea influenței concentrației de poluant asupra eficienței și parametrilor cinetici de degradare și mineralizării clorului organic pentru concentrații inițiale de poluant cuprinse în domeniul [TCS]₀ = 1,112 – 13,498 mg/L = $(0,38 – 4,66) \times 10^{-5}$ M. Selecția domeniului de concentrații a avut în vedere cazurile reale de poluare ape reziduale, pentru care sunt specifice valori de concentrație de ordinul mg/L. Experimentele au fost efectuate la pH=6,5 și doză de TiO₂ = 200 mg/L. Pentru fiecare concentrație inițială de poluant s-a variat timpul de

iradiere în domeniul 30-120 min și s-au calculat constantele de viteză în raport cu degradarea TCS. Prelungirea timpului de iradiere are efect pozitiv asupra eficiențelor de degradare a poluantului, fapt evidențiat de evoluția ascendentă a eficiențelor de degradare. Timpul optim de iradiere a fost stabilit la 120 de minute.

Creșterea concentrației inițiale de TCS determină scăderea randamentului de degradare poluant la același timp de iradiere. Se consideră că aceasta se datorează competiției existente între TCS și produsii săi de degradare la consumarea speciilor radicalice implicate în reacțiile de fotooxidare.

4.3.3 Date cinetice

Deoarece numeroase studii din literatura de specialitate au demonstrat că degradarea substanțelor organice prin fotocataliză heterogenă poate fi descrisă printr-o cinetică de tip Langmuir-Hinshelwood s-a urmărit aplicarea acesteia în cazul degradării fotocatalitice a TCS, similar cu cazurile 4-CLA și NB prezentate anterior.

Viteza inițială de degradare poluant v_0 ($M \text{ min}^{-1}$), a fost calculată din curba cinetică pentru valorile experimentale din primele 30 minute de iradiere. În figura 4.23 este ilustrată variația inversului vitezei inițiale de degradare poluant, funcție de inversul concentrației inițiale de TCS.

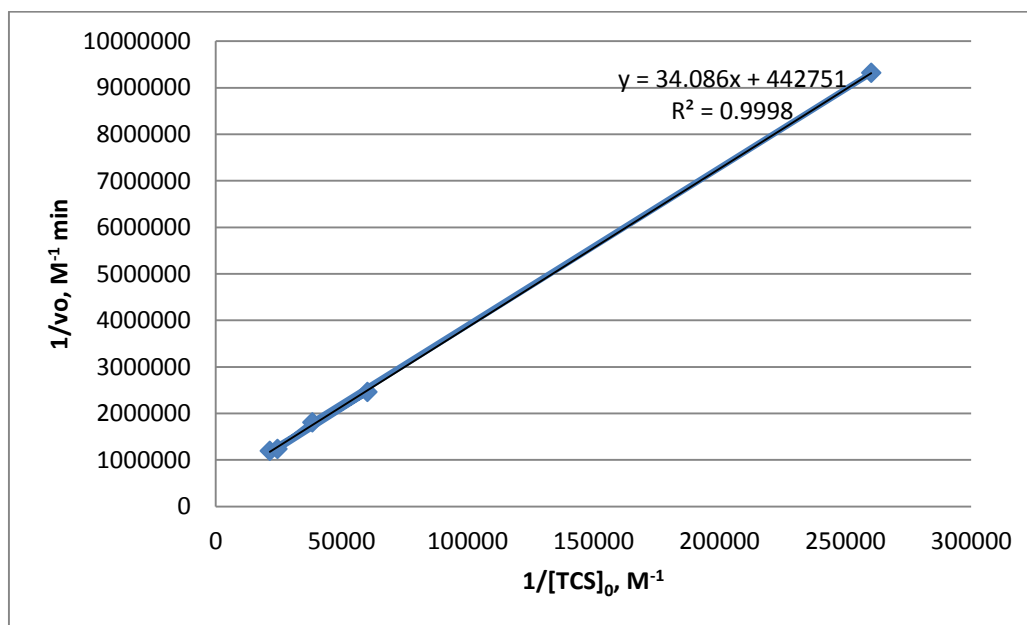


Figura 4.23 Liniarizarea ecuației Langmuir – Hinshelwood pentru degradarea TCS în sistem UV/TiO₂

Verificarea modelului Langmuir-Hinshelwood atestă că degradarea poluantului adsorbit se produce la suprafața particulei de TiO₂ unde sunt adsorbite și speciile radicalice generate prin iradierea fotocatalizatorului.

Din panta dreptei s-a calculat valoarea constantei de echilibru de adsorbție-desorbție a poluantului, $K_{ad} = 12989 M^{-1}$, iar din ordonata la origine ($1/k_r$) s-a calculat valoarea constantei de viteză $k_r = 2,258 \times 10^{-6} M \text{ min}^{-1}$.

4.3.4 Concluzii

Analiza rezultatelor experimentale obținute evidențiază faptul că fotocataliza asistată de TiO₂ promite a fi o metodă performantă de degradare a TCS, a cărei aplicare în condiții optime de operare:

- pH=6,5;
- [TiO₂]= 200 mg/L;
- Timp de iradiere = 120 min;

poate asigura degradarea avansată ($\eta \geq 99\%$) a poluantului prezent în concentrații inițiale mai mici de 13,5 mg/L, până la nivelul $\mu\text{g/L}$.

Cinetica Langmuir – Hinshelwood care descrie degradarea poluantului explică dependența inversă dintre constanta de viteză și concentrația inițială a poluantului [19].

CAPITOLUL 5 STUDIUL MECANISMELOR DE DEGRADARE

5.1 MECANISMUL DE DEGRADARE A CLORANILINEI

5.1.1 Identificarea intermediarilor de degradare

Metoda screening GC-MS a fost utilizată pentru identificarea calitativă a intermediarilor de degradare ai 4-CLA, extrași în CH₂Cl₂ la pH=3. În acest scop s-a utilizat un gaz cromatograf Agilent 6890N cu coloană capilară DB-5 MS cuplat cu un spectrometru de masă 5975 BinterXL cu ionizare de electroni (70 eV).

Au fost identificați următorii intermediari:

- Anilina (A);
- 4-clorfenol (4-CP)
- 4-clornitrobenzen (4-CNB)
- 4-aminofenol (4-AP)
- 4,4'-diclorazobenzen (4,4'DCAB)

În vederea obținerii de informații despre degradarea intermediarilor, s-a studiat influența timpului de iradiere asupra concentrației acestora în mediul de reacție.

Condițiile de reacție au fost:

- pH = 4;
- [TiO₂] = 150 mg/L;
- [H₂O₂] = 1 x 10⁻⁴ M;
- Timp iradiere = 30-120 minute

Peak-ul specific pentru fiecare intermediar a fost înregistrat pentru diferiți timpi de iradiere și acestea au fost apoi suprapuse.

Având în vedere că aria peak-ului oricărui compus este direct proporțională cu concentrația acestuia la finalul timpului de iradiere, evaluarea concentrației vs. timpul de iradiere relevă următoarele:

- Prelungirea timpului de iradiere conduce la scăderea concentrației 4-CLA și a unora dintre intermediarii săi de degradare (4-CP, 4-AP, DCAB) ceea ce arată că aceștia sunt implicați în reacții secundare;
- O comportare opusă este înregistrată în cazul A și 4-CNB care se acumulează în sistem deoarece sunt greu oxidabile în condițiile de lucru testate ([H₂O₂] = 10⁻⁴ M, timp de iradiere = 30-120 min);
- Evoluția concentrațiilor DCAB și 4-CNB în funcție de timpul de iradiere confirmă că cel de al doilea este produsul de descompunere al derivatului halogenat al diazobenzenului;
- După 60 de minute de iradiere, concentrația 4-AP devine neglijabilă comparativ cu a 4-CP, ceea ce sugerează că derivatul halogenat este degradat mai greu. În plus concentrația 4-CP este aproape constantă între 60 și 120 de minute demonstrând că viteza sa de generare este comparativă cu cea de degradare ulterioară a sa.

5.1.2 Mecanismul de degradare propus

Pe baza rezultatelor prezentate anterior, coroborate cu informații din literatura de specialitate, s-a propus următorul mecanism de reacție pentru degradarea fotocatalitică a 4-CLA:

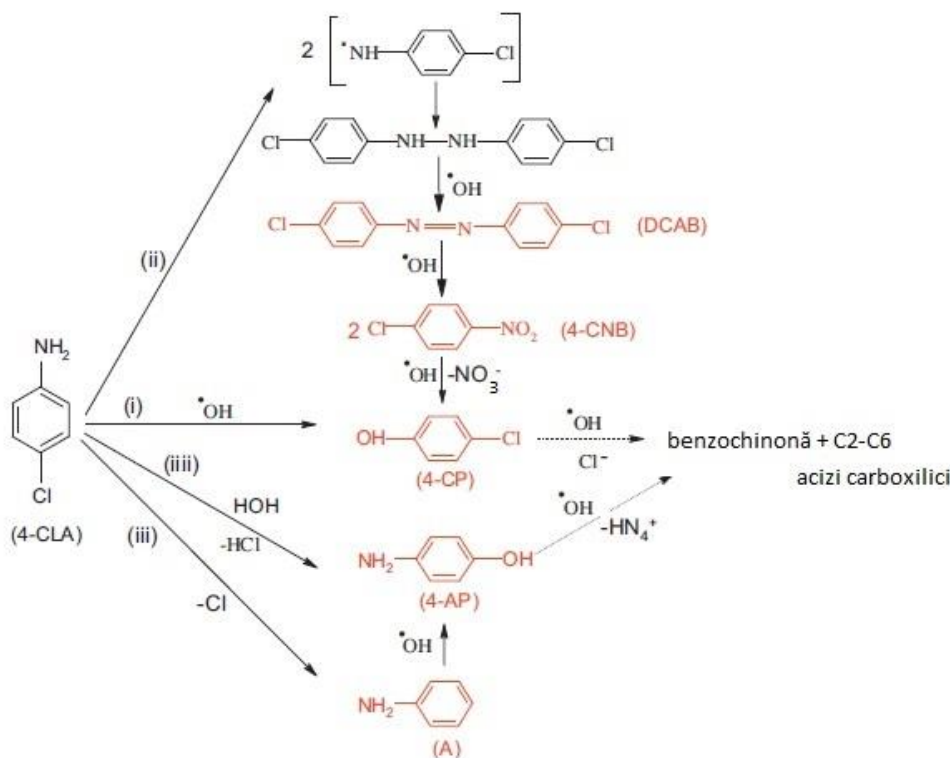


Figura 5.2 Căi de degradare propuse pentru degradarea fotocatalitică a 4-CLA

Mecanismul propune patru căi posibile de degradare pentru poluant:

- i. Atacul radicalilor $\bullet\text{OH}$ asupra poluantului țintă cu înlocuirea grupării amino și formarea de 4-CP;
- ii. Extragere de hidrogen cu formare de radical al anilinei care se stabilizează apoi prin dimerizare la DCAB [20], aspect confirmat și de alți autori. Atacul radicalilor $\bullet\text{OH}$ asupra grupării diazo a DCAB conduce la 4-CNB și ulterior la 4-CP prin substituția grupării nitro cu radicali $\bullet\text{OH}$;
- iii. Altă rută de degradare a poluantului este eliberarea de Cl^- cu formarea de anilină raportată și de alți autori [21]. Transformarea fotocatalitică a anilinelor halogenate are loc în câteva etape [22], mecanismul heterolitic constând în eliberarea de ioni ai hidrogenului și clorului sub formă de HCl , urmată de eliminarea unui al doilea atom de hidrogen cu formarea de nitrenă. Aceasta este ulterior rearanjată sub formă de carbenă, care este convertită la anilină [21]. Aceasta este oxidată la 4-AP prin adăția radicalilor $\bullet\text{OH}$ la nucleul aromatic [5]. Cum radicalii $\bullet\text{OH}$ sunt reactivi fotocatalitici electrofili, atacul acestora asupra nucleului aromatic va fi orientat către pozițiile cu cea mai mare densitate de electroni. În cazul anilinei hidroxilarea are loc în poziția para față de gruparea amino, cu împiedicare sterică mai redusă comparativ cu poziția orto;
- iv. 4-AP poate rezulta și din fotohidroliza 4-CLA, deoarece substituția atomului de halogen are loc cu dificultate, radicalii $\bullet\text{OH}$ și clorul având electronegativități similare.

Intermediarii secundari (4-CP, 4-AP) sunt hidroxilați [22], [23] și ulterior oxidați la benzochinonă [24]. Aceasta este convertită ulterior la alți produși de degradare cum sunt acizii muconic, maleic, fumaric și oxalic prin ruperea inelului aromatic sub atacul radicalilor OH [25]. Produșii finali de degradare includ Cl⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ rezultați în diferite etape ale mecanismului propus. Formarea intermediarilor neclorurati de tipul A, 4-AP este în concordanță cu rezultatele experimentale care demonstrează eliminarea de Cl⁻ ca HCl, în timpul iradierii.

5.1.3 Concluzii

În degradarea 4-CLA în proces UV/TiO₂/H₂O₂ au fost detectați intermediari aromatici. Degradarea este inițiată în principal de atacul radicalilor •OH iar calea de degradare propusă ține cont de acest fapt. Deși se formează diverși intermediari, toți aceștia se oxidează în cele din urmă la benzochinonă care apoi este transformată în acizi carboxilici prin ruperea inelului aromatic. Produși ionici de tipul Cl⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ se formează de asemenea.

5.2. MECANISMUL DE DEGRADARE A TRICLOSANULUI

Deoarece literatura de specialitate prezintă diferite căi de degradare a TCS prin fotocataliză în sistem UV/TiO₂, unele date fiind contradictorii, s-a propus elaborarea unui mecanism de conversie a poluantului care să fie susținut de cât mai multe date experimentale. În acest scop s-a urmărit identificarea intermediarilor de reacție formați și evaluarea variației concentrației acestora în diferite condiții experimentale.

5.2.1 Experimente de degradare triclosan prin fotocataliză heterogenă

Experimentele de degradare fotocatalitică a triclosanului prin fotocataliză heterogenă în sistem UV-VIS/TiO₂ au fost reluate în condițiile de operare optime prezentate în paragraful anterior, pentru un domeniu extins al concentrației inițiale de TCS față de cel prezentat în cadrul capitolului 4 dedicat studiilor cinetice. Majorarea concentrației poluantului a avut în vedere obținerea a cât mai multor informații privind identitatea produșilor săi de degradare.

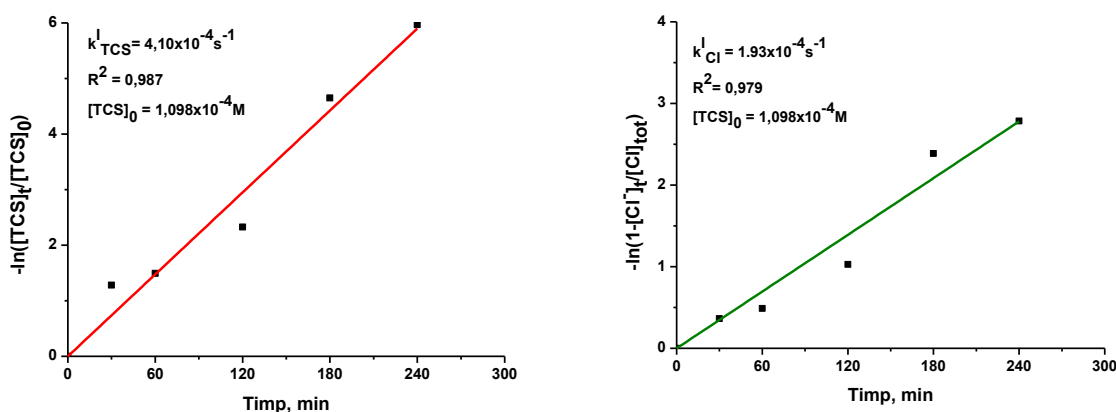


Figura 5.9 Cinetica degradării triclosanului prin fotocataliză în sistem UV-VIS/TiO₂ pH = 6,5; [TiO₂] = 200 mg/L

5.2.2 Experimente de degradare a triclosanului prin fotocataliză heterogenă în prezență de scavanger de radicali •OH

După cum s-a prezentat anterior degradarea unui poluant prin fotocataliză în prezență de TiO₂ se poate realiza atât prin intermediul radicalilor hidroxil dar și al golurilor și/sau electronilor fotogenerați. În vederea identificării speciei oxidante (•HO, h⁺), cu aport semnificativ în conversia poluantului s-au efectuat experimente de degradare fotocatalitică a TCS în prezență de i-propanol (3 x 10⁻³ M), cunoscut fiind că acesta acționează ca scavanger de radicali hidroxil competiționând cu poluantul în consumarea acestora.

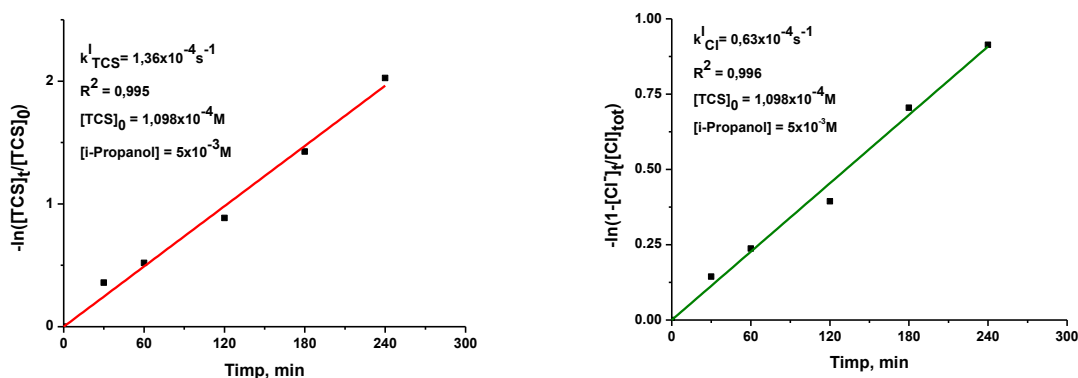


Figura 5.10 Cinetica degradării triclosanului prin fotocataliză în sistem UV-VIS/TiO₂ în prezență de scavanger de radicali hidroxil
pH = 6,5; [TiO₂] = 200 mg/L; [i-propanol]= 3 x 10⁻³ M

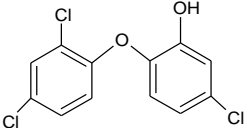
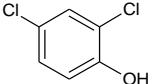
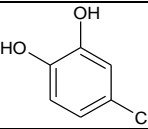
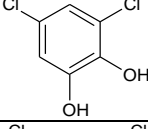
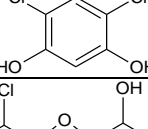
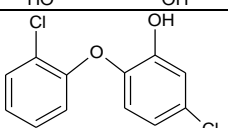
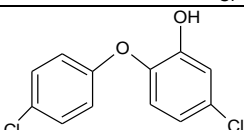
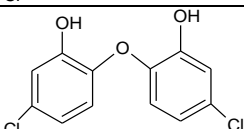
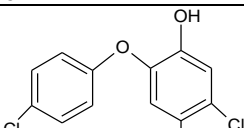
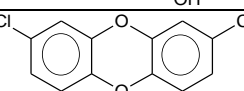
Din analiza rezultatelor obținute, se constată scăderea performanțelor procesului fotocatalitic în prezența i-propanolului. Astfel, randamentele de degradare poluant și mineralizare clor organic scad în primele 30 de minute de iradiere cu circa 60% în prezența scavangerului comparativ cu cele înregistrate în absența acestuia. Această comportare a sistemului este datorată consumării radicalilor hidroxil preponderent în reacția cu i-propanol și nu în oxidarea TCS, alcoolul fiind prezent în concentrație de 30 de ori mai mare decât poluantul. Scăderea de aproximativ trei ori a valorilor constantelor de viteză în raport cu degradarea poluantului și mineralizarea clorului organic în prezență de i-propanol arată că degradarea TCS în sistem UV-VIS/TiO₂ se realizează preponderent prin intermediul radicalilor hidroxil. Definitivarea căilor de reacție care conduc la degradarea TCS, implicit a aportului fiecărei specii implicate în conversia poluantului s-a realizat pe baza identificării principalilor intermediari de degradare.

5.2.3 Identificarea intermediarilor de degradare

Identificarea intermediarilor de degradare TCS s-a realizat prin tehnica gaz cromatografică cuplata cu spectrometrie de masă (GS-MS), metoda screening, pe probe iradiate care au fost extrase în n-hexan (3 x 5 mL), la pH=2, asigurat prin adaos de H₃PO₄. În acest scop s-a utilizat un gaz-cromatograf Agilent 7890 A cuplat cu un spectrometru de masa Agilent 240MS, tip trapă ionică, cu ionizare externă (70eV), echipat cu o coloana capilară ZB-5MS cu următoarele caracteristici: $d_{int} \times d_{film} \times L = 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ } \mu\text{m} \times 60 \text{ m}$. Atribuirea identității intermediarilor de degradare s-a realizat pe baza comparării spectrelor de masă obținute pe probele iradiate cu cele din baza de date NIST. În cazul intermediarilor prezenți sub mai multe forme izomere, s-

au urmărit toți izomerii, iar atribuirea spectrului de masă unui anumit izomer s-a realizat ținând cont de informații specifice din literatura de specialitate (ioni caracteristici, calcule de chimie cuantică, date de structură, etc.). Deoarece nu s-a dispus de etaloane pentru intermediarii identificați, evaluarea variației concentrației acestora *versus* timpul de iradiere s-a realizat prin suprapunerea peak-urilor caracteristice obținute pe probe expuse radiațiilor UV-VIS la diferiți timpi de iradiere (30; 60; 120; 180; 240min).

Tabel 5.4 Identificarea prin GC/MS intermediari de degradare TCS

Nr. crt.	Denumire	Timp retenție (min)	Ion molecular (m/z)	Structură
1	5-clor-(2,4-diclorfenoxi) fenol (TCS)	21,17	290	
2	2,4-diclor fenol (2,4 DCF)	10,00	162	
3	4-clorbenzen 1,2-diol / 4-clorcatehol (4 CCTH)	13,50	144	
4	3,5-diclorbenzen-1,2-diol	12,20	178	
5	4,6-diclorbenzen-1,3-diol	12,84		
6	5-clor-2-(2-clorfenoxi)fenol (2 DCS)	19,03	254	
7	5-clor-2-(4-clorfenoxi)fenol (4 DCS)	19,33		
8	2,2'-oxibis(5-clorfenol)	22,57	269	
9	2-clor-5-(4-clorfenoxi)benzen-1,4-diol	22,72		
10	2,8-diclor-dibenzo 1,4-dioxina	19,86	252	

5.2.4 Căi posibile de degradare a triclosanului în sistem UV-VIS/TiO₂

Evaluarea spectrelor GS-MS obținute pe probe de apă cu conținut inițial de TCS=1,098 x 10⁻⁴ M supuse fotocatalizei în prezență de TiO₂ (200 mg/L), în condiții aerobe (Q_{aer} =50L/h), sub iradiere UV ($\lambda \geq 300\text{nm}$) la diferiți timpi a condus la mai multe căi posibile de degradare poluant. Astfel, procesele primare de atac ale TCS se pot realiza prin:

- Adiția radicalilor hidroxil la dubla legătură a nucleelor aromatice în fracția nonfenolică și fenolică,
- Extracția de proton de către radicalii hidroxil,
- Reacția directă a electronilor fotogenerați cu poluantul.

5.2.5 Mecanismul de degradare propus

Analiza critică a datelor de literatură, coroborată cu rezultatele experimentale de degradare a poluantului în sistem UV/TiO₂ și intermediarii de degradare identificați prin GC-MS a condus la propunerea mecanismului de reacție prezentat în figura 5.28. Căile primare de degradare propuse care pot justifica apariția acestor intermediari, confirmate și de datele prezentate anterior sunt: Adiția radicalilor hidroxil la nucleul aromatic; Extracția de proton prin intermediul radicalilor hidroxil; Interacția directă a electronilor fotogenerați cu TCS.

Prima cale de atac, care are și ponderea cea mai mare în degradarea poluantului, după cum a evidențiat și scăderea de trei ori a constantei de viteză în raport cu degradarea poluantului înregistrată în prezență de i-propanol, o constituie *adiția radicalilor hidroxil preponderent la nucleul aromatic al fracției nonfenolice* din molecula de TCS. Acesta cale de atac este favorizată comparativ cu cea asupra fracției fenolice, fapt evidențiat experimental prin neidentificarea intermediarilor TCS-hidrochinonă și TCS-chinonă specifici atacului la fracția fenolică. Un alt argument este identificarea 4CCTH printre intermediari, acesta rezultând doar la atacul fracției nonfenolice. Principalele etape ale adiției sunt formarea aductului •OH-TCS care se stabilizează prin scindarea legăturii eterice cu formare de 2,4DCF și 2-hidroxi-2-clorfenoxi radical, ultimul prin disproporție generând 4CCTH și ortochinonă. Cu toate că 2,4DCF este mai rezistent la oxidare decât 4CCTH, fapt dovedit de creșterea ariei peak-ului său caracteristic în primele 60 min de iradiere, acesta este totuși degradat la prelungirea expunerii la radiații UV, aspect confirmat de scăderea continuă a ariei peak-ului pentru timpi de iradiere > 120 min. Deși există două posibilități de degradare a diclorfenolului prin adiția radicalilor hidroxil la nucleul aromatic, și anume la atomii de carbon nesubstituiți sau la cei substituiți cu atomi de Cl pe baza datelor experimentale obținute, se consideră că prima variantă este cea mai fezabilă. Principalul argument este electronegativitatea accentuată a atomilor de halogen care reduce densitatea de electroni la atomul de carbon de care sunt legați defavorizând atacul reactivilor fotolitici electrofili de tipul radicalilor hidroxil. În consecință degradarea 2,4DCF nu decurge prin dehalogenare ci prin hidroxilare cu formarea de dioli clorurați, care suferă oxidare ulterioară la acizi carboxilici, cu eliberare de HCl și deschidere de ciclu aromatic. Din motive similare celor prezentate în cazul degradării 2,4DCF se consideră că și stabilizarea aductului •OH-TCS cu eliminarea de ioni Cl⁻ este defavorizată, chiar dacă printre intermediarii de degradare au fost identificați derivați de TCS dehalogenați de tipul 5-clor-2-(4-clor-2-hidroxi-fenoxi)fenol, apariția acestuia putând fi justificată și de reacția TCS cu electronii fotogenerați, urmată de hidroxilarea derivaților dehalogenați rezultați.

A doua cale de atac prin intermediul radicalilor hidroxil o reprezintă extracția de proton de la gruparea –OH din fracția fenolică din molecula TCS. Reacția decurge cu eliberare de apă și formarea unui radical deprotonat TCS instabil, care printr-o reacție de ciclizare intramoleculară conduce la apariția unui derivat halogenat de p-dibenzo-dioxină. Rezultatele experimentale au evidențiat că apariția acestui derivat toxic în concentrații relativ scăzute este favorizată de realizarea procesului de fotocataliză la timp de iradiere ≤ 30 min. Prelungirea expunerii la radiațiile UV conduce la dispariția acestuia datorită scindării legăturii dioxinice cu formare de 2,4DCF și 4CCTH, urmată de conversia acestora la acizi carboxilici și HCl.

Ultima cale de reacție propusă are la bază degradarea TCS prin interacția directă cu electronii fotogenerați la suprafața TiO₂ sub acțiunea radiațiilor UV. Cu toate că experimentele de fotocataliză s-au realizat în mediu aerob, concentrația de O₂ dizolvat generată prin barbotarea de aer, egală cu cea de poluant (10^{-4} M), conduce la formarea de radicali anioni, anioni Cl⁻ și O₂. Procesul primar care are loc la interacția dintre electronii solvatați și substrat conduce la formarea unui radical anion de TCS, care se stabilizează prin eliberarea de anioni Cl⁻ și O₂. Intermediarii declorurați formați, de tipul 5-clor-2-(4-clorfenoxi)fenol și 5-clor-2-(2-clorfenoxi)fenol, sunt convertiți în continuare prin oxidare la derivați diolici, iar aceștia se decompun ulterior până la acizi carboxilici și HCl.

Pentru oricare din caile de degradare propuse, formarea de intermediari de degradare cu conținut de clor organic în moleculă este în concordanță cu datele cinetice obținute prin modelarea matematică a rezultatelor experimentale, și anume $k_{TCS} > k_{Cl}$.

Datele prezentate, relevă că aplicarea fotocatalizei heterogene în condiții corespunzătoare, reprezintă o variantă fezabilă de tratare a apelor reziduale cu conținut de TCS. Această metodă de tratare, care face parte din categoria procedeele de oxidare avansată asigură degradarea poluantului și intermediarilor rezultați din conversia acestuia, fără acumularea de produși toxici.

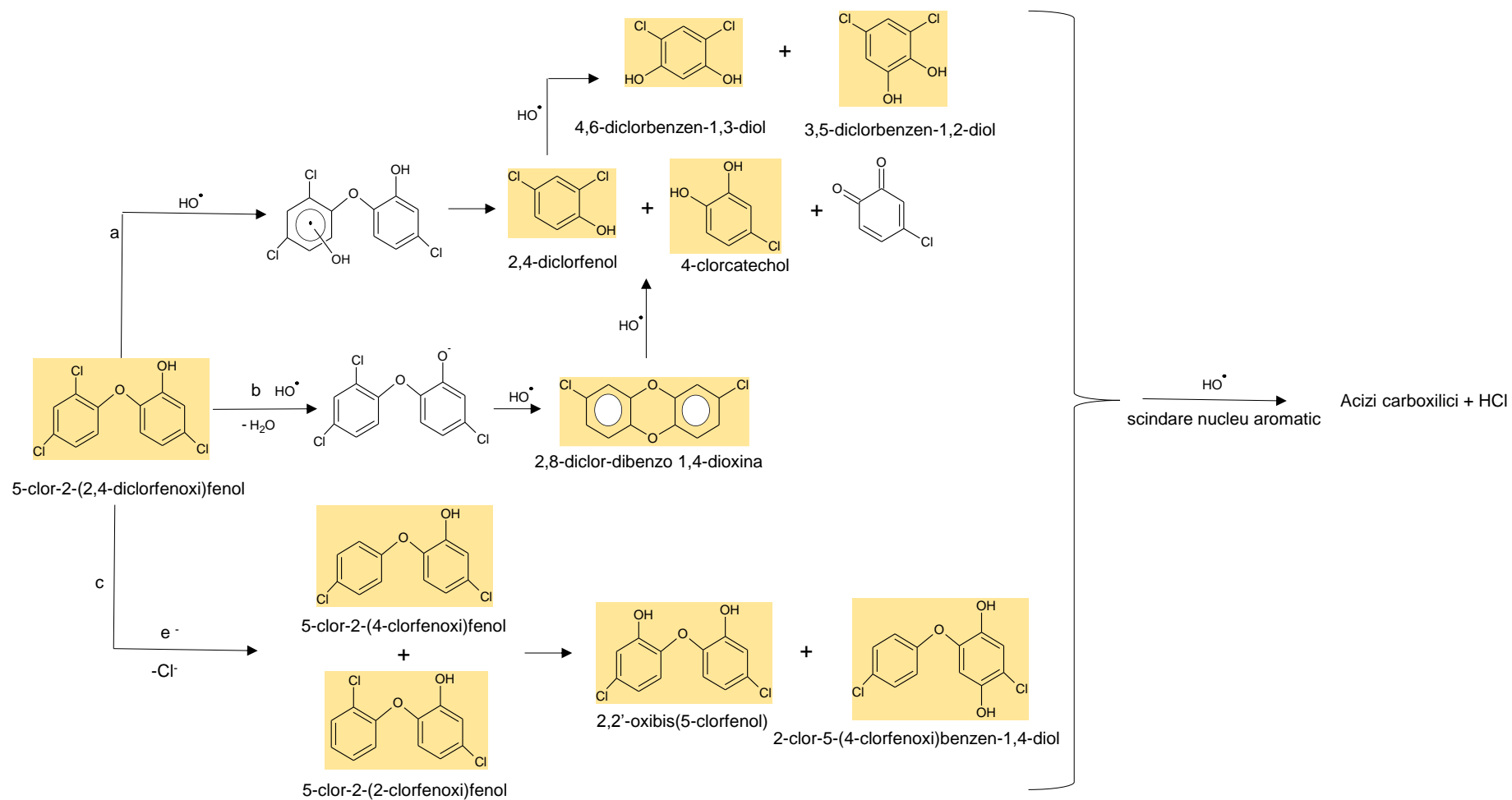


Figura 5.28 Mecanismul de degradare TCS prin fotocataliză heterogenă propus

5.2.6 Concluzii

Rezultatele experimentale obținute privind intermediarii identificați și cinetica conversiei poluantului în sistemul studiat coroborate cu posibilele căi de reacție furnizate de alți autori au condus în final la un mecanism complex care cuprinde mai multe căi de degradare în favoarea cărora s-au putut aduce dovezi experimentale.

Rutele de degradare TCS abordate și confirmate de rezultatele experimentale obținute au constat în:

- Adiția radicalilor hidroxil:
 - la nucleul aromatic non-fenolic;
 - la nucleul aromatic fenolic;
- Extracția de proton de către radicalii hidroxil;
- Interacția directă cu electronii fotogenerați.

Analiza critică a datelor de literatură, coroborată cu rezultatele experimentalor de degradare poluantului analizat în sistem UV/TiO₂ și intermediarii de degradare identificați prin GC-MS a condus la mecanismul de reacție propus.

CAPITOLUL 6 PROCEDEE HIBRIDE DE DEPOLUARE A APELOR UZATE

6.1 PRINCIPALELE ELEMENTE ALE REACTORULUI FOTOCATALITIC MEMBRANAR LA NIVEL DE LABORATOR

Reactorul fotocatalitic membranar (PMR) realizat funcționează în regim discontinuu – PMR cu TiO₂ în suspensie - elementele constitutive principale ale acestuia fiind:

Reactor UV Heraeus, ale cărui caracteristici au fost prezentate în capitolul 3.

KOCH LABCELL-CF1 (CrossFlow membrane separations), ale cărei caracteristici funcționale sunt:

- Diametrul membranei = 76 mm;
- Aria membranară efectivă = 28cm²;
- Volum rezervor alimentare = 500ml;
- Viteză lichid (la curgerea tangențială) = 2m/s;
- Presiunea maximă de lucru = 35 bar;
- Presiunea optimă = 8 bar;
- Temperatura maximă de lucru = 70⁰C;
- Debit pompă = 1,8 l/min;
- Material = inox.

6.2 PREPARAREA MEMBRANELOR ȘI CARACTERIZAREA ACESTORA PRIN METODE SPECIFICE

Membranele polimerice sunt cea mai vastă categorie de membrane utilizate atât la nivel de laborator cât și la nivel pilot sau industrial. Obținerea membranelor polimerice prin metoda inversiei de fază, tehnica imersie precipitare oferă avantajul că plecând de la un același polimer și un același solvent se poate ajunge la obținerea de membrane cu caracteristici diferite ce pot fi utilizate în diverse tipuri de procese membranare, prin variația parametrilor ce guvernează procesul de obținere și anume tipul de nonsolvent și caracteristicile acestuia, concentrațiile alese, temperatura de lucru.

Fazele principale ale tehnologiei aferente acestei metode sunt:

- Dizolvarea polimerului într-un solvent adecvat;
- Filtrarea soluției polimerice obținute;
- Dezaerarea soluției polimerice filtrate;
- Peliculizarea soluției polimerice pe o suprafață plană;
- Coagularea / precipitarea polimerului din filmul polimeric;
- Spălarea și condiționarea membranei obținute.

6.2.1 Prepararea membranelor polimerice

Având în vedere că rolul membranei este de recuperare a particulelor de TiO₂ din suspensia de fotocatalizator și reintroducerea acestuia într-un nou ciclu de reacție fotocatalitică, pentru stabilirea dimensiunilor porilor acesteia și respectiv a tipului de membrană care să asigure separarea adecvată a fotocatalizatorului, s-a efectuat analiza distribuției dimensiunilor particulelor de TiO₂ din suspensie, rezultatele fiind prezentate în figura 6.2. Analiza dimensională a particulelor de TiO₂ s-a realizat utilizând un aparat de tip Mastersizer 2000, produs de firma Malvern.

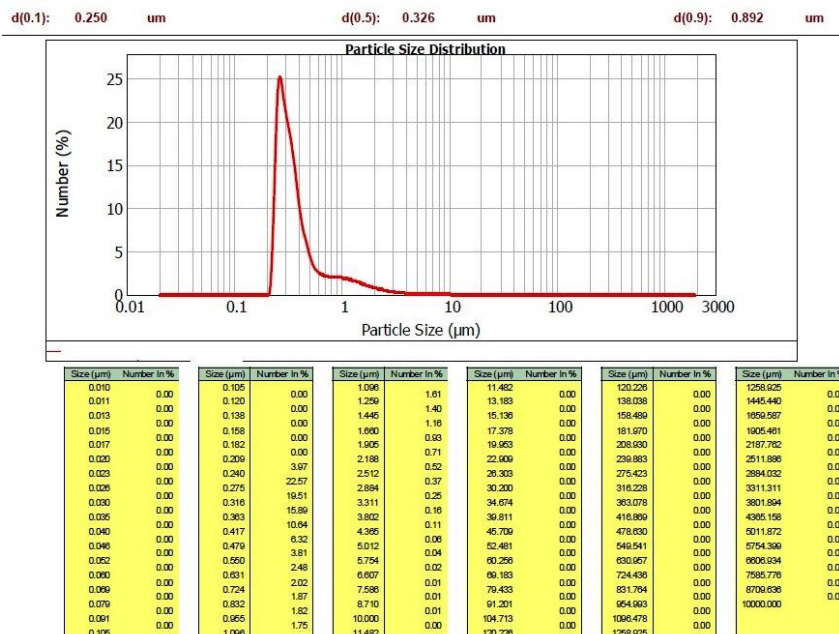


Figura 6.2 Distribuția particulelor de TiO₂ suspensie în apă

Din analiza datelor prezentate în figura 6.2, curba gaussiană obținută relevă faptul că peste 90% dintre particule au dimensiuni cuprinse în domeniul 0,2 μm - 1 μm. Având în vedere ca această valoare se află aproape de granița dintre microfiltrare și ultrafiltrare (0,1 μm) membranele sintetizate trebuie să facă parte din categoria membranelor de ultrafiltrare.

În acest sens au fost realizate membrane din soluție de polisulfonă (Psf) și poliacrilonitril (PAN) având concentrația de 12% (procente masice) dizolvată în N-metil-pirolidona (NMP), cunoscut fiind faptul că pentru obținerea de membrane de ultrafiltrare concentrația polimerului trebuie să se situeze în intervalul 12% - 14% (procente masice).

6.2.2 Caracterizarea membranelor obținute

Membranele obținute au fost caracterizate din punct de vedere al caracteristicilor de curgere și termogravimetric (pentru membrana 12% Psf).

În ceea ce privește caracteristicile de curgere, a fost determinat fluxul de apă distilată, la diverse valori de presiune (2 bar; 3 bar; 4 bar; 5 bar și 6 bar).

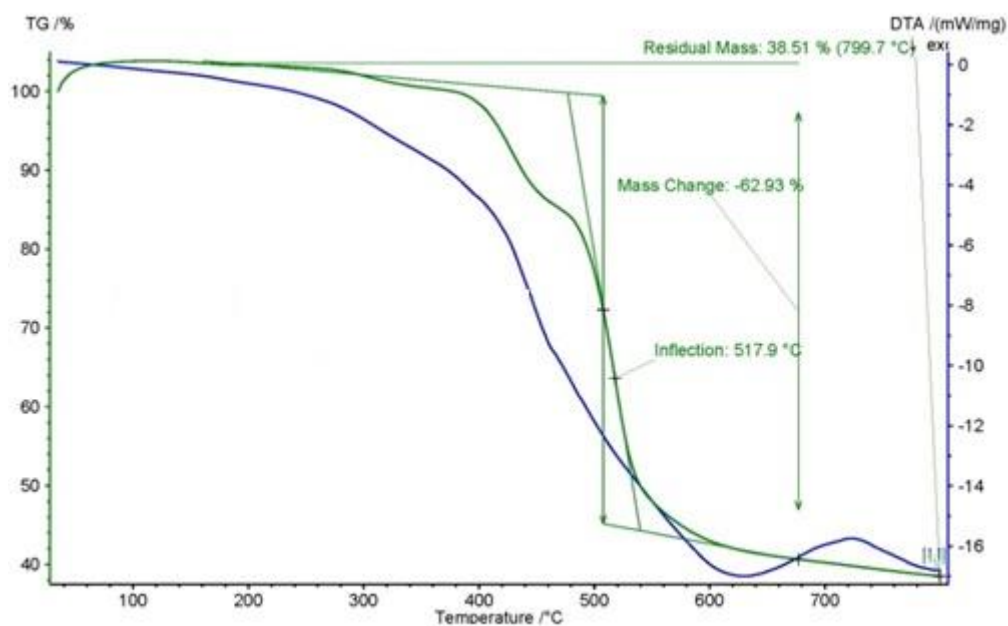
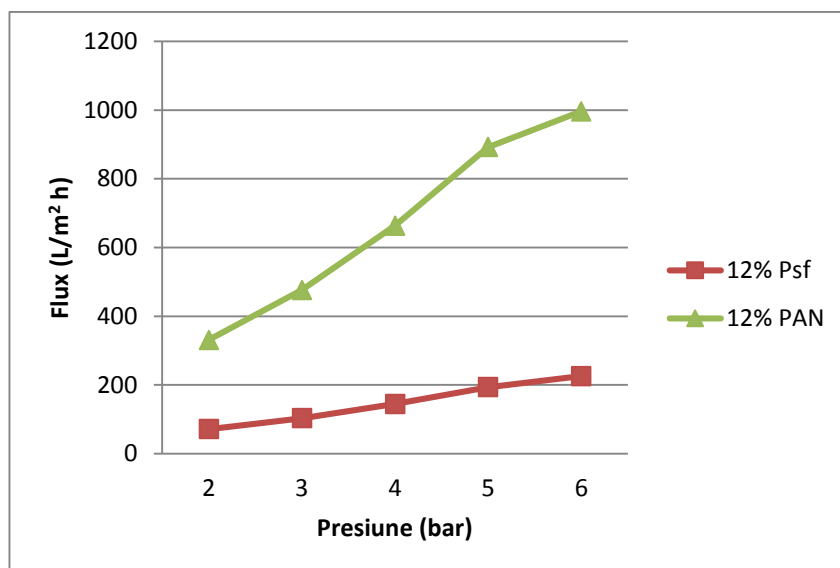


Figura 6.4 Termograma membranei polimerice 12% Polisulfonă

În tabelul 6.1 sunt prezentate sintetic valorile medii ale fluxurilor. Figura 6.5 redă în formă grafică variația fluxului cu presiunea, pentru fiecare membrană în parte.

Tabel 6.1 Caracteristicile de curgere prin membranele realizate

Nr.crt	Tip membrană	Flux (L/m ² h)				
		P=2 bar	P=3 bar	P=4 bar	P=5 bar	P=6 bar
1	M1- Psf – 12	71,4	103,1	144,4	193,5	225,6
2	M2 –PAN – 12	330,7	476,2	663,5	892,3	996,4

**Figura 6.5 Variația fluxului cu presiunea pentru membranele realizate**

Datele obținute demonstrează că fluxul de apă distilată crește pe măsura creșterii presiunii de lucru, variația nefiind una liniară. Valorile fluxurilor pentru cele două tipuri de membrană sunt promițătoare în ceea ce privește separarea eficientă a fotocatalizatorului în vederea reutilizării.

6.2.3 Experimentări preliminare de separare a fotocatalizatorului în modulul membranar

Pentru experimentele de separare a fotocatalizatorului în modulul membranar s-a pornit de la o soluție inițială de TCS cu concentrație de 11,8 mg/L = $4,08 \times 10^{-5}$ M care a fost supusă fotocatalizei heterogene în următoarele condiții de reacție:

- pH = 6,5;
- [TiO₂] = 200 mg/L;
- Timp de reacție = 120 min;

rezultând o soluție de TCS cu concentrație de 0,06 mg/L = $2,07 \times 10^{-7}$ M. Cu această soluție a fost alimentat modulul membranar la o presiune de lucru de 2 bar, procesul de separare a fost realizat până la atingerea unui raport de concentrare de $\frac{1}{2}$.

6.2 Recuperarea TiO₂ cu ajutorul modulului membranar, concentrație inițială TiO₂ 200 mg/L, grad de recuperare permeat 50%

Membrana	Caracteristici permeat – suspensii (mg/L)	Eficiență separare TiO ₂ (%)
12% polisulfonă	3,75	98,1
12% poliacrilonitril	6	97,0

Cu toate că ambele membrane prezintă eficiențe superioare de separare a fotocatalizatorului ($\geq 97\%$), membrana 12% polisulfonă prezintă o performanță de separare a fotocatalizatorului ușor superioară comparativ cu cea de poliacrilonitril.

În ceea ce privește colmatarea membranelor aceasta a fost evaluată cu următoarea formulă

$$\% \text{ colmatare} = \frac{J_{2,i} - J_{2,f}}{J_{2,i}} 100 \quad (6.1)$$

unde:

$J_{2,i}$ – fluxul de apă distilată al membranei înainte de trecerea suspensiei prin membrană la presiunea de 2 bar;

$J_{2,f}$ – fluxul de apă distilată al membranei după trecerea suspensiei de TiO₂ prin membrană la presiunea de 2 bar.

Tabel 6.3 Calculul gradului de colmatare al membranei

Membrana	$J_{2,i}$ (L/m ² h)	$J_{2,f}$ (L/m ² h)	% colmatare
12% polisulfonă	71,4	66,9	6,3
12% poliacrilonitril	330,7	315,6	4,6

În ceea ce privește separarea TCS prin membrană rezultatele sunt prezentate în tabelul 6.4.

Tabel 6.4 Separarea TCS în modulul membranar

Membrana	[TCS] alimentare (μg/L)	[TCS] concentrat (μg/L)	[TCS] permeat (μg/L)	η_{TCS} (%)
12% polisulfonă	60	38,7	6,3	89,5
12% poliacrilonitril		41,4	11,7	80,5

Diferențele în TCS rezultate între alimentarea și ieșirile modulului membranar se pot explica prin adsorbția TCS pe particulele de TiO₂ și / sau reținerea acestuia în membrană. Analizând datele din tabelul de mai sus se poate aprecia că membrana joacă un dublu rol, atât de separare / recuperare a fotocatalizatorului cât și de îndepărtare a poluantului. Astfel randamentele finale de îndepărtare a TCS utilizând instalația PMR de laborator au fost de 99,94 % în cazul utilizării membranei 12% polisulfonă, respectiv 99,90 % în cazul utilizării membranei 12% poliacrilonitril. Cele două membrane sintetizate prezintă caracteristici comparabile atât în ceea ce privește separarea fotocatalizatorului și poluantului țintă cât și gradul de colmatare pentru un ciclu de separare, o performanță ușor mai bună în ceea ce privește îndepărtarea TCS fiind obținute utilizând membrana 12% polisulfonă care a fost selectată pentru utilizare în experimentele ulterioare.

6.3 EXPERIMENTE DE DEGRADARE / SEPARARE A TCS ÎN SISTEM REAL

S-a utilizat un sistem apos real (influent stație tratare municipală) cu o concentrație inițială de TCS de 1,86 mg/L care a fost supusă fotocatalizei heterogene în următoarele condiții de lucru:

- pH=6,5;
- [TiO₂]= 200 mg/L;
- t = 90 minute;
- Q aer = 50 L/h.

Efluentul postoxidare a fost supus separării în modulul membranar la o presiune de lucru de 2 bar până la un raport de concentrare de 1/2. A fost utilizată membrana polimerică 12% polisulfonă obținută prin tehnica de imersie – precipitare, membrană ce a prezentat cele mai bune caracteristici din punct de vedere al gradului de recuperare a TiO₂ precum și în ceea ce privește reținerea TCS.

Pentru ciclurile 2-5 de tratare, concentratului rezultat din modulul membranar i s-au adăugat 200 de ml din soluția inițială precum și un adaos de catalizator în vederea menținerii concentrației acestuia la 200 mg/L, celelalte condiții de lucru rămânând neschimbate.

6.3.1 Îndepărtarea TCS din sisteme apoase reale utilizând instalația PMR de laborator

Rezultatele experimentale privind îndepărtarea TCS sunt prezentate în tabelul 6.5:

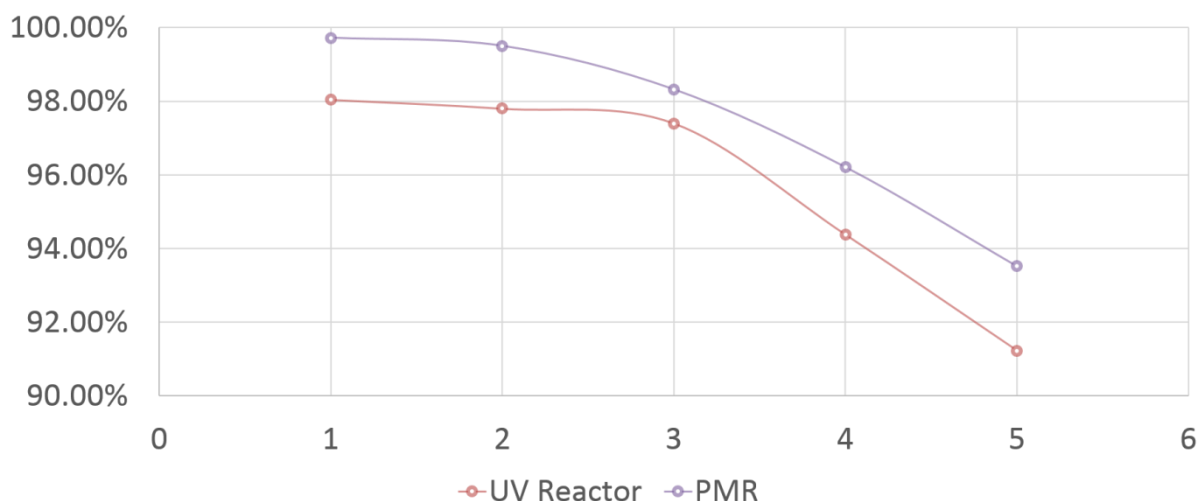
Tabel 6.5 Concentrațiile TCS pentru diferitele secvențe ale fluxului de tratare

Ciclul	[TCS] μg/L		
	Influent	Efluent Reactor UV	Permeat Modul Membranar
1	1860	36,5	5,26
2	930	20,5	4,64
3	925	24,1	15,51
4	927	52,1	35,12
5	928	81,4	60,15

În ceea ce privește eficiențele de îndepărtare a TCS utilizând PMR rezultatele obținute arată că după un număr de cinci cicluri eficiențele de degradare a TCS prin fotocataliză heterogenă se apropie de 90% fapt ce indică necesitatea înlocuirii totale a fotocatalizatorului și reluarea secvenței de tratare. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 6.6 și figura 6.7.

Tabel 6.6 Eficiențele de îndepărtare TCS utilizând PMR de laborator

Ciclul	η_{TCS} %	
	Reactor UV	Reactor UV + Modul membranar
1	98,04%	99,72%
2	97,80%	99,50%
3	97,40%	98,32%
4	94,38%	96,21%
5	91,23%	93,52%

**Figura 6.7 Eficiențele de îndepărtare a TCS în funcție de ciclul de tratare**

Diferențele în TCS rezultate între alimentarea și ieșirile modulului membranar se pot explica prin adsorbția TCS pe particulele de TiO₂ și / sau reținerea acestuia în membrană. Analizând datele din tabelele 6.5-6.6 se poate aprecia că membrana joacă un dublu rol, atât de separare / recuperare a fotocatalizatorului cât și de îndepărtare a poluantului.

6.3.2 Determinarea dozei de TiO₂ necesare ciclurilor 2-5 de tratare

În vederea determinării dozei de TiO₂ necesare ciclurilor 2-5 de tratare au fost determinate concentrațiile de catalizator exprimate prin indicatorul materii totale în suspensie (MTS), pentru soluția de alimentare, soluția post-tratare UV și concentratul rezultat din modulul membranar. Pentru exemplificare, în tabelul 6.7, sunt prezentate determinările pentru primele trei cicluri de tratare:

Tabel 6.7 Calculul pierderilor de TiO₂ pentru un ciclu de tratare

Ciclul	MTS (mg/L)						
	Influent alimentare	Efluent post-tratare UV	Pierdere în reactor UV	Concentrat	Permeat	Pierdere în modulul membranar	Pierdere totală*
1	200	153	23,50 %	147	1	3,27%	25,79 %
2	200	152	23,95 %	148	1	2,61%	26,18 %
3	198	151	23,74 %	146	1	2,54%	26,06 %
Medie							26,01%

*calculată prin raportare la concentrația inițială de fotocatalizator

Pentru primul ciclu de tratare a fost utilizată o cantitate de 80 mg TiO₂ (corespunzând unei concentrații de 200 mg/L). Rezultă ca pentru fiecare ciclu ulterior de tratare trebuie adăugată o cantitate de 32 mg TiO₂ proaspăt (pentru 200 de ml soluție inițială) în vederea pastrării unei concentrații constante de TiO₂ de 200 mg/L în etapa de fotocataliză heterogenă.

6.3.3 Separarea fotocatalizatorului prin modulul membranar

Separarea fotocatalizatorului s-a realizat în modulul membranar utilizând o membrană polimerică 12% polisulfonă. Presiunea de lucru a fost de 2 bar iar procesul de separare a fost realizat până la atingerea unui grad de concentrare de ½ (50%).

Fluxurile medii prin membrană pentru cele cinci cicluri ale secvenței de separare sunt prezentate în tabelul 6.8:

Tabel 6.8 Fluxurile medii prin membrană pentru cele cinci cicluri de tratare

Ciclul	Flux mediu, J L/m ² h
1	70,2
2	79,2
3	69,5
4	58,8
5	52,3

Fluxul maxim se înregistrează în cel de-al doilea ciclu de tratare ca urmare a formării unui strat filtrant de TiO₂ la suprafața membranei. Fluxurile scad apoi până la o valoare de 75% raportat la fluxul inițial (ciclul 1). În funcție de cantitatea de suspensie necesară a fi concentrată aceasta conduce la necesitatea schimbării membranei, timpul aferent separării devenind prea mare.

6.4 FLUXUL TEHNOLOGIC PROPUȘ

Cele mai importante avantaje aduse de utilizarea PMR cu fotocatalizator în suspensie sunt reprezentate de:

- Separarea avansată facilă a particulelor de catalizator din soluția tratată;
- Posibilitatea de recuperare a fotocatalizatorului și reutilizarea acestuia în cicluri ulterioare de tratare cu diminuarea corespunzătoare a costurilor de operare prin scăderea consumului de TiO₂ proaspăt și implicit a spațiilor de depozitare a fotocatalizatorului uzat;
- Scăderea costurilor de tratare a apelor în special datorită scăderii consumului de energie (nu mai sunt necesare etape suplimentare de coagulare – floclurare – sedimentare) și necesităților de spațiu.

Fluxul tehnologic propus are la bază aplicarea unui procedeu hibrid fotocataliză heterogenă - proces membranar (reactor fotocatalitic membranar - PMR cu fotocatalizator în suspensie) și este compus din două etape principale:

- Fotocataliza heterogenă în următoarele condiții:
 - pH=6,5;
 - [TiO₂]= 200 mg/L (ciclul 1), adaus de TiO₂ pentru ciclurile 2-5;
 - t = 90 min;
- Separarea și apoi reutilizarea fotocatalizatorului prin ultrafiltrare utilizând o membrană polimerică 12% polisulfonă, în următoarele condiții:
 - Presiune = 2 bar;
 - Raport de concentrare = 1/2.

Prin aplicarea fluxului propus se asigură îndepărtarea TCS (>93%) și reducerea consumului de fotocatalizator proaspăt (58%).

6.5 CONCLUZII

Studiile efectuate au demonstrat că ciclul de tratare propus poate fi repetat de cinci ori fără ca eficiențele de îndepărtare a TCS din sistem să scadă sub 93%. Eficiențele de degradare au variat între 99,72% (ciclul 1) și 93,52% (ciclul 5). Faptul ca eficiențele de degradare sunt pentru toate ciclurile de tratare mai mari după trecerea prin modulul membranar comparativ cu ieșirea din fotocataliza heterogenă demonstrează faptul ca membrana joacă un dublu rol atât de separare a fotocatalizatorului cât și de îndepărtare a poluantului. În ceea ce privește fluxurile prin membrană în procesul de separare al fotocatalizatorului acestea se încadrează în domeniul specific ultrafiltrării, scăzând cu 25% față de fluxul inițial, în cel de-al 5-lea ciclu de separare. Colmatarea membranei a fost calculată pe baza fluxurilor medii de apă distilată înainte și după trecerea suspensiilor de fotocatalizator prin membrană, rezultând un grad de colmatare de 16,2%. În concluzie se poate afirma ca testele la nivel de laborator pe sisteme apoase reale au confirmat faptul ca utilizarea reactoarelor fotocatalitice membranare reprezintă o alternativă promițătoare pentru tratarea apelor uzate cu conținut de poluanți organici [26].

CONCLUZII

Referitor la *cinetica degradării prin fotocataliză heterogenă a cloranilinei* principalele concluzii rezultate în urma cercetărilor efectuate sunt următoarele:

- Fotocataliza 4-CLA aplicată în condiții optime asigură o degradare a poluantului de 99,99% și o mineralizare a clorului organic de 88%;
- Degradarea 4-CLA în sistem UV/TiO₂/H₂O₂ respectă modelul Langmuir-Hinshelwood, verificarea acestei ecuații demonstrând că degradarea poluantului adsorbit are loc la suprafața particulei de TiO₂ unde sunt adsorbite și speciile radicalice generate prin iradierea fotocatalizatorului, implicate în degradarea substratului;
- S-au stabilit valorile constantei de echilibru de adsorbție $K_{ad} = 1946 \text{ M}^{-1}$ și constantei de viteză de reacție $k_r = 1,016 \times 10^{-6} \text{ Ms}^{-1}$ în raport cu poluantul;
- De asemenea au fost evidențiați timpii de înjumătățire observați și estimați pentru degradarea fotocatalitică a 4-CLA în sistem UV/TiO₂/H₂O₂.

Referitor la *cinetica degradării prin fotocataliză heterogenă a nitrobenzenului* utilizând TiO₂ dopat cu metale grele, principalele concluzii sunt următoarele:

- Îndepartarea NB și mineralizarea azotului organic au atins eficiențe de 99% și respectiv 85% după 240 de minute de iradiere, în condiții optime de lucru;
- Doparea TiO₂ cu metale grele cum sunt Fe, Co, Ni asigură îmbunătățirea eficienței de degradare a NB la iradiere UV-VIS;
- Catalizatorul 0,5% Fe - TiO₂ a prezentat fotoactivitate superioară față de cei de TiO₂ dopați cu 1% Co sau 1% Ni.
- Concentrația optimă de catalizator 0,5% Fe-TiO₂ este de 250 mg/L iar degradarea NB în sistem UV-VIS/Fe-TiO₂ este favorizată de pH neutru;
- Degradarea poluantului și mineralizarea azotului organic urmează o cinetică de pseudo-ordinul unu. Datele experimentale verifică modelul Langmuir – Hinshelwood demonstrând că procesul are loc la suprafața catalizatorului.

Referitor la *cinetica degradării prin fotocataliză heterogenă a triclosanul* au rezultat următoarele concluzii:

- Fotocataliza asistată de TiO₂ promite a fi o metodă performantă de degradare a TCS, a cărei aplicare în condiții optime de operare poate asigura degradarea avansată ($\eta \geq 99\%$) a poluantului prezent în concentrații inițiale mai mici de 13,5 mg/L, până la nivelul $\mu\text{g/L}$;
- Cinetica Langmuir – Hinshelwood care descrie degradarea poluantului explică dependența inversă dintre constanta de viteză și concentrația inițială a poluantului având în vedere următoarele aspecte:
 - Principala etapă a degradării fotocatalitice este reprezentată de procesul de suprafață favorizat de capacitatea mare de adsorbție a fotocatalizatorului;
 - Fotogenerarea și transferul de sarcină (e^-/h^+) la suprafața fotocatalizatorului precum și interacțiile acestora cu poluantul sunt faze care apar în serie, fiecare dintre ele constituind etape determinante de viteză;
 - Concentrația intermediarilor adsorbiți crește cu creșterea concentrației inițiale a poluantului, TCS intrând în competiție cu intermediarii de degradare pentru consumul radicalilor hidroxil, ceea ce determină scăderea vitezei de degradare a poluantului.

Referitor la *mecanismul de degradare al cloranilinei* s-au desprins următoarele concluzii:

- Degradarea 4-CLA în proces UV/TiO₂/H₂O₂ decurge cu formarea de intermediari aromatici, detectați prin GC-MS metoda screening;
- Degradarea este inițiată în principal de atacul radicalilor hidroxil iar calea de degradare propusă ține cont de acest fapt;
- Cu toate că se formează diverși intermediari, toți aceștia se oxidează la prelungirea iradierii la benzochinonă care apoi este transformată în acizi carboxilici prin ruperea inelului aromatic;
- Produși ionici de tipul Cl⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ se formează de asemenea.

Referitor la *mecanismul de degradare al triclosanului* au rezultat următoarele concluzii principale:

- Rezultatele experimentale obținute privind intermediarii identificați și cinetica conversiei poluantului în sistemul studiat coroborate cu posibilele căi de reacție furnizate de alți autori au condus în final la un mecanism complex care cuprinde mai multe căi de degradare în favoarea cărora s-au putut aduce dovezi experimentale;
- Căile primare de degradare propuse care pot justifica apariția acestor intermediari sunt:
 - Adiția radicalilor hidroxil la nucleul aromatic;
 - Extracția de proton prin intermediul radicalilor hidroxil;
 - Interacția directă a electronilor fotogenerați cu TCS.

Referitor la studiul *îndepărtării triclosanului din sisteme apoase utilizând un reactor fotocatalitic membranar la nivel de laborator* principalele concluzii sunt următoarele:

- Configurația aleasă a fost cea de reactor fotocatalitic membranar cu catalizator în suspensie care prezintă următoarele avantaje comparativ cu reactoarele fotocatalitice membranare cu fotocatalizator imobilizat pe / în membrană:
 - Posibilitatea reutilizării fotocatalizatorului comparativ cu procesele clasice de fotocataliză eterogenă. S-a obținut reducerea consumului de fotocatalizator cu 52 %;
 - Scăderea costurilor de tratare în special datorită reducerii consumului de TiO₂ proaspăt dar și reducerii consumului de energie ca urmare a faptului ca nu mai sunt necesare etape suplimentare de separare a fotocatalizatorului;
- Fluxul de tratare propus este compus din două etape principale: o primă etapă de fotocataliză heterogenă urmată de separarea fotocatalizatorului utilizând o membrană polimerică și reutilizarea acestuia în ciclul următor de tratare împreună cu un adaos de fotocatalizator proaspăt;
- Acest ciclu de tratare poate fi repetat de cinci ori fără ca eficiențele de îndepărtare a TCS din sistem să scadă sub 93%. Eficiențele de îndepărtare TCS au variat între 99,72% (ciclul 1) și 93,52% (ciclul 5). Membrana joacă un dublu rol atât de separare a fotocatalizatorului cât și de îndepărtare a poluantului;
- În ceea ce privește fluxurile prin membrană în procesul de separare al fotocatalizatorului acestea se încadrează în domeniul specific ultrafiltrării, scăzând cu 25% față de fluxul inițial, în cel de-al 5-lea ciclu de separare;
- Colmatarea membranei a fost calculată pe baza fluxurilor medii de apă distilată înainte și după trecerea suspensiilor de fotocatalizator prin membrană, rezultând un grad de colmatare de 16,2%, după cel de-al cincilea ciclu de tratare.

BIBLIOGRAFIE

- [1] L. Constantin, C. Teodorescu și M. Nicolau, „Acting Environmentally Proactive in an Emerging Market oriented Economy,” *Water, Air & Soil Pollution Focus*, vol. 8, nr. 5-6, pp. 565-575, 2008.
- [2] L. Constantin și M. Nicolau, „European Policy Regarding Sustainable Development,” *Science and Technology of Environmental Protection*, vol. 12, nr. 1, pp. 1-11, 2006.
- [3] J. Jen, C. Chang și C. Yang, „On-line microdialysis high performance liquid chromatographic determination of aniline and 2-chloroaniline in polymer industrial wastewater,” *Journal of Chromatography A*, vol. 930, pp. 119-125, 2001.
- [4] C. Tomlin, *The Pesticide Manual 11th ed.*, Bath: British Crop Protection Council and Royal Society of Chemistry, The Bath Press, 1997.
- [5] M. Canle, J. Santaballa și E. Vuliet, „On the mechanism of TiO₂ - photocatalysed degradation of aniline derivatives,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, vol. 175, pp. 192-200, 2005.
- [6] W. Choy și W. Chu, „Photooxidation of o-chloroaniline in the presence of TiO₂ and IO₃⁻ - a study of photointermediates and successive IO₃⁻ dose,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 136, pp. 180-187, 2008 .
- [7] W. Chu, W. Choy și T. So, „The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂ induced photocatalysis of chlorinated aniline,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141, pp. 86-91, 2007.
- [8] V. Gupta, R. Jain, A. Mittal, T. Salah și A. Nayak, „Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions,” *Materials Science and Engineering*, vol. C32, pp. 12-17, 2012.
- [9] C. Wong și W. Chu, „The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources,” *Chemosphere*, vol. 50, pp. 981-987, 2003.
- [10] D. Ollis, E. Pelizzetti și N. Serpone, *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 1989.
- [11] M. Lu, G. Roam, J. Chen și C. Huang, „Factors affecting the photocatalytic degradation of dichlorvos over titanium dioxide supported on glass,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, vol. 76, pp. 103-110, 1993.
- [12] E. Evghenidou, K. Pytianos și I. Poulios, „Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalyst,” *Applied Catalysis B Environment*, vol. 30, pp. 259-269, 2005.

- [13] I. Nitoi, P. Oancea, I. Cristea, L. Constantin și G. Nechifor, „Kinetics and mechanism of chlorinated aniline degradation by TiO₂ photocatalysis,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, vol. 298, pp. 17-23, 2015.
- [14] D. Robert, B. Dongui și J. Weber, „Heterogeneous photocatalytic degradation of 3-nitroacetophenone in TiO₂ aqueous suspension,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, vol. 156, nr. 1-3, pp. 195-200, 2003.
- [15] N. Daneshvar, D. Alari și A. Khataee, „Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂,” *Journal of Photochemistry and Photobiology*, vol. 162, nr. 2-3, pp. 317-322, 2004.
- [16] A. Di Paola, E. Garcia Lopez, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani și L. Palmisano, „Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous systems by transition metal doped polycrystalline TiO₂,” *Catalysis Today*, vol. 75, nr. 1-4, pp. 87-93, 2002.
- [17] I. Nitoi, P. Oancea, M. Raileanu, M. Crisan, L. Constantin și I. Cristea, „UV-VIS photocatalytic degradation of nitrobenzene from water using heavy metal doped titania,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 677-682, 2015.
- [18] C. Cosma, L. Constantin, I. Nitoi, J. Petre și V. Iancu, „Posibilități de degradare avansată a micropoluanților organici din efluenți urbani,” în *Conferința Tehnico-Științifică Performanța în Serviciile de Apă-Canal*, București, 2014.
- [19] L. Constantin, I. Nitoi, I. Cristea, P. Oancea, C. Orbeci și A.C. Nechifor, „Degradation of triclosan by TiO₂-UV irradiation in aqueous solutions,” *Revista de Chimie*, vol. 66, nr. 5, pp. 597-600, 2015.
- [20] A. Kumar și N. Mathur, „Photocatalytic degradation of aniline at the interface of TiO₂ suspensions containing carbonate ions,” *Journal of Colloidal Interface Science*, vol. 300, pp. 244-252, 2006.
- [21] K. Othemen și P. Boule, „Photochemical behavior of 2-halogenated anilines in aqueous solution,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, vol. 136, pp. 79-86, 2000.
- [22] T. Ishida, H. Abe, A. Nakajima și K. Kaya, „Electronic spectrum of jet-cooled cyanocyclopentadienyl radical,” *Chemical Physics Letters*, vol. 170, pp. 425-429, 1990.
- [23] F. Dunnivant, R. Schwarzenbach și D. Macalady, „Reduction of substituted nitrobenzenes in aqueous solutions containing natural organic matter,” *Environmental Science and Technology*, vol. 26, pp. 2133-2141, 1992.
- [24] J. Bandara, J. Mielczarski, A. Lopez și J. Kiwi, „2. Sensitised degradation of chlorophenols on iron oxides, induced by visible light comparison with titanium oxide,” *Applied Catalysis B Environmental*, vol. 34, pp. 321-333, 2001.

- [25] E. Winaro și N. Getoff, „Photo-induced decomposition of 2-chloroaniline in aqueous solution,” *Journal of Biosciences*, vol. 57, pp. 512-515, 2002.
- [26] L. Constantin, I. Nitoi, G. Batrinescu, I. Cristea și G. Nechifor, „Degradation of triclosan from aqueous systems using a photocatalytic membrane reactor,” în *15th International Multidisciplinary GeoConferences SGEM 2015, Section 20, 191-205*, Albena, Bulgaria, 2015.