



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI**
**Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și
Protecția Mediului**



**STUDII PRIVIND EPURAREA AVANSATĂ A APELOR
UZATE PRIN PROCESE DE OXIDARE CATALITICĂ ÎN
PREZENȚA APEI OXIGENATE**

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific:
Prof. univ. dr. Carmen TEODOSIU

Doctorand:
Ing. Daniela ARSENE

IAȘI – 2011

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”.

Proiectul „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”, POSDRU/6/1.5/S/9, ID 6681, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Îmbunătățirea formării viitorilor cercetători în cadrul ciclului 3 al învățământului superior - studiile universitare de doctorat - cu impact asupra creșterii atractivității și motivației pentru cariera în cercetare”.

Proiect finanțat în perioada 2008 - 2011.

Finanțare proiect: 14.424.856,15 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea “Vasile Alecsandri” din Bacău

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Gabriel LAZĂR

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
R E C T O R A T U L

Către

.....

Vă facem cunoscut că în ziua de **12 octombrie 2011**, la ora **12⁰⁰**, în **Sala de Consiliu** a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**„STUDII PRIVIND EPURAREA AVANSATĂ A APELOR UZATE PRIN PROCESE
DE OXIDARE CATALITICĂ ÎN PREZENȚA APEI OXIGENATE”**

elaborată de d-ra inginer **Daniela ARSENE** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

Prof. univ. dr. ing. Dan CAȘCAVAL Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași	-președinte
Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași	-conducător științific
Conf. dr. ing. Sebastien ROYER Universitatea din Poitiers, Franța	- membru
Prof. univ. dr. Anca DUȚĂ CAPRĂ Universitatea Transilvania din Brașov	- membru
Conf. dr. ing. Cezar CATRINESCU Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași	- membru

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



SECRETAR,

Ing. Cristina NAGÎȚ



Mulțumiri

*Sincere mulțumiri și deosebită recunoștință doamnei profesor dr.ing. **CARMEN TEODOSIU**, coordonatoarea științifică a acestei lucrări, pentru rolul avut în formarea mea ca cercetător și în evoluția mea pe plan profesional. Mulțumiri pentru sprijinul, îndrumarea, exigența și încurajările acordate pe tot parcursul elaborării acestei lucrări.*

Mulțumesc domnului Conf.dr.ing. Cezar Catrinescu care cu generozitate, răbdare și profesionalism a contribuit la îndrumarea mea și apreciez sprijinul acordat și discuțiile deosebit de utile.

Doresc să mulțumesc și domnului Conf.dr.ing. Sebastien Royer de la Universitatea din Poitiers, Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (Franța) pentru sprijinul acordat în caracterizarea catalizatorilor sintetizați, contribuind astfel substanțial la cercetările prezentate în această lucrare și pentru condițiile adecvate necesare desfășurării stagiului de cercetare extern.

De asemenea, aș vrea să le mulțumesc profesorilor de la Catedra de Ingineria și Managementul Mediului pentru aleasa pregătire pe care am primit-o în timpul studiilor.

În final, dar nu în cele din urmă aș dori să exprim recunoștință și mulțumire prietenului și familiei mele pentru sprijinul necondiționat, pentru înțelegerea și răbdarea acordate pe parcursul acestor ani de studiu.

Mulțumesc tuturor colegilor și prietenilor pentru încurajările și ajutorul pe care mi l-au acordat în toți acești ani, în special celor din grupul nostru de cercetare.

Întregul demers științific prezentat în această lucrare nu ar fi fost posibil fără suportul financiar al proiectului POSDRU "Burse doctorale - O investiție în inteligență", ID 6681.

CUPRINS

Introducere.....	1
Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor privind epurarea apelor uzate prin procese de oxidare catalitică.....	7
1.1. Procese de epurare avansată și oxidare catalitică.....	8
1.1.1. Procesul de oxidare catalitică în prezența peroxidului de hidrogen.....	13
1.1.1.1. Utilizarea peroxidului de hidrogen ca agent de oxidare.....	13
1.1.1.2. Procese de oxidare cu peroxid de hidrogen (H ₂ O ₂).....	15
1.1.1.3. Procesul de oxidare Fenton.....	18
1.2. Catalizatori eterogeni utilizați în procesele de oxidare avansată în prezența peroxidului de hidrogen.....	25
1.2.1. Rășinile schimbate ionic-potențiali catalizatori pentru oxidarea catalitică în prezența peroxidului de hidrogen.....	26
1.2.2. Utilizarea hidrotalcitilor în oxidarea catalitică.....	26
1.2.3. Utilizarea zeoliților în procesele de oxidare catalitică.....	28
1.2.4. Argilele intercalate cu stâlpi de oxizi metalici.....	31
1.2.4.1. Procesul de intercalare.....	33
1.2.4.2. Sinteza unor argile intercalate cu oxizi ai unor metale tranziționale.....	35
1.2.4.3. Argilele intercalate cu oxizi de fier.....	36
1.2.4.4. Argile intercalate cu stâlpi micști de oxizi de Al/Fe și Al/Cu.....	38
Capitolul 2. Materiale, metode și proceduri experimentale.....	44
2.1. Materiale.....	44
2.2. Metode de caracterizare a catalizatorilor sintetizați.....	48
2.2.1. Spectroscopia de reflectanță difuză în domeniu UV-VIS.....	48
2.2.2. Difracția de raze X (X Ray Difraction, XRD).....	50
2.2.3. Determinarea suprafeței specifice și a mărimii porilor.....	51
2.2.4. Microscopia electronica de transmisie (TEM)/ Energia de dispersie a razelor X (EDX).....	54
2.2.5. Reducerea termoprogramată (TPR).....	55
2.2.6. Analiza termogravimetrică (TG).....	56
2.2.7. Spectroscopia Mössbauer.....	58
2.2.8. Spectroscopia în domeniul infraroșu (IR).....	59
2.2.9. Analiza elementală.....	59
2.3. Metode de analiză a calității apelor uzate sintetice.....	60
2.3.1. Determinarea conținutului de compuși fenolici.....	60
2.3.2. Determinarea conținutului de carbon organic total (Total Organic Carbon TOC).....	61
2.3.3. Determinarea consumului chimic de oxigen (CCO-Cr).....	61
2.3.4. Determinarea conținutului de ioni metalici din soluții (Spectroscopie de absorbție atomică, AAS).....	62
2.3.5. Determinarea cantității reziduale de H ₂ O ₂	63
2.3.6. Cromatografie lichidă de înaltă performanță (High Performance Liquid Chromatography-HPLC).....	63
2.3.7. Cromatografie în fază gazoasă cuplată cu spectrometrie de masă GC-MS.....	64
2.4. Proceduri experimentale.....	65
2.4.1. Metode de preparare a catalizatorilor.....	65

2.4.1.1. Prepararea catalizatorilor prin schimb ionic (in situ, ex situ).....	65
2.4.1.2. Prepararea catalizatorilor cu stâlpi micști de Al/Fe.....	65
2.4.2. Teste catalitice.....	67
Capitolul 3. Sinteza și caracterizarea catalizatorilor eterogeni.....	69
3.1. Strategia experimentală și programarea experimentelor.....	69
3.2. Sinteza și caracterizarea argilelor schimbate ionic cu Fe^{3+}	71
3.2.1. Caracterizarea argilelor utilizate pentru prepararea catalizatorilor eterogeni.....	71
3.2.2. Prepararea catalizatorilor prin schimb ionic.....	72
3.2.3. Identificarea speciilor de fier din structura argilelor schimbate ionic cu Fe^{3+} prin DR UV-Vis	73
3.3. Sinteza și caracterizarea argilelor cu stâlpi micști de oxid de aluminiu - oxid de fier.....	77
3.3.1. Sinteza argilelor intercalate cu stâlpi micști de oxid de aluminiu-oxid de fier, metoda Stathopoulos.....	78
3.3.2. Caracterizarea argilelor intercalate cu stâlpi micști de AlFe.....	81
3.3.2.1. Difrakția razelor X (XRD).....	81
3.3.2.2. Determinarea suprafeței specifice și a mărimii porilor.....	82
3.3.2.3. Spectroscopia de reflectanță difuză UV-VIS.....	83
3.3.2.4. Spectrometria în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR).....	84
3.3.3. Sinteza argilelor intercalate cu stâlpi micști de oxid de aluminiu-oxid de fier –metoda adaptată după Barrault.....	85
3.3.4. Caracterizarea argilelor intercalate cu stâlpi micști de AlFe.....	86
3.3.4.1. Analiza elementală.....	86
3.3.4.2. Difrakția razelor X.....	87
3.3.4.3. Determinarea suprafeței specifice și a mărimii porilor.....	88
3.3.4.4. Identificarea speciilor de fier din structura catalizatorilor AlFePILCs prin spectroscopie Mössbauer...	90
3.3.4.5. Identificarea speciilor de fier din structura catalizatorilor AlFePILCs prin DR UV-VIS.....	91
3.3.4.6. Reducerea la temperatură programată.....	96
3.3.4.7. Microscopia electronică de transmisie TEM.....	97
3.3.4.8. Analiza termogravimetrică.....	101
3.4. Sinteza și caracterizarea argilelor intercalate cu oxizi micști de Al și Cu.....	102
3.4.1. Sinteza argilelor intercalate de tipul AlCu PILC.....	102
3.4.2. Caracterizarea argilelor intercalate cu oxizi micști de AlCu.....	104
3.4.2.1. Analiza elementală.....	104
3.4.2.2. Difrakția de raze X.....	104
3.4.2.3. Determinarea suprafeței specifice BET și a mărimii porilor.....	105
3.4.2.4. Spectroscopia de reflectanță difuză.....	106
3.4.2.5. Reducerea la temperatură programată.....	107
3.4.2.6. Analiză termogravimetrică.....	108
Concluzii parțiale.....	109

Capitolul 4. Testarea proprietăților catalitice ale catalizatorilor eterogeni în oxidarea 4-CP și 2,4-DCP.....	112
4.1. Oxidarea catalitică a 4-clorfenolului în prezența peroxidului de hidrogen.....	112
4.1.1. Testarea argilelor schimbate ionic cu Fe în procesul de oxidare catalitică a 4-clorfenolului.....	112
4.1.2. Testarea argilelor cu stâlpi micști de AlFe/ AlCu PILC în procesul de oxidare catalitică a 4-clorfenolului..	118
4.2. Identificarea intermediarilor de reacție din procesul de oxidare catalitică a 4-clorfenolului.....	122
4.2.1. Identificarea intermediarilor de reacție din cadrul testelor catalitice cu argile modificate prin schimb ionic	122
4.2.2. Identificarea intermediarilor de reacție din procesul de oxidare a 4-CP utilizând AlFePILCs.....	125
4.3. Studiul influenței parametrilor de reacție.....	127
4.3.1. Influența pH-ului în procesele de oxidare de tip Fenton eterogen.....	127
4.3.2. Influența temperaturii asupra gradului de epurare.....	129
4.3.3. Influența dozei de catalizator.....	131
4.3.4. Influența concentrației de peroxid de hidrogen.....	132
4.3.5. Influența concentrației inițiale de poluant.....	134
4.4. Testarea argilelor cu stâlpi micști de AlCuPILC în oxidarea 4-clorfenolului în prezența peroxidului de hidrogen.....	135
4.4.1. Influența pH-ului în procesul de oxidare a 4-CP.....	136
4.4.2. Influența temperaturii în procesul de oxidare al 4-CP.....	137
4.4.3. Influența dozei de catalizator.....	139
4.4.4. Influența concentrației de peroxid de hidrogen.....	141
4.4.5. Influența concentrației inițiale de poluant.....	142
4.5. Studii privind stabilitatea catalizatorilor și solubilizarea fierului.....	143
4.6. Testarea proprietăților catalizatorilor eterogeni în oxidarea 2,4-diclorfenolului.....	149
4.6.1. Teste preliminare. Selectarea catalizatorului optim.....	149
4.6.2. Identificarea intermediarilor de reacție din procesul de oxidare a 2,4-DCP utilizând AlFePILCs.....	151
4.6.3. Studiul influenței parametrilor de reacție.....	152
4.6.3.1. Influența pH-ului în procesul de oxidare al 2,4-DCP.....	152
4.6.3.2. Influența temperaturii asupra procesului de oxidare a 2,4-Diclorfenolului.....	154
4.6.3.3. Influența dozei de catalizator.....	155
4.6.3.4. Influența concentrației de oxidant.....	157
4.6.3.5. Influența concentrației inițiale de poluant.....	158
Concluzii parțiale.....	159
 Concluzii generale.....	 162
Bibliografie.....	167
Anexe.....	182
Activitatea științifică.....	186

Introducere

Procesele de oxidare avansată (AOPs) s-au dovedit a fi foarte eficiente în epurarea avansată a apelor uzate care conțin compuși organici nebiodegradabili și cu toxicitate ridicată. Aceste procese se bazează pe generarea în mediul de reacție a radicalilor $\text{HO}\cdot$ care au o mare putere de oxidare, potențialul de oxidare al acestor radicali fiind de 2,8 V, comparativ cu potențialul de oxidare al altor specii. Dintre procesele de oxidare avansată un rol important îl dețin procesele de oxidare catalitică de tip Fenton. Procesele de tip Fenton prezintă următoarele avantaje: sunt eficiente în eliminarea poluanților organici, utilizează reactivi accesibili și nu necesită o instalație complexă. Însă prezintă și unele dezavantaje cum ar fi: necesitatea unui control riguros al pH-ului, consum mare de reactivi chimici pentru menținerea pH-ului la valori acide și pentru neutralizarea ulterioară a apei epurate, precum și generarea unei poluări secundare determinată de catalizatorul precipitat la sfârșitul procesului.

Soluția pentru eliminarea dezavantajelor procesului Fenton omogen este utilizarea unor catalizatori solizi. Comparativ cu procesul Fenton omogen, procesul Fenton eterogen prezintă avantajul unei separări ușoare a catalizatorului, oferind posibilitatea reciclării acestuia. Tendința actuală este de a înlocui procesele catalitice omogene cu cataliza eterogenă, datorită problemelor legate de cost, separare, manipulare și depozitare.

Utilizarea catalizatorilor eterogeni în condiții blânde de reacție reprezintă soluția necesară pentru a rezolva sau minimiza problemele legate de prezența ionilor de fier în efluenți precum și pentru reducerea costurilor de operare.

Argilele intercalate cu stâlpi micști de oxizi metalici s-au dovedit a fi foarte eficiente pentru degradarea unor poluanți organici din apele uzate, în procesele de oxidare de tip Fenton eterogen.

Obiectivul general al acestei lucrări a fost evaluarea performanțelor catalitice ale unor catalizatori pe bază de argile în procesul de oxidare a 4-clorfenolului și 2,4-diclorfenolului.

Îndeplinirea acestui obiectiv principal al cercetărilor realizate de autoare a fost posibilă prin realizarea următoarelor obiective derivate:

- sinteza unor catalizatori eterogeni noi pe bază de argile;
- caracterizarea fizico-chimică a catalizatorilor obținuți;
- identificarea speciilor de fier din structura catalizatorilor sintetizați;
- evaluarea performanțelor catalitice a catalizatorilor sintetizați în procesul de oxidare în prezența peroxidului de hidrogen (proces Fenton eterogen);
- identificarea intermediarilor de reacție din procesul Fenton eterogen, utilizând catalizatori pe bază de argile schimbate ionic și argile intercalate cu stâlpi micști de oxizi de Al/Fe (AlFePILC);
- studierea stabilității catalizatorilor AlFe PILC și solubilizarea fierului;
- corelarea activității catalitice cu speciile de fier existente în structura catalizatorilor solizi.

Teza de doctorat este structurată două părți: prima parte cuprinde primele două capitole care prezintă stadiul actual al cercetărilor privind utilizarea proceselor de oxidare catalitică pentru degradarea poluanților organici prioritari din apele uzate și materialele, metodele și procedurile experimentale utilizate pentru realizarea obiectivelor, iar cea de a doua conține următoarele două capitole care prezintă rezultatele originale privind sinteza, caracterizarea și testarea performanțelor catalitice.

Primul capitol conține un studiu bibliografic, axat pe informațiile din literatură referitoare la procesele de oxidare avansată, în special, procesele de oxidare catalitică în prezența peroxidului de hidrogen, precum și principalii catalizatori eterogeni utilizați în procesele de tip Fenton. Sunt prezentate procesele de epurare care utilizează peroxid de hidrogen ca agent de oxidare, precum și avantajele și dezavantajele proceselor catalitice de tip Fenton. De asemenea, tot în acest capitol sunt prezentate posibilele mecanisme ale procesului Fenton, precum și o serie de catalizatori utilizați în procesele de tip Fenton și performanțele acestora. În ceea ce privește mecanismul Fenton, există două teorii conceptual diferite privind existența unui mecanism radicalic și/sau non-radicalic. Cei mai des utilizați catalizatori în procesele de oxidare sunt: argilele intercalate cu stâlpi micști de oxizi metalici, rășinile schimbate ionic, hidrotalciții și zeoliții schimbați ionic.

Al doilea capitol este consacrat prezentării materialelor, metodelor și procedurilor experimentale utilizate în cadrul acestei lucrări. Sunt descrise metodele de caracterizare utilizate pentru caracterizarea catalizatorilor, metodele de sinteză a materialelor catalitice precum și protocolul de lucru folosit pentru evaluarea proprietăților catalitice.

Capitolul trei conține rezultate originale ale tezei. În cadrul acestui capitol sunt prezentate metodele de sinteză precum și caracterizarea materialelor obținute.

Au fost sintetizați un număr de 19 catalizatori solizi pe bază de argile schimbate ionic cu Fe^{3+} și argile intercalate cu stâlpi micști de oxizi metalici (Al/Fe și Al/Cu). Catalizatorii sintetizați au fost grupați în două categorii de materiale:

- catalizatori pe bază de argile modificate prin schimb ionic, utilizând o argilă cu o capacitate mare de schimb cationic, SAz-1;
- catalizatori pe bază de argile intercalate cu oxizi micști de Al/Fe și Al/Cu preparați prin două metode diferite de sinteză, utilizând trei argile inițiale: două argile de referință și un montmorilonit românesc din Valea Chioarului.

Pentru caracterizarea fizico-chimică a catalizatorilor sintetizați s-au utilizat diferite metode de caracterizare: spectroscopia de emisie optică/Plasmă cuplată inductiv, Difrakția de raze X (XRD), fizisorbția azotului, spectroscopia de reflectanță difuză UV-Vis, spectrometria în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), spectroscopia Mossbauer, reducerea la temperatură programată (TPR), microscopia electronică de transmisie (TEM) și termogravimetrie (TG).

Un aspect original în cadrul acestui capitol pentru caracterizarea materialelor obținute a fost utilizarea spectroscopiei de reflectanță difuză necesară pentru **identificarea speciilor de fier**, deoarece în literatura de specialitate nu există date privind acest aspect.

Capitolul patru prezintă rezultatele originale obținute în urma evaluării proprietăților catalitice ale materialelor obținute. Catalizatorii sintetizați au fost evaluați în procesul de oxidare în prezența peroxidului de hidrogen a doi poluanți model: 4-clorfenol și 2,4-diclorfenol.

Pentru evaluarea performanțelor catalitice au fost efectuate teste în condiții blânde de reacție, comparativ cu cele existente în literatură privind defășurarea proceselor de tip Fenton. Analiza influenței parametrilor de reacție a fost realizată prin efectuarea unor teste desfășurate în diferite condiții de reacție.

Pentru o mai bună înțelegere a procesului de oxidare a fost necesară **identificarea intermediarilor reacției de oxidare**, un alt **aspect original** al acestei lucrări, precum și pentru propunerea unor mecanisme de reacție.

O altă contribuție originală a acestei teze de doctorat o constituie și efectuarea unor studii privind **stabilitatea catalizatorilor** de tip AlFePILC. Aceste studii au fost necesare pentru înțelegerea mecanismului de reacție, identificarea tipului de proces, omogen sau eterogen, precum și factorii care determină solubilizarea componentei active.

În final sunt prezentate concluziile generale, contribuțiile originale și științifice, lista de tabele, lista de figuri și bibliografia studiată pentru elaborarea tezei de doctorat.

Tema de doctorat este interdisciplinară și se încadrează în două domenii de cercetare prioritare la nivel european: Domeniul 7-Materiale, procese și produse inovative, Direcția decercetare 7.1. Materiale avansate și Domeniul 3-Mediu, Direcția de cercetare 3.1. Modalități și mecanisme pentru reducerea poluării mediului.

Rezultatele științifice obținute în cadrul programului doctoral au fost diseminate astfel: 4 articole (2 articole ISI cu factor de impact, 1 articol ISI în curs de evaluare și un articol BDI trimis spre publicare), 4 comunicări, 3 postere.

Capitolul 2. Materiale, metode și proceduri experimentale

Materiale utilizate

Argile utilizate ca materie primă pentru obținerea catalizatorilor

În cadrul acestei lucrări au fost utilizate trei argile: două argile de referință **SAz-1** și **SWy-2** și un montmorilonit românesc **Mt** originar din Valea Chioarului. Argila **SAz-1** este un montmorilonit de tip „Cheto” cu un conținut scăzut de fier și capacitate de schimb cationic mare, iar **SWy-2** este un montmorilonit „Wyoming” cu un conținut mai mare de fier și capacitate de schimb cationic mai mică decât **SAz-1**.

Apa uzată sintetică

Pentru testarea activității catalitice ale catalizatorilor sintetizați s-au folosit ape uzate sintetic cu diferite concentrații ale 4-clorfenolului, respectiv 2,4-diclorfenolului. Pentru prepararea soluțiilor s-a utilizat apă demineralizată. Concentrațiile de poluant au fost cuprinse în intervalul 125- 250 mg/L.

Capitolul 3. Sinteza și caracterizarea catalizatorilor eterogeni

3.1. Strategia experimentală și programarea experimentelor

În introducere au fost enumerate obiectivele acestei lucrări care au la bază sinteza, caracterizarea și testarea activității catalitice a materialelor sintetizate. Pentru obținerea unor catalizatori eterogeni pe bază de argile s-au utilizat diferite metode de preparare. Astfel au fost preparate două tipuri de catalizatori:

- catalizatori pe bază de argile modificate prin schimb ionic cu Fe(III) preparate *in-situ* și *ex-situ*;
- catalizatori pe bază de argile intercalate cu oxizi micști de oxid de Al/oxid de Fe și oxid de Al/oxid de Cu (AlFe/ AlCu PILC).

Tabel 3.1. Programarea experimentelor

Metode de sinteză a catalizatorilor eterogeni/Catalizatori sintetizați	Caracterizarea catalizatorilor sintetizați	Testarea activității catalitice
1. Preparare prin schimb ionic: <i>in-situ</i> (4 catalizatori) și <i>ex-situ</i> (4 catalizatori) 25%FeSAz-1 50%FeSAz-1 75%FeSAz-1 100%FeSAz-1	o Catalizatorii <i>ex-situ</i> au fost caracterizați prin DR UV-Vis pentru identificarea speciilor de fier	Testarea activității catalitice (pH = 3,5 ; T= 50°C, 125 mg 4-CP/L, 1g/L catalizator, 4-CP: H ₂ O ₂ = 1 : 13,5) Identificarea intermediarilor de reacție (pH = 3,5 ; T= 50°C, 1 g 4-CP/L, 1g/L catalizator 100%FeSAz-1, 4-CP: H ₂ O ₂ = 1 : 2,7)
2. Preparare catalizatorilor prin intercalare unor stâlpi micști de oxizi de AlFe (metoda Stathopoulos și colab., 1999) AlFeSAz-1 PILC AlFeSWy-2 PILC 9:1 AlFeMt PILC 8:2 AlFeMt PILC 7:3 AlFeMt PILC	o Catalizatorii AlFeSAz-1 PILC, AlFeSWy-2 PILC, 9:1 AlFeMt PILC au fost caracterizați prin DR UV-Vis pentru identificarea speciilor de fier o XRD o BET	Testarea activității catalitice (pH = 3,5 ; T= 50°C, 125 mg 4-CP/L, 1g/L catalizator, 4-CP: H ₂ O ₂ = 1 : 13,5)
3. Preparare catalizatorilor prin intercalare unor stâlpi micști de oxizi de AlFe (metoda Barrault și colab., 2000) AlFeSAz-1 PILC AlFeSWy-2 PILC AlFeMt PILC	o ICP o XRD o BET o Mössbauer (AlFeMt PILC) o DR UV-Vis pentru identificarea speciilor de fier o TPR o TEM o TG	Testarea activității catalitice (pH = 3,5 ; T= 50°C, 125 mg 4-CP/L, 1g/L catalizator, 4-CP: H ₂ O ₂ = 1 : 13,5) Identificarea intermediarilor de reacție. Studiul influenței parametrilor de reacție: Studiul privind stabilitatea catalizatorilor (AlFeMt PILC)
4. Preparare catalizatorilor prin intercalare unor stâlpi micști de oxizi de AlFe (metoda Barrault și colab., 2000) AlCuSAz-1 PILC AlCuSWy-2 PILC AlCuMt PILC	o ICP o XRD o BET o DR UV-Vis o TPR o TG	Testarea activității catalitice (pH = 3,5 ; T= 50°C, 125 mg 4-CP/L (2,4-DCP) , 1g/L catalizator, 4-CP: H ₂ O ₂ = 1 : 13,5, (2,4-DCP: H ₂ O ₂ = 1 : 12)) Identificarea intermediarilor de reacție (pH = 3,5 ; T= 50°C, 1 g 2,4-DCP/L, 1g/L catalizator AlCuMt PILC, 4-CP: H ₂ O ₂ = 1 : 2,4) Studiul influenței parametrilor de reacție: pH, temperatură, doză de catalizator, doză de peroxid de hidrogen, concentrație

3.2. Sinteza și caracterizarea argilelor schimbate ionic cu Fe^{3+}

3.2.3. Identificarea speciilor de fier din structura argilelor schimbate ionic cu Fe^{3+} prin spectroscopie de reflectanță difuză

În principiu, în cazul ionii de fier pot fi întâlnite 2 tranziții de tipul transfer de sarcină ligand-metal de tipul $t_1 \rightarrow t_2$ și $t_1 \rightarrow e$ (Tippins, 1970). Tranzițiile electronice metal-ligand sunt permise și rezultă de obicei în benzi de adsorbție intense. Aceste benzi de adsorbție sunt foarte sensibile, dar pot fi sau nu faze specifice pentru diferite forme ale oxizilor de fier. Lungimea de undă specifică transferurilor de sarcină depinde de numărul de coordinare și de gradul de agregare (Bordiga și colab., 1996; Brückner și colab., 1996; Centi și Vazzana, 1999; Pérez-Ramírez și colab., 2004).

Pentru identificarea acestor spectre au fost urmate următoarele etape:

- Inregistrarea spectrelor în reflectanță difuză** funcție de lungimea de undă, în domeniu UV-Vis
- Transformarea spectrelor** obținute din reflectanță în absorbanta **Kubelka-Munk**
- Calculul derivatei a doua**
- Deconvoluția spectrelor** pe baza benzilor de adsorbție obținute cu ajutorul derivatei a doua și identificarea maximelor de adsorbție.

Speciile de fier identificate sunt prezentate în figura 3.4. În ceea ce privește distribuția speciilor de fier în structura catalizatorilor pe bază de argile modificate prin schimb ionic se poate observa că odată cu creșterea gradului de schimb ionic speciile predominante sunt speciile oligomerice și dimerice mici și speciile de tipul oxihidroxizi (Fig. 3.5) (Arsene și colab., 2009b).

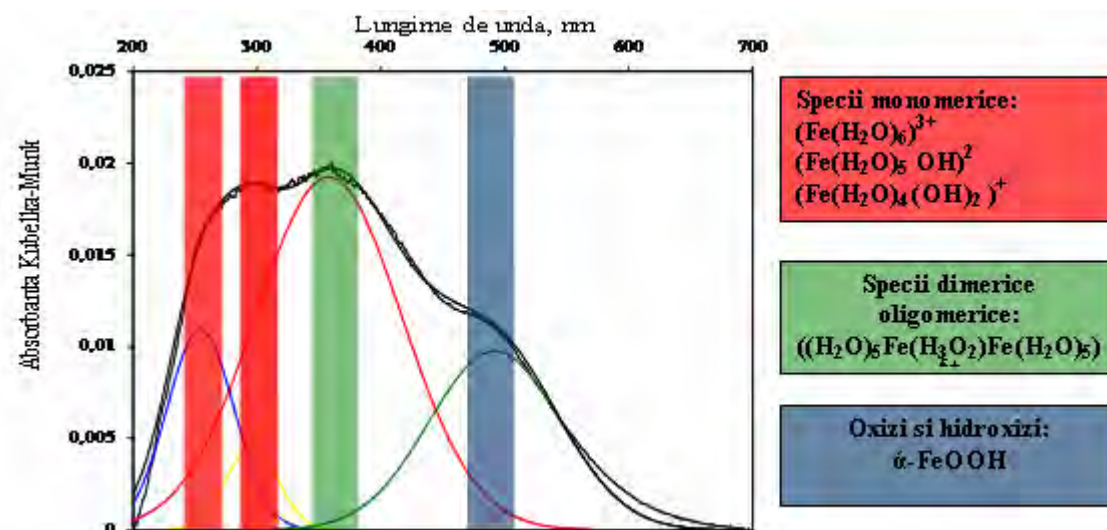


Fig.3.4. Deconvoluția spectrului cu 100%Fe-SAz-1

În domeniu UV-Vis, spectrele argilelor schimbate ionic cu Fe^{3+} prezintă 2 benzi specifice transferului de sarcină (LMCT) la lungimi de undă mai mici de 300 nm, mai exact 255 și 295 nm. Aceste benzi, care apar și în cazul zeoliților schimbați ionic sunt de obicei atribuite speciilor izolate de fier. Acest lucru se bazează pe faptul că cele mai întâlnite forme ale oxizilor

de fier nu contribuie prea mult la absorbția în UV, sub 300 nm. Unii oxizi, cum ar fi: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, au totuși o contribuție importantă în acest interval al lungimii de undă. Din acest motiv, pentru probele care conțin diferiți clusteri Fe_xO_y , rolul acestor faze în absorbția în regiunea sub 300 nm, nu a putut fi identificat complet.

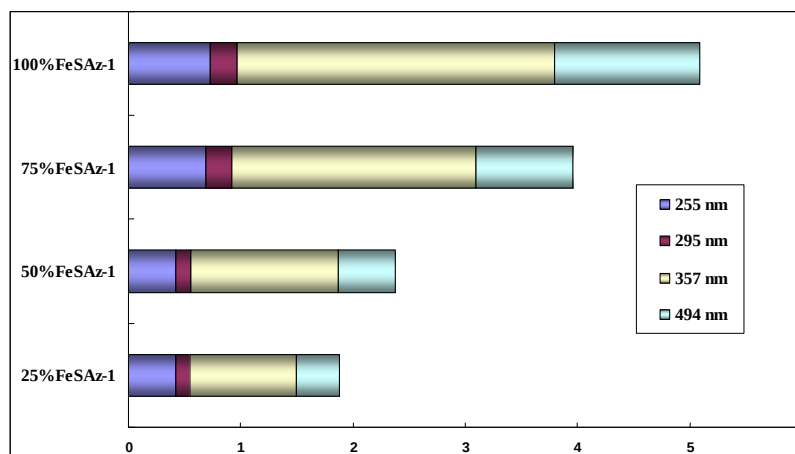


Fig. 3.5. Distribuția speciilor de fier în structura catalizatorilor preparați prin schimb ionic cu Fe^{3+}

Banda cea mai intensă a spectrului este centrată în jurul valorii de 357 nm, care este foarte apropiată ca valoare de lungimea de undă specifică dimerilor $(\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8)^{4+}$ (Lopes și colab., 2002) și oligomerilor de fier slab condensați, similar cu cei existenți în structura zeoliților schimbați ionic cu fier (Capek și colab., 2005).

Banda aflată la lungimea de undă 494 nm poate fi atribuită tranziției de tipul d-d a unei structuri unite prin intermediul muchiilor octaedrelor $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$, similară cu cea a FeOOH și a ferihidritului (Grygar și colab., 2007).

De obicei, în cazul oxizilor de fier, banda EPT este cu atât mai puternică cu cât este mai aproape de absorbția în UV, însă nu se confirmă în cazul argilelor schimbate ionic cu Fe^{3+} . Schimbabilitatea tuturor speciilor de fier ne permite să deducem faptul că legătura fierului cu argila este, în principal, prezentă în pozițiile de schimb ionic, cum ar fi: speciile încărcate electric monomeric, dimerice sau oligomerice mici hidratate. În figura 3.6. sunt redată spectrele deconvolute pentru fiecare din catalizatorii preparați prin schimb ionic (Arsene și colab., 2010a).

Sarcina formală a ionilor cu fier în galerie variază între 1,5 și 1,8 și se calculează din raportul dintre cantitatea maximă de fier introdus prin schimb ionic în structura argilei și capacitatea de schimb ionic a acesteia. Această încărcare efectivă este corelată cu existența speciilor hidratate de fier cum ar fi: $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2)^+$, $(\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{4+}$. Lipsa polimerizării extinse a octaedrelor $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$, ca în cazul ferihidritului sau FeOOH , poate fi explicată prin intensitatea scăzută a benzii EPT, care se întâlnește la oxizii de fier puternic condensați.

3.3.2. Caracterizarea argilelor intercalate cu stâlpi micști de AlFe (metoda Stathopoulos)

3.3.2.1. Difrakția de raze X (XRD)

Catalizatorul AlFeSAz-1 PILC prezintă pic de difracție intens și bine definit în timp ce AlFeSWy-2 PILC și AlFeMt PILC prezintă picuri de difracție mai puțin intense însă vizibile (Arsene și colab., 2010b).

Difractogramele obținute indică faptul că AlFeSAz-1 PILC are o structură mai ordonată decât a celorlalți 2 catalizatori, preparați din SWy-2 și Mt. Această ordonare poate fi asociată cu capacitatea ridicată de schimb cationic a argilei SAz-1, permițând o distribuție mai uniformă a stâlpilor în galeria argilei și un grad ridicat de ordonare a stâlpilor intercalați în forma calcinată a catalizatorului.

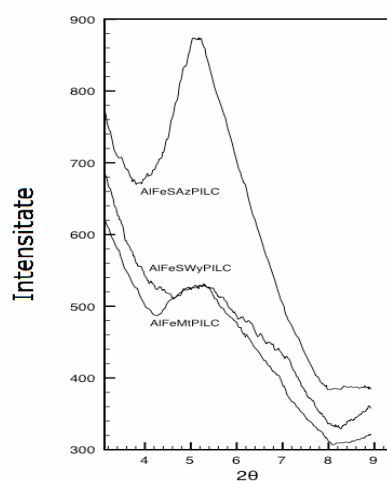


Fig.3.9. Difractogramele de raze X înregistrate pentru AlFeSAz-1 PILC, AlFeSWy-2 PILC și AlFeMtPILC

Distanțele bazale ale argilelor intercalate calculate după calcinarea acestora la 500 °C au fost de 1,72 nm pentru AlFeSAz-1 PILC și 1,68 nm pentru AlFeSWy-2 PILC și AlFeMt PILC. Distanțele dintre straturi sunt de 0,74 nm pentru AlFeSAz-1 PILC și 0,70 nm pentru AlFeSWy-2 PILC și AlFeMtPILC. Aceste distanțe au fost calculate luând în considerare grosimea de 0,98 nm pentru straturile 2:1 silicat (tetraedre) și au fost comparate cu datele din literatură raportate (Kloprogge, 1998; Gil și colab., 2000).

3.3.2.2. Determinarea suprafeței specifice și a mărimii porilor

Izotermele de adsorbție corespund unei combinații de tipul I și IIb, indicând o creștere a suprafețelor specifice și a spațiului interlamelar (Rouquerol și colab.,1999). Regiunea abruptă în regiunea de presiune joasă a izotermei de adsorbție, indică faptul că argilele cu stâlpi micști de oxizi de Al-Fe conțin micropori înguști, în special AlFeSAz-1 PILC care prezintă o proporție mai mare de micropori (microporozitate ridicată) decât ceilalți catalizatori. Bucla de histerezis este de tipul H3 conform clasificării IUPAC, acest lucru fiind în concordanță cu modelul propus pentru argile intercalate cu stâlpi micști. Izotermele adsorbție/desorbție oferă informații

suplimentare privind structura acestor catalizatori, argile cu stâlpi intercalați între straturi acesteia, așa cum indică difractogramele de raze X.

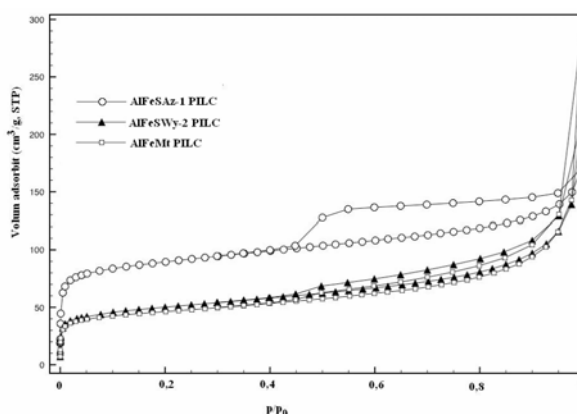


Fig. 3.10. Izotermele de adsorbție/desorbție pentru AlFePILCs

3.3.4. Caracterizarea argilelor intercalate cu stâlpi micști de AlFe

3.3.4.1. Analiza elementară

Au fost determinate compozițiile chimice atât ale argilelor inițiale cât și a argilelor intercalate cu stâlpi de oxizi micști, conținutul de oxid de aluminiu- oxid de fier este redat în tabelul 3.6.

Tabel 3.6. Compoziția chimică a argilelor inițiale și după intercalare

Nr. crt.	Argila	Al ₂ O ₃ (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)
1.	SAz-1	19,98	1,77
2.	SWy-2	22,02	4,37
3.	Mt pur	19,17	1,27
4.	AlFeSAz-1 PILC	23,95	6,14
5.	AlFeSWy-2 PILC	22,18	8,44
6.	AlFe Mt PILC	20,29	9,06

Analizele ICP evidențiază introducerea efectivă a fierului și aluminiului în structura argilelor intercalate, observându-se o oarecare corelație între oxizii existenți în structura argilelor înainte și după intercalarea acestora cu oxizi de aluminiu și fier. Se poate observa că Mt prezintă cea mai mare concentrație de fier după intercalare și că intercalarea oxizilor de Al și Fe s-a realizat cu succes pentru toate materialele sintetizate.

3.3.4.2. Difrakția de raze X

Difractogramele obținute pentru cei trei catalizatori sintetizați indică faptul că AlFeSAz-1 PILC are o structură mai ordonată decât a celorlalți 2 catalizatori, preparați din SWy-2 și Mt (Fig 3.15). Ca și în cazul anterior (metoda Stathoupoulos), putem afirma că această structură poate fi asociată cu capacitatea mare de schimb cationic a argilei SAz-1, permițând o distribuție mai

uniformă a stâlpilor în galeria argilei și un grad ridicat de ordonare a stâlpilor intercalați în forma calcinată a catalizatorului.

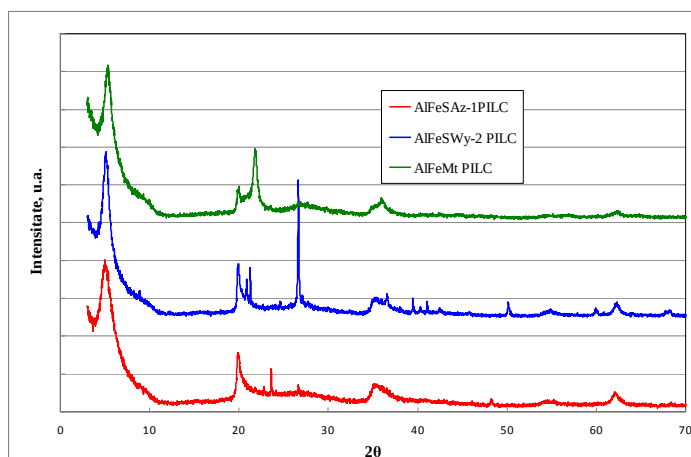


Fig.3.15. Difractogramele de raze X corespunzătoare argilelor intercalate cu oxizi micști de AlFe: AlFeSAz-1, AlFeSWy-2, AlFeMt PILC

Difractogramele de raze X sugerează faptul că argilele inițiale au fost intercalate cu succes, prezentând o creștere a distanței bazale d_{001} . Deși picurile specifice pentru d_{001} sunt intense și bine definite, există o porțiune situată la unghiuri mai mari ($9,4^\circ$) care indică prezența unei fracții de argilă nemodificată.

3.3.4.3. Determinarea suprafeței specifice și a mărimii porilor

Izotermele de adsorbție prezentate în figura 3.16. corespund unei combinații de tipul I și IIb, indicând o creștere a suprafețelor specifice și a spațiului interlamelar (Rouquerol și colab.,1999).

Regiunea abruptă în regiunea de presiune joasă a izotermei de adsorbție indică faptul că argilele cu stâlpi micști de oxizi de Al-Fe conțin micropori înguști, în special AlFeSAz-1 PILC care prezintă o proporție mai mare de micropori (microporozitate ridicată) decât ceilalți catalizatori. Bucla de histeresis este de tipul H3 conform clasificării IUPAC, acest lucru fiind în concordanță cu modelul propus pentru argile cu stâlpi micști. Forma izotermei sugerează distribuția bimodală a dimensiunii microporilor.

Suprafața specifică a catalizatorului AlFeSAz-1 PILC este mult mai mare ($241,36 \text{ m}^2/\text{g}$) decât suprafața specifică a AlFeSWy-2 PILC ($206,96 \text{ m}^2/\text{g}$) și AlFeMt PILC ($143,62 \text{ m}^2/\text{g}$). Aceste diferențe sunt în concordanță cu XRD, care arată o distribuție mai bună în cazul catalizatorului AlFeSAz-1 PILC, comparativ cu ceilalți doi catalizatori. Suprafețele specifice măsurate pentru catalizatorii analizați sunt mult mai mari decât valorile obișnuite pentru montmoriloniții nemodificați (aproximativ $50 \text{ m}^2/\text{g}$), acestea fiind în conformitate cu datele din literatură (Kloprogge, 1998). În cazul catalizatorului AlFeMt PILC deviația în domeniul presiunilor mari este asociată cu prezența microporilor de dimensiuni mai mari. Deși toate izotermele prezintă aceeași formă, cantitatea de azot adsorbită la presiuni mici diferă de la un material la altul (Fig.3.16).

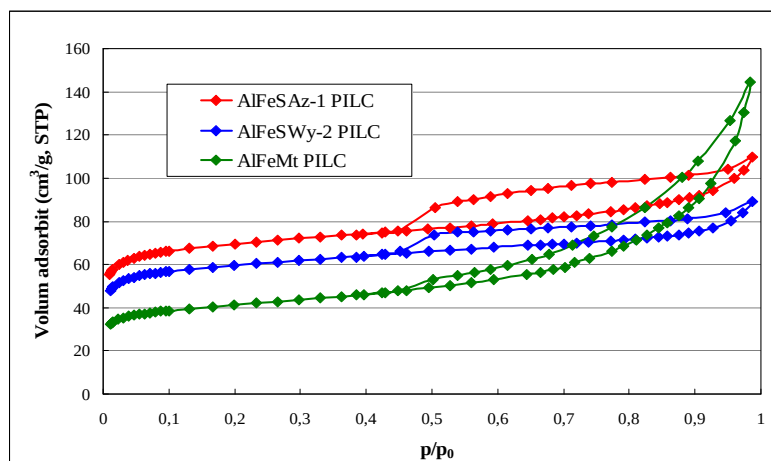


Fig. 3.16. Izotermele de adsorbție/desorbție pentru AlFePILCs

3.3.4.4. Identificarea speciilor de fier din structura catalizatorilor AlFePILCs prin spectroscopie Mössbauer

Spectrul Mössbauer înregistrat la temperatura camerei (300 K) este redat în figura 3.17. Parametri Mössbauer pentru AlFeMt PILC, extrași din spectrele înregistrate la 300 K și 77 K sunt redați în tabelul 3.8 unde IS= deplasare izomeră și QS= scindare cvadripolară (Catrinescu și colab., 2011).

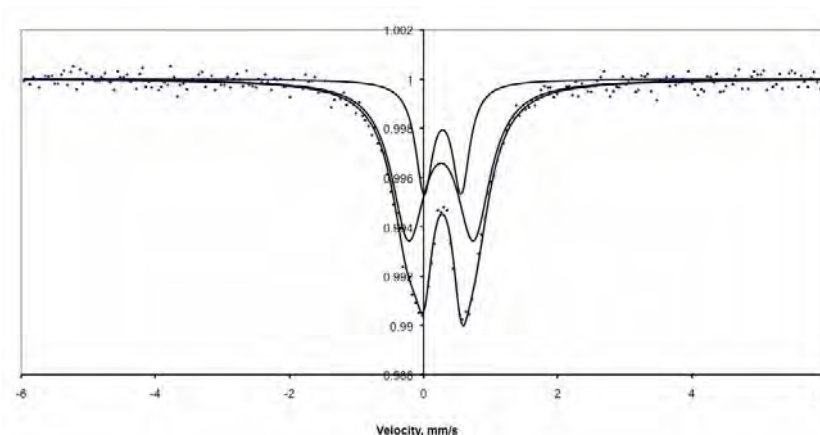


Fig.3.17. Spectrul Mössbauer înregistrat la 300 K pentru catalizatorul AlFeMt PILC

Tabel 3.8. Parametrii Mössbauer ai catalizatorului AlFeMtPILC din spectrul înregistrat la 300 K și 77K

	IS, mm s ⁻¹	QS, mm s ⁻¹	S, %
Mt 300K	0,35	0,51	90.75
	0,39	1,37	9.25
AlFe(Mt)PILC 300K	0,39	0,55	26
	0,36	0,96	74
AlFe(Mt)PILCs 77K	0,52	0,6	32
	0,46	1,0	68

Forma majoră (aproximativ 70 %) cu $IS = 0,36 \text{ mm/s}$ și o valoare mare a $QS = 0,96 \text{ mm/s}$ (la 300 K), poate fi atribuită unei simetrii octaedrice distorsionate, datorate fie substituției Al pentru Fe și/sau datorită dimensiunii mici ale particulelor de oxizi (Catrinescu și colab., 2011).

Conform acestei analize există două specii de fier: una de tip oxihidroxid asociată stâlpilor și o altă specie de tip oxid de fier care este depusă pe straturile argilei. Speciile de tip oxihidroxid sunt responsabile de activitatea catalitică iar speciile de tip oxid sunt responsabile pentru eliminarea fierului în soluție, acest comportament fiind propus și de Guelou și colab. (2003).

Aceste componente au fost atribuite unei structuri interioare ordonate și unor regiuni mai puțin conturate ale particulei (Catrinescu și colab., 2011). Aceste observații corespund cu spectru înregistrat pentru AlFeMt PILC, care are o scindare cvadripolară aproape identică cu cele obținute de Kraan pentru hematite ultrafine (M. van der Kraan, 1973).

3.3.4.5. Identificarea speciilor de fier din structura catalizatorilor AlFePILCs prin spectroscopia de reflectanță difuză în domeniu UV-VIS

Spectrele efectuate în domeniu UV-Vis ale catalizatorilor cu stâlpi micști de Al-Fe, preparați din argile diferite sunt prezentate în figura 3.18. Spectrele indică o bandă de absorbție mai pronunțată în domeniul UV, cu o prelungire a spectrului și în domeniu vizibil. Din figura 3.17 se poate observa ordinea de descreștere a conținutului total de fier astfel: AlFeMtPILCs > AlFeSWy-2 PILC > AlFeSAz-1 PILC. Pentru fiecare din spectre se pot identifica 3 maxime de absorbție. Primul și al treilea maxim de absorbție sunt comune pentru toți catalizatorii, fiind poziționați la 256 nm și 512 nm. Diferențe majore sunt identificate în poziția celui de-al doilea vârf situat la 297 nm în cazul catalizatorului AlFeMtPILC, 333 nm pentru AlFeSWy-2 PILC și 354 nm pentru AlFeSAz-1 PILC. În figura 3.19 sunt redate curbele tipice ale derivatei a doua.

Curbele derivatei a doua pentru catalizatorii de tip AlFe PILC indică un minim în jurul valorii de 260 nm specific tranzițiilor electronice ligand-metal (LMCT1) urmat de o regiune secundară (288-450 nm) compusă din trei benzi (LMCT2, LMCT3 și LMCT 4), o a treia regiune cu un minim de intensitate medie la 512 nm (transferul unor perechi de electroni EPT1), un umăr la circa 560 nm, și câteva benzi la lungimi de undă mai mari de 580 nm (benzi de tranziție d-d).

Este bine stabilit (Cornell și Schwertmann, 2003) faptul că spectrele oxizilor ferici prezintă benzi de absorbție de tipul transferului de sarcină ligand-metal situate în jurul lungimii de undă de 260 nm, urmată de benzi de intensitate medie de tip tranziție d-d a unei perechi de electroni în intervalul 450-560 nm și benzi slabe la lungimi de undă peste 600 nm.

Prin analogie, banda de la lungimea de undă de 260 nm din spectrele obținute poate fi atribuită tranzițiilor electronice ligand - metal (LMCT) . Această bandă nu este specifică și apare ca fiind o bandă intensă în spectrul oxizilor și oxi-hidroxizilor de fier.

Minimele aflate la 512 nm și 560 nm din curbele derivatei a doua pot fi atribuite tranzițiilor unor perechi de electroni (EPT). În comparație cu benzile atribuite tranzițiilor electronice ligand - metal, tranzițiile unor perechi de electroni (450-580 nm) sunt cele mai adecvate pentru

identificarea oxizilor și hidroxizilor de fier. Ceilalți oxizi de fier prezintă benzi la lungime de undă mai mici de 500 nm, între 478- 492,6 nm în goethit $\alpha\text{-FeO(OH)}$.

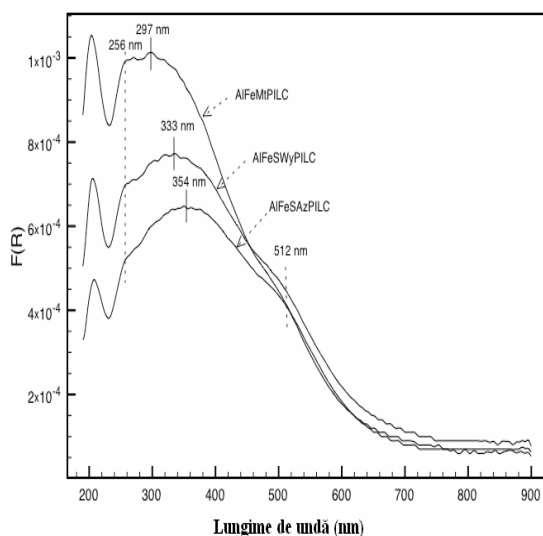


Fig. 3.18. Spectrele de reflectanță difuză în domeniu UV-VIS pentru catalizatorii AlFe PILC

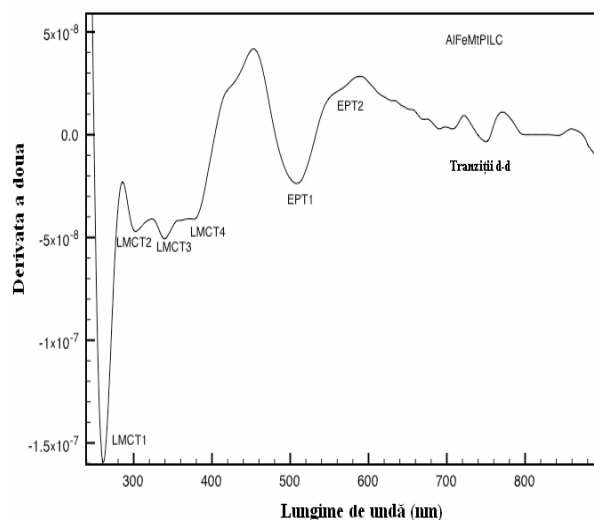


Fig. 3.19. Spectrele de reflectanță difuză ale derivatei a doua pentru catalizatorii AlFePILC cu identificarea benzilor de tranziție d-d, LMCT și EPT

În cazul acesta, pozițiile acestor minime indică apariția oxizilor de Fe tridimensionali, puternic condensați în oxizi de fier Fe_2O_3 , precipitați pe suprafața catalizatorului. Prezența celor două minime poate sugera existența a 2 faze a oxizilor Fe_2O_3 . În opinia noastră, nu se pot face alte speculații suplimentare, legate de pozițiile benzilor EPT, cu privire la natura acestor faze, deoarece absorbțiile corespunzătoare sunt influențate de câțiva factori care nu sunt controlați în acest studiu. Printre acești factori cei mai importanți sunt: (i) dimensiunea particulelor de oxid de fier și (ii) substituția izomorfă a Al cu Fe în structura oxidului de fier (Cornell și Schwertmann, 2003).

Minimele aflate la peste 580 nm, corespunzând tranzițiilor d-d în oxizii de fier, pot fi, de asemenea, detectate în curbele derivatei a doua și confirmă existența particulelor tridimensionale de oxid de fier pe suprafața catalizatorului.

După identificarea oxizilor de fier, următorul pas a fost de a ne îndrepta atenția asupra intervalului 300- 450 nm, unde au fost observate câteva benzi de intensitate medie, atribuirea acestor benzi fiind însă mai dificilă. Majoritatea oxizilor de fier au benzi de tranziție slabe de tipul d-d în acest interval, de exemplu la lungimea de undă 315 nm (${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$) și 370 nm (${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}$) atât pentru magnetit cât și hematit și în jurul valorii de 359 nm în lepidocrocite (${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}$) tranziții d-d). Ca urmare, putem afirma că, benzile din intervalul 300 - 400 nm din spectrele înregistrate pentru catalizatorii AlFe PILC nu pot fi asociate cu tranzițiile d-d, deoarece în spectrele obținute acele benzi sunt destul de intense și bine definite.

Benzile de absorbție în domeniu UV, din jurul valorii de 357 nm, au fost identificate la Fe-ZSM-5, în probele pregătite prin depunerea chimică în fază de vapori (CVD), și pot fi atribuite oxizilor ferici de tipul nanoclusterilor (Pirngruber, și colab., 2006; Smoláková și colab., 2010) sau

speciilor bidimensionale Fe_xO_y , care formează un strat fin pe suprafața suportului solid (Sun și colab., 2008). Atribuirii asemănătoare au fost propuse și pentru oxizii de fier pe suport SiO_2 (Arena și colab., 2005; Gervasini și colab., 2009).

Aceste benzi, conform studiilor lui Smalakova (Smalakova și colab., 2010), provin din transferurile de sarcină ligand-metal. Prin analogie, benzile de absorbție în intervalul 300-400 nm au fost puse pe seama transferurilor de sarcină în oxizii ferici cu nuclearitate redusă. (Fe_xO_y). Această atribuire trebuie făcută cu atenție deoarece banda centrată în intervalul 345- 357 nm a fost de asemenea observată în ferihidriți, ferihidriți calcinați și smectiți calcinați modificați cu fier (Smoláková și colab., 2010). Un alt aspect important este legat de complexitate din regiunea 300- 400 nm, care conține cel puțin 3 minime bine-definite în curbele derivatei a doua. Suprapunerea acestor benzi a dat naștere unor maxime de absorbție Kubelka-Munk la 370 nm, 355 nm și 312 nm pentru AlFeSAz-1 PILC, AlFeSWy-2 PILCs și AlFe MtPILC.

Potrivit unui studiu recent (Pirngruber și colab., 2006) creșterea numărului de legături din Fe-O-Fe, odată cu creșterea dimensiunii clusterilor Fe_xO_y permite deplasarea benzilor specifice transferului de sarcină ligand-metal spre lungimi de undă mai mari. Această interpretare se bazează pe faptul că oligomerizarea poliedrală a ($\text{Fe}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_x$) duce la deplasarea benzilor LCMT în apropierea domeniului UV și în regiunea vizibil. (Lopes și colab., 2002).

În același timp se poate observa că dimensiunea medie a clusterilor oligonucleari din structura catalizatorilor sintetizați crește în următoarea ordine: AlFeMt PILC < AlFeSWy-2 PILC < AlFeSAz-1 PILC. Această ordine poate fi corelată foarte bine cu valorile suprafețelor specifice și cu datele XRD, sugerând faptul că o structură mai deschisă și ordonată este asociată cu creșterea dimensiunii speciilor oligonucleare.

Din spectrele DR UV-VIS și Mössbauer putem lua în considerare că fierul poate fi întâlnit în 2 forme: (i) ca fază mai slab ordonată/ nuclearitate redusă Fe_xO_y (faza majoră), caracterizate de benzi de absorbție între 300 - 400 nm și de mari disocieri cvadripolare în spectrele Mössbauer și (ii) ca nanoparticule de tipul hematite bine ordonate (forma minoritară), cu benzi caracteristice peste 500 nm și o scindare cvadripolară mai mică. Nuclearitatea scăzută a oxizilor de fier este, în principal, responsabilă pentru proprietățile catalitice ale catalizatorilor AlFe PILC.

3.3.4.6. Reducerea la temperatură programată

Gradul de reductibilitate ale probelor de tip argile intercalate cu stâlpi de oxizi mici de Al și Fe a fost determinat prin reducerea la temperatură programată. Profilul reducerii la temperatură programată a fost necesar pentru obținerea informațiilor cu privire la natura oxizilor de fier și interacțiunea acestora cu structura argilei inițiale. În figura 3.22 sunt prezentate curbele TPR înregistrate în intervalul de temperatură 30 - 800 °C. Toate probele prezintă câteva efecte de reducere care pot fi atribuite reducerii cationilor de fier în etape sau reducerii cationilor situați în diferite medii. Un prim efect de reducere poate fi observat în intervalul 400-500 °C, maximul de temperatură fiind diferit pentru cele trei probe: 484,2 °C pentru AlFeSAz-1 PILC, 434,1°C AlFeSWy-2 PILC și 463,1°C AlFeMt PILC.

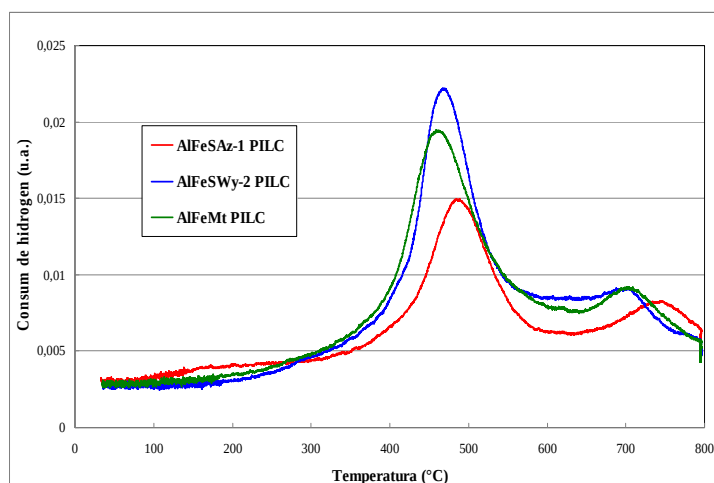


Fig. 3.22. Curbele TPR înregistrate pentru catalizatorii de tip AlFe PILC

În intervalul 400-500 °C se observă un efect de reducere care poate fi atribuit reducerii Fe^{3+} ușor accesibil la Fe^{2+} . Aceleași valori ale temperaturii de reducere au fost raportate de către Belver și colaboratorii săi (2004), comparând curbele obținute cu cea înregistrată pentru Fe_2O_3 pur. Comparativ cu picurile de reducere ale Fe_2O_3 pur în cazul argilelor analizate se observă o deplasare a temperaturii de reducere a fazelor de fier în AlFe PILC. Acest comportament poate fi un indicator că speciile de oxid de fier sunt bine dispersate, interacționând cu suportul și suferind în același timp o reducere mai dificilă decât particulele cristaline de tipul hematitelor.

La temperaturi mai mari se poate observa un alt efect de reducere a fierului care poate fi atribuit reducerii Fe^{3+} mai greu accesibil. O parte din fierul fixat în structura argilelor intercalate poate forma faze care sunt rezistente la reducerea la temperaturi ridicate. Poate fi remarcat faptul că temperatura de reducere descrește odată cu creșterea conținutului de oxid de fier.

În jurul temperaturii de 700 °C efectul de reducere al fierului poate fi asociat cu reducerea Fe^{3+} prezent inițial în poziție octaedrică în structura argilei (Mishra și colab., 2008). Temperatura de reducere a acestor cationi descrește cu creșterea conținutului de fier din materialele analizate, sugerând un efect sinergic al noilor faze asupra reducerii cationilor ce se regăsesc în structura argilei. Există o oarecare corelare între aceste temperaturi și cantitatea de fier există în structura argilei inițiale, înainte de intercalare.

3.3.4.7. Microscopia electronică de transmisie TEM

Nu există o diferențe majore între imaginile înregistrate pentru cei trei catalizatori obținuți pornind de la argile diferite. Se poate observa o distribuție relativ omogenă a dimensiunii particulelor și o distribuție relativ omogenă în ceea ce privește existența particulelor.

Există zone în care densitatea nanoparticulelor este mai mare, aceste zone fiind situate la marginea cristalitelor argilei. De asemenea se pot observa zone localizate spre centrul aglomeratelor mai mari în care densitatea este scăzută. Compoziția chimică, redată de spectrele EDX, confirmă acest lucru, indicând prezența unei cantități mai mici de Fe în această zonă.

Nu au fost identificate zone în care să existe doar aglomerări de particulele de oxizi de fier, compoziția chimică arătând prezența aluminiului și siliciului în toate zonele analizate.

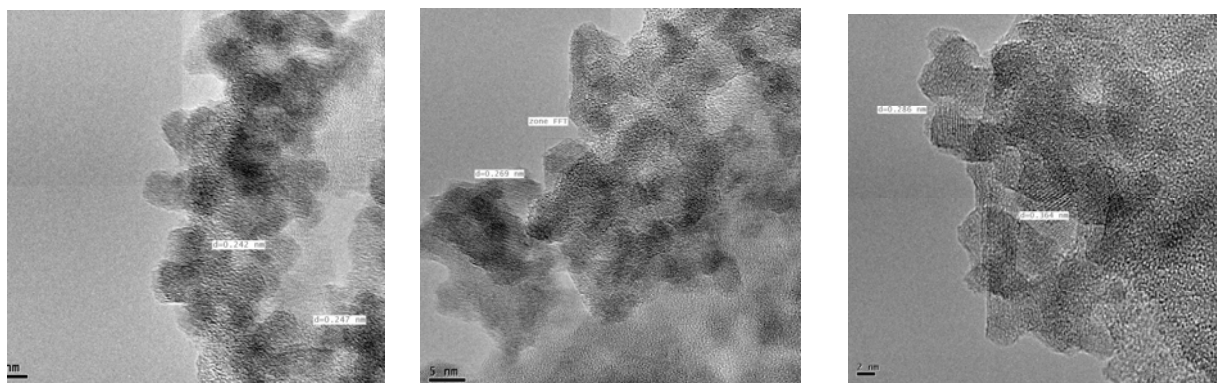


Fig. 3.23. Imagini TEM reprezentative pentru catalizatorii AlFe PILCs

În figurile 3.23 a-c se pot observa așa-numitele *lattice fringes* la 0,27 nm, 0,25 nm și 0,36 nm corespunzătoare planurilor (104), (110) și (012) din hematitul romboedric.

Transformata Fourier corespunzătoare zonei din figura 3.23b prezintă patru spoturi de intensitate mare, din care s-au calculat distanțele interplanare. În tabelul 3.10 sunt redată distanțele interplanare calculate pentru zonele din Fig 3.23 și 3.24. Acestea corespund planului (110) din structura hematitului romboedric, observat după direcția [1 1 1].

De asemenea, din transformata Fourier corespunzătoare zonei vizibile în Fig. 3.24 au rezultat valori experimentale ale d_{hkl} , de 0,24-0,25 și 0,27 nm, apropiate de valorile distanțelor interplanare corespunzătoare planurilor (110) și (104) din hematit (2,51 nm și 2,7 nm), observate după axa [3 -1 -1].

Astfel, difractogramele electronilor confirmă existența nanoparticulelor de hematit depuse pe suprafața argilei, așa cum s-a sugerat în analiza spectrelor DR UV-VIS.

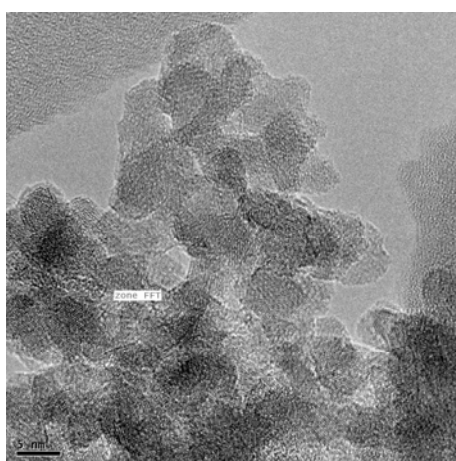


Fig. 3.24. Imagine TEM reprezentativă pentru AlFeMt PILC

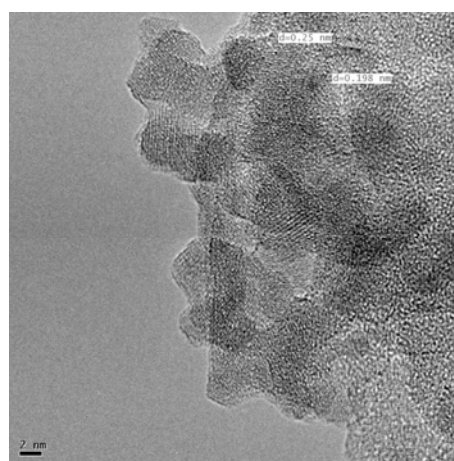


Fig.3.25. Imagini TEM înregistrate pentru AlFeMt PILC în care pot fi identificate zonele cristaline

Tabel 3.10. Distanțele interplanare calculate din cele două zone

Spot	Zona 1 (d-hkl-nm)(Fig.3.23b)	Zona 2 (dhkl, nm)(Fig.3.24)
1	0,2428	0,2419
2	0,2507	0,2725
3	0,2451	0,2460
4	0,2428	0,2419

De asemenea, s-au identificat zone cristaline cu valorile dhkl apropiate de 0,2 nm (Fig. 3.2 5) care pot fi atribuite planului (103), cel mai intens din ferihidritul cu 6 linii.

În concluzie, se poate afirma că prin studiile de HRTEM și SAED s-au identificat:

- oxizi de Fe amorfi;
- nanoparticule de hematit cu diametrul mai mic de 5 nm;
- posibil nanoparticule de ferihidrit (6 linii) – precursori ai cristalelor de hematite.

3.3.4.8. Analiza termogravimetrică

În prima etapă, situată în intervalul 25-150 °C are loc o pierdere cumulativă semnificativă de aproximativ 60% din pierderea totală de masă. În această etapă pierderea de masă este asociată cu eliminarea apei adsorbite fizic pe suprafața argilei. O a doua etapă este cuprinsă în intervalul de temperatură de 150-600 °C unde apa structurală (din dehidroxilarea grupărilor hidroxil asociate stâlpilor de oxizi) începe să fie eliminată la 150 °C și continuă până la 600 °C, pierderile de masă fiind de aproximativ 3-4%. În intervalul 600- 700 °C se produce o pierdere suplimentară de masă, atribuită eliminării apei din dehidroxilarea straturilor argilei. În intervalul 700-900 °C pierderea de masă este nesemnificativă iar la temperaturi mai mari de 900 °C se înregistrează colapsul structurii argilelor intercalate cu oxizi micști de Al și Fe. În tabelul 3.11. sunt redate pierderile de masă înregistrate pentru catalizatorii de tipul AlFe PILC.

Tabel 3.11. Pierderi de masă înregistrate pentru catalizatorii AlFe PILC

Catalizator/ Interval de temperatură	25-150°C	150-600°C	600-700°C	700-900°C	Pierdere totală de masă (%)
AlFeSAz-1 PILC	8,6	4,24	0,76	0,35	14,18
AlFeSWy-2 PILC	6,79	3,5	1	0,33	11,39
AlFeMt PILC	6,04	3,26	0,57	0,37	10,4

Capitolul 4. Testarea proprietăților catalitice ale catalizatorilor eterogeni în oxidarea 4-clorfenolului și 2,4-diclorfenolului

4.1.1. Testarea argilelor schimbate ionic cu Fe în procesul de oxidare catalitică a 4-clorfenolului

a. Catalizatorii preparați in situ

Cea mai mare activitate redată printr-o scădere rapidă a pH-ului, se observă la catalizatorul în care fierul ocupă 100% din capacitatea de schimb cationic (CEC) a argilei. În acest caz există o cantitate mică de argilă în care majoritatea speciilor de fier sunt de tip dimeric și oxihidroxizi. Pentru acest sistem solubilizarea ionilor de fier este foarte rapidă. La cealaltă extremă catalizatorul 25% Fe-SA_z-1 are o cantitate mare de argilă iar solubilizarea fierului este mai lentă. Cu toate acestea la sfârșitul reacției gradele de epurare, exprimate prin cei doi indicatori: concentrația 4-CP și COT, sunt similare pentru toate testele catalitice.

Procesul este predominant omogen și nu este legat de poziția fierului în structura catalizatorului. În urma analizelor aferente testelor catalitice s-a observat că nu există diferențe majore în ceea ce privește gradul de eliminare a compușilor organici exprimat prin indicatorul carbon organic total (% COT), gradele de epurare obținute fiind foarte apropiate ca valoare, circa 78%. Toate rezultatele obținute indică faptul că procesul este preponderent omogen, activitatea catalitică datorându-se prezenței ionilor de fier existenți în soluție. În tabelul 4.1. sunt redate atât gradul de epurare (exprimat prin concentrația 4-CP și COT) cât și concentrația fierului din soluție la finalul procesului de oxidare (Arsene și colab., 2009b).

Tabel 4.1. Gradele de epurare (% 4-CP, % COT) obținute la sfârșitul reacției, pentru catalizatorii cu diferite capacități de schimb cationic

Catalizator	GE (% COT)	GE (% 4-CP)	Concentrația totală a fierului (mg/L)
25%Fe-SA _z -1	76,23	100	11,72
50%Fe-SA _z -1	78,06	100	10,9
75%Fe-SA _z -1	77,10	100	10,58
100%Fe-SA _z -1	79,84	100	9,47

b. Catalizatori preparați ex situ

Curbele de conversie ale 4-clorfenolului, pentru catalizatorii cu diferite conținuturi de fier preparate *ex-situ*, prezintă un profil sigmoidal, după cum se poate observa în figura 4.3. Aceste curbe sunt tipice reacțiilor autocatalitice sau radicalice. Există două regiuni diferite: o regiune pentru prima parte a curbei care reprezintă perioada de inducție, și o a doua parte după punctul de inflexiune, care reprezintă starea de echilibru. Există o diferență semnificativă în ceea ce privește perioada de inducție, pentru catalizatorii testați, timpul necesar pentru a atinge starea de echilibru scade odată cu creșterea conținutului de fier. Când starea de echilibru este atinsă, curbele de conversie ale 4-clorfenolului se încadrează pe aceeași linie. Este evident faptul că un catalizator cu un conținut mare de fier oferă cele mai bune rezultate în ceea ce privește viteza de

reacție și gradul de eliminare al poluantului. Starea de echilibru poate fi atinsă foarte repede iar punctul de inflexiune poate dispărea. Cu toate acestea, la sfârșitul reacției, când întreaga cantitate de peroxid de hidrogen este descompusă, toți catalizatorii prezintă activități catalitice similare, așa cum poate fi observat în Fig. 4.3. Gradul de epurare (exprimat prin % COT) pentru catalizatorul cu activitatea catalitică cea mai bună, 100%Fe-SAz-1, este redat în figura 4.4.

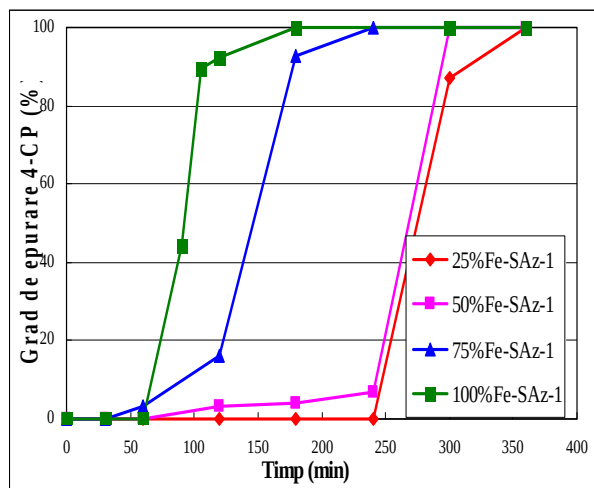


Fig. 4.3. Evoluția gradului de epurare în timp (% 4-CP), catalizatori preparați *ex-situ*

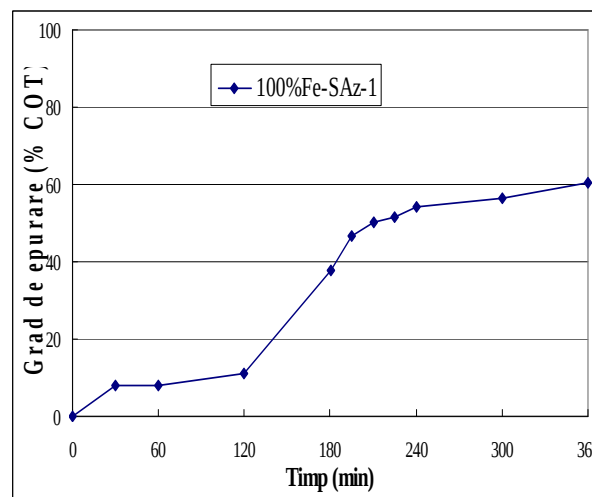


Fig. 4.4. Evoluția gradului de epurare (% COT) în timp, catalizator preparat *ex-situ*

Gradul de epurare, exprimat prin concentrația carbonului organic total este mai mic decât cel exprimat prin indicatorul concentrație de 4-clorfenol, confirmând faptul că oxidarea poluantului are loc în mai multe etape și în urma oxidării rezultă numeroși produși intermediari care sunt mai rezistenți la oxidare decât poluantul inițial. Compușii carboxilici cu catena scurtă, formați în timpul procesului de oxidare, sunt refractari la oxidarea ulterioară la CO_2 și H_2O , cum este cazul determinării carbonului organic total.

Solubilizarea ionilor de fier este un proces secundar reacției catalitice și este corelată cu cantitatea de acizi carboxilici formați în timpul procesului de oxidare. Un comportament similar a fost observat de Perathoner și Centi (2005) în procesul de oxidare catalitică a acidului p-cumaric, în care cantitatea de fier solubilizată fost corelată cu existența acidului oxalic în soluție. Acest comportament diferă în cazul catalizatorilor pe bază de cupru, unde are loc mai întâi etapa de solubilizare a metalului urmată de degradarea poluantului organic.

Rezultatele experimentale indică faptul că, cel puțin pentru partea a doua a procesului, activitatea catalitică este, în principal, oferită de ionii de fier solubiliizați în soluție. Concentrația mare de ioni de fier ($\geq 10 \text{ mg/L}$) este suficientă pentru a cataliza procesul de oxidare. Valorile similare obținute pentru eliminarea carbonului organic total, pentru catalizatorii testați, pot fi explicate prin existența unui proces de oxidare omogen în care activitatea catalitică este dată de concentrația de fier din soluție (Arsene și colab., 2010a).

În urma studiilor experimentale putem afirma că procesul decurge în două etape:

(1) la început un proces predominant eterogen, când se remarcă o scădere a concentrației poluantului, însoțită de formarea acizilor carboxilici, ca intermediari de reacție (scăderea pH-ului);

(2) acizii carboxilici solubilizează Fe din catalizator, procesul devinind predominant omogen. Ionii de Fe din soluție devin principalii responsabili de activitatea catalitică, astfel încât, la timpuri mari de reacție, gradele de epurare obținute au valori asemănătoare pentru toți catalizatorii studiați (Arsene și colab., 2010a).

4.1.2. Testarea argilelor cu stâlpi micști de AlFe/ AlCu PILC în procesul de oxidare catalitică a 4-clorfenolului

a) Metoda de preparare a catalizatorilor după metoda lui Stathopoulos și colab., (1999)

Catalizatorii testați s-au dovedit a fi foarte activi în procesul de oxidare al 4-clorfenolului, obținându-se, pentru toți catalizatorii testați, grade de eliminare ale poluantului de 100% după aproximativ o oră de reacție. Catalizatorul AlFeSAz-1 PILC prezintă o activitate mai bună comparativ cu ceilalți catalizatori, urmat de AlFeSWy-2 PILC și de AlFeMt PILC. În cazul catalizatorilor AlFeMt PILC se poate observa faptul că odată cu creșterea raportului Al:Fe are loc și o îmbunătățire a activității acestora. Activitatea catalitică nu este dată doar de gradul de eliminare al poluantului, ci și de gradul de eliminare al carbonului organic total și nu în ultimul rând de stabilitatea catalizatorului.

Această categorie de catalizatori deși prezintă activitate catalitică foarte bună, au dezavantajul solubilizării ionilor de fier din structura argilelor intercalate în soluție. Putem afirma faptul că activitatea catalitică este dată de ionii de fier existenți în soluție și nu de cei aflați în straturile argilelor intercalate (Arsene și colab., 2010b). În tabelul 4.2 sunt redată atât gradele de epurare exprimate prin concentrația 4-clorfenolului și carbonului organic total cât și date privind concentrația fierului în soluție la finalul procesului de oxidare.

Tabel 4.2. Grade de epurare (% 4-CP și COT) și concentrația fierului (mg/L)

Catalizator	Grad de epurare (% 4-CP)	Grad de epurare (% COT)	Concentrația fierului , mg/L
AlFe-SAz-1 PILC	100	45,36	4,5
AlFe-SWy-2 PILC	100	35,91	7,3
9:1 AlFeMt PILC	100	28,02	5,36
8:2 AlFeMt PILC	100	36,61	6,59
7:3 AlFeMt PILC	100	36,81	8,45

În concluzie, putem afirma că această metodă de preparare a argilelor intercalate cu stâlpi micști de oxizi de metal nu este potrivită pentru obținerea unor materiale stabile la fenomenul de solubilizare, concentrația ionilor de fier la finalul procesului de oxidare fiind relativ mare.

b) Metoda de preparare a argilelor intercalate după Barrault și colab. (2000)

Au fost preparați catalizatori de tipul argilelor intercalate cu stâlpi micști de oxizi de metal utilizând metoda de sinteza Barrault și colab.(2000). Catalizatorii au fost denumiți astfel: AlFeSAz-1 PILC, AlFeSWy-2 PILC și AlFeMt PILC.

Au fost efectuate teste preliminare, fără adăugarea peroxidului de hidrogen în reacție, pentru a arăta că eliminarea 4-clorfenolului prin adsorbție poate fi considerată neglijabilă. După 60 min, la pH 3,5 și 50 °C, în absența peroxidului de hidrogen nu putut fi observată apariția fenomenului de solubilizare, concentrația ionilor de fier din soluție fiind nulă.

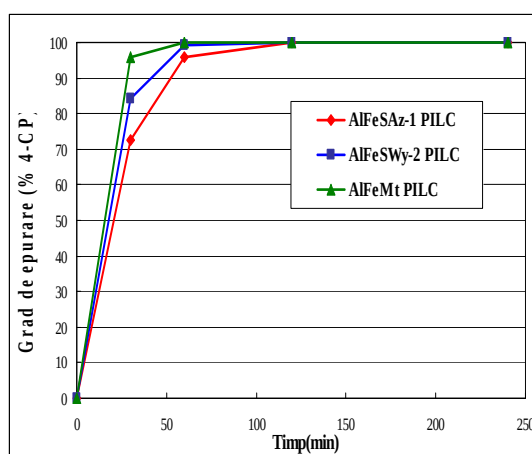


Fig 4.10. Conversia 4-clorfenolului în prezența catalizatorilor eterogeni de tipul AlFe PILC

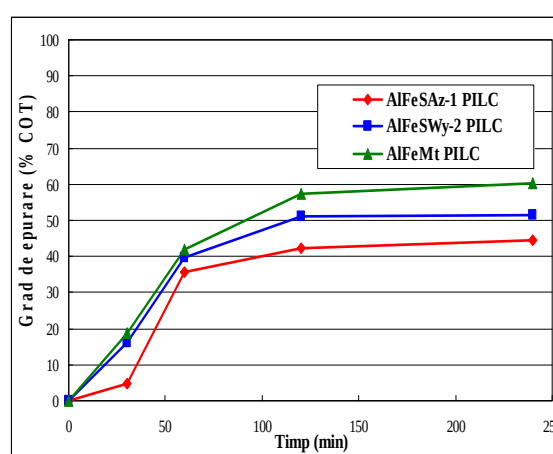


Fig. 4.11. Evoluția gradului de epurare (% COT) în timp

Catalizatorii testați prezintă activitate catalitică foarte bună, permițând eliminarea totală a clorfenolului, după cum se poate observa în Fig. 4.10. Activitatea catalitică a acestora descrește în următoarea ordine: AlFeMt PILC > AlFeSWy-2 PILC > AlFeSAz-1 PILC. Diferențele în ceea ce privește activitatea catalizatorilor sunt mai evidente la intervale mici de timp, cum ar fi 30 minute, deoarece la timpi de reacție mai mari toți catalizatorii permit eliminarea completă a poluantului. În același timp, gradul de eliminare al poluantului exprimat prin concentrația COT crește odată cu timpul până când atinge un echilibru după 120 min de reacție. Gradul de eliminare al 4-clorfenolului este mai mare decât cel exprimat prin indicatorul carbon organic total deoarece procesul de oxidare decurge în mai multe etape, generându-se mai întâi numeroși intermediari de reacție care sunt mai rezistenți la oxidare decât poluantul inițial (4-CP).

Cel mai activ dintre catalizatorii testați s-a dovedit a fi AlFeMt PILC, atât din datele obținute privind gradul de epurare exprimat prin concentrația 4-clorfenolului și cel exprimat prin concentrația carbonului organic total. Concentrația de peroxid de hidrogen este zero la sfârșitul

reacției, indicând astfel aceeași ordine a eficienței catalizatorilor ca și în cazul activității catalitice și anume: AlFeMt PILC > AlFeSWy-2 PILC > AlFeSAz-1 PILC.

Această diferență dintre catalizatori nu poate fi pusă pe seama proprietăților texturale și structurale deoarece AlFeSAz-1 PILC deși are cea mai mare suprafață specifică, activitatea sa catalitică este cea mai redusă. Pe de altă parte, în cazul AlFeSWy-2 PILC și AlFeMt PILC activitatea acestora poate fi dată de conținutul lor mare de ioni de fier. Deși rezultatele obținute indică faptul că în procesul de oxidare concentrația ionilor de fier din structura catalizatorilor joacă un rol important, ar trebui luată în considerare și natura speciilor de fier pentru o mai bună înțelegere a procesului.

Performanțele unui catalizator solid nu pot fi evaluate ținând cont doar de analizele privind eliminarea poluantului organic. Un aspect foarte important în evaluarea activității catalitice îl reprezintă stabilitatea materialului solid la fenomenului de solubilizare.

Concentrația ionilor de fier din soluție la finalul procesului de oxidare este sub 1 mg/L, acest lucru demonstrând o bună stabilitate chimică împotriva solubilizării pentru toți catalizatorii testați. Procentul de fier solubilizat în soluție pentru catalizatorii testați este de 1,0 % pentru AlFeSAz-1 PILC și AlFeSWy-2 PILC și 1,9 % pentru AlFeMt PILC. Catalizatorul cel mai activ (AlFeMt PILC) produce cantitatea cea mai mare de fier în soluție (1,028 mg/L), urmat de AlFeSWy-2 PILC (0,508 mg/L) și AlFeSAz-1 PILC (0,447 mg/L). Cantitatea de fier din soluție poate fi asociată cu cantitatea totală de fier din structura catalizatorului. Rezultatele obținute în urma testelor catalitice efectuate oferă un sprijin considerabil pentru lipsa de corelare directă între concentrația ionilor din soluție și gradul de eliminare al carbonului organic total.

În acest context este foarte important de precizat că în cadrul proceselor de tip Fenton concentrația ionilor de fier din soluție este cuprinsă în intervalul 5,6- 840 mg/L (Prube și colab., 2008) cel puțin cu un ordin de mărime mai mare decât concentrația măsurată în urma testelor catalitice prezentate în această lucrare, fapt care reduce considerabil poluarea secundară generată de ionii de fier. Oxidarea 4-clorfenolului are loc chiar și în prezența unor cantități mici de fier, mai mici de 1 mg/L.

Rezultatele experimentale obținute pe o gama mai mare de catalizatori indică faptul că aceștia pot fi grupați astfel:

- o primă categorie o constituie catalizatorii cu o activitate catalitică bună în eliminarea 4-clorfenolului, însă pentru aceștia concentrațiile de fier măsurate la finalul procesului de oxidare sunt foarte mari. În acest caz putem afirma că ionii solubilizați sunt capabili să continue procesul de oxidare după îndepărtarea catalizatorului solid, procesul fiind omogen. În această categorie se regăsesc argilele modificate prin schimb ionic preparate in situ cât și ex-situ.
- o a doua categorie cuprinde catalizatori cu o activitate catalitică foarte bună în degradarea 4-clorfenolului, a căror activitate și stabilitate chimică depinde de metoda de preparare. Catalizatorii preparați după metoda Stathopoulos sunt instabili la fenomenul de solubilizare, concentrația ionilor de fier din soluție generând o poluare secundară.

Catalizatorii preparați după metoda Barrault și colab. (2000) prezintă o mai bună stabilitate chimică, permițând eliminarea completă a poluantului și o reducere semnificativă a carbonului organic total.

În urma testelor efectuate s-a dovedit că argilele intercalate cu stâlpi micști de AlFe sunt foarte active în degradarea 4-clorfenolului, permițând eliminarea totală a poluantului și o bună stabilitate chimică. Dat fiind faptul că dintre toți catalizatorii testați, AlFeMt PILC a prezentat cea mai bună activitate catalitică și ținând cont de faptul că argila utilizată pentru prepararea acestui catalizator este de origine românească, acest material a fost selectat pentru studierea influenței parametrilor de reacție.

4.2. Identificarea intermediarilor de reacție din procesul de oxidare catalitică a 4-CP

4.2.1. Identificarea intermediarilor de reacție din cadrul testelor catalitice cu argile modificate prin schimb ionic

Pentru identificarea intermediarilor de reacție s-a folosit cromatografia de înaltă performanță (HPLC) cuplată cu spectrometria de masă. 4-clorcatecholul a fost principalul intermediar identificat în procesul de oxidare al 4-clorfenolului în prezența peroxidului de hidrogen și a argilelor modificate prin schimb ionic. Au mai fost identificate hidrochinona, urme de benzochinonă, 5-cloro-1,2,4-benzetriol, 1,2,4-benzetriol și acid 3-cloromuconic (Arsene și colab., 2010a). În figura 4.13 este prezentată o cromatogramă HPLC cu un detector de absorbantă de 280 nm, cu identificarea principalilor produși de reacție, catalizatorul utilizat fiind 100% FeSAz-1.

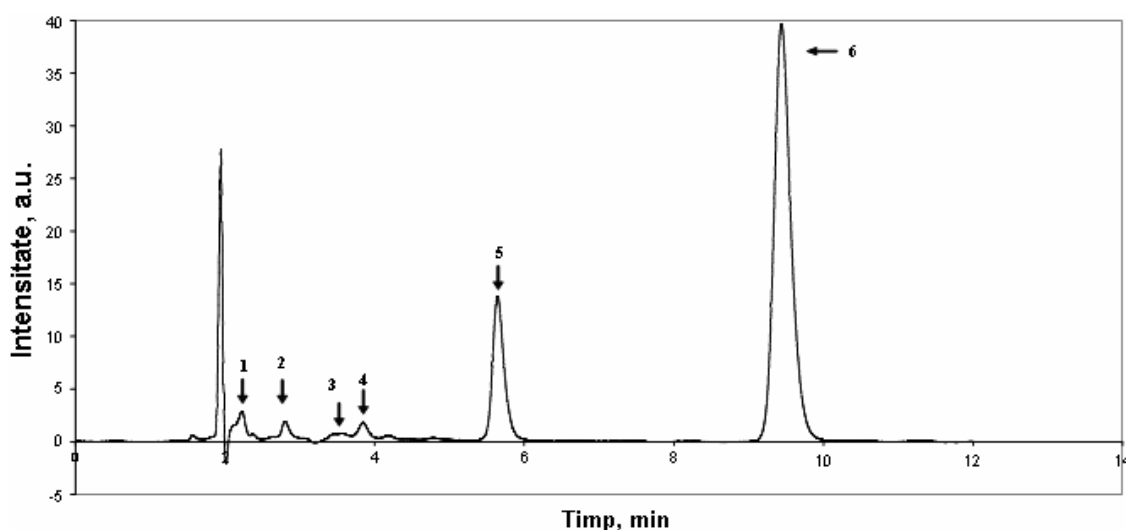


Fig.4.13. Cromatogramă HPLC reprezentativă a amestecului de reacție: (1) hidrochinonă, (2) 1,2,4-benzetriol, (3) benzochinonă, (4) 5-clor-1,2,4-benzetriol, (5) 4-clorcatechol, (6) 4-clorfenol

Pe baza intermediarilor de reacție prezentați anterior au fost propuse 2 mecanisme de reacție (Fig.4.15). În prima schemă de reacție, presupunem că reacția începe cu atacul radicalului hidroxil ($\text{HO}\bullet$), dirijat de poziția grupării hidroxil, care este un conducător orto-para mai puternic decât clorul. În cazul 4-clorfenolului, intermediarul principal al reacției, 4-clorcatecholul este

rezultatul atacului grupării HO• în poziția orto asupra grupării hidroxil. Hidroxilarea 4-clorcatecholului permite formarea compusului 5-cloro-1,2,4-benzentriol. Pentru formarea 1,2,4-benzentriol a fost observată scindarea legăturii C1-C2 pentru a forma diacidul. Producții majoritari ai tuturor triolilor sunt acei formați prin scindări oxidative, fiind prezenți în principal între carbonii orto-hidroxi-substituiți pentru a permite formarea diacizilor, dar și între un hidroxi și un carbon nesubstituit pentru formarea aldehydelor-acid (Arsene și colab., 2010a).

Formarea produșilor neclorinați (hidrochinonele) indică faptul că prezența unei grupări cloruri nu previne atacul HO• într-o poziție particulară a inelului aromatic (Fig.4.15). Atacul radicalul hidroxil se face mai ușor în poziția orto care nu este ocupată de gruparea clorură, deoarece declorinarea intervine printr-un mecanism diferit de reacție, care probabil nu este la fel de eficient ca reacția fără declorinare. Prin hidroxilare se formează 1,2,4-benzentriol urmat de scindarea oxidativă fie între legăturile C1-C2 sau C3-C4 ale 1,2,4-benzentriol, permitând formarea unor compuși acizi. Benzochinona se formează din hidrochinonă însă în cantități foarte mici. La sfârșitul reacției în sistem se regăsesc doar acizii carboxilici, ceilalți intermediari aromatici fiind complet converțiți (Arsene și colab, 2010a).

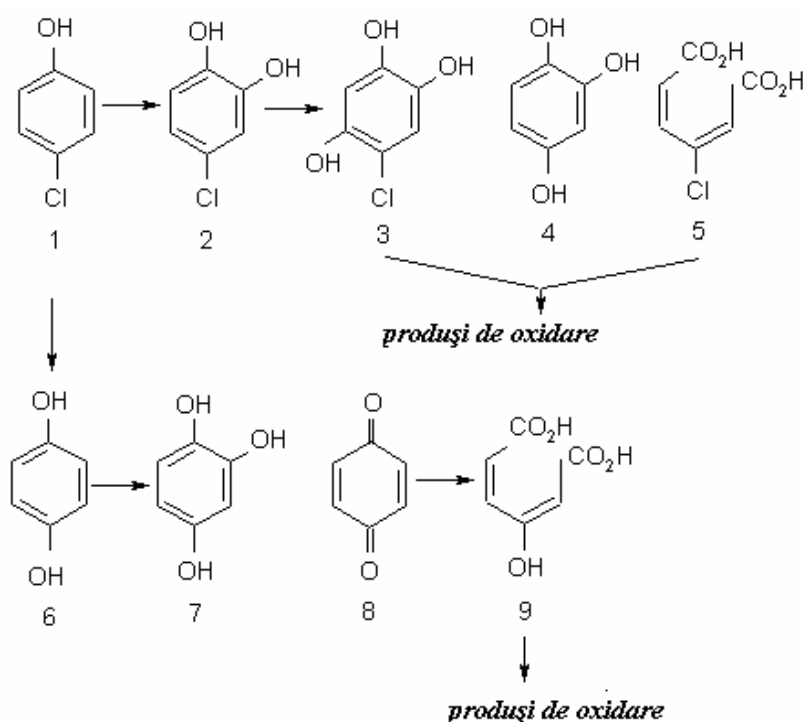


Fig. 4.15. Mecanisme de reacție propuse pentru oxidarea catalitică a 4-clorfenolului Intermediari de reacție: 4-CP (1), 4-CC (2), 5-cloro-1,2,4-benzentriol (3,7), 1,2,4-benzentriol (4), acid 3-cloro-muconic (5), hidrochinonă (6), benzochinonă (8), acid 3-hidroxi-muconic (9)

4.3. Studiul influenței parametrilor de reacție

4.3.1. Influența pH-ului în procesele de oxidare de tip Fenton eterogen

Datele din literatură indică faptul că pH-ul are un rol important în procesele de tip Fenton omogene și eterogene. În **procesele omogene** scăderea performanțelor catalitice la valori ale pH-

ului mici este de obicei atribuită inhibiției reacției dintre Fe^{3+} și peroxidul de hidrogen, deoarece formarea peroxocomplexilor de fier (III) scade odată cu scăderea pH-ului (Pignatello și colab., 1992). În jurul valorii pH-ului de 3 este atinsă concentrația maximă de specii active de Fe^{2+} odată cu existența unei rate mici de descompunere a peroxidului de hidrogen. Odată cu creșterea pH-ului are loc precipitarea hidroxilor ferici iar descompunerea peroxidului de hidrogen devine semnificativă (Guo și colab., 2003). Acest dezavantaj poate fi înlăturat prin utilizarea unui sistem catalitic eterogen.

Influența pH-ului asupra performanței procesului de oxidare a 4-clorfenolului a fost studiată utilizând catalizatorul cel mai activ, AlFeMt PILC, selectat în urma testelor preliminare efectuate. Nu au fost observate diferențe în ceea ce privește eficiența degradării 4-clorfenolului în funcție de valoarea pH-ului, însă se poate observa că acest tip de catalizator nu prezintă activitate catalitică la valoarea pH-ului de 5. La valori ale pH-ului de 2,5 și 3,5 degradarea poluantului are loc foarte rapid, iar acest lucru poate fi pus pe seama existenței a două fenomene ce duc la scăderea pH-ului în timpul procesului de oxidare:

-aparitia acizilor carboxilici inferiori, ca produși intermediari de degradare;

-generarea H^+ conform reacției de tip Fenton:



Eficiența procesului de oxidare nu poate fi apreciată doar prin prisma eliminării 4-CP, ci și prin eficiența eliminării carbonului organic total și din punct de vedere al poluării secundare prin cantitatea de fier solubilizată în urma procesului. În tabelul 4.6. sunt prezentate rezultatele privind influența pH-ului inițial asupra eliminării poluantului, exprimat prin indicatorul COT cât și concentrația ionilor de fier solubili la finalul procesului. Se poate observa faptul că gradul de epurare exprimat prin concentrația COT evoluează în aceeași manieră ca și în cazul eliminării 4-CP.

Tabel 4.6. Influența pH-ului asupra unor parametri de performanță a procesului de oxidare. Condiții: 125 mg 4-CP/L, 50°C, 1 g/L AlFeMt PILC, 4-CP : H_2O_2 =1:13,5 raport molar

pH	GE (% 4-CP)	GE (% COT)	Fe total (mg/L)
2,5	100	44,45	4,95
3,5	100	56,56	1,028
5	3,9	2,47	0,04

Solubilizarea ionilor de Fe și trecerea acestora de pe matricea solidă în soluție este un fenomen ce poate apărea în decursul procesului de oxidare. Acest fenomen poate avea efecte negative și anume:

- apariția ionilor de Fe în apa epurată generând astfel o poluare secundară;
- scăderea activității catalitice în cazul reutilizării catalizatorului în cicluri de reacții succesive.

Solubilizarea ionilor de fier este favorizată de valori mici ale pH-ului, catalizatorul testat prezentând o oarecare instabilitate în jurul valorii de 2,5 și o slabă activitate catalitică la valoarea pH-ului de 5.

Concentrația relativ scăzută a ionilor de fier solubilizați pentru catalizatorul testat la valoarea pH-ului de 3,5 sugerează două explicații posibile:

- speciile capabile să genereze ionii de fier în soluție sunt prezente într-o proporție foarte mică în structura catalizatorului;
- ionii de fier solubilizați în timpul procesului de oxidare sunt reținuți pe suprafața catalizatorului în poziții de schimb ionic și nu trec în soluție.

4.3.2. Influența temperaturii asupra gradului de epurare

În figura 4.17 este prezentat efectul temperaturii asupra eliminării 4-clorfenolului, iar în figura 4.18 sunt prezentate valorile gradului de epurare exprimat prin indicatorul concentrație carbon organic total (COT), determinate în timpul procesului de oxidare la diferite valori ale temperaturii.

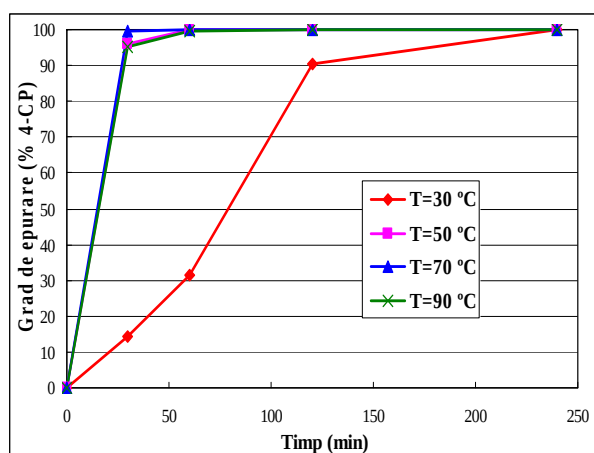


Fig. 4.17. Influența temperaturii asupra gradului de epurare (% 4-CP).

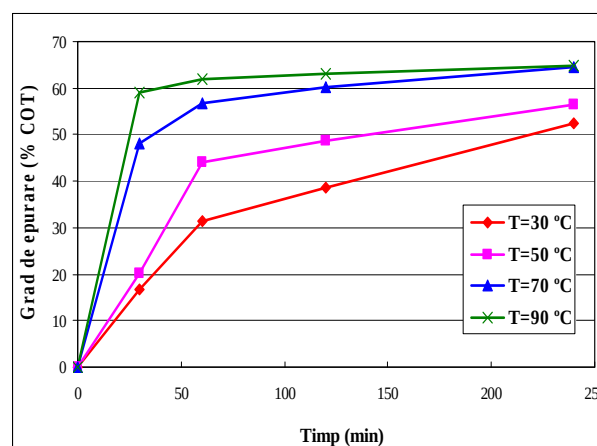


Fig. 4.18. Influența temperaturii asupra gradului de epurare (% COT).

Atât eficiența eliminării 4-clorfenolului cât și cea a carbonului organic total crește odată cu creșterea temperaturii. Creșterea temperaturii de la 50° la 70 °C respectiv 90 °C produce o îmbunătățire a performanțelor procesului de oxidare. Această comportare se poate datora accelerării procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen la H_2O și O_2 la valori mari ale temperaturii.

După cum se poate vedea în figura 4.17 la sfârșitul procesului se obțin valori asemănătoare ale gradului de epurare (% 4-CP), indiferent temperatura la care s-a desfășurat procesului. Se poate spune că valori mari ale temperaturii de reacție influențează pozitiv eliminarea 4-CP și a intermediarilor ciclici produși în timpul reacției și diminuând astfel toxicitatea apei epurate. Când toți acești compuși sunt oxidați, în sistemul de reacție vor fi prezenți doar compușii alifatici care sunt dificil de oxidat chiar și la temperaturi ridicate, eficiența procesului global de oxidare reducându-se considerabil.

Mărirea temperaturii de reacție poate avea două efecte opuse:

- degradarea 4-CP are loc mai rapid, conform ecuației lui Arrhenius;
- viteza de descompunere a peroxidului de hidrogen (la H_2O și O_2) crește.

Eliminarea poluantului exprimat prin % COT este influențată de creșterea temperaturii, însă este evident că degradarea 4-CP decurge mai rapid decât cea a COT, datorită formării unor intermediari refractari la oxidare (acizi carboxilici inferiori). Odată cu creșterea temperaturii se poate observa o creștere concentrației ionilor de fier ce se desprind din structura catalizatorului și trec în sistemul de reacție.

Se poate afirma că mărirea temperaturii are două efecte opuse asupra eficienței globale a procesului de oxidare:

- creșterea vitezei de degradare a poluanților organici (exprimat prin indicatorii concentrație 4-CP și COT);
- scăderea eficienței utilizării peroxidului de hidrogen, datorită accelerării descompunerii acestuia la apă și oxigen molecular.

Este necesară operarea la valori ale temperaturii, la care viteza de descompunere a peroxidului de hidrogen să nu influențeze semnificativ performanța procesului de oxidare. În urma testelor efectuate putem preciza că AlFeMt PILC prezintă cea mai bună activitate catalitică în intervalul de temperatură 50-70°C, ținând cont de faptul că la temperaturi mari are loc descompunerea inefficientă a peroxidului de hidrogen. Reacțiile sunt exoterme și de aceea este de preferat operarea la temperaturi situate la limita inferioară a acestui interval, pentru a evita declanșarea procesului secundar de descompunere a peroxidului de hidrogen.

4.3.3. Influența dozei de catalizator

În general, în procesele Fenton omogen există o corelație directă între gradul de epurare și concentrația catalizatorului în mediul de reacție, până la o anumită valoare, adăugarea suplimentară de catalizator, după acest punct devenind inutilă.

Influența dozei de catalizator a fost urmărită în intervalul 0,1- 1 g AlFeMt/L. Valorile gradului de epurare sunt prezentate în figura 4.20.

Se poate observa pentru procesul eterogen, că gradul de epurare depinde de cantitatea de catalizator utilizată în sistemul de reacție. Odată cu creșterea dozei de catalizator are loc și o îmbunătățire a performanței procesului de oxidare, la sfârșitul procesului obținându-se grade de epurare maxime indiferent de cantitatea de catalizator utilizată.

Un aspect important în selectarea dozei optime de catalizator îl constituie gradul de eliminare al carbonului organic total. Creșterea cantității de catalizator introdus în reacție duce la o eliminare mai bună a poluantului (exprimat prin COT).

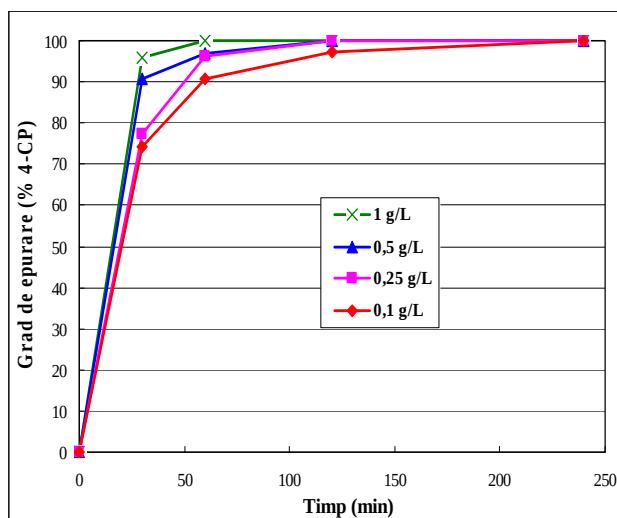


Fig. 4.20. Evoluția gradului de epurare (%4-CP, %COT) funcție de doza de catalizator

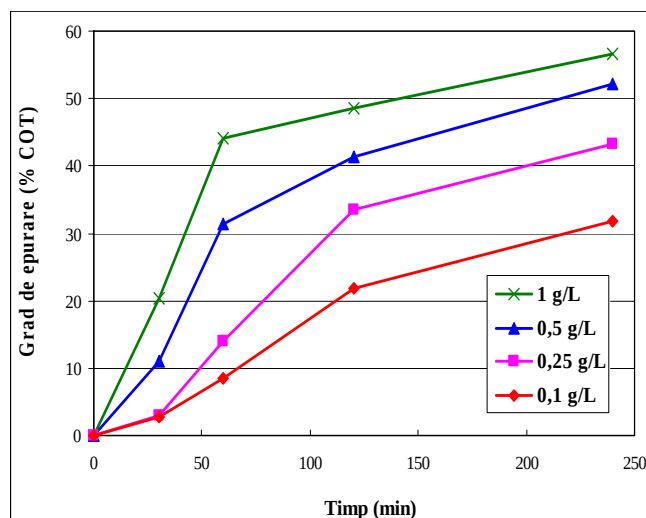


Fig. 4.21. Influența dozei de catalizator asupra gradului de epurare (%COT).

4.3.4. Influența concentrației de peroxid de hidrogen

Concentrația de peroxid de hidrogen în mediul de reacție este unul dintre parametrii cheie ai procesului de tip Fenton. Pentru alegerea acestei valori trebuie făcute analize pentru fiecare tip de apă uzată supusă oxidării, această valoare fiind influențată de natura și concentrația poluanților, precum și de gradul de epurare necesar.

La valori mici ale concentrației de peroxid de hidrogen începe degradarea lentă a compușilor organici, însoțită de o reducere neglijabilă a toxicității. Adăugarea suplimentară a H_2O_2 antrenează o eliminare a toxicității, datorită eliminării compușilor intermediari (Lin și Lo, 1997; Kwon și colab., 1999; Lin și colab., 1999; Rivas și colab., 2001).

În figura 4.23 se prezintă evoluția în timp a eliminării 4-clorfenolului, la 4 valori diferite ale dozei de peroxid de hidrogen reprezentând 25, 50, 100 și respectiv 200% din necesarul de peroxid de hidrogen necesar pentru oxidarea a 125 mg 4-CP/L. Se observă că viteza inițială de degradare a 4-clorfenolului crește odată cu mărirea dozei inițiale a peroxidului de hidrogen.

Alegerea dozei de oxidant trebuie făcută cu precauție din următoarele motive:

- peroxidul de hidrogen rezidual contribuie la valoarea determinată prin indicatorul CCO-Cr (Lin și Lo, 1997) și prin urmare trebuie evitat utilizarea unui mare exces de oxidant;
- prezența peroxidului de hidrogen este dăunătoare multor microorganisme (Ito și colab., 1998) și poate afecta semnificativ eficiența globală a procesului de epurare, în cazul în care procesul Fenton este aplicat ca pre-tratament pentru oxidarea biologică.

În prezența unui exces de H_2O_2 radicalii hidroxil, înalt reactivi, sunt convertiți în radicali hidroperoxil ($HOO\bullet$). Puterea oxidantă a acestor radicali este mult inferioară decât a radicalilor hidroxil, procesul de oxidare fiind încetinit în prezența acestora.

•

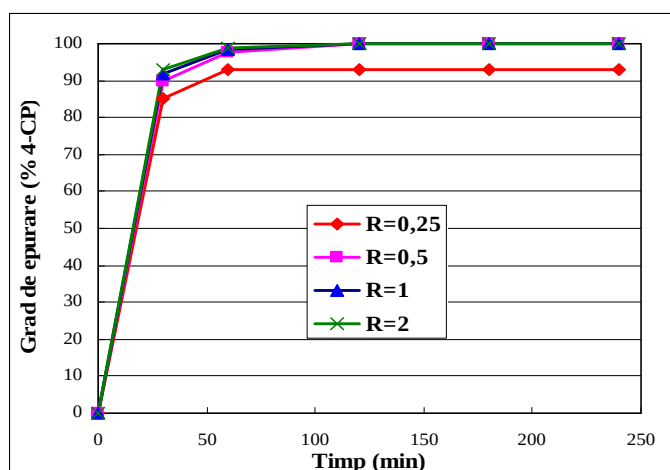


Fig.4.23. Efectul concentrației H_2O_2 asupra conversiei 4-clorfenolului, R-reprezintă excesul față de cantitatea stoichiometrică necesară pentru oxidarea completă a 4-CP la CO_2 și H_2O .

În concluzie, concentrația peroxidului de hidrogen trebuie ajustată astfel încât întreaga cantitate de H_2O_2 să fie utilizată eficient, în procesul de oxidare.

4.3.5. Influența concentrației inițiale de poluant

Influența concentrației inițiale a 4-clorfenolului a fost studiată în intervalul 125 – 250 mg 4-CP/L, la $50^\circ C$ și $pH=3,5$. Concentrația de peroxid de hidrogen utilizată în sistemul de reacție corespunde cantității stoichiometrice necesare pentru oxidarea completă până la CO_2 și H_2O a 125 mg 4-CP/L. Figura 4.25 prezintă evoluția conversiei 4-clorfenolului în timp la cinci valori ale concentrației inițiale. Se observă că odată cu mărirea concentrației de poluant are loc o diminuare a vitezei de degradare a acestuia, în condiții similare de reacție.

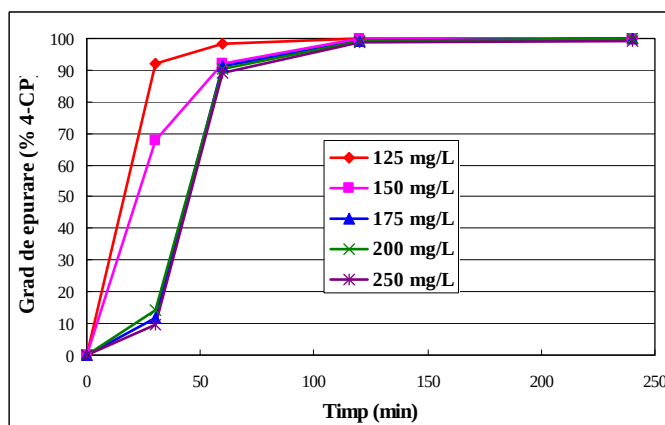


Fig.4.25. Efectul concentrație inițiale a 4-clorfenolului asupra gradului de epurare (% 4-CP)

Acest efect inhibitor al concentrației inițiale a poluantului asupra vitezei reacției de oxidare, a fost observat și de Pintar și Levec (1992). Datele experimentale indică faptul că sunt necesare 120 minute pentru degradarea totală a poluantului din soluțiile cu 125 și respectiv 150 mg/L. La valori mai mari ale concentrației de 4-clorfenol procesul decurge din ce în ce mai lent, fiind nevoie de mai mult de 240 min de reacție pentru eliminarea completă a poluantului inițial.

4.5. Studii privind stabilitatea catalizatorilor și solubilizarea fierului

Pentru o bună înțelegere a fenomenului de solubilizare au fost efectuate teste catalitice în diverse condiții de reacție. În cadrul acestor teste s-a utilizat catalizator AlFeMt PILC care s-a dovedit a fi foarte activ în degradarea 4-clorfenolului. Concentrația de 4-clorfenol utilizată a fost de 20 mg/L, pH de 3,5 și temperatura de 30°C, durata unui test catalitic fiind de 240 min.

Activitatea catalitică, exprimată ca grad de eliminare a 4-clorfenolului, în timpul procesului de oxidare este prezentată în figura 4.39. Evoluția concentrațiilor de fier din soluție, în timpul oxidării 4-clorfenolului este redată în figura 4.40.

Curba obținută pentru degradarea 4-CP prezintă un profil sigmoidal, în care pot fi identificate trei regiuni diferite: o perioadă de inducție sau de inițiere, o fază de tranziție urmată de o perioadă în care oxidarea are loc foarte rapid. Se observă că primele 90 min de reacție reprezintă perioada de inducție, urmată de o perioadă de tranziție de 15 min, după care degradarea 4-CP poate fi descrisă ca fiind o reacție de ordin 0. Pentru a înțelege dacă ionii de fier dizolvați în soluție sunt responsabili pentru activitatea catalitică sau dacă oxidarea are loc pe suprafața solidului trebuie să luăm în considerare perioada de inducție.

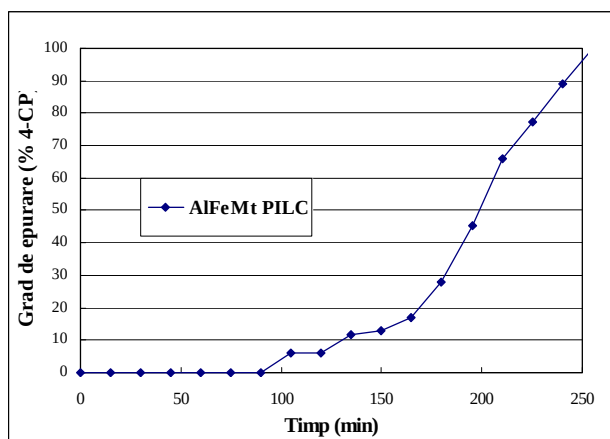


Fig. 4.39. Evoluția în timp a conversiei 4-CP în sistemul eterogen.

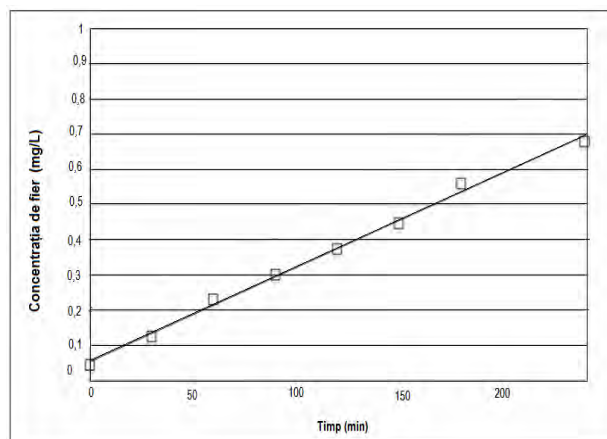


Figura 4.40. Solubilizarea fierului în timpul procesului de oxidare a 4-CP.

Deși perioada de inducție a fost observată în câteva studii în care s-au utilizat argile intercalate foarte puțini autori au intrat în detalii din cauza complexității procesului. Recent Luo și colab. (2009) sugerează faptul că perioada de inducție este rezultatul timpului necesar pentru activarea speciilor de fier de pe suprafața catalizatorului, specii care sunt capabile să formeze complecși cu reactanții (4-clorfenol și/sau H_2O_2). O altă explicație ar putea fi legată de timpul necesar pentru solubilizarea unei concentrații suficiente cât să se desfășoare procesul omogen, însă concentrația de fier este foarte mică, astfel încât procesul omogen ar fi considerat neglijabil. Unii autori au identificat temperatura și pH-ul ca fiind parametri responsabili de existența perioadei de inducție, în timp ce concentrația de poluant, cantitatea de catalizator și de peroxid de hidrogen nu influențează deloc.

Pentru a elucida mecanismul perioadei de inducție trebuie să înțelegem mai întâi natura procesului eterogen care încetinește oxidarea moleculelor organice. Presupunem că acest proces constă în generarea de radical hidroxil, din reacția dintre peroxidul de hidrogen și oxizii de fier de pe suprafața catalizatorului. În acest caz, perioada de inducție ar exista deoarece reacția inițială dintre peroxidul de hidrogen și speciile de fier nu pare să producă suficienți radicali hidroxil pentru a începe reacția de oxidare a 4-clorfenolului preadsorbit. Luând în considerare această ipoteză, nu este clar de ce creșterea concentrației de peroxid de hidrogen și doza de catalizator nu au efect asupra perioadei de inducție (Luo și colab., 2009). O altă ipoteză ar fi cea că în procesul eterogen de pe suprafața solidului, responsabilă pentru perioada de inducție, este solubilizarea ionilor de fier din oxizii de fier, urmată de difuzia acestora în faza lichidă. În figura 4.40 se prezintă solubilizarea fierului în timpul procesului de oxidare a 4-CP.

Prin analogie cu oxizii de fier (Cornell și Schwertmann, 2003), pot fi implicate câteva procese în solubilizarea ionilor de fier de pe suprafața catalizatorului. Primul proces este solubilizarea indusă de protoni în conformitate cu figura 4.41.

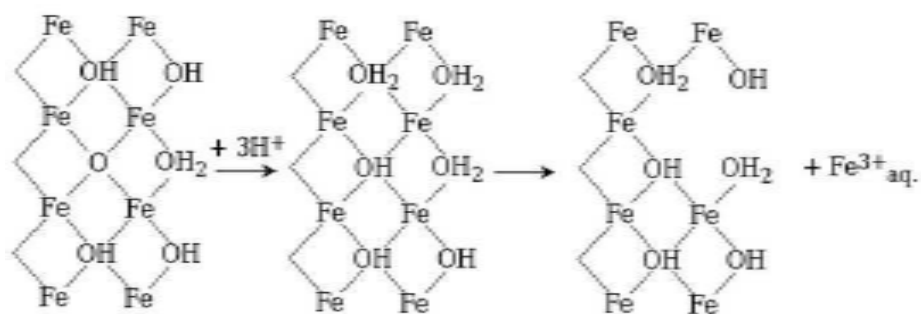


Figura 4.41. Solubilizarea fierului indusă de protoni (Arsene și colab., 2011)

Procesul începe cu adsorbția unui proton, convertind o suprafață neutră =Fe(OH)(OH₂) într-un grup încărcat pozitiv =Fe(OH₂)₂⁺. În același timp sunt adsorbiți câte 2 protoni pe atom de fier, în 2 etape separate. Protonii adsorbiți slăbesc legătura Fe-O, polarizând-o, și declanșează desprinderea fierului din oxizii de fier, care este etapa limită a solubilizării induse de proton. Ionii ferici migrează astfel în soluție și pot iniția procesului de oxidare. În acest fel, solubilizarea lentă a ionilor de fier poate fi propusă ca fiind proces eterogen, responsabil pentru existența perioadei de inducție. Acest mecanism poate explica, de asemenea, rolul temperaturii și al pH-ului, precum și lipsa influenței altor parametri ai procesului (concentrația poluantului, a peroxidului de hidrogen și doza de catalizator) pe durata perioadei de inducție (Catrinescu și colab., 2011b).

Prin analogie cu marea majoritate a oxizilor de fier, același proces poate avea loc în particulele de oxid de fier aflate în structura catalizatorului. În particular, clusterii de oxizi de fier slab ordonați sunt mai susceptibili la solubilizare decât oxizii de fier clasici, bine cristalizați. Într-adevăr factorul limită pentru solubilizarea fierului este considerat ca fiind gradul de desprindere a ionilor de fier, acest grad depinzând de gradul de cristalinitate al oxizilor de fier (Sulzberger, 1990).

Au fost efectuate teste preliminare în absența peroxidului de hidrogen, pH-ul soluției fiind ajustat la 3,5 prin corecție cu o soluție diluată de H_2SO_4 . După 120 min, concentrația de fier din soluție a fost foarte mică (0,09 mg/L). Pentru a aduce argumente suplimentare legate de faptul că perioada de inducție este influențată de procesului de solubilizare generate de formarea protonilor, a fost efectuat un alt test catalitic. Suspensia de catalizator, AlFeMt PILC a fost menținută la pH 3,5 pentru 120 min (comparativ cu 60 min din testele efectuate anterior), înainte de introducerea peroxidului de hidrogen în sistemul de reacție. S-a confirmat că mărirea perioadei de echilibru, înainte ca reacție să înceapă, scurtează perioada de inducție datorită creșterii concentrației de fier dizolvat.

Rolul peroxidului de hidrogen în solubilizarea fierului a fost de asemenea studiat în absența 4-clorfenolului. Cantitatea totală de ioni de fier generați în faza lichidă nu se schimbă semnificativ atunci când se adaugă peroxid de hidrogen, la pH 3,5.

În acest caz au fost identificați în soluție ioni Fe^{2+} deși în cantități foarte mici ($\leq 0,1$ mg/L). Ionii Fe^{2+} se pot forma din ionii Fe^{3+} desprinși prin dizolvare proton, urmată de o reacție redox cu peroxidul de hidrogen ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2\bullet$).

După perioada de inducție s-a observat o creștere semnificativă a conversiei 4-clorfenolului, însoțită de o solubilizare substanțială. Apariția unor produși intermediari de reacție în soluție, cum ar fi chinonele, poate genera un proces secundar de solubilizare, de exemplu prin dizolvare reductivă (Figura 4.42). Acest proces a fost demonstrat de majoritatea oxizilor de fier, atunci când sunt prezenți în sistemul de reacție compuși ca: hidrochinona (LaKind și Stone, 1989), catecholul (Chung și Huang, 2008) sau clorohidrochinona (Guadalupe Ortiz de la Plata și colab., 2010).

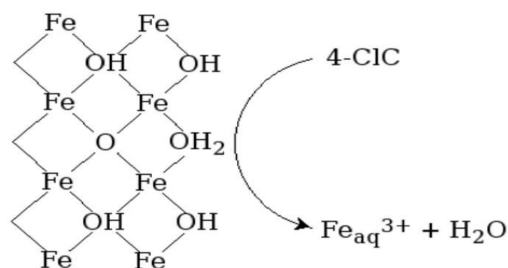


Fig.4.42. Solubilizarea reductivă a oxizilor de fier

În același timp s-a urmărit dacă prezența 4-clorcatecholului, care este principalul intermediar de reacție în procesul de oxidare a 4-CP, este capabilă să producă solubilizarea reductivă a fierului din structura catalizatorului AlFeMt PILC. Catalizatorul a fost imersat într-o soluție de 4-clorcatechol de 20 mg/L fără a adăuga peroxid de hidrogen pentru a demonstra dizolvarea reductivă la pH 3,5. Figura 4.43 arată că:

- starea redox predominantă a ionilor de fier este Fe^{2+} ;
- concentrația ionilor de fier din soluție crește în timp;

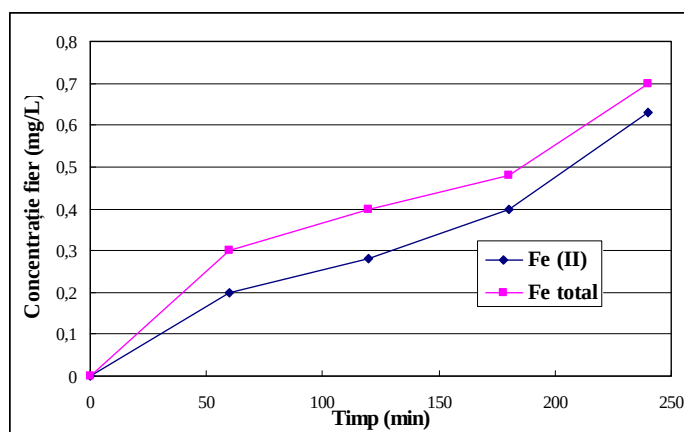


Fig. 4.43. Efectul 4-clorcatecholului asupra solubilizării fierului

În cadrul acestor teste s-a observat că generarea de ioni Fe^{2+} accelerează formarea radicalilor hidroxil din peroxid de hidrogen și oxidarea poluantului organic. Este important de menționat faptul că prezența acestor ioni de fier accelerează dizolvarea oxizilor de fier. Putem afirma că solubilizarea fierului este susținută de prezența 4-clorcatecholului, producând ioni de fier prin dizolvarea reductivă, conducând astfel la o creștere a gradului de oxidare (Arsene și colab., 2011).

Un aspect foarte important de menționat este faptul că, de obicei, în procesele de tip Fenton omogen concentrația ionilor de fier utilizată se află în intervalul 5,6-840 mg/L (Prube și colab., 2008), cel puțin cu un ordin mai mare decât concentrațiile observate în aceste experimente.

Pentru a vedea dacă ionii de fier solubilizați, deși se regăsesc în concentrații foarte mici, sunt responsabili de activitatea catalitică, catalizatorul a fost îndepărtat prin filtrare din soluție după 90 min de reacție, când concentrația 4-clorfenolului era de 55%. Această soluție care conținea ioni de fier a fost testată pentru evaluarea activității catalitice a acesteia. Deși în concentrație foarte mică, ionii de fier au fost capabili să catalizeze procesul și să inducă eliminarea completă a 4-clorfenolului.

Concluzii generale

Teza de doctorat intitulată „*Studii privind epurarea avansată a apelor uzate prin procese de oxidare catalitică în prezența apei oxigenate*” a urmărit obținerea unor catalizatori eterogeni pe bază de argile, caracterizarea și evaluarea proprietăților catalitice ale acestora în procesul de oxidare catalitică de tip Fenton eterogen (Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation - CWHPO).

În cadrul acestei lucrări s-a studiat procesul de oxidare catalitică de tip Fenton eterogen în prezența peroxidului de hidrogen. Poluanții model studiați pentru evaluarea performanțelor catalitice ale catalizatorilor sintetizați au fost 4-clorfenolul și 2,4-diclorfenolul.

Alegerea acestor compuși este justificată de următoarele aspecte:

- sunt poluanți tipici, larg răspândiți în apele uzate provenite din diferite industrii/sectoare;

- au caracteristici similare altor tipuri de poluanți organici clorurați și pot fi considerați ca poluanți “model,,;
- nu există studii asupra posibilității de oxidare a acestor poluanți pe catalizatori eterogeni.
- fac parte dintr-un studiu mai amplu, care evaluează potențialul diferitor procese de epurare avansată de eliminare a fenolilor clorurați inclusiv integrarea lor în procesele combinate.

Au fost sintetizați un număr de 19 catalizatori solizi pe bază de argile schimbate ionic cu Fe^{3+} și argile intercalate cu stâlpi micști de oxizi metalici (Al/Fe și Al/Cu). Pentru prepararea acestor catalizatori s-au folosit trei argile inițiale: două argile de referință SAz-1 și Swy-2 și o argilă **românească**, montmorilonit Mt, din Valea Chioarului.

Catalizatorii sintetizați au fost caracterizați prin metode instrumentale de analiză cum ar fi: spectroscopia de emisie optică/Plasmă cuplată inductiv, Difrakția de raze X (XRD), fizisorbția azotului, spectroscopia de reflectanță difuză UV-Vis, spectrometria în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), spectroscopia Mossbauer, reducerea la temperatură programată (TPR), microscopia electronică de transmisie (TEM) și termogravimetrie (TG).

În continuare, sunt prezentate pe scurt concluziile și aspectele originale ale acestei lucrări.

Caracterizarea catalizatorilor pe bază de argile modificate prin schimb ionic preparați ex-situ

Identificarea speciilor de fier reprezintă una din **contribuțiile originale** aduse în acest domeniu, în literatura de specialitate nu există date legate de acest aspect, fiind primul studiu efectuat pentru identificare speciilor de fier din structura argilelor schimbate ionic.

În structura argilelor schimbat ionic cu fier au putut fi identificate 3 specii de oxizi de fier:

- specii izolate de fier ($\lambda < 300\text{nm}$);
- specii aparținând clusterilor de fier ($\lambda = 300 - 400\text{ nm}$);
- oxizi și oxihidroxizi de fier ($\lambda > 400\text{ nm}$).

Odată cu creșterea gradului de schimb ionic speciile predominante sunt speciile oligomerice și dimerice mici și speciile de tip oxihidroxizi.

Caracterizarea catalizatori pe bază de argile intercalate cu stâlpi micști de oxizi de Al/Fe respectiv Al/Cu

Difrakția de raze X a pus în evidență faptul că AlFeSAz-1 PILC și respectiv AlCuSAz-1 PILC au o structură mai ordonată decât cei preparați din SWy-2 și Mt, acest lucru putând fi asociat cu capacitatea ridicată de schimb cationic a acestora, care îi permite o distribuție mai uniformă a stâlpilor în galeria argilei și un grad ridicat de ordonare a stâlpilor intercalați în forma calcinată a catalizatorului.

În difractogramele de raze X înregistrate pentru argilele de tip AlFePILC și AlCuPILC s-a observat prezența unui pic de difracție la aproximativ $5^\circ(2\theta)$, care corespunde unei distanțe bazale d_{001} de aproximativ $17\text{ \AA}$, și a unui umăr la circa $9^\circ(2\theta)$ care indică existența unor fracțiuni în care argila se află în starea inițială, nefiind modificată.

Izotermele de absorbție indică faptul că argilele cu stâlpi micști de Al/Fe, respectiv Al/Cu au o suprafață specifică de cca 200 m²/g, mult superioară argilelor neintercalate și conțin micropori înguști, în special AlFeSAz-1 PILC/AlCuSAz-1 PILC, care prezintă o microporozitate ridicată, comparativ cu ceilalți doi catalizatori preparați din Swy-2 și Mt.

Compoziția chimică confirmă faptul că sintezele au avut loc cu succes, observându-se o creștere a conținutului de oxizi de aluminiu și fier, respectiv cupru în structura argilelor intercalate cu stâlpi micști.

Identificarea speciilor de fier prin spectroscopia de reflectanță difuză, **un alt element de originalitate**, este primul studiu de acest fel efectuat, utilizând argile intercalate cu stâlpi micști de oxizi metalici.

Spectrele DR UV-Vis și Mössbauer indică prezența fierului în două forme, și anume:

- ca fază mai slab ordonată/ nuclearitate redusă Fe_xO_y, caracterizate de benzi de absorbție între 300-400 nm și de valori ale scindării cvadripolare în spectrele Mössbauer;
- ca nanoparticule de tipul hematite bine ordonate, cu benzi caracteristice peste 500 nm și valori ale scindării cvadripolare mai mici.

Imaginile TEM obținute pentru catalizatorii AlFe PILC au arătat prezența unor nanoparticule (< 5 nm) distribuite omogen și o distribuție omogenă în ceea ce privește dimensiunea particulelor. De asemenea, au fost identificate zone în care densitatea nanoparticulelor este mai mare, situate la margine, precum și zone localizate în centru aglomeratelor mai mari în care densitatea este scăzută.

Difractogramele electronilor confirmă existența nanoparticulelor de hematit depuse pe suprafața argilei, așa cum s-a sugerat în analiza spectrelor DR UV-Vis.

Se poate afirma că prin studiile de HRTEM și SAED au fost identificate următoarele:

- oxizi de fier amorfi;
- nanoparticule de hematit cu diametru mai mic de 5nm;
- posibil nanoparticule de ferihidrit-precursori ai cristalelor de hematit.

Spectrele EDX înregistrate pentru argilele de tip AlFe PILC au confirmat existența unor fracțiuni în care argila apare nemodificată și nu conține fier.

Catalizatorii de tip AlFePILC prezintă două efecte de reducere. Primul efect de reducere, situat în intervalul 400-500 °C, poate fi atribuit reducerii Fe³⁺, ușor accesibil la Fe²⁺. La temperaturi mai mari se poate observa un alt efect de reducere a fierului care poate fi atribuit reducerii Fe³⁺ mai greu accesibil. O parte din fierul fixat în structura argilelor intercalate poate forma faze care sunt rezistente la reducerea la temperaturi ridicate.

Evaluarea performanțelor catalitice ale catalizatorilor eterogeni în procesul de tip Fenton eterogen

Catalizatori pe bază de argile modificate prin schimb ionic preparați in-situ

Catalizatorii preparați *in-situ*, deși prezintă o activitate catalitică foarte bună în ceea ce privește eliminarea poluantului, sunt instabili prin solubilizarea fierului.

Rezultatele testelor catalitice efectuate au indicat faptul că procesul este preponderent omogen, activitatea catalitică fiind dată de prezența ionilor de fier din soluție și nu de cei existenți în structura catalizatorilor solizi.

Catalizatori pe bază de argile modificate prin schimb ionic preparați ex-situ

Catalizatorii sunt foarte activi în procesul de oxidare a 4-CP, permițând eliminarea completă a poluantului, iar odată cu creșterea conținutului de fier scade perioada de inducție, crește viteza de reacție și gradul de eliminare a poluantului.

Solubilizarea ionilor de fier este un proces secundar reacției fiind corelat cu cantitatea de acizi carboxilici formați în timpul procesului de oxidare.

Procesul decurge în două etape: la început procesul este predominant eterogen, activitatea fiind dată de ionii de fier din structura catalizatorului, după care devine omogen, activitate datorându-se ionilor de fier solubiliizați în soluție.

Catalizatori pe bază de argile intercalate cu oxizi micști de Al/Fe și Al/Cu

În cazul catalizatorilor de tip AlFe PILC, preparați după metoda Stathopoulos și colab., (1999), s-a observat că odată cu creșterea raportului Al:Fe are loc o îmbunătățire a proprietăților catalitice. Concentrația ionilor de fier în soluție la finalul procesului de oxidare a 4-CP s-a dovedit a fi relativ mare 4,5-8,5 mg Fe/L.

Testele catalitice au indicat faptul că procesul decurge în mai multe etape, în timpul cărora se formează numeroși intermediari de reacție care sunt mai rezistenți la oxidare decât poluantul inițial.

Utilizând catalizatorii preparați după Stathopoulos (Stathopoulos și colab., 1999) s-a observat că în sistemul de reacție operează un mecanism combinat omogen-eterogen. Procesul începe cu un mecanism eterogen în care activitatea catalitică este dată de solubilizarea fierului de pe suprafața catalizatorului, acesta fiind responsabil pentru existența perioadei de inducție. În timpul procesului de oxidare se formează compuși de tip chinone, ca principali intermediari de reacție, care determină creșterea concentrației ionilor de fier în fază lichidă și accelerarea reacțiilor de oxidare, aceasta indicând existența unui mecanism preponderent omogen în partea a doua a procesului.

Catalizatorii preparați după metoda Barrault și colab., (2000) au demonstrat că sunt mai stabili, procentul de fier solubilizat fiind de 1% pentru AlFeSAz-1 PILC și AlFeSWy-2 PILC și 1,9% pentru AlFeMt PILC. În acest caz putem afirma că procesul este **esențial eterogen**. Nuclearitatea scăzută a oxizilor de fier este în principal responsabilă pentru proprietățile catalitice ale catalizatorilor Al-Fe PILC.

În cadrul proceselor de tip Fenton concentrația ionilor de fier este cuprinsă în intervalul 5-840 mg Fe/L cel puțin cu un ordin de mărime mai mare decât concentrația măsurată în urma testelor catalitice efectuate. Prin utilizarea catalizatorilor preparați și testați în cadrul acestui studiu se **elimină** unul dintre dezavantajele procesului Fenton, și anume **riscul generării unei poluări secundare**.

Catalizatorii AlFeMt PILC și respectiv AlCuMt PILC s-au dovedit a fi foarte eficienți în degradarea 4-CP, respectiv a 2,4-DCP, permițând eliminarea completă a poluantului după 1h și o eliminare semnificativă în ceea ce privește concentrația carbonului organic total (60%) și consumului chimic de oxigen (cca 70%).

Identificarea intermediarilor de reacție din cadrul proceselor de oxidare ale 4-CP și 2,4-DCP a fost una din contribuțiile **originale** ale acestei lucrări. Nu există date privind identificarea intermediarilor de reacție din procesul de oxidare a 4-CP, respectiv 2,4-DCP utilizând catalizatori pe bază de argile intercalate cu stâlpi micști de oxizi Al/Fe.

Principalii intermediari de reacție în procesul de oxidare a 4-CP au fost: 4-clorcatechol, hidrochinonă, 5-cloro-1,2,4-benzentriol, 1,2,4-benzentriol, acid 3-cloromuconic și urme de benzochinonă.

Principalii intermediari de reacție din procesul de oxidare a 2,4-DCP sunt: 4-clorfenolul, diclorocatecholul, 4-clorcatecholul, 2-clorcatecholul și 1,3,5- trimetilsilil benzen.

În urma testelor catalitice efectuate pentru **studiul influenței parametrilor de reacție** se pot formula următoarele:

- pH-ul soluției inițiale are un rol foarte important în procesele de tip Fenton iar utilizarea catalizatorilor de tipul AlCu PILC poate constitui o alternativă posibilă pentru extinderea domeniului de pH în care se pot desfășura aceste procese.
- Spre deosebire de AlFeMt PILC, AlCuMt PILC prezintă activitate catalitică și la pH=5, iar la pH=2,5 este mult mai stabil (0,169 mg Cu/L) decât AlFeMt PILC (4,95 mg Fe/L).
- Utilizând catalizatorul AlCuMt PILC se poate extinde domeniul de pH în care se desfășoară procesele de tip Fenton.
- Creșterea temperaturii are două efecte opuse: îmbunătățirea activității catalitice dar și accelerarea descompunerii neeficiente a peroxidului de hidrogen. Catalizatorii AlCuMt PILC și AlFeMt PILC prezintă cea mai bună activitate catalitică la 50 °C.
- Creșterea concentrației de catalizator duce la îmbunătățirea performanțelor catalitice până la o anumită valoare, după care adăugarea suplimentară de catalizator nu se justifică. AlCuMt și AlFeMt sunt foarte activi atunci când se utilizează o doză de catalizator de 0,5-1 g/L.
- Deși creșterea concentrației de peroxid de hidrogen duce la creșterea vitezei de reacție, prezența unui exces de oxidant trebuie evitată atât din motive economice cât și tehnice.

Studiile detaliate de leaching, **aspect original** al tezei, au pus în evidență faptul că solubilizarea fierului poate fi pusă pe seama următoarelor mecanisme: solubilizarea indusă de protoni, dizolvarea reductivă, solubilizarea prin complexare cu acid oxalic și cea în mediu acid determinată de prezența 4-clorcatecholului în sistemul de reacție.

Catalizatorii preparați din montmorilonitul românesc prezintă cea mai bună activitate catalitică comparativ cu cei preparați din argile de referință.

Datorită performanțelor catalitice, precum și stabilității ridicate la fenomenul de solubilizare, argilele intercalate cu stâlpi micști de oxid de Al/oxid de Fe, respectiv, oxid de Al/oxid de Cu pot fi considerate foarte atractive pentru diverse aplicații industriale.

Bibliografie selectivă

- Achma R.B., Ghorbel A., Dafinov A., Medina F., (2008) Copper-supported pillared clay catalysts for the wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of model pollutant tyrosol, *Applied Catalysis A: General*, **349**, 20-28.
- Arsene D.**, Catrinescu C., Dragoi B., Teodosiu C., (2010a), Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of 4-chlorophenol over iron-exchanged clays, *Environmental Engineering and Management Journal*, **9**, 7-16.
- Arsene D.**, Catrinescu C., Teodosiu C., (2010b), Catalytic wet peroxide oxidation of para-chlorophenol over different mixed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ pillared clays (AlFe PILCs) , 9th International Symposium of the Romanian Catalysis Society ROMCAT 2010, 23-26 iunie 2010, Iași , România.
- Barbusiński K., (2009), Fenton Reaction Controversy Concerning The Chemistry, *Ecological Chemistry And Engineering*, **16** (3), 347-358.
- Barrault J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Majeste A., Tatibouet J., Louloudi A., Papayannakos N. and Gangas N.H., (2000), Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays, *Applied Catalysis B: Environmental*, **27**, 225-230.
- Belver C., Banares M.A., Vicente M.A., (2004), Fe saponite pillared and impregantes catalysts I.Preparation and characterization, *Applied Catalysis B: Environmental* **50**, 101-112.
- Catrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M., Miehe-Brendle J., Le Dred R., (2003), Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite, *Water Research*, **37**, 1154-1160.
- Catrinescu C., Teodosiu C., (2007), Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of para-chlorophenol over clay based catalysts, *Environmental Engineering and Management Journal*, **6**, 405-412.
- Catrinescu C., **Arsene D.**, Teodosiu C., (2011), Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays, *Applied Catalysis B: Environmental*, **101**, 451-60.
- Centi G., Perathoner S., Torre T. and Verduna M.G., (2000), Catalytic wet oxidation with H_2O_2 of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts, *Catalysis Today*, **55**, 61-69.
- Constanzo P.M., (2001), Baseline studies of the clay minerals society source clay: Introduction, *Clays and Clay Minerals*, **49**, 372-373.
- Cornell R. M., Schwertmann U., 2003, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Second, Completely Revised and Extended Edition*, Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Gil A., Korili S.A., Trujillano R., Vicente M.A., (2011), A review on characterization of pillared clays by specific techniques, *Applied Clay Science*, **53**, 97-105.
- Guo J. and Al-Dahhan M., (2003), Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42**, 2450-2460.
- Guélou E., Barrault J., Fournier J., Tatibouët J.-M., (2003), Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron, *Applied Catalysis B: Environmental*, **44**, 1-8.
- Kloprogge J.T., (1998), Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: a review, *Journal of Porous Materials*, **5**, 5-41.
- Molina C.B., Zazo J.A., Casas J.A., Rodriguez J.J., (2010), CWPO of 4-CP and industrial wastewater with Al-Fe pillared clays, *Water Science and Technology*, **61**, 2161-2168.
- Neyens E., Baeyens J., (2003), A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, **98**, 33-50.
- Perathoner S. and Centi G., (2005), Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of organic waste in agro-food and industrial streams, *Topics in Catalysis*, **33**, (1-4), 207-224.
- Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M.A., Giménez J. and Esplugas S., (2004), Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, **47**, 219-256.
- Poerschmann J., Trommler U., Górecki T., Kopinke F.-D., (2009), Formation of chlorinated biphenyls, diphenyl ethers and benzofurans as a result of Fenton-driven oxidation of 2-chlorophenol, *Chemosphere*, **75**, 772-780.
- Smoláková L., Grygar T., Čapek L., Schneeweiss O., Zbořil R., (2010), Speciation of Fe in Fe-modified zeolite catalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **647**, 1, 8-19.

- Stathopoulos V.N., Ladavos A.K., Kolonia K.M., Skaribas S.P., Petrakis D.E., Pomonis P.J., (1999), Preparation, characterization and surface acid catalytic activity of microporous clays pillared with $Al_{1-x}Fe_xO_y$ ($x=0.00$ to 1.00) oxidic species, *Microporous and Mesoporous Materials*, **31(1)**, 111-121.
- Teodosiu C., Barjoveanu G., Gavrilescu D., (2007), Reducerea poluării prin epurarea și recircularea efluenților industriali, în *Practici de management durabil al apei în industria hârtiei*, Teodosiu, C., Gavrilescu D., Ungureanu F. (editori), Ed. Ceram, Iași, ISBN: 978-973-667-253-8.
- Zecchina A., Rivallan M., Berlier G., Lamberti C. and Ricchiardi G., (2007), Structure and nuclearity of active sites in Fe-zeolites: comparison with iron sites in enzymes and homogeneous catalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**, 3483–3499.

Activitatea științifică

Articole publicate în reviste de specialitate internaționale cotate ISI

1. **Arsene D.**, Catrinescu C., Ungureanu A., Teodosiu C., (2010), Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of 4-chlorophenol over iron-exchange clays, *Environmental Engineering and Management Journal*, (ISI, Web of Science, **F.I.=1.435**), vol.9, nr.1, p.7-16.
2. Catrinescu C., **Arsene D.**, Teodosiu C. (2011), Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, p. 451-460 (ISI, Web of Science, **F.I.=4.749**)
3. Catrinescu C., **Arsene D.**, Apopei P., Teodosiu C., "Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process catalyzed by Al-Fe PILC, în curs de evaluare la *Applied Clay Science* (ISI, Web of Science, **F.I.=2,303**).

Articole publicate în reviste de circulație națională recunoscute

1. **Arsene D.**, Catrinescu C., Teodosiu C., 2011, Studies regarding the influence of reaction parameters for the removal of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton process, trimis spre publicare la *Buletinul Institutului Politehnic „Secția Chime și Inginerie Chimică*.

Lucrări prezentate la conferințe, expoziții, simpozioane internaționale și naționale

1. **Arsene D.**, Catrinescu C. , Teodosiu C., (2009), *Evaluarea unei argile schimbate ionic cu fier, în calitate de catalizator pentru eliminarea 4-clorfenolului*, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ediția a VI-a, „Noi, frontiere in chimie și inginerie chimică”, organizată de către Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași, România (prezentare orală).
2. **Arsene D.**, Catrinescu C. , Teodosiu C, (2010), *Catalytic wet peroxide oxidation of para-chlorophenol over different mixed Al_2O_3/Fe_2O_3 pillared clays (AlFe PILCs)*, 9th

- International Symposium of the Romanian Catalysis Society ROMCAT 2010, Iași , România (prezentare orală poster).
3. **Arsene D.**, Apopei P., Catrinescu C., Teodosiu C., (2011), *Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by AlFe PILC*, 1st Danube – Black Sea Regional, Young Water Professionals Conference, INNOVATIONS IN THE FIELD OF WATER SUPPLY, SANITATION AND WATER QUALITY, Bucuresti, România (prezentare orală).
 4. Catrinescu C., **Arsene D.**, Apopei P., Teodosiu C., *Al-Fe pillared clays as Fenton and photo-Fenton-like catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol. The key role of iron leaching*, lucrare prezentata la EUROCLAY 2011 EUROPEAN CLAY CONFERENCE, 26 iunie- 1 iulie 2011, Antalya, Turcia.
 5. **Arsene D.**, Catrinescu C. , Ungureanu A., Teodosiu C., (2009), *Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of 4-chlorophenol over iron-exchanged clays*, International Conference of Environmental Engineering and Management Iceem 05, Tulcea, România (poster).
 6. **Arsene D.**, Catrinescu C. , Teodosiu C., (2010), *Heterogeneous catalyst based on Romanian montmorillonit for the catalytic wet hydrogen peroxide oxidation (CWPO) of chlorinated phenols from wastewaters*, Euroinvent European Exhibition of Creativity and Innovation, Iași, Romania (poster).
 7. **Arsene D.**, Catrinescu C. , Teodosiu C., (2010), *Degradation of 4-chlorophenol from wastewater by catalytic wet peroxide oxidation over AlFe pillared clays*, poster prezentat in cadrul manifestarii stiintifice, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ediția VII a „90 de ani de la nașterea academicianului Cristofor Simionescu”, Iași, România (poster).

Experiența acumulată în proiecte naționale în calitate de membru în colectiv

- Proiectul “Procese combinate de epurare avansată a apelor uzate pentru eliminarea poluanților organici persistenți și îmbunătățirea biodegradabilității apelor uzate”, CNC SIS –UEFISCSU, PNII – IDEI, contract nr. 739/19.01.2009, cod 368/2008, finanțat de Guvernul României

Stagii în strainatate, cursuri de specializare

1. DEX Summer School 2010, Advanced Course on Waste Water Treatment, 04-09.07.2010, organizată de către German Experts Association of Environmental Technology and Infrastructure, Rottenbach, Austria;
2. Stagiul de cercetare în cadrul *Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique*, UMR 6503 CNRS, Université de Poitiers, Franța.