UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" IAȘI FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI

chim-fiz. Beatrice Lăcrămioara IURAȘCU (căs. MANEA)

Argile modificate utilizate la tratarea apelor reziduale

- Rezumatul tezei de doctorat -

Conducător științific: Prof. univ. dr. ing. Ilie SIMINICEANU

 $\mathbf{IA}\mathbf{\tilde{S}I}-\mathbf{2011}$

UNÍVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" IAȘI RECTORAT

Stimate Doamnă/ Stimate Domnule

- ,

Vă facem cunoscut că în ziua de, la ora, în...., va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat cu titlul "ARGILE MODIFICATE UTILIZATE LA TRATAREA APELOR REZIDUALE" elaborată de chim-fiz. Beatrice Lăcrămioara IURAȘCU (căs. MANEA) în vederea conferirii titlului de doctor în domeniu Inginerie Chimică.

Comisia de analiză și susținere a tezei de doctorat este alcătuită din:

Prof. univ. dr. ing. Ioan MĂMĂLIGĂ Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din l	- președinte Iași
Prof. univ. dr. ing. Ilie SIMINICEANU Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din I	conducător științific Iași
Prof. univ. dr. ing. FILIPESCU Universitatea "Politehnica " din București	membru
Prof. univ. univ. dr. Gelu BOURCEANU Universitatea "Al. I. Cuza" din Iași	membru
Prof. univ. dr. ing. Denisa Ileana NISTOR Universitatea "Vasile Alecsandri" din Bacău	membru

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

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



2

Secretar universitate, Ing. Cristina NAGÂŢ

1

CUPRINS

Introducere Partea I: STADIUL ACTUAL	1 4
Capitolul 1. Argile modificate prin stâlpuire utilizate la purificarea apelor	5
1.1. Argile si minerale argiloase	5
1.1.1. Definitie și clasificare	6
1.1.2. Proprietățile argilelor	8
1.2. Metode de intercalare și stâlpuire întâlnite în literatură	12
1.2.1. Stâlpuirea cu un singur cation	14
1.2.2. Stâlpuirea cu mai multi cationi (stâlpuirea mixtă)	29
1.3. Concluzii	35
Capitolul 2. Fenolul: prorietati, metode si procedee de eliminare din apa	38
2.1. Proprietăți ale fenolului	38
2.2. Metode și procedee de eliminare a fenolului din apă	40
2.2.1. Metode de separare	41
2.2.1.1. Separarea prin distilare cu abur	41
2.2.1.2. Separarea prin extracție	41
2.2.1.3. Separarea prin adsorbție	41
2.2.1.4. Separarea cu membrane prin pervaporare	41
2.2.1.5. Separarea cu membrane lichide	42
2.2.2. Metode de distrugere	42
2.2.2.1. Oxidarea cu aer sau oxigen	42
2.2.2.2. Oxidarea umedă cu oxidanți chimici	42
2.2.2.3. Oxidarea electrochimică	43
2.2.2.4. Degradarea biochimică	43
2.2.2.5. Procedee de oxidarea avansată (AOP)	44
2.2.2.6. Procedee combinate și secvențiale.	63
2.3. Concluzii	63
Partea II. CONTRIBUTII PERSONALE LA SINTEZA.	

CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA CATALIZATORULUI Fe- Lap- RD 65

Capitolul 3. Prepararea și caracterizarea fizico-chimică a catalizatorului Fe-Lap	-RD 66
3.1 Prepararea catalizatorilor Fe-Lap-RD	66
3.1.1. Caracterizarea Lap-RD	66
3.1.2. Materiale și metodă	72
3.2. Caracterizarea catalizatorilor Fe-Lap-RD sintetizați	74
3.2.1. Spectroscopia optică de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-C	DES) 75
3.2.1.1. Principiu și aparatură	75
3.2.1.2. Rezultate și discuții	76
3.2.2. Microscopia electronică de baleaj (SEM)	77
3.2.2.1. Principiu și aparatură	77

3.2.2.2. Rezultate și discuții	80
3.2.3. Difracția cu raze X (XRD)	84
3.2.3.1. Principiu și aparatură	84
3.2.3.2. Rezultate și discuții	87
3.2.4. Măsurarea suprafeței specifice (metoda BET)	89
3.2.4.1. Principiu și aparatură	89
3.2.4.2. Rezultate și discuții	94
3.2.5. Analiza termogravimetrică	97
3.2.5.1. Principiu și aparatură	98
3.2.5.2. Rezultate și discuții	100
3.2.6. Analiza termică diferențială	101
3.2.6.1. Principiu și aparatură	101
3.2.6.2. Rezultate și discuții	103
3.2.7. Reducerea programată a temperaturii	104
3.2.7.1. Principiu și aparatură	104
3.2.7.2. Rezultate și discuții	106
3.3. Concluzii	107

Capitolul 4. Testarea catalizatorilor Fe-Lap-RD în procesul foto-Fenton eterogen de 109 distrugere a fenolului din apă

uisti uger e u tenotului uni upu	
4.1. Introducere	109
4.2. Protocol experimental	109
4.2.1. Materiale	109
4.2.2. Tehnici și aparatură	110
4.2.2.1. Instalația utilizată pentru experimentele de fotodegradare	110
4.2.2.2. Determinarea fluxului incident prin actinometrie	111
4.2.2.3. Prelevarea și prelucrarea probelor	113
4.2.2.4. Metode analitice	113
4.2.2.4.1. Cromatografia de lichide de înaltă performanță	113
4.2.2.4.2. Carbonul organic total	117
4.2.2.4.3. Spectroscopia de absorție UV-VIS	119
4.3. Rezultate și discuții	121
4.3.1. Influența metodei de prepararea a catalizatorului și a temperaturii de calcina	ire 122
4.3.2. Influența cantității inițiale de catalizator	133
4.3.3. Influența lungimii de undă a radiației UV folosită	135
4.3.4. Influența concentrației inițiale de fenol	139
4.3.5. Influența dozei inițiale de peroxid de hidrogen	141
4.3.6. Influența pH-ului inițial de lucru	144
4.3.7. Stabilitatea catalizatorilor Fe-Lap-RD în diferite condiții experimentale	147
4.4. Concluzii	155
Capitolul 5. Modelarea matematică a procesului foto-Fenton eterogen. Concepere	a și
proiectarea reactorului	158
5.1. Modelarea cinetică	158
5.1.1. Mecanismul macrocinetic	158
5.1.2. Mecanismul chimic	158
5.1.3. Modelul cinetic propus	163
5.1.4. Determinarea experimentală a constantelor cinetice	164
5.1.4.1. Determinarea constantei de viteză k_1	164
	4

5.1.4.2. Determinarea constantei de viteza k₂ 166

5.2. Extrapolarea	168
5.2.1. Reactorul continuu cu deplasare ideală (RCDI)	168
5.2.2. Reactor continuu cu amestecare idelă (RCAI)	170
5.2.3. Alegerea tipului de reactor	171
5.3. Concluzii	172
Capitolul 6. Concluzii generale	173
Bibliografie	179
Lista publicațiilor proprii	196
Copii după articole publicate	198

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă o parte o parte din rezultatele cercetărilor experimentale proprii, concluziile generale și bibliografie. La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru cuprins, capitole, paragrafe, figuri, tabele și ecuații utilizate în textul tezei de doctorat.

Introducere

Stâlpuirea (pillaring) este un proces în două etape. Prima etapă constă în intercalarea prin schimbul ionic al cationilor din spațiul interlamelar al unui mineral argilos cu cationi mult mai voluminoși din soluția ce conține agentul de stâlpuire. Cationii intercalați formează stâlpi (pillars) care măresc distanța bazală (d₀₀₁) de până la 5 ori. A doua etapă constă în încălzirea argilei intercalate la temperaturi ridicate pentru a obține un solid poros stabil. La încălzire, distanța bazală poate să scadă dar stâlpii nu trebuie să se rupă. O altă condiție este ca intercalarea să nu umple tot spațiul interlamelar pentru a rezulta un material cu pori accessibili și suptafață specifiăa înaltă. Termenii de "stâlpuire" (pillaring) și "argilă lamelară stâlpuită" (PILC) au fost introduși de Brindley și Semples (Clay Minerals, 1977, p.229-237). Primul cation intercalat a fost polioxocationul Keggin, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, rezultat la hidroliza sărurilor de aluminiu până la un raport OH/ Al³⁺ de 2,5. Cationul Keggin permite obținerea unui material cu distanța bazală de 1,6-2,8 nm, stabilitate termică și suprafața specifică mari, cu proprietăți catalitice apreciabile. Doff și colab. (1988) au propus stâlpuirea montmorillonitei cu oxid feric, folosind o soluție cu ioni de Fe³⁺, prin analogie cu Al³⁺. Rezultatele au fost promițătoare dar nu au fost reproductibile. Alți autori (Belver și colab, 1995) au găsit că stâlpii de oxid feric nu rezistă la tratamentul termic. Grygor și colab. (2007) au confirmat faptul că distanța bazală a materialului stâlpuit cu Fe(NO₃)₃ scade cu creșterea temperaturii de calcinare, de la 11,4 nm la 473 K la 9,6 nm la 773 K, ceea ce sugerează faptul că la temperaturi mari se produce colapsul puntilor intercalate. Pentru a rezolva problema se poate apela la un compromis: stâlpuire cu aluminiu si impregnarea cu soluție ferică. Un asemenea material, cu un strat de oxid feric la suprafața internă a porilor, este utilizabil drept catalizator în procesul foto-Fenton. Acest proces are cea mai mare capacitate de oxidare dintre asa numitele "Procedee de Oxidare Avansată" (AOPs). Acest procedeu poate realiza mineralizarea totală a unor poluanți foarte refractari, precum este și fenolul. Pentru a iesi din această dilemă, în această lucrare s-a efectuat stâlpuirea unei argile sintetice speciale, Lap -RD, folosind ca agent o soluție de azotat feric și carbonat de sodiu.

Primul obiectiv al acestei lucrări a fost studiul literaturii recente asupra procesului de stâlpuire pentru a alege procedeul adecvat obținerii unui nanomaterial compozit utilizabil drept fotocatalizator în procesul foto-Fenton eterogen de distrugere a micropoluanților refractari din apă. Acest studiu este redat în Capitolul 1. *Argile modificate prin stâlpuire utilizate la purificarea apelor*. Se ajunge la concluzia ca metoda cea mai convenabilă

economic și rapidă este stâlpuirea unei laponite sintetice "Lap-RD", pentru a obține "Fe-Lap-RD".

Al doilea obiectiv a fost studiul literaturii privind poluanții apei și alegerea moleculei de poluant distrus prin procedeul foto-Fenton eterogen care testează activitatea catalizatorului Fe-Lap- RD preparat prin stâlpuire. S-a ales **fenolul** din două motive. Fenolul este un poluant major atât prin cantitățile emise cât și prin toxicitatea înaltă și biodegradabiliatea redusă. În plus, fenolul rezultă ca intermediar la degradarea unor molecule mai mari. De aceea, este deseori ales ca moleculă model în testarea unor procedee de tratare avansată a apei. Rezultatele acestor studii sunt prezentate în Capitolul 2. *Fenolul: prorietăți, metode și procedee de eliminare din apă*. S-a insistat asupra procedeelor de eliminare prin distrugere, cu precădere asupra procedeelor de oxidare avansată (AOPs). Dintre acestea, procedeul foto-Fenton are eficacitatea cea mai înaltă.

În urma acestor studii preliminare s-a conturat mai precis titlul lucrării, în forma Argile modificate prin stâlpuire aplicate la distrugerea fenolului din apă.

Partea a II- a lucrării prezintă rezultatele studiilor experimentale proprii. Capitolul 3. *Prepararea și caracterizarea fizico-chimică a catalizatorului Fe-Lap-RD* are două paragrafe. Primul prezintă prepararea Fe-Lap-RD plecând de la laponita Lap-RD, prin stâlpuire (intercalare și calcinare). Al doilea paragraf expune cele 7 determinări pentru caracterizarea materialului obținut:

1. spectroscopia optică de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES);

- 2. microscopia electronică de baleaj (SEM);
- 3. difracția cu raze X (XRD)
- 4. determinarea suprafeței specifice (metoda BET)
- 5. analiza termogravimetrică (TG);
- 6. analiza termică diferențială (DTA);
- 7. reducerea programată a temperaturii (TPR).

Pentru fiecare determinare se prezintă principiul, aparatura folosită, rezultate și discuții și la sfârșit concluziile acestui capitol. O parte din aceste determinări s-au efectuat la Departamentul de Chimie Analitică al Universității din Torino, precum și la Universitatea din Salamanca, în cadrul unui stagiu de cercetare finanțat de Guvernul României (Bursa "Nicolae Titulescu").

Prepararea și caracterizarea Fe-Lap-RD au constituit obiectivele 3 și 4 ale acestei lucrări.

Obietivul 5 a fost testarea Fe-Lap-RD în procesul foto-Fenton de distrugere a fenolului din apă, în calitate de foto-catalizator eterogen. Rezultatele sunt prezentate în *Capitolul 4. Testarea catalizatorilor Fe-Lap-RD în procesul foto-Fenton eterogen de distrugere a fenolului din apă.* Protocolul experimental a ținut cont de caracteristicile specifice unor asemenea procese fotochimice. S-a conceput fotoreactorul și s-a determinat în prealabil fluxul incident al sursei de radiații UV prin metoda actinometrică. Pentru evaluarea gradului de trasformare s-au folosit 3 tehnici de analiză: HPLC pentru fenolul rezidual, carbonul organic total (TOC) pentru gradul de mineralizare, spectroscopia de absorbție UV-VIS pentru ferul solubilizat prin "leaching". După testarea metodelor de analiză, s-au generat curbe cinetice X- timp, studiind influența principalilor factori cinetici specifici procesului:

1. natura catalizatorului Fe-Lap-RD (modul de preparare si temperatura de calcinare);

- 2. doza de catalizator (g/L);
- 3. lungimea de undă a radiațiilor;
- 4. concentrația inițială a fenolului în apă;
- 5. doza inițială de peroxid de hidrogen;

6. pH- ul soluției inițiale de fenol.

În final s-a studiat stabilitatea catalizatorului la utilizarea repetată, pentru minimizarea pierderilor de fer prin fenomenul de "leaching".

Obiectivul 6 a fost *modelarea matematică a procesului foto-Fenton eterogen*, iar **obiectivul 7** a fost *conceperea și proiectarea reactorului industrial*. Acestea sunt prezentate în *Capitolul 5*, paragrafele 5.1., respectiv 5.2. Modelarea matematico-cinetică s-a efectuat pe baza postulării unor mecanisme chimice și macrocinetice. Modelul matematic integrat analitic conține două constante de viteză, k₁ și k₂. Aceste constante au fost identificate prin compararea modelului cu datele experimentale. Aceste rezultate au fost publicate în revista *Water Research* și au fost apreciate favorabil, articolul fiind deja citat de 16 ori. Al doilea paragraf face o comparație între reactorul continuu cu deplasare idelă (RCDI) și cel cu amestecare ideală (RCAI) și propune tipul adecvat la scară comercială, pentru debite mari de apă reziduală. Se sugerează conceperea unui reactor multiplu, cu cuplarea reactoarelor individuale identice atât în serie, cât și în paralel. De asemenea, se sugerează aplicarea unui procedeu combinat: pretratarea cu procedeul foto-Fenton pentru creșterea biodegradabilității (fenolul este toxic pentru unele bacterii din nămolul activ) și continuarea în stația de tratare biochimică conventională.

Capitolul 6 cuprinde Concluziile generale. În finalul lucrării se prezintă Bibliografia.

Capitolul 3. PREPARAREA ȘI CARACTERIZREA FIZICO-CHIMICĂ A CATALIZATORULUI FE-LAP-RD

În acest capitol se prezintă procedeul experimental de obținere a opt catalizatori denumiți Fe-Lap-RD pornind de la o argilă sintetică numită laponit-RD precum și influența unor parametri de obținere asupra structurii și proprietăților noilor materiale (metoda de obținere, temperatura de calcinare).

Structura și proprietățile noilor catalizatori au fost studiate folosind difracția cu raze X, microscopia electronică de baleaj, analiza termică și termogravimetrică, reducerea programată a temperaturii, analiza chimică, determinarea suprafeței specifice și a porozității prin trasarea izotermelor de adsorbție-desorbție cu azot.

Rezultatetele prezentate în acest studiu au fost obținute în urma unui stagiu de cercetare (bursă Nicolae Titulescu) contract nr. 903322 din 25.04.2006 efectuat la Universita di Torino, Departamentul de Chimie Analitică, , Italia în perioada 15.05.2006 – 15.08.2006. Analiza termică și termogravimetrică, analiza chimică, difracția cu raze X, reducerea programată a temperaturii și trasarea izotermelor de adsorbție-desorbție cu azot s-au efectuat cu ajutorul profesorului Miguel Angel Vicente din cadrul Universita di Salamanca, Departamentul de Chimie Anorganica, Salamanca, Spania.

O parte din rezultate au fost publicate în mai multe articole în reviste de specialitate.

3.1 Prepararea catalizatorilor Fe-Lap-RD

Catalizatorii Fe-Lap-RD s-au preparat prin intercalarea cu ioni de Fe (III) a argilei sintetice Lap-RD urmată de tratarea termică a compușilor intermediari.

3.1.1 Caracterizarea Lap-RD

Laponitul este o argilă sintetică obținută prin combinarea sărurilor de sodiu, magneziu și litiu cu silicat de sodiu în urma unui proces complex ce este prezentat schematic in figura 3.1. Prin combinarea sărurilor de sodiu, magneziu și litiu cu silicat de sodiu în raporturi bine stabilite și la o temperatură controlată se formează un precipitat amorf care este apoi parțial cristalizat în urma unui tratament termic. Produsul rezultat este filtrat, spălat și mărunțit formând o pudră fină albă. Laponitul are o structură stratificată similară cu a hectoritului, o argilă naturală, cu precizarea că mărimea cristalelor de laponit este mult mai mică comparativ cu cele ale hectoritului. Argila sintetică are o structură de tip sand-wich ce constă dintr-un strat octaedric de şase ioni de magneziu așezat între două straturi tetraedrice a câte patru atomi de siliciu. Structura este completată de douăzeci de atomi de oxigen și patru grupări hidroxil.

În experimentele noastre s-a folosit o argilă laponitică cunoscută sub denumirea de Laponit RD. Argila laponitică a fost furnizată de SC Bresciani S.R.L. Torino, Italia. Laponit RD este o pulbere solidă albă care în soluție apoasă și sub agitare puternică formează o dispersie transparentă. În tabelul 3.3 sunt prezentate principalele caracteristici ale argilei Laponit RD furnizate de producător.

Caracteristică	Descriere
Aspect	Pudră albă care curge liber
Densitatea vrac	1000 kg/m^3
Suprafață specifică (BET)	$370 \text{ m}^2/\text{g}$
pH (suspensie 2 %)	9,8
Compoziție chimică	SiO ₂ 59,5%
(pudră uscată)	MgO 27,5%
	Li ₂ O 0,8%
	Na ₂ O 2,8%
	pierderi la ardere 8,2%
Rezistența gelului	22 g
Analiza granulometrică	Max 2% > 250 microni
Umiditatea liberă	Max 10%

 Tabelul 3.3 Caracteristici fizico- chimice ale argilei Laponit RD furnizate de producător

3.1.2 Materiale și metodă

În tabelul 3.4 sunt prezentați reactivii utilizați pentru diferite proceduri experimentale. Soluțiile apoase au fost preparate în apă ultrapură provenită de la o unitate de purificare a apei Millipore Waters Milli-Q Purification Water Unit (Millipore, SUA). O parte din consumabilele și reactivii folosiți au fost menționați în secțiunile ce descriu protocolul experimental al metodelor de caracterizare utilizate.

S-au preparat o serie de opt catalizatori numiți Fe-Lap-RD conform metodei prezentate mai jos. S-a preparat inițial o soluție de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 0,2 M. Peste soluția de Fe^{3+} se adaugă lent și sub agitare puternică Na_2CO_3 solid sub formă de pulbere până se atinge un raport molar de $[Na^+]/[Fe^{3+}]=1:1$. În prealabil se prepară o suspensie de argilă laponitică prin adăugarea a 2 g argila în 100 mL apă (calitate MilliPure) sub agitare puternică. Soluția

conținând cationul de Fe³⁺ se adaugă în picătură peste o suspensie apoasă de argilă laponitică până când se atinge un raport molar de 10,8 moli [Fe³⁺] pe gram de argilă. Suspensia obținută este lăsată sub agitare timp de 2 ore apoi este separată în două părți. O parte este lăsată timp de 2 zile într-o etuvă la 100 C^0 . Procesul la care este supusă această portiune va fi denumit îmbătrânire termică (thermal aging) și va fi desemnat cu prescurtarea TA. Cea de a doua porțiune este supusă agitării magnetice timp de 2 zile la temperatura mediului ambiant pentru a permite o intercalare suficientă a argilei. În acest caz procesul la care este supusă argila va fi denumit fără îmbătrânire termică (without thermal aging) si va fi desemnat cu prescurtarea WTA. Precipitatele obținute în ambele cazuri sunt recuperate prin centrifugare și spălate de mai multe ori cu apă deionizată până la îndepărtarea completă a ionilor de Na⁺ din structura argilei. Precipitalele obținute sunt apoi uscate la 100 C⁰ timp de 24 de ore. Solidele rezultate în ambele cazuri sunt împărțite în patru părți egale și supuse unui proces de calcinare la diferite temperaturi timp de 24 de ore. S-au folosit următoarele temperaturi de calcinare: 250 C^{0} , 350 C^{0} , 450 C^{0} si 550 C^{0} . Pentru simplitate se vor utiliza următoarele prescurtări pentru solidele preparate: WTA-n si TA-n unde WTA sunt solidele care au fost preparate "fără îmbătrânire termică", iar TA solidele care au fost supuse unui proces de "îmbătrânire termică" și *n* reprezintă temperatura procesului de calcinare.



(a) – argila intercalată WTA după etapa de (b) – argila intercalată TA după etapa de uscare
 Figura 3.7 Imagini ale argilelor intercalate după etapa de uscare

3.2 Caracterizarea catalizatorilor Fe-Lap-RD sintetizați

Structura și proprietățile noilor catalizatori au fost studiate folosind șapte tehnici de analiză:spectroscopia optică de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv, microscopia

electronică de baleiaj, difracția cu raze X, determinarea suprafeței specifice și a porozității prin trasarea izotermelor de adsorbție-desorbție cu azot, analiza termică și termogravimetrică, reducerea programată a temperaturii. Aparatura folosită și rezultatele obținute sunt prezentate în subcapitolele următoare.

3.2.1.Spectroscopia optică de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES))

Analiza elementală pentru o parte din solidele preparate s-a efectuat cu ajutorul spectroscopiei optice de emisie cu plasmă cuplată inductiv (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)) aflat în dotarea laboratoarelor Activation Laboratories Ltd., Ancaster, Ontario, Canada.

3.2.1.2 Rezultate și discuții

Laponitul este o argilă sintetică delaminată din clasa Mg-smectitelor. Compoziția chimică a acestei argile este prezentată în tabelul 3.4 și este tipică pentru acest tip de argilă cu cantități mari de siliciu și magneziu, cantități mici de sodiu și cantități foarte mici de litiu. Structura delaminată citată mai sus permite laponitului să adopte ușor o orientare a particulelor tip castel de cărți de joc, cu o suprafață specifică foarte mare.

Așa cum se observă în tabelul 3.5 în cazul catalizatorilor necalcinați preparați prin cele două metode descriese în subcapitolul 3.1.2 "Materiale și metodă", cea mai mare cantitate de fer s-a fixat în timpul tratamentului cu policationi de fer 54,49 % exprimat ca Fe₂O₃ în cazul catalizatorului preparat prin metoda îmbătrânirii termice (TA) și 33,34 % pentru solidul preparat prin metoda fără îmbătrânire termică (WTA). Fixarea ferului produce o scădere relativă a procentajului celorlalte elemente în compoziția chimică așa cum se observă în tabelul 3.5. Fixarea ferului este însoțită de îndepărtarea majorității sodiului, mai ales în cazul probei supuse tratamentului termic (TA), fapt care este în acord cu caracterul de schimb al sodiului. Se poate remarca că aceasta nu este o reacție tipică de intercalare cu înlocuirea cationilor de schimb deoarece laponitul nu este o argilă cu capacitate de umflare asemeni argilelor naturale. Din acest motiv policationii de fer nu vor fi intercalați între straturi ci vor fi reținuți în mare parte pe suprafața exterioară. Totuși policationii substitue cea mai mare parte a cationilor de schimb în special în cazul solidelor preparate prin îmbătrânire termică (TA). În același timp s-a observat o solubilizare puternică a magneziului și litiului din pozițiile octaedrice, de asemeni mai ales în cazul solidelor preparate prin îmbătrânire termică (TA). Caracterul acid al soluției de policationi de fer permite o astfel de solubilizare

care este clar favorizată de temperatură în cazul catalizatorilor preparați prin îmbătrânire termică.

cele doua li	netode mante de carcinare (procente masice %, sonde uscate).							
Probă		Element						
	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Li ₂ O			
Laponit	65,78	30,12	3,16	-	0,94			
WTA	46,36	18,97	0,81	33,34	0,51			
TA	37.06	7.77	0.48	54.49	0.20			

Tabelul 3.5 Analiza chimică a argilei netratate și a probelor de catalizator preparate prin cele două metode înainte de calcinare (procente masice %, solide uscate).

3.2.2 Microscopia electronică de baleaj (Scaning Electron Microscopy

(MEB/SEM))

Structura chimică de suprafață a celor opt catalizatori a fost stabilită cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj a cărui principiu de funcționare prezentat în acest subcapitol.

3.2.2.2 Rezultate și discuții

Concluziile obținute în cazul analizei elementale a probelor de argilă intercalată prin ICP-OES sunt similare cu cele obținute în cazul folosirii analizei SEM a suprafeței catalizatorilor calcinați: conținutul mai mare fer și o puternică solubilizarea a magneziului în cazul catalizatorilor TA comparativ cu cei din seria WTA. Se observă că valorile măsurate prin acestă tehnică diferă de cele măsurate prin analiza elementală. Explicația acestui fenomen sunt faptul că SEM este o tehnică ce face măsuratori punctuale doar ale suprafeței probei iar catalizatorul nu este foarte omogen din punct de vedereal compoziției.

Tabelul 3.6 Compoziția chimică a suprafeței catalizatorilor Fe-Lap-RD determinată prin SEM (procente atomice)

Probă	Element						
	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O		
TA-250	5,48	36,62	22,18	0,21	35,49		
TA-350	7,61	30,30	21,57	0,41	40,09		
TA-450	7,08	32,87	26,01	0,64	33,38		
TA-550	7,48	31,82	23,30	0,41	42,97		
WTA-250	12,63	29,16	11,01	0,32	46,86		
WTA-350	14,13	27,96	8,82	0,80	48,26		
WTA-450	15,11	28,32	10,14	0,49	45,91		
WTA-550	13,86	29,12	10,75	0,55	45,70		



Figura 3.11 Imaginile SEM (Scanning Electron Microscopy) pentru laponit



(a)-Laponit intercalat WTA

(c)-TA-450

(b)-Laponit intercalat TA

(d)-TA-550







(c)-WTA-450

(d)-WTA-550

Figura 3.14 Imaginile SEM (Scanning Electron Microscopy) pentru catalizatorii calcinați preparați prin metoda WTA

Imaginile SEM (Scanning Electron Microscopy) arată clar morfologia diferită a catalizatorilor din ambele serii (figurile 3.11 - 3.14). Solidul intercalat TA prezintă o morfologie mai spongioasă, în timp ce suprafata solidului intercalat WTA este mult mai regulată și mai compactă. S-au observat diferențe și mai puține când s-au comparat catalizatorii din fiecare serie după calcinare. Suprafața catalizatorilor din cele două serii nu este puternic modificată chiar dacă calcinarea este efectuată la 550 °C.

3.2.3 Difracția cu raze X (X-Ray Diffraction (XRD))

3.2.3.2 Rezultate și discuții

Laponitul este o argilă sintetică delaminată iar difractograma prezentatată în figura 3.18 demonstreaza tocmai acest lucru prezentând doar un mic umăr pentru planul de reflexie 001 (14,3 Å). Reflexele independente de împachetarea pe direcția c sunt destul de intense, mai ales cea de la 06,33, sumă a efectului planurilor Miller 060 și 330, care apar la 1,52 Å și sunt tipice pentru Mg-smectite.

În cazul solidului intercalat TA difractograma XRD prezintă picuri de reflexie caracteristice goethitului FeO(OH), care apar pentru o valoare a unghiului 20 de difractie de $21,2^{0}, 33,3^{0}, 36,6^{0}, 41,1^{0}$ și $53,2^{0}$ (fișierul 29-0713 – baza de date JCPDS, 1977) în timp ce picurile caracteristice pentru argilă scad puternic în intensitate (figura 3.18).



Figura 3.18 Difractogramele XRD ale catalizatorilor preparați prin metoda "îmbătrânirii termice" (TA) și al argilei laponitice netratată



Figura 3.19 Difractogramele XRD (X-ray diffraction) ale catalizatorilor preparați prin metoda "fără îmbătrânire termică" (WTA) și ale argilei laponitice netratată

Solidul intercalat preparat fără îmbătrânire termică (WTA) nu prezintă nici un pic specific speciilor de fer cristaline dar prezintă picurile caracteristice argilei (figura 3.19). Aceasta arată că tratamentul termic afectează puternic atât structura argilei cât și natura speciilor de fer formate.

Când solidul intercalat TA, preparat prin îmbătrânire termică, este calcinat pentru a obține catalizatorii finali, se observă schimbări semnificative în difractogramele XRD, goethitul in solidul intercalat fiind transformat progresiv în hematit Fe₂O₃. Prezența hematitului Fe₂O₃ în solidele calcinate este pus în evidență de o serie de picuri mai importante de difracție înregistrate pentru următoarele valori ale unghiului de difracție 20: 24,1⁰, 33,1⁰, $35,6^{0}, 40,9^{0}, 49,5^{0}, 54,1^{0}, 62,5^{0}$ și $64,0^{0}$ (fișierul 33-0664 – baza de date JCPDS 1977).

Prezența goethitului în solidul intercalat TA este destul de surprinzătoare, fiind evident că formarea sa a fost favorizată de condițiile termice de preparare și cantitatea mare de fer fixată pe argilă în timpul tratamentului, în timp ce transformarea goethitului în hematite, pe parcursul calcinării, în toți cei patru catalizatori finali TA-250, TA-350, TA-450 și TA-550 era de așteptat (figura 3.20). Pentru seria de catalizatori preparată fără îmbătrânire termică WTA, WTA-250, WTA-350, WTA-450 și WTA-550 se constată o absență totală a speciilor de fer cristaline în cazul diferitelor temperaturi de calcinare (figura 3.19). Aceasta sugerează că speciile de fer formate sunt foarte dispersate, formând cristale foarte mici, cu o dimensiune sub limita de detecție a difracției cu raze X.

3.2.4 Măsurarea suprafeței specifice (metoda BET) *3.2.4.2 Rezultate și discuții*

Suprafața solidelor intercalate prin cele două metode de obținere este un pic mai mică decât a laponitului natural (tabelul 3.6), cel mai probabil o consecință a includerii policationilor de fer în structură. Calcinarea probelor cu transformarea ulterioară a policationilor de fer în particule de oxid de fer, mult mai mici decât policationii, face ca suprafața solidelor să crească în comparație cu cea a solidelor intercalate înainte de calcinare. Aceste observații sunt valabile atâta timp cât temperatura de calcinare are o valoare moderată până 350 °C. Suprafața specifică scade iarăși, așa cum era de așteptat pentru argile, când temperatura de calcinare crește. Acestă situație se poate explica prin efectul negativ al unei temperaturi ridicate de calcinare asupra structurii argilelor stâlpuite, mai ales în cazul argilelor stâlpuite cu fer. Evoluția mărimii suprafeței specifice este similară pentru ambele serii de catalizatori.

Probă	S _{BET}	$\mathbf{V_p}$
	(m ² /g)	(cm ³ /g)
Laponit	286	0.224
ТА	275	0.263
TA-250	298	0.295
TA-350	310	0.321
TA-450	256	0.282
TA-550	256	0.309
WTA	278	0.171
WTA -250	306	0.208
WTA -350	315	0.219
WTA -450	312	0.223
WTA -550	275	0.213

Tabelul 3.8 Suprafața specifică (S_{BET}) și volumul total al porilor (V_p) pentru argila laponitică, solidele intercalate (TA și WTA) și cei opt catalizatori calcinați.

Deși în cazul catalizatorilor preparați prin metoda îmbătrânirii termice (TA) s-a fixat o cantitate mai mare de fer comparativ cu cei preprați prin a doua metodă, solidele din această serie (TA) au un volum mai mare al porilor în comparație cu catalizatorii obținuți prin procedeul fără îmbătrânire termică. Motivul cel mai probabil este acela că seria catalizatorilor



obținuți prin procedeul fără îmbătrânire termică au menținut o așezare mai ordonată a straturilor argilei.

250



Figura 3.22 Izotermele de adsorbție-desorbție cu azot pentru laponit si argila intercalată prin cele două metode TA și WTA: (a) – Clay; (b) – TA; (c) – WTA.

Figura 3.23 Izotermele de adsorbție-desorbție cu azot pentru catalizatorii TA calcinați: (a) - TA-250; (b) - TA-350; (c) - TA-450; (d) - TA-550.



Figura 3.24 Izotermele de adsorbție-desorbție cu azot pentru catalizatorii WTA calcinați: (a) – WTA-250; (b) – WTA-350; (c) – WTA-450; (d) – WTA-550.

În figurile 3.22, 3.23 și 3.24 sunt prezentate izotermele de adsorbție-desorbție cu azot pentru laponit, argila intercalată prin cele două metode de obținere și cei opt catalizatori calcinați.

3.2.5 Analiza termogravimetrică (ThermoGravimetric Analyses (TG))

Conform Confederației Internaționale de Analiză Termică și Calorimetrie (International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry ICTAC) analiza termică cuprinde un grup de tehnici prin intermediul cărora este monitorizată o anumită proprietate a probei de analizat în funcție de timp sau temperatură, într-o atmosferă specifică (Brown, 2001).

2.2.5.2 Rezultate și discuții

În figura 3.27 sunt prezentate curbele termogravimetrice ale solidelor intercalate, preparate prin cele două metode, înainte de calcinare. Deși solidul intercalat WTA conține o cantitate mică de fer în comparație cu solidul intercalat TA, primul a prezentat o scădere mai mare în greutate, 27,6 %, în comparație cu doar 22,4 % în cazul celui de al doilea solid. Aceasta se datorează faptului că ferul incorporat în structura solidului TA este prezent ca ghoethit cu un conținut mai scăzut de apă comparativ cu ferul încorporat în structura solidului WTA sub formă de policationi de fer care conțin o cantitate mare de apă.



Figura 3.27 Curbele termogravimetrice (ThermoGravimetric) pentru catalizatorii intercalați preparați prin cele două metode TA și WTA înainte de calcinare

3.2.6 Analiza termică diferențială (Differential Thermal Analyses (DTA))

3.2.6.2 Rezultate și discuții

Observațiile de mai sus sunt de asemenea evidențiate de curbele DTA : solidul intercalat WTA a prezentat un efect puternic endoterm centrat la 140 ⁰C, fapt ce evidențiază

deshidratarea cationilor (figura 3.29). În contrast curba DTA pentru solidul intercalat obținut prin metoda îmbătrânirii termice (TA) a prezentat 2 efecte endoterme mai puțin intense la 125 și 180 °C și un nou efect endoterm slab la 275 °C. Un fapt interesant observat pe cele două curbe DTA este transformarea solidelor în enstatit (MgSiO₃). Acest fenomen este clar observat la solidul intercalat WTA ca un efect puternic exoterm la 775 °C, imediat după ultima dehidroxilare a catalizatorului, în timp ce, această schimbare caracteristică de fază, este mutată la o temperatură mai mare și puternic inhibată la solidul intercalat TA. Cel mai probabil motiv este, din nou, prezența cristalelor de hematit. În cazul solidului TA cristalele de hematit acestea provin din cristalele de ghoethit transformate în hematit la temperatură ridicată.



Figura 3.29 Curbele DTA (Differential Thermal Analyses) pentru catalizatorii intercalați preparați prin cele două metode TA și WTA înainte de calcinare

3.2.7 Reducerea programată a temperaturii (Temperature-Programmed Reduction (TPR))

3.2.7.2 Rezultate și discuții

În ciuda naturii diferite a speciilor de fer din ambele serii de catalizatori, curbele obținute prin reducera programată a temperaturii (TPR) pentru solidele calcinate la 550 ^oC, TA-550 și WTA-550, nu au prezentat diferențe importante. Reducerea Fe (III) la Fe (II) s-a observat ca un efect larg centrat la 460 ^oC pentru solidul TA-550, și ca un efect mai îngust, centrat la 480 ^oC pentru solidul WTA-550 (figura 3.25). Temperatura mai mare de reducere din cazul probei WTA-550 sugerează că speciile de fer din structura sa sunt mult mai dispersate și reducerea lor este puțin mai dificilă comparativ cu reducerea particulelor de hematit din proba TA-550.



Figura 3.31 Curbele TPR (Temperature Programmed Reduction) pentru catalizatorii WTA-550 și TA-550

3.4 Concluzii

• S-au sintetizat o serie nouă de catalizatori prin intercalarea și stâlpuirea unei argile laponitice cu săruri de fer. S-au sintetizat opt probe de catalizator: patru obținute prin metoda "fără îmbătrânire termică" (WTA) calcinate la 250, 350, 450 și 550 ⁰C și alți patru catalizatori obținuți prin "îmbătrânire termică" calcinați la aceeași temperatură.

• Toate probele au fost caracterizate prin: analiza elementală (ICP-OES), difracția cu raze (XRD), analiză termică (TGA și DTA), reducerea programată a temperaturii (TPR), adsorbția-desorbția cu azot la 196 ⁰C și microscopia electronică de baleiaj (SEM).

• Datele obținute din analiza elementală a solidelor intercalate confirmă prezența unui procent mai mare de fer 54,49 % în cazul argilei intercalate TA comparativ cu doar 33,34 pentru argila intercalată prin metoda WTA. Analiza SEM a compoziției atomice a suprafeței celor două serii de catalizatori calcinați confirmă prezența unui procent mai mare de fer în cazul catalizatorilor TA comparativ cu catalizatorii calcinați din seria WTA.

• Analiza XRD a solidelor intercalate a demonstrat prezența cristalelor de goethit în cazul argilei intercalate TA (apar pentru o valoare a unghiului 20 de difracție de $21,2^{0}, 33,3^{0}, 36,6^{0}, 41,1^{0}$ și $53,2^{0}$ (fișierul 29-0713 – baza de date JCPDS 1977)) în timp ce argila intercalată WTA nu a prezentat picuri specifice speciilor cristaline de fer. Etapa de calcinare duce la transformarea goethitului în hematit pt seria de catalizatori TA (valori ale unghiului 20 de difracție: $24,1^{0}, 33,1^{0}, 35,6^{0}, 40,9^{0}, 49,5^{0}, 54,1^{0}, 62,5^{0}$ și $64,0^{0}$ (fișierul 33-0664 – baza de date JCPDS 1977)) iar prezența acestuia este dovedită de picurile de difracție din diagramele XRD pentru toți cei patru catalizatori TA. În cazul catalizatorilor calcinați din seria WTA diagramele XRD sunt asemănătoare dar din nou nu se înregistrează prezența

speciilor de fer cristaline, cristaliții existenți având dimensiuni sub limita de detecție a tehnicii XRD.

• Trasarea izotermelor de adsorbție cu azot arată o scădere a mărimii suprafeței specifice BET pentru solidele intercalate, așa cum era de așteptat, datorită fixării policationilor de fer. Probele calcinate de catalizatori obținute prin cele două metode au mărimi asemănătoare ale suprafeței specifice și mai mai mari ($S_{BET,TA-350} = 310 \text{ m}^2/\text{g}$ și $S_{BET,WTA-350} = 315 \text{ m}^2/\text{g}$) decât ale argilei laponitice până la o valoare moderată a temperaturii de calcinare (350 °C), după care scad din nou datorită efectului distructiv al unei temperaturi ridicate de calcinare asupra straturilor de argilă (TA-450, TA-550, WTA-450 și WTA-550).

• În cazul catalizatorilor calcinați din seria TA se observă un volum mai mare al porilor ($V_{p,TA-350} = 0,321 \text{ cm}^3/\text{g}$) comparativ cu cele corespunzătoare pentru catalizatorii din seria WTA ($V_{p,WTA-450} = 0,223 \text{ cm}^3/\text{g}$) datorită faptului că ultimii păstrează o așezare mai ordonată a straturilor argilei.

• Analiza termică a celor două tipuri de catalizatori confirmă prezența goethitului în solidul intercalat TA și a policationilor de fer în cazul solidului intercalat WTA (scăderea a masei de 27,6 % pentru solidul WTA datorită deshidratării policationilor de fer comparativ cu doar 22,4 % pentru solidul TA, conform curbelor TG). Aceiași ipoteză este susținută de curbele DTA: prezența unui efect puternic endoterm centrat la 140 ⁰C datorat deshidratării policationilor de fer pentru solidul WTA.

• Temperatura mai mare de de reducere cu hidrogen a probei WTA-550 (efect mai îngust centrat la 480 0 C) demonstrează gradul mai mare de dispersie al speciilor de fer din structura catalizatorului comparativ cu temperatura mai mică de reducere a cristalelor de hematit din structura probei TA-550 (efect mai larg centrat la 460 0 C).

• Imaginile SEM pentru cele două seturi de catalizatori prezintă morfologia diferită a suprafeței acestora: mai spongioasă pentru solidul intercalat TA, mai regulată și mai compactă pentru solidul intercalat WTA. Calcinarea nu modifică foarte mult morfologia suprafeței celor două seturi de catalizatori.

Capitolul 4. TESTAREA CATALIZATORILOR FE-LAP-RD ÎN PROCESUL FOTO-FENTON ETEROGEN DE DISTRUGERE A FENOLULUI DIN APĂ

4.1. Introducere

În acest capitol se prezintă rezultatele obținute în urma testarii activității catalitice a celor opt catalizatori denumiți Fe-Lap-RD obținuți anterior în conversia și degradarea unei

soluții de fenol prin procesul foto-Fenton eterogen. Gradul de conversie al fenolului a fost măsurat folosind cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC). Gradul de mineralizare al fenolului a fost evaluat prin măsurarea carbonului organic total (TOC). Stabilitatea catalizatorilor în condiții experimentale a fost determinată prin măsurarea ferului solubilizat prin spectroscopie UV-VIS.

După evaluarea activității catalitice a tuturor celor opt catalizatori se studiază influența unor parametri de reacție asupra activității catalizatorului cu cea mai bună activitate catalitică cum ar fi: lungimea de undă a luminii UV, concentrația inițială de fenol, doza inițială de H₂O₂, concentrația inițială de catalizator și valoarea pH-ului inițial.

Rezultatetele prezentate în acest studiu au fost obținute în urma unui stagiu de cercetare (bursă Nicolae Titulescu) contract nr. 903322 din 25.04.2006 efectuat la Universita di Torino, Departamentul de Chimie Analitică, Italia în perioada 15.05.2006 – 15.08.2006.

O parte din rezultate au fost publicate în mai multe articole în reviste de specialitate.

4.2 Protocol experimental

4.2.2 Tehnici și aparatură

4.2.2.1 Instalația utilizată pentru experimentele de fotodegradare

Activitatea catalitică a fiecărei argile intercalate a fost evaluată în procesul de conversie și mineralizare a unei soluții de fenol 0,1mM în prezența a 5 mM H₂O₂, 1g/l catalizator, pH inițial de 3 și a unei lămpi de 15 W UVC UniluxPhilips (λ_{max} =254 nm, iradianță de 6 W/m²). Pentru procesul de iradiere s-au folosit celule Pyrex din cuarț cu diametrul de 4 cm și înălțimea de 2,3 cm în care se introducea un volum total de soluție de 10mL. Pentru a asigura un bun contact de faza între soluție și catalizatorul solid s-a folosit agitarea magnetică. S-a lucrat la temperatura mediului ambiant și la presiune atmosferică normală. pH-ul inițal a fost ajustat cu ajutorul unei soluții de H₂SO₄ 5·10⁻³ mM (preparată dintr-o soluție H₂SO₄ 98%). S-a ales un pH inițial de 3 deoarece în cazul reacțiilor Fenton și foto-Fenton pH-ul optim de lucru care permite un randament de reacție mulțumitor este cuprins între 2,8 și 3 (Siminiceanu, 2003). Momentul în care celulele de reacție au fost introduse sub lampa UV este considerat punctul de start $\tau = 0$ al procesului fotochimic.

După selectarea argilei stâlpuite cu cea mai bună activitate catalitică s-a studiat influența câtorva parametri de reacție asupra activității catalitice a solidului sintetizat și anume: concentrația inițială de fenol, concentrația inițială de H_2O_2 , cantitatea inițială de catalizator, lungimea de undă a lămpii folosite în procesul de iradiere și valoarea pH-ului soluției inițiale. În acest caz experimentele s-au realizat prin monitorizarea conversiei în timp

a unei soluții de fenol în diferite condiții de reacție și în prezența unei lămpi de 40 W UVA (λ_{max} =365 nm, iradianță de 16 W/m²) UniluxPhilips. În acest caz pentru procesul de iradiere s-au folosit celule Pyrex din sticlă cu diametrul de 4 cm și înălțimea de 2,3 cm în care se introduce un volum total de soluție de 10mL. Pentru a asigura un bun contact de faza între soluție și catalizatorul solid s-a folosit agitarea magnetică. S-a lucrat la temperatura mediului ambiant și la presiune atmosferică normală. În figura 4.1 este prezentată o imagine a instalației experimentale folosite.



Figura 4.1 Instalația folosită în experimentele de degradare fotochimică a fenolului

4.2.2.3 Prelevarea și prelucrarea probelor

Probele de soluție au fost prelevate la timpi de reacție bine determinați: 20, 40, 60, 80, 90, 120 minute în cazul determinării gradului de mineralizare al fenolului și 10, 20, 30, 60, 90 secunde în cazul determinării gradului de conversie a fenolului, cu ajutorul unor seringi de unică folosință de 5 mL și filtrate prin filtre de 0,45 µm (Hydrophilic PTFE Millex-LCR filter, 45 nm) înainte de a fi supuse analizei. Pentru că reacția continua și după momentul prelevării probelor a fost necesară folosirea unui reactiv de stopare cu următoarea compoziție: Na₂SO₃ 0,1 M, KH₂PO₄ 0,1 M, KI 0,1 M și NaOH 0,05 M. Reactantul de stopare a fost selectat pe baza unui studiu anterior de literatură (Feng și colab.,2004, 2005; Sum și colab., 2004). Agentul de stopare a fost injectat în proba de soluție imediat după filtrare folosind un raport volumetric de 1:1.

4.2.2.4 Metode analitice

Pentru determinarea gradului de distrugere a fenolului în funcție de timpul de iradiere s-a folosit cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC). Evoluția gradului de mineralizare a fenolului s-a monitorizat prin determinarea valorilor carbonului organic total. Stabilitatea catalizatorilor Fe-Lap-RD s-a determinat prin măsurarea cantității de fer solubilizat în sistemul de reacție la diferite momente de timp cu ajutoul spectroscopiei de absorție UV-VIS.

4.2.2.4.1 Cromatografia de lichide de înaltă performanță

În experimentele nostre pentru măsurarea concentrației fenolului în timp un sistem HPLC aflat în dotarea Departamentului de Chimie Analitică, Universita di Torino, Italia. Sistemul HPLC folosit în experimente este prevăzut cu o coloana RP-C18 LichroCart (Merk, lugime 125 mm, diametru 4mm) umplută cu particule LiChrospher 100 RP-18 (diametru de 5 μ m), Sistemul HPLC este dotat cu un autosempler Merk - Hitaki As-2000A, o pompă Intelligent pump Merk-Hitaki L-6200 si un spectrofotometru Merk- Hitaki L-4000 UV-Vis detector. Determinările au fost făcute la o lungime de undă de 211 nm. Eluția isocratică s-a efectuat cu un amestec acetonitril/tampon de soluție apoasă fosfatică (0.05M, pH 2,8) preparat din H₃PO₄ (85%, Merck) și NaH₂PO₄·2H₂O (Sigma–Aldrich, 98%).

4.2.2.4.2 Carbonul organic total

Gradul de mineralizare al fenolului în timp a fost determinat cu ajutorul unui TOC analyzer -5000 Shimadzu versiunea 2.03 aflat în dotarea Departamentului de Chimie Analitică, Universita di Torino, Italia. Acest analizor folosește ca metodă de analiză a TOC combustia-oxidarea catalitică la temperatură ridicată iar ca metodă de detecție celule cu senzor infraroșu nedispersiv.

4.2.2.4.3 Spectroscopia de absorție UV-VIS

Spectroscopia UV-VIS a fost folosită pentru a măsura concentrației în timp a ferului solubilizat în soluție din probele de catalizator în timpul experimentelor de fotodegradare. Determinările au fost realizate folosind un reactiv Merk, Spectroquant și un spectrofotometru Varian UV-VIS Cary 100 Scan, Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la o lungime de undă de 565 nm așa cum a fos recomandat de furnizorul reactantului Specroquant. Aparatul uilizat pentru determinări se află în dotarea Departamentului de Chimie Analitică, Universita di Torino, Italia.

4.3 Rezultate și discuții

Degradarea fenolului a fost monitorizată prin măsurarea concentrației de substrat nedegradat (C_{fenol}) și a valorilor *TOC* ale probelor la diferite momente ale degradării. Cu ajutorul lor s-a putut evalua eficiența procedeelor prin calcularea gradului de conversie (X_{fenol}) sau a celui de mineralizare (X_{TOC}).

$$X_{fenol} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \tag{4.2}$$

$$X_{TOC} = 100 \left(1 - \frac{TOC}{TOC_0} \right)$$
(4.3)

Unde: X_{fenol} – grad de conversie a fenolului;

 C_0 – concentrația fenolului la un timp t de reacție (mmol/L);

C – concentrația inițială a fenolului (mmol/L);

X_{TOC} – grad de mineralizare a fenolului;

TOC – carbon organic total la un timp t de reacție (mg/L);

TOC₀ - carbon organic total la timpul $\tau = 0$ (mg/L).

Tabelul 4.5 Factorii care influențează conversia fenolului printr-un proces foto-Fenton și valorile experimentale studiate pentru aceștia

Factor studiat	Valori experimentale studiate						
Metoda de preparare a	Preparare "prin în	ıbătrânire termică" T	A; prepa	arare "fără			
catalizatorilor și temperatura de	îmbătrânire termic	că" WTA;					
calcinare	Temperatura de ca	alcinare: 250 °C, 350	°C, 450	°C, 550 °C			
Cantitatea inițială de catalizator	0,5 1 1,5 2						
(g/L)							
Concentrația inițială de fenol	0,5	1 1,5					
C^{0}_{fenol} (mmol/L)	$C^{0}_{fenol}(mmol/L)$						
Lungimea de undă a radiației	UVC 254	UVA 360					
folosite λ (nm)							
Raportul R = $C_{H2O2}^{0}/C_{fenol}^{0}$	20	50 100					
pH-ul inițial	2,5	3		3,5			

În tabelul 4.5 sunt prezentați factorii a căror influența asupra gradului de conversie a fenolului printr-un proces foto-Fenton a fost studiată precum și valorile experimentale ale acestora.

4.3.1 Influența metodei de prepararea a catalizatorului și a temperaturii de calcinare

Aşa cum s-a văzut în capitolul anterior s-au obținut două serii de catalizatori folosind metode diferite de preparare "cu îmbătrânire termică" (TA) și "fără îmbătrânire termică" (WTA). Pentru fiecare serie s-au obținut câte patru tipuri de catalizator preparați prin calcinarea la o temperatură diferită (250, 350, 450 și respectiv 550 °C). Pentru toți cei opt catalizatori preparați s-au trasat curbele cinetice X_{fenol} funcție de timp și X_{TOC} funcție de timp.

În figurile 4.11 - 4.16 sunt prezentate curbele C_{fenol} funcție de timp, C_{fenol}/C_{fenol}^{0} funcție de timp și X_{fenol} funcție de timp a celor opt catalizatori preparați anterior. Experimentele de degradare a fenolului printr-un process foto- Fenton eterogen s-au realizat în următoarele condiții: o soluție ce conține fenol 0,1mM, 5 mM H₂O₂, 1g/l catalizator, pH inițial de 3, iar pentru iradiere s-a folosit o lampă de 15 W UVC. Datele experimentale pentru trasarea acestor curbe sunt prezentate în tabelele 4.6 – 4.8. Pentru a putea evalua mai ușor activitatea catalitică a argilelor stâlpuite în recția de fotodegradare s-au realizat și experimente de degradare a fenolului în absența catalizatorului (sistemul de reacție conține 0,1mM fenol, 5 mM H₂O₂, pH inițial de 3 si radiție UVC).

Din figurile 4.11 - 4.16 se observă că concentrația fenolului scade foarte rapid dispărând aproape complet după doar 90 s de iradiere chiar și în cazul sistemului fără catalizator. Totuși se poate observa faptul că conversia fenolului în prezența tuturor celor otp catalizatori sintetizați are loc cu o viteză mai mare comparativ cu sistemul fără catalizator. Comparând ambele serii de catalizatori se observă că solidele care au fost supuse "îmbătrânirii termice" TA au fost puțin mai active decât cele "fără îmbătrânire termică" WTA. În capitolul anterior s-a văzut că în cele două serii de catalizatori s-au format specii diferite de fer, datorită metodelor diferite de preparare. Acest fapt ar putea explica activitatea catalitică diferită a celor două serii de catalizatori.

În cazul solidelor din seria TA s-a observat că proba calcinată la 350 ^oC, TA-350 prezintă cea mai bună activitate catalitică (grad de conversie a fenolului de 99,5 %). Aceasta probă are și cea mai mare suprafață specifică deși diferența, comparativ cu celelalte solide, este foarte mică. Acest fapt se explică prin efectul negativ al unei temperaturi ridicate de calcinare asupra texturii catalizatorilor, mai ales în cazul argilelor stâlpuite cu fer unde colapsul stâlpilor cu fer începe la temperaturi mai mici.

UV-C).									
Timp		Probă							
(s)	Fără	WTA-	WTA-	WTA-	WTA-	TA-	TA-	TA-	TA-
	catalizator	250	350	450	550	250	350	450	550
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0,25	0,4	0,32	0,49	0,54	0,33	0,45	0,43	0,36
20	0,4	0,62	0,49	0,67	0,73	0,53	0,69	0,65	0,58
30	0,54	0,71	0,6	0,77	0,85	0,67	0,84	0,75	0,72
60	0,8	0,87	0,86	0,89	0,93	0,91	0,96	0,9	0,92
90	0.9	0.92	0.92	0.97	0.97	0.94	0.99	0.92	0.93

Tabelul 4.8 Conversia fenolului funcție de timp pentru seria de catalizatori WTA, TA și sistemul fără catalizator ($C_{fenol} = 0,1 \text{ mmol/L}$; $C_{H2O2} = 50 \text{ mmol/L}$, pH = 3; T = 30 °C, radiație UV-C).





Figura 4.15 Conversia fenolului funcție de timp pentru seria de catalizatori preparată prin "îmbătrânire termică" TA ($C_{fenol} = 0,1 \text{ mmol/L}$; $C_{H2O2} = 50 \text{ mmol/L}$; pH = 3;T = 30 °C;radiație UV-C).

Figura 4.16 Conversia fenolului funcție de timp pentru seria de catalizatori preparată "fără îmbătrânire termică" WTA ($C_{fenol} = 0,1 \text{ mmol/L}; C_{H2O2} = 50 \text{ mmol/L}; pH = 3; T = 30 °C, radiație UV-C).$

Surprinzător în cazul seriei de catalizatori preparată "fără îmbătrânire termică" WTA cea mai bună activitate catalitică a prezentat-o solidul calcinat la 450 ⁰C, WTA-450 (grad de conversie a fenolului de 97 %), fapt care confirmă influența metodei de sinteză, în mod particular formarea cristalelor de hematit, asupra activității catalitice.

În cazul ambelor serii de catalizatori se observă că creșterea temperaturii de calcinare duce la creșterea activității catalitice dar numai până la o anumită valoare (350 °C pentru seria TA, și 450 °C pentru seria WTA) după care apare o scădere a performanței catalitice. Explicația acestui fapt este efectul negativ al unei temperaturi ridicate de calcinare asupra texturii catalizatorilor și mai ales asupra stâlpilor cu fer, al căror colaps începe la temperaturi mai mici comparativ cu argilele stâlpuite cu alte metale ce prezintă o structură stabilă până la o valoare mai ridicată a temperaturii. Temperatura diferită de calcinare până la care se observă creșterea gradului de conversie a fenolului în cazul celor două tipuri de catalizatori se explică

prin natura diferită a speciilor de fer din structura solidelor, si implicit stabilitatea diferită la încălzire.

În figurile 4.17 - 4.22 sunt prezentate curbele TOC funcție de timp, TOC/TOC⁰ funcție de timp și X_{TOC} funcție de timp pentru cele două serii de catalizator obținute în urma mineralizării printr-un process foto-Fenton eterogen a unei soluții de 0,1 mmol/L fenol în prezența a 5 mM H₂O₂, 1g/l catalizator, pH inițial de 3 si a unei lămpi de 15 W UVC.

Pentru a putea evalua mai ușor activitatea catalitică a argilelor stâlpuite în recția de mineralizare s-au realizat experimente de mineralizare a fenolului în absența catalizatorului(sistemul de reacție conține 0,1mM fenol, 5 mM H_2O_2 , pH inițial de 3, s-a folosit radiție UVC). Datele experimentale pentru trasarea acestor curbe sunt prezentate în tabelele 4.9 – 4.11. Trebuie precizat că în timpul stagiului de cercetare analizatorul TOC folosit în experimente a suferit o defecțiune ce nu a putut fi remediată până la finalul stagiului, fapt care nu a permis determinarea curbelor de mineralizare în cazul folosirii probelor WTA-550 și TA-550.

Ca și ca cazul trasării curbelor X_{fenol} funcție de timp se observă chiar mai clar că mineralizarea poluantului este mai eficientă în prezența catalizatorilor comparativ cu mineralizarea acestuia în absența lor. În cazul sistemului fără catalizator se obține un grad de mineralizare a fenolului de doar 73,73% comparativ cu o valoare de $X_{TOC} = 81,51$ %, cel mai mic procent de mineralizare determinat în cazul folosirii probei WTA-250 sau cu $X_{TOC} = 86,3\%$ cel mai ridicat procent de mineralizare determinat în cazul folosirii probei TA-350, după 120 minute de iradiere.

= 3; 1 = 30 °C, radiație UV-C).							
Timp	Probă						
(min)	Fără	WTA-250	WTA-350	WTA-450	TA-250	TA-350	TA-450
	catalizator						
0	0	0	0	0	0	0	0
20	0,5399	0,6221	0,6561	0,6681	0,6400	0,6756	0,6871
40	0,6126	0,6889	0,7342	0,755	0,7049	0,7313	0,7569
60	0,6348	0,7279	0,7735	0,7987	0,7525	0,769	0,7884
80	0,6600	0,7742	0,8010	0,8457	0,7882	0,8142	0,8327
90	0,6835	0,7938	0,8151	0,8528	0,8041	0,8343	0,8410
120	0,7373	0,8151	0,8305	0,8575	0,8477	0,8630	0,8627

Tabelul 4.11 Evoluția gradului de mineralizare X_{TOC} funcție de timp pentru seria de catalizatori WTA, TA și sistemul fără catalizator ($C_{fenol} = 0,1 \text{ mmol/L}$; $C_{H2O2} = 50 \text{ mmol/L}$, pH = 3; T = 30 °C, radiație UV-C).





Figura 4.21 Evoluția gradului de mineralizare X_{TOC} funcție de timp pentru seria de catalizatori preparată prin "îmbătrânire termică" TA (C_{fenol} = 0,1 mmol/L; C_{H2O2}= 50 mmol/L, pH = 3; T = 30 °C, radiație UV-C).

Figura 4.22 Evoluția gradului de mineralizare X_{TOC} a fenolului funcție de timp pentru seria de catalizatori preparată "fără îmbătrânire termică" WTA ($C_{fenol} = 0,1$ mmol/L; $C_{H2O2} = 50$ mmol/L, pH = 3; T = 30 °C, radiație UV-C).

În figura 4.21 se observă că cel mai mic grad de mineralizare pentru seria de catalizatori TA s-a obținut în prezența catalizatorului TA-250, $X_{TOC} = 84,77$ %, iar că cel mai ridicat grad de mineralizare s-a obținut în prezența catalizatorului TA-350, $X_{TOC} = 86,3$ % . În figura 4.22 se obsevă ca în cazul seriei WTA cea mai scăzut grad de mineralizare se obține în cazul solidului WTA-250, $X_{TOC} = 81,51$ % iar cea mai ridicată valoarea a gradului de mineralizare s-a înregistrat în cazul solidului WTA-450, $X_{TOC} = 85,75$ %.

Se observă că cele două serii de catalizatori prezintă valori asemănătoare ale gradului de mineralizare a fenolului, dar ușor mai mari în cazul seriei TA comparativ cu valorile găsite în cazul solidelor preparate "fără îmbătrânire termică". Acestă mică diferență poate fi explicată ca și în cazul trasării curbelor de conversie a fenolului, de metodele diferite de sinteză ale celor două serii de argile stâlpuite și implicit de natura diferită a speciilor de fer din stuctura acestora.

În cazul ambelor serii de catalizatori se observă fenolul se degradează cu o viteză ridicată în primele 20 de minute și peste 72 % din poluant este mineralizat în primele 60 minute de iradiere după care viteza de degradare scade semnificativ.

4.3.2 Influența dozei inițiale de catalizator

Un alt factor studiat a fost influența cantității de catalizator. Pentru acest scop, cantități diferite de catalizator, s-au adăugat în amestecul de reacție, celelalte variabile rămânând fixe: 1 mmol/L fenol, 50 mmol/L H₂O₂, și pH de 3, temperatură de 30 0 C și radiație UVA. Rezultatele obținute prin variația cantității de catalizator între 0, 5 și 2 g/L sunt prezentate în figurile 3.27. În tabelele 4.12 sunt prezentate datele experimenatale pentru trasarea curbelor cinetice. Se poate concluziona ca 1 g/L este doza optimă de catalizator. Deși este de așteptat ca o doză de 1 g/L catalizator să ducă la un grad de conversie a fenolului mai ridicat comparativ cu o doză de doar 0,5 g/L catalizator, este oarecum surprinzător că doze mai mari de 1 g/L catalizator duc la un grad de conversie mai scăzut. O posibilă explicație provine din faptul că volumul de soluție este în ambele cazuri același (10 mL), dar cantitatea de catalizator solid se modifică puternic atingând valori ridicate. În aceste condiții turbiditatea suspensiei poate cauza pierderea unei fracții importante din radiația incidentă prin împrăștiere, din acest motiv nu mai este disponibilă pentru inducerea procesului foto-Fenton.



Figura 4.23 Efectul cantității inițiale de catalizator asupra concentrației fenolului (catalizator TA-350, $C_{fenol}=1 \text{ mmol/L}, C_{H2O2}=50 \text{ mmol/L}, pH=3, lampă 40$ W UV-A, T = 30 °C).



Figura 4.25 Efectul cantității inițiale de catalizator asupra conversiei fenolului (catalizator TA-350, $C_{fenol}=1 \text{ mmol/L}, C_{H2O2}=50 \text{ mmol/L}, pH=3, lampă 40$ W UV-A, T = 30 °C).

La concentrații ridicate de catalizator efectul de împrăștiere poate fi mult mai important decât absorbția radiției așa cum s-a observat și în cazul TiO_2 (Vione și colab, 2005) și activitatea fotocatalitică ar fi din acest motiv scăzută. Astfel o doză de 1g/L catalizator s-a selectat pentru experimentele următoare.

4.3.3 Influența lungimii de undă a radiației UV folosită

În această secțiune sunt prezentate datele experimentale obținute în urma studierii influenței lungimii de undă a radiației UV folosită în procesele de fotodegradare asupra gradului de conversie a fenolului. Datele obținute din experimentele foto-Fenton eterogene sunt compararte cu acelea efectuate în absența oricărui catalizator în rest aceleași condiții de iradiere. În sfârșit experimental numit Fenton a fost efectuat în aceleași condiții ca celelalte dar cu 1 g/L catalizator și în absența oricărei radiații. În acest caz celulele de reacție au fost acoperite cu o folie de aluminiu pentru a preveni expunerea la lumină.

Prima concluzie ce se desprinde din rezultatele prezentate în figura 4.26 este efectul major al sursei de lumină adoptată asupra gradului de conversie al fenolului (tabel 4.13). Un

alt fapt observat este acela că se obține o conversie mai bună a fenolului în cazul folosirii radiației UV comparativ cu lipsa luminii (sistemul Fenton). În figura 4.26 se observă două regiuni bine separate, una cu valori ridicate ale conversiei X_{fenol} pentru timpi scurți de iradiere, când se folosește radiație UV-C și alta cu valori mult mai scăzute ale conversiei X_{fenol} chiar și pentru timpi lungi de iradiere, când se folosește radiație UV-A. În ciuda intensității scăzute a radiației UV-C folosite comparativ cu radiația UV-A, radiația UV-C este absorbită mult mai a eficient de diferitele specii prezente în sistem (compuși ai Fe (III), fenol, H_2O_2) (Legrini și colab., 1993).



Figura 4.26 Efectul lungimii de undă a radiaței folosite asupra concentrației fenolului (1 g/L TA-350, $C_{H2O2} = 50 \text{ mmol/L}$, pH=3, lampă 40 W UV-A, lampă 15 W UV-C, T = 30 °C).



Figura 4.28 Efectul lungimii de undă a radiaței folosite asupra conversiei fenolului (1 g/L TA-350, $C_{H2O2} = 50$ mmol/L, pH=3, lampă 40 W UV-A, lampă 15 W UV-C, T = 30 °C).

Radiația UV-C poate intensifica procesul foto-Fenton dar induce și fotoliza directă atât a H_2O_2 e producând radicali HO[•], cât și a fenolului, ducând la transformarea acestuia [Walling, 1975; Legrini și colab., 1993]. Se poate observa că fenolul este degradat în cazul folosirii ambelor lungimi de undă chiar și în absența catalizatorului. Conversia a fost relativ scăzută când s-a folosit radiație UV-A ($X_{fenol} < 0,2$ după 25 minute de iradiere). În cazul folosirii radiație UV-C conversia a fost foarte ridicată și foarte rapidă, cel mai probabil ca o consecință a fotolizei H_2O_2 și a fenolului. În ambele condiții UV-A și UV-C se poate observa că ordinea de degradare este aceeași: sistemul fără catalizator < sistemul foto-Fenton eterogen.

4.3.4 Influența concentrației inițiale de fenol

Un alt factor studiat a fost influența concentrație inițiale de fenol în condițiile în care celelalte variabile au fost menținute constante:1 g/L catalizator, 50 mmol/L H_2O_2 pH de 3 și iradiere UV-A. Concentrația inițială de fenol a avut valori între 0,5 și 1,5 mmol/L iar curbele

experimentale obținute sunt prezentate în figurile 4.29 – 4.31 (tabelele 4.18 – 4.21). S-a observat un comportament similar în cazul celor trei sisteme de reacție, tot fenolul fiind degradat după 25 minute de iradiere. Pentru experimenteleurmătoare s-a ales concentrația intermediară de 1 mmol/L fenol, cponcentrație raportată a fi prezentă în apele reziduale.





Figura 4.29 Efectul concentrației inițiale de fenol (1 g/L TA-350, $C_{H2O2} = 50 \text{ mmol/L}$, pH=3, lampă 40 W UVA, T = 30 °C).

Figura 4.31 Efectul concentrației inițiale de fenol asupra gradului de conversie (1 g/L TA-350, $C_{H2O2} = 50 \text{ mmol/L}$, pH=3, lampă 40 W UVA, T = 30 °C).

4.3.5 Influența dozei inițiale de peroxid de hidrogen

Următorul factor studiat a fost concentrația inițială de H_2O_2 . S-au efectuat trei experimente fixând concentrația de fenol la 1 mmol/L și variind concentrația oxidantului la 20, 50 și 100 mmol/L (figurile 4.32 – 4.34, tabelele 4.21 – 4.22). S-au obținut Cele mai bune rezultate s-au obținut folosind concentrația intermediară de 50 mmol/L H_2O_2 , valoare care a fost selecționată pentru studiile următoare.





Figura 4.34 Efectul raportului $R = C_{H2O2}^{0}/C_{fenol}^{0}$ asupra conversiei fenolului (1 g/L TA-350 ,C_{fenol}=1 mmol/L, pH=3, lampă 40 W UV-A, T = 30 °C).

Figura 4.35 Efectul raportului $R = C_{H2O2}^{0}/C_{fenol}^{0}$ asupra conversiei fenolului pentru un timp de reacție τ =15 min (1 g/L TA-350, C_{fenol}=1 mmol/L, pH=3, lampă 40 W UV-A, T = 30 °C).

Acestă concluzie este clar demonstrată prin trasarea curbei experimentale X_{fenol} funcție de C^{0}_{H2O2} pentru un timp de reacție de 15 minute când se observa clar valoarea mai mare a gradului de conversie a fenolului pentru o concentrație inițială de H₂O₂ de 50 mmol/L comparativ cu valorile obținute atunci când concentrația inițială de H2O2 a fost de 20 respectiv 100 mmol/L (figura 4.35).

4.3.6 Influenta pH-ului initial al solutiei

Ultimul factor studiat a fost influenta pH-ului initial. În general există un acord general în literatură despre valoarea optimă a pH-ului, aproape de 3, nu prea acid pentru a nu provoca solubilizarea excesivă a catalizatorului dar nu prea mare pentru a nu provoca probleme de precipitare. Această valoare a pH-ului, este deasemeni valoarea pentru care procesele Fenton și foto-Fenton sunt cele mai eficiente (Legrini și colab., 1993).

Acest set de experimente s-a realizat în următoarele condiții: 1 mmol/L fenol, 50 mmol/L H₂O₂, 1 g/L catalizator sub radiație UV-A, pH-ul inițial a fost variat între 2,5 și 3,5. Datele prezentate în tabelele 4.24 – 4.26 și figurile 4.36 -4.38 indică faptul că cele mai slabe rezultate s-au obținut la un pH de 3,5 în timp ce la un pH între 2,5 și 3,0 s-a obținut o conversie bună a fenolului. Deoarece un pH de 2,5 este prea acid și duce la solubilizarea catalizatorului s-a ales un pH de 3 ca valoare optima pentru procesul de degradare a fenolului.





Figura 4.36 Influența pH-ului inițial asupra Figura 4.38 Influența pH-ului inițial asupra conversiei mmol/L; C_{H2O2} = 50 mmol/L, lampă 40 W UV-A, T = mmol/L, lampă 40 W UV-A, T = 30 °C). 30 °C).

concentrației fenolului (1 g/L TA-350, $C_{\text{fenol}}^0 = 1$ fenolului (1 g/L TA-350, $C_{\text{fenol}}^0 = 1$ mmol/L; $C_{\text{H2O2}} = 50$

Stabilitatea catalizatorilor Fe-Lap-RD în diferite condiții experimentale 4.3.7

Un factor important în evaluarea activității unui catalizator il constitue stabilitatea acestuia în mediul de reacție. În lucrarea de față stabilitatea celor opt catalizatori în mediul de reacție a fost evaluată prin monitorizarea cantității de fer solubilizată din argilele stâlpuite în mediul de reacție pe parcursul procesului fotodegradare a fenolului. Rezultatele obținute pentru cele două serii de catalizatori sunt prezentate în figurile 4.39 și 4.40 (tabelul 4.27).

Se observă că în cazul ambelor serii de catalizatori în primele 40 de minute de reacție cantitatea de fer dizolvată din solid crește exponențial până la o valoare maximă de 2,153 mg/L pentru proba WTA-350 în cazul seriei de catalizatori WTA și 2,652 mg/L pentru proba TA-550 din seria catalizatorilor TA. După 60 minute de reacție cantitatea de fer solubilizată în sistemul de reacție scade la aproximativ jumătate pentru ambele tipuri de catalizatori, chiar mai mult de jumătate în cazul solidelor preparate "fără îmbătrânire termică". În ultimele 60 de minute de reacție cantitatea de fer solubilizată din catalizatorul solid scade mult mai lent în cazul ambelor sisteme de catalizatori. Din figurile 3.33 și 3.34 se observă că în cazul seriei de catalizatori TA se dizolvă în sistemul de reacție o cantitate mai mare de fer comparativ cu datele obținute folosind solidele din seria WTA. Această situație este explicată de metodele diferite de obținere și implicit de tipul diferit de specii de fer prezente în structura celor două tipuri de catalizatori. La finalul reacție cantitatea de fer solubilizată din argilele stâlpuite este sub 0.8 mg/L, după 120 de minute de reactie cea mai mare valoare a fost de 0,384 mg/L pentru solidul WTA-350 și 0,748 mg/L pentru solidul TA-550. Se observă că valorile găsite pentru seria WTA de catalizatori sunt cu aproape 50 % mai mici comparativ cu valorile măsurate în cazul solidelor TA.





Figura 4.33 Evoluția concentrației ferului dizolvat din seria de catalizatori îmbătrâniți termic TA în timpul procesului de mineralizare a fenolului (1 g/L catalizator, $C_{fenol} = 0,1$ mmol/L; $C_{H2O2} = 50$ mmol/L, pH = 3; T = 30 °C, radiație UV-C).

Figura 4.34 Evoluția concentrației ferului dizolvat din seria de catalizatori preparați fără îmbătrânire termică WTA în timpul procesului de mineralizare a fenolului ($C_{fenol} = 0,1 \text{ mmol/L}$; $C_{H2O2} = 50 \text{ mmol/L}$, pH = 3; T = 30 °C, radiație UV-C).

Așa cum se observă în figura 4.33 în cazul solidelor din seria TA cea mai mică valoare de fer solubilizat a fost de 0,428 mg/L pentru argila TA-250 iar cea mai mare a fost de 0,748 mg/L pentru argila TA-550. În cazul acestui tip de argile stâlpuite se observă creșterea cantității de fer solubilizat în sistemul de reacție cu creșterea temperaturii de de calcinare.

Acest fapt poate fi explicat prin efectul negativ al unei temperature ridicate de calcinare asupra structurii și stabilității structurii catalizatorilor.

Din figura 4.34 se observă că în cazul solidelor preparate fără îmbătrânire termică cea mai mică cantitate de fer solubilizat din catalizatorul solid a fost de 0,34 mg/L pentru proba WTA-450 iar cea mai mare cantitate a fost de 0,384 mg/L pentru proba WTA-350. După 120 de minute de reacție cantitatea de fer solubilizat din solid are valori asemănătoare pentru toți cei patru catalizatori din seria WTA.

Un alt fapt verificat tot în cadrul acestor experimente a fost dacă degradarea fenolului este efectiv cauzată de speciile de fer din argilă și nu de ferul solubilizat din catalizatorul solid în sistemul de reacție. Pentru a testa reactivitatea omogenă s-au realizat două seturi de experimente foto-Fenton omogene folosind pe rând radiație UV-A (λ =360 nm) și UV-C (λ =264 nm). În sistemele omogene s-a dizolvat în soluție o sare solubilă de fer Fe(NO₃)₃·9H₂O, celelalte condiții fiind menținute la fel ca în reacția eterogenă (C_{H2O2} = 50 mmol/L, pH=3, lampă 40 W UV-A, lampă 15 W UV-C, T = 30 °C). Cantitatea de fer (2 mg/L) dizolvată în soluție în sistemele foto-Fenton omogene este mult mai scăzută de cât conținutul de fer din catalizatorul folosit în experimentele foto-Fenton eterogene dar este comparabilă cu cantitatea de fer solubilizată din catalizatorul TA-350 și măsurată în soluție două ore de recție.

Din figurile 4.35 – 4.37 se observă că degradarea fenolului are loc cu o viteză mult mai mare în prezența catalizatorului comparativ cu rezultatele obținute în cazul sistemului foto-Fenton omogen, în cazul folosirii ambelor lungimi de undă.





Figura 4.35 Efectul cantității de fer solubilizat asupra concentrației fenolului (1 g/L TA-350, $C_{H2O2} = 50$ mmol/L, pH=3, lampă 40 W UVA, T = 30 °C).

Figura 4.37 Efectul cantității de fer solubilizat asupra conversiei fenolului (1 g/L TA-350, $C_{H2O2} = 50$ mmol/L, pH=3, lampă 40 W UVA, T = 30 °C).

Totuși diferența între valorile măsurate pentru gradul de conversie măsurat în sistemul foto-Fenton omogen și în sistemul foto-Fenton eterogen este mai marcant în cazul folosirii

radiației UV-A, degradarea datorată ferului solubilizat fiind mai importantă în condiții UV-A. Dar chiar și în aceste condiții se poate concluziona că degradarea fenolului se datorează majoritar ferului din structura catalizatorului și nu celui solubilizat în sistemul de reacție.

Tot în cadrul acestor experimente a fost studiată stabilitatea catalizatorului în sistemul de reacție în condițiile modificării concentrației inițiale de fenol, stabilitate evaluată la fel ca mai sus prin măsurarea cantității de fer solubilizată din solid în soluție, date prezentatea în figura 4.38 (tabel 4.31). Dacă pentru concentrații de 0,5 respectiv 1 mmol/L fenol ferul solubilizat are valori asemănătoare și sub 2 mg_{Fe}/L, în cazul unei concentrații de 1,5 mmol/L fenol cantitatea de fer solubilizată crește până la 3,29 mg_{Fe}/L. Acestă situație poate fi explicată prin creșterea accentuată a concentraței de fenol în același volum de soluție (10 mL) fapt care duce la scăderea destul de puternică a pH-ului în mediul de reacție încă de la începutul acesteia, având în vedere caracterul slab acid al fenolului.





Figura 4.38 Efectul concentrației inițiale de fenol asupra stabilității catalizatorului (1 g/L TA-350, $C_{H2O2} = 50 \text{ mmol/L}, \text{pH}=3, \text{lampă 40 W UVA}, \text{T} = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Figura 4.39 Efectul raportului $R = C_{H2O2}^{0}/C_{fenol}^{0}$ asupra stabilității catalizatorului (1 g/L TA-350, $C_{fenol}=1 \text{ mmol/L}, \text{ pH=3}, \text{ lampă 40 W UV-A}, T = 30 ^{\circ}C)$



Figura 4.40 Influența pH-ului inițial asupra stabilității catalizatorului (1 g/L TA-350, $C_{fenol}^0 = 1 \text{ mmol/L}$; $C_{H2O2} = 50 \text{ mmol/L}$, lampă 40 W UV-A, T = 30 °C).

După cum se poate observa în figura 4.39 modificarea concentrație inițiale de H_2O_2 nu afectează stabilitatea cataliazotrului în timp, pentru toate cele trei concentrații (20, 50 și 100 mmol/L) obținându-se rezultate asemănătoare ce variază între 1,936 și 2, 197 mg_{Fe}/L.

În figura 4.40 și tabelul 4.32 sunt prezentate datele privind stabilitatea catalizatorului în condițiile modificării pH-ului inițial în sistemul de reacție. Așa cum era de așteptat și în acest caz cantitatea de fer solubilizată crește cu scăderea pH-ului în mediul de reacție ajungând până la 3,78 mg_{Fe}/L la un pH de 2,5. Catalizatorul TA-350 prezintă o bună stabilitate în mediu acid până la un pH de 3, dar chiar și pentru valori mai scăzute (pH=2,5) cantitatea de fer solubilizată după 25 de minute este încă suficient de scăzută.

3.4 Concluzii

• S-a studiat influența mai multor factori de reacție asupra conversiei fenolului printrun proces foto-Fenton eterogen: metoda de preparare a catalizatorilor și a temperaturii de calcinare, lungimea de undă a radiției folosită la iradierea sistemului de reacție, cantitatea inițială de catalizator, concentrația inițială de fenol, doza inițială de H₂O₂, pH-ul inițial.

• S-au testat o serie de opt catalizatori preparați anterior în procesul de mineralizare și degradare a unei soluții de fenol 0,1 mmol/L prin proces foto-Fenton eterogen în prezența a 5 mmol/L H_2O_2 , radiație UV-C, pH de 3 și 30 °C.

• S-au trasat curbele expeimentale X_{fenol} funcție de timp și s-a constatat degradarea aproape completă a fenolului după 90 de secunde de iradiere pentru ambele serii de catalizator ($X_{fenol} = 99,5$ % pentru TA-350 comparartiv cu doar $X_{fenol} = 90$ % pentru sistemul pentru sistemul fără catalizator).

• S-au trasat curbele experimetale X_{TOC} funcție de timp și în prezența ambelor serii da catlizatori s-a obținut un grad de mineralizare a fenolului superior celui obținut în absența catalizatorului care a fost doar de 73,73 %. Deși s-au obținut rezultate asemănătoare, seria de catalizatori TA prezintă o activitate catalitică puțin mai ridicată ($X_{TOC} = 86,3$ % pentru proba TA-350) comparativ cu seria WTA de catalizatori ($X_{TOC} = 85,3$ % pentru proba WTA-450).

• S-a demonstrat influența metodei de obținere a catalizatorilor asupra performanței catalitice prin reactivitatea ușor mărită a seriei TA de catalizatori comparativ cu seria WTA în degradarea și mineralizarea fenolului.

• Un alt factor studiat a fost influența cantității inițiale de catalizator asupra conversiei fenolului. Concentrația optimă de catalizator este de 1 g/L, creșterea acesteia peste această valoare duce la creșterea turbidității soluției, împrăștierea radiației incidente și implicit la scăderea gradului de conversie a fenolului.

• S-a studiat influența lungimii de undă a radiției folosită la iradierea asupra conversiei fenolului folosind radiație UV-A, UV-C sau fără radiație și influența cantități de fer solubilizată din catalizatorul solid în degradarea totală a fenolului prin realizarea de procese foto-Fenton omogen și foto-Fenton eterogen. Degradarea fenolului este mai eficientă în prezența radiaței UV-C comparative cu folosirea radiației UV-A și în ambele condiții de iradiere ordinea de degradare este aceeași: sistem fără catalizator < sistem foto-Fenton omogen datorată ferului solubilizat din catalizator nu are o contribuție importantă la degradarea totală a fenolului, totuși are o contribuție mai importantă în cazul folosirii radiației UV-A.

• S-a studiat influența concentraței inițiale de fenol asupra conversiei fenolului și stabilității catalizatorului în mediul de reacție. S-a realizat degradarea completă a fenolului chiar la concentrații ridicate 1,5 mmol/L fenol după 25 minute de iradiere dar creșterea concentrației fenolului duce la o scădere ușoară a stabilității catalizatorului datorită acidității poluantului care duce la creșterea pH-ului în mediu de reacție.

• Concentrația inițială de peroxid influențează atât conversia fenolului dar nu afectează stabilitatea catalizatorului chiar dacă aceasta atinge valori ridicate 100 mmol/L H_2O_2 . Concentrație optimă de fenol este de 50 mmol/L H_2O_2 pentru conversia completă a fenolului în 25 de minute de iradiere.

• pH-ul inițial influențează atât conversia fenolului cât și stabilitatea catalizatorului în mediul de reacție. În conformitate cu datele existente în literatură un pH inițial de 3 este optim pentru procesul foto-Fenton. O scădere a pH-ului de lucru duce la creșterea cantității de fer solubilizată din catalizator dar și în aceste condiții catalizatorul prezintă o bună stabilitate cantitatea de fer solubilizată fiind sub 3,8 mg/L comparativ cu 1, 93 la un pH egal cu 3 după 25 minute de reacție.

• S-a realizat conversia aproape completă (99,5 %) a 0,1 mmol/L fenol după 90 secunde de iradiere și mineralizarea aproape completă (87,5 %) a 0,1 mmol/L fenol după 120 minute de reacție în următoarele condiții: o lampă de joasă presiune cu mercur ca sursă de radiație UV-C ($\lambda = 254$ nm), pH de 3, o doză de 1 g/L catalizator (TA-350), o concentrație de peroxid de 5 mmol/L la 30 °C.

• S-a evaluat stabilitatea în mediu de reacție a tuturor celor opt catalizatori prin măsurarea cantității de fer solubilzată din solid în mediu de reacție. Seria de catalizatori WTA prezintă o stabilitate mai bună în mediul de reacție comparativ cu seria TA dar și cazul ambelor seturi de solide după 120 de minute de reacție cantitatea de fer solubilizată nu a fost mai mare de 0,8 mg_{Fer}/L.

• S-a evaluat stabilitatea în mediu de reacție a catalizatorului TA-350 prin măsurarea cantității de fer solubilzată din solid în mediu de reacție, în condițiile modificării diferitor factori de reacție: concentrația inițială de fenol, doza inițială de H_2O_2 și pH-ul inițial. Catalizatorul TA-350 a demonstrate o bună stabilitate în mediul de reacție chiar și în cazul folosirii unui pH delucru de 2,5.

Capitolul 5. MODELAREA MATEMATICĂ A PROCESULUI FOTO-FENTON ETEROGEN. CONCEPEREA ȘI PROIECTAREA

Modelul matematic cinetic (MMC) permite conceperea si dimensionarea reactorului industrial pe baza datelor cinetice de laborator. Pentru stabilirea MMC trebuie cunoscute ecuația cinetică si tipul de reactor.

5.1. Modelarea cinetică

Modelarea cinetica are drept scop stabilirea ecuatiei cinetice. In acest scop trebuie cunoscut mecanismul chimic precum si mecanismul macrocinetic al procesului.

5.1.1. Mecanismul macrocinetic

Procesul foto- Fenton eterogen este un proces foto- catalitic eterogen în sistemul solidlichid. Granula poroasă de catalizator de fer este inconjurată de faza lichidă în care se găsește substratul (fenolul). Etapele principale ale procesului sunt :

- I. Transportul reactantului (fenolul) prin faza lichidă până la suprafața exterioară a granulei de catalizator;
- II. Transportul reactantului prin porii catalizatorului (Difuzia internă);
- III. Adsorbția reactantului pe suprafața internă, urmată de reacția şi desorbția produşilor de reacție. Această etapă se numeşte generic "Transformare". Transformarea include si fenomenele fotochimice de absobție a radiațiilor, activarea si dezactivarea foto- chimică. Reacția în stratul adsorbit include, de fapt, un număr mare de reacții chimice si fotochimice. Acestea constituie mecanismul chimic al procesului.

5.1.2. Mecanismul chimic

Mecanismul chimic include un număr mare de reacții atât pentru generarea radicalilor hidroxil cât și de degradare a substratului sub acțiunea acest acestor radicali.

Nr	Reacția	Constanta de viteză k (M ⁻¹ s ⁻¹)		
		Literatură	Folosită în experimente	
1	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + 2HO^{\bullet}$	63 - 76	76	
2	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\bullet}$	0,01 - 0,02	0,02	
3	$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{-}$	$(3,0-4,3)$ $\cdot 10^8$	$3,2.10^{8}$	
4	$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	$(0,1-3,1)$ $\cdot 10^5$	$3,1.10^{5}$	
5	$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{-}$	$1,2.10^{6}$	$1,2.10^{6}$	
6	$Fe^{3+} + O_2^{\bullet-} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	$(0,5-1,5)$ $\cdot 10^8$	$0,5.10^{8}$	
7	$Fe^{3+} + O_2^{\bullet-} \rightarrow Fe^{2+} + H_2O_2$	1,0.107	$1,0.10^{7}$	
8	$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$	$(1,2-4,5)$ $\cdot 10^7$	$4,5.10^{7}$	
9	$2OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$	(4,2-5,3) ·10 ⁹	5,3·10 ⁹	
10	$OH^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2$	6,6 [.] 10 ¹¹	6,6 [.] 10 ¹¹	
11	$2HO_2^{\bullet} \to H_2O_2 + O_2$	8,3·10 ⁵	8,3·10 ⁵	
12	$O_2^{\bullet-} + HO_2^{\bullet} \to HO_2^- + O_2$	9,7·10 ⁷	$9,7.10^{7}$	
13	$O_2^{\bullet-} + HO^{\bullet} \to HO^- + O_2$	1,0.10 ¹⁰	$1,0.10^{10}$	
14	$HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2^{\bullet-} + 2H^+$	$(1,58-7,9)$ $\cdot 10^5$ s ⁻¹	$1,58.10^5 \text{ s}^{-1}$	
15	$O_2^{\bullet-} + 2H^+ \to HO_2^{\bullet}$	1,0.10 ¹⁰	$1,0.10^{10}$	
16	$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-} + H_2O$	$2,7.10^{7}$	$2,7.10^{7}$	
17	$Fe^0 + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} - \sup rafata$		3,83·10 ⁻²	
18	$Fe^{2+} - \sup rafata + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet}$		6,0·10 ⁻²	
19	$Fe^0 + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet}$	0,44 – 0,23 (depinde de pH)	1,0.10-2	
20	$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 2HO^{\bullet}$		4,13·10 ⁻⁵ s ⁻¹	
21	$OH^{\bullet} + HO_2^- \rightarrow HO_2^{\bullet} + OH^-$	7,5.10-9	7,5.10-9	
22	$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO^{\bullet} + O_2$	3,0	3,0	
23	$O_2^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow HO^- + HO^{\bullet} + O_2$	0,13	0,13	
24	$Fe^{3+} + H_2O + h\upsilon \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO^{\bullet}$		3,3310-6	
25	$Ph + OH^{\bullet} \rightarrow DHCD^{\bullet}$	7,3·10 ⁹	7,3·10 ⁹	
26	$DHCD^{\bullet} + H^+ \rightarrow Ph^{\bullet} + H_2O$	5.10^{8}	5.10^{8}	
27	$DHCD^{\bullet} + O_2 \rightarrow CC + HO_2^{\bullet}$	1,5.109	$1,5.10^{9}$	
28	$DHCD^{\bullet} + O_2 \rightarrow HQ + HO_2^{\bullet}$	5·10 ⁸	5.10^{8}	
29	$DHCD^{\bullet} + O_2 \rightarrow BQ + HO_2^{\bullet}$	5·10 ⁸	5.10^{8}	
30	$DHCD^{\bullet} + BQ \rightarrow Ph^{\bullet} + CC + HQ$	3,7·10 ⁹	3,7·10 ⁹	
31	$2DHCD^{\bullet} \rightarrow Ph + CC + HC$	5.108	5.108	
32	$2DHCD^{\bullet} \rightarrow produsi$	5.108	5.108	
33	$DHCD^{\bullet} + Ph^{\bullet} \rightarrow produsi$	5·10 ⁸	5·10 ⁸	

Tabelul 5.1 Reacțiile și constantele de viteză folosite pentru modelarea cinetică în procesul foto-Fenton omogen (Kusic și colab., 2006)

34	$DHCD^{\bullet} + Ph^{\bullet} \rightarrow Ph + CC + HQ$	5.10^{8}	5·10 ⁸
35	$Ph^{\bullet} + Ph^{\bullet} \rightarrow produsi$	1,0.109	1,0 [.] 10 ⁹
36	$BQ + O_2^{\bullet-} \to HPH^{\bullet} + O_2$	1,0.109	1,0 [.] 10 ⁹
37	$CC + OH^{\bullet} \rightarrow produsi$	$1,1.10^{10}$	$1,1.10^{10}$
38	$HQ + OH^{\bullet} \rightarrow produsi$	5.10^{9}	5·10 ⁹
39	$BQ + OH^{\bullet} \rightarrow produsi$	1,2.109	1,2.109
40	$Fe^{2+} + Ph^{\bullet} \rightarrow Ph + Fe^{3+}$	1,0.10 ⁵	1,0·10 ⁵
41	$Fe^{3+} + Ph \rightarrow HPH^{\bullet} + Fe^{2+}$	$4,4.10^{2}$	$4,4.10^{2}$
42	$HPH^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Ph$	$1,1.10^{3}$	1,1·10 ³
43	$HPH^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + BQ$	$4,4.10^{4}$	$4,4.10^4$
44	$Fe^{2+} + BQ \rightarrow HPH^{\bullet} + Fe^{3+}$	1,2.10-3	1,2.10-3
45	$Ph + h\upsilon \leftrightarrow Ph^* \to CC$		$\Phi = 2,5 \mathrm{mmol}\mathrm{Es}^{-1}$
46	$Ph + h\upsilon \leftrightarrow Ph^* \rightarrow produsi$	$\Phi = 11 - 18 \text{ mmol}$ Es ⁻¹	$\Phi = 17 \text{ mmol Es}^{-1}$
47	$(1-\alpha)OC + OH^{\bullet} \to IP$		2,33·10 ⁸
48	$Fe^{3+} + \alpha OC \rightarrow Fe^{3+} - complecsi$	1,0	1,0
49	$Fe^{3+} - complecsi + h\upsilon \rightarrow Fe^{3+} + \alpha OC$		$1,0.10^{-3} \text{ s}^{-1}$
50	$OC + h\upsilon \leftrightarrow OC^* \to IP$		$\Phi = 17 \text{ mmol Es}^{-1}$

Ph – fenol; DHCD[•] – radical dihidroxiciclohexandienil; Ph[•] – radical fenil; HPH[•] – radical hidroxifenilic; CC – catehină; HQ – hidrochinonă; BQ – benzochinonă; OC – conținut organic; IP – produși anorganici; α – fracțiunea din conținutul organic care participă la eliminarea Fe.

Reacțiile propuse pentru procesul foto- Fenton omogen în cazul degradării fenolului sunt prezentate sintetic in tabelul 5.1. Acest model cinetic, propus de Kusik și colab. (2006) cuprinde 50 de reacții chimice și fotochimice

Deși are un număr atât de mare de reacții, nu este complet deoarece nu include toate reacțiile de degradare, până la produșii finali de mineralizare. Mecanismul propus de autori ia în considerare numai formarea intermediarilor ciclici (hidrochinonă, benzochinonă, catehină.), fără să intervină ruperea nucleului aromatic și formarea ulterioară a acizilor carboxilici.

Pentru degradarea fenolului prin procedeul foto- Fenton eterogen, singurul model din literatură este cel propus de Ortiz de la Plata s.a. (2010). Acesta include 21 de reacții și este redat sintetic (reacția, ecuația cinetică, constata de viteză) în tabelul 5.2. De remarcat că nici acesta nu consideră reacțiile care duc la desfacerea ciclului aromatic si mineralizarea completă. De aceea, acest model nu poate descrie procesul de degradare si mineralizare a fenolului din apă.

Nr.	Reacție	Ecuație cinetică	Constantă	Unități
			de viteză	de măsură
1	$H_2O_2 \xrightarrow{\rightarrow FeOOH} \frac{1}{2}O_2 + H_2O$	$k_1 C_{H_2 O_2} C_{\triangleright FeOOH}$	6,75·10 ⁻⁵	$g^{-1}L s^{-1}$
2	$k_2 C_{\triangleright FeOOH}$	$k_2 C_{\triangleright FeOOH}$	5,28·10 ^{-11a}	$ \underset{^{1}s^{-1}}{\text{mol } g^{-}} $
3	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\bullet}$	$k_{3}C_{Fe^{3+}}C_{H_{2}O_{2}}$	$2,00.10^{-2}$	$M^{-1}s^{-1}$
4	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^{\bullet}$	$k_4 C_{Fe^{2+}} C_{H_2O_2}$	5,30.10	$M^{-1}s^{-1}$
5	$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$	$k_5 C_{H_2O_2} C_{HO}$	$2,7.10^{7}$	$M^{-1}s^{-1}$
6	$H_2O_2 + HO_2^{\bullet} \rightarrow HO^{\bullet} + H_2O + O_2$	$k_6 C_{H_2 O_2} C_{HO_2^{\bullet}}$	3,00	$M^{-1}s^{-1}$
7	$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	$k_7 C_{Fe^{3+}} C_{HO_2^{\bullet}}$	1,00 [.] 10 ⁴	$M^{-1}s^{-1}$
8	$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$k_8 C_{Fe^{2+}} C_{HO_2^{\bullet}}$	$1,20.10^{6}$	$M^{-1}s^{-1}$
9	$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{-} + HO$	$k_9 C_{Fe^{2+}} C_{HO^{\bullet}}$	$3,20.10^{8}$	$M^{-1}s^{-1}$
10	$HO^{\bullet} + Ph \rightarrow DHCD^{\bullet}$	$k_{10}C_{Ph}C_{OH}$.	1,31·10 ⁹	$M^{-1}s^{-1}$
11	$Fe^{3+} + DHCD^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + HQ + H^+$	$k_{11}C_{Fe^{3+}}C_{DHCD}.$	$6,98 \cdot 10^3$	$M^{-1}s^{-1}$
12	$2 \{ \triangleright FeOOH \} + HQ \leftrightarrow 2Fe^{2+} + BQ + 2H_2O$	$k_{12}C_{HQ}C^2 \triangleright FeOOH$	5,28·10 ^{-6a,b}	$g^{-2}L^2s^{-1}$
13	$Fe^{3+} + HQ \rightarrow Fe^{2+} + SQ^{\bullet} + H^+$	$k_{13}C_{Fe^{3+}}C_{HQ}$	$4,40.10^2$	$M^{-1}s^{-1}$
14	$Fe^{3+} + SQ^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + BQ + H^+$	$k_{14}C_{Fe^{3+}}C_{SQ^{\bullet}}$	$2,20.10^4$	$M^{-1}s^{-1}$
15	$DHCD^{\bullet} + O_2 \rightarrow HQ + HO_2^{\bullet}$	$k_{15}C_{DHCD}$. C_{O_2}	6,00 [.] 10 ^{9c}	$M^{-1}s^{-1}$
16	$DHCD^{\bullet} + O_2 \rightarrow Alti \ produsi$	$k_{16}C_{DHCD} \cdot C_{O_2}$	$4,00.10^{9c}$	$M^{-1}s^{-1}$
17	$HO^{\bullet} + BQ \rightarrow \Pr{odusi}$	$k_{17}C_{BQ}C_{HO}$	$2,40.10^9$	$M^{-1}s^{-1}$
18	$HO^{\bullet} + DHCD^{\bullet} \rightarrow \Pr odusi$	$k_{18}C_{DHCD}$	2,00 [.] 10 ¹⁰	$M^{-1}s^{-1}$
19	$HO^{\bullet} + HQ \rightarrow \Pr{odusi}$	$k_{19}C_{HQ}C_{HO}$	1,40 [.] 10 ¹⁰	$M^{-1}s^{-1}$
20	$Fe^{III} (OH)^{2+} \xrightarrow{hv} Fe^{2+} + HO^{\bullet}$	$\Phi_{\scriptscriptstyle Fe(OH)^{2+}}e^a_{\scriptscriptstyle Fe(OH)^{2+}}$	0,159 ^b	$\operatorname{Mol}_{1} \operatorname{Es}^{-}$
21	$BQ \xrightarrow{hv} SQ^{\bullet} + HO^{\bullet}$	$\Phi_{_{BQ}}e^a_{_{BQ}}$	0,997 ^b	$\operatorname{Mol}_{1} \operatorname{Es}^{-}$

Tabelul 5.2 Reactiile si constantele de viteza folosite la modelarea procesului foto-Fenton eterogen (G.B.O. de la Plata și colab., 2010)

Ph – fenol; DHCD[•] – radical dihidroxiciclohexandienil; HQ – hidrochinonă; BQ – benzochinonă; SQ[•] – radical semichinolinic; \triangleright - reprezintă o legătură realizată pe suprafața oxihidroxidică a catalizatorului solid; a - C_{H^+} este considerat constant și inclus în constantă de viteză; b – calculată cu estimări de parametri făcute pentru un set întreg de experimente; c – concentrația oxigenului a fost de 0,25 mM



Figura 5.1. Mecanismul de mineralizare a fenolului (Roig și colab., 2003; Lukes și colab., 2005)

Deși mecanismele cinetice propuse mai sus nu iau in considerare degradarea primilor produși de mineralizare ai fenolului în acizi carboxilici, în literatură au apărut modele care descriu în detaliu mecanismul degradării complete dar fără a avea informații exacte despre constantele de viteză ale fiecărei ecuații din model. Un astfel de mecanism este redat în figura 5.1 (Roig și colab., 2003; Lukes și colab., 2005). Conform mecanismului din figura 5.1 oxidarea fenolului începe cu transferul unui electron formându-se radicali fenoxi care se pot transforma în o-benzochinonă și p-benzochinonă. În următoarea etapă benzochinonele pot fi degradate prin ruperea inelului aromatic la diferiți acizi carboxilici. Unele studii din literatură au sugerat că prin desfacerea inelului aromatic se formează acidul muconic (Li și colab., 2005) care se degradează apoi la acid maleic. Acest intermediar este oxidat treptat mai întâi la

acid succinic care apoi este degradat la acid malonic, acid acetic și acid oxalic. În final acidul oxalic și acidul acetic sunt convertiți la dioxid de carbon și apă.

5.1.3. Modelul cinetic propus

Pentru modelarea cinetică s-a propus un model care include principalele etape ale degradării: dispariția fenolului și formarea intermediarilor, transformarea intermediarilor în produși finali minerali (mineralizarea în dioxid de carbon si apă). Schema acestui model este redată in figura 5.2.



Figura 5.2. Modelul cinetic GLKM pentru mineralizarea fenolului

Modelele de acest tip sunt numite in literatură GLKM (General Lumped Kinetic *Model*) și au fost aplicate pentru procesele care intervin la cracarea petrolului, unde intervin zeci de compenente si reacții. În schema din figura 5.2. A este fenolul, B sunt produșii intermediari, iar C sunt produșii finali ai mineralizării (dioxid de carbon si apă). Se scriu ecuațiile diferențiale de bilanț de masă ale componentelor. Bilanțul de masă pentru A și B este descris de ecuațiile diferențiale:

$$-\frac{dC_{A}}{d\tau} = (k_{1} + k_{3})C_{A}$$
(5.1)

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B \tag{5.2}$$

Cu condițiile inițiale: $\tau = 0, C_B =$

$$\tau = 0, C_B = 0, C_A = C_A^0$$

Soluțiile celor două ecuații sunt:

$$C_A = C_A^0 e^{-(k_1 + k_3)\tau}$$
(5.3)

$$C_{B} = \frac{k_{1}C_{A}^{0}}{k_{2} - k_{1}} \left[e^{-k_{1}\tau} - e^{-k_{2}\tau} \right]$$
(5.4)

În ipoteza că $k_3 \ll k_1$, (k_2) prin logaritmarea (liniarizarea) ecuației (5.3) se obține ecuația care permite determinarea constantei k_1 .

$$\ln \frac{C_A}{C_A^0} = -k_1 \tau$$

Carbonul oraganic total rămas în soluție la timpul τ este suma:

$$C_A + C_B = C_{A+B} = C_{TOC} \tag{5.6}$$

Descrisă de ecuția:

$$\frac{C_A + C_B}{C_A^0} = \frac{TOC}{TOC^0} = \frac{k_1}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-k_2\tau} + \frac{k_3 - k_2}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-(k_1 + k_3)\tau}$$
(5.7)

 k_3 poate deveni mult mai mică decât k_1 sau k_2 deoarece o conversie directă a fenolului în dioxid de carbon și apă nu este de așteptat. În acest caz modelul GLKM devine un model de reacții consecutive:

$$\frac{C_A + C_B}{C_A^0} = \frac{TOC}{TOC^0} = \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 \tau} - \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 \tau}$$
(5.8)

Cu forma logaritmică:

$$\ln \frac{TOC}{TOC^0} = \ln \frac{k_1}{k_2} + (k_1 - k_2)\tau$$
(5.9)

5.1.4. Determinarea experimentală a constantelor cinetice

Așa cum s-a văzut în subcapitolul anterior conversia fenolului în produși minerali finali (CO_2 și H_2O) nu este o simplă reacție între fenol și radicalii hidroxil așa cum sugerează ecuația stoiochiometrică globală (4.10) ci decurge după un mecanism mult mai complex.

$$C_6H_6O + 28HO^{-} \rightarrow 6CO_2 + 8H_2O$$
 (5.10)

Ecuațiile cinetice stabilite stabilite în subcapitolul anterior devin model cinetic abia după ce sunt verificate experimental. Pornind de la ipoteza $k_3 \ll k_1$, (k_2), logaritmând (liniarizând) ecuațiile 4.5, respectiv 4.9 se determină constantele de viteză k_1 și k_2 .

5.1.4.1. Determinarea constantei de viteză k_1

Pentru determinarea constantei k_1 , s-au folosit ecuația 5.5 și datele cinetice experimentale C_{fenol} funcție de timp pentru cei 8 catalizatori preparați, obținându-se curbele lnC_0/C funcție de timp (metoda integrală). Rezultatele sunt prezentate în figura 5.3 pentru

catalizatorii din seria TA și în mod analog, pentru catalizatorii WTA, în figura 5.4. Valorile constantei de viteză rezultate din cele doua figuri sunt prezentate sintetic in tabelul 5.3.

S-au obținut rezultate similare pentru toate solidele testate. Se observă ca degradarea fenolului are loc foarte rapid în cazul ambelor serii de catalizatori. În cazul seriei de catalizatori preparată prin "îmbătrânire termică" cea mai mare valoare a constantei k_1 de viteză a fost găsită pentru proba TA-350 ($k_1 = 5,28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), în timp ce pentru seria de catalizatori preparată "fără îmbătrânire termică" proba WTA-450 a prezentat cea mai mare valoare a constantei k_1 de viteză ($k_1 = 4,12 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

Catalizator	$k_1 (s^{-1})$	$k_2 (min^{-1})$	\mathbf{R}_{1}	\mathbf{R}_2
Fără catalizator	0,02597	0,00521	0,9994	0,98864
TA-250	0,03435	0,00849	0,98538	0,9914
TA-350	0,05282	0,00886	0,99752	0,99625
TA-450	0,0311	0,00835	0,96037	0,98422
TA-550	0,03442	-	0,9665	-
WTA-250	0,0314	0,00738	0,97993	0,98739
WTA-350	0,02978	0,00703	0,99437	0,96896
WTA-450	0,03965	0,00886	0,99122	0,947
WTA-550	0,04321	-	0,97573	-

Tabelul 5.4 Constantele de viteză din ecuațiile 5.5 și 5.9. (origin)





Figura 5.3. Determinarea constantei de viteză k_1 prin metoda integrală pentru catalizatorii TA.

Figura 5.4. Determinarea constantei de viteză k_1 prin metoda integrală pentru catalizatorii WTA.

5.1.4.2. Determinarea constantei de viteză k₂

Pentru determinarea lui k_2 din ecuațiile cinetice propuse se folosește ecuația 5.9 în care se înlocuiesc valorile experimentale ale TOC funcție de timp (curbele cinetice de mineralizare). Rezultatele sunt reprezentate în diagramele din figurile 5.5 și 5.6. Valorile constantelor k_2 pentru cei șase catalizatori pentru care s-a reușit măsurarea valorilor

experimentale ale TOC funcție de timp cât și pentru sistemul fără catalizator sunt cuprinse în tabelul 5.4.

Catalizator	$k_1 (min^{-1})$	$k_2 (min^{-1})$	Factor de
			regresie
Fără catalizator	0,0096	0,0047	0,9794
TA-250	0,0149	0,0063	0,9986
TA-350	0,0157	0,0062	0,9977
TA-450	0,0154	0,0057	0,9948
WTA-250	0,0153	0,0068	0,9985
WTA-350	0,0141	0,0055	0,9891
WTA-450	0,0197	0,0080	0,9946

Tabelul 5.4 Constantele de viteză din ecuațiile 5.5 și 5.9.





Figura 5.5 Determinarea constantei de viteză k_2 prin Figura 5.6 Determinarea constantei de viteză k_2 prin metoda integrală pentru catalizatorii TA

metoda integrală pentru catalizatorii WTA

Din tabelul 5.4 se observă că k_1 este de două și chiar trei ori mai mare decât k_2 ceea ce înseamnă că reacția "fenol → intermediari" este de aproximativ trei ori mai rapidă decât reacția "intermediari \rightarrow CO₂ și H₂O". S-au obținut rezultate similare pentru toate solidele testate. Degaradarea intermediarilor este deci mai lentă decât transformarea fenolului, fapt care trebuie luat în considerare pentru a nu genera intermediari poluanți. În consecință nu este suficient să se monitorizeze conversia fenolului, carbonul organic totatl TOC trebuie de asemeni analizat cu grijă pentru a fi siguri că nu apar intermediari periculoși datorită unui timp insuficient de reacție. Datele din tabelul 5.4 arată de asemeni că degradarea fenolului este semnificativ mai eficientă în prezența catalizatorilor decât în absența acestora și că solidul TA-350 este catalizatorul cu cea mai bună activitate catalitică.

La fel ca și în cazul subcapitolului anterior cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul folosirii seriei de catalizatori preparată prin "îmbătrânire termică" când cea mai mare valoare a constantei de viteză k₂ a fost găsită pentru proba TA-350 ($k_2 = 5,28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), în timp ce pentru seria de catalizatori preparată "fără îmbătrânire termică" proba WTA-450 a prezentat cea mai mare valoare a constantei de viteză k_2 ($k_2 = 4,12 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$).

5.2. Extrapolarea

Extrapolarea (scale- up) înseamnă "ridicarea la scară", adică trecerea de la reactorul mic (câțiva mL) de laborator la reactorul mare industrial, de câțiva m³, pentru tratarea unui volum mare de apă. Prima etapă în procesul de extrapolare constă în alegerea tipului de reactor din cele 3 tipuri de reactoare ideale:

- reactorul discontinuu cu amestecare idelă (RDAI);
- reactorul continuu cu deplasare idelă (RCDI);
- reactorul continuu cu amestecare ideală (RCAI).

În general este preferat un reactor continuu, mai ales la debite mari de apă uzată. Deci trebuie ales între un reactor RCDI și unul RCAI.

De menționat că reactoarele de mai sus sunt adecvate proceselor omogene. Procesul foto-Fenton eterogen introduce două complicații suplimentare :

- prezența catalizatorului solid, care face procesul eterogen, de tip solid-lichid ;
- prezența radiațiilor luminoase, care sunt supuse unor fenomene nedorite datorită particulelor solide : refrația, dispersia, absorbția.

5.2.1. Reactorul continuu cu deplasare ideală (RCDI)

RCDI poate fi conceput in două variante: cu catalizatorul în strat fix sau cu catalizatorul imobilizat pe pereții reactorului. Cea de a doua varianta este mai convenabilă din punct de vedere optic deoarece sunt eliminate fenomenele nedorite de refracție si dispersie. Lampa este plasată axial, pe direcția de curgere a apei prin reactor. Figura 5.7 prezintă schematic cele două variante de reactor RCDI aplicabile la acest proces.

Volumul RCDI se determină cu ecuația de definiție a timpului spațial τ_s :

$$\tau_s = V_r / Q \tag{5.10}$$

Unde: τ_s - timpul spatial, s

 V_r - volumul reactorului, m³

Q- debitul de apă, m^3/s

$$V_{R} = \frac{\pi}{4} \left(D^{2} - d^{2} \right) L$$
 (5.11)

Unde : d – diametrul lămpii ;

D – diametrul reactorului.

Timpul spațial este cel măsurat în laborator și rezultă din ecuațiile 5.5 sau 5.9 în care se înlocuiește constanta de viteză determinată experimental (tabelul 5.4). Debitul Q este cunoscut din datele de proiectare. Astfel se determină V_r din ecuația 5.10.

La procesele fotochimice, V_r este limitat de doi factori : pasul optic (b în ecuația Lambert- Beer) și lungimea lămpii. Raza reactorului (Fig.5.7.b) nu poate depăși pasul optic, de câțiva cm. Lungimea lămpii și deci lungimea reactorului RCDI este limitată din considerente mecanice (maximum 1,5 m). De aceea, volumul reactorului ($V_r = V_{cilindru}$) este limitat. Pentru a depăși acest obstacol se face apel la conceptul de "reactor multiplu". În figura 5.8 se prezintă schema unui fotoreactor RCDI format din 9 reactoare individuale conectate câte 3 în serie și 3 în paralel. Volumul și debitul de apă tratată cresc astfel de 9 ori.



Figura 5.8 Foto- reactor multiplu

5.2.2. Reactor continuu cu amestecare idelă (RCAI)

Reactorul este continuu (apa curge prin reactor) și cu amestecare ideală. Masa de reacție este o suspensie ideală lichid- solid. Concentrația solidelor este mică (maxim 1g/L). Ca urmare, dispersia luminii este limită. Lampa poate fi plasată axial în interiorul suspensiei (figura 5.9). Problema dificilă rămâne separarea, regenerarea și recircularea catalizatorului. În figura 5.9 aceste operații sunt incluse într-un singur bloc.

Volumul reactorului RCAI se determină cu ecuația 5.9. Și în acest caz se pot folosi reactoare multiple.

5.2.3. Alegerea tipului de reactor

Alegerea între RCDI și RCAI trebuie să ia în considerație toți factorii cinetici, hidrodinamici si economici.

Din punct de vedere cinetic, la procesele omogene s-a dovedit faptul că este mai eficace utilizarea unui reactor RCDI. Acesta necesită un volum mai mic pentru același debit și

același grad de transformare. La procesele eterogene însă au un rol important si cele doua fenomene de transport menționate la mecanismul macrocinetic : transportul extern și transportul intern.

Transportul extern este puternic accelerat prin agitare. De aceea, devine mai eficient reactorul cu agitare tip RCAI. Transportul intern este accelerat prin micșorarea mărimii particulelor de solid. La RCDI cu strat fix particulele nu pot fi prea mici deoarece crește rezistența opusă la curgerea printre granule. De aceea se preferă fie reactorul tip RCDI cu catalizator fixat pe pereți, fie cel RCAI cu agitare. Varianta RCAI cu agitare este cea mai bună din punct de vedere al tratării dar trebuie rezolvată problema recuperării si recirculării solidului.

5.3. Concluzii

• S-au propus un mecanism macrocinetic și trei modele de mecanism de reacție care să descrie cât mai bine reacțiile de degradare și mineralizare a fenolului prin proces foto-Fenton eterogen.

• S-a propus un model cinetic GLKM pentru a descrie degradarea și mineralizarea fenolului. Modelul a fost verificat folosind datele experimentale.

• Prin prelucrarea curbelor cinetice C_{fenol} funcție de timp și TOC funcție de timp prin logaritmarea (liniarizare) a două ecuații cinetice s-au determinat constantele cinetice k_1 și k_2 .

• S-a demonstrat că degradarea fenolului are loc de două trei ori mai repede decât mineralizarea fenolului și a produșilor intermediari atât în cazul sistemelor cu catalizator cât și în cazul sistemului fără catalizator.

• S-a demonstrat că procesul foto-Fenton eterogen efectuat în pezența oricăruia din cei opt catalizatori sintetizați este mai eficient decât procesul desfășurat fără catalizator.

• Prin prelucrarea datelor experimentale s-au obținut rezultate similare pentru cei opt catalizatori preparați. Cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul utilizării seriei de catalizatori TA comparativ cu cei din seria WTA. Solidul TA-350 este catalizatorul cu cea mai bună activitate catalitică.

• S-au extrapolat datele experimentale selecținându-se două tipuri de reactoare : reactor continuu cu deplasare ideală (RCDI) și reactor continuu cu amestecare idelă (RCAI).

• S-au propus două variante de reactor continuu cu deplasare ideală (RCDI) : cu catalizatorul în strat fix sau cu catalizatorul imobilizat pe pereții reactorului.

• În cazul ambelor tipuri de reactoare pentru a mări efeciența procesului foto-Fenton eterogen s-a propus un fotoreactor format din 9 reactoare individuale conectate câte 3 în serie și 3 în paralel.

• Varianta reactor continuu cu amestecare idelă (RCAI) cu agitare este cea mai bună din punct de vedere al tratării dar trebuie rezolvată problema recuperării si recirculării solidului.

Capitolul 6. CONCLUZII GENERALE

(1). Studiul literaturii recente, prezentat în partea I a acestei lucrări, a dus la concluzia că procedeele de oxidare avansată (Advanced Oxidation Processes, AOPs) sunt cele mai eficiente pentru distrugerea poluanților bio- și foto- refractari din apă. Ele pot fi numite "procedeele secolului XXI de tratare a apei". Puterea lor vine de la radicalii hidroxil (HO⁻), generați *in situ*, care reacționează foarte rapid cu moleculele poluanților. Constanta de viteză a reacției poluanților cu radicalul hidroxil este de ordinul 10⁸- 10¹⁰ L/mol s. Dintre procedeele AOP (în prezent sunt circa 20) procedeul foto-Fenton s-a dovedit a fi cel mai eficace, permițând uneori o mineralizare totală în mai puțin de 60 minute. Acest procedeu are la bază un proces foto-catalitic. Radicalul hidroxil este generat în reacția Fenton (1):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 = Fe(OH)^{2+} + HO^{-}$$
 (1)

Iar radiațiile UV regenerează ionul Fe(II) și produce un radical suplimentar prin reacția fotochimică (2):

$$Fe(OH)^{2+} + hv = Fe^{2+} + HO^{-}$$
 (2)

În continuare, radicalii hidroxil atacă poluantul din apă printr-o secvență de reacții în lanț. Procesul foto-Fenton omogen, în fază lichidă, are viteza maximă la pH=3, la care concentrația ionului complex Fe(OH)²⁺, care absoarbe radiațiile UV, este maximă. Într-un proces industrial un pH=3 este menținut (constant) cu costuri mari. Cresterea pH-ului duce la precipitarea Fe(III). Eliminarea acestui șlam sau evitarea formării sale implică alte costuri. O cale de evitare a acestui șlam este imobilizarea ferului într-un material solid poros. Procesul devine catalitic eterogen.

Literatura dovedește un număr mare de încercări pentru prepararea unui catalizator foto-Fenton eterogen activ și stabil. Cea mai reușită încercare a fost a lui Noorjaham și colab. (2000) care au imobilizat ionii de Fe(III) pe un zeolit HY prin impregnare și calcinare. În această lucrare ne-am decis să încercam metoda testată de Feng și colab. (2005): intercalarea și stâlpuirea argilei lamelare Lap-RD cu fer sub forma de oxid feric. Tema este o provocare deoarece alți autori susțin că stâlpuirea numai cu fer nu este posibilă, la anumite temperaturi de calcinare fiind posibilă micșorarea distanței bazale între lamele. Această controversă continua să pasioneze cercetatorii în domeniu.

"Argile modificate" din titlul lucrării sunt deci materiale nanocompozite obținute prin stâlpuire în două trepte: intercalare prin schimb ionic, urmată de consolidarea "stâlpilor" interlamelari prin tratament termic.

(2). Formularea inițială "Argile modificate utilizate la tratarea apelor reziduale" nu presupunea constrângeri privind procedeul de modificare și nici poluanții din apa reziduală, dar a trebuit adaptată la primul obiectiv. Pentru o testarea riguroasă a activității catalitice a noului material a trebuit folosită o apă reziduală sintetică, cu un singur poluant, în concentrație cunoscută. Studiul literaturii, efectuat în capitolul 2, a dus la concluzia că poluantul cel mai important din apele reziduale, atât cantitativ cât și al toxicității, este fenolul. De aceea, în toate testele cinetice s-a folosit soluție apoasă de fenol. Prin urmare, titlul mai exact al lucrării poate fi formulat "Argile modificate prin stâlpuire utilizate la distrugerea fenolului din apă". Capitolul 2 justifică alegerea fenolului ca substrat în studiile cinetice de testare a noului catalizator foto- Fenton.

(3). S-au sintetizat o serie nouă de catalizatori prin intercalarea și stâlpuirea unei argile laponitice cu săruri de fer. S-au sintetizat opt probe de catalizator: patru obținute prin metoda "fără îmbătrânire termică" (WTA) calcinate la 250, 350, 450 și 550 ⁰C și alți patru catalizatori obținuți prin "îmbătrânire termică" calcinați la aceleași temperaturi.

(4). Toate probele au fost caracterizate prin: analiza elementală (ICP-OES), difracția cu raze (XRD), analiză termică (TGA și DTA), reducerea programată a temperaturii (TPR),aria specifica BET prin adsorbtia/desorbtia azotului și microscopia electronică de baleiaj (SEM).

4.1. Datele obținute prin analiza elementală a solidelor intercalate confirmă prezența unui procent mai mare de fer 54,49 % în cazul argilei intercalate TA comparativ cu doar 33,34 pentru argila intercalată prin metoda WTA.

4.2. Analiza SEM a compoziției atomice a suprafeței celor două serii de catalizatori calcinați confirmă prezența unui procent mai mare de fer în cazul catalizatorilor TA comparativ cu catalizatorii calcinați din seria WTA.

4.3. Analiza XRD a solidelor intercalate a demonstrat prezența cristalelor de goethit în cazul argilei intercalate TA (apar pentru o valoare a unghiului 20 de difracție de $21,2^{0}$, $33,3^{0}$, $36,6^{0}$, $41,1^{0}$ și $53,2^{0}$ (fișierul 29-0713 – baza de date JCPDS 1977)) în timp ce argila intercalată WTA nu a prezentat picuri specifice speciilor cristaline de fer. Etapa de calcinare duce la transformarea goethitului în hematit pt seria de catalizatori TA (valori ale unghiului 2θ de difracție: $24,1^0$, $33,1^0$, $35,6^0$, $40,9^0$, $49,5^0$, $54,1^0$, $62,5^0$ și $64,0^0$ (fișierul 33-0664 – baza de date JCPDS 1977)) iar prezența acestuia este dovedită de picurile de difracție din diagramele XRD pentru toți cei patru catalizatori TA. În cazul catalizatorilor calcinați din seria WTA diagramele XRD sunt asemănătoare dar din nou nu se înregistrează prezența speciilor de fer cristaline, cristaliții existenți având dimensiuni sub limita de detecție a tehnicii XRD.

4.4. Trasarea izotermelor de adsorbție cu azot arată o scădere a mărimii suprafeței specifice BET pentru solidele intercalate, așa cum era de așteptat, datorită fixării policationilor de fer. Probele calcinate de catalizatori obținute prin cele două metode au mărimi asemănătoare ale suprafeței specifice și mai mai mari ($S_{BET,TA-350} = 310 \text{ m}^2/\text{g}$ și $S_{BET,WTA-350} = 315 \text{ m}^2/\text{g}$) decât ale argilei laponitice până la o valoare moderată a temperaturii de calcinare (350 °C), după care scad din nou datorită efectului distructiv al unei temperaturi ridicate de calcinare asupra straturilor de argilă (TA-450, TA-550, WTA-450 și WTA-550).

În cazul catalizatorilor calcinați din seria TA se observă un volum mai mare al porilor $(V_{p,TA-350} = 0,321 \text{ cm}^3/\text{g})$ comparativ cu cele corespunzătoare pentru catalizatorii din seria WTA $(V_{p,WTA-450} = 0,223 \text{ cm}^3/\text{g})$ datorită faptului că ultimii păstrează o așezare mai ordonată a straturilor argilei.

4.5. Analiza termică a celor două tipuri de catalizatori confirmă prezența goethitului în solidul intercalat TA și a policationilor de fer în cazul solidului intercalat WTA (scăderea a masei de 27,6 % pentru solidul WTA datorită deshidratării policationilor de fer comparativ cu doar 22,4 % pentru solidul TA, conform curbelor TG). Aceiași ipoteză este susținută de curbele DTA: prezența unui efect puternic endoterm centrat la 140 ⁰C datorat deshidratării policationilor de fer pentru solidul WTA.

Temperatura mai mare de de reducere cu hidrogen a probei WTA-550 (efect mai îngust centrat la 480 0 C) demonstrează gradul mai mare de dispersie al speciilor de fer din structura catalizatorului comparativ cu temperatura mai mică de reducere a cristalelor de hematit din structura probei TA-550 (efect mai larg centrat la 460 0 C).

4.6. Imaginile SEM pentru cele două seturi de catalizatori prezintă morfologia diferită a suprafeței acestora: mai spongioasă pentru solidul intercalat TA, mai regulată și mai compactă pentru solidul intercalat WTA. Calcinarea nu modifică foarte mult morfologia suprafeței celor două seturi de catalizatori.

(5). S-a studiat cinetica procesului foto-Fenton eterogen de degradare a fenolului din apă în scopul testării activității catalitice a argilei modificate prin stâlpuire, Fe-Lap-Rd. Datele primare au fost curbe cinetice X- timp la diverse valori ale celor 6 factori cinetici:

- metoda de preparare a catalizatorilor și a temperaturii de calcinare,

- lungimea de undă a radiției folosită la iradierea sistemului de reacție,
- cantitatea inițială de catalizator,
- concentrația inițială de fenol in apa,
- doza inițială de H₂O₂,
- pH-ul inițial al solutiei de fenol.

5.1. S-au testat o serie de opt catalizatori preparați anterior în procesul de mineralizare și degradare a unei soluții de fenol 0,1 mmol/L prin proces foto-Fenton eterogen în prezența a 5 mmol/L H₂O₂, radiație UV-C, pH de 3 și 30 °C.

• S-au trasat curbele expeimentale X_{fenol} funcție de timp și s-a constatat degradarea aproape completă a fenolului după 90 de secunde de iradiere pentru ambele serii de catalizator ($X_{fenol} = 99,5$ % pentru TA-350 comparartiv cu doar $X_{fenol} = 90$ % pentru sistemul pentru sistemul fără catalizator).

• S-au trasat curbele experimetale X_{TOC} funcție de timp și în prezența ambelor serii da catlizatori s-a obținut un grad de mineralizare a fenolului superior celui obținut în absența catalizatorului care a fost doar de 73,73 %. Deși s-au obținut rezultate asemănătoare, seria de catalizatori TA prezintă o activitate catalitică puțin mai ridicată ($X_{TOC} = 86,3$ % pentru proba TA-350) comparativ cu seria WTA de catalizatori ($X_{TOC} = 85,3$ % pentru proba WTA-450).

• S-a demonstrat influența metodei de obținere a catalizatorilor asupra performanței catalitice prin reactivitatea ușor mărită a seriei TA de catalizatori comparativ cu seria WTA în degradarea și mineralizarea fenolului.

5.2. Un alt factor studiat a fost influența cantității inițiale de catalizator asupra conversiei fenolului. S-a gasit concentrația optimă de catalizator: 1 g/L. Creșterea peste această valoare duce la creșterea turbidității soluției, împrăștierea radiației incidente și implicit la scăderea gradului de conversie al fenolului.

5.3. S-a studiat influența lungimii de undă a radiției folosită la iradierea asupra conversiei fenolului folosind radiație UV-A, UV-C sau fără radiație și influența cantități de fer solubilizată din catalizatorul solid în degradarea totală a fenolului prin realizarea de procese foto-Fenton omogen și foto-Fenton eterogen. Degradarea fenolului este mai eficientă în prezența radiaței UV-C comparative cu folosirea radiației UV-A și în ambele condiții de iradiere ordinea de degradare este aceeași: sistem fără catalizator < sistem foto-Fenton

omogen < sistem foto-Fenton eterogen. Degradarea prin proces foto-Fenton omogen datorată ferului solubilizat din catalizator nu are o contribuție importantă la degradarea totală a fenolului, totuși are o contribuție mai importantă în cazul folosirii radiației UV-A.

5.4. S-a studiat influența concentraței inițiale de fenol asupra conversiei fenolului și stabilității catalizatorului în mediul de reacție. S-a realizat degradarea completă a fenolului chiar la concentrații ridicate 1,5 mmol/L fenol după 25 minute de iradiere dar creșterea concentrației fenolului duce la o scădere ușoară a stabilității catalizatorului datorită acidității poluantului care duce la creșterea pH-ului în mediu de reacție.

5.5. Concentrația inițială de peroxid influențează atât conversia fenolului dar nu afectează stabilitatea catalizatorului chiar dacă aceasta atinge valori ridicate 100 mmol/L H_2O_2 . Concentrație optimă de fenol este de 50 mmol/L H_2O_2 pentru conversia completă a fenolului în 25 de minute de iradiere.

5.6. pH-ul inițial influențează atât conversia fenolului cât și stabilitatea catalizatorului în mediul de reacție. În conformitate cu datele existente în literatură un pH inițial de 3 este optim pentru procesul foto-Fenton. O scădere a pH-ului de lucru duce la creșterea cantității de fer solubilizată din catalizator dar și în aceste condiții catalizatorul prezintă o bună stabilitate cantitatea de fer solubilizată fiind sub 3,8 mg/L comparativ cu 1, 93 la un pH egal cu 3 după 25 minute de reacție.

• S-a realizat conversia aproape completă (99,5 %) a 0,1 mmol/L fenol după 90 secunde de iradiere și mineralizarea aproape completă (87,5 %) a 0,1 mmol/L fenol după 120 minute de reacție în următoarele condiții: o lampă de joasă presiune cu mercur ca sursă de radiație UV-C ($\lambda = 254$ nm), pH de 3, o doză de 1 g/L catalizator (TA-350), o concentrație de peroxid de 5 mmol/L la 30 °C.

(6). S-a evaluat stabilitatea în mediu de reacție a tuturor celor opt catalizatori prin măsurarea cantității de fer solubilzată din solid în mediu de reacție. Seria de catalizatori WTA prezintă o stabilitate mai bună în mediul de reacție comparativ cu seria TA dar și cazul ambelor seturi de solide după 120 de minute de reacție cantitatea de fer solubilizată nu a fost mai mare de 0,8 mg_{Fer}/L .

• S-a evaluat stabilitatea în mediu de reacție a catalizatorului TA-350 prin măsurarea cantității de fer solubilzată din solid în mediu de reacție, în condițiile modificării diferitor factori de reacție: concentrația inițială de fenol, doza inițială de H_2O_2 și pH-ul inițial. Catalizatorul TA-350 a demonstrate o bună stabilitate în mediul de reacție chiar și în cazul folosirii unui pH delucru de 2,5.

(7). S-au propus un mecanism macrocinetic și trei modele de mecanism de reacție care să descrie cât mai bine reacțiile de degradare a fenolului in procesul foto-Fenton eterogen.

S-a propus un **model cinetic GLKM** pentru degradarea și mineralizarea fenolului. Modelul a fost verificat folosind datele experimentale.

Prin prelucrarea curbelor cinetice C_{fenol} funcție de timp și TOC funcție de timp prin logaritmarea (liniarizare) a două ecuații cinetice s-au determinat constantele cinetice k_1 și k_2 .

S-a demonstrat că degradarea fenolului are loc de două trei ori mai repede decât mineralizarea fenolului și a produșilor intermediari atât în cazul sistemelor cu catalizator cât și în cazul sistemului fără catalizator.

S-a demonstrat că procesul foto-Fenton eterogen efectuat în pezența oricăruia din cei opt catalizatori sintetizați este mai eficient decât procesul desfășurat fără catalizator.

Prin prelucrarea datelor experimentale s-au obținut rezultate similare pentru cei opt catalizatori preparați. Cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul utilizării seriei de catalizatori TA comparativ cu cei din seria WTA. Solidul TA-350 este catalizatorul cu cea mai bună activitate catalitică.

8. S-au **extrapolat** datele experimentale selecținându-se două tipuri de reactoare: reactor continuu cu deplasare ideală (RCDI) și reactor continuu cu amestecare idelă (RCAI).

S-au propus două variante de reactor continuu cu deplasare ideală (RCDI): cu catalizatorul în strat fix sau cu catalizatorul imobilizat pe pereții reactorului.

În cazul ambelor tipuri de reactoare pentru a mări efeciența procesului foto-Fenton eterogen s-a propus un fotoreactor format din 9 reactoare individuale conectate câte 3 în serie și 3 în paralel.

Varianta reactor continuu cu amestecare idelă (RCAI) cu agitare este cea mai bună din punct de vedere al tratării dar trebuie rezolvată problema recuperării si recirculării solidului.

56

Bibliografie selectivă

- Agarry S., Audu T.O.K., Solomon B.O., , Substrate inhibition kinetics of phenol degradation by *Pseudomonas fluorescence, Int. J. Environ.Sci.Tech.*, **6**, 2009, 443- 450.
- Ahmed S., Rasul M.G., Martens W.N., Brown R., Hashib M.A., Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments, *Desalination*, **261**, 2010, 3- 18.
- Aouad A., Mandalia T., Bergaya F., A novel method of Al-pillared montmorillonites for potentia industrial up-scaling, *Applied Clay Science*, **28**, 2005, 175-182.
- Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L., Technologies for removal of phenol from fluid streams: Ashort review of recent developments, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 2008, 265-288.
- Carriazo J.G., Centeno M.A., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R., Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions, *Applied Catalysis A: General*, **317**, 2007, 120-128.
- Feng J., Hu X., Yue P.L., Zhu H.Y., Lu G.Q., A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II, *Chemical Engineering Science*, **58**, 2003, 679 – 685.
- Fierro V., Torné -Fernandez V., Montané D., Celzard A., Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, **111**, 2008, 276–284.
- Gogate P.R., Pandit A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I:oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8, 2004, 501–551.
- Guo J., Al-Dahhan M., Activity and stability of iron-containing pillared clay catalysts for wet air oxidation of phenol, *Applied Catalysis A: General*, **299**, 2006, 175-184.
- Iurascu B., Siminiceanu I., Vione D., Vicente M.A., Gil A., Phenol degradation in a heterogeneous photo- Fenton process, *Water Research*, **43**, 2009, 1313-1322.
- Iurascu B., Siminiceanu I., Vione D., Vicente M.A.,2009, Fe- Laponite as heterogeneous photo- Fenton catalyst for phenol degradation in water, *Europa at IX – Catalyst for a Sustainable World*, August 30th- September 4th, 2009, Salamanca, Spain.
- Karthikeyan S., Gopalakrishnan A.N., Degradation of phenol and m- cresol in aqueous solutions using indigenously developed microwave- ultraviolet reactor, *Journal of Scientific & Industrial Research*, **70**, 2011, 71-76.

- Khokhawala I.M., Gogate P.R., Degradation of phenol using a combination of US and UV at pilot scale operation, *Ultrasonics Sonochemistry*, **17**, 2010, 833-838.
- Kušić H., Koprivanac N., Lončaric Božić A., Selanec I., Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 136, 3, 2006, 632-644.
- Lukes P., Locke B.R., Degradation of substituted phenols in a hybrid gas-liquid electrical discharge reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 2005, 2921-2930.
- Mingliang L., Bowden D., Brimblecombe P., Catalytic property of Fe-Al pillared clay for Fenton oxidation of phenol by H₂O₂. *Applied Catalysis B:Environmental*, **85**, 2009, 201-206.
- Mingliang L., Bowden D., Brimblecombe P., Catalytic property of Fe-Al pillared clay for Fenton oxidation of phenol by H₂O₂. *Applied Catalysis B:Environmental*, **85**, 2009, 201-206.
- Olaya A., Blanco G., Bernal S., Moreno S., Molina R., Synthesis of pillared clays with Al-Fe and Al-Fe-Ce starting from concentrated suspension of clay using microwaves or ultrasound, and their catalytic activity in the fenol oxidation reaction. *Applied Catalysis B:Environmental*, **93**, 2009, 56-65.
- Ortiz de la Plata_G. B., Alfano_O. M., Cassano_A. E., Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions, *Applied Catalysis B: Environmental*, **95**, 1-2, 2010, 1-13.
- Roig B., Gonzalez C., Thomas O., Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A*, **59**, 2003, 303-307.
- Sanabria N.R., Centeno M.A., Molina R., Moreno S., Pillared clays with Al-Fe and Al- Ce Fe in concentrated medium:synthesis and catalytic activity. *Applied Catalysis*, **356**, 2009, 243-249.
- Sun O.S.N., Feng J., Hu X., Yue P.L., Pillared laponite clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous catalysts for photo-Fenton degradation of acid black 1, *Chemical Engeneerig Science*, **59**, 2004, 5269-5275.
- Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.T, Chesalov Yu.A., Tsybulya S.V, Panchenko V.N., Dashinamzhilova E.Ts., Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fepolymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties, *Applied Catalysis B: Environmental*, **88**, 2009, 127-134.

Lucrări proprii

Are 3 articole în reviste cu factor ISI care la 27.07.2011 erau citate de 16 ori, în revistele:

- 1. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 10, 2010, 277-288.
- 2. Applied Catalysis B- Environ., 98, 2010, 10-26.
- 3. Applied Clay Science, 47, 2010, 182-192; 50, 2010, 401-408.
- 4. Chemical Engineering Journal, 158, 2010, 148-153.
- 5. Environ. Engineering and Management Journal, 8, 2009, 651-56; 8, 2009, 633-38.
- 6. Separation and Purification Technology, 71, 2010, 315-323.
- 7. Water Environment Research, 82, 2010, 1720-47; 83, 2011, 418-26.
- 8. Ind and Eng. Chem. Res., 50, 2011, 7219-7227.
- 9. Journal of Hazardous Materials, 190, 2011, 780-785.

I. În reviste cotate ISI

1. Iurașcu B., Siminiceanu I., Vione D., Vicente M.A., Gil A., Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite, *Water Res.*, , **43**, 2009, 1313-1322. **Citată de 13 ori în 27.07.2011.**

2. Iurașcu Beatrice, Siminiceanu I., Vicente M., The influence of thermal aging on the activity of a heterogeneous photo- Fenton catalyst, *Rev. Chim.*, **59** (10), 2008, 1149-1151.

3. Iurașcu B., Siminiceanu I., Vicente M., Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process, *Environmental Engineering and Management Journal*, **6** (6), 2007, 479-482. **Citată de 3 ori până în 27.07.2011.**

Total: 16 citări și indicele h= 2.

II. În reviste ale unor universități

1. Iurașcu B.L., Siminiceanu I., Vione D., Preparation and characterization of a new photocatalyst from synthetic laponite clays, *Bul. Inst. Polit. Iasi, Chim. Ing. Chim.*, **52**(**56**), 3-4, 2006, 73- 81.

2. Iurașcu Beatrice, Siminiceanu I., Vicente M., Study of the phenol degradation in water on a new photo- catalyst, *Annals of the Suceava University*, V(2), 2006, 11-15.

3. Siminiceanu I., Iurașcu B.L., Vicente , Kinetics of phenol degradation, Analele Științifice ale Univ. "Al.I.Cuza" din Iași, Seria Chimie, Tomul XV, Nr. 1, 2007.

4. Iurașcu B.L., Siminiceanu I., Vicente M., The activity of a heterogeneous photo-Fenton catalyst at different thermal aging regimes, *Bul. Inst. Polit. Iasi, Chim. Ing. Chim.*, **53**(57), 1-2, 2007, 53-54.

III. În volume ale unor simpozioane/conferințe

1. Iurașcu B., Siminiceanu I., Vicente M., *Influence of Thermal Treatment on the Activity of a Heterogeneous Photo- Fenton Catalyst*, Proceedings of the 1st Applied Sciences Symp.(ASS-2007), April13-15, **2007**, Alma Mater, Bacau, ISSN 1843-1003, p. 150-156.

2. Iurașcu B., Siminiceanu I., Vione D., Kinetics of Phenol Degradation in Water by a Heterogeneous Photo-Fenton Process, Conferința "Materiale și procese inovative" – Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția V(ZFICPM-V), Iași, 19- 21 nov. **2008,** Volum de Lucrări, pag. 201 (ISBN 978-973-621-255-0) pag.267.

3. Iurașcu B. Siminiceanu I., Vione D., *Fe- Laponite as a New Catalyst for Photo- Fenton Process*, Europa Cat IX. *Catalysis for a Sustainable World*, August 30th- September 4th, **2009**, Salamanca, Spain, p. (ISBN).