



Universitatea
Transilvania
din Brașov

TEZĂ DE ABILITARE

EVALUAREA, MODELAREA ȘI OPTIMIZAREA PROCESELOR FOTOCATALITICE HETEROGENE PENTRU DECONTAMINAREA APELOR REZIDUALE

CONF. DR. ANDRONIC LUMINIȚA CAMELIA

Domeniul: Ingineria Mediului

Cluj-Napoca

2018

CUPRINS

Rezumat	3
Summary	5
Lucrări științifice ISI publicate după susținerea publică a tezei de doctorat	7
PARTEA I. Principalele realizări profesionale, academice și științifice	9
1. Principalele realizări profesionale și academice	9
2. Principalele realizări științifice.....	14
3. Decontaminarea fotocatalitică heterogenă a apelor reziduale - evaluarea activității fotocatalitice a sistemelor fotocatalitice.....	21
3.1. Contextul științific privind decontaminarea fotocatalitică a apelor reziduale.....	21
3.2. Procese de decontaminare a apelor reziduale prin fotocataliză asistată de dioxidul de titan	27
3.2.1 Activitatea fotocatalitică a pulberilor de dioxid de titan obținute prin tehnica sol-gel .	30
3.2.2 Activitatea fotocatalitică a straturilor de dioxid de titan obținute prin tehnica doctor blade	34
3.3. Procese de decontaminare a apelor reziduale prin fotocataliză asistată de sulfura de cupru	39
3.4. Procese de decontaminare a apelor reziduale prin fotocataliză asistată de fotocatalizatori tandem de TiO_2-Cu_xS	44
3.5. Modelarea matematică a poziției benzilor energetice ale sistemelor fotocatalitice ..	49
3.6. Procese de decontaminare a apelor reziduale prin fotocataliză asistată de fotocatalizatori hibridi de dioxid de titan și cărbune activ	54
4. Analiza spectrofotometrică simultană a sistemelor binare și ternare de poluanți prin metode derivative.....	61
4.1 Analiza simultană a sistemelor binare de poluanți prin metoda derivatei de ordinul întâi..	61
4.1.1 Modelul matematic de evaluare spectrofotometrică a amestecurilor binare prin derivata de ordinul I	62
4.1.2 Metoda experimentală de evaluare spectrofotometrică a amestecurilor binare de coloranți comerciali	63

4.2 Analiza simultană spectrofotometrică a sistemelor ternare de poluanți	74
4.2.1 Modelul matematic de evaluare spectrofotometrică a amestecurilor ternare prin metode derivative	74
4.2.2 Metoda experimentală de evaluare spectrofotometrică a amestecurilor ternare	77
5. Optimizarea proceselor de fotodegradare a apelor uzate industriale provenite din industria textilă.....	81
6. Transferul tehnologic de la nivel de laborator la nivel pilot a proceselor de fotodegradare a poluanților din apele reziduale.....	85
6.1 Fotodegradarea heterogenă a fenolului în condiții de iradiere solară simulată	90
6.1.1 Sistemele fotocatalitice utilizate în procesele de fotodegradare a poluanților din apele reziduale	90
6.1.2 Eficiența proceselor de degradare heterogenă a fenolului	94
6.1.3 Studii cinetice ale proceselor de fotodegradare heterogenă a fenolului.....	96
6.2 Fotodegradarea fenolului, imidaclopridului și acidului dicloracetic în condiții de simulare solară	97
6.3 Fotodegradarea fenolului, imidaclopridului și acidului dicloracetic în condiții de iradiere solară în fotoreactorul pilot.....	98
6.4 Mecanismul de fotodegradare a acidului dicloracetic în condiții de iradiere solară....	101
PARTEA II. Planul de evoluție și dezvoltare a carierei profesionale, științifice și academice.....	104
Referințe bibliografice	111

Rezumat

Poluarea mediului cauzată de creșterea numărului de poluanți evacuați în apă este una dintre problemele majore cu care se confruntă comunitatea internațională, necesitând crearea unui cadru nou/actualizat pentru reglementare și control. Compușii, incluzând substanțe organice naturale și micro-contaminanți organici sintetici, de exemplu fenoli, agenți tensioactivi, produse farmaceutice, bifenili policlorurați, îngrășăminte și pesticide, sunt eliberați în mod constant în mediul înconjurător de către industrie, gospodării și agricultură.

Tratarea convențională a apelor reziduale îndepărtează majoritatea poluanților prin etape de epurare eficiente din punct de vedere al costurilor, cum ar fi sedimentarea, filtrarea, adsorbția și procesele biologice, toate acestea sunt considerate relativ eficiente pentru tratarea apelor reziduale. Cu toate acestea, compușii biologici toxici și compușii organici nebiodegradabili persistă în ape.

În 2020, utilizarea apei în Europa în domeniul industrial crește costurile apei până la 25% din costul total de producție și doar 50% din apa uzată va fi epurată. Nevoia de inovare a tehnologiilor de epurare va cunoaște o creștere semnificativă în viitorul apropiat. În Uniunea Europeană (UE), prioritatea în domeniului mediului pentru perioada 2014-2019 o reprezintă **reciclarea și epurarea apei uzate pentru a fi re-utilizată.**

În acest context, **tehnologiile fotocatalitice de epurare a apelor uzate** care utilizează radiația solară ca “energie verde” cu impact redus asupra mediului înconjurător trebuie luate în considerare din perspectiva protecției mediului.

Teza de abilitare cu titlul „*Evaluarea, modelarea și optimizarea proceselor fotocatalitice heterogene pentru decontaminarea apelor reziduale*” propune cercetări despre noi tehnologii fotocatalitice pentru protecția mediului în vederea îmbunătățirii calității apei prin reducerea impactului poluanților asupra mediului, utilizând materiale fotocatalitice hibride versatile.

Fotocataliza heterogenă reprezintă o abordare destul de recentă pentru decontaminarea apei, fiind un proces ecologic bazat pe materiale semiconductoare. Dezvoltarea inovatoare a unei game largi de aplicații de mediu, cum ar fi decontaminarea fotocatalitică a apei uzate, necesită materiale semiconductoare performante pentru aplicații în domeniul radiației vizibile. Combinarea dioxidului de titan cu un alt semiconductor oferă o modalitate de combinare a proprietăților diferite ale componentelor individuale într-un singur sistem, obținând materiale

hibride care asigură o performanță fotocatalitică excelentă. Pentru a sprijini aceste tehnologii ecologice, materialele sunt obținute prin metode transferabile și cu costuri reduse: metoda sol-gel, metoda precipitării fotochimice, metoda doctor blade și metoda imersiei, tehnici reproductibile și cu un impact redus asupra mediului.

Teza de abilitare este interdisciplinară abordând teme cum ar fi fotocataliza heterogenă, controlul poluării apelor uzate, monitorizare și modelare, sinteza și caracterizarea materialelor, procese de modelare în semiconductori. Toate temele se pot încadra în domeniile ingineriei mediului și ingineriei materialelor. Teza de abilitare este structurată în patru părți principale: **1. Principalele realizări profesionale, academice și științifice, 2. Contribuții la decontaminarea fotocatalitică a apelor reziduale, 3. Planul de evoluție și dezvoltare a carierei profesionale, științifice și academice și 4. Bibliografie.**

După obținerea titlului de doctor în anul 2010, am continuat activitatea de cercetare la Universitatea Transilvania din Brașov, abordând subiecte multidisciplinare: **optimizarea proceselor fotocatalitice** care implică soluții noi, **dezvoltarea materialelor semiconductoare fotocatalitice** a permis **modelarea termodinamică a poziției benzii interzise** în sistemele hibride de doi semiconductori, o nouă abordare a sistemelor multi-componente de coloranți prin analiza simultană a soluțiilor mixte de doi coloranți utilizând **derivata de ordinul I a spectrelor de absorbție ale soluțiilor binare de poluanți**, dezvoltarea și realizarea unui **fotoreactor cu radiație controlată (UV și/sau Vis)**, **fotodegradarea heterogenă a apelor uzate industriale** provenite din industria textilă, **transferul tehnologic de la nivel de laborator la nivel pilot** a proceselor de fotodegradare a poluanților din apele reziduale.

Recunoașterea științifică a fost dovedită prin publicarea a peste **35 de contribuții la Conferințele Internaționale** cu prezentări orale sau poster, peste **65 de publicații în jurnale și volume de conferințe, 40 de publicații** sunt indexate în jurnale ISI (**17 autor principal**, 22 co-autor și o lucrare editorială), **2 cărți** publicate în edituri recunoscute CNCSIS și **4 capitole** în cărți publicate în edituri internaționale.

Cercetarea științifică realizată până acum a condus la coordonarea **unui proiect în calitate de director** și a **unui proiect în calitate de responsabil științific**, membru în peste **15 proiecte naționale și internaționale**. Impactul activității științifice internaționale și naționale a candidatei constă și în **430 de citări în Web of Knowledge**, iar **indexul Hirsch este 13**.

Summary

Environmental pollution caused by the increase of pollutant loads discharged into water is one of the major problems faced by the international community, requiring the formation of a new/updated framework for regulation and control. Compounds including natural organic matter and synthetic organic micro-contaminants, for example phenols, surfactants, pharmaceuticals, polychlorinated biphenyls, fertilizers and pesticides, are constantly released into the environment by industry, households, and agriculture.

Conventional wastewater treatments remove most of pollutants by cost-effective treatment steps like sedimentation, filtration, adsorption, and biological processes, all of which are deemed relatively effective for the treatment of wastewater. However, biologically toxic and non-degradable organics can often still remain.

In 2020, the industrial use of water in Europe increases the water costs up to 25% of the total production cost, and only 50% of wastewater is treated. The need for innovation will increase significantly in the near future. In the European Union (EU), 2014 marks the start of 5 years of a new environmental priority focus on **improving recycling and wastewater treatment for water reuse**.

In this context, the **photocatalytic technologies of wastewater treatment** must be considered from an environmental perspective, that use of solar light as “green energy” would reduce the environmental impact.

The habilitation thesis entitled “*Heterogeneous photocatalysis process for advanced wastewater treatment – evaluation, modelling and processes optimization*” proposes research about **new environment-friendly photocatalytic technologies** for improving the water quality by reducing the pollutant impact of environment, using photocatalytic versatile hybrid materials.

Heterogeneous photocatalysis represents a rather recent approach for water decontamination, being an eco-friendly process based on semiconductor materials. The innovative development of a wide range of environmental applications, such as photocatalytic wastewater decontamination, requires improvements in the performance of semiconductor materials, particularly band gap engineering for VIS-active applications, rather than the state-of-the art UV-activated materials.

The fabrication of the very stable TiO₂ material in combination with semiconductor offers an important path to combine the different properties of individual components into one system,

yielding hybrid materials which provide excellent performance. To support these eco-friendly technologies the materials are obtained by low-cost and up scalable techniques: sol-gel, photochemical precipitation, doctor blade and dip-coating processes, techniques with high confidence in the results reproducibility, along with highly accurate and environmental friendly techniques.

The habilitation thesis contains interdisciplinary expertise in photocatalytic application in the environment, wastewater pollution control, monitoring and modelling, materials synthesis and its characterisation, process modelling in semiconductor. All the above can fit into the fields of **environmental engineering and materials engineering**. The habilitation thesis consists of four main parts: **1. Scientific, professional and academic achievements, 2. Contribution to photocatalysis application in wastewater treatment 3. Plan of evolution and development of scientific, professional and academic career and 4. References.**

After obtaining the PhD title in 2010, I have continuously been conducting my research activity at the Transilvania University of Brasov, addressing multidisciplinary topics: **optimizing photocatalytic processes** that involves new solutions, development of photocatalyst based on semiconductors allowed thermodynamic modelling of **band gap position in hybrid systems of two semiconductors**, a new approach to multi-component systems of dyes by simultaneous analysis of mixed solutions of two dyes using first-order derivative absorption spectra of dyes solutions, developed and prototyped of a **laboratory photoreactor with controlled radiation (UV and/or Vis), heterogeneous photodegradation of industrial wastewater** from textile industry, photodegradation of wastewater - laboratory and scale-up **experiments in solar pilot plant.**

The scientific recognition has been proven through publishing more than **35 contributions to International Conferences** with posters and oral presentation, over **65 publications in peer-reviewed journals and conference proceedings, 40 publications** indexed in ISI Thomson Journals (**17 as main author**, 22 as co-author and 1 editorial paper), **2 books** in recognized publishing houses (CNCSIS) and **4 chapters** in books published in international publishing houses. The scientific research carried out so far led to the coordination of the **one project as director** and **1 project as scientific responsible, member in over 15 national and international projects.** The impact of international and national scientific activity of the candidate measured by **430 citations in Web of Knowledge and index Hirsch is 13.**

Lucrări științifice ISI publicate după susținerea publică a tezei de doctorat

1. A. Duta, **L. Andronic**, A. Enesca, The influence of low irradiance and electrolytes on the mineralization efficiency of organic pollutants using the Vis-active photocatalytic tandem CuInS₂/TiO₂/SnO₂, *Catalysis Today* 300 (2018) 18 – 27.
2. **L. Andronic**, L. Isac, S. Miralles-Cuevas, M. Visa, I. Oller, A. Duta, S. Malato, Pilot-plant evaluation of TiO₂ and TiO₂-based hybrid photocatalysts for solar treatment of polluted water, *Journal of Hazardous Materials* 320 (2016) 469-478.
3. M. Visa, **L. Andronic**, A. Enesca, Behavior of the new composites obtained from fly ash and titanium dioxide in removing of the pollutants from wastewater, *Applied Surface Science* 388 (2016) 359-369.
4. M Visa, **L Andronic**, A Duta, Fly ash TiO₂ nanocomposite material for multi-pollutants wastewater treatment, *Journal of Environmental Management* 150 (2015) 336-343.
5. **L. Andronic**, A. Enesca, C. Cazan, M. Visa, TiO₂-active carbon composites for wastewater photocatalysis, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 71 (2014) 396-405.
6. A. Enesca, L. Isac, **L. Andronic**, D. Perniu, A. Duta, Tuning SnO₂-TiO₂ tandem systems for dyes mineralization, *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 175-184.
7. **L. Andronic**, D. Perniu, A. Duta, Synergistic effect between TiO₂ sol-gel and Degussa P25 in dye photodegradation, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 66 (3) (2013) 472-480.
8. L. Isac, **L. Andronic**, A. Enesca, A. Duta, Copper sulfide films obtained by spray pyrolysis for dyes photodegradation under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 252 (2013) 53– 59.
9. **L. Andronic**, A. Duta, Photodegradation of dyes in binary systems-simultaneous analysis by first-order spectra derivative method, *Chemical Engineering Journal*, 198-199 (2012) 468–475.

10. R.A. Carcel, **L. Andronic**, A. Duta, Photocatalytic Activity and Stability of TiO₂ and WO₃ Thin Films, *Materials Characterisation*, 70 (2012) 68-73.
11. A. Enesca, **L. Andronic**, A. Duta, Optimization of optoelectrical and photocatalytic properties of SnO₂ thin films using Zn²⁺ and W⁶⁺ dopant ions, *Catalysis Letter* 142 (2012) 224-230.
12. A. Enesca, **L. Andronic**, A. Duta, The influence of surfactants on the crystalline structure, electrical and photocatalytic properties of hybrid multi-structured (SnO₂, TiO₂ and WO₃) thin films, *Applied Surface Science* 258 (2012) 4339-4346.
13. **L. Andronic**, A. Duta, The influence of precursor's composition and concentration on cadmium doped TiO₂ film, *Central European Journal of Chemistry*, 10(1) (2012) 85-90.
14. R. A. Carcel, **L. Andronic**, A. Duta, Photocatalytic degradation of methylorange using TiO₂, WO₃ and mixed thin films under controlled pH and H₂O₂, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11 (2011) 9095-9101.
15. **L. Andronic**, L. Isac, A. Duta, Photochemical synthesis of Copper sulphide/Titanium oxide photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 221 (2011) 30-37.
16. **L. Andronic**, D. Andrasi, A. Enesca, M. Visa, A. Duta, The influence of titanium dioxide phase composition on dyes photocatalysis, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 58 (2011) 201–208.
17. M. Visa, **L. Andronic**, D. Lucaci, A. Duta, Concurrent dyes adsorption and photo-degradation on fly ash based substrates, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* 17 (2011) 101-108.
18. **L. Andronic**, Photodegradation processes for advanced real wastewaters treatment, *Environmental Engineering and Management Journal* 10 (8) (2011) 1015-1019.
19. C. Vladuta, **L. Andronic**, A. Duta, Effect of TiO₂ nanoparticles on the interfaces PET-rubber composites, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10 (2010) 2518–2526.
20. A. Enesca, **L. Andronic**, A. Duta, Influence of sodium ions (Na⁺) dopant on the efficiency of the tungsten trioxide photoelectrode, *Revue Roumaine de Chimie* 55 (2010) 11-15.

PARTEA I. Principalele realizări profesionale, academice și științifice

În teza de abilitare cu titlul „**Evaluarea, modelarea și optimizarea proceselor fotocatalitice heterogene pentru decontaminarea apelor reziduale**” sunt prezentate principalele realizări profesionale, academice și științifice, dobândite după obținerea titlului științific de Doctor, în domeniul Științei și Ingineriei Materialelor, în anul 2010, în baza Ordinului Ministrului Educației și Cercetării nr. 4542 din 28.07.2010.

Principalul domeniu de cercetare științifică în care am fost preponderent implicată a fost obținerea unor materiale noi, cu aplicații în protecția mediului, în special, materiale utilizate pentru eliminarea unor compuși organici din apele reziduale prin procese de fotocataliză heterogenă.

1. Principalele realizări profesionale și academice

Activitatea mea profesională se desfășoară în cadrul Departamentului Design de Produs, Mecatronică și Mediu (DMM) din cadrul Universității Transilvania din Brașov, Facultatea de Design de Produs și Mediu. De-a lungul carierei mele universitare am participat la activități cu caracter didactic, științific, de cercetare sau de colaborare cu alte instituții și firme din domeniul Ingineriei Mediului.

a. **Activitatea didactică academică** s-a desfășurat din 2003 și până în prezent la Universitatea Transilvania din Brașov:

✚ **Asistent universitar (2003-2008)** cu următoarele responsabilități și realizări:

- Pregătirea și predarea de cursuri: “Protecția apei. Epurarea apelor uzate” în cadrul programul de studii postuniversitare la specializarea „Poluarea Protecția și Managementul Mediului”.
 - Îndrumarea lucrărilor de laborator: Chimie generală, Chimie anorganică, Biochimie, Chimia mediului, Procese de tratare și epurare a apelor, Chimia coloizilor și suprafețelor, Cetică chimică, electrochimie și coroziune.
 - Elaborarea unor fișe de laborator pentru disciplinele: Chimia mediului și Procese de tratare și epurare a apelor.
-

- Coordonarea activităților sesiunii științifice studentești în anii 2005, 2006, 2007.
- Îndrumarea unor lucrări de cercetare ale studenților, susținute la Sesiunea Cercurilor Științifice Studentești - Brașov și la conferința studentească “Studenți pentru studenți” organizată de Organizația Studenților Chimiști de la Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca.
- Membru în comitetul de organizare al următoarelor conferințe internaționale: “The International Conference on Trends in Environmental Education”-EnvEdu Brașov, Romania, edițiile 2005, 2006 și „The International Conference on Materials Science & Engineering”-BRAMAT- Brașov, Romania, edițiile 2005, 2007 și „The International Conference for Sustainable Energy”-CSE-Brașov, Romania, ediția 2005.
- ✚ **Șef lucrări universitar (2008-2013)** cu următoarele responsabilități și realizări:
 - Pregătirea și predarea de cursuri:
 - *Protectia apei. Epurarea apelor uzate* - curs în cadrul programul de studii postuniversitare la specializarea „Poluarea protecția și managementul mediului”.
 - *Chimie* - curs pentru studenții din anul I de la inginerie,
 - *Ceramici, polimeri și materiale composite* - curs pentru studenții din anul III de la Inginerie Fizică,
 - *Procese de tratare și epurare a apelor* - curs pentru studenții din anul IV de la Ingineria și Protecția Mediului în Industrie (IPMI),
 - Îndrumarea lucrărilor de laborator studenților de la programul de licență, specializarea IPMI: Chimie generală, Chimie anorganică, Chimia mediului, Procese de tratare și epurare a apelor, CINETICĂ CHIMICĂ, electrochimie și coroziune.
 - Îndrumarea lucrărilor de laborator la programul de master “Design de Produs pentru Dezvoltare Durabilă și Protecția Mediului”, disciplina Procese avansate de tratare a apelor.
 - Îndrumarea proiectelor de diplomă a studenților de la specializarea IPMI, IVD
 - Elaborarea și actualizarea fișelor disciplinelor
 - Membru în comitetul de organizare a conferinței internaționale: „The International Conference for Sustainable Energy”-CSE-Brașov, Romania, edițiile 2008 și 2011
- ✚ **Conferențiar universitar (2013-prezent)** cu următoarele responsabilități și realizări:
 - Pregătirea și predarea de cursuri și laboratoare:

- *Chimie* - curs și laborator pentru studenții din anul I de la inginerie,
 - *Epurarea apelor uzate* - curs și laborator pentru studenții din anul IV de la Ingineria și Protecția Mediului în Industrie și Ingineria Valorificării Deșeurilor,
 - *Evaluarea ciclului de viață a produselor* - curs pentru studenții din anul IV de la Ingineria Valorificării Deșeurilor,
 - *Procese avansate de tratare și epurare a apelor / Advanced (Waste)Water Treatment* - curs și laborator pentru studenții de la masterul “Design de Produs pentru Dezvoltare Durabilă și Protecția Mediului”
- Participarea la activitățile de planificare și raportare a activității didactice și de cercetare
 - Participarea în comisia de finalizare de studii de licență la IPMI
 - Membru în comisia CEAC, de evaluare a calității procesului didactic la programul de studii de licență IVD
 - Participarea la realizarea dosarului de evaluare periodică ARACIS a programului de studii de licență Ingineria și Protecția Mediului în Industrie în anul 2014-2015 și a programului de studii de licență Ingineria Valorificării Deșeurilor în anul 2013-2014.
 - Participarea ca membru în comisia de admitere la Facultatea Design de Produs și Mediu
 - Participarea la 4 grupuri de lucru pentru organizarea activității în cadrul departamentului DMM: (i) Grup pentru eficientizarea activităților de practică prin consolidarea colaborării cu companii locale și naționale și dezvoltarea unei legături bine structurate cu piața muncii. (ii) Grup pentru întărirea legăturii cu studenții și de susținere și promovare a activităților extracurriculare desfășurate cu aceștia. (iii) Grup pentru organizarea unor manifestări didactice și/sau științifice care să reflecte competențele didactice și științifice și să promoveze rezultatele științifice ale membrilor departamentului. (iv) Grup pentru modernizarea, dotarea și reabilitarea spațiilor de învățământ la nivelul standardelor internaționale și promovarea imaginii departamentului.
 - Participarea la activități de promovare a programelor de studii
 - Stabilirea unor parteneriate cu elevii din învățământul preuniversitar și companiile private
 - Membru în comitetul de organizare a conferinței internaționale: „The International Conference for Sustainable Energy”-CSE-Brașov, Romania, edițiile 2014 și 2017

Experiența didactică acumulată din 2003 până în prezent a fost **concretizată prin cărți, capitole de cărți și suporturi de cursuri publicate:**

1. Enesca A, **Andronic L.**, Duta A., Visa I., Capitolul: Sustainable Wastewater Treatment for Households in Small Communities, publicat în “Nearly Zero Energy Communities”, 2018, Book Series: Springer Proceedings in Energy, Publisher: Springer International Publishing, Print ISBN: 978-3-319-63214-8
2. Visa M., **Andronic L.**, Cazan C., Capitolul: Fly Ash Based Substrates for Advanced Wastewater Treatment, publicat în “Sustainable Energy in the Built Environment-Steps Towards nZEB”, 2014, Book Series: Springer Proceedings in Energy, Publisher: Springer International Publishing, ISBN: 978-3-319-09707-7
3. Duta A., Enesca A., Isac L., Perniu D., **Andronic L.**, Bogatu C., Capitolul: Thin Film Vis-Active Photocatalysts for Up-scaled Wastewater Treatment, publicat în “Sustainable Energy in the Built Environment-Steps Towards nZEB”, 2014, Book Series: Springer Proceedings in Energy, Publisher: Springer International Publishing, ISBN: 978-3-319-09707-7
4. Duta A., **Andronic L.**, Perniu D., Manceri L., Enesca A., Handbook of Functional Nanomaterials. Volume 1: Synthesis and Modification, Editors: Mahmood Aliofkhaezai, Capitolul 9. Crystalline Wide Bandgap Semiconductors with Optoelectronic Properties, Nova Publisher, 2013.
5. **Andronic L.**, Duță A., *Analize fizico-chimice și metode avansate de epurare a apelor uzate*, Editura Universității Transilvania din Brașov, 2013.
6. **Andronic L.**, *Epurarea apelor uzate*, Notite de curs pentru Ingineria și protecția mediului și Inginerie Valorificării Deseurilor, anul IV, platforma e-learning 2012-2013, Universitatea Transilvania Brașov.
7. **Andronic L.**, *Protecția apei. Epurarea apelor uzate*, suport de curs elaborat pentru studii postuniversitare la specializarea ”Poluarea, Protecția și Managementul Mediului” - în anul universitar 2008-2009.
8. **Andronic L.**, *Chimia mediului*, Fișe de laborator, pentru studenții de la Domeniul Ingineria Mediului, anul III, 2007.
9. Isac, L., Țică, R., **Andronic, L.**, Vlăduță, C., *Chimie- Activități experimentale*, Editura Universității Transilvania din Brașov, 2004.

Subiectele de cercetare din domeniul **Ingineriei mediu** care au fost studiate în cadrul **proiectelor de diplomă și a lucrărilor de dizertație** coordonate de autor începând cu 2010 sunt următoarele:

- ❖ Determinarea agenților de suprafață anionici prin spectrometrie de absorbție moleculară
- ❖ Determinarea consumului chimic de oxigen (CCO-Cr) al apelor uzate provenite din industria textilă
- ❖ Procese avansate de epurare a apelor uzate cu un conținut complex de compuși (coloranți, surfactanți și metale grele)
- ❖ Studiul și elaborarea unei instalații complexe de epurarea avansată a apelor reziduale a unei întreprinderi de vopsire a textilelor
- ❖ Proiectarea conceptuală și analiza de detaliu a unei instalații pilot de turnare în benzi (doctor blade)
- ❖ Procese Fenton și foto-Fenton pentru epurarea apelor uzate
- ❖ Analiza comparativă a metodelor de epurare a apelor uzate provenite din industria detergenților
- ❖ Fotocatalizatori eficienți în domeniul vizibil pentru epurarea apelor uzate
- ❖ Straturi subțiri multifuncționale de TiO_2 obținute prin depunere prin imersie (dip-coating)
- ❖ Dimensionarea unei stații de epurare-ape uzate menajere cu un volum de 3m^3
- ❖ Materiale avansate sintetizate din cochilia de melc *Helix Pomatia* utilizate pentru procese de adsorbție a coloranților din apelor uzate
- ❖ Materiale compozite pe bază de dioxid de titan și nanoparticule de Au obținute prin metoda sol-gel
- ❖ Materiale compozite de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{S}$ sub formă de straturi subțiri obținute prin metoda doctor blade pentru procese fotocatalitice heterogene
- ❖ Materiale compozite de cenușă/ $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{S}$ sub formă de straturi subțiri obținute prin metoda doctor blade pentru procese avansate de epurare a apelor
- ❖ Procese de adsorbție a coloranților pe materiale pe bază de cenușă de termocentrală, dioxid de titan și sulfuri de cupru
- ❖ Geamuri multifuncționale obținute prin depunere de oxizi metalici pe substrat de sticlă

- ❖ Proiectarea unei stații de epurare a apelor uzate industriale provenite de la compania SCHAEFFLER
- ❖ Pulberi composite de TiO_2 și cărbune activ obținute prin metoda sol-gel cu proprietăți fotocatalitice
- ❖ Instalație automatizată pentru depunerea straturilor prin metoda doctor blade
- ❖ Filme subțiri de tip VO_x depuse prin imersie controlată
- ❖ Straturi subtiri de cenușă de termocentrală pentru procese de adsorbție și fotocataliză
- ❖ Filme subțiri pentru straturi comerciale de tip LowE
- ❖ Stație de epurare independentă energetic pentru un ansamblu de locuințe multifamiliale

Lucrări de licență elaborate în cadrul programului Erasmus+ al Uniunii Europene:

- ❖ Lucrarea “*Fotocatalizadores basados en materiales híbridos de Fe(II) y TiO_2 para tratamiento de aguas*”, elaborată la Departamentul de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga-Spania, în colaborare cu Prof. Dr. Aurelio CABEZA DIAZ
- ❖ Lucrarea “*Active-belite sulphoaluminate (active-BCSA) eco-cements blended with by-products*”, elaborată la Departamentul de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga-Spania, în colaborare cu Dr. Isabel SANTACRUZ

2. Principalele realizări științifice

În perioada 2003-2010, am abordat o temă relativ nouă, o metodă avansată (fotocataliza heterogenă) pentru îndepărtarea poluanților organici (în special, coloranți) din apele uzate provenite din industria de finisaj textil. Scopul principal al programului de doctorat cu tema „*Materiale ceramice nanostructurate cu proprietăți fotocatalitice utilizate pentru distrugerea poluanților din ape*”, în domeniul Științei și Ingineriei Materialelor, desfășurat în această perioadă a fost conceperea, obținerea, caracterizarea, modelarea și optimizarea unor sisteme fotocatalitice bazate pe TiO_2 , utilizate pentru degradarea coloranților din apele uzate.

În timpul programului de doctorat au fost abordate trei subiecte:

➔ ***Fotodegradarea metiloranjului pe pulberi de TiO_2*** . Pentru evaluarea și selectarea parametrilor optimi de fotocataliză a fost utilizat un fotoreactor de laborator. Au fost investigați

următorii parametri: pH-ul, cantitatea și tipul pulberii de TiO_2 , concentrația inițială a colorantului și acceptorul de electroni (H_2O_2).

→ **Fotodegradarea coloranților pe filme de TiO_2 .** Din punct de vedere practic este recomandat înlocuirea pulberilor cu filmele subțiri pentru evitarea problemelor legate de filtrarea și separarea pulberilor. Au fost obținute filme de TiO_2 prin doctor blade, tehnică care nu necesită aparate costisitoare, poate utiliza substraturi cu o geometrie flexibilă și poate conduce la obținerea unor suprafețe lipsite de fisuri în condiții optimizate. Activitatea fotocatalitică a filmelor de TiO_2 optimizate a fost determinată prin evaluarea eficienței de fotodegradare a coloranților (metioranj și albastrul de metilen). Utilizarea filmelor de TiO_2 s-a dovedit eficientă în condițiile optime identificate.

→ **Filme de TiO_2 dopate utilizate pentru fotodegradarea coloranților.** Au fost investigate două aspecte importante: prepararea și caracterizarea filmelor de TiO_2 dopate cu ioni metalici de cadmiu, cupru și nichel, iar cel de-al doilea aspect a fost testare activității fotocatalitice a filmelor la fotodegradarea coloranților. Au fost identificați parametri optimi ai procesului. Adăosul de H_2O_2 a condus la creșteri semnificative ale eficiențelor de fotodegradare ale coloranților, înregistrându-se în unele cazuri valori de aproximativ 90%.

Perioada doctoratului a contribuit la formarea mea profesională în obținerea, sinteza și caracterizarea materialelor avansate și dobândirea abilităților de a dezvolta și optimiza metode avansate de epurare a apelor uzate.

De asemenea, munca de cercetare a condus la dobândirea de competențe specifice în:

- *Analiza poluanților din ape:* spectroscopie UV-VIS, analiza TOC, spectroscopie AAS, cromatografia de lichide HP-LC
- *Caracterizare a materialelor:* Difractometrie de raze X (XRD), Spectroscopie UV-Vis-NIR, Spectroscopie FT-IR, Microscopie de Forță Atomică (AFM), Microscopie Electronică de Baleiaj (SEM), EDX, Calorimetrie, Unghi de Contact,
- *Sinteză de materiale cu aplicații în Ingineria Mediului:* depunere straturi subțiri prin pulverizare pirolitică, prin imersie și prin doctor blade, sinteză de pulberi prin metoda sol-gel și precipitare fotochimică.

Studiile doctorale au fost finalizate în anul 2010 cu obținerea titlului de doctor în domeniul Știința și Ingineria Materialelor.

Cunoștințele și abilitățile dobândite în timpul programului de doctorat au fost valorificate în perioada 2010-2013 prin programul postdoctoral la modelarea și dezvoltarea de noi materiale pentru **processe avansate de epurare a apelor uzate**, în special pentru **fotocataliza heterogenă**, proiect finanțat prin POSDRU/89/1.5/S/59323 cu tema “*Filme subțiri cu proprietăți fotocatalitice pentru epurarea avansată a apelor rezultate din industria textilă*”.

Proiectul si-a propus abordarea a două problematici principale:

→ **Dezvoltarea de materiale:** optimizarea straturilor subțiri de TiO_2 cu structură cristalină controlată utilizate pentru epurarea apelor uzate cu un conținut complex de compuși chimici. Pentru transferul tehnologic al acestei metode de obținere a straturilor subțiri s-a propus proiectarea virtuală a unui sistem pilot de turnare în benzi a filmelor de TiO_2 .

→ **Dezvoltarea de proces de epurare a apelor uzate:** identificarea și selectarea parametrilor optimi de fotodegradare a unor ape uzate cu un conținut complex de compuși chimici (coloranți, surfactanți și metale grele) în vederea selectării celui mai eficient sistem.

Realizările științifice dobândite după obținerea titlului de doctor au contribuit la dezvoltarea cunoștințelor privind materialele avansate și controlul proceselor de fotodegradare a poluanților din apele reziduale.

→ Experiență în **optimizarea proceselor fotocatalitice** heterogene care implică soluții noi pentru controlul: (i) interacției dintre apa uzată și suprafața catalizatorului, (ii) cineticii de reacție, (iii) concurenței dintre fotodegradare și adsorbție, (iv) fotocatalizei amestecurilor multi-componente. *Rezultatele cercetărilor au fost publicate în Lucrările 9, 17 și 18 din Lista de lucrări ISI.*

→ Imposibilitatea determinării cu exactitate a concentrațiilor componentelor după procesul de fotocataliză pe baza curbelor de calibrare a făcut necesară identificarea unei alte metode de determinare a concentrației coloranților în amestec. Am propus o nouă abordare a sistemelor multi-componente de coloranți prin analiza simultană a soluțiilor mixte de doi coloranți utilizând **derivata de ordinul I a spectrelor de absorbție ale soluțiilor de coloranți**, rezultatele au fost publicate în *Chemical Engineering Journal (Lucrarea 9)*.

→ Acuratețea experimentală este esențială de aceea am participat în echipa care a conceput, dezvoltat și realizat un **fotoreactor cu radiație controlată (UV și/sau Vis)** și am participat în colectivul care a depus un brevet pentru varianta îmbunătățită a fotoreactorului (*propunere de brevet A/01061/2011*) folosind fotocatalizatori imobilizați sub formă de straturi subțiri.

→ Experiența semnificativă în dezvoltarea de fotocatalizatori pe bază de semiconductori a permis abordarea modelării termodinamice a **poziției benzii interzise în sistemele hibride de doi semiconductori**. Rezultatele pot fi considerate promițătoare și confirmă faptul că asociația de semiconductori Cu_xS și TiO_2 este mai eficientă decât componentele sale, atunci când este implicat un acceptor de electroni (H_2O_2). **Dezvoltarea unui sistem hibrid fotocatalitic** necesită alegerea potrivită a semiconductoarelor cu bandă interzisă largă și îngustă, precum și alinierea corespunzătoare a nivelurilor energetice. Aceasta s-a realizat cu succes prin asocierea TiO_2 -anatas cu Cu_xS sintetizat prin metoda precipitării fotochimice, *rezultatele au fost publicate în Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry (Lucrarea 15)*.

→ Activitatea derulată a condus și la contribuții privind controlul proprietăților fotocatalitice ale TiO_2 sintetizat prin metoda sol-gel la temperaturi mai mici de 100°C , prin controlul structurii cristaline anatas - rutil. *Rezultatele au fost publicate în Lucrările 5 și 7*.

→ Au fost dezvoltate instrumente pentru controlul proprietăților hidrofile/hidrofobe, prin adăugarea surfactanților sau polimerilor. *Rezultatele au fost publicate în Lucrarea 19*.

În timpul programelor de doctorat și postdoctorat, am participat în calitate de membru sau responsabil la peste **20 de proiecte de cercetare științifică**, cu diverse responsabilități cu privire la următoarele aspecte: materiale pentru conversia solar-termică, materiale fotocatalitice, caracterizarea materialelor (XRD, AFM, unghi de contact, UV-VIS, FT-IR), procese de epurarea apelor uzate și caracterizarea apelor uzate (TOC, AAS, UV-VIS).

Rezultatele au fost prezentate la numeroase conferințe internaționale, susținute de proiecte naționale și am publicat rezultatele cercetării în **39 de publicații în reviste ISI Thomson (17 ca autor principal)**.

Pentru a fi la curent permanent cu cercetările științifice din domeniul *Ingineriei Materialelor* și *Ingineriei Mediului* dar și pentru a crește vizibilitatea universității căreia îi aparțin am participat la diverse **manifestări științifice internaționale**: International Scientific Conferences on Earth &

Geo Science-SGEM Vienna GREEN 2017, Viena, Austria, în perioada 26 noiembrie -1 decembrie 2017 (prezentare orală), 5th International Conference “Smart and Multifunctional Materials, Structures and Systems Perugia, Italia în perioada 5-10 iunie 2016. (prezentare orală), European Meeting On Solar Chemistry And Photocatalysis: Environmental Applications/SPEA, European Materials Research Society/E-MRS Spring meeting, International Conference on Advanced Nano Materials/ANM, International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies, International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials și altele.

➔ **O preocupare constantă a fost implicarea studenților în activitatea de cercetare științifică,** prin coordonarea de lucrări de licență și dizertație, **au rezultat publicații comune cu acești studenți** (Andrasi D., Hristache B.), *rezultatele sunt publicate în Lucrarea 16.* A fost dezvoltată capacitatea de a organiza și de a lucra în echipă cu tineri studenți, masteranzi și doctoranzi.

➔ **Activitatea în echipe internaționale de cercetare** din Olanda și Spania a permis acordarea activității în domeniul Ingineriei Materialelor și Ingineriei Mediului cu cele mai noi tendințe mondiale. În **iunie 2006** am efectuat un stagiul de 3 săptămâni la **Universitatea Delft din Olanda** (proiectul Leonardo da Vinci RO/2005/95102/EX), am lucrat în laboratorul de chimie anorganică condus de **Prof. Joop Schoonman în domeniul materialelor opto-electronice.** În iulie și septembrie 2014 am efectuat un stagiul de 5 săptămâni în laboratorul de fotocataliză de la **Plataforma Solar de Almeria din Spania coordonată de Dr. Sixto Malato.**

➔ **Participarea în proiecte de cercetare naționale și internaționale**

Director de proiect:

- ❖ EU-DG RTD project, tema ”Titanium dioxide visible-light driven composite materials for industrial wastewater photodegradation using the DETOX facilities solar photoreactors at PSA-CIEMAT”, Acronym: PHOTOVISCAT, 2014.
- ❖ PNII 217/2014 “Innovative Integrated Materials - Technology - Equipment System for simultaneous photocatalysis and adsorption applied in sustainable wastewater treatment” Acronym: SimFotoAd, Responsabil științific, 2014-2018.

Membrul în colectivele de cercetare ale următoarelor proiecte naționale:

- ❖ 2005-2008, CEEX 628/5/2005 Restoring the environment components in the affected regions of former oil fields near urban areas

- ❖ 2005-2008, CNCSIS A400 Increasing the conversion efficiency of the solid state solar cells
- ❖ 2007, CNCSIS 79 - Product design for sustainable development
- ❖ 2006-2008, CEEEX 277/2006 Multifunctional materials for the efficient solar/thermal conversion
- ❖ 2006-2008, CEEEX 226/2006 Integrated energy conversion system based on renewable energy
- ❖ 2006-2008, CEEEX M1 nr. 758/2006 Method and installation for chlorine production and utilization to potable water chlorination in points along the water pipe
- ❖ 2007-2010, PN II Idei nr. 79/2007 Foto-Complex: Complex Photo-catalytic systems for advanced waste water from textile finishing
- ❖ 2008-2011, PN II Idei nr. 763/2008 Design, optimization, and modeling of Cu_xS thin films with controlled morphology used in solid state solar cells
- ❖ 2008-2011, PN II Idei nr. 754/2008 Deposition, characterization, tailoring and optimization of nano and mezo-structured tin oxide (SnO_2) photocatalyst films with controlled morphology
- ❖ 2012-2016, Complex high surface area photoactive nanomaterials for environmentally-friendly energy production and organic pollutants degradation (NANOVISMAT)
- ❖ 2012-2016, Sisteme solar termice eficiente cu acceptanta ridicata pentru implementare in mediul urban (EST-IN-URBA)
- ❖ 2012-2016, Novel absorbers of ZEOLITE type obtained from Fly Ash collected from electro-thermal power plants in Romania
- ❖ 2014-2016, Sistem inovativ sustenabil pentru auto-decontaminarea fotocatalitica a echipamentelor de protectie CBRN (CB-PhotoDeg)
- ❖ 2017-2018, Continuous flow advanced wastewater treatment demonstration technology based on thin film photocatalysis and adsorption reactor

Vizibilitatea internațională pentru perioada 2003 -2017 este evidențiată prin:

- **Publicarea a 39 articole ISI (17 ca autor principal)** în jurnale cu impact: Applied Catalysis B: Environmental (FI=9.446), Chemical Engineering Journal, (FI = 6,216), Journal of Hazardous Materials (FI=6,065), Catalysis Today (FI = 4,636), Journal of Environmental Management (FI=4,01), Applied Surface Science (FI = 3,387), Catalysis Letter (FI = 2,799), Materials Characterisation (FI = 2,714), Journal of Photochemistry

- and Photobiology A: Chemistry (FI = 2.625), Surface & Coatings Technology (FI = 2,589), Materials Chemistry and Physics (FI = 2,084), Adsorption-Journal of the International Adsorption Society (FI = 2,074), și alte jurnale cuprinse în lista de lucrări
- **Obținerea unei burse COST** “Advances in Nanocomposite materials: preparation and characterization”, câștigată pe baza dosarului de cercetare științifică.
 - Diploma **de Excelență** în 2013 pentru rezultate remarcabile în activitatea științifică oferită de Consiliul Județean Brașov, Romania
 - **Editor pentru volumul** “*Structurally and Elementally Promoted Nanomaterials for Photocatalysis*”, publicat în 2014 în Journalul ISI: International Journal of Photoenergy.
 - **Referent științific la următoarele publicații ISI:** Thin Solid Film, Journal of Hazardous Materials, Chemical Engineering Journal, Materials Science and Engineering B, Materials Letter, Materials Chemistry and Physics, Central European Journal of Chemistry, Desalination, Journal of Catalysis, Applied Catalysis B: Environmental, etc.
 - **430 citări** (fără autocitări) conform **ISI Web of Knowledge** și **450 de citări** (fără autocitări) conform **SCOPUS**
 - **Indicele Hirsch = 13**

3. Decontaminarea fotocatalitică heterogenă a apelor reziduale - evaluarea activității fotocatalitice a sistemelor fotocatalitice

Capitolul prezent este dedicat definirii unui cadru de referință cu privire la subiectul cercetării, pe baza celor mai recente progrese înregistrate în literatura științifică. Prima parte a discuției se referă la procesele de oxidare avansată pentru epurarea apelor reziduale, mecanismul și aplicațiile lor industriale. Partea a doua se referă la fotocataliza heterogenă, temă de relevanță majoră pentru teza de abilitare, cu scopul de a rezuma pe scurt fundamentele și mecanismele procesului, disponibile și abordate în prezent de lumea științifică. Perspective asupra materialelor fotocatalitice cu aplicații în epurarea apelor uzate sunt detaliate la sfârșitul capitolului.

3.1. Contextul științific privind decontaminarea fotocatalitică a apelor reziduale

Contaminanții apelor reziduale sunt compușii organici (de exemplu: coloranți, detergenți, pesticide, etc.), compușii organici volatili (de exemplu: benzenul), compușii anorganici (de exemplu: cadmiu, cupru, mercur, arsen), compușii microbiologici și substanțele radioactive. Procesele clasice de decontaminare (ca de exemplu: adsorbția, filtrarea pe membrane, schimbul ionic) sunt în general procese bazate pe reacții chimice, pe reacții de oxidare sau transferul poluanților din apă în faza solidă [1, 2, 3, 4]. Aceste procese sunt utilizate pentru îndepărtarea totală sau parțială a poluanților cu efecte negative asupra mediului. Procesele convenționale de epurare a apelor reziduale nu sunt complet sustenabile pentru mediu deoarece conduc la acumularea de reziduuri concentrate care ridică probleme de depozitare precum și poluarea secundară cu compuși chimici utilizați în exces în procesele chimice. Fiecare proces tradițional chimic are produși secundari de reacție, toxici și ei la rândul lor care necesită procese suplimentare de epurare sau stocare, conducând la creșterea prețului final al apei epurate.

Procesele convenționale de epurare a apelor reziduale sunt:

- ⇒ *filtrarea pe membrane* (nanofiltrare, osmoza inversă, electrodializa, etc.) [5, 6],
- ⇒ *procesele de adsorbție* [7, 8] în care sunt utilizați o serie de adsorbanti ieftini: cărbunele activ [9, 10], zeoliții [11], chitosanul [12], bentonita [13], biomasa [14], cenușa de termocentrală [15],

- ⇒ *coagularea/flocularea* [16, 17] combinate cu flotația și filtrarea [18]
- ⇒ *precipitarea și flocularea* cu $\text{Fe}^{2+}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ [19],
- ⇒ *metode de oxidare convenționale cu agenți oxidanți* (clor, apă oxigenată, ozon, permanganat de potasiu, agent Fenton) [20, 21, 22],
- ⇒ *iradierea cu radiație UV* [23],
- ⇒ *procesele electrochimice* [24].

O metodă alternativă care ar putea rezolva aceste probleme este utilizarea proceselor de oxidare avansată [25, 26], procese bazate pe descompunerea și/sau mineralizarea poluanților, în particular fotocataliza heterogenă care utilizează semiconductorii și radiația solară, pentru decontaminarea apelor reziduale cu impact redus asupra mediului [27, 28]. Oxidarea fotocatalitică oferă posibilități noi ecologice de a degrada contaminații apelor prin reducerea COD, BOD sau TOC.

Procesele de oxidare avansată se bazează pe generarea radicalilor hidroxil [29, 30], în procese omogene, care combină ozonul (O_3), radiația UV, apa oxigenată (H_2O_2) și ionii Fe^{2+} sau procese heterogene, care combină radiația UV, catalizatorul și apa oxigenată. Reacțiile de generare a radicalilor hidroxil [31] sunt complexe și neelucidate complet, ele sunt caracteristice fiecărui proces și sunt prezentate în Tabelul 1.

Fotocataliza heterogenă se bazează pe generarea perechilor electroni-goluri atunci când un foton absoarbe o cantitate de energie cu valoare mai mare sau egală cu energia benzii interzise a fotocatalizatorului semiconductor (E_g) [32]. Dacă fotonul este absorbit pe suprafața semiconductorului, electronii sunt promovați din banda de valență (BV) în banda de conducție (BC) [33]. Recombinarea perechii electron-gol pe suprafața fotocatalizatorului reprezintă mecanismul care dezactivează semiconductorul, în timp ce reacțiile de combinare cu O_2 chemosorbit și/sau cu molecule $\text{HO}^-/\text{H}_2\text{O}$ conduc la generarea de specii reactive [34], cum ar fi radicalii superoxid ($\text{O}_2^- \cdot$) și radicalii hidroxil ($\text{HO} \cdot$) care participă la reacții de oxido-reducere a poluanților organici [35]. Reprezentarea schematică a mecanismului fotocatalizei este prezentată în Fig. 1. Speciile chimice cum ar fi golurile fotogenerate, radicalii hidroxil, ionii superoxid, se caracterizează prin reactivitate ridicată, selectivitate redusă și durată de viață scurtă promovând reacțiile redox care conduc la descompunerea contaminanților până la mineralizarea lor completă (Fig. 1) [33, 36].

Tabelul 1 Procese de oxidare avansată.

Procese de oxidare avansată	Mecanism
Fotoliza	$H_2O + h\nu \Leftrightarrow HO^\bullet + H^\bullet$
Procese O_3/H_2O_2	$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2HO^\bullet + 3O_2$
Procese O_3/UV	$O_3 \xrightarrow{h\nu} O(^1D) + O_2$ $O(^1D) + H_2O(g) \rightarrow 2HO^\bullet$ $O(^1D) + H_2O(aq) \rightarrow H_2$ $H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2HO^\bullet + 3O_2$
Procese H_2O_2/UV	$H_2O_2 + h\nu \Leftrightarrow 2HO^\bullet$
Procese Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	$M^{n+} + H_2O_2 \Leftrightarrow M^{(n+1)+} + HO^- + HO^\bullet$
Procese foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \Leftrightarrow Fe^{2+} + HO^\bullet + H^+$
Procese fotocatalitice heterogene (UV/TiO_2)	$2TiO_2 + h\nu \Leftrightarrow TiO_2(e^-) + TiO_2(h^+)$ $TiO_2(h^+) + H_2O \Leftrightarrow HO^\bullet + H^+ + TiO_2$ $TiO_2(h^+) + H_2O \Leftrightarrow HO^\bullet + H^+ + TiO_2$ $TiO_2(h^+) + HO^- \Leftrightarrow HO^\bullet + TiO_2$ $TiO_2(e^-) + O_2 \Leftrightarrow O_2^{\bullet-} + TiO_2$ $O_2^{\bullet-} + H^+ \Leftrightarrow HO_2^\bullet$ $2HO_2^\bullet \Leftrightarrow O_2 + H_2O_2$ $TiO_2(e^-) + O_2 \Leftrightarrow Red_2^- + TiO_2$
Procese fotocatalitice heterogene ($UV/TiO_2/H_2O_2$)	$2TiO_2 + h\nu \Leftrightarrow TiO_2(e^-) + TiO_2(h^+)$ $TiO_2(h^+) + HO_{ad}^- \rightarrow TiO_2 + HO_{ad}^\bullet$ $H_2O_2 + e^- \rightarrow HO^\bullet + HO^-$
Procese fotocatalitice heterogene ($UV/TiO_2/S_2O_8^{2-}$)	$2TiO_2 + h\nu \Leftrightarrow TiO_2(e^-) + TiO_2(h^+)$ $TiO_2(h^+) + HO_{ad}^- \rightarrow TiO_2 + HO_{ad}^\bullet$ $S_2O_8^{2-} + e^- \rightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-}$

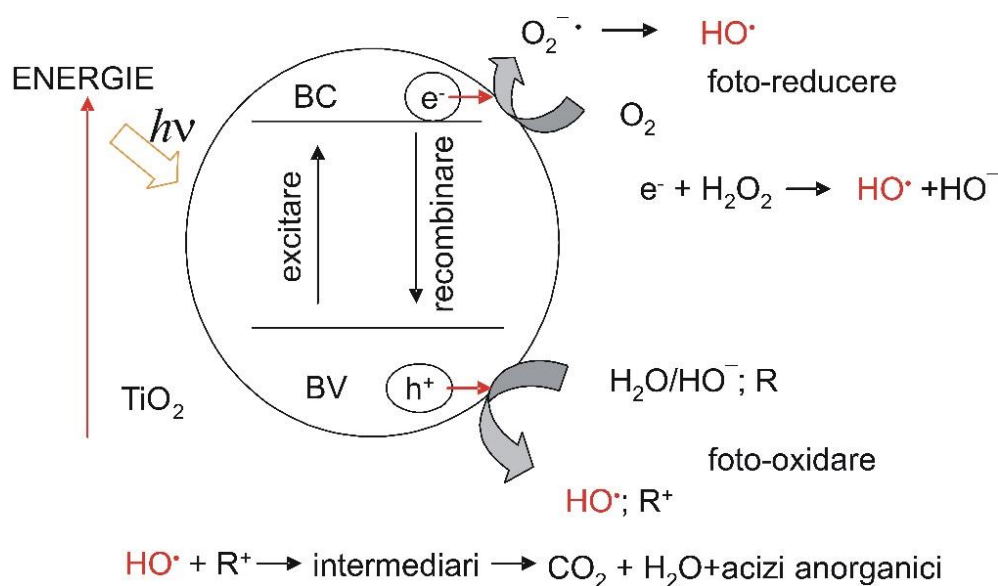


Fig. 1 Schema procesului fotocatalitic în prezența TiO₂.

Eficiența proceselor de fotocataliză heterogenă crește dacă etapa de recombinarea a electronilor cu golurile decurge cu o eficiență mică prin abordarea unor soluții legate de doparea fotocatalizatorilor, utilizarea unor sisteme tandem de semiconductori sau utilizarea unor acceptori de electroni cum este H₂O₂ [37].

Conceptul de epurare avansată descris în teza de abilitare este bazat pe dezvoltarea unor fotocatalizatori nanostructurați pentru epurarea fotocatalitică a apelor uzate utilizând nanomateriale pe bază de dioxid de titan cu răspuns în domeniul radiației vizibile.

Evaluarea comparativă a eficienței proceselor de fotocataliză a fost focusată pe poluanți țintă specifici ca de exemplu coloranți standard (metiloranj și albastrul de metilen), coloranți industriali, fenoli și pesticide. Scopul final este acela de a transfera tehnologia de fotocataliză de la nivelul de cercetare de laborator la scară industrială.

Optimizarea proceselor de fotodegradare a reprezentat o tematică importantă abordată încă din anul 2003 în timpul programului de doctorat și aprofundată până în prezent și a vizat obținerea unor sisteme fotocatalitice cu următoarele avantaje: controlul fotocatalizatorului (cristalinitate, dimensiunea cristalitelor, suprafață specifică, morfologie, proprietăți optice), eficiență ridicată de epurare, reproductibilitate, transferul procesului la scară industrială și costuri scăzute. Procesele de oxidare avansată sunt tehnologii avansate pentru epurarea apelor reziduale cu conținut de compuși organici nebiodegradabili și toxici aflați în concentrații mici.

Procesele heterogene fotocatalitice pot fi extinse la scară industrială dacă sunt îndeplinite câteva condiții:

- Fotocatalizatorii activați de radiația UV pot fi înlocuiți cu **fotocatalizatorii activați de radiația solară**, aceștia pot fi obținuți prin: doparea semiconductorilor cu bandă interzisă largă, sisteme tandem de semiconductori sau de metal nobil-semiconductor. Această soluție conduce la reducerea consumului de energie, prin utilizarea radiației solare.
- Metodele de obținere a fotocatalizatorilor, **adaptabile la scară industrială**.
- **Utilizarea unor fotocatalizatori activi, stabili și eficienți în cicluri lungi de funcționare**.
- **Tehnologii sustenabile** de epurare a apelor reziduale care să permită epurarea apelor uzate cu încărcătură complexă de poluanți, având costuri comparabile cu cele existente.
- **Tehnologiile de epurare bazate pe echipamente tradiționale și care includ fotocataliza heterogenă** presupun un număr redus de etape, prin utilizarea unor materiale fotocatalitice sub formă de straturi subțiri, eliminând etapa de filtrare a fotocatalizatorului.

Pentru a găsi cea mai eficientă metodă de producere a materialelor fotocatalitice utilizate în fotodegradarea apelor reziduale au fost examinate un număr mare de tehnici de sinteză. Tehnicile bazate pe procese fizice (în câmp electric, magnetic, în plasmă, cu sau fără vid, etc.), sunt tehnici care permit controlul materialului, dar sunt limitate în ceea ce privește dimensiunile straturilor, sunt tehnici scumpe, fapt care se reflectă în prețul final al apei epurate. De aceea alegerea tehnicii de depunere trebuie să reprezinte un compromis între caracteristicile (proprietățile) materialului nano- sau mezo-structurat, cerințele tehnologice, nevoile aplicative și costuri de infrastructură și de produs. Tehnicile chimice de sinteză a nanoparticulelor fotocatalitice sunt bazate pe transformări chimice prin următoarele metode: sol-gel, procedeul hidrotermal, depunere electrochimică, depunere prin pulverizare pirolitică, depunere chimică în stare de vapori, depunere fotochimică. Dintre acestea, tehnica sol-gel permite controlul omogenității probelor, temperatură scăzută de sinteză, reproductibilitate, permițând extinderea tehnicii la scară industrială.

Comportamentul fotocatalitic al unui material este influențată de structura materialului la nivel atomic, controlul proprietăților unui material poate crește eficiența fotodegradării poluanților. Proprietățile care pot influența eficiența fotocatalitică a unui material sunt: dimensiunea

particulelor materialului, cristalinitatea, morfologia, prezența impurităților de dopare, stabilitatea chimică în apă, încărcarea electrică a suprafeței.

Materialul fotocatalitic utilizat în procesele fotocatalitice heterogene este de preferat să fie, din considerente economice, strat subțire. Reacția de formare de radicali HO• și reacțiile de oxidare ale moleculelor de poluanți sunt procese care se petrec la suprafața catalizatorului și nu sunt influențate foarte mult de grosimea stratului subțire.

Metodele de obținere a straturilor subțiri abordate de autor în cercetarea științifică sunt metode relativ simple, ieftine, care permit controlul proprietăților materialului și care pot fi aplicate la scară industrială. Au fost dezvoltate două metode de obținerea a pulberilor: **metoda sol-gel pentru materiale oxidice și metoda precipitării fotochimice pentru sulfuri metalice.**

Alte două tehnici utilizate pentru obținerea straturilor subțiri au fost: **tehnica doctor blade și tehnica imersiei.** Ambele tehnici sunt tehnici economice de producere la scară largă a filmelor, pot utiliza fie pulberi comerciale fie pulberi sintetizate în laborator. În procesele de epurare avansată bazată pe fotocataliza heterogenă, utilizarea filmelor în locul pulberilor simplifică tehnologia de epurare prin eliminarea etapei de separare a pulberilor fotocatalitice facilitând implementarea procesului la scară largă.

Protocolul experimental de testare a activității fotocatalitice a materialelor sintetizate a constat în determinarea eficienței de fotodegradare a doi coloranți, metiloranj (MO) și albastrul de metilen (MB), standard în fotocataliză, cu structuri chimice diferite. Optimizarea proceselor de fotocataliză a acestor coloranți a demarat în 2003, odată cu începerea cercetărilor științifice abordate în timpul programului de doctorat. Ambii coloranți sunt utilizați ca referință; acest fapt ne-a permis compararea activității fotocatalitice a fotocatalizatorilor sintetizați cu fotocatalizatorii obținuți și de alte grupuri de cercetare.

Testarea fotocatalitică în regim static s-a realizat într-un reactor fotocatalitic dezvoltat din 2003 (Fig. 2) de către autor și utilizat pentru optimizarea proceselor de fotocataliză dar și pentru optimizarea materialelor fotocatalitice. Reactorul fotocatalitic cilindric este echipat cu 3 tuburi F18W/T8 (Philips) plasate circular în interiorul acestuia. Fiecare tub emite radiații în domeniul UV cu lungimi de undă cuprinse între 340-400 nm, cu $\lambda_{\max(\text{emisie})}=365\text{nm}$ (Fig. 3). Lămpile sunt interschimbabile, ulterior reactorul fotocatalitic a fost echipat cu lămpi suplimentare, care emit în vizibil.

În absența fotocatalizatorului soluțiile de MO și MB sunt stabile la radiația UV, radiația UV nu degradează direct coloranții dar activează fotocatalizatorul. Suspensiile formate din material fotocatalitic și soluție de colorant, aflate în pahare de cuarț sunt plasate central și agitate magnetic.



Fig. 2 Reactor fotocatalitic de laborator pentru optimizarea proceselor fotocatalitice.

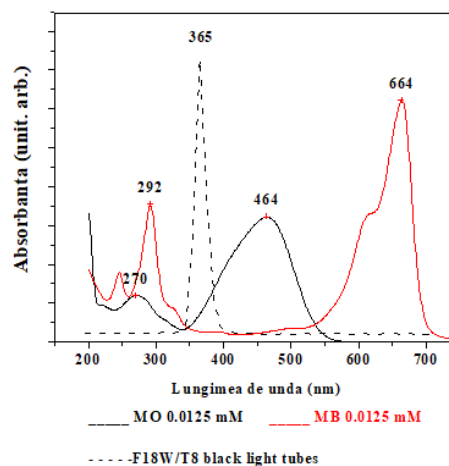


Fig. 3 Măsurători de absorbanță ale coloranților și tuburilor UV.

3.2. Procese de decontaminare a apelor reziduale prin fotocataliză asistată de dioxidul de titan

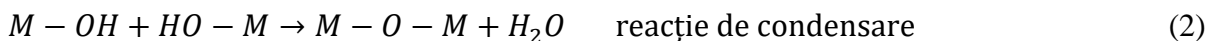
Dioxidul de titan este un semiconductor cu bandă interzisă largă, este cel mai utilizat fotocatalizator datorită proprietăților lui: biologic și chimic inert, este stabil la coroziune chimică și fotochimică și este ieftin. Dioxidul de titan prezintă trei forme polimorfe: rutil (rețea tetragonală), anatas (rețea tetragonală) și brookit (rețea ortorombică). Rutilul este termodinamic stabil la temperatură ridicată iar anatasul este starea polimorfă metastabilă care se poate obține sub formă de filme subțiri depuse la temperatură joasă (400-500°C).

Un mare dezavantaj al dioxidului de titan este acela că el poate fi activat de radiația UV datorată energiei benzii interzise situate în jurul valorii de 3,2 eV [38], ceea ce limitează aplicarea lui în sistemele fotocatalitice care utilizează energia solară; cu toate acestea, sistemele fotocatalitice pe bază de TiO₂ cu surse UV artificiale au aplicații în decontaminarea apelor reziduale [34]. Deoarece radiația ultravioletă (UV) reprezintă doar 8% din energia solară, comparativ cu radiația vizibilă care reprezintă 45%, orice deplasare al răspunsului optic al TiO₂

de la UV la vizibil are un efect pozitiv în ceea ce privește eficiența fotocatalitică a materialului [39, 40].

Tehnica sol-gel este o tehnică de obținere a pulberilor, care permite controlul riguros al proprietăților materialului, este o tehnică care necesită o infrastructură limitată și care poate fi aplicată industrial cu costuri minime de produs final [41, 42].

Prin tehnica sol-gel se obțin pulberi de materiale oxidice prin procese de hidroliză și policondensare (conform ecuațiilor 1 și 2) a unor soluții de precursori organici (alcoxizi metalici) sau a unor soluții de precursori anorganici, urmată de formarea solului.



Prin gelifiere, solul se transformă în gel, oxizii cristalini se formează prin uscarea gelului urmată de tratarea termică a pulberii rezultate. Solul este o suspensie stabilă de particule coloidale sau soluție de molecule polimerice. Dimensiunea particulelor este redusă, astfel încât forțele de dispersie să fie mai mari decât forța gravitațională. Gelul este o masă semi-rigidă sub forma unei rețele tridimensionale rezultate prin legarea particulelor coloidale prin forțe de suprafață sau prin interconectarea transversală a moleculelor polimerice. Prin tehnica sol-gel se obțin două tipuri de geluri în funcție de vitezele reacțiilor de hidroliză și condensare: (i) geluri polimerice, dacă rețeaua este formată din macromolecule și (ii) geluri coloidale, dacă rețeaua este formată din particule coloidale. Structura gelurilor este influențată de următorii factori: tipul de precursori, concentrația soluțiilor de precursori, tipul de agitare, pH, aditivi, concentrația și tipul de catalizator și temperatura [43, 44].

Metoda sol-gel de obținere a oxizilor metalici are multe avantaje cum ar fi puritatea, omogenitatea, sau flexibilitate în introducerea unor dopanți în concentrații mari, controlul stoichiometric, controlul asupra compoziției, capacitatea de a acoperi domenii complexe. Calea non-alcoxidă utilizează săruri anorganice (cum ar fi nitrați, cloruri, acetați, carbonați) ceea ce necesită îndepărtarea anionilor anorganici, în timp ce metoda alcoxid (cea mai utilizată) utilizează ca materiale inițiale alcoxizi [45, 46].

Procesele sol – gel permit sinteza unor pulberi ceramice cu puritate și omogenitate înalte. Aceste procese au loc în soluție, precursorii fiind amestecați în fază lichidă, prin reacții de

hidroliză și condensare, care conduc la formarea unei noi faze numite sol. Acesta este constituit din particule solide de dimensiuni de ordinul sutelor de microni, suspendate într-o fază lichidă. Particulele condensează cu obținerea unui gel, constituit din macroparticule imersate într-o fază lichidă. Prin uscarea gelului la temperatură joasă se obține o matrice ceramică poroasă (xerogel) [47].

Pentru obținerea *filmelor subțiri*, solurile sunt tratate de obicei într-o autoclavă pentru a permite controlarea creșterii dimensiunilor particulelor până când ajung la dimensiunea dorită. Pasta rezultată se poate depune pe un substrat prin **tehnica doctor blade sau serigrafie (screen printing)**. Solventul este evaporat și particulele sunt unite printr-un proces de aglomerare de obicei la o temperatura de 450°C. În cele mai multe cazuri filmele obținute au o porozitate de 50%. Filmele subțiri se pot obține din soluri **prin imersare (dip coating)**.

Reacțiile de hidroliză și condensare pentru sinteza dioxidului de titan din precursori alcoxizi organici sunt:



Această metodă implică formarea TiO_2 sub formă de sol sau gel, sau precipitarea prin hidroliză sau condensarea (cu formare de polimer), alcoxizi de titan. Pentru obținerea de filme de dioxid de titan, controlul procesului de hidroliză se face prin adăugarea agenților de chelatizare (dioli, acizi carboxilici, compuși dicetonici) în precursorul de titan. Condensarea se face prin gelificare și calcinare. În etapa de calcinare sunt îndepărtați compușii organici și este finalizat procesul de cristalizare.

Alegerea unor temperaturi mari de calcinare afectează microstructura și cristalinitatea dioxidului de titan, proprietăți deosebit de importante în procesele fotocatalitice. Creșterea temperaturii de calcinare peste 500°C determină apariția fazei cristaline rutil care conduce la micșorarea eficienței fotocatalitice a TiO_2 . Etapele formării pulberii de TiO_2 prin metoda sol-gel sunt prezentate în Fig. 4.

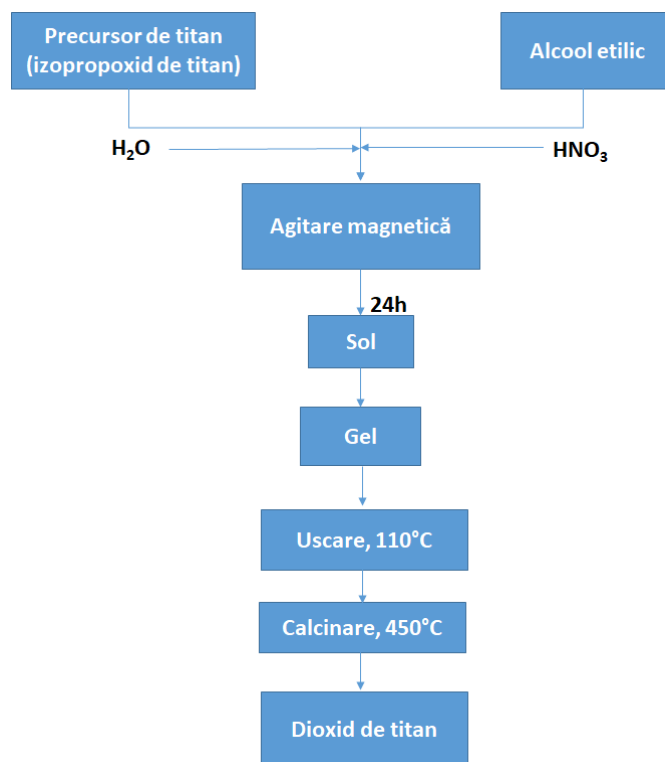


Fig. 4 Etapele preparării dioxidului de titan prin procedeul sol-gel.

3.2.1 Activitatea fotocatalitică a pulberilor de dioxid de titan obținute prin tehnica sol-gel

Rezultatele prezentate în acest subcapitol sunt publicate în lucrarea 16 din lista de lucrări ISI care susțin teza de abilitare [48].

Metoda de sinteză a pulberii de dioxidului de titan: Într-un pahar Berzelius se introduc 60 mL soluție de HNO₃ 1M (Scharlau), se adaugă 15 mL izopropoxid de titan (TTIP) picătură cu picătură timp de 3 ore sub agitare magnetică continuă. După adăugarea întregii cantități de TTIP se oprește agitarea magnetică și se determină pH-ul soluției coloidale turbure obținute, se ajustează pH-ul soluției la 3, se continuă agitarea 2 ore la temperatura camerei. Soluția coloidală obținută se filtrează la vid (filtru Milipore 0.45 μm), se spală cu apă bidistilată până când pH-ul filtratului atinge valoarea 6, pulberea obținută se usucă în etuvă la temperatura de 110°C timp de o oră. Pulberile de dioxid de titan obținute prin metoda sol-gel sunt amorfe, astfel încât este necesar un tratament termic pentru a obține dioxid de titan cristalin absolut necesar în procesele fotocatalitice.

Temperatura de transformare a pulberii de TiO₂ predominant amorfă în fazele cristaline (anatas sau rutil) a fost determinată utilizând analiza termică prin calorimetrie diferențială de

baleaj (DSC). Analiza DSC a pulberii s-a realizat la temperaturi cuprinse între 20°C și 500°C cu o viteză de încălzire de 5°C/min (Fig. 5). Picul exotermic din intervalul de temperatură 240-310°C poate fi atribuit descompunerii sau arderii rezidului organic. Picul exotermic din intervalul de temperatură 450-480°C se datorează tranziției dioxidului de titan de la amorf la anatas, fapt indicat și de analiza XRD.

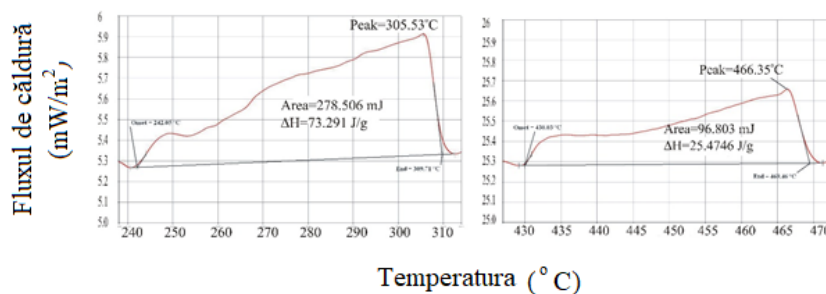


Fig. 5 Curba DSC pentru pulberea de TiO_2 (prelucrată după referința 48)

Dioxidul de titan obținut prin metoda sol-gel este amorf, astfel că este necesar tratamentul termic pentru a obține dioxid de titan cristalin. Anatasul este termodinamic mai puțin stabil decât rutilul, astfel că tranziția de la anatas la rutil se poate realiza la temperaturi mari. Este necesară investigarea temperaturii la care are loc tranziția de faze. Pulberile de TiO_2 au fost tratate termic timp de 3h la temperaturi cuprinse între 300 și 900°C. Probele au fost denumite SG-T, unde T reprezintă temperatura la care a avut loc tratamentul termic, astfel au fost obținute 7 tipuri de pulberi de TiO_2 : SG-300, SG-400, SG-500, SG-600, SG-700, SG-800 și SG-900.

Prin difracția de raze X se determină fazele cristaline ale dioxidului de titan, cristalinitatea și dimensiunea cristalitelor. În difractogramele înregistrate pentru filmele de TiO_2 tratate termic la temperaturi cuprinse între 300 și 900°C (Fig. 6) se observă prezența benzilor de difracție specifice TiO_2 (anatas) (JCPDS: 21-1272) și TiO_2 rutil (JCPDS: 73-1765). Poziția liniilor de difracție și a intensității lor se compară cu o bază de date elaborată de Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) care conține o bibliotecă de spectre de difracție pe pulberi pentru peste 3000 de substanțe; se pot identifica fazele componente ale unei probe, dar și rețelele cristaline corespunzătoare acestora.

Probele tratate termic la temperaturi de peste 500°C prezintă benzi de difracție cu intensitate mare datorită cristalinității (gradul de cristalinitate crește cu creșterea intensității benzilor de

difracție). Această observație este completată de datele DSC care arată că reacția de cristalizare are loc la temperaturi de peste 470°C.

Spectrele XRD corespunzătoare probelor tratate termic la temperaturi de 300-500°C prezintă benzi caracteristice numai anatasului, benzi corespunzătoare anatasului și rutilului sunt prezente la temperaturi de 600 și 700°C, numai benzi caracteristice rutilului au fost întâlnite la probele tratate termic la temperaturi peste 800°C (Fig. 6).

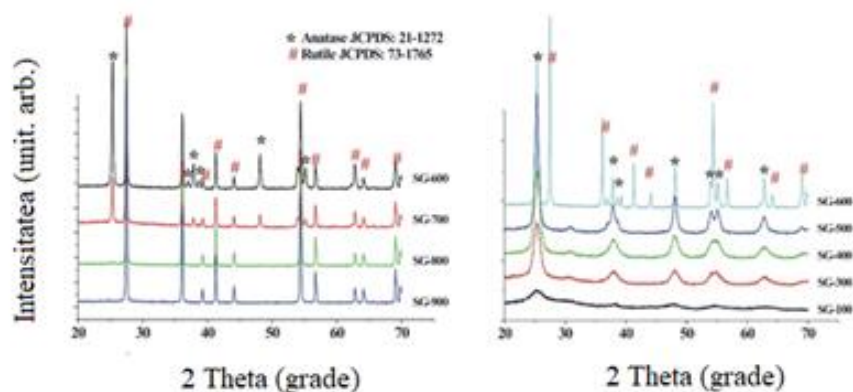


Fig. 6 Difractogramele pulberilor de TiO_2 tratate termic la diferite temperaturi (prelucrată după referința 48).

Raportul dintre cele două faze cristaline anatas și rutil din probele obținute au fost calculate utilizând relația:

$$A\% = \frac{1}{1 + 1.265 \frac{I_A}{I_R}} \cdot 100 \quad (5)$$

unde: A% este fracția masică a anatasului, I_A și I_R reprezintă intensitățile anatasului ($\langle 101 \rangle$, $2\theta=25.4^\circ$) și rutilului ($\langle 110 \rangle$, $2\theta= 27.5^\circ$).

Dimensiunea cristalitelor a fost evaluată utilizând relația Scherrer; dimensiunea cristalitelor crește cu creșterea temperaturii de tratament termic (Tabelul 2). Se observă că pulberea SG-500 prezintă dimensiuni ale cristalitelor de aproximativ 15 nm.

Controlul raportului anatas/rutil s-a obținut prin variația temperaturii tratamentului termic de la 300 la 900°C. Se observă că pulberea SG-500 prezintă dimensiuni ale cristalitelor de

aproximativ 15 nm și cea mai mare activitate fotocatalitică datorită eficienței mari de fotodegradare a metiloranjului (Tabelul 2).

Tabelul 2 Proprietățile structurale ale pulberilor de dioxid de titan corelate cu eficiența de fotodegradare a MO.

Proba	Temperatura de tratament termic [°C]	Dimensiunea cristalitelor [nm]		Faza cristalină [%]		Eficiența de fotodegradare ^a
		Anatase	Rutile	Anatase	Rutile	
SG-300	300	8	-	100	-	35
SG-400	400	8	-	100	-	40
SG-500	500	15	-	100	-	41
SG-600	600	32	45	40	60	37
SG-700	700	34	50	35	65	23
SG-800	800	-	50	-	100	9
SG-900	900	-	34	-	100	4

^acondiții experimentale: concentrația inițială a MO 0.0125 mM, pulbere TiO₂ 4g/L, timpul de iradiere 30 min.

Adaosul de aditivi (surfactanți și polimeri) în procesul de sinteză a pulberii de dioxid de titan poate conduce la obținerea unor morfologii poroase caracteristică fotocatalizatorilor. Aditivii utilizați au fost doi surfactanți (Triton X100 și SDS) și un polimer (PEG 400), Tabelul 3. Concentrațiile de aditivi s-au obținut prin adăugarea unui volum corespunzător de aditiv (dintr-o soluție stoc de 4000 ppm) într-o soluție 1M de HNO₃. Rețeta de preparare a sol-gelului de TiO₂ este cea descrisă anterior. Pulberea obținută se usucă în cuptor la temperatura de 100°C timp de o oră, iar apoi pulberea uscată este supusă unui tratament termic timp de 3h la 500°C.

Activitatea fotocatalitică a pulberilor de dioxid de titan a fost determinată prin determinarea eficienței de fotodegradare a MO. Suspensia a fost iradiată timp de 30 minute în reactorul fotocatalitic echipat cu 3 tuburi F18W/T8 (Philips) plasate circular în interiorul acestuia. Fiecare tub emite radiații în domeniul UV cu lungimi de undă cuprinse între 340-400 nm, cu $\lambda_{\max(\text{emisie})}=365\text{nm}$.

Tabelul 3 Eficiențele de fotodegradare ale metiloranjului obținute în prezența pulberilor de TiO_2 obținute prin sol-gel.

Pulberea sol-gel	Aditiv	Conc. Aditiv [mg/L]	Eficiența de fotodegradare [%]*
SG-TX-100	Triton X100-TX, surfactant neionic $t\text{-oct-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	100	52
SG-TX-500		500	55.4
SG-TX-1000		1000	54
SG-SDS-100	Dodecil sulfat de sodiu-SDS, surfactant anionic $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$	100	56
SG-SDS-500		500	68
SG-SDS-1000		1000	67.4
SG-PEG-100	Polietilen glycol-PEG, polimer $\text{H(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	100	55.6
SG-PEG-500		500	55.2
SG-PEG-1000		1000	60.4

*Condițiile experimentale utilizate au fost: concentrația inițială de MO 0.0125 mM, pH-ul necorectat al soluției de MO, cantitatea de TiO_2 pulbere 4 g/L, volumul soluției de colorant 25 mL.

3.2.2 Activitatea fotocatalitică a straturilor de dioxid de titan obținute prin tehnica doctor blade

Metoda doctor blade este o metodă de sinteză care poate fi abordată pentru obținerea unor straturi de materiale oxidice, cu o suprafață suficient de mare pentru a avea aplicații industriale. Metoda doctor blade, de la materie primă la straturi finale, are loc cu parcurgerea următoarelor etape [49, 50]:

- ⇒ Pregătirea substratului prin curățarea lui în etanol și acetonă, uscarea și aplicarea a două benzi limitatoare care vor da grosimea stratului,
- ⇒ Prepararea pastei prin amestecarea pulberii fotocatalitice cu lianți și surfactanți,
- ⇒ Aplicarea pastei pe substrat, cu o racletă,
- ⇒ Uscarea straturilor și îndepărtarea benzilor limitatoare,
- ⇒ Tratamentele termice pentru îndepărtarea compușilor reziduali

Cele mai multe aplicații ale metodei doctor blade sunt straturi subțiri fotocatalitice pentru epurarea apelor reziduale. Metoda poate utiliza pulberi comerciale sau pulberi sintetizate în laborator.

Pulberile utilizate pentru straturi subțiri de dioxid de titan au fost:

- pulbere de TiO_2 obținută în laborator prin metoda sol-gel și tratată termic 3h la 500°C ,
- pulbere comercială de dioxid de titan Degussa P25, structură cristalină 80% anatas și 20% rutil, dimensiunea medie a particulelor 30 nm, suprafață specifică $55\pm 15\text{m}^2/\text{g}$,
- pulbere comercială de TiO_2 Sigma-Aldrich, structura cristalină 99,9% anatas, dimensiunea particulelor 1 μm , suprafață specifică $48\text{ m}^2/\text{g}$, $M=79,87$, $d=3,9\text{ g/mL}$,

Pentru obținerea filmelor de TiO_2 nanoporoase prin tehnica doctor blade s-a utilizat o pastă coloidală preparată din: 0,5 g pulbere de TiO_2 (amestec pulbere SG, Degussa P25 sau Aldrich), 3,6 mL etanol, 0,4 mL acetilacetona și 0,4 mL surfactant 10 g/L (Triton X-100 sau SDS).

Pulberile de dioxid de titan sol-gel au fost amestecate cu pulberile Degussa P25 în raportul masic 1:1, surfactanții utilizați au fost Triton X100 (Proba notată SG-P25(TX)) sau dodecil sulfat de sodiu (Proba notată SG-P25(SDS)). Pentru comparare pulberea Degussa P25 a fost amestecată cu pulberea Aldrich în raport masic 1:1, surfactantul utilizat a fost Triton X100 (Proba notată Aldrich-P25(TX)).

Pasta a fost diluată cu 2 mL etanol și depusă pe sticlă microscopică. Înainte de aplicarea pastei, substratul de sticlă a fost curățat într-o soluție de etanol în baia de ultrasonare urmat de acetona. După curățare, pe substrat s-au fixat două benzi limitatoare, astfel încât suprafața filmului a fost de $1,5\times 2,5\text{ cm}^2$ iar grosimea filmului de TiO_2 a fost dată de grosimea benzilor. Pasta a fost întinsă pe substrat cu o baghetă de sticlă. Filmele au fost uscate la temperatura de 60°C timp de 2 minute, după care s-au îndepărtat benzile limitatoare, iar filmele au fost supuse unui tratament termic pentru îndepărtarea compușilor reziduali, timp de 3 ore, la 500°C .

Morfologia suprafeței pulberilor și filmelor influențează semnificativ activitatea fotocatalitică. Structurile poroase obținute prin adăugarea de surfactanți (Triton X100 și SDS) prezintă o activitate fotocatalitică crescută comparativ cu cele dense. Din analiza AFM (Fig. 7) se observă creșterea numărului de pori interparticule cu creșterea conținutului de anatas.

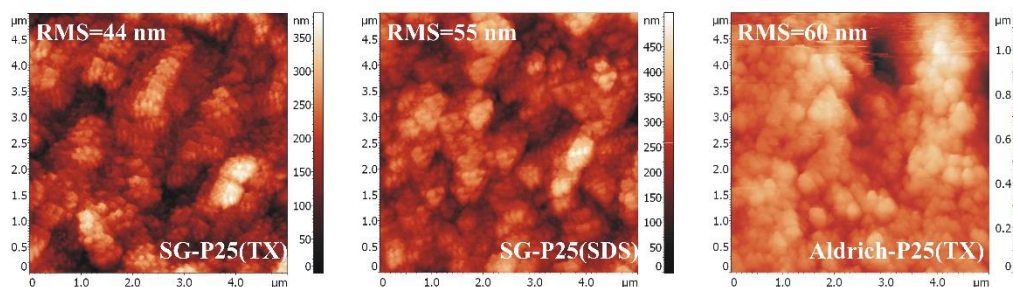


Fig. 7 Imaginile AFM bidimensionale ale filmelor de TiO_2 (prelucrată după referința 48).

Prin analiza AFM s-a obținut porozitatea filmelor, astfel valorile medii ale porilor interparticule sunt: 100-200 nm (SG-P25(TX)), 200-300 nm (SG-P25(SDS)), respectiv 600-800 nm (Aldrich-P25(TX)). Cei mai mari pori au fost observați pentru Proba Aldrich-P25(TX) Proba bil datorită dimensiunilor diferite ale particulele de TiO_2 Aldrich ($1\mu m$) și Degussa P25 (30 nm). Analiza dimensiunii porilor indică prezența unor micro-, mezo- și macropori. Porii interparticule sunt de dimensiuni mari permițând adsorbția moleculelor voluminoase de colorant.

Testele de fotodegradare a MO și MB în prezența filmelor de TiO_2 sunt reprezentate în Fig. 8.

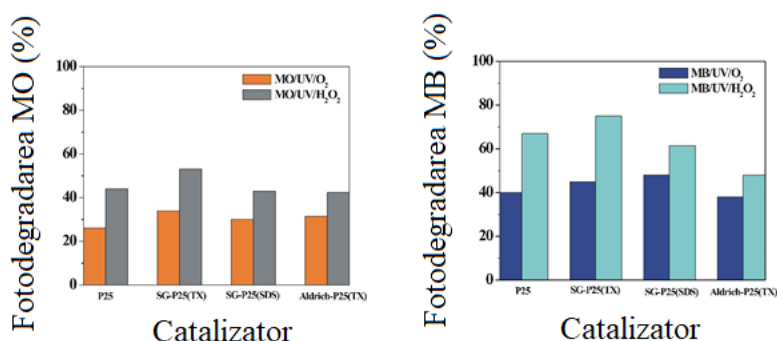


Fig. 8 Eficiența de fotodegradare a metiloranjului și albastrului de metilen (prelucrată după referința 48)

Proba Aldrich-P25(TX) prezintă cea mai mică eficiență de fotodegradare a coloranților Proba bil datorită infiltrării reciproce a pulberilor de TiO_2 Degussa și Aldrich. Cea mai mare activitate fotocatalitică a fost înregistrată pentru Proba SG-P25(TX) datorită sinergiei dintre particulele de anatas și rutil împiedcând recombinarea electronilor cu golurile. Eficiența de fotodegradare este influențată de tipul de surfactant (Triton X și SDS) adăugat la prepararea filmelor de TiO_2 ; Triton X100 contribuie la creșterea eficienței comparativ cu SDS datorită interacțiilor dintre colorant și moleculele de Triton X100. Efectul negativ al SDS-ului se datorează pe de o parte

repulsiilor electrostatice dintre colorant și SDS sau dopării filmelor de TiO₂ cu ioni de Na⁺ proveniți din SDS. Apa oxigenată (H₂O₂ 30%-4 mL/L soluție de colorant) este un acceptor/captator de electroni mai eficient decât O₂ inhibând reacția de recombinație a golurilor la suprafața semiconductorului, conduce la creșterea eficienței de fotodegradare cu valori cuprinse între 20-30% pentru MO și chiar mai mult pentru MB (Fig. 8).

Pentru a explica cinetica proceselor fotocatalitice heterogene, cei mai mulți cercetători utilizează cinetica Langmuir–Hinshelwood [51] reprezentată prin expresia:

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_r Kc}{1 + Kc} \quad (6)$$

unde: k_r = constanta de viteză a reacției de fotodegradare (mmol·L⁻¹·min⁻¹),

K = constanta de adsorbție a reactantului/reactanților (L·mmol⁻¹),

c = concentrația reactantului (mmol/L) la timpul t (min).

Prin liniarizarea ecuației 6 se poate calcula constanta de viteză a reacției de fotodegradare:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_r \cdot K} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{k_r} \quad (7)$$

Reprezentarea grafică a $1/v$ în funcție de $1/c$ conduce la determinarea constantei vitezei reacției de fotodegradare a poluantului (k_r) și constantei de adsorbție a poluantului pe suprafața fotocatalizatorului (K). Obținerea unor coeficienți de regresie (R^2) foarte buni conduce la concluzia că un mecanism de fotodegradare al poluantului decurge după o cinetică de tip Langmuir-Hinshelwood.

Pentru concentrații foarte mici de poluanți ($c < 10^{-3}$ M) cinetica Langmuir-Hinshelwood corespunde cineticii de ordinul I exprimată prin ecuația:

$$\ln c = \ln c_0 - k \cdot t \quad (8)$$

unde k reprezintă constanta aparentă a vitezei de reacție:

$$k = k_r \cdot K \quad (9)$$

Constanta aparentă a vitezei de reacție (k) se obține din reprezentarea grafică a $\ln(c)$ în funcție de timpul de iluminare și liniarizarea datelor. Parametri cineticii fotodegradării coloranților au fost determinați reprezentând grafic $\ln c$ în funcție de timpul de iradiere (Fig. 9 -Fig. 11), din panta dreptei se obține constanta aparentă a vitezei reacției (k).

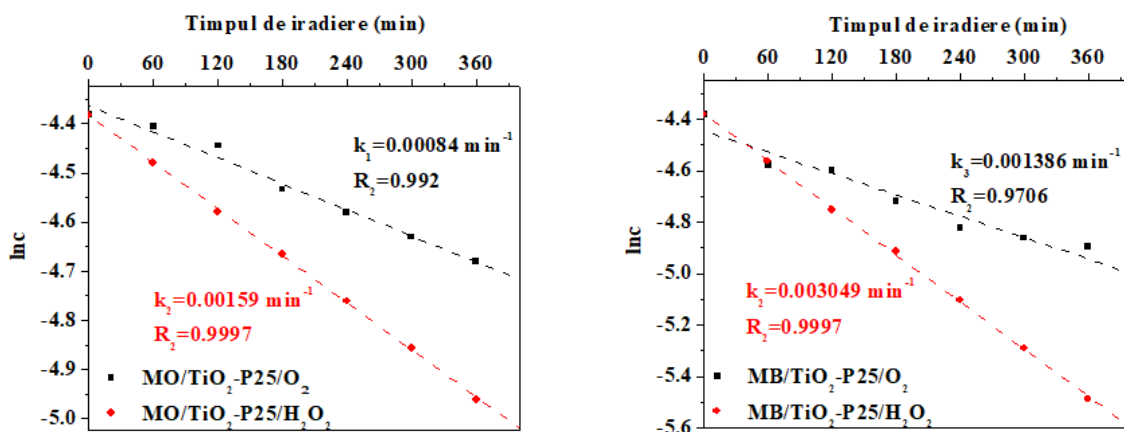


Fig. 9 Cinetica fotodegradării coloranților în prezența straturilor doctor blade TiO₂-P25.

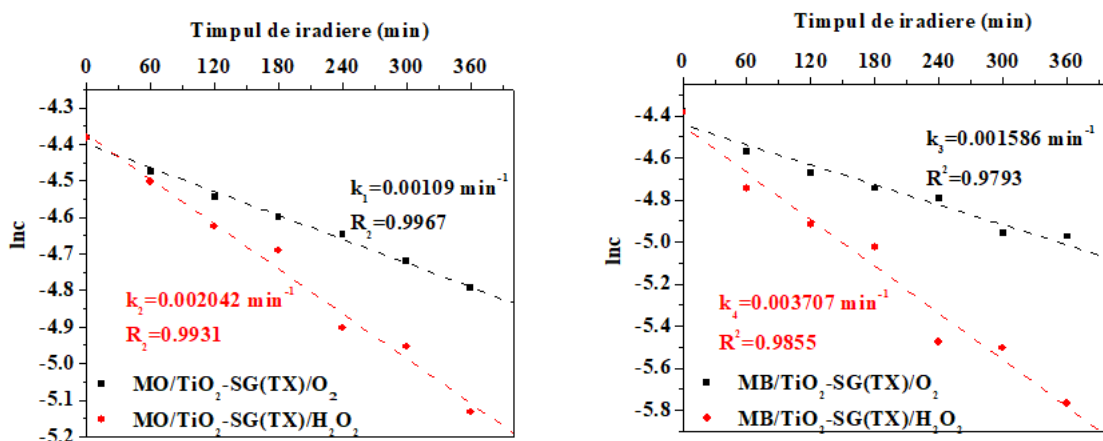


Fig. 10 Cinetica fotodegradării coloranților în prezența straturilor doctor blade TiO₂-SG(TX).

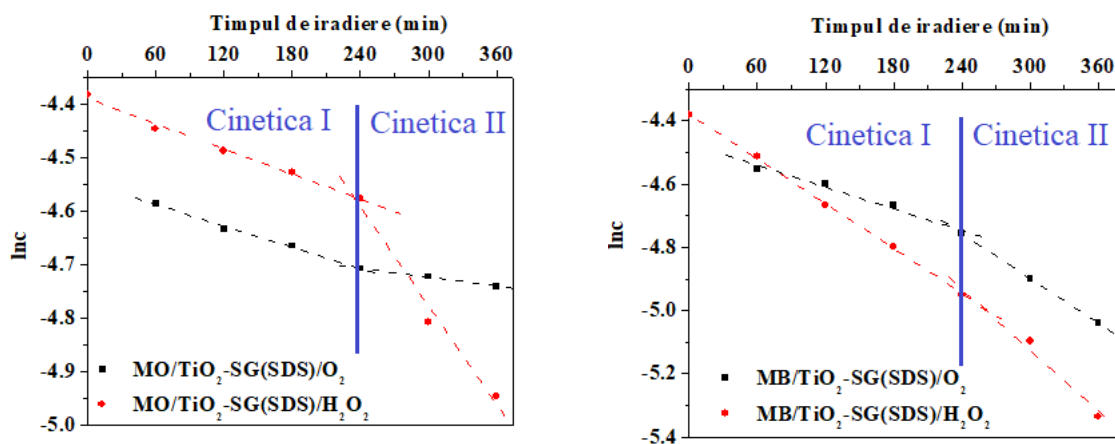


Fig. 11 Cinetica fotodegradării coloranților în prezența straturilor doctor blade TiO₂-SG(SDS).

Fotodegradarea coloranților în prezența catalizatorului de dioxid de titan decurge după a cinetică L-H pe domeniul de iradiere 0-360 minute, cinetică care nu este valabilă cu aceeași constantă de viteză pe tot domeniul de iluminare pentru fotocatalizatorul TiO₂-SG(SDS). Prezența domeniilor s-a evidențiat prin determinarea coeficienților de regresie de cel puțin 0,98 (Tabelul 4). Elucidarea cineticilor de reacție este necesară în vederea proiectării unui sistem fotocatalitic, lipsa unei liniarizări pe tot domeniul la care fotodegradarea a avut loc, denotă existența unui mecanism complex de fotodegradare, specific fiecărui sistem fotocatalitic în parte.

Tabelul 4 Parametrii cineticii fotodegradării MO și MB în prezența straturilor TiO₂-SG(SDS).

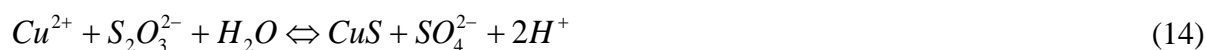
TiO ₂ -SG(SDS)		Timp (min)	MO		MB	
			k [min ⁻¹]	R ²	k [min ⁻¹]	R ²
UV/O ₂	I	0-240	6,66E-04	0,9974	1,14E-03	0,9912
	II	240-360	2,74E-04	0,9984	2,35E-03	1,0000
UV/H ₂ O ₂	I	0-240	7,84E-04	0,9963	2,36E-03	0,9996
	II	240-360	3,09E-03	0,9898	3,21E-03	0,9903

Studiul cineticii de fotodegradare oferă informații despre modul în care trebuie aleși parametri optimi de proces în cazul utilizării straturilor doctor blade de TiO₂. Fotodegradarea MO decurge cu o viteză mai mare în intervalul 0-240 minute urmată de o etapă mai lentă datorată ocupării centrilor activi de pe suprafața catalizatorului de către moleculele voluminoase de poluant.

3.3. Procese de decontaminare a apelor reziduale prin fotocataliză asistată de sulfura de cupru

Un alt material utilizat în procesele de fotocataliză heterogenă a fost sulfura de cupru obținută prin precipitare fotochimică, datele prezentate în acest subcapitol au fost publicate în lucrarea 15 din lista de lucrări ISI care susțin această teză de abilitare [52]. Precipitarea fotochimică (PCD) reprezintă o metodă simplă de obținere a pulberilor de Cu₂S și CuS cu morfologie

superioară, utilizând soluții apoase de CuSO_4 și $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Mecanismul sintezei fotochimice a sulfurilor de cupru [53] este următorul:



Experimental: amestecul obținut dintr-un volum de soluție de CuSO_4 și soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Tabelul 5) se iradiază cu radiație UV (cilindrul fotolizor prevăzut cu 3 tuburi Philips F18W/T8) timp de 3 ore la temperatura de 20°C . Precipitatul obținut se filtrează și apoi se usucă. După obținerea pulberilor a fost testată activitatea fotocatalitică a pulberilor.

Tabelul 5 Condițiile experimentale de obținere a pulberilor de Cu_xS .

Nr.crt.	Cod probă	Concentrație CuSO_4 [M]	Volum soluție CuSO_4 [mL]	Concentrație $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [M]	Volum soluție $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [mL]	Raport molar CuSO_4 : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
1	A31	0,5	28	0,05	272	1
2	A32	0,5	100	0,05	200	5
3	A33	0,5	150	0,05	150	10
4	A34	0,5	200	0,05	100	20
5	A35	0,5	225	0,05	75	30
6	A36*	0,05	200	0,5	100	0,2
7	A37*	0,05	150	0,5	150	0,1
8	A38*	0,05	100	0,5	200	0,05
9	A39*	0,05	75	0,5	225	0,033

* în aceste condiții nu se obține pulbere de Cu_xS

Pulberile de Cu_xS au fost caracterizate structural prin două metode: spectroscopie în infraroșu (FT-IR) și difracție cu raze X (XRD). Natura atomilor de sulf a fost studiată prin spectroscopie FT-IR. Cele mai caracteristice benzi se găsesc în intervalele: 584 – 731, 835 – 1046, 1094 – 1264 cm^{-1} (Fig. 12). În literatura de specialitate [54], benzile intervalului 584 – 731 cm^{-1} au fost atribuite vibrațiilor de deformare simetrice O–S–O, $\delta_s(\text{O–S–O})$, în al doilea interval – vibrațiile legăturilor simetrice S–O, $\nu_s(\text{S–O})$, iar pentru al treilea interval – vibrațiile legăturilor asimetrice S–O, $\nu_{as}(\text{S–O})$ (Tabelul 6).

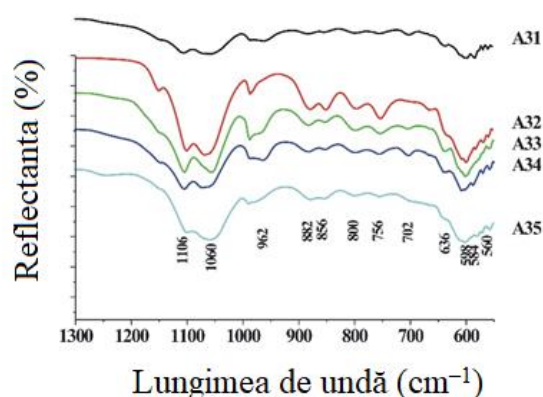


Fig. 12 Analiza FT-IR a pulberilor de Cu_xS
(prelucrată după referința 52).

Tabelul 6 Numărul de undă caracteristic benzilor pulberilor de Cu_xS .

Proba	Numărul de undă (cm^{-1})											
	$\nu_{as}(\text{S–O})$	$\nu_s(\text{S–O})$					$\delta_s(\text{O–S–O})$					
A31	1106	-	962	882	856	800	756	702	636	598	584	560
A32	1102	1068	988	880	852	796	754	-	-	600	-	-
A33	1106	1056	988	882	854	798	754	704	638	602	-	-
A34	1106	1072	964	882	854	798	756	702	636	608	-	558
A35	1100	1060	990	878	854	798	-	-	756	602	-	558

Modificările de cristalinitate și compoziție chimică au fost examinate prin difracția de raze X, difractogramele corespunzătoare pulberilor sunt prezentate în Fig. 13. În funcție de tipul precursorilor utilizați, difractogramele corespunzătoare probelor A31, A33 și A35 indică prezența sulfurilor de cupru și sodiu, precum și a precursorilor utilizați (CuSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$),

compușii identificați sunt trecuți în Tabelul 7 (numărul de identificare JCPDS este trecut de asemenea în tabel).

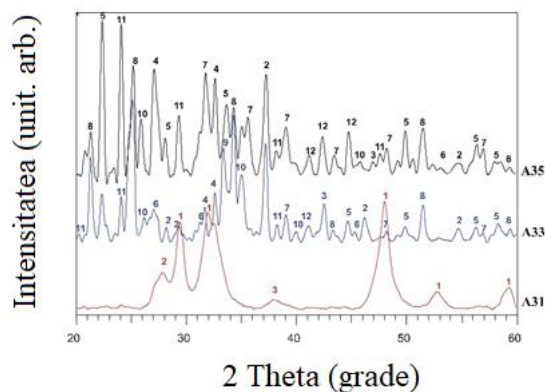


Fig. 13 Difractogramele corespunzătoare pulberilor de Cu_xS (prelucrată după referința 52).

Tabelul 7 Compușii identificați în difractogramele probelor A31, A33 și A35.

Codul/ Fig. 13	Compus	Denumire	JCPDS
1	CuS	Covelita, syn,	06-0464
2	$Cu_{1.8}S$	Digenita	47-1748
3	$Cu_{1.75}S$	Roxybita, syn,	23-0958
4	$Cu_{1.81}S$	Sulfură de cupru	41-0959
5	$Cu_{1.8}S$	Digenita, syn,	26-0476
6	Cu_2S	Sulfură de cupru	12-0175
7	$Cu_{1.92}S$	Sulfură de cupru	30-0505
8	$CuSO_4$	Sulfat de cupru (II)	14-0373
9	Cu_2SO_4	Sulfat de cupru (I)	28-0401
10	$Na_2S_2O_3$	Tiosulfat de sodiu	02-0277
11	Na_2S_3	Sulfură de sodiu	44-0822
12	Cu_2S	Chalcocita, syn	12-0227

Testarea activității fotocatalitice a pulberilor de sulfuri de cupru s-a realizat în următoarele condiții experimentale: Suspensia conținând 0,1 g pulbere de Cu_xS și 25 mL soluție MO 0.0125

mM este expusă radiației UV în cilindru fotocatalitic și este agitată magnetic timp de 60 minute. După 60 minute, proba este filtrată (Millipore 0,45 μ m), filtratul este analizat spectrofotometric, se determină concentrația reziduală de colorant (la absorbanța maximă de 463 nm). Eficiența de fotodegradare a MO se determină cu relația: $\eta = [(c_0 - c)/c_0] \cdot 100$ unde c_0 reprezintă concentrația inițială de colorant iar c reprezintă concentrația finală de colorant înregistrată după 60 minute de fotodegradare.

Activitatea fotocatalitică a pulberilor de Cu_xS este influențată de compoziție (contribuția fiecărei faze cristaline) și de procentul fazei cristaline present în probă (Tabelul 8). Proba A31 prezintă o activitate fotocatalitică scăzută pe de o parte a procentului mai mic de fază cristalină present în probă și pe de altă parte prezenței fazei CuS cunoscută din literatură ca influențând negativ activitatea fotocatalitică. Prezența urmelor de $CuSO_4$ în probele A34 și A35 determină eficiențe mici de fotodegradare a MO. Pulberea A33 a fost aleasă pentru a obține filme doctor blade datorită în primul rând obținerii unor eficiențe mari de fotodegradare a MO.

Tabelul 8 Corelarea compoziției chimice, morfologiei și activității fotocatalitice a pulberilor de Cu_xS .

Proba	Raport molar $CuSO_4$: $Na_2S_2O_3$	Fază cristalină [%]	Cu_xS [%] (predominant Cu_xS)	Eficiența de fotodegradare a MO [%]	
				UV/O ₂	UV/H ₂ O ₂
A31	1	36	100 (CuS – 97%)	2,5	13
A32	5	44,5	43,7 ($Cu_{1,8}S$ – 61.8%)	9	24
A33*	10	42	43,9 ($Cu_{1,8}S$ – 50%)	16	26
A34	20	46	47 ($Cu_{1,8}S$ – 21.7%)	3	14
A35	30	45	72,5 ($Cu_{1,8}S$ syn – 24.5%)	1	10

*Pulberea optimizată utilizată în subcapitolul 3.2 pentru obținerea filmelor doctor blade.

Scopul sintetizării pulberilor de sulfură de cupru nu a fost acela de a le utiliza ca fotocatalizatori, ci de a construi **fotocatalizatori tandem de TiO_2-Cu_xS** , rolul sulfurii de cupru a fost de activare VIS a fotocatalizatorilor tandem. Activitatea fotocatalitică a pulberilor a fost determinată pentru a discuta efectul de sinergie care apare în fotocatalizatorii tandem.

3.4. Procese de decontaminare a apelor reziduale prin fotocataliză asistată de fotocatalizatori tandem de $\text{TiO}_2\text{-Cu}_x\text{S}$

Materialele fotocatalitice tandem care conțin **dioxidul de titan**, un material eficient și foarte stabil, combinat cu semiconductori de tipul p sau semiconductori de tipul n, **oxizi sau sulfuri**, sunt materiale hibride cu performanțe excelente care combină proprietăți fizice și chimice diferite ale unor materiale individuale. O caracteristică importantă a materialelor fotocatalitice tandem este construirea joncțiunilor dintre 2 sau mai mulți semiconductori cu scopul de a facilita reacțiile redox la care participă electronii și golurile și de a minimiza recombinația dintre aceștia [55]. Materialele fotocatalitice VIS-active sunt: (i) materiale multi-strat de tipul oxid/oxid cu joncțiune n-n, de exemplu TiO_2/WO_3 , $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, sau cu joncțiune n-p, de exemplu $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$, $\text{TiO}_2/\text{NiO}_x$, (ii) structuri multi-strat de tipul oxizi/sulfuri, de exemplu $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{S}$, TiO_2/CdS .

Datele prezentate în acest subcapitol au fost publicate în lucrarea 15 din lista de lucrări ISI care susțin această lucrare de abilitare.

Obținerea filmelor de Cu_xS prin metoda doctor blade: Pentru obținerea filmelor de Cu_xS nanoporoase prin tehnica doctor blade s-a utilizat o pastă preparată din: 0,5g pulbere de Cu_xS (Proba A33), 0,9 mL apă distilată, 0,1 mL acetilacetonă și 0,1 mL Triton X-100. Pasta a fost depusă pe sticlă microscopică. Înainte de aplicarea pasteii, substratul de sticlă a fost curățat succesiv în etanol și acetonă și uscat în curent de aer cald. După curățare, pe substrat s-au fixat două benzi limitatoare de bandă adezivă, astfel încât suprafața filmului a fost de $1,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ iar grosimea filmului a fost dată de grosimea benzii adezive. Pasta a fost întinsă pe substrat cu o baghetă de sticlă. Filmele au fost uscate la temperatura de 60°C timp de 2 minute, s-a îndepărtat banda și au fost supuse unui tratament termic timp de 3 ore la 350°C .

Obținerea straturilor mixte de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ prin metoda doctor blade: Pentru obținerea straturilor tandem de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ s-a utilizat o pastă preparată din: 0,5g pulbere (amestec de Cu_xS și TiO_2 Degussa P25), 1,4 mL etanol, 0,1 mL acetilacetonă și 0,1 mL Triton X-100. Au fost utilizate următoarele rapoarte masice $\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=1:9$, $3:7$, $1:1$. Modul de obținere a straturilor subțiri este cel descris anterior.

Morfologia poroasă a suprafeței filmelor subțiri ($\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$) are un efect pronunțat asupra activității fotocatalitică. Morfologia filmelor este ilustrată prin imagini AFM ($50 \times 50 \mu\text{m} \times \mu\text{m}$) (Fig. 14), suprafața mare de scanare nu evidențiază formarea fisurilor pe suprafața filmelor.

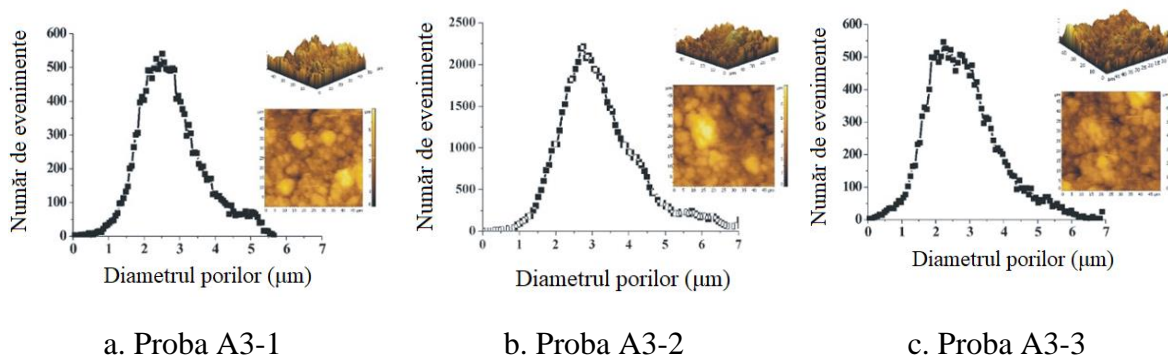


Fig. 14 Imaginile AFM (2D și 3D) și distribuția porilor pentru filmele $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ [52].

Imaginile AFM arată că mezo și micro-particule sunt aglomerate în agregate mari și curbele de distribuție a porilor permite estimarea dimensiunilor porilor inter-particule, cu valori aproape egale pentru cele trei probe: $2,75 \pm 0,8 \mu\text{m}$ (Proba A3-1), $2,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ (Proba A3-2), de $2,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (Proba A3-3).

Testarea activității fotocatalitice a filmelor de Cu_xS și $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ (probe cu aria de $1,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$) s-a făcut prin determinarea eficienței de fotodegradare a metiloranjului (MO, $\lambda=463 \text{ nm}$) și albastrului de metilen (MB, $\lambda=665 \text{ nm}$). Rezultatele au fost comparate cu cele obținute pentru filmele de dioxid de titan obținute anterior. Au fost variați următorii parametri: concentrația inițială ($0,05 \pm 0,003125 \text{ mM}$), timpul de iradiere ($0 \div 360$ minute), și acceptorul de electroni O_2 sau H_2O_2 (30%, 4 mL/L soluție de colorant). De asemenea, testele de fotodegradare au fost efectuate în diferite condiții de iradiere (UV și VIZ), precum și la întuneric.

Eficiența de fotodegradare a MO este foarte scăzută (0-5%) pentru Cu_xS în sistemul UV/catalizator/ O_2 (aer) (6h timp de iluminare) indiferent de concentrația inițială a colorantului. Eficiența crește semnificativ, peste 90% în soluții diluate de MO, atunci când se adaugă H_2O_2 în sistem (Fig. 15).

Apa oxigenată acționează ca un acceptor de electroni mai eficient decât oxigenul (la concentrația de saturație din aer, în timpul fotocatalizei). În sistemul UV/ $\text{Cu}_x\text{S}/\text{H}_2\text{O}_2$, aproape 100% din colorant a fost degradat după 6h de iradiere cu UV indicând valori semnificativ mai mari comparativ cu TiO_2 . Acest efect este mai pronunțat în soluții diluate, atât pentru MO și

MB, atunci când absorbția luminii și colmatarea catalizatorului sunt reduse. În Tabelul 9 sunt trecute eficiențele de fotodegradare a MO și MB în diferite sisteme fotocatalitice.

Activitatea fotocatalitică a compozitelor $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ (Fig. 16 pentru MO respectiv Fig. 17 pentru MB) prezintă un efect de sinergie care variază în funcție de raportul $\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2$.

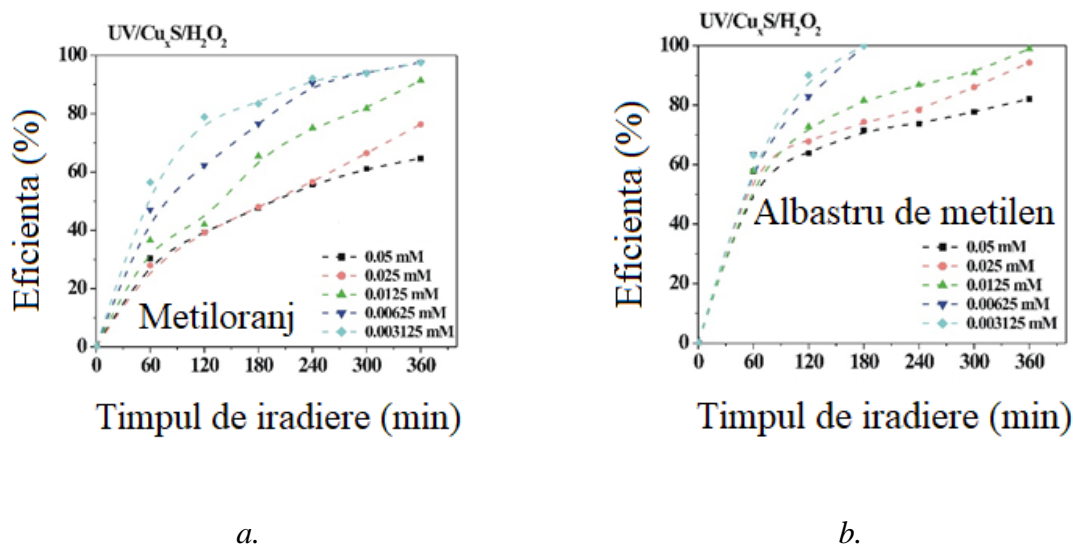


Fig. 15 Influența concentrației inițiale de colorant asupra eficienței de fotodegradare în sistemul $\text{UV}/\text{Cu}_x\text{S}/\text{H}_2\text{O}_2$ pentru metiloranj (a) și albastrul de metilen (b) (prelucrată după referința 52).

Tabelul 9 Eficiențele de fotodegradare a coloranților în prezența iluminării UV și VIZ.

Catalizator	Eficiența de fotodegradare a MO [%]				Eficiența de fotodegradare a MB [%]				
	MO/O ₂		MO/H ₂ O ₂		MB/O ₂		MB/H ₂ O ₂		
	UV	VIS	UV	VIS	UV	VIS	UV	VIS	
În absența fotocatalizatorului	0	0	0	0	0	7	0	17	
TiO ₂	26	7.4	44	11.4	40	33	67	45	
Cu ₂ S	1	0	92	10	17	0	99	37	
Cu _x S/TiO ₂	1:9	17.5	0	99 (300 min)	24	24	0	99	53
	3:7	17	1	99 (180 min)	62	13	0	99 (300 min)	56
	1:1	15	1	99 (240 min)	59	4	0	99(300 min)	62

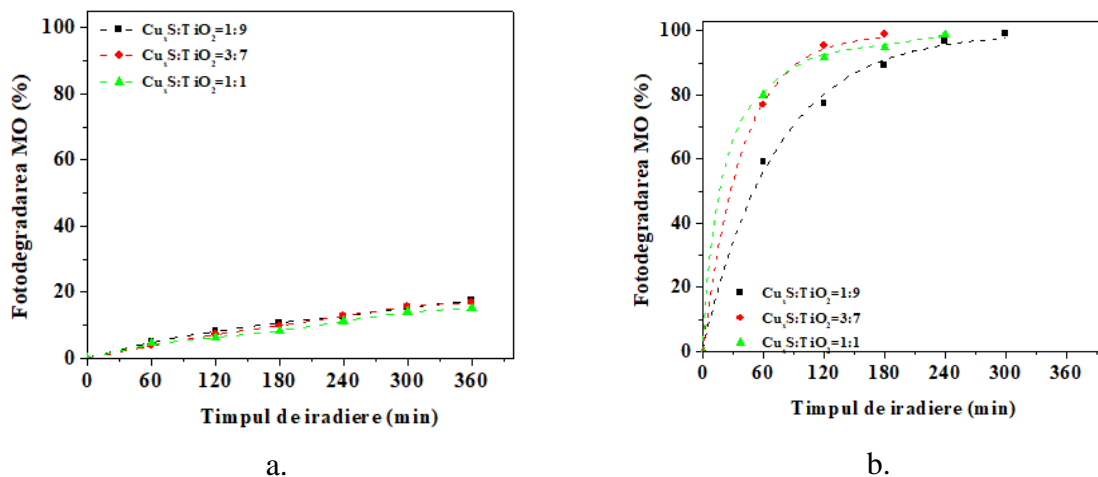


Fig. 16 Fotodegradarea MO în sistem (a) UV/O₂ și (b) UV/H₂O₂ (prelucrată după referința 52).

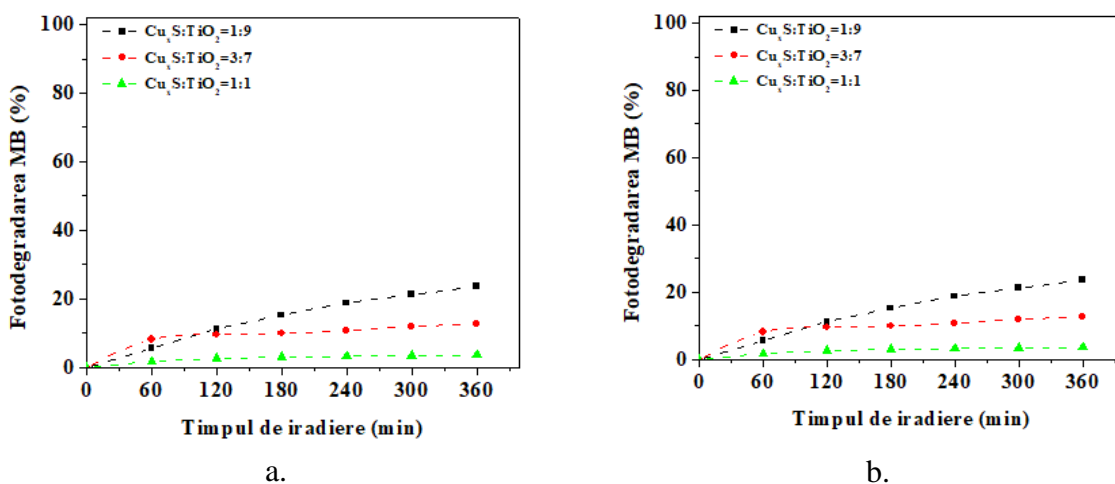
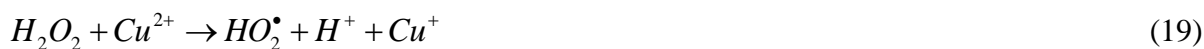


Fig. 17 Fotodegradarea MB în sistem (a) UV/O₂ și (b) UV/H₂O₂ (prelucrată după referința 52).

Rezultatele pot fi considerate promițătoare și confirmă faptul că asociația de semiconductori Cu_xS și TiO₂ este mai eficientă decât componentele sale, atunci când este implicat un acceptor de electroni, ca de exemplu apa oxigenată. Reacțiile care au loc în prezența acceptorului de electroni și care favorizează fotocataliza heterogenă sunt următoarele:



Pe baza datelor obținute în urma iradierii cu UV, teste suplimentare au fost dezvoltate pentru a investiga performanța filmelor composite $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ în prezența radiației VIS. Testele preliminare arată că 1% din coloranți se fotodegradează atunci când nu este folosită apa oxigenată ca acceptor de electroni (Tabelul 9).

Cinetica Langmuir-Hinshelwood este prezentată în Fig. 18 pentru MO și Fig. 19 pentru MB. Selectarea unui catalizator se poate face cunoscând constanta k . Valorile acestor constante împreună cu coeficienții de regresie (R^2) sunt trecuți în Tabelul 10.

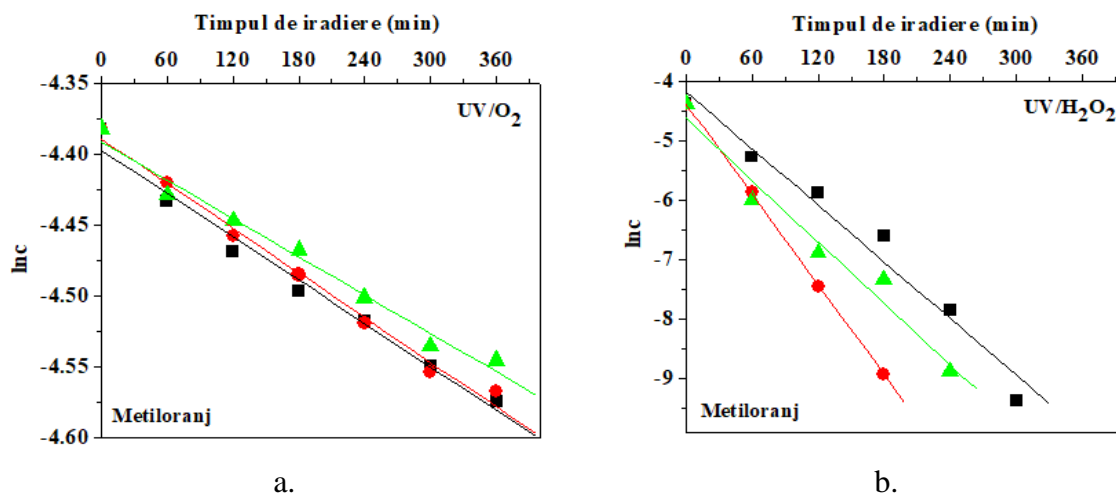


Fig. 18 Cinetica Langmuir-Hinshelwood de fotodegradare a MO (a) UV/O₂ și (b) UV/H₂O₂ (prelucrată după referința 52).

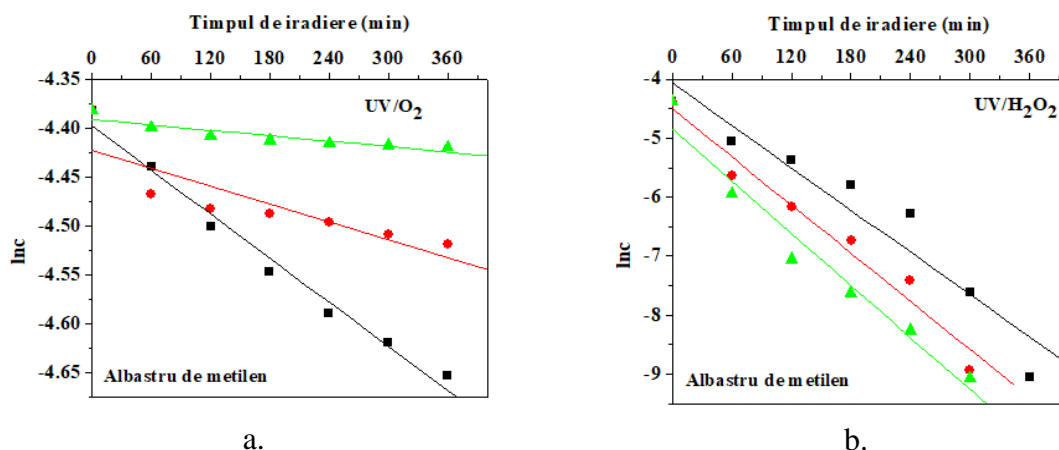


Fig. 19 Cinetica Langmuir-Hinshelwood de fotodegradare a MB în sistem (a) UV/O₂ și (b) UV/H₂O₂ (prelucrată după referința 52).

În condiții similare experimentale, constantele sunt de ordine de mărime similare (Tabelul 10), fiind puternic influențată de H₂O₂, astfel se poate concluziona că cantitatea de HO[•] este responsabilă pentru creșterea eficienței și nu o modificare a mecanismului de reacție.

Așa cum este prezentat în Tabelul 10, cea mai mare viteză de fotodegradare a MO a fost înregistrată pentru compoziția $\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2 = 3:7$, în prezența H_2O_2 , astfel recomandăm acest substrat pentru aplicațiile industriale.

Tabelul 10 Parametrii cineticii Langmuir-Hinshelwood corespunzători fotodegradării coloranților în prezența fotocatalizatorilor de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$

Colorant	Acceptorul de electroni	Catalizator	$k \cdot 10^7$ [min^{-1}]	R^2
MO	H_2O_2	$\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=1:9$	13,784	0,9916
		$\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=3:7$	25,358	0,9998
		$\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=1:1$	17,235	0,9829
	O_2	$\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=1:9$	0,511	0,9911
		$\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=3:7$	0,527	0,9949
		$\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=1:1$	0,452	0,9912
MB	H_2O_2	$\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=1:9$	11,922	0,9581
		$\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=3:7$	13,629	0,9827
		$\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=1:1$	14,756	0,9816
	O_2	$\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=1:9$	0,751	0,9912
		$\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=3:7$	0,164	0,9924
		$\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=1:1$	0,092	0,961

În concluzie, experimentele au demonstrat că fotocatalizatorul hibrid $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ activat cu H_2O_2 prezintă o eficiență de fotodegradare mare (99%) a coloranților comparativ cu filmele mono-componente. În plus, metoda de preparare poate fi extinsă și la obținerea altor combinații de fotocatalizatori.

3.5. Modelarea matematică a poziției benzilor energetice ale sistemelor fotocatalitice

Experiența semnificativă dobândită de autor în dezvoltarea de fotocatalizatori pe bază de semiconductori a permis abordarea modelării matematice a **poziției benzii interzise în sistemele hibride de doi semiconductori**. Proprietatea cheie a materialelor semiconductoare o reprezintă energia benzii interzise. Valoarea acesteia determină care fotoni pot fi absorbiți de

către electronii semiconductorului pentru a tranzita din banda de valență (BV) în banda de conducție (BC). Doar fotonii cu energie egală sau mai mare decât E_g (energia benzii interzise) pot fi absorbiți de către semiconductori. Cunoașterea tranzițiilor electronice din semiconductori este deosebit de importantă pentru materiale noi sintetizate cu aplicații în fotocataliză.

Modelarea matematică a benzilor energetice ale materialelor fotocatalitice s-a putut realiza din măsurători spectrofotometrice. Spectrul optic de absorbție oferă informații despre energia benzii interzise. Utilizând spectrul optic de transmisie se poate determina coeficientul de adsorbție și banda interzisă a semiconductorului.

Coeficientul de absorbție (α) se calculează cu formula:

$$\alpha = \frac{\ln \frac{1}{T}}{t} \quad (21)$$

unde: T = transmitanța, t = grosimea filmului (nm).

Tipul tranziției optice este guvernată de relația:

$$\alpha = \frac{\alpha_0 \cdot (h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (22)$$

unde α_0 este o mărime constantă, un parametru pentru tranziție (nm), E_g este energia benzii interzise (nm), $h\nu$ este energia fotonului (nm), n este o constantă; valoarea ei depinde de tipul de tranziție directă ($n=2$) sau tranziție indirectă ($n=1/2$) [56].

Sulfura de cupru prezintă tranziție directă [57] iar energia benzii interzise E_g se obține reprezentând grafic $(\alpha h\nu)^2$ în funcție de energia fotonilor ($h\nu$) și extrapolând porțiunea liniară a curbei pentru $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [58, 59]. Determinarea energiei benzii interzise pentru filmele de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ este prezentată în Fig. 20.

Valorile obținute pentru energia benzii interzise sunt următoarele: filme de Cu_xS $E_g=2,1$ eV, pentru filmele mixte $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ 2,39 eV ($\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=1:9$), 2,44 eV ($\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=3:7$) și respectiv 2,15 eV ($\text{Cu}_x\text{S}:\text{TiO}_2=1:1$). Valoarea corespunzătoare potențialului benzii de valență (2,73 eV), calculat pentru Cu_xS a fost apropiată de cea stabilită de Kashida și colaboratorii [60]. Aceste valori conduc la concluzia că aceste compozite pot fi utilizate ca fotocatalizatori activați de radiația vizibilă.

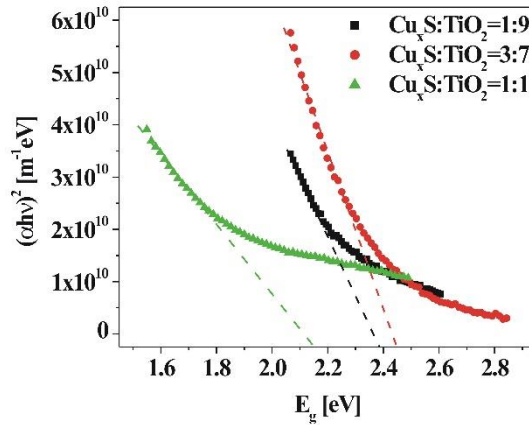


Fig. 20 Determinarea energiei benzii interzise pentru filmele mixte Cu_xS/TiO_2 .

Diagrama procesului de transfer de sarcină (Fig. 21) a fost determinată pentru sistemul Cu_xS/TiO_2 utilizând valorile pentru energia benzii interzise (E_g), poziția benzii de valență (VB) cu potențialul E_{VB} și poziția benzii de conducție (CB) cu potențialul E_{CB} . Aceste valori au fost calculate pe baza următoarelor relații empirice [61].

$$E_{VB} = \chi_{semiconductor} - E_e + 0.5E_g \quad (23)$$

unde: $\chi_{semiconductor}$ reprezintă electronegativitatea semiconductorului, E_e este energia electronilor liberi față de hidrogen (4.5 eV), E_g este energia benzii interzise (determinată experimental).

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (24)$$

Electronegativitatea semiconductorului $\chi_{semiconductor}(eV)$ și electronegativitatea cationului $\chi_{cation}(eV)$ pot fi calculate cu relațiile următoare:

$$\chi_{semiconductor}(eV) = 0.45 \cdot \chi_{cation}(eV) + 3.36 \quad (25)$$

$$\chi_{cation}(eV) = \frac{\chi_{cation}(P.u) + 0.206}{0.336} \quad (26)$$

Valorile obținute pentru E_g , E_{VB} , E_{CB} au fost utilizate pentru modelarea diagramei procesului de transfer de sarcină pentru Cu_xS și TiO_2 . Determinarea energiei benzii interzise pentru filmele de Cu_xS/TiO_2 este prezentată în Fig. 21.

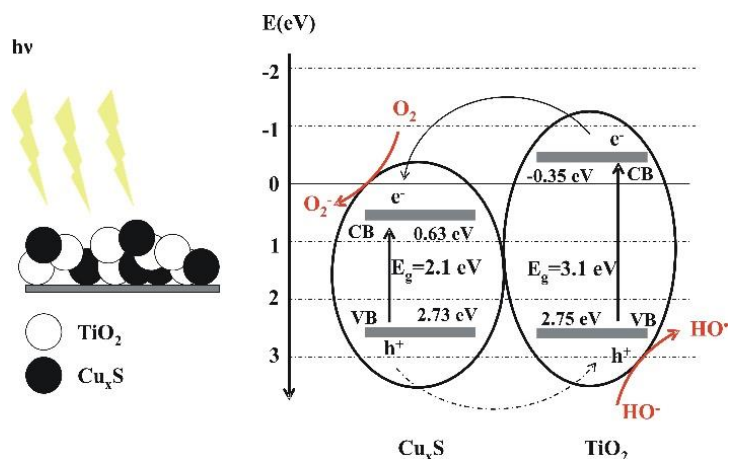


Fig. 21 Determinarea energiei benzii interzise pentru filmele mixte $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$.

Semiconductorii Cu_xS și TiO_2 au valorile apropiate pentru potențialele E_{VB} , dar E_{CB} diferă în mod semnificativ, prin urmare, în fotocatalizatorul $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ electronii și golurile se deplasează de la un semiconductor la altul conducând la reducerea recombinației electronilor cu golurile favorizând procesul de fotocataliză. Rezultatele pot fi considerate promițătoare și confirmă faptul ca asociația de semiconductori Cu_xS și TiO_2 este mai eficientă decât componentele sale, atunci când este implicat un acceptori de electroni (H_2O_2). **Dezvoltarea unui sistem hibrid fotocatalitic** necesită alegerea potrivită a semiconductorilor cu banda interzisă largă și îngustă, precum și alinierea corespunzătoare a nivelurilor energetice. Aceasta s-a realizat cu succes prin asocierea TiO_2 -anatas cu Cu_xS sintetizat prin metoda precipitării fotochimice, rezultatele au fost publicate în lucrarea 15 din lista de lucrări ISI care susțin teza de abilitare.

Proiectarea materialelor tandem se bazează pe asocieri de semiconductori luând în calcul valoarea și poziția benzii interzise. Un fotoelectron generat pe suprafața dioxidului de titan migrează din BV în timp ce în BV rămâne un gol (h^+). Dacă energia este suficient de mare pentru a stimula al doilea semiconductor să genereze purtători de sarcină atunci golul (h^+) generat trece în banda de valență a TiO_2 .

Literatura de specialitate menționează valori diferite ale energiei benzii interzise pentru materiale în funcție de metoda de sinteză, precursorii utilizați, temperatura de tratament termic și de proprietățile acestora. În Tabelul 11 sunt trecute valorile pentru E_g raportate în literatura de specialitate pentru majoritatea oxizilor și sulfurilor întâlnite în structurile tandem în sistemele fotocatalitice.

Tabelul 11 Oxizi și sulfuri utilizați ca materiale fotocatalitice

Semicond- ductor	χ_{cation} (eV)	$\chi_{semiconductor}$ (eV)	E_g (eV)	E_{VB} (eV)	E_{CB} (eV)	Semicon- ductor	Referințe
TiO ₂	5,196	5,698	2,8-3,8	2,6-3,1	(-0,7)-(-0,2)	n	62, 63, 64
SnO ₂	6,446	6,261	3,43-3,8	3,48-3,66	(-0,14)-0,05	n	65, 66
ZnO	5,424	5,846	3,3-3,75	2,95-3,22	(-0,25)-(-0,53)	n	67, 68
V ₂ O ₅	5,464	5,819	1,7-2,9	2,17-2,77	(-0,13)-0,47	n	69, 70
Cu ₂ O	6,268	6,181	2,1-2,6	2,73-2,98	0,38-0,63	p	71
CuO	6,268	6,181	1,2-2,1	2,28-2,73	0,63-1,08	p	72
WO ₃	7,637	6,797	2,4-2,8	3,5-3,7	0,9-1,1	n	73, 74, 75
NiO	6,298	6,164	3,5-4	3,44-3,69	(-0,31)-(-0,06)	p	76
Cu _x S	6,268	6,181	2-2,7	2,68-3,03	0,33-0,68	p	60

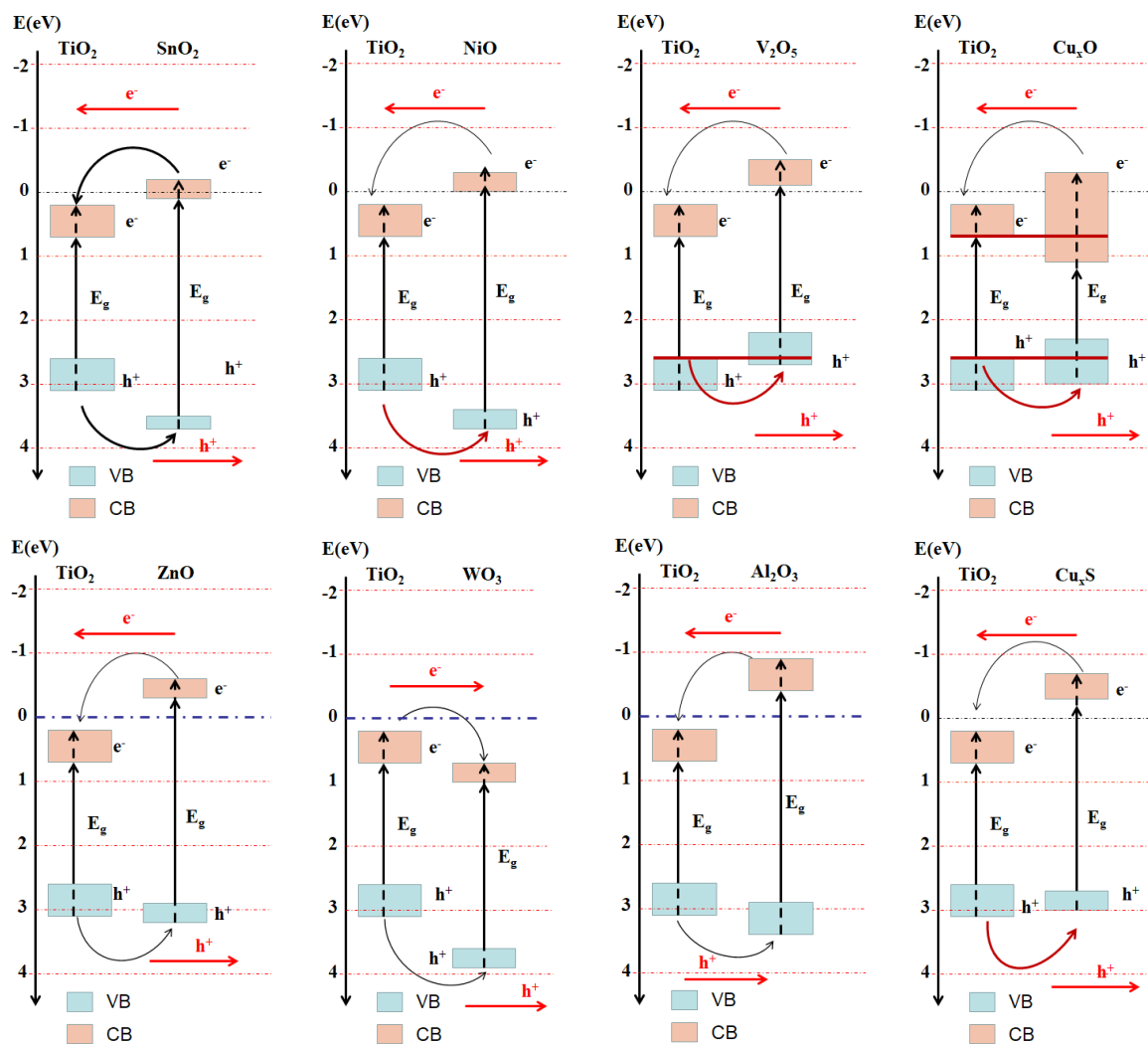


Fig. 22 Modelarea proceselor de transfer de sarcină la fotocatalizatorii tandem.

Diagramele proceselor de transfer de sarcină (Fig. 22) prezintă formarea structurilor tandem și explică alegerea acestor componente pentru procesele de fotocataliză, pe baza energiei benzii interzise E_g , potențialul benzii de valență (E_{VB}) și potențialul benzii de conducție (E_{CB}) față de electrodul de hidrogen

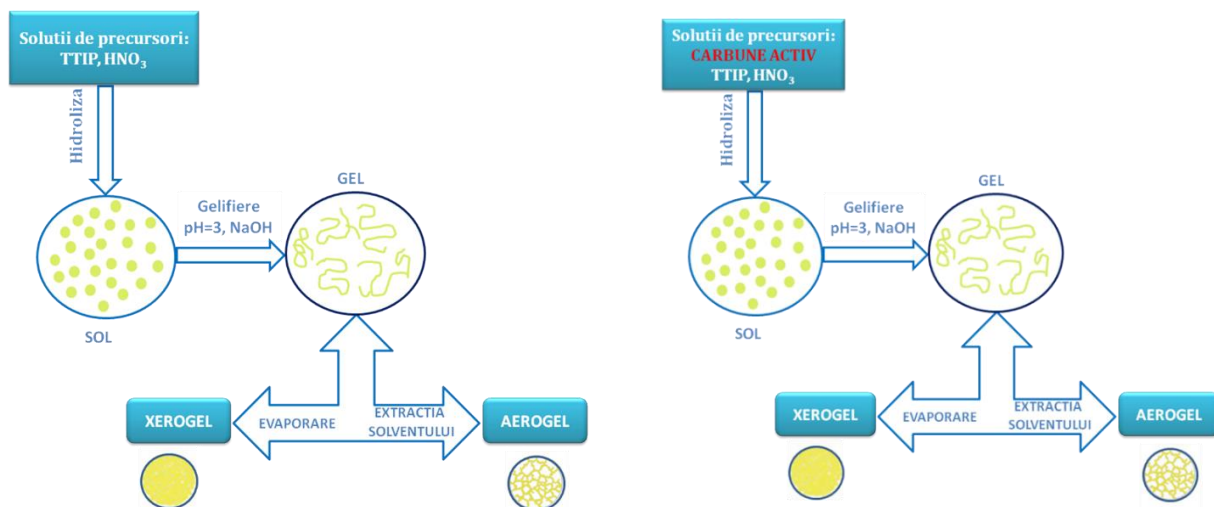
3.6. Procese de decontaminare a apelor reziduale prin fotocataliză asistată de fotocatalizatori hibridi de dioxid de titan și cărbune activ

Materialele hibride de tipul TiO_2 -cărbune activ pot fi utilizate pe de o parte, *fotocatalizatori* pentru degradarea coloranților și surfactanților și *adsorbanți* pentru adsorbția coloranților, surfactanților și metalelor grele. Rezultatele prezentate în acest subcapitol au fost publicate în lucrarea 5 din lista de lucrări ISI care susțin teza de abilitare.

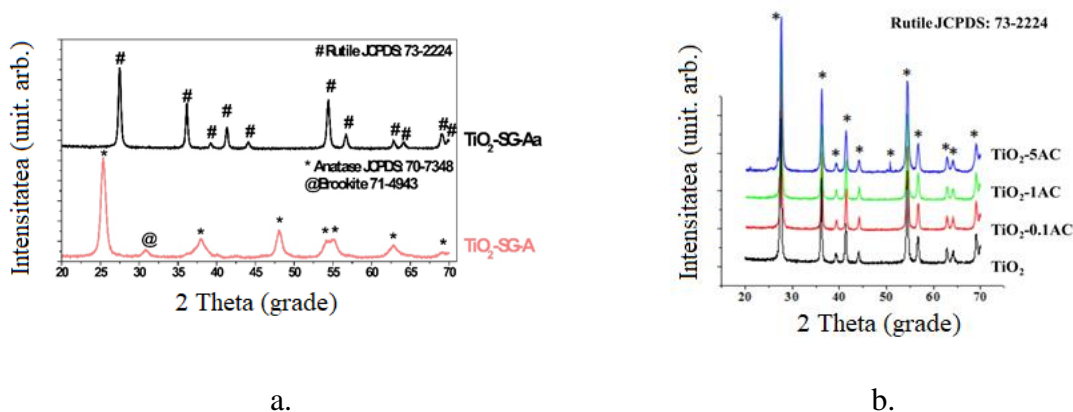
Combinarea cărbunelui activ (CA) cu dioxidul de titan are următoarele avantaje: (1) cărbunele activ are rolul de suport pentru creșterea dioxidului de titan, (2) moleculele de poluant care migrează la suprafața TiO_2 pot fi degradate prin fotocataliză și (3) cărbunele activ se regenerează in situ.

Obținerea pulberilor de TiO_2 prin metoda sol-gel: Într-un pahar Berzelius se introduc 30 mL soluție de izopropoxid de titan (TTIP), se adaugă sub agitare magnetică continuă picătură cu picătură (timp de 3 ore) 120 mL soluție de HNO_3 1M. După adăugarea întregii cantități de HNO_3 se oprește agitare magnetică și se determină pH-ul soluției coloidale obținute (pH=1), pH-ul se ajustează la valoarea 3 în două moduri: (a) prin adăugarea a unei soluții de NaOH 2N (pulbere notată TiO_2 -SG-A) și (b) prin adăugarea peletilor de NaOH (pulbere notată TiO_2 -SG-Aa), se continuă agitare timp de încă 2 ore la temperatura camerei. Gelul obținut se separă prin centrifugare la 5200 rpm timp de 10 minute, se lasă la temperatura camerei până la evaporarea completă a solventului și se tratează termic timp de 3h la $500^\circ C$. Schematic sinteza pulberii de dioxid de titan este reprezentată în Fig. 23a.

Obținerea materialelor hibride de TiO_2 -cărbune activ: Izopropoxidul de titan se amestecă cu cantități diferite de cărbune activ Scharlau (0,1, 1 și respectiv 5g de cărbune activ), metoda de sinteză este similară cu cea descrisă anterior la obținerea dioxidului de titan. Schematic sinteza este reprezentată în Fig. 23b. Compozitele de TiO_2 -CA au fost tratate termic la $500^\circ C$ timp de 3h.

a. Etape de obtinere a pulberii de TiO_2 b. Etape de obtinere a pulberii de TiO_2 -CAFig. 23 Etapele obținerii pulberilor de TiO_2 și TiO_2 -CA prin metoda sol-gel.

Prin difracția de raze X (XRD) s-au determinat difractogramele caracteristice pulberilor de TiO_2 (Fig. 24a). În difractogramele înregistrate pentru filmele de TiO_2 se observă prezența în pulberea în care apa nu este folosită ca solvent (TiO_2 -SG-Aa) a benzilor de difracție specifice TiO_2 numai forma rutil (identificată cu JCPDS: 73-2224), comparativ cu pulberea în care a fost utilizată apa ca solvent (TiO_2 -SG-A) unde sunt prezente formele cristaline TiO_2 anatas (identificată cu JCPDS: 70-7348) și TiO_2 brookit (identificată cu JCPDS: 71-4943).



a.

b.

Fig. 24 Difractogramele pulberilor de TiO_2 (a) și compozitelor TiO_2 -CA (b) obținute prin metoda sol-gel.

Din analizele de difracție se observă că în materialele compozite dioxidul de titan este prezent în forma cristalină rutil, forma cristalină anatas nu este prezentă și nici liniile de difracție caracteristice carbonului cristalin. Dimensiunile cristalitelor calculată cu relația Scherrer sunt:

27 nm pentru $\text{TiO}_2\text{-Aa}$, 27 nm pentru $\text{TiO}_2\text{-0.1AC}$, 25 nm pentru $\text{TiO}_2\text{-1AC}$ și 21 nm pentru $\text{TiO}_2\text{-5AC}$, dimensiunea cristalitelor este influențată ușor de cantitatea de cărbune activ pe care a crescut dioxidul de titan. Procesele de fotocataliză sunt corelate cu dimensiunile cristalitelor în Tabelul 12). Precursorii utilizați pentru sinteza TiO_2 influențează semnificativ morfologia pulberilor obținute prin metoda sol-gel (Fig. 25), astfel se observă o structură cu mai multe muchii în cazul în Proba $\text{TiO}_2\text{-SG-A}$, datorită pe de o parte structurii tetragonale a anatasului observată în analizele de difracție.

Microscopia electronică de baleaj oferă informații referitoare la forma și dimensiunea cristalitelor (Fig. 26). Dioxidul de titan forma cristalină rutil are o structură cristalină tetragonală cinetic favorabilă comparativ cu alte structuri, rezultând forme elipsoidale aciculare, de 20-30 nm. La materialele compozite se observă obținerea unor morfologii ușor diferite în funcție de procentul de cărbune activ inițial, precum și creșterea cristalitelor de TiO_2 pe matricea de cărbune activ.

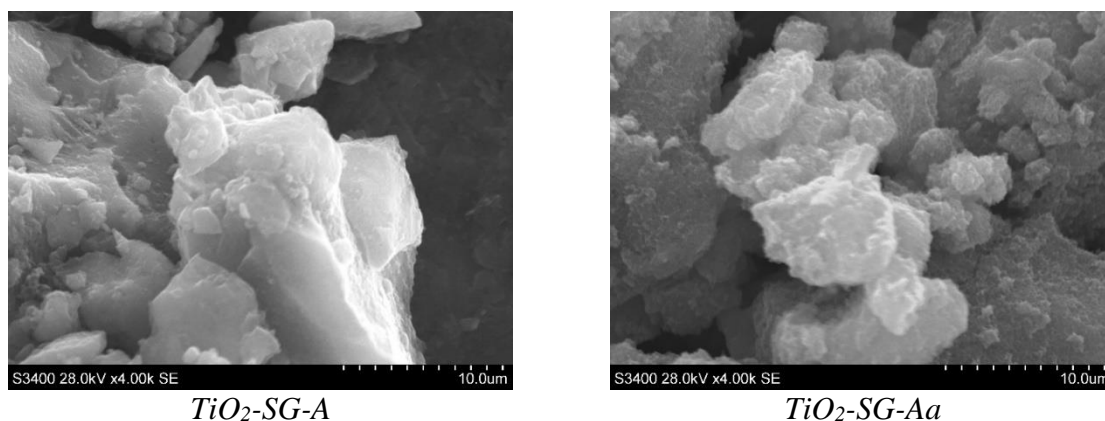


Fig. 25 Imagini SEM obținute pentru probele de TiO_2 obținute prin metoda sol-gel.

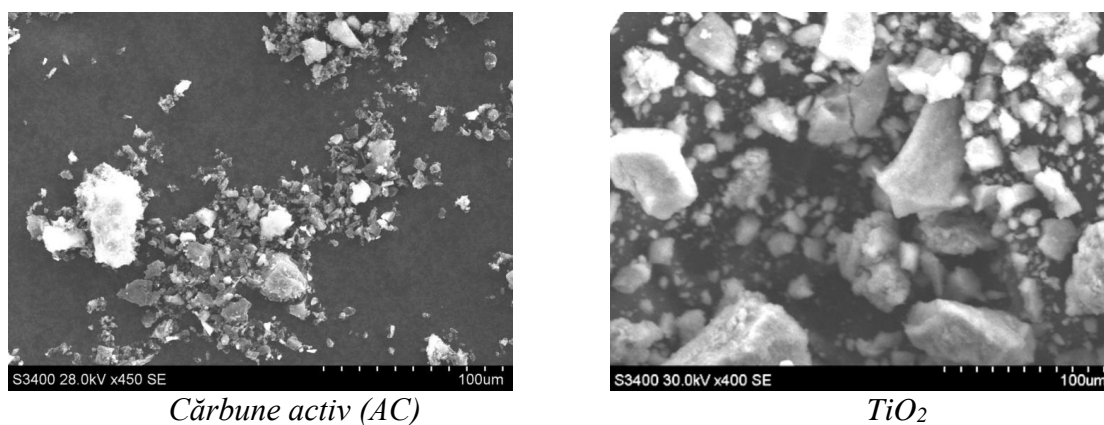


Fig. 26 Imagini SEM obținute pentru probele de $\text{TiO}_2\text{-CA}$ comparative cu cărbunele activ.

Spectrul optic de absorbție oferă informații despre energia benzii interzise. Utilizând spectrul optic de absorbție se poate determina banda interzisă a materialului (E_g) reprezentând grafic $(Abs \times E_g)^2$ în funcție de E_g , și extrapolând porțiunea lineară a graficului. Valorile determinate pentru energia benzii interzise (Tabelul 12) sunt cuprinse între 2,96 și 3,06 eV comparabile cu valoarea calculată pentru pulberea comercială de TiO_2 Degussa de 3 eV. Din literatură se cunoaște că rutilul prezintă o bandă interzisă directă având energia de 3,06 eV și o bandă interzisă indirectă cu energia 3,1 eV, iar forma structurală anatas a dioxidului de titan prezintă o bandă interzisă indirectă cu valoarea de 3,23 eV.

Evaluarea proprietăților interfaciale ale materialelor se poate face prin măsurarea unghiului de contact (Fig. 27). Valoarea acestuia, definită prin ecuația Young-Dupree (ecuația 27) depinde de substrat (tensiunea superficială S-V), de natura lichidului din picătură (tensiunea superficială L-V) și de natura interacțiunilor substrat-lichid (tensiunea interfacială S-L) [77, 78, 79].

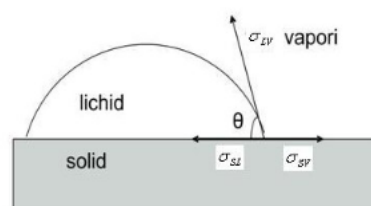


Fig. 27 Unghiul de contact la echilibrul celor trei forte.

$$\sigma_{SV} = \sigma_{LV} \cos \theta + \sigma_{SL} \quad (27)$$

unde:

σ_{LV} - este tensiunea superficială a lichidului în echilibru cu vaporii saturați,

σ_{SV} este tensiunea superficială a solidului în echilibru cu vaporii saturați ai lichidului,

σ_{SL} este tensiunea interfacială între solid și lichid.

Măsurătorile unghiului de contact s-au realizat utilizând aparatul OCA-20 (DataPhysics Instruments). Pulberea a fost presată pe sticlă microscopică, apa a fost lichidul polar cu tensiune superficială mare ($\sigma=72,10$ mN/m) utilizat pentru determinarea unghiurilor de contact. O picătură de 30 μ L a fost lăsată să cadă cu o viteză de 0,5 μ L/s pe suprafețele analizate. Unghiul de contact dintre lichid și suprafață a fost determinat timp de 180s. Unghiurile de contact dintre suprafața catalizatorului și apa pentru toate materialele sunt cuprinse între 12-14 grade. Dacă suprafața care se udă este favorizată energetic comparativ cu suprafața uscată, unghiul de contact static va fi mai mic decât 90°, iar suprafața se consideră liofilă (hidrofilă, dacă lichidul

este apa). Dacă unghiul de contact este mai mare decât 90° atunci suprafața este liofobă (respectiv hidrofobă). Caracterul hidrofilic al probelor sintetizate reprezintă un avantaj pentru procesele de fotocataliză.

Punctul izoelectric al unui material pH_{zpc} se definește ca pH-ul la care suprafața materialului este neutră din punct de vedere electric. Încărcarea suprafeței materialului este pozitivă (ecuația 28) la valori ale pH-ului sub valori înregistrate pentru pH_{zpc} și respectiv negativ pentru valori ale pH-ului peste pH_{zpc} (ecuația 29) [80].



Punctul izoelectric al unui material este dependent de proprietățile materialului și de condițiile de mediu în care se găsește, este importantă evaluarea pH_{zpc} în alegerea parametrilor fotodegradării datorită încărcării superficiale a suprafeței fotocatalizatorului în raport cu structura moleculară a surfactantului degradat. Alegând un domeniu de pH favorabil atracției electrostatice dintre fotocatalizator și poluant se poate asigura o eficiență crescută a procesului de fotodegradare.

Determinarea punctului izoelectric s-a făcut prin titrare acido-bazică. Pentru determinarea punctului izoelectric al pulberilor s-a utilizat 0,2 g pulbere pentru 100 mL soluție păstrând raportul dintre pulbere și volum soluție utilizat pentru testele de fotodegradare a SDS-ului. Pulberea a fost dispersată în soluție de NaOH 0,1M și s-a titrat cu soluție de HNO₃ 0,1M înregistrându-se variația pH-ului (Schott Instruments, Prolab 2000) cu volumul de soluție acidă adăugată. A fost reprezentat grafic pH-ul determinat în funcție de volumul de HNO₃ adăugat, punctul de inflexiune reprezintă punctul izoelectric. Pentru determinarea exactă a acestuia s-a reprezentat grafic derivata de ordinul I a pH-ului în funcție de volumul de HNO₃ adăugat. Maximul celui mai semnificativ vârf reprezintă volumul de echivalență care corespunde punctului izoelectric (Fig. 28).

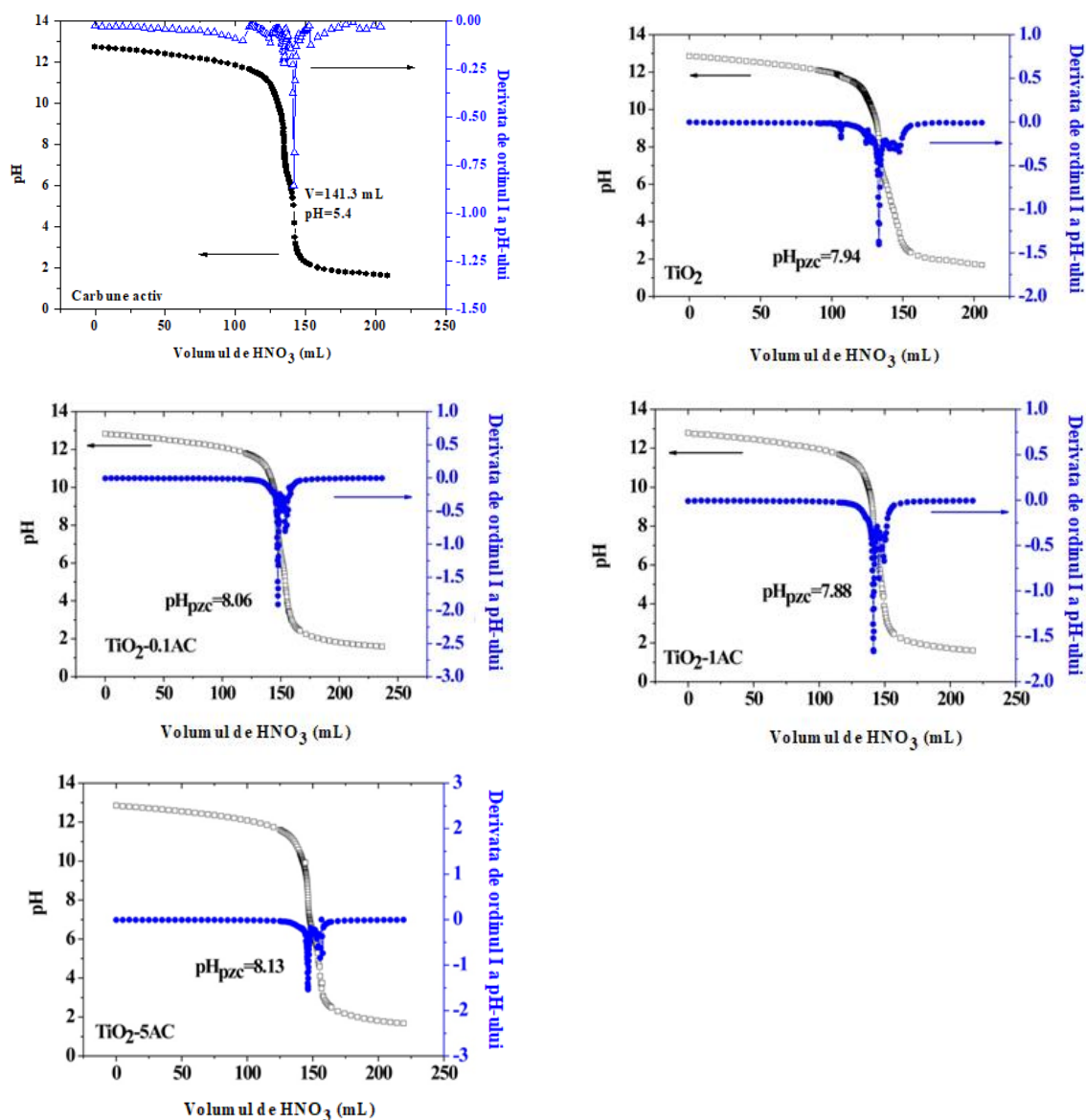


Fig. 28 Determinarea punctului izoelectric pH_{pzc} a materialelor sintetizate comparativ cu cărbunele activ și dioxidul de titan.

Activitatea fotocatalitică a compozitelor TiO_2 -cărbune activ comparativ cu cărbunele activ și dioxidul de titan a fost evaluată prin testarea fotodegradării metiloranjului și albastrului de metilen (concentrația inițială = 30 mg/L). Toate testele de fotocataliză au fost realizate în reactorul fotocatalitic echipat cu tuburi UVA, 0,1g catalizator a fost adăugat la 50 mL soluție de colorant, fotocatalizatorul a fost separat prin filtrare pe membrane filtrante de 0,45 μm . Concentrația reziduală de colorant a fost evaluate prin măsurători spectrofotometrice. Rezultatele sunt prezentate în Fig. 29 pentru degradarea prin adsorbție și fotocataliză a MO și în Fig. 30 pentru degradarea prin adsorbție și fotocataliză a MB.

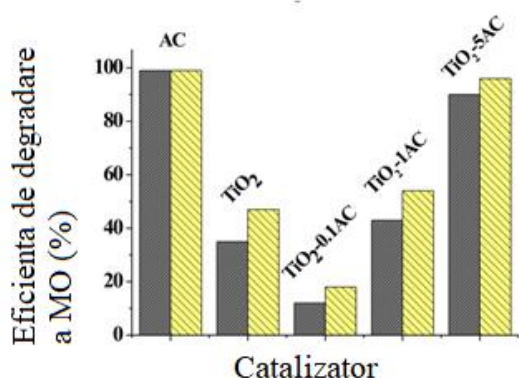


Fig. 29 Eficiența de degradare a MO prin adsorbție (prima coloană) și fotodegradare (a doua coloană).

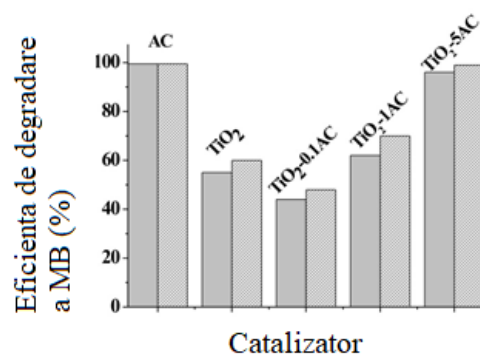


Fig. 30 Eficiența de degradare a MB prin adsorbție (prima coloană) și fotodegradare (a doua coloană).

Tabelul 12 Energia benzii interzise și dimensiunea cristalitelor corelate cu fotodegradarea SDS-ului în UV și VIS.

Cod probă	E_{gap} [eV]	Dimensiunea cristalitelor [nm]	Fotodegradarea SDS [%]	
			UV	VIZ
TiO ₂ -Degussa	3	30	67	80
TiO ₂ -SG-A	3,06	11	61,75	51,36
TiO ₂ -SG-Aa	2,95	27	38,65	58,54
TiO ₂ -SG-0.01CA	2,96	27,6	32,57	60
TiO ₂ -SG-0.1CA	2,96	26	50	63,8
TiO ₂ -SG-1CA	2,98	21	53,77	66

În concluzie, deși cărbunele activ prezintă performanțe mai mari datorită capacității mari de adsorbție are un anumit dezavantaj pentru mediu, generând astfel deșeuri suplimentare. Compozitele de dioxid de titan-cărbune activ pot fi eficiente în tratarea apelor reziduale complexe prin fotocataliză și adsorbția simultană a poluanților organici.

4. Analiza spectrofotometrică simultană a sistemelor binare și ternare de poluanți prin metode derivate

4.1 Analiza simultană a sistemelor binare de poluanți prin metoda derivatei de ordinul întâi

Procesele fotocatalitice heterogene sunt optimizate pentru soluții monocomponente de coloranți [81, 82, 83, 84, 85], dar situațiile reale implică ape uzate cu un conținut complex de poluanți organici și anorganici. Fotodegradarea heterogenă nu conduce întotdeauna la mineralizarea poluanților, produșii de reacție rezultați prin fotodegradarea poluanților inițiali sunt deseori toxici și nu rezolvă problema poluării apelor [86, 87, 88]. Analiza riguroasă a mecanismului complex al fotocatalizei conduce la extinderea acestui proces de la studiul experimental de laborator la nivel industrial. Imposibilitatea determinării cu exactitate a concentrațiilor coloranților după procesul de fotocataliză pe baza curbelor de calibrare a făcut necesară identificarea unei alte metode de determinare a concentrației coloranților atunci când ei se găsesc în amestec. Analiza simultană a soluțiilor multi-componente de coloranți reprezintă o problemă complexă datorită interferențelor spectrale, care conduc la o suprapunere considerabilă a benzilor de absorbție.

Literatura de specialitate menționează următoarele metode analitice de determinare a concentrațiilor compușilor organici în amestecuri: spectrofotometrie în vizibil [89], spectrofotometrie de masă [90], polarografie [91], electroforeză capilară [92] și cromatografie lichidă de înaltă performanță HPLC [93].

Metoda spectrofotometrică [94] pentru rezolvarea interferenței spectrale a amestecurilor binare și ternare de 2 respectiv 3 coloranți este o abordare modernă preluată din industria farmaceutică pentru determinarea componentelor din medicamente [95]. În literatura științifică, această tehnică se întâlnește sub diferite forme: analiza liniară hibridă [96], partial least squares [93], ratio derivative method [97], metoda derivatei de ordinul I [98, 99] și metoda derivatei de ordinul II [100]. Aceste tehnici analitice sunt aplicabile pentru industria alimentară [101], industria medicamentelor [95] și pentru controlul poluanților din mediu.

Predicția și evaluarea fotodegradării amestecurilor multi-componente a fost abordată de autor în Articolul 9 din lista de lucrări ISI, publicat în Chemical Engineering Journal.

4.1.1 Modelul matematic de evaluare spectrofotometrică a amestecurilor binare prin derivata de ordinul I

Modelul propus pentru evaluarea spectrofotometrică a unui colorant în amestecuri binare de doi coloranți este abordat în acest subcapitol. Considerăm 2 coloranți notați cu X și Y. Pentru sistemele monocomponente scriem ecuațiile absorbantei colorantului X (ecuația 30) și colorantului Y (ecuația 31).

$$A_{X,\lambda_i} = \alpha_{X,\lambda_i} C_X \quad (30)$$

$$A_{Y,\lambda_i} = \beta_{Y,\lambda_i} C_Y \quad (31)$$

Dacă considerăm un amestec format din coloranții X și Y, absorbanta amestecului X-Y, A_{m,λ_i} este descrisă de ecuația 32.

$$A_{m,\lambda_i} = \alpha_{X,\lambda_i} C_X + \beta_{Y,\lambda_i} C_Y \quad (32)$$

Unde A_{X,λ_i} este absorbanta compusului X măsurată spectrofotometric la lungimea de undă λ_i , A_{Y,λ_i} este absorbanta compusului Y măsurată spectrofotometric la lungimea de undă λ_i , A_{m,λ_i} este absorbanta amestecului X-Y măsurată spectrofotometric la lungimea de undă λ_i , $\alpha_{X,\lambda_i}, \beta_{Y,\lambda_i}$ sunt absorbabilitățile compușilor X și respectiv Y, C_X, C_Y sunt concentrațiile compușilor X și respectiv Y.

Dacă împărțim ecuația 32 la absorbanta corespunzătoare compusului X ($\alpha_{X,\lambda_i} C_X$) obținem ecuația 33.

$$\frac{A_{m,\lambda_i}}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X} = 1 + \frac{\beta_{Y,\lambda_i} C_Y}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X} \quad (33)$$

Derivata ecuației 33 în funcție de lungimea de undă este:

$$\frac{d}{d\lambda} \left[\frac{A_{m,\lambda_i}}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X} \right] = \frac{d}{d\lambda} \left[\frac{\beta_{X,\lambda_i}}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X} \right] C_Y \quad (34)$$

Derivata absorbanțelor unui colorant X în amestecul de doi coloranși X-Y depinde de concentrația colorantului Y (C_Y) dar este independentă de concentrația compusului X (C_X), dacă concentrația componentului X este constantă. Dacă reprezentăm graphic $\frac{d}{d\lambda} \left[\frac{A_{m,\lambda_i}}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X} \right]$ în funcție de concentrația de component Y, obținem curba de calibrare a concentrațiilor componentului Y. Similar se determină și concentrația de compus X în amestecul de doi compuși X-Y.

4.1.2 Metoda experimentală de evaluare spectrofotometrică a amestecurilor binare de coloranți comerciali

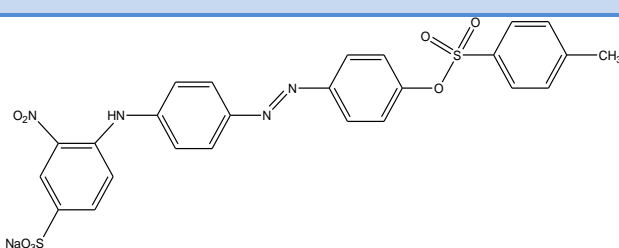
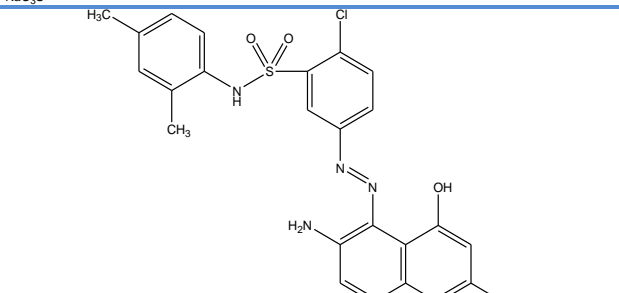
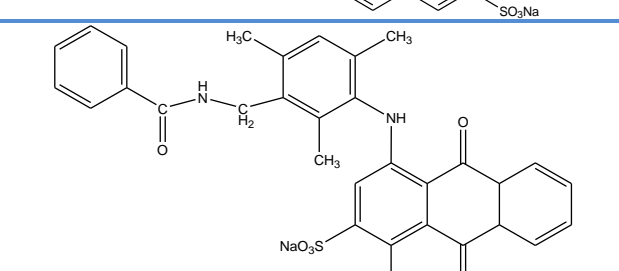
Cei trei coloranți aleși sunt utilizați în procesele tehnologice de colorare a fibrelor la societatea comercială SC MAGNUM SX. Coloranții utilizați în procesul de vopsire sunt proveniți de la BEZEMA AG-Elveția: Bemacid Gelb N-TF (BG), Bemacid Rot N-TF(BR) și Bemacid Blau N-TF. O selecție a proprietăților fizice și chimice a acestor coloranți sunt trecute în Tabelul 13) Structurile chimice ale coloranților luați în studiu sunt redată în Tabelul 14.

Tabelul 13 Proprietățile fizice și chimice ale coloranților Bezema*.

Colorant	Bemacid Gelb N-TF	Bemacid Rot N-TF	Bemacid Blau N-TF
Producător	Bezema AG	Bezema AG	Bezema AG
Nr. CAS EINECS	235-406-9	276-115-7	267-224-
Descriere	Colorant acid	Colorant acid	Colorant acid
Culoare	Portocaliu	Roșu	Albastru
Solubilitate în apă	20 g/L ușor solubil la 25°C	80 g/L ușor solubil la 90°C	100 g/L ușor solubil la 80°C
pH	7-9 (la 20°C) (10 g/L)	9-11 (la 20°C) (10 g/L)	7-10 (la 20°C) (1 g/L)

*Informațiile au fost preluate din Fișele de siguranța ale coloranților furnizate de Bezema AG.

Tabelul 14 Coloranții utilizați în studiu de la societatea SC MAGNUM SX.

Denumire coloranți	Structură	Formula chimică	Masa molară
Bemacid Gelb N-TF (BG)		$C_{25}H_{19}N_4NaO_8S_2$	590.56
Bemacid Rot N-TF (BR)		$C_{24}H_{20}ClN_4NaO_6S_2$	583.0
Bemacid Blau N-TF (BB)		$C_{31}H_{28}N_3NaO_6S$	593.63

Modelul matematic descris anterior a fost validat prin următoarele determinări experimentale:

- Determinarea concentrațiilor de bemacid gelb (BG) și bemacid rot (BR) în amestec binar
- Determinarea concentrațiilor de bemacid rot (BR) și bemacid blau (BB) în amestec binary
- Determinarea concentrațiilor de bemacid gelb (BG) și bemacid blau (BB) în amestec binar

În soluțiile monocomponente de coloranți, concentrațiile de BG, BR și BB se determină pe baza curbelor de calibrare corespunzătoare maximului de absorbție pentru fiecare colorant, 370 nm pentru BG, 298 nm pentru BR și 629 nm pentru BB (Fig. 31). Banda de absorbție de la 227 nm este corespunzătoare grupării cromofore diazo caracteristică fiecărui din cei trei coloranți.

Ecuțiile corespunzătoare curbei de calibrare au fost determinate pentru 12 soluții, având concentrațiile inițiale cuprinse între 4 și 100 mg/L:

(a) Bemacid gelb $y=0,02073+0,01321x$ ($R^2=0,9997$) la 370 nm

(b) Bemacid rot $y=0,001766+0,021229x$ ($R^2=0,9998$) la 298 nm

(c) Bemacid blau $y=0,00523+0,01207x$ ($R^2=0,9998$) la 629 nm
 Liniaritatea a fost în intervalul 4-100 mg/L pentru BG și BR și în intervalul 4-50 mg/L pentru BB.

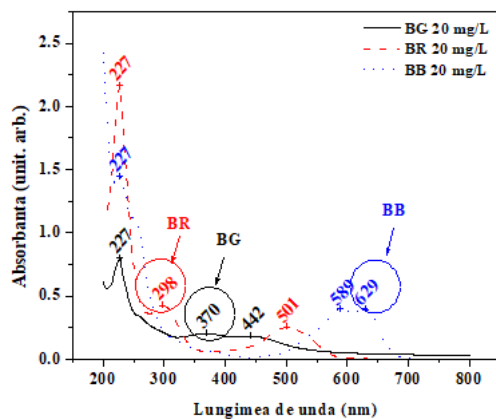


Fig. 31 Spectrele de absorbție ale soluțiilor monocomponente de coloranți.

Tabelul 15 Amestecuri binare de coloranți pentru determinarea curbelor de calibrare.

AMESTEC BINAR	I. BEMACID GELB-BEMACID ROT (BG-BR)													
PROBA	1-GR	2-GR	3-GR	4-GR	5-GR	6-GR	7-GR	8-GR	9-GR	10-GR	11-GR	12-GR	13-GR	14-GR
C_{BG} [mg/L]	50	50	50	50	50	10	20	30	40	100	0	20	30	40
C_{BR} [mg/L]	10	20	30	40	50	50	50	50	50	0	100	20	30	40
AMESTEC BINAR	II. BEMACID GELB-BEMACID BLAU (BG-BB)													
PROBA	1-GB	2-GB	3-GB	4-GB	5-GB	6-GB	7-GB	8-GB	9-GB	10-GB	11-GB	12-GB	13-GB	14-GB
C_{BG} [mg/L]	50	50	50	50	50	10	20	30	40	100	0	20	30	40
C_{BB} [mg/L]	10	20	30	40	50	50	50	50	50	0	100	20	30	40
AMESTEC BINAR	III. BEMACID ROT-BEMACID BLAU (BR-BB)													
PROBA	1-RB	2-RB	3-RB	4-RB	5-RB	6-RB	7-RB	8-RB	9-RB	10-RB	11-RB	12-RB	13-RB	14-RB
C_{BR} [mg/L]	50	50	50	50	50	10	20	30	40	100	0	20	30	40
C_{BB} [mg/L]	10	20	30	40	50	50	50	50	50	0	100	20	30	40

Comparând spectrele de absorbție ale soluțiilor monocomponente de câte un colorant (Probele 10 și 11 din Tabelul 15 și a spectrelor soluțiilor obținute prin amestecarea a doi coloranți fiecare având concentrația 50 mg/L (Proba 5 din Tabelul 15) se observă o deplasare a benzilor de absorbție ale coloranților atunci când ei sunt în amestecuri, astfel:

- Deplasarea benzii de la 367 nm la 369 nm pentru BG, și de la 501 nm la 485 nm pentru BR (Fig. 32) în amestecul BG-BR
- Atenuarea aproape completă a benzii corespunzătoare BR de la 299 nm, deplasarea de la 501 nm la 513 nm și de 591 nm la 584 nm (Fig. 38) în amestecul BR-BB
- Deplasarea benzii de la 364 nm corespunzătoare BG la 361 nm în amestecul BG-BB și deplasarea benzii de la 591 nm corespunzătoare BB la 589 nm în amestecul BG-BB (Fig. 44)

Aceste deplasări ale benzilor de absorbție demonstrează interferența spectrelor celor doi coloranți atunci când ei sunt în amestec, astfel încât concentrația coloranților nu poate fi determinată corect direct din spectrele soluțiilor mixte. Astfel că, metoda derivativă a fost utilizată pentru determinarea concentrațiilor coloranților în soluțiile mixte. Derivatele de ordinul I pentru soluțiile simple și binare sunt reprezentate pentru BG, BR și BG-BR în Fig. 33, pentru BR, BB și BR-BB în Fig. 39 și pentru BG, BB și BG-BB în Fig. 45.

Studiul derivatelor de ordinul I al soluțiilor monocomponente și soluțiilor binare de coloranți a condus la obținerea lungimilor de undă la care se pot determina curbele de calibrare pentru coloranții studiați, astfel:

- Colorantul BG se poate determina la 501 nm atunci când derivata de ordinul I a colorantului BR intersectează axa Ox, iar concentrația colorantului BR se poate determina la 328 nm atunci când derivata de ordinul I corespunzătoare colorantului BG intersectează axa Ox (Fig. 33).
- Colorantul BR se poate determina la 444 nm atunci când derivata de ordinul I a colorantului BB intersectează axa Ox, iar concentrația colorantului BB se poate determina la 652 nm atunci când derivata de ordinul I corespunzătoare colorantului BR intersectează axa Ox (Fig. 39).
- Colorantul BG se poate determina la 445 nm atunci când derivata de ordinul I a colorantului BB intersectează axa Ox, iar concentrația colorantului BB se poate determina la 652 nm atunci când derivata de ordinul I corespunzătoare colorantului BG intersectează axa Ox (Fig. 45).

Înregistrarea spectrelor de absorbție ale soluțiilor monocomponente amestecate în diferite concentrații și calcularea derivatelor de ordinul I corespunzătoare acestor spectre a făcut posibilă trasarea curbelor de calibrare pentru:

- BG (Fig. 34) și pentru BR (Fig. 36) în amestecul binar BG-BR
- BR (Fig. 40) și pentru BB (Fig. 42) în amestecul binar BR-BB
- BG (Fig. 46) și pentru BB (Fig. 48) în amestecul binar BG-BB

Ecuatiile de calibrare au fost determinate reprezentând grafic $dA/d\lambda$ în funcție de concentrația de colorant aflată în amestecul binar (Tabelul 16).

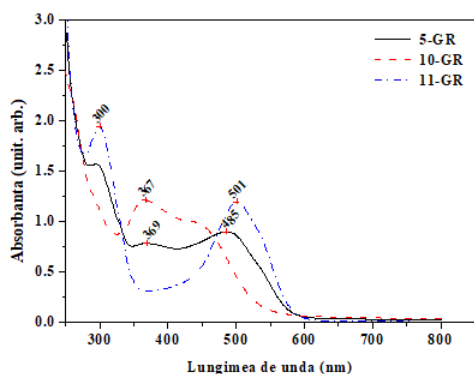


Fig. 32 Spectrele de absorbție al soluțiilor BG, BR și BG-BR.

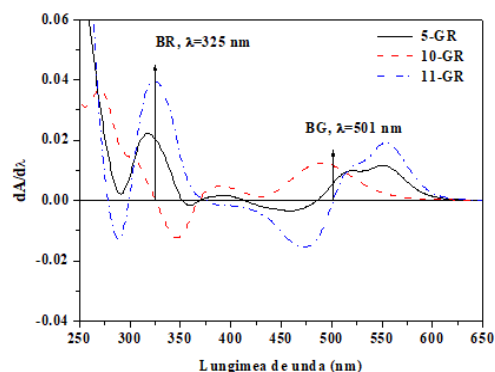


Fig. 33 Derivata de ordinul I a spectrului de absorbție a BG, BR și BG-BR.

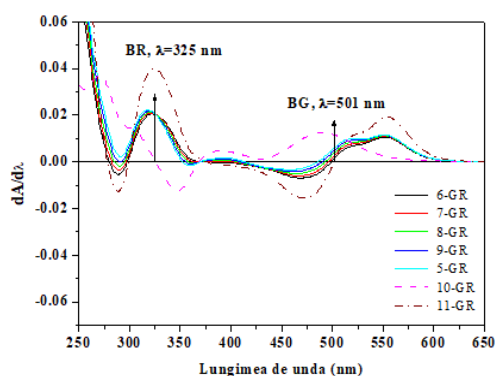


Fig. 34 Derivata de ordinul I a spectrelor BG (10...50 mg/L) și BR (10 mg/L) în soluții bicomponente.

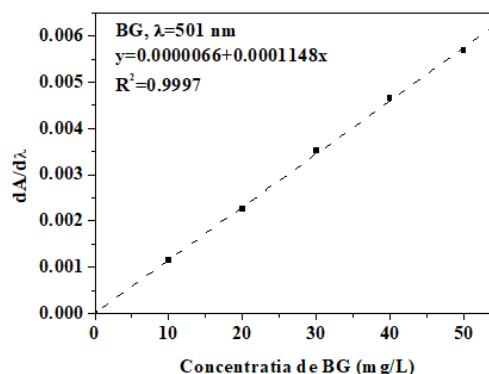


Fig. 35 Curba de calibrare pentru determinarea concentrației colorantului BG în amestec binar BG-BR.

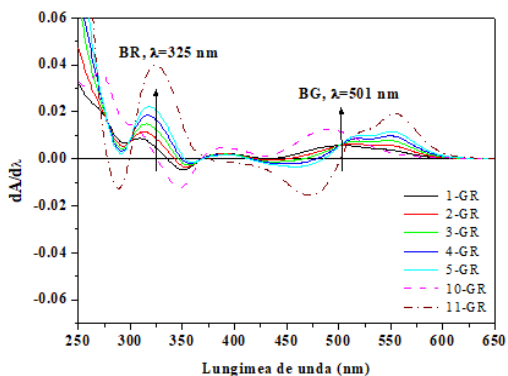


Fig. 36 Derivata de ordinul I a spectrelor BG (10 mg/L) și BR (10...50 mg/L) în soluții bicomponente.

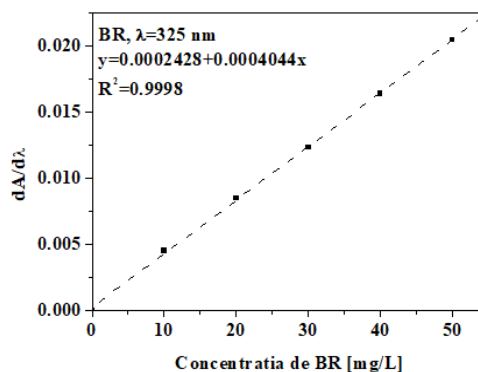


Fig. 37 Curba de calibrare pentru determinarea concentrației colorantului BR în amestec binar BG-BR.

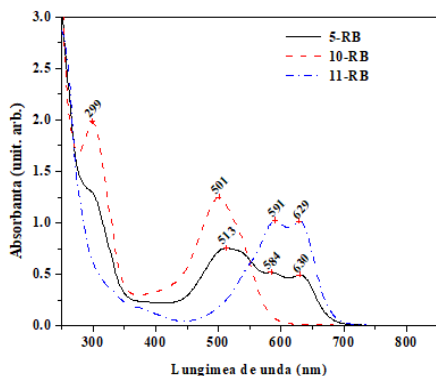


Fig. 38 Spectrele de absorbție ale soluțiilor BR, BB și BR-BB.

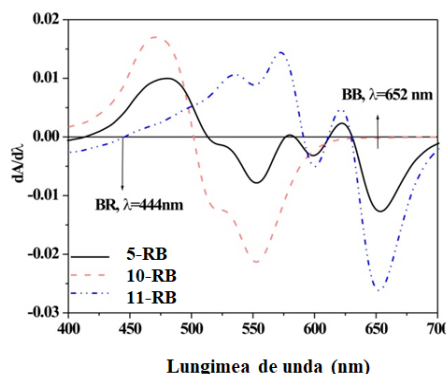


Fig. 39 Derivata de ordinul I a spectrului de absorbție a BR, BB și BR-BB.

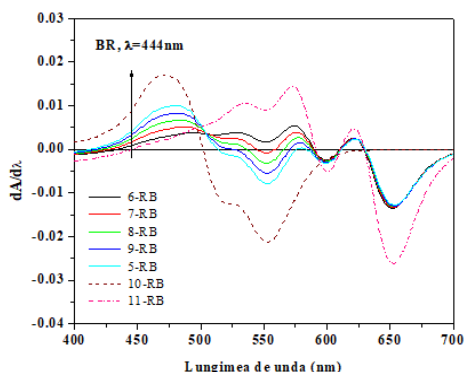


Fig. 40 Derivata de ordinul I a spectrelor BR (10...50 mg/L) și BB (10 mg/L) în soluții bicomponente.

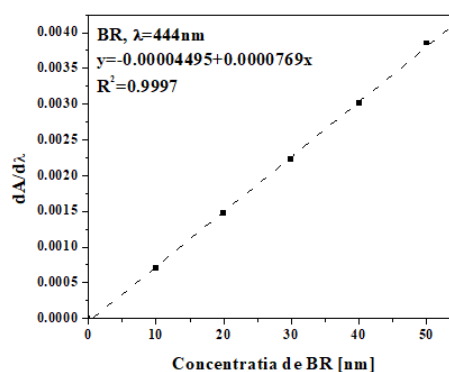


Fig. 41 Curba de calibrare pentru determinarea concentrației colorantului BR în amestec binar BR-BB.

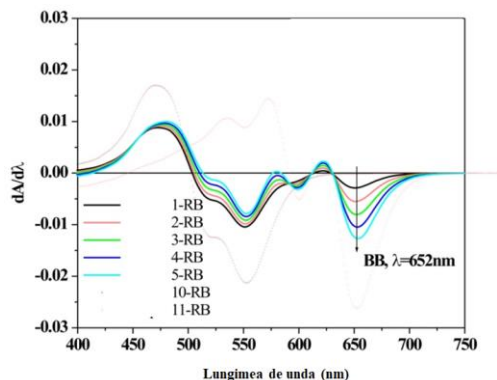


Fig. 42 Derivata de ordinul I a spectrelor BR (10 mg/L) și BB (10...50 mg/L) în soluții bicomponente.

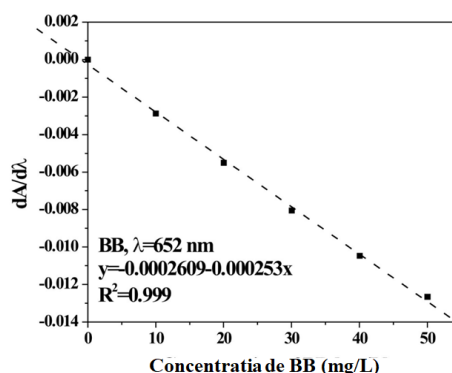


Fig. 43 Curba de calibrare pentru determinarea concentrației colorantului BB în amestec binar BR-BB.

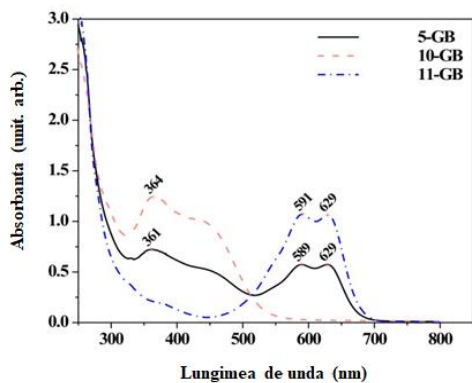


Fig. 44 Spectrele de absorbție ale soluțiilor BG, BB și BG-BB.

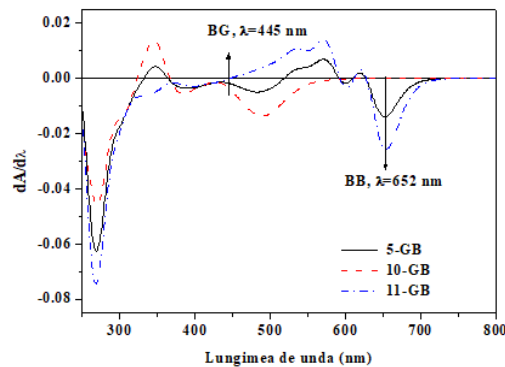


Fig. 45 Derivata de ordinul I a spectrului de absorbție a BG, BB și BG-BB.

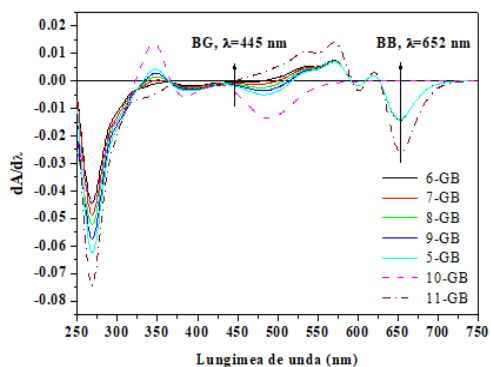


Fig. 46 Derivata de ordinul I a spectrelor BG (10...50 mg/L) și BB (10 mg/L) în soluții bicomponente.

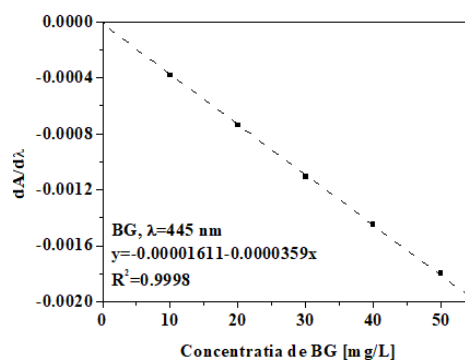


Fig. 47 Curba de calibrare pentru determinarea concentrației colorantului BG în amestec binar BG-BB.

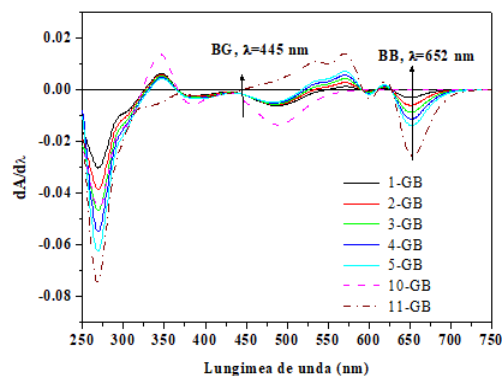


Fig. 48 Derivata de ordinul I a spectrelor BG (10 mg/L) și BB (10...50 mg/L) în soluții bicomponente.

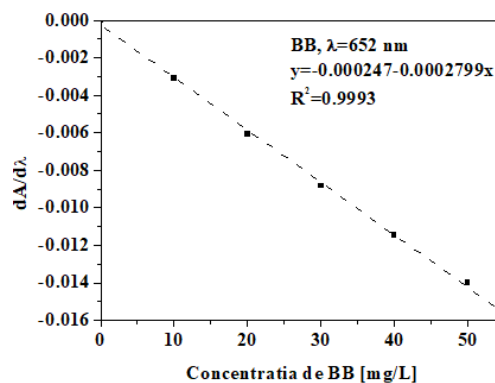


Fig. 49 Curba de calibrare pentru determinarea concentrației colorantului BB în amestec binar BG-BB.

Tabelul 16 Ecuțiile de calibrare și coeficienții de regresie pentru coloranții BG, BR și BB în amestecuri binare.

Sistem binar		λ_{\max}	Euația	R^2
BG-BR	BG	501	$y=0,0000066+0,0001148x$	0,9997
	BR	325	$y=0,0002428+0,0004044x$	0,9998
BG-BB	BG	445	$y=-0,000247-0,0002799x$	0,9993
	BB	652	$y=-0,00001611-0,0000359x$	0,9998
BR-BB	BR	444	$y=-4,495 \cdot 10^{-5}+7,69 \cdot 10^{-5}x$	0,9997
	BB	652	$y=-2,609 \cdot 10^{-4}-2,53 \cdot 10^{-4}x$	0,999

Validarea metodei propuse de determinare a concentrației unui colorant atunci când el se găsește în amestecuri binare de doi coloranți a fost determinată prin calcularea acurateții (A%) și erorii (E%) dintre concentrația teoretică (C_t) și concentrația experimentală (C_{exp}), mărimi care au fost calculate cu ecuațiile 35 și 36 [95].

$$A = \frac{C_{\text{exp}}(\text{mg/L})}{C_t(\text{mg/L})} \cdot 100 \quad (35)$$

$$E = \frac{C_{\text{exp}}(\text{mg/L}) - C_t(\text{mg/L})}{C_t(\text{mg/L})} \cdot 100 \quad (36)$$

Concentrațiile experimentale s-au determinat pe baza ecuațiilor de calibrare prezentate în Tabelul 16 pentru fiecare colorant prezent în amestecul binar. Rezultatele sunt trecute pentru amestecul binar BG-BR în Tabelul 17, pentru BG-BB în Tabelul 18 și pentru BR-BB în Tabelul 19.

Tabelul 17 Concentrația experimentală, acuratețea și eroarea pentru sistemul binar BG-BR.

Proba	BG, $\lambda=501$ nm				BR, $\lambda=325$ nm			
	C _t	C _{exp}	A%	E%	C _t	C _{exp}	A%	E%
Proba 1-GR	50	49,94	99,89	0,11	10	10,16	101,56	1,56
Proba 2-GR	50	48,98	97,97	2,03	20	20,37	101,84	1,84
Proba 3-GR	50	50,9	101,8	1,8	30	29,84	99,47	0,53
Proba 4-GR	50	50,38	100,76	0,76	40	39,95	99,88	0,12
Proba 5-GR	50	49,42	98,84	1,16	50	49,89	99,79	0,21
Proba 6-GR	10	9,96	99,6	0,4	50	49,42	98,85	1,15
Proba 7-GR	20	19,63	98,14	1,86	50	50,17	100,33	0,33
Proba 8-GR	30	30,52	101,72	1,72	50	50,07	100,13	0,13
Proba 9-GR	40	40,53	101,34	1,34	50	50,12	100,23	0,23
Proba 12-GR	20	20,41	102,06	2,06	20	20,29	101,47	1,47
Proba 13-GR	30	30,26	100,85	0,85	30	30,38	101,28	1,28
Proba 14-GR	40	39,66	99,16	0,84	40	40,42	101,06	1,06

Tabelul 18 Concentrația experimentală, acuratețea și eroarea pentru sistemul binar BG-BB.

Proba	BB, $\lambda=652$ nm				BG, $\lambda=445$ nm			
	C _t	C _{exp}	A%	E%	C _t	C _{exp}	A%	E%
Proba 1-GB	10	10,16	101,57	1,57	50	49,41	98,82	1,18
Proba 2-GB	20	20,52	102,59	2,59	50	49,41	98,82	1,18
Proba 3-GB	30	30,7	102,33	2,33	50	50,53	101,05	1,05
Proba 4-GB	40	40,1	100,24	0,24	50	49,41	98,82	1,18
Proba 5-GB	50	49,17	98,34	1,66	50	49,69	99,38	0,62
Proba 6-GB	50	50,03	100,06	0,06	10	10,24	102,45	2,45
Proba 7-GB	50	49,74	99,49	0,51	20	20,15	100,74	0,74
Proba 8-GB	50	49,64	99,27	0,73	30	30,47	101,57	1,57
Proba 9-GB	50	49,31	98,63	1,37	40	39,94	99,85	0,15
Proba 12-GB	20	20,55	102,77	2,77	20	20,53	102,63	2,63
Proba 13-GB	30	30,56	101,86	1,86	30	30,47	101,57	1,57
Proba 14-GB	40	40,6	101,49	1,49	40	41,06	102,64	2,64

Tabelul 19 Concentrația experimentală, acuratețea și eroarea pentru sistemul binar BR-BB.

Proba	BB, 652 nm				BR, 444 nm			
	C _t	C _{exp}	A%	E%	C _t	C _{exp}	A%	E%
Proba 1-RB	10	10,31	103,13	3,13	50	51,3	102,6	2,6
Proba 2-RB	20	20,71	103,54	3,54	50	51,43	102,86	2,86
Proba 3-RB	30	30,75	102,49	2,49	50	51,17	102,34	2,34
Proba 4-RB	40	40,31	100,78	0,78	50	51,3	102,6	2,6
Proba 5-RB	50	48,97	97,94	2,06	50	50,65	101,3	1,3
Proba 6-RB	50	50,79	101,57	1,57	10	9,78	97,79	2,21
Proba 7-RB	50	51,22	102,44	2,44	20	19,7	98,5	1,5
Proba 8-RB	50	50,63	101,26	1,26	30	29,58	98,61	1,39
Proba 9-RB	50	50,15	100,31	0,31	40	39,73	99,32	0,68
Proba 12-RB	20	20,27	101,37	1,37	20	20,09	100,45	0,45
Proba 13-RB	30	30,75	102,49	2,49	30	31,01	103,38	3,38
Proba 14-RB	40	41,14	102,86	2,86	40	40,25	100,62	0,62

Metoda a fost validată și prin determinarea concentrațiilor experimentale pentru probele 12, 13 și 14, preparate prin adăugarea unor concentrații cunoscute de coloranți. Eroare este de maxim 3%.

În concluzie, evaluarea concentrației reziduale a unui colorant prin metoda derivatei de ordinul I poate fi aplicată pentru ape reziduale complexe așa cum sunt apele industriale. Eficiența și viteza de fotodegradare depind semnificativ de structura colorantului, eficiențele de fotodegradare sunt diferite pentru fiecare colorant în parte.

În Fig. 50-52 sunt prezentate eficiențele de fotodegradare a fiecărui colorant (a cărui concentrație inițială a fost 20 mg/L) în amestecuri binare BG-BR, BG-BB și BR-BB. Eficiența fotodegradării obținută în sistemele binare indică un mecanism complex radicalic, în care radicalii formați pot interacționa cu coloranții prezenți în sistem. Eficiența fotodegradării unui colorant crește până la o valoare aproape constantă, indiferent de colorantul partener. Acest lucru poate duce la necesitatea unor studii mai complexe, care să investigheze și interacțiunea coloranților din sistem. Rezultatele pot permite o mai bună modelare a proceselor și optimizarea parametrilor procesului pentru tratarea eficientă a apelor reziduale.

Cinetica de fotodegradare a coloranților în sisteme binare este de ordinul I, vitezele de reacție sunt:

-În sistemul binar BG-BR, $k_{BG}^{BG-BR}=0,10895$ ($R^2=0,9985$), $k_{BR}^{BG-BR}=0,04863$ ($R^2=0,9991$), Fig. 50

-În sistemul binar BG-BB, $k_{BG}^{BG-BB}=0,09328$ ($R^2=0,9976$), $k_{BB}^{BG-BB}=0,13068$ ($R^2=0,9987$), Fig. 51

-În sistemul binar BR-BB, $k_{BR}^{BR-BB}=0,04867$ ($R^2=0,997$), $k_{BB}^{BR-BB}=0,11714$ ($R^2=0,998$), Fig. 52.

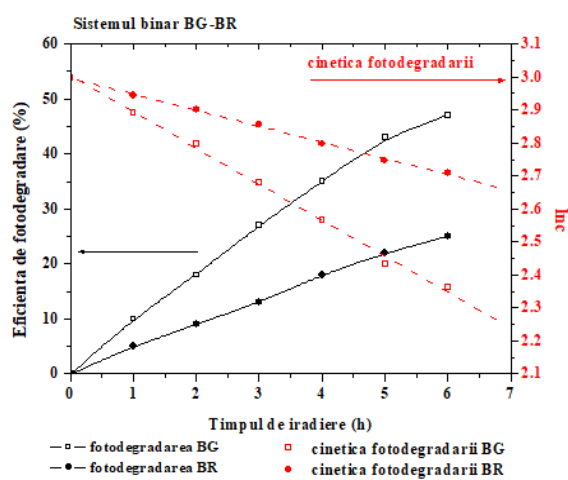


Fig. 50 Eficiența și cinetica fotodegradării BG și BR în sistemul binar BG-BR.

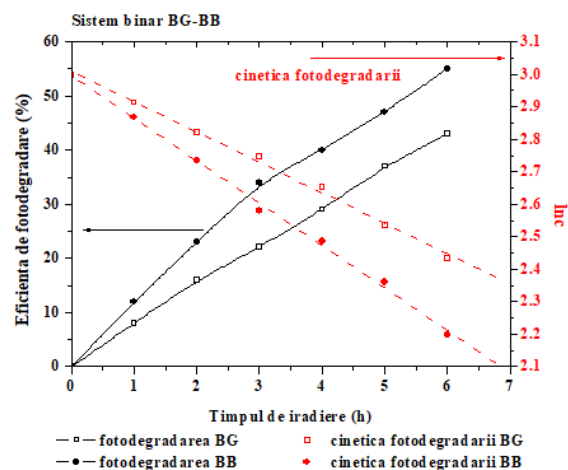


Fig. 51 Eficiența și cinetica fotodegradării BG și BB în sistemul binar BG-BB.

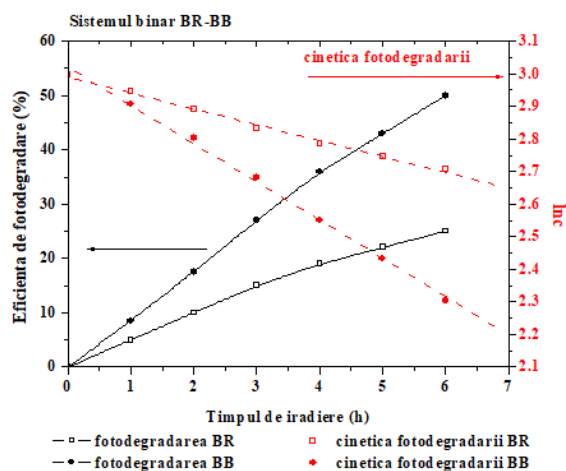


Fig. 52 Eficiența și cinetica fotodegradării BR și BB în sistemul binar BR-BB.

4.2 Analiza simultană spectrofotometrică a sistemelor ternare de poluanți

4.2.1 Modelul matematic de evaluare spectrofotometrică a amestecurilor ternare prin metode derivative

Berzas Nevado și colaboratorii [102] au dezvoltat o metodă de analiză a amestecurilor ternare prin tehnica raportului dintre derivatele de ordinul I denumită „*derivative ratio spectra-zero-crossing*”, metoda DRSZ. În această metodă, determinarea simultană a trei compuși din amestecuri ternare este realizată prin măsurarea amplitudinii la punctele de intersecție a axei Ox cu raportul derivatelor spectrului.

Dinc și colaboratorii [97] au propus o nouă metodă spectrofotometrică de determinare simultană a amestecurilor ternare; această metodă se numește „*the double divisor ratio spectra derivative method*”. Această metodă se bazează pe utilizarea raportului dintre derivatele spectrelor obținute ca sumă a două spectre („*double divisor*”).

Metoda „*Derivative ratio spectrum zero-crossing*” (DRSZ)

Dacă considerăm un amestec ternar format din compușii X, Y și Z, și dacă valoarea absorbanței acestui amestec ternar este notată cu λ_i , putem scrie următoarea ecuație:

$$A_{m,\lambda_i} = \alpha_{X,\lambda_i} C_X + \beta_{Y,\lambda_i} C_Y + \gamma_{Z,\lambda_i} C_Z \quad (37)$$

unde: A_{m,λ_i} =absorbanța amestecului, înregistrată la lungimea de undă λ_i , $\alpha_{X,\lambda_i}, \beta_{Y,\lambda_i}, \gamma_{Z,\lambda_i}$
 =absorbtivitățile compușilor X, Y și Z, C_X, C_Y și C_Z =concentrațiile compușilor X, Y și Z

Dacă se împarte ecuația 37 cu spectrul unei soluții standard (C_X^0) corespunzătoare unui compus în amestecul ternar, atunci ecuația devine:

$$\frac{A_{m,\lambda_i}}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X^0} = \frac{\alpha_{X,\lambda_i} C_X}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X^0} + \frac{\beta_{Y,\lambda_i} C_Y}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X^0} + \frac{\gamma_{Z,\lambda_i} C_Z}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X^0} \quad (38)$$

Prin derivarea ecuației 38 se obține ecuația 39:

$$\frac{d}{d\lambda} \left[\frac{A_{m,\lambda_i}}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X^0} \right] = \frac{d}{d\lambda} \left[\frac{\beta_{X,\lambda_i}}{\alpha_{X,\lambda_i}} \right] \frac{C_Y}{C_X^0} + \frac{d}{d\lambda} \left[\frac{\gamma_{\lambda_i}}{\alpha_{X,\lambda_i}} \right] \frac{C_Z}{C_X^0} \quad (39)$$

Dacă pentru un punct dat corespunzător lungimii de undă λ_i , termenul $\frac{d}{d\lambda} \left[\frac{\beta_{X,\lambda_i}}{\alpha_{X,\lambda_i}} \right] \frac{C_Y}{C_X^0}$ este egal cu zero atunci ecuația 39 devine ecuația 40.

$$\frac{d}{d\lambda} \left[\frac{A_{m,\lambda_i}}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X^0} \right] = \frac{d}{d\lambda} \left[\frac{\gamma_{\lambda_i}}{\alpha_{X,\lambda_i}} \right] \frac{C_Z}{C_X^0} \quad (40)$$

Din ecuația 40 se deduce că derivata raportului spectrelor amestecului ternar este dependentă numai de concentrația de C_Z și C_X^0 și este independentă de concentrațiile C_X și C_Y corespunzătoare celorlalți doi compuși prezenți în amestecul ternar, Curbele de calibrare pot fi obținute prin reprezentarea $\frac{d}{d\lambda} \left[\frac{A_{m,\lambda_i}}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X^0} \right]$ în funcție de concentrația de C_Z . Această procedură se repetă și pentru ceilalți compuși din amestecul ternar.

Metoda „Double divisor ratio spectra derivative method” (DDRD)

În mod similar, se poate scrie o ecuație similară pentru doi compuși aflați în amestecul ternar:

$$A_{m,\lambda_i} = \alpha_{X,\lambda_i} C_X^0 + \beta_{Y,\lambda_i} C_Y^0 \quad (41)$$

Dacă împărțim ecuația 37 cu ecuația 41 corespunzătoare spectrului soluției standard formată din doi compuși ai amestecului ternar, ecuația corespunzătoare spectrului devine ecuația 42:

$$\frac{A_{m,\lambda_i}}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X^0 + \beta_{Y,\lambda_i} C_Y^0} = \frac{\alpha_{X,\lambda_i} C_X + \beta_{Y,\lambda_i} C_Y}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X^0 + \beta_{Y,\lambda_i} C_Y^0} + \frac{\gamma_{Z,\lambda_i} C_Z}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X^0 + \beta_{Y,\lambda_i} C_Y^0} \quad (42)$$

Dacă $\frac{\alpha_{X,\lambda_i} C_X + \beta_{Y,\lambda_i} C_Y}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X^0 + \beta_{Y,\lambda_i} C_Y^0}$ este egal cu o constantă (k), care introdusă în ecuația 42 conduce la

obținerea ecuației 43.

$$\frac{A_{m,\lambda_i}}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X^0 + \beta_{Y,\lambda_i} C_Y^0} = k + \frac{\gamma_{Z,\lambda_i} C_Z}{\alpha_{X,\lambda_i} C_X^0 + \beta_{Y,\lambda_i} C_Y^0} \quad (43)$$

În cazul în care concentrațiile standard C_X^0 și C_Y^0 sunt egale sau foarte apropiate ca valori, ecuația 41 devine:

$$A_{m,\lambda_i} = \alpha_{X,\lambda_i} C_X^0 + \beta_{Y,\lambda_i} C_Y^0 = C_X^0 (\alpha_{X,\lambda_i} + \beta_{Y,\lambda_i}) \quad (44)$$

Întroducem ecuația 44 în ecuația 43 și obținem ecuația 45.

$$\frac{A_{m,\lambda_i}}{[\alpha_{X,\lambda_i} + \beta_{Y,\lambda_i}] C_X^0} = k + \frac{\gamma_{Z,\lambda_i} C_Z}{[\alpha_{X,\lambda_i} + \beta_{Y,\lambda_i}] C_X^0} \quad (45)$$

Prin derivarea ecuației 45 obținem ecuația 46.

$$\frac{d}{d\lambda} \left[\frac{A_{m,\lambda_i}}{[\alpha_{X,\lambda_i} + \beta_{Y,\lambda_i}] C_X^0} \right] = \frac{d}{d\lambda} \left[\frac{\gamma_{Z,\lambda_i} C_Z}{[\alpha_{X,\lambda_i} + \beta_{Y,\lambda_i}] C_X^0} \right] \quad (46)$$

Ecuația 46 reprezintă expresia matematică de analiză a sistemelor ternare care permite determinarea concentrației compușilor din soluție, fără interferențe din partea celorlalți compuși din sistemul ternar. Ecuația 46 reprezintă derivata de ordinul I a spectrului compusului Z și se calculează ca derivata de ordinul I a raportului dintre spectrul de absorbție al amestecului ternar de X, Y și Z la spectrul standard corespunzător amestecului compușilor X și Y din amestecul ternar. De asemenea, în ecuația 46, derivata de ordinul I a spectrului amestecului ternar este dependentă de concentrațiile C_Z și C_X^0 , dar independentă de valorile concentrațiilor C_X și C_Y în amestecul ternar.

În metoda dezvoltată, concentrația de C_Z în amestecul ternar este proporțională cu derivata de ordinul I corespunzătoare punctelor de maxim și minim. Curba de calibrare se obține prin înregistrarea spectrelor de absorbție ale soluțiilor de diferite concentrații ale compusul Z pur, precum și spectrelor soluțiilor binare X (de concentrație C_X^0) și Y (de concentrație C_Y^0). Raportul spectrelor astfel obținute sunt diferențiate în raport cu lungimea de undă iar prin reprezentarea grafică a acestei diferențiate în funcție de C_Z se obține curba de calibrare. Pe baza curbei de calibrare se determină concentrația compusului Z din amestecul ternar. În mod similar se determină și concentrațiile compuşilor X și Y din amestecul ternar.

4.2.2 Metoda experimentală de evaluare spectrofotometrică a amestecurilor ternare

Prepararea soluțiilor mixte de Bemacid Gelb, Bemacid Rot și Bemacid Blau utilizate pentru obținerea curbelor de calibrare:

- Studiile s-au făcut pe soluții mixte de câte trei coloranți: BG-BR-BB.
- Amestecurile de coloranți au fost preparate utilizând soluții stoc de Bemacid Gelb (BG) 20 mg/L, Bemacid Rot (BR) 20 mg/L și Bemacid Blau (BB) 20 mg/L.
- Soluțiile de analizat au fost obținute din soluțiile stoc; concentrațiile soluțiilor de coloranți în amestecurile ternare de coloranți sunt trecute în Tabelul 20.
- Soluțiile au fost analizate spectrofotometric în domeniul 200-800 nm cu spectrofotometru UV-VIS Perkin Elmer Lambda 25, echipat cu o cuvă de cuarț de 1 cm.

Concentrația de BB în amestecul ternar se determină reprezentând grafic $d[A_{\text{ternar}}/A_{\text{BG-BR}}]/d\lambda$ în funcție de λ , pentru $\lambda=655$ nm se construiește curba de calibrare (Fig. 53). În mod similar se determină BR în amestecul ternar (Fig. 54) și BG în amestecul ternar (Fig. 55).

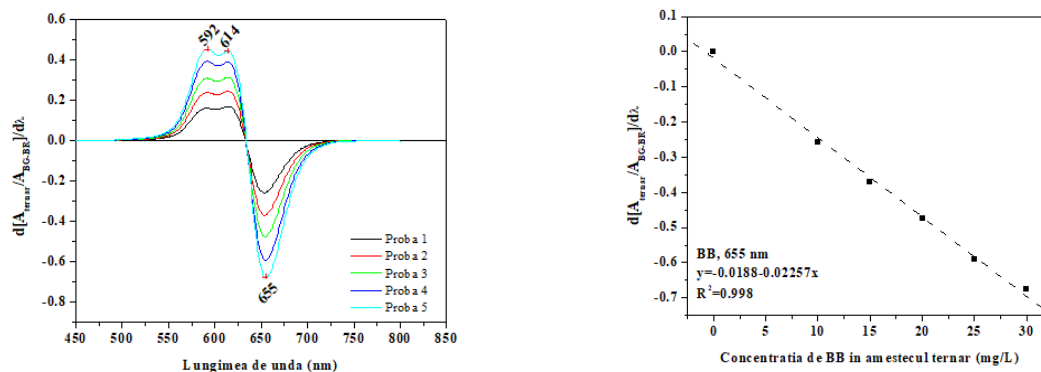


Fig. 53 Determinarea concentrației de BB în amestecul ternar (BG-BR-BB) prin metoda dublului divizor.

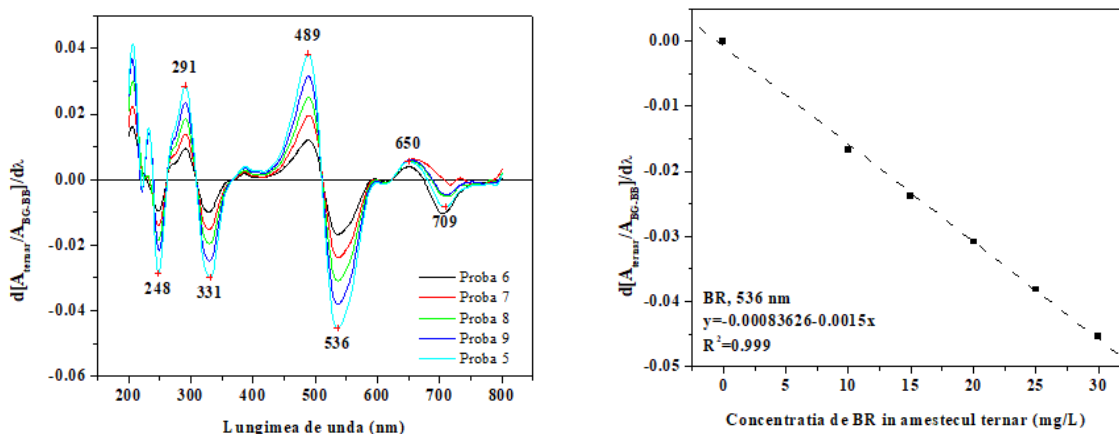


Fig. 54 Determinarea concentrației de BR în amestecul ternar (BG-BR-BB) prin metoda dublului divizor.

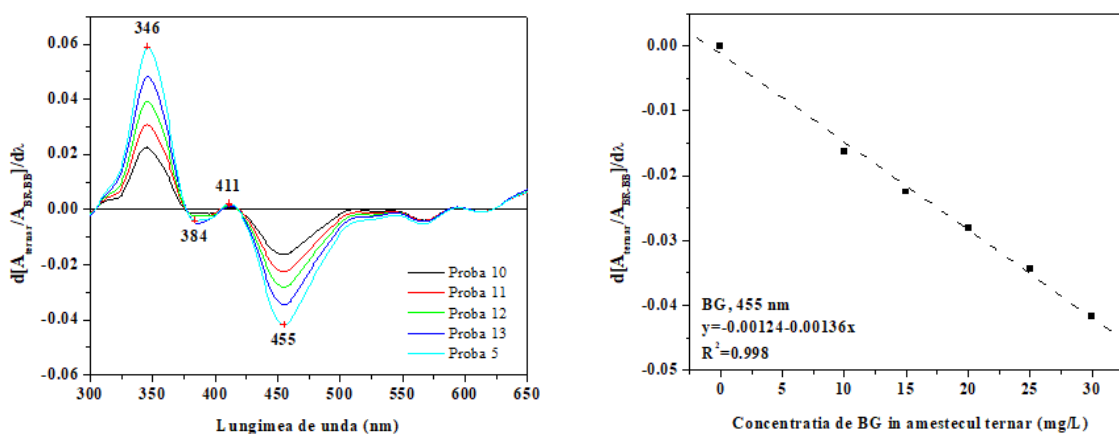


Fig. 55 Determinarea concentrației de BG în amestecul ternar (BG-BR-BB) prin metoda dublului divizor.

Validarea metodei propuse de determinare a concentrației unui colorant atunci când el se găsește în amestecuri ternare a fost determinată prin calcularea acurateții (A%) și erorii (E%) dintre concentrația teoretică (C_t) și concentrația experimentală (C_{exp}), mărimi care au fost calculate cu ecuațiile 35 și 36. Concentrațiile experimentale s-au determinat pe baza ecuațiilor de calibrare prezentate în Fig 53-55 pentru fiecare colorant prezent în amestecul ternar. Valorile calculate sunt trecute în Tabelul 20.

Tabelul 20 Concentrația experimentală, acuratețea și eroarea pentru sistemul ternar BG-BR-BB.

Proba	C _t	C _t	C _t	C _{exp}	C _{exp}	C _{exp}	Acuratețea %			Eroarea %		
	BG	BR	BB	BG	BR	BB	BG	BR	BB	BG	BR	BB
Proba 1	30	30	10			10,57			105,7			5,70
Proba 2	30	30	15			15,51			103,3			3,37
Proba 3	30	30	20			20,20			100,9			0,99
Proba 4	30	30	25			25,42			101,6			1,67
Proba 5	30	30	30	29,81	29,68	29,15	99,36	98,92	98,92	-	-	-
Proba 6	30	10	30		10,59			105,8			5,89	
Proba 7	30	15	30		15,32			102,1			2,15	
Proba 8	30	20	30		20,01			100,0			0,05	
Proba 9	30	25	30		24,87			99,48			-	
Proba 10	10	30	30	11,09			110,8			10,8		
Proba 11	15	30	30	15,63			104,1			4,17		
Proba 12	20	30	30	19,74			98,68			-		
Proba 13	25	30	30	24,44			97,76			-		
Proba 17	10	10	10	10,29	11,10	11,48	102,8	111,0	111,0	2,87	11,0	14,7
Proba 18	20	20	20	21,29	20,47	21,08	106,4	102,3	102,3	6,47	2,35	5,42
Proba 19	30	30	30	31,03	29,84	30,83	103,4	99,47	99,47	3,43	-	2,75

Metoda s-a extins și în cazul amestecului ternar format din doi coloranți și un surfactant: Metiloranj (MO), Albastrul de metilen (MB) și Triton X100 (TX).

Metoda de determinare a MO în amestecul ternar constă în înregistrarea spectrelor de ordinul zero pentru următoarele soluții ternare:

MO₁-MB-TX, amestec ternar format din 10 mg/L MO, 30 mg/L MB, 30 mg/L TX

MO₂-MB-TX, amestec ternar format din 15 mg/L MO, 30 mg/L MB, 30 mg/L TX

MO₃-MB-TX, amestec ternar format din 20 mg/L MO, 30 mg/L MB, 30 mg/L TX

MO₄-MB-TX, amestec ternar format din 25 mg/L MO, 30 mg/L MB, 30 mg/L TX

MO₅-MB-TX, amestec ternar format din 30 mg/L MO, 30 mg/L MB, 30 mg/L TX

Metoda de determinare a MB în amestecul ternar constă în înregistrarea spectrelor de ordinul zero pentru următoarele soluții ternare:

MO-MB₁-TX, amestec ternar format din 30 mg/L MO, 10 mg/L MB, 30 mg/L TX

MO-MB₂-TX, amestec ternar format din 30 mg/L MO, 15 mg/L MB, 30 mg/L TX

MO-MB₃-TX, amestec ternar format din 30 mg/L MO, 20 mg/L MB, 30 mg/L TX

MO-MB₄-TX, amestec ternar format din 30 mg/L MO, 25 mg/L MB, 30 mg/L TX

MO-MB₅-TX, amestec ternar format din 30 mg/L MO, 30 mg/L MB, 30 mg/L TX

Concentrația de MO în amestecul ternar se determină reprezentând grafic $d[A_{\text{ternar}}/A_{\text{MB+TX}}]/d\lambda$ în funcție de lungimea de undă, pentru $\lambda=408$ nm se construiește curba de calibrare (Fig. 56).

În mod similar se determină MB în amestecul ternar (Fig. 57).

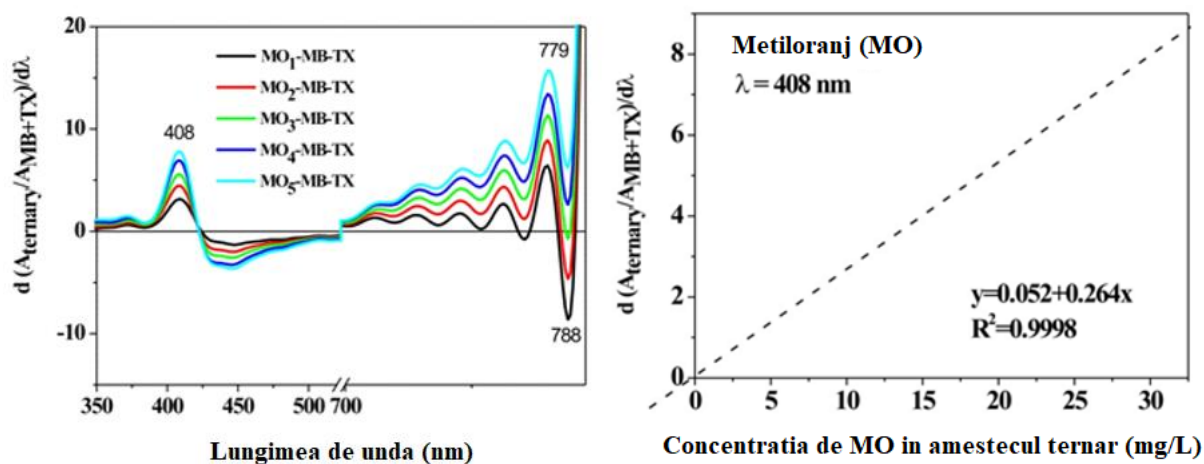


Fig. 56 Determinarea concentrației de MO în amestecul ternar MO-MB-TX prin metoda dublului divizor.

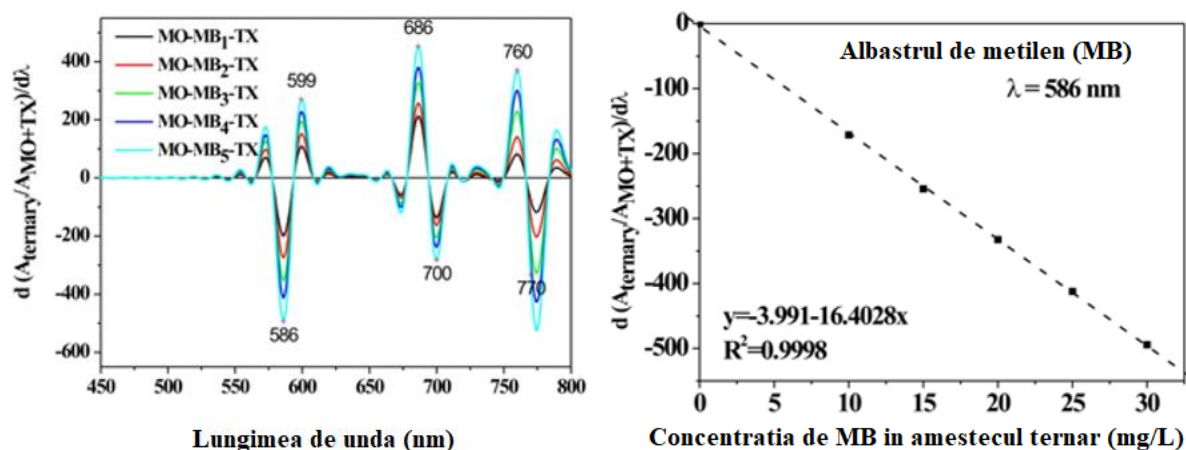


Fig. 57 Determinarea concentrației de MB în amestecul ternar MO-MB-TX prin metoda dublului divizor.

În concluzie, concentrația de MO în amestecul ternar a fost evaluată la 408 nm, ecuația este $y = 0,052 + 0,264x$, iar concentrația de MB în amestecul ternar corespunde maximului de 586 nm și este $y = -3,991 - 16,4028x$.

Prin metoda dezvoltată în acest subcapitol am putut evalua concentrația reziduală de MO (Fig. 58) și MB (Fig. 59) într-un amestec ternar de MO-MB-TX, după procesul de adsorbție și fotocataliză în prezența fotocatalizatorilor de dioxid de titan și compozitelor dioxid de titan-cărbune activ, abordată și în subcapitolul 3.6

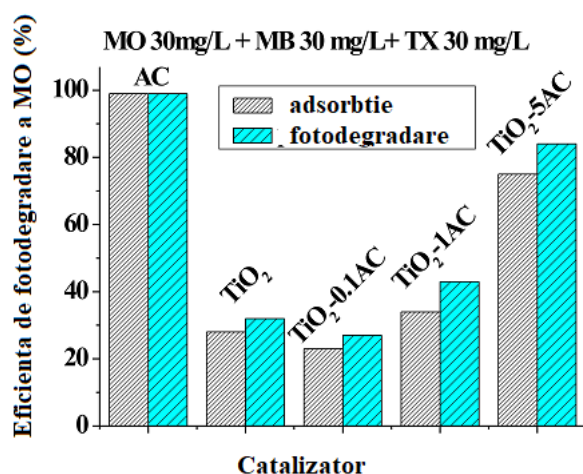


Fig. 58 Eficiența de adsorbție și fotodegradare a MO în amestec ternar.

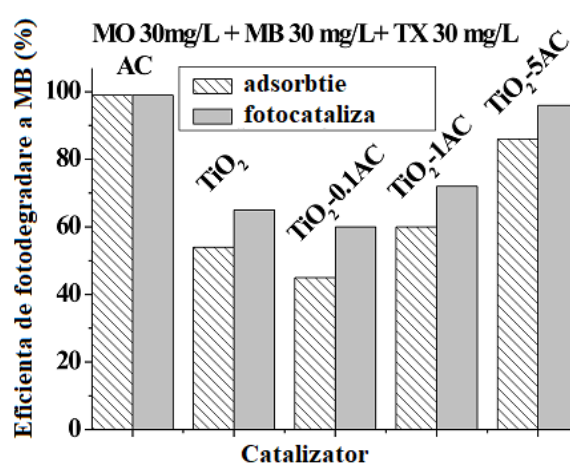


Fig. 59 Eficiența de adsorbție și fotodegradare a MB în amestec ternar.

5. Optimizarea proceselor de fotodegradare a apelor uzate industriale provenite din industria textilă

Apele uzate reale provenite de la societatea comercială SC Magnum SX conțin trei coloranți: Bemacid Gelb N-TF (BG), Bemacid Rot N-TF (BR), Bemacid Blau N-TF (BB) și un agent tensioactiv Sarabid C14 (SC). Raportul masic dintre acești compuși este: BG : BR : BB : SC = 21:9:1:60, acest amestec asigură colorarea fibrelor de poliamidă în bej deschis.

Calitatea apei uzate poate fi evaluată prin înregistrarea parametrilor clasici, cum ar fi culoarea, temperatura, pH, CBO₅, CCO, TSS, TS, fosfor reactiv, clor liber, clorură, sulfat, sulfură, azot amoniacal, nitrat ca N, detergenți, cadmiu, crom total, cobalt, cupru, molibden, sodiu, zinc, ulei

și grasimi, pesticide totale, halogenuri organice totale, (conform Standardelor pentru ape uzate) (Tabelul 21).

Au fost utilizate două categorii de ape (R1 și R1D), colectate din vopsitorie, primul eșantion (R1) a fost colectat imediat după baia de vopsire și al doilea eșantion (R1D) a fost colectat după clătirea primară. Înainte de utilizare, ape uzate au fost filtrate, pentru a elimina solidele mari suspendate. Structura chimică a coloranților a fost prezentată anterior. Compoziția și caracteristicile apei uzate utilizate în experimente sunt trecute în Tabelul 21.

Tabelul 21 Caracteristicile apelor uzate înainte și după fotocataliza heterogenă.

Proprietatea	Metoda de analiză	Valoare R1 ^a	Valoare R1-D ^b	Valoare R1-PH ^c	η %
pH	SR ISO 10523/97	7,0	6,9	6,9	
Conductivitatea (μS/cm)	SR EN 27888/97	2324	520	340	85,3
Turbiditatea (UNT)	SR EN ISO 7027/2001	2,92	1,46	0,74	74,6
TDS (ppm)		270	240	110	59,2
BOD (mgO ₂ /L)	SR EN 1899-1/2003	1602,1	1414,2	1132,4	29,3
COD (mgO ₂ /L)	SR ISO 6060/96	2883,82	2551,06	2037,67	29,3
BOD/COD		0,55	0,55	0,55	
TOC (mg/L)	SR EN 1484/2001	1540,5	1362,8	1185,2	23,06
Reziduu fix (mg/L)	STAS 9187/84	1112	932	168	84,8
Culoare (mg Pt/L)	SR ISO 7887/97	15,0	5,0	2,0	86,6

^a Apă uzată reală provenită din secția de vopsitorie

^b Apă uzată reală provenită din secția de vopsitorie după etapa de clătire (această probă a fost utilizată în procesul de fotocataliză heterogenă),

^c Apă rezultată după procesul de fotocataliză heterogenă.

Consumul chimic de oxigen (CCO), solidele totale în suspensie (TSS), consumul biochimic de oxigen (BOD), carbon organic total (TOC), reziduuri fixe, culoarea și turbiditatea au fost evaluate în conformitate cu metodele standard. Valoarea pH-ului, conductivitatea și substanțe totale dizolvate au fost măsurate cu ajutorul unui multi-metru Hanna, (HI 991300).

Reținerea poluanților din apele uzate industriale, în condiții optimizate și reproductibile se poate realiza prin identificarea modelelor analitice, termodinamice și cinetice. Compoziția apelor uzate și gradul de poluare sunt reflectate în proprietățile fizice, chimice, biologice și bacteriologice.

Proprietățile apelor uzate sunt investigate pentru două mostre de ape uzate reale înainte și după procesul de fotodegradare. Parametri pentru probele de ape uzate sunt prezentate în Tabelul 21.

Valorile parametrilor de turbiditate și conductivitate a apelor uzate rezultate în urma operațiunii de vopsire și clătire tratate prin fotocataliză heterogenă a fost diminuat cu 74,6%, respectiv 85,3 %. Îndepărtarea rezidului fix pentru apele uzate epurate prin fotocataliză heterogenă s-a realizat cu o eficiență de 84,4%, ceea ce înseamnă că o cantitate mai mică de nămol va fi evacuată din stațiile de epurare care utilizează acest procedeu.

Reducerea consumului chimic de oxigen (COD) reflectă gradul de degradare sau de mineralizare a unei specii organice, pentru proba studiată, reducerea COD este de 29,3% mai mică decât procentul de decolorare (86,6%), această diferență se poate datora formării unor compuși mic moleculari necolorați. Prin urmare, pentru a atinge mineralizarea completă a coloranților trebuie mărit timpul de iradiere.

Degradarea apelor uzate s-a realizat prin fotocataliză heterogenă, într-un flux continuu, într-un sistem fotocatalitic pilot experimental, în următoarele condiții: timp de iradiere - 24 h, debit 2L/h, suprafața totală a fotocatalizatorului (filme TiO_2) a fost de 26,25 cm^2 . Experimentele au fost efectuate la temperatura camerei. Filmele de dioxid de titan au fost preparate prin tehnica doctor blade optimizate anterior.

Înregistrările spectrofotometrice pentru soluțiile simple precum și pentru amestecul ternar sunt reprezentate în Fig. 60, maximele corespunzătoare pentru fiecare colorant în parte sunt: Bemacid Gelb (227, 372 și 439 nm), Bemacid Rot (227, 300 și 501 nm) și Bemacid Blau (228, 588 și 628 nm).

În amestecul ternar, din înregistrarea spectrului de absorbție se observă o interferență dintre maximele de absorbție specifice celor trei coloranți, astfel concentrațiile acestora nu au putut fi simultan evaluate prin spectrofotometrie. Evaluarea concentrației coloranților s-a realizat prin metoda spectrofotometrică a dublului divizor prezentată în subcapitolul 4.2.2.

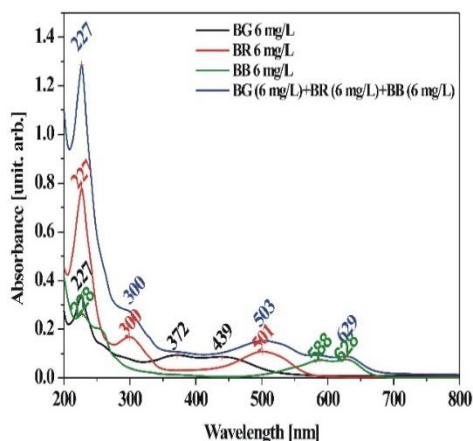


Fig. 60 Spectrele de absorbție ale celor trei coloranți, precum și ale amestecului lor.

Testele de fotocataliză a apelor reziduale industriale s-au realizat într-o instalația pilot experimentală de epurare avansată a apelor uzate. Instalația urmărește studiul și modelarea proceselor de fotodegradare a coloranților și de adsorbție a metalelor grele. Pentru a permite desfășurarea experimentelor în condiții similare celor reale s-a optat pentru proiectarea unei instalații cu rezervor și pompă de recirculare printr-un fotoreactor de tip coloană. Acest model simulează traseul obișnuit printr-o instalație industrială. Proiectarea conceptuală a instalației a fost concepută, dezvoltată și realizată în cadrul proiectului FOTOCOMPLEX și a fost brevetată prin propunerea de brevet A/01061/2011 (Fig. 61).

Ținând cont de avantajele utilizării fotocatalizatorilor imobilizați, fotoreactorul a fost selectat de tip pat fix, utilizând probele de straturi subțiri. Astfel se urmează concepția de dezvoltare a unei instalații industriale cu cât mai puține etape și se elimină nevoia separării suspensiilor și recircularea acestora în sistem, implementarea acestui tip de instalație în industrie fiind mai ușoară decât a unei instalații cu suspensii atât din punct de vedere economic cât și de construcție.

Testele desfășurate pe instalația pilot experimentală:

- fotodegradare coloranților standard (MO) în prezența straturilor subțiri de dioxid de titan depuse prin metoda doctor blade.
- adsorbție pe filme subțiri de cenușă de termocentrală modificată CET FA NaOH 2N pentru cationi de metale grele (cupru)
- teste simultane de fotodegradare și adsorbție (soluție de metiloranj și cationi cadmiu) pe filme subțiri de TiO₂ și cenușă modificată (TiO₂:FA = 1:3).
- Fotodegradarea unor ape reale provenite din industria textilă de la SC Magnum SA.

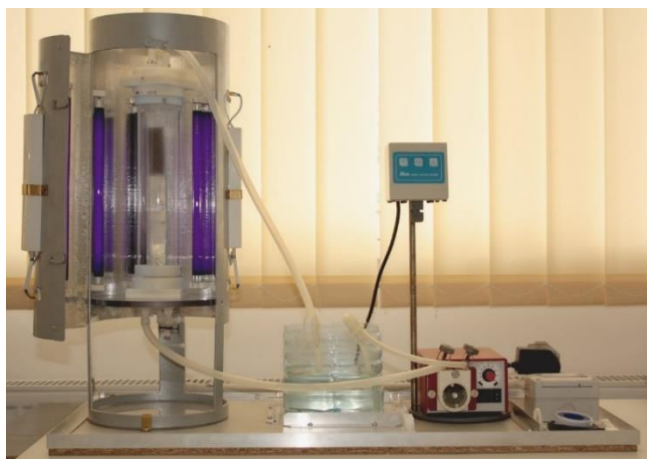


Fig. 61 Instalația fotocatalitică pilot experimentală.

În concluzie, instalația este capabilă, prin modul de proiectare, să desfășoare în condiții bune atât teste de fotodegradare cât și teste de adsorbție sau teste simultane de fotodegradare și adsorbție. Regimul dinamic de funcționare conferă stației pilot parametri necesari unei simulări de proces industrial la nivel de experiment de laborator menit să proiecteze materialele necesare epurării avansate a apelor reziduale din industria textilă.

6. Transferul tehnologic de la nivel de laborator la nivel pilot a proceselor de fotodegradare a poluanților din apele reziduale

La nivel European există doar câteva sisteme pilot bazate pe procese de oxidare avansată omogene (O_3 , H_2O_2 , sisteme Fenton, foto-Fenton și fotocataliză heterogenă):

- Las Palmas de Gran Canaria (Fig. 62) [103], unde este instalat un fotoreactor compus dintr-un modul CPC cu o suprafață total iradiată de $0,248 \text{ m}^2$, situat la 28° latitudine N (Las Palmas de Gran Canaria), constând din 4 tuburi cu sticlă borosilică (diametrul 30,6 mm, lungimea 750 mm), conectate în serie. Volumul total al apei reziduale în reactor este de 5L, iar volumul iradiat este de 1,8L.
- Plataforma Solar de Almería – PSA-CIEMAT (Fig. 64) [104], prin proiectul SODIS a dezvoltat metode de furnizare a apei potabile în țările în curs de dezvoltare sau în situații de urgență. Dezinfecția fotocatalitică a apei care conține microorganisme patogene este eficientă și pentru organismele rezistente la clor. Testele au arătat că eficiența de dezinfecție prin fotocataliză este semnificativ crescută, comparativ cu iradierea cu radiație ultravioletă.

Fotocataliza atât la nivel de laborator cât și la scară pilot a demonstrat că este o metodă eficientă pentru tratarea apei care conține poluanți organici și microorganisme.

- ✚ *Fotoreactor solar total autonom care potabilizează apa prin decontaminare (îndepărtarea poluanților chimici) și dezinfecție (îndepărtarea bacteriilor), a fost dezvoltat de PSA și LACE în două proiecte Europene (SOLWATER și AQUACAT) (Fig. 65) [105].*
- ✚ *Reactor multitubular, instalat în Italia la Universitatea din Napoli, constituit din colectoarea tubulare plane pe suport de aluminiu (Fig. 66) [106].*
- ✚ *Reactor solar pilor care utilizează filme subțiri, amplasat în India (Fig. 67) [107].*



Fig. 62 Las Palmas de Gran Canaria [103].



Fig. 63 PSA-CIEMAT, proiectul SODIS [104].



Fig. 64 PSA – CIEMAT, proiectele SOLWATER și AQUACAT [105]



Fig. 65 Fotoreactor solar total autonom care potabilizează apa [105].



Fig. 66 Reactor multitubulat în Italia [106].



Fig. 67 Fotoreactor pilot în India [107].

Deși intens studiate la nivel de laborator și la nivel de pilot [108, 109, 110, 111, 112], nu există stații industriale de epurare a apelor reziduale bazate pe AOP prin fotocataliză heterogenă, principalele limite fiind legate de activarea fotocatalizatorilor de radiația solară și de eficiența proceselor în flux continuu la nivel industrial. Există astfel necesitatea de a identifica soluții fezabile pentru epurarea avansată a apelor reziduale cu conținut complex de poluanți.

Transferul tehnologic, de la nivel de laborator la nivel pilot, s-a realizat prin fotodegradarea unor poluanți refractari (fenol, imidacloprid și acid dicloracetic) în prezența unor sisteme fotocatalitice hibride. Sistemele fotocatalitice hibride sunt formate din 3 materiale diferite: un semiconductor, dioxidul de titan (cel mai eficient fotocatalizator cunoscut), sulfura de cupru (un material activ în domeniul radiației vizibile) și cenușa de termocentrală (un deșeu cu bune proprietăți adsorbante). Fotodegradarea poluanților s-a optimizat în două simulatoare solare (Simulatorul Solar 1 aflat la Universitatea Transilvania Brașov și Simulatorul Solar 2 aflat la Plataforma Solar de Almería-Spania). Rezultatele obținute în cele două simulatoare la nivel de laborator au fost transferate la nivel pilot într-un fotoreactor instalat la Plataforma Solar de Almería, fotoreactor care folosește radiația solară.

Rezultatele științifice care susțin acest capitol au fost obținute în două proiecte:

- (1) **Sinteza și caracterizarea materialelor** au făcut parte din proiectul PNII 217/2014 “Innovative Integrated Materials - Technology - Equipment System for simultaneous photocatalysis and adsorption applied in sustainable wastewater treatment” Acronym: SimFotoAd, director proiect Vișa Maria și **responsabil UTBv Andronic Luminița**

(2) *Testarea sistemelor fotocatalitice* s-a realizat printr-o colaborare dintre *Universitatea Transilvania din Brașov și Plataforma Solar de Almería-Spania*, în proiectul intitulat “*Titanium Dioxide Visible-Light Driven Composite Materials for Industrial Wastewater Photodegradation*”, *director de proiect Andronic Luminița*. Proiectul internațional a fost finanțat de Uniunea Europeană prin proiectul SFERA-II contractul nr. 312643, valoarea lui a fost de 33458.53 Euro reprezentând accesul timp de 6 săptămâni la CIEMAT-PSA DETOX. Rezultatele prezentate în acest capitol au fost publicate în *Journal of Hazardous Materials*, lucrarea 2 din lista de lucrări ISI care susțin teza de abilitare.

Protocolul experimental:

(1) *Simulatorul Solar 1* este situat la Universitatea Transilvania din Brașov, este un fotoreactor care combină radiația UV și VIS și utilizează 2tuburi Philips F18W/T8 (UVA, 340-400 nm, cu $\lambda_{\max} = 365$ nm, cu puterea nominală de 36W) și 5 tuburi TL-D Super 80 18W/865 (400-700 nm, $\lambda_{\max} = 565$ nm, cu puterea nominală de 90W), tuburile sunt situate circular în fotoreactor. Această combinație de 2UV+5VIS a fost aleasă pentru a simula radiația solară. Irradianța totală măsurată a fost de 25 W/m² măsurată cu un piranometru LSI LASTEM, BSR 153. Experimentele au fost efectuate într-un pahar Berzelius de 500 mL din cuarț, cantitatea de fotocatalizator (0,2 g/L) a fost dispersată într-o soluție de poluant de concentrație 20 mg/L, concentrația optimă identificată de către grupul din Almeria [113, 114]. Dispersia de poluant și catalizator a fost păstrată la întuneric 15 minute pentru stabilirea echilibrului adsorbție-desorbție, iar apoi iradiată timp de 2h. La intervalele de timp stabilite în protocolul experimental au fost prelevate și filtrate 5-10 mL dispersie, pentru filtrare au fost folosite filtre Milex GN 0.2 μm. Concentrația reziduală de fenol a fost determinată spectrofotometric (UV-VIS Perkin Elmer Lambda 950), la maximum de adsorbție înregistrat pentru fenol la 270 nm. S-a determinat eficiența de fotodegradare a fenolului cu ecuația 47.

$$\eta = [(c_0 - c) / c_0] \cdot 100 \quad (47)$$

Unde c_0 este concentrația inițială de poluant și c este concentrația de poluant la timpul t .

(2) *Simulatorul Solar 2* este un simulator solar comercial Suntest XLS+ (Heraeus, Germany) situate la Plataforma Solar de Almería, este prevăzut cu o lampă cu xenon de 2,2 kW și un filtru de corecție a spectrului solar în domeniul 290-750 nm, cu o radiație UV de 9% în domeniul 290-400 nm. Incinta este permanent răcită de un răcitor pentru a împiedeca

evaporarea soluției, temperatura este setată la valoarea de 35°C (astfel încât 45% din total iradiației o reprezintă radiația în domeniul IR). Intensitatea radiației în regiunea UV a fost de 40 W/m² dintr-o intensitate totală de 443 W/m². Protocolul experimental a fost identic cu cel descris la Simulatorul Solar 1.

(3) **Instalație solară pilot la Plataforma Solar de Almería** (PSA, latitudine 37°N, longitudine 2.4°W) prevăzut cu radiație directă solară prezentat în Fig. 63. Radiația solară globală (UV_G) este măsurată în regim continuu de către un radiometru (KIPP&ZONEN, model CUV 3) montat pe o platformă înclinată la 37°. Pentru a standardiza radiația solară, Malato și colaboratorii [115] au definit durata iradierii considerând 30 W_{UV}/m² [116] media fluxului solar UV a unei zile însorite.

$$t_{30W,n} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \cdot \frac{UV_{G,n}}{30} \cdot \frac{V_i}{V_T} \quad (48)$$

Unde $t_{30W,n}$ este timpul normalizat pentru 30 W/m², $t_{30W,n-1}$ este timpul real al iradierii, $UV_{G,n}$ este media radiației globale solare măsurate în timpul Δt_n , V_i este volumul iradiat (22 L) și V_T este volumul total (35 L) al reactorului. Ecuația 48 permite compararea datelor înregistrate în zile diferite cu condiții meteo diferite.

Apa utilizată pentru prepararea soluțiilor de poluanți a fost de două categorii: (i) apă distilată (DW) având conductivitatea < 10 microS cm⁻¹ și conținutul de carbon organic < 0.5 mg·L⁻¹, și apă potabilă (TW): cu următoarele caracteristici 300-450 mg/L Na⁺, 5-10 mg/L K⁺, 30-50 mg/L Mg²⁺, 80-120 mg/L Ca²⁺, 250-300 mg/L SO₄²⁻, 250-350 mg/L Cl⁻, 800-900 mg/L HCO₃⁻. Poluantul având concentrația de 20 mg/L a fost dizolvat în aceste categorii de ape, volumul total al apei reziduale sintetice a fost de 35 L iar concentrația de material fotocatalitic a fost de 0,2 g/L. Suspensia a fost recirculată în toată instalația pilot timp de 30 minute la întuneric (tuburile expuse la radiația solară au fost complet acoperite), pentru asigurarea unui echilibru adsorbție-desorbție în instalația pilot. După 30 minute suspensia a fost recirculată în prezența radiației solare, la intervale au fost prelevate câte 10 mL suspensie la intervalele stabilite, suspensia a fost pregătită pentru analiză, filtrată prin filtre Milex GN 0,2 μm, s-au determinat concentrațiile de poluanți și au fost calculate eficiențele de fotodegradare cu ecuația 47.

În laboratorul de analize de la Plataforma Solar de Almería concentrațiile de poluanți: fenol (PHE), imidacloprid (IMD) și acid dicloracetic (DCA) au fost determinate astfel:

⇒ **Analiza fenolului (PHE):** concentrațiile de fenol și compuși aromatici intermediari au fost monitorizate prin cromatografia de lichide cu detecție UV (HPLC-UV) cu o coloană C-18 (Supelcosil LC-18, dimensiune particule de 5 μm și lungime 15 cm) la 30°C, faza mobilă apă/metanol=65/35. Toate probele au fost preparate cu acetonitril în raport de 1:2 pentru desorbția fenolului de pe suprafața catalizatorului, filtrate prin filtre Milex GN 0,2 μm și analizate la HPLC, volumul injectat a fost de 20 μL pentru toate probele.

⇒ **Analiza imidaclopidului (IMD):** concentrația de imidaclopid a fost determinată prin cromatografie UPLC (model Agilent 1200 cu detector DAD-UV). Fazele mobile au fost acetonitrilul (solventul A) și apa ultrapură acidifiată cu acid formic 25 mmol/L (solventul B). Debitul a fost de 1 mL/min iar volumul de injecție a fost de 20 μL pentru toate probele. Semnalul pentru imidaclopid a fost înregistrat la intensitate maximă înregistrată la 270 nm. Soluțiile pentru analiză au fost pregătite astfel: 9 mL suspensie a fost filtrate cu filter de 0,22 μm , apoi a fost adăugat 1 mL de acetonitril pentru extracția compușilor adsorbiți.

⇒ **Analiza acidului dicloroacetic (DCA)** și anionilor Cl^- formați în timpul procesului de descompunere a DCA s-a efectuat prin cromatografia ionică cu echipamentul Dionex AS40 echipat cu un autosampler. Toate probele au fost analizate prin injecție directă a probelor filtrate prin filter de 0,2 μm .

Gradul de mineralizare al poluanților a fost evaluat prin măsurători ale carbonului organic total (TOC) cu un analizor Shimadzu TOC-VCSN după filtrarea probelor prin filtre PVDF Millipore de 0,2 μm .

6.1 Fotodegradarea heterogenă a fenolului în condiții de iradiere solară simulată

În 2011, fenolul a fost propus poluant de referință de către IUPAC datorită stabilității ridicate de degradare [117]. Rezultatele experimentale de fotodegradare a fenolului au fost obținute în Simulatorul Solar 1 cu intensitatea radiației de 25 W/m^2 (din care 7 W/m^2 radiație în domeniul UV) și în Simulatorul Solar 2 cu intensitatea radiației de 443 W/m^2 (40 W/m^2 radiație UV).

6.1.1 Sistemele fotocatalitice utilizate în procesele de fotodegradare a poluanților din apele reziduale

a. Dioxidul de titan sintetizat prin metoda sol-gel: 30 mL izopropoxid de titan (TTIP) adăugați picătură cu picătură peste un amestec HNO_3 -etanol, la $\text{pH}=1$. Solul a fost agitat

magnetic 2h la temperatura camerei, lasat la gelifiere 24h, gelul a fost uscat în etuvă la 110°C timp de 3h. Pulberea uscată de dioxid de titan a fost tratată termic la 450°C timp de 3h.

Analizele de difracție a pulberii de dioxid de titan (Fig. 68a) evidențiază fazele cristaline polimorfe: 75% anatas (identificată cu JCPDS: 21-1272), 20% rutil (identificată cu JCPDS: 02-0494), și 5% brookit (identificată cu JCPDS: 29-1360), structură apropiată de compoziția TiO₂ Degussa P25 (standard în fotocataliză). Se observă că linia de difracție dominantă corespunde dioxidului de titan anatas, aceasta fiind forma cristalină cu cele mai bune proprietăți fotocatalitice, necesară în utilizarea acestui material ca fotocatalizator. Dimensiunea medie a cristalitelor formei cristaline anatas a fost calculată pe baza difractogramei cu ajutorul relației Debye-Scherrer și este de aproximativ 17 nm. Din imaginea SEM (Fig. 68b) se poate observa că pulberea de TiO₂ prezintă o structură relativ uniformă și omogenă. Morfologia suprafeței a fost examinată utilizând microscopia de forță atomică (AFM), imaginea 2D (cu aria scanată de 5 μm × 5 μm) (Fig. 68c) arată o microstructură neregulată cu o distribuție a porilor în domeniul 200-800 nm și o rugozitate de 212 nm.

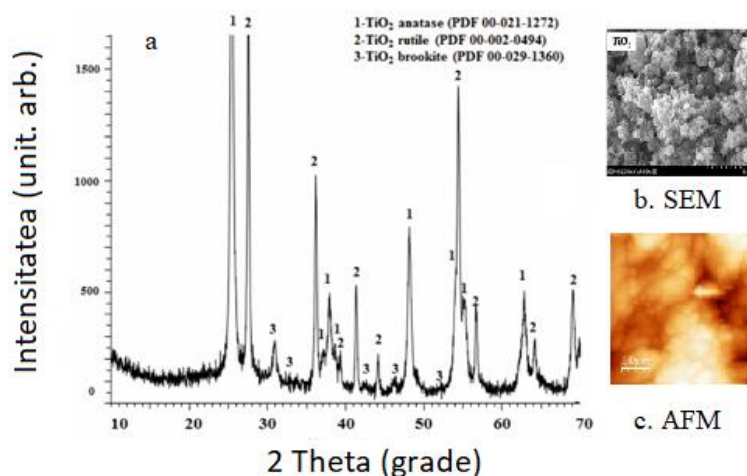


Fig. 68 Metode de caracterizare a pulberii de dioxid de titan sintetizată prin metoda sol-gel
a. Difractograma XRD, b. Imaginea SEM, c. Imaginea AFM.

b. Sulfura de cupru sintetizată prin precipitare fotochimică: soluția de sulfat de cupru 0.25M a fost amestecată cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,25M într-un raport volumetric de 1:1 la temperatura camerei, pH-ul a fost ajustat la valoarea 3 prin adăugare de HNO₃ 65%, se obține un precipitat verde. După 24h de iradiere UV (108W) precipitatul devine negru, se

filtrează, precipitatul se spală cu apă bidistilată până când filtratul rămâne incolor, și se usucă în etuvă la 110°C, timp de 24h. Pulberea se tratează termic la 350°C timp de 3h.

Precipitarea fotochimică reprezintă o metodă simplă de obținere a pulberilor de Cu_2S și CuS cu morfologie controlată, utilizând soluții apoase de precursori cu cost și toxicitate relativ scăzute. Mecanismul de sinteză a pulberii de sulfură de cupru utilizând soluții apoase de CuSO_4 și $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a fost prezentat în subcapitolul 3.3.

Din analizele de difracție (Fig. 69) se observă obținerea preponderent a digenitei ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$) și calcocitei (Cu_2S). Sulfurile ”bogate” în cupru (Cu_xS , $x = 1,8-2$) au banda interzisă situată în domeniul VIS ($E_g = 1,2 - 2,35 \text{ eV}$), făcând astfel posibilă VIS-activarea fotocatalizatorilor care conțin aceste materiale.

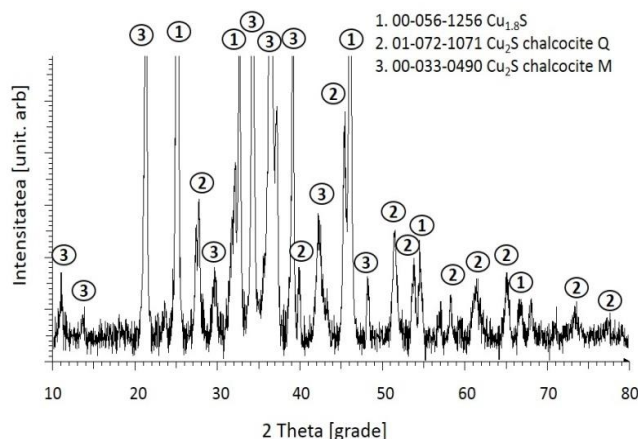


Fig. 69 Difractograma corespunzătoare pulberii de Cu_xS sintetizată prin metoda precipitării fotochimice.

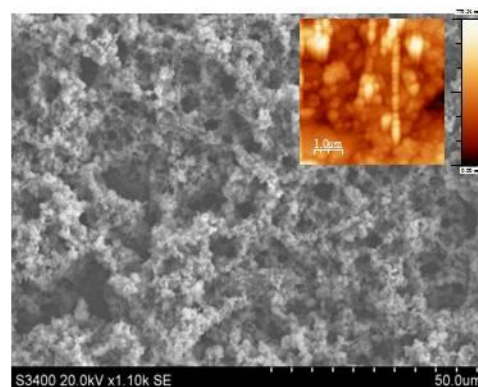


Fig. 70 Imaginile SEM și AFM corespunzătoare Cu_xS .

Din imaginile SEM și AFM redată în Fig. 70 se poate observa că pulberea de Cu_xS prezintă o structură poroasă relativ uniformă și omogenă. Imaginea AFM bidimensională scoate în evidență formarea de agregate cristaline cu diametre cuprinse între 200 și 400 nm dar și aglomerări de agregate cristaline la nivel micro, cu un grad ridicat de porozitate. Rugozitatea medie determinată din analiza AFM este de 95 nm.

c. Compozite de TiO_2 Degussa P25 și cenușă de termocentrală sintetizate hidrotermal: cenușa de termocentrală are următoarea compoziție: 53,7% SiO_2 , 21,60% Al_2O_3 , 9,56% Fe_2O_3 , 1,07% TiO_2 și 0,08% MnO , se încadrează în categoria F conform ASTM [118]. Cenușa de termocentrală a fost spălată în apă bidistilată în raport masic de 1:10, timp de 48h, sub agitare magnetică la temperatura camerei, s-a filtrat, s-a spălat cu apă bidistilată și s-a uscat în etuvă la

105-120°C timp de 24h. După sitarea mecanică (Analysette 3 Spartan) a fost aleasă cenușa cu fracția de 20-40 μm , acesta a fost activată timp de 24h cu soluție de NaOH 2N, în raport cenușă:NaOH 2N=1:10 g/mL, urmată de filtrare, spălare și uscare în etuvă la 115°C timp de 24h.

Compozitele de doxid de titan și cenușă de termocentrală au fost sintetizate prin metoda hidrotermală, astfel: 50g cenușă de termocentrală activată în prealabil cu NaOH 2N (notată cu FACETNaOH2N) a fost amestecată cu TiO₂ Degussa P25 și cu 500 mL soluție de NaOH 2N (raport 1:10). Raportul masic de amestecare dintre FACETNaOH2N și TiO₂ Degussa P25 a fost 3:1 (Fly1) și 1:1 (Fly2). Parametrii sintezei hidrotermale au fost: 150°C, 5 atm, durata 24h. Materialul a fost spălat timp de câteva ori cu apă bidistilată până când apele de spălare au avut pH constant (în jurul valorii 7). Suspensia s-a filtrat iar materialul rezultat a fost uscat la temperatura de 120-125°C timp de 24h [119, 120].

Difractogramele (Fig. 71) materialelor sintetizate hidrotermal din cenușă de termocentrală și TiO₂ Degussa P25 arată prezența compușilor majori: carbon, SiO₂ (cubic, romboedric), Al₂O₃, Fe₂O₃ (hematită) și TiO₂ (anatas și rutil). Imaginile SEM pentru materialele zeolitice (Fig. 71) evidențiază structuri poroase cu granule agregate de tip cluster.

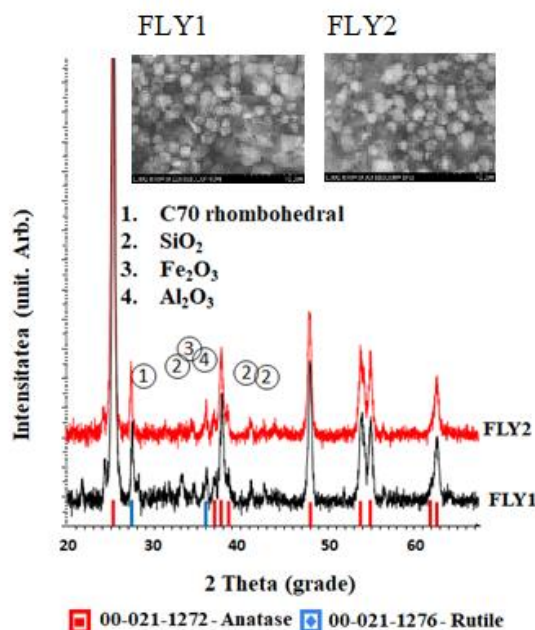


Fig. 71 Difractogramele și imaginile SEM corespunzătoare pulberii Fly1 și Fly2 sintetizate prin metoda hidrotermală.

6.1.2 Eficiența proceselor de degradare heterogenă a fenolului

Prima etapă în procesul de fotocataliză heterogenă este adsorbția poluantului pe suprafața catalizatorului. Dioxidul de titan este un fotocatalizator cu caracter amfoter, suprafața lui este încărcată pozitiv la valori ale pH-ului mai mici decât punctul izoelectric (pH_{pzc}) și negative la valori peste valoarea pH_{pzc} . Dioxidul de titan (generic descris $\equiv AOH$) este considerat un acid diprotic cu disociere în două etape, conform ecuațiilor 49 și 50.



Prin titrare acido-bazică și reprezentarea grafică a derivatei de ordinul I a pH-ului în funcție de volumul de HNO_3 adăugat, se determină constantele de disociere (K_{a1} și K_{a2}) ale reacțiilor de echilibru corespunzătoare ecuațiilor 49 și 50 și respectiv pK_{a1} și pK_{a2} (Fig. 72). Valoarea punctului izoelectric (pH_{pzc}) se calculează cu ecuația 51.

$$pH_{pzc} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} \quad (51)$$

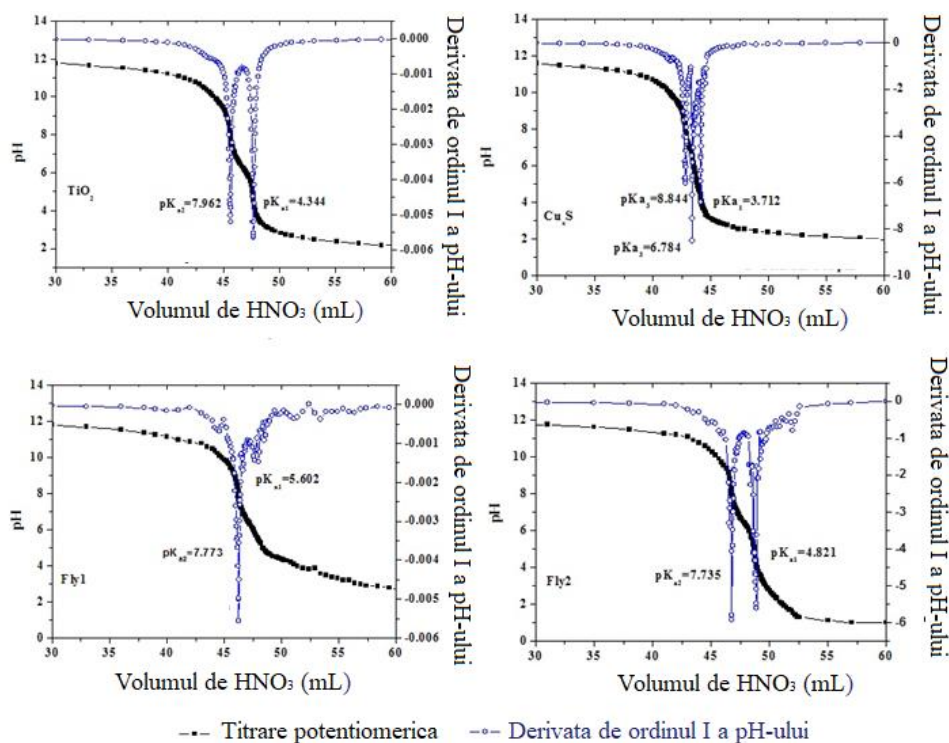


Fig. 72 Titrarea acido-bazică a suspensiei de fotocatalizator (a. TiO_2 , b. Cu_xS , c. $Fly1$, d. $Fly2$) (reprezentat cu linia neagră) și derivata de ordinul I a pH-ului (dpH/dV , reprezentat cu linia albastră) [121].

Valoarea pH_{pzc} determinată experimental a fost 6,15 pentru TiO_2 , 6,32 pentru Cu_xS , 6,69 pentru Fly1 și respective 6,278 pentru Fly2. Cu toate că morfologia materialelor este diferită, încărcarea superficială a suprafețelor este similară, cu valori ale pH_{pzc} suspensiilor apropiate de caracterul neutru. Variații mici ale pH-ului soluțiilor pot modifica încărcarea superficială a suprafeței catalizatorului, favorizând atracția electrostatică dintre anioni și compușii care conțin electroni π , la $pH < pH_{pzc}$ respectiv dintre cationi și compușii care conțin electroni π , peste valoarea pH_{pzc} .

Eficiențele de fotodegradare a fenolului sunt prezentate în Fig. 73. Cel mai bun fotocatalizator pentru fotodegradarea fenolului a fost TiO_2 sintetizat prin metoda sol-gel datorită suprafeței specifice BET mari. În Tabelul 22 sunt prezentate valorile pentru suprafeței specifică BET, dimensiunea medie a porilor, volumul total al porilor. Suprafața specifică BET a pulberilor a fost calculată din izoterma de adsorbție-desorbție. Cea mai mare suprafață specifică o are TiO_2 , confirmată de imaginile AFM unde se observă cristalitele individuale asamblate în agregate. Compozitele cenușă- TiO_2 au o suprafață specifică similară pentru FLY1 și FLY2.

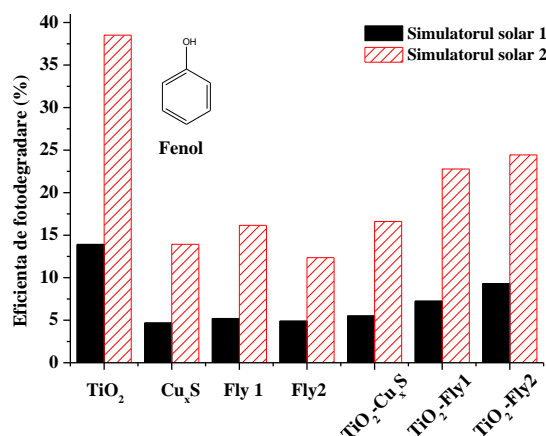


Fig. 73 Eficiența de fotodegradare a fenolului în condiții de diferite de irradieră.

Tabelul 22 Parametrii suprafeței specifice BET.

Materiale fotocatalitice	BET (m^2/g)	Dimensiune porilor (nm)	Volumul porilor (cm^3/g)	Volumul microporilor (cm^3/g)	$S_{micropori}$ (m^2/g)	$S_{external}$ [m^2/g]
TiO_2	126,53	10,43	0,3300	0,002	10,62	115,91
Cu_xS	10,52	23,27	0,0612	0,001	2,01	8,52
Fly1	36,14	24,46	0,2210	0,003	4,86	31,28
Fly2	36,59	37,38	0,3419	0,003	5,87	30,72

6.1.3 Studii cinetice ale proceselor de fotodegradare heterogenă a fenolului

Cinetica procesului fotocataliză descrie gradul de îndepărtare al fenolului și este una dintre cele mai importante caracteristici ce definește eficiența procesului de fotocataliză. Cinetica fotocatalizei este descrisă cel mai bine de modelul Langmuir Hinshelwood (L-H), ecuația cineticii L-H a fost propusă de Turchi and Ollis [122] și este descrisă prin ecuația 6. Izoterma L-H descrie viteza de degradare, poate fi utilizată pentru optimizarea reactorului, dar nu are nici o semnificație fizică și nu poate fi utilizată pentru identificarea proceselor de suprafață [123, 124, 125].

Prin liniarizarea ecuației 6 se poate calcula constanta de viteză a reacției de fotodegradare cu ecuația 7 [126]. În urma reprezentării grafice a $1/v$ în funcție de $1/c$ obținem valorile pentru constanta vitezei de reacție (k_r) și constanta de adsorbție a colorantului pe fotocatalizator (K). Obținerea unor coeficienți de regresie (R^2) foarte buni, conduce la concluzia că un mecanism de fotodegradare al poluantului decurge după o cinetică de tip Langmuir-Hinshelwood. Din panta graficului se determină $1/k_r \cdot K$ și din intersecția graficului cu axa Oy se determină $1/k_r$. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 23.

Tabelul 23 Parametrii cineticii Langmuir-Hinshelwood corespunzători fotodegradării fenolului în condiții diferite de iluminare.

Materiale	TiO ₂	Cu _x S	Fly1	Fly2	TiO ₂ - Cu _x S	TiO ₂ - Fly1	TiO ₂ - Fly2
Simulator 1 – intensitatea totală a radiației 25 W/m ² ; intensitatea radiației UV: 7 W/m ²							
$k_r \cdot 10^5$	31,6	8,03	9,83	8,63	9,90	13,3	16,3
K	4,72	4,71	4,69	4,70	4,71	4,70	4,71
R ²	0,9932	0,9551	0,9822	0,979	0,9827	0,9850	0,9745
Simulator 2 – intensitatea totală a radiației 443 W/m ² ; intensitatea radiației UV: 40 W/m ²							
$k_r \cdot 10^5$	66,9	29,7	32,2	24,1	9,22	20,1	21,5
K	4,73	4,62	4,35	4,38	4,95	5,09	5,06
R ²	0,9837	0,9323	0,9804	0,9624	0,9580	0,9850	0,9718

Indiferent de intensitatea radiației, constanta de adsorbție nu se modifică, astfel mecanismul nu este afectat fundamental de iradiere. Cu toate acestea, constantele aparentă de viteză sunt afectate în mod diferit: pentru substraturile heterogene Cu_xS , Fly1 și Fly2, k_r se triplează atunci când intensitatea totală a radiațiilor crește de 17,7 ori (și intensitatea UV de 5,7 ori). Această modificare se poate datora reacțiilor de adsorbție și fotodegradare care sunt influențate diferit de iradiere. Compozitele FA-TiO₂ sunt mai puțin reactive la intensitatea radiațiilor ca un posibil rezultat al recombinației mai rapide a electronilor cu golurile promovate pe SiO₂ inactiv.

6.2 Fotodegradarea fenolului, imidaclopidului și acidului dicloracetic în condiții de simulare solară

Fotodegradarea fenolului, imidaclopidului (IMD, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_2\text{O}_5$, insecticid) și acidului dicloracetic (DCA, compus organoclorurat alifatic) au fost comparate în condiții de simulare solară în condiții de iradiere solară cu intensitatea de 443 W/m^2 . Dintre poluanții selectați pentru studiul eficiențelor de fotodegradare, fenolul este des întâlnit în cercetările științifice [127, 128, 129, 130, 131]. Acidul dicloracetic și imidaclopidul au fost intens studiați de grupul de cercetare de la PSA [132].

Testele preliminare pentru degradarea poluanților pe catalizatori de Cu_xS , Fly1 și Fly2 au avut loc mai întâi la întuneric timp de 2 ore în aceleași condiții experimentale pentru cei trei poluanți, au demonstrat că poluanții se adsorb în proporție de numai 5-7%. Fotodegradarea poluanților selectați în Simulatorul Solar 2 s-au desfășurat în următoarele condiții experimentale: volumul de poluant=500 mL, concentrația poluantului=20 mg/L, timpul de iradiere=2 h catalizator=0,2 g/L. Eficiențele de fotodegradare a celor trei poluanți în prezența fotocatalizatorilor de TiO₂, Fly1, Fly2, TiO₂-Cu_xS (raport de masă 1:1), TiO₂-Fly1 (raport de masă 1:1) și TiO₂-Fly2 (raport de masă 1:1) sunt prezentate în Fig. 74.

Suprafața specifică mare a TiO₂ a condus la eficiențe mari de fotodegradare, în special pentru DCA (aproximativ 80%). Compozitele TiO₂-Fly 1 și TiO₂-Fly 1 au prezentat o eficiență de 30...40% de fotodegradare a IMD, un pesticid rezistent la fotodegradare. Eficiența mică de fotodegradare a poluanților în prezența Cu_xS se datorează suprafeței specifice mici a acestui catalizator. Și substraturile de Fly1 și Fly2 au prezentat o activitate scăzută datorită oxizilor inactiv fotocatalitic prezenți în structura acestora.

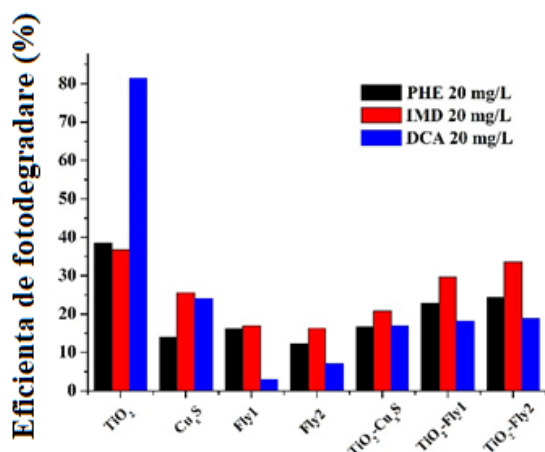


Fig. 74 Fotodegradarea poluanților în Simulatorul Solar 2.

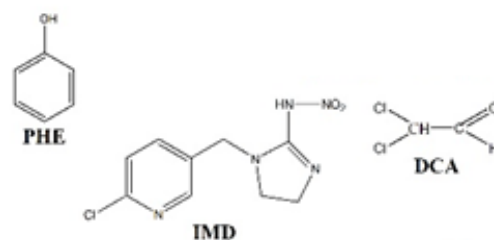


Fig. 75 Structura fenolului, imidaclopridului și acidului dicloroacetic.

Un alt factor care a influențat fotodegradarea poluanților a fost pH-ul soluțiilor de poluanți, 5,9 pentru fenol, 6,2 pentru IMD și 5,75 pentru DCA. pH-ul soluțiilor influențează semnificativ interacția dintre suprafața catalizatorului și moleculele de poluant. Materialele fotocatalitice au pH_{pzc} cuprins între 6 și 6,7; la valori mai mici de pH_{pzc} suprafața catalizatorului este pozitivă. La valori ale pH-ului de 5,9 și 5,75 suprafața materialelor investigate în toate cazurile este pozitivă, adsorbția moleculelor de PHE și DCA pe suprafața catalizatorului este favorizată.

Degradarea imidaclopridului la $pH = 6,2$ pe substratul de TiO_2 a fost mai puțin favorizată (reacție de degradare mai lentă comparativ cu ceilalți poluanți) datorită interacțiunii nefavorabile dintre suprafața TiO_2 încărcată negativ și moleculele de imidacloprid.

6.3 Fotodegradarea fenolului, imidaclopridului și acidului dicloroacetic în condiții de iradiere solară în fotoreactorul pilot

Dioxidul de titan, cel mai activ fotocatalizator activat de radiația solară simulată, a fost selectat pentru experimente în aer liber în instalația pilot CPC. Materialul compozit TiO_2 -Fly₂ a fost, de asemenea, testat în CPC sub iradiere solară, este semnificativ mai economic și este mai ușor de filtrat decât TiO_2 . Rezultatele din Fig. 76 Fig. 78 prezintă evoluția concentrației de poluanți (PHE, IMD și DCA) în apă distilată în funcție de timpul de iradiere normalizat calculat cu ecuația 48. Experimentele fotocatalitice au fost realizate cu două categorii de soluții sintetice: (i) soluții preparate cu apă distilată (DW) având conductivitatea $< 10 \text{ microS cm}^{-1}$, carbon

organic $< 0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) și (ii) apă potabilă (TW) cu următorii parametrii $300\text{-}450 \text{ mg/L Na}^+$, $5\text{-}10 \text{ mg/L K}^+$, $30\text{-}50 \text{ Mg}^{2+}$, $80\text{-}120 \text{ mg/L Ca}^{2+}$, $250\text{-}300 \text{ mg/L SO}_4^{2-}$, $250\text{-}350 \text{ mg/L Cl}^-$, $800\text{-}900 \text{ mg/L HCO}_3^-$).

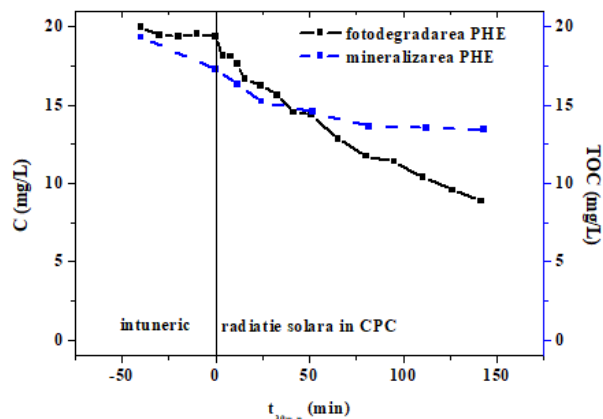


Fig. 76 Fotodegradarea și mineralizarea PHE pe TiO_2 sub iradiere solară în CPC.

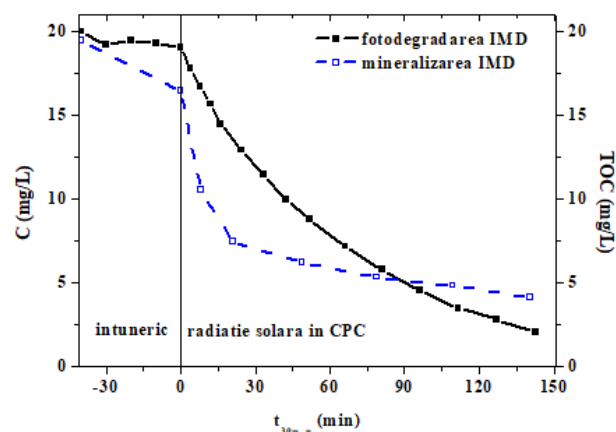


Fig. 77 Fotodegradarea și mineralizarea IMD pe TiO_2 sub iradiere solară în CPC.

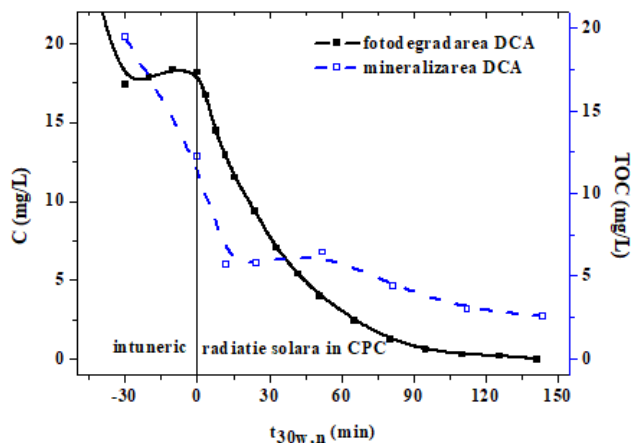


Fig. 78 Fotodegradarea și mineralizarea DCA pe TiO_2 sub iradiere solară în CPC.

Fenolul nu este încărcat electric în medii acide și neutre ($pK_a = 9,99$) și se adsorbe slab pe suprafața oxizilor. La un pH mai mare de 10, fenolul disociază formând anionul fenolat ($C_6H_5O^-$) și adsorbția acestuia pe suprafața încărcată negativ a fotocatalizatorului este defavorizată, aproape imposibilă. Deoarece la $pH=5,9$ (pH experimental) suprafața TiO_2 este încărcată pozitiv, fenolul este degradat cu mineralizare în primele 40 de minute cu o eficiență de aproximativ 27%. După acest timp, produșii formați în urma degradării fenolului se acumulează lent la suprafața catalizatorului, blocând centrii activi și reducând capacitatea fenolului de a se adsorbi pe suprafață, viteza de mineralizare scade în următoarele 100 de minute. După 150 de minute de iradiere solară, diferența dintre îndepărtarea fenolului prin fotodegradare (55%) și mineralizare (33%) indică prezența altor produse de degradare la sfârșitul reacției.

În mod similar, îndepărtarea aparentă și mineralizarea imidaclopridului comparată în Fig. 77 prezintă efectul de colmatare a suprafeței cu produși secundari de degradare după 90 de minute de iradiere. Cu toate acestea, insecticidul este mai ușor de degradat decât PHE, iar eficiența mineralizării este de 80% după 150 minute.

Cea mai mare eficiență de degradare a fost înregistrată pentru DCA ca urmare a afinității puternice a anionului său pentru suprafața TiO_2 încărcată pozitiv (la pH sub 6,153). Cu toate acestea, mineralizarea este mai lentă decât îndepărtarea globală după 60 de minute de iradiere (Fig. 78) și confirmă adsorbția produselor de oxidante intermediară a DCA pe substrat.

Atunci când apa uzată sintetică a fost preparată folosind apă potabilă (Fig. 79), s-au înregistrat eficiențe de fotodegradare ușor mai mari pentru toți cei trei poluanți. Un motiv ar putea fi acela că anionii din apa naturală au mai multă afinitate pentru goluri (h^+), împiedicând astfel recombinarea cu electronilor cu golurile și favorizând degradarea poluanților.

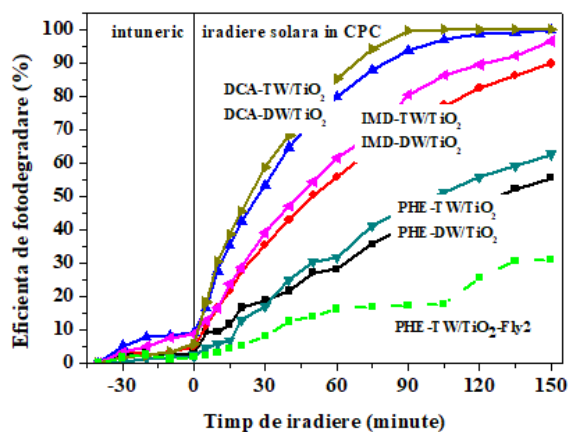
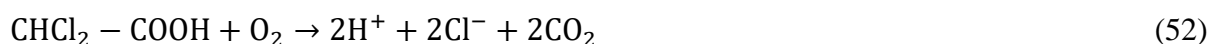


Fig. 79 Eficiența de fotodegradare a DCA, IMD și PHE în apă potabilă.

Fenolul este degradat cu o eficiență semnificativ mai mică pe catalizatorul compozit $\text{TiO}_2\text{-Fly2}$ decât pe TiO_2 . Ionii prezenți în apa potabilă influențează pozitiv eficiența de fotodegradare a poluanților.

6.4 Mecanismul de fotodegradare a acidului dicloracetic în condiții de iradiere solară

În condiții de iradiere solară simulată, fotodegradarea DCA pe catalizator de TiO_2 prezintă o eficiență de fotodegradare de 80%. Degradarea DCA are loc conform ecuației 52, există o relație stoichiometrică între ionii de clor și concentrația de DCA, pentru fiecare mol de DCA care este descompus se vor forma 2 moli de ioni clorură (Cl^-) în absența intermediarilor de reacție.



În Fig. 80 este prezentată evoluția ionului clorură în timpul fotodegradării DCA, comparație între concentrațiile calculate stoichiometric cu ecuația 60 și concentrațiile determinate experimental prin cromatografie ionică. Se poate concluziona că ionii clorură nu au urmat stoichiometria, existând compuși intermediari de clor în timpul reacției de degradare a DCA. Pentru a prezice un mecanism de fotodegradare a DCA, evoluția reacțiilor a fost urmată de măsurarea concentrației de DCA, a concentrației ionului clorură, a acidului acetic și a acidului formic folosind metoda IC.

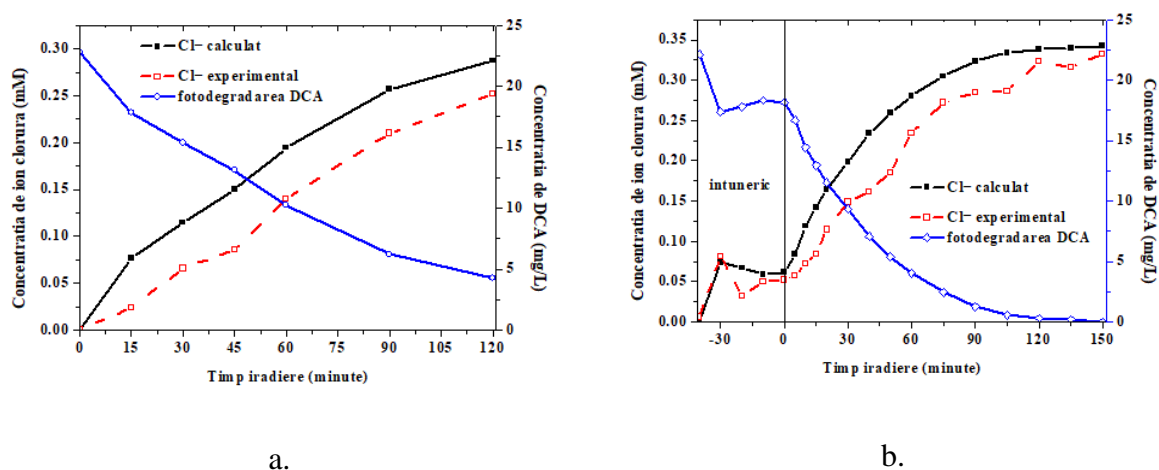
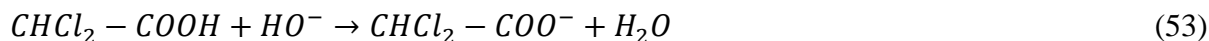


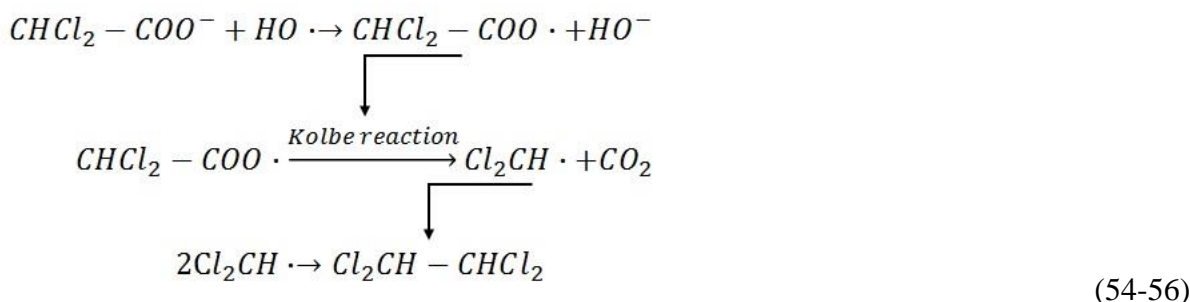
Fig. 80 Evoluția ionilor clorura și a concentrației de DCA în funcție de timpul de iradiere pe catalizator de TiO_2 în condiții de iradiere solară simulată (a) și iradiere solară în CPC (b).

Mecanismul propus pentru fotodegradarea DCA este următorul:

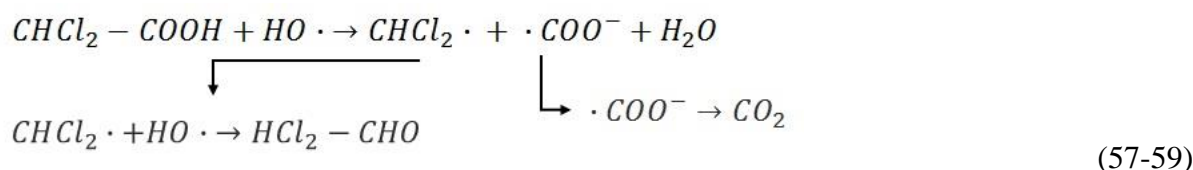
Acidul dicloracetic (DCA) este un acid tare ($pK_a=1,29$) [133] cu două grupări clorură și o grupare carboxyl. Dacă $pH > pK_a$



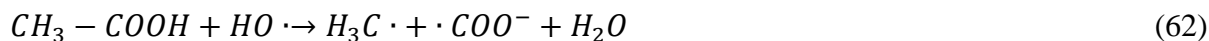
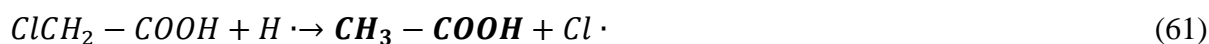
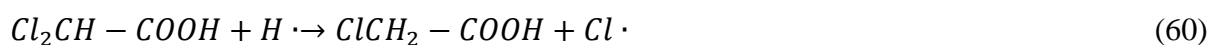
Radicalii hidroxid $HO\cdot$ reacționează cu anionii $CHCl_2 - COO^-$ conform schemei:



Acidul dicloracetic este degradat prin decarboxilare conform schemei:



Identificarea acidului acetic CH_3-COOH și acidului formic $H-COOH$ prin cromatografie ionică, ne permite abordarea următorului mecanism:



În concluzie, dioxidul de titan este recunoscut drept cel mai eficient fotocatalizator pentru tratarea apelor reziduale. Cu toate acestea, fotocataliza cu aplicații industriale necesită activarea fotocatalizatorului de către radiația VIS, materiale fotocatalitice ieftine și filtrabile.

Prin urmare, au fost comparate trei tipuri de materiale fotocatalitice pentru îndepărtarea fenolului, a acidului dicloroacetic și a imidaclopridului: TiO_2 sintetizat prin metoda sol-gel (ca referință), Cu_xS material sintetizat prin precipitare fotochimică VIS-activ și compozite de TiO_2 cu cenușă de termocentrală ușor filtrabilă. Rezultatele arată că eficiența eliminării fotocatalitice a fenolului este influențată de intensitatea (simulată) a radiației solare. TiO_2 ca referință a prezentat cele mai bune rezultate, dar compozitele TiO_2 -cenușă de termocentrală (în ciuda suprafeței lor specifice mai scăzute) pot fi considerate candidați promițători care să înlocuiască clasicul dioxid de titan și să folosească un material ieftin cum este cenușa de termocentrală. Sub radiația solară în instalația pilot CPC, toți cei trei poluanți sunt mineralizați pentru primele 40-90 de minute, dar produsele secundare colmatează suprafața. Utilizarea apei potabile pentru prepararea soluțiilor poluante conduce la o eficiență de îndepărtare ușor mai mare decât apa uzată sintetică preparată folosind apă distilată, confirmând reacții posibile dintre anioni și goluri reducând recombinația electronilor cu golurile. Prin urmare, după 150 de minute de iradiere solară, eficiența eliminării fenolului a ajuns la 66%, în timp ce eficiența eliminării DCA și IMD a fost de peste 95%.

PARTEA II. Planul de evoluție și dezvoltare a carierei profesionale, științifice și academice

Planul de dezvoltare a carierei este bazat pe capacitatea dovedită de conducere a activității de cercetare de înalt nivel științific, pe calitățile dovedite în activitatea de educare la nivel academic și pe capacitatea de inițiere și coordonare a colaborărilor internaționale în domeniul materialelor avansate cu aplicații în protecția mediului. Este structurat pe activități complementare interconectate legate de proiectarea, fabricarea, implementarea, educarea și pregătirea în domeniul ingineriei mediului, având următoarele obiective principale:

Obiectivul general: Continua extindere și valorificare a cunoașterii în activitatea de cercetare științifică în domeniul ingineriei mediului și transferul permanent către domeniul didactic pentru realizarea unui sistem de instruire modern, dinamic și atractiv pentru studenți.

Obiectivele activității didactice:

- ✓ *Dezvoltarea de activități didactice desfășurate în Departamentul “Design de Produs, Mecatronică și Mediu” ca o continuare a activităților desfășurate până acum, cu integrarea permanentă de noi metode și cunoștințe (tehnologii avansate în domeniul epurării apelor uzate).*
- ✓ *Dezvoltarea de instrumente de învățare, prin publicare de cărți și capitole de cărți în edituri internaționale recunoscute și respectiv în edituri naționale recunoscute CNCSIS.*
- ✓ *Contribuția la formarea de specialiști în domeniul ingineriei mediului prin îndrumarea studenților de la programul de studii de licență “Ingineria și Protecția Mediului în Industrie” și a studenților de la programul de studii de master „Design de Produs pentru Dezvoltare Durabilă și Protecția Mediului” în realizarea lucrărilor de licență și dizertație.*

Obiectivele activității de cercetare:

- ✓ *Continuarea direcțiilor de cercetare abordate și dezvoltarea de noi direcții de cercetare*
- ✓ *Dezvoltarea unui sistem de cunoștințe și a unei atitudini critice prin utilizarea și interpretarea coerentă a teoriilor, modelelor și elucidării mecanismelor în dezvoltarea cercetării fundamentale în domeniul ingineriei mediului*

- ✓ *Creșterea vizibilității* rezultatelor cercetării și a departamentului
- ✓ *Atragerea de fonduri* prin câștigarea granturilor naționale și internaționale
- ✓ Implicarea activă a studenților în activitățile de cercetare aferente proiectelor de cercetare
- ✓ *Formarea competențelor de cooperare și comunicare* prin implicarea în dezbateri științifice, comunicări orale specifice domeniului ingineriei mediului
- ✓ *Integrarea competențelor științifice și de cercetare*, abordarea acestora în contextul pregătirii studentului pentru mediul socio-economic

Rezultate estimate în urma propunerii de **dezvoltare a carierei didactice universitare**:

- ☞ *Organizarea și desfășurarea activităților educaționale* curs/seminar/ laborator/proiect în așa fel încât să învețe studentul să gândească, să promoveze capacități intelectuale generale și specifice domeniului Ingineria Mediului;
- ☞ *Promovarea metodelor activ-participative*, centrate pe student (implicarea studentului în procesul de predare-învățare, dialog euristic, rezolvarea de situații problematice, simulări, activități pe microgrupuri, proiecte de cercetare etc.) în cadrul seminarului/ laboratorului.
- ☞ *Îmbunătățirea și armonizarea planurilor de învățământ și a programelor analitice* în concordanță cu cerințele unui învățământ modern și eficient și cerințele exprimate de mediul economic;
- ☞ *Implicarea* în efortul comun al departamentului de dezvoltare de noi programe de studiu.
- ☞ *Elaborarea de resurse educaționale* în format electronic și fizic (caiete de laborator, îndrumare, suport de curs, fișe de lucru) care să ușureze procesul de însușire a cunoștințelor din domeniu.
- ☞ *Utilizarea mijloace moderne de instruire* (videoproiector, calculator, platforma e-learning etc.) pentru cursuri/ seminarii/ laboratoare.
- ☞ *Diversificarea tehnicilor de evaluare* cu orientare pe performanța studentului și pe competențele formate.
- ☞ *Implicarea în activități manageriale*: organizarea cercurilor științifice studentești, coordonarea proceselor de evaluare și asigurare a calității în învățământ, participarea la activități de organizare a examenelor de licență și dizertație și a admiterii în

invățământul superior, diverse acțiuni de promovare a facultății/ universității în școli sau firme de profil.

- ☞ Dezvoltarea capacității studenților de a lucra în echipă, cu rolul de integrare eficientă în viitoarele colectivități de muncă
- ☞ Promovarea relațiilor interuniversitare de schimburi de studenți în cadrul programelor europene de tip Erasmus+

Având în vedere obiectivul strategic de dezvoltare a Universității Transilvania ca sursă de competență științifică, tehnică și formativă de referință, în domenii prioritare, pentru integrarea în Aria Europeană a Cercetării (Horizont 2020) și pentru a contribui activ la dezvoltarea societății bazate pe cunoaștere, strategia de dezvoltare a carierei universitare are la bază următoarele activități pentru creșterea calității activităților personale de **cercetare științifică**:


- ☞ *Dezvoltarea și consolidarea de colaborări* cu universități și centre de cercetare naționale și din străinătate cu preocupări similare; efectuarea de stagii de cercetare în țară și în străinătate
- ☞ *Dezvoltarea și aprofundarea tematicilor de cercetare* fundamentală și fundamental - aplicativă în domeniile prioritare: mediu, energie, materiale, procese și produse inovative;
- ☞ *Valorificarea activităților de cercetare fundamentală și fundamental-aplicativă* prin publicarea rezultatelor în jurnale din fluxul principal (cu factor de impact relevant), cărți și capitole de cărți, precum și prin brevetare - pregătirea pentru transfer tehnologic;
- ☞ *Corelarea cercetării științifice cu direcțiile de dezvoltare prioritare la nivelul Universității Transilvania din Brașov*
- ☞ *Atragerea de finanțare prin granturi și contracte* de cercetare științifică
- ☞ *Dezvoltarea și coordonarea unei echipe de cercetare* competitive cu vizibilitate internațională, care să implice participarea tinerilor doctori, doctoranzi, studenților la licență și master.
- ☞ *Integrarea studenților în activitatea de cercetare* prin îndrumarea de lucrări în cadrul cercuri științifice studentești, lucrări de diplomă și lucrări de dizertație;
- ☞ Participarea la organizarea de evenimente științifice de impact și workshop-uri.

Corelarea activității de cercetare cu cea didactică:

- ☞ *Creșterea calității activităților de educație și instruire*, prin integrarea celor mai noi rezultate științifice în bagajul de cunoștințe oferit studenților, prin utilizarea de metode noi de predare – învățare - evaluare, adaptate conținutului disciplinelor și prin asigurarea compatibilității informației cuprinse în programele de studii oferite de departamentul DMM cu cele similare de la nivel european.
- ☞ Consolidarea și stabilirea de noi relații de colaborare cu agenții economici din domeniul ingineriei în scopul transferului de tehnologie și a identificării unor noi teme de cercetare, în vederea realizării în cotutelă a stagiilor de practică și a proiectelor de diplomă și de disertație
- ☞ Sprijinirea și implicarea studenților în participarea la cercurile științifice studențești organizate în Universitatea Transilvania din Brașov, precum și în alte universități (Conferința „*Studenți pentru studenți*” organizată de Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică sau Simpozionului „*Chimia - prieten sau dusman?!*” organizat de Facultatea de Chimie a Universității din București).

Cunoștințele dobândite în domeniul cercetărilor materialelor avansate cu proprietăți controlate cu aplicații în epurarea apelor precum și activitățile desfășurate în cadrul Departamentului DMM ca și asistent universitar, șef lucrări universitar și conferențiar universitar, au permis familiarizarea cu conceptele și metodele actuale, specifice disciplinelor Epurarea apelor uzate, Procese avansate de epurare a apelor uzate, Electrochimie, coroziune și cinetică, Chimia Mediului și Chimie. Pe parcursul carierei universitare voi continua și extinde activitățile didactice, respectiv studiile de cercetare fundamentală și fundamental-aplicativă, cu accent pe pregătirea pentru transfer tehnologic.

Direcțiile de cercetare pe care doresc să le abordez după obținerea abilitării în domeniul Ingineriei Mediului reprezintă o continuare a preocupărilor de până acum, permițând valorificarea competențelor acumulate pentru identificarea de noi direcții de cercetare.

 **Dezvoltarea de noi soluții tehnologice de epurare a apelor reziduale pentru reducerea impactului poluanților asupra mediului**

O direcție de cercetare pe care doresc să o continui și să o dezvolt este cea dedicată materialelor cu proprietăți fotocatalitice și adsorbante de tipul oxizilor magnetici, care prezintă avantajul că

pot fi recuperați ușor din soluțiile tratate, cu ajutorul proprietăților magnetice. Un aspect important care trebuie luat în considerare este stabilitatea acestor materiale, care în timpul funcționării ca fotocatalizatori și adsorbanti pot elimina în soluțiile tratate ioni metalici cu potențial poluant. Una dintre modalitățile de a reduce eliminarea ionilor metalici din materialul adsorbant este modificarea suprafeței acestora, în special cu surfactanți sau cu materiale bicompatibile și biodegradabile, pe care o voi aborda în viitor.

Tehnologiile fotocatalitice aplicate în mediul construit

Suprafețe vitrate integrate în mediul construit cu efect de auto-curățare, decontaminare fotocatalitică a aerului și low-E se pot obține prin creșterea epitaxială a nanostructurilor pe substrat de sticlă comercială low-E, asigurând în acest mod multi-funcționalitatea unor materiale deja existente pe piață.

Una dintre cele mai durabile tehnologii pentru depoluarea atmosferică este utilizarea fotocatalizatorilor în construcții sub formă de *materiale de construcții ecologice cu proprietăți de auto-curățare și depoluare atmosferică prin fotocataliză*. La nivel global, structurile din beton sunt omniprezente în mediul construit. Fotocatalizatorii, atunci când sunt activați de lumină, sunt capabili să participe la reacțiile chimice care pot degrada anumiți poluanți atmosferici, de ex. NO_x și compuși organici volatili (COV), precum și reziduuri organice nevolatile. Această proprietate este asociată cu îndepărtarea ușoară a murdăriei și conferă proprietății de auto-curățare a materialelor de construcții.

Această direcție de cercetare va fi dezvoltată în parteneriat cu Universitatea din Malaga din Spania și Universitatea Tehnică Cluj-Napoca.

Tehnologii hibride foto-bio-electrochimice cu impact redus asupra mediului pentru epurarea apelor reziduale și recuperarea metalelor grele, nutrienților și compușilor organici

Resursele globale primare de metale se diminuează rapid iar industriile miniere și metalurgice utilizează mineralele de calitate inferioară pentru extracția metalelor, conducând la creșterea costurilor de producție. Sustenabilitatea industriilor metalurgice și miniere precum și impactul redus asupra mediului se pot realiza prin identificarea unor tehnologii inovatoare de extragere a metalelor. O tehnologie inovatoare este *tehnologia bio-electrochimică cu impact redus*

asupra mediului comparativ cu tehnologiile consacrate. În tehnologia bio-electrochimică, microorganismele catalizează reacția care apare pe unul sau ambii electrozi ai unei celule electrolitice. Astfel de celule se numesc celule de combustie microbiană (microbial fuel cells) (MFC) atunci când se produce energie electrică și celule de electroliză microbiană (Microbial Electrolysis Cells (MECs) atunci când este necesară o energie pentru a conduce reacția dorită. Ionul de Cu^{2+} este redus la cupru metallic pe catodul unui MFC, astfel concentrația poate să scadă de 1g/L la 1 mg/L producându-se o putere maximă de 0.8 W/m².

Tehnologia bioelectrochimică se poate utiliza pentru recuperarea metalelor grele (în special cupru, nichel, fier, zinc, cobalt și plumb) din apele uzate provenite din industria metalurgică cu un impact semnificativ asupra mediului. În comparație cu metodele convenționale de recuperare a metalelor grele, utilizarea tehnologiei bioelectrochimice permite o eficiență ridicată de recuperare a metalelor grele, o selectivitate mare și o utilizare redusă de energie, precum și o metodă inovatoare de epurare a apelor uzate industriale însoțită de producerea de electricitate.

Reducerea emisiilor de CO₂ din atmosferă prin conversia fotocatalitică a CO₂ în combustibili, procese de captare și stocarea dioxidului de carbon

Conversia fotocatalitică a dioxidului de carbon care utilizează energia solară este una dintre provocările actuale în cataliză, este o soluție promițătoare pentru a aborda încălzirea globală și lipsa de energie la nivel mondial. Fotocataliza poate utiliza direct lumina inepuizabilă a soarelui ca sursă de energie pentru a cataliza reducerea emisiilor de CO₂ la combustibili solizi utili cum ar fi CH₄, CH₃OH și C₂H₅OH. Conversia CO₂ este o sursă a cărei utilizare va avea efecte benefice asupra mediului.

Punctele cheie care trebuie abordate pentru reducerea fotocatalitică a CO₂ la combustibil sunt:

- ❖ Dezvoltarea de noi materiale fotocatalitice activate de radiația solară
- ❖ Elucidarea aspectelor cinetice ale reacțiilor de adsorbție și desorbție a produșilor rezultați prin reducerea fotocatalitică a CO₂, pentru a spori eficiența globală a acestui proces.
- ❖ Eficiența fotocatalitică scăzută a procesului de reducere a emisiilor de CO₂ ar putea fi sporită prin studii de optimizare aprofundată asupra tuturor factorilor-cheie sau asupra parametrilor operaționali care au o influență importantă asupra procesului.

- ❖ Studii aprofundate privind stabilitatea, fenomenele de dezactivare și regenerare în reducerea fotocatalitică a CO₂

Captarea și stocarea dioxidului de carbon prin metode de adsorbție fizică, chimică sau pe membrane, și transformarea lui în combustibili au scopul de a reduce emisiile de CO₂ din atmosferă, provenite din procesele industriale, precum centrale petrochimice, producția de energie termică sau electrică prin arderea combustibililor fosili, producția de ciment, industria metalurgică și altele. Această direcție de cercetare reprezintă o arie extrem de bogată și dificilă în același timp și este în concordanță cu obiectivele Uniunii Europene în domeniul cercetării.

Această direcție de cercetare va fi dezvoltată în parteneriat cu Universitatea din Alicante-Spania.

Integrarea temelor de cercetare în direcțiile de cercetare naționale și internaționale va fi realizată prin dezvoltarea de noi colaborări naționale și internaționale, participarea la competiții pentru câștigarea de noi proiecte și dezvoltarea infrastructurii de cercetare, diseminarea rezultatelor cercetării și integrarea studenților cu abilități de cercetare în proiectele de cercetare derulate.

Referințe bibliografice

1. Schaidler LA, Rodgers KM, Rudel RA, Review of organic wastewater compound concentrations and removal in onsite wastewater treatment systems, *Environ Sci Technol* 51(13) (2017) 7304-7317.
2. Naje AS, Chelliapan S, Zakaria Z, Ajeel MA, Alaba PA, A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater, *Rev Chem Eng* 33(3) (2017) 263-292.
3. Basha AT, Gebreyohannes AY, Tufa RA, Bekele DN, Curcio E, Giorno L, Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review, *J Environ Chem Eng* 5(3) (2017) 2395-2414.
4. Zhang Z, Pan S, Huang F, Li X, Shang J, Lai J, Liao Y, Nitrogen and phosphorus removal by activated sludge process: A review, *Mini-Rev Org Chem* 14(2) (2017) 99-106.
5. Kontos SS, Katrivesis FK, Constantinou TC, Zoga CA, Ioannou IS, Koutsoukos PG, Paraskeva CA, Implementation of membrane filtration and melt crystallization for the effective treatment and valorization of olive mill wastewaters, *Sep Purif Technol* 193 (2018) 103-111.
6. Wang Y, Fortunato L, Jeong S, Leiknes T, Gravity-driven membrane system for secondary wastewater effluent treatment: Filtration performance and fouling characterization, *Sep Purif Technol* 184 (2017) 26-33.
7. Zhou G, Liu C, Chu L, Tang Y, Luo S, Rapid and efficient treatment of wastewater with high-concentration heavy metals using a new type of hydrogel-based adsorption process, *Bioresour Technol* 219 (2016) 451-457.
8. Ben Hassine A, Ayari F, Ben Salah M, Trabelsi-Ayadi M, Adsorption of an anionic textile dye from wastewater by bentonitic clay mineral, *Surf Eng Appl Electrochem* 52(6) (2016) 572-578.
9. Hu J, Shang R, Heijman B, Rietveld L, Influence of Activated Carbon Preloading by EfOM Fractions from Treated Wastewater on Adsorption of Pharmaceutically Active Compounds, *Chemosphere* 150 (2016) 49-56.
10. Stefan DS, Pincovski I, Adsorption of chlorinated phenolic derivatives from wastewater using active carbon, *Rev Chim* 64(11) (2013) 1207-1210.

11. Salimi F, Eskandari M, Karami C, Investigation of methylene blue adsorption in wastewater using nano-zeolite modified with copper, *Desalin Water Treat* 85 (2017) 206-214.
12. Guan W, Tian S, The modified chitosan for dyeing wastewater treatment via adsorption and flocculation, *Sci Adv Mater* 9(9) (2017) 1603-1609.
13. Gaouar Yadi M, Benguella B, Gaouar-Benyelles N, Tizaoui K, Adsorption of ammonia from wastewater using low-cost bentonite/chitosan beads, *Desalin Water Treat* 57(45) (2016) 21444-21454.
14. Ferreira RDM, Domingues ALC, Takase I, Stapelfeldt DMDA, Studies of selective adsorption, desorption and reuse of chemically altered biomass produced from aquatic macrophytes for treatment of metal-containing wastewater, *Water Sci Technol* 75(9) (2017) 2083-2093.
15. Ngernyen Y, Laungphairojana A, Nikronsangkhaphinit T, Kaewketkam S, The utilization of boiler fly ash for treatment of wastewater color by adsorption process: Case study for pulp and paper industry, *Key Eng Mat* 718 (2017) 87-94.
16. Mateus GAP, Formentini-Schmitt DM, Nishi L, Fagundes-Klen MR, Gomes RG, Bergamasco R, Coagulation/Flocculation with moringa oleifera and membrane filtration for dairy wastewater treatment, *Water Air Soil Pollut* 228(9) (2017) 342.
17. Majdy I, Cherkaoui E, Nounah A, Khamar M, The physico-chemical treatment by coagulation flocculation of wastewater discharges from the city of sale, *J Mater Environ Sci* 6(3) (2015) 834-839.
18. Chen K-, Zhang X-, Li J, Advanced treatment of oilfield production wastewater by an integration of coagulation/flotation, catalytic ozonation and biological processes, *Environ Technol* 37(19) (2016) 2536-2544.
19. Choo TK, Etschmann B, Selomulya C, Zhang L, Behavior of $Fe^{2+}/^{3+}$ cation and its interference with the precipitation of Mg^{2+} cation upon mineral carbonation of yallourn fly ash leachate under ambient conditions, *Energy Fuels* 30(4) (2016) 3269-3280.
20. Zhang Z, Treatment of oilfield wastewater by combined process of micro-electrolysis, fenton oxidation and coagulation, *Water Sci Technol* 76(12) (2017) 3278-88.
21. Gao X, Cui K, Dong H, Zhen Z, Aerobic contact oxidation+Fenton process for treatment of tannery wastewater, *Chin J Environ Eng* 11(3) (2017) 1369-1374.

-
22. Shen Y, Xu Q, Shi J, Li M, Zhang Y, Optimization and mechanism study of C.I. acid blue 25 wastewater degradation by ozone/fenton oxidation process: Response surface methodology, intermediate products and degradation pathway, *Desalin Water Treat* 65 (2017) 313-326.
 23. Tichonovas M, Krugly E, Jankunaite D, Racys V, Martuzevicius D, Ozone-UV-catalysis based advanced oxidation process for wastewater treatment, *Environ Sci Pollut Res* 24(21) (2017) 17584-17597.
 24. Yuan D, Tian L, Gu D, Shen X, Zhu L, Wu H, Wang B, Fast and efficient oxidation of formaldehyde in wastewater via the solar thermal electrochemical process tuned by thermo-electrochemistry, *J Clean Prod* 156 (2017) 310-316.
 25. Souza FS, Da Silva VV, Rosin CK, Hainzenreder L, Arenzon A, Pizzolato T, Jank L, Féris LA, Determination of pharmaceutical compounds in hospital wastewater and their elimination by advanced oxidation processes, *J Environ Sci Health Part A Toxic Hazard Subst Environ Eng* (2017) 1-9.
 26. Ollis DF, Pelizzetti E, Serpone N, *Photocatalysis: Fundamentals and applications*; Wiley: New York, 1989.
 27. Mohamed HH, Bahnemann DW, The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions, *Appl Catal B Environ* 128 (2012) 91-104.
 28. Ahmed S, Rasul MG, Martens WN, Brown R, Hashib MA, Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments, *Desalination* 261 (2010) 3-18.
 29. Zhang J, Nosaka Y, Generation of OH radicals and oxidation mechanism in photocatalysis of WO₃ and BiVO₄ powders, *J Photochem Photobiol A Chem* 303-304 (2015) 53-58.
 30. Zhang J, Nosaka Y, Mechanism of the OH radical generation in photocatalysis with TiO₂ of different crystalline types, *J Phys Chem C* 118(20) (2014) 10824-10832.
 31. Takeuchi N, Mizoguchi H, Study of optimal parameters of the H₂O₂/O₃ method for the decomposition of acetic acid, *Chem Eng J* 313 (2017) 309-316.
 32. Wenderich K, Mul G, Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: A review, *Chem Rev* 116(23) (2016) 14587-14619.
 33. Ab Aziz NA, Palaniandy P, Aziz HA, Dahlan I, Review of the mechanism and operational factors influencing the degradation process of contaminants in heterogenous photocatalysis, *J Chem Res* 40(11) (2016) 704-712.
-

-
34. Kumar SG, Devi LG, Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics, *J Phys Chem A* 115(46) (2011) 13211-13241.
35. Augugliaro V, Bellardita M, Loddo V, Palmisano G, Palmisano L, Yurdakal S, Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis, *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 13(3) (2012) 224-245.
36. Sarkar B, Daware AV, Gupta P, Krishnani KK, Baruah S, Bhattacharjee S. Nanoscale wide-band semiconductors for photocatalytic remediation of aquatic pollution. *Environ Sci Pollut Res* 2017;24(33):25775-97.
37. Bora LV, Mewada RK, Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review, *Renewable Sustainable Energy Rev* 76 (2017) 1393-421.
38. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA, Titanium dioxide photocatalysis, *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 1(1) (2000) 1-21.
39. Kuvarega AT, Mamba BB, TiO₂-based photocatalysis: Toward visible light-responsive photocatalysts through doping and fabrication of carbon-based nanocomposites, *Crit Rev Solid State Mater Sci* 42(4) (2017) 295-346.
40. Douglas JJ, Sevrin MJ, Stephenson CRJ, Visible light photocatalysis: Applications and new disconnections in the synthesis of pharmaceutical agents, *Org Process Res Dev* 20(7) (2016) 1134-1147.
41. Vera ML, Leyva G, Litter MI. Simple TiO₂ coatings by sol-gel techniques combined with commercial TiO₂ particles for use in heterogeneous photocatalysis. *J Nanosci Nanotechnol* 17(7) (2017) 4946-4954.
42. Vásquez D, Jerez O, Schrebler R, Carlesi C, Carvajal D, Cáceres N, Schrebler R. Induction heating consolidation of TiO₂ sol-gel coating on stainless steel support for photocatalysis applications. *Period Polytech Chem Eng* 60(3) (2016) 141-51.
43. Curcio MS, Oliveira MP, Waldman WR, Sánchez B, Canela MC, TiO₂ sol-gel for formaldehyde photodegradation using polymeric support: Photocatalysis efficiency versus material stability, *Environ Sci Pollut Res* 22(2) (2014) 800-809.
44. Mohammadi MR, Cordero-Cabrera MC, Fray DJ, Ghorbani M, Preparation of high surface area titania (TiO₂) films and powders using particulate sol-gel route aided by polymeric fugitive
-

- agents, *Sens Actuators, B Chem* 120(1) (2006) 86-95.
45. Marien CBD, Marchal C, Koch A, Robert D, Drogui P, Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles: Effect of pluronic P123 on particle's morphology and photocatalytic degradation of paraquat, *Environ Sci Pollut Res* 24(14) (2017) 12582-12588.
46. Balaganapathi T, Kaniamuthan B, Vinoth S, Thilakan P, PEG assisted synthesis of porous TiO₂ using sol-gel processing and its characterization studies, *Mater Chem Phys* 189 (2017) 50-55.
47. Syahrial AZ, Priyono B, Yuwono AH, Kartini E, Jodi H, Johansyah, Synthesis of lithium titanate (Li₄Ti₅O₁₂) by addition of excess lithium carbonate (Li₂CO₃) in titanium dioxide (TiO₂) xerogel, *Int J Technol* 7(3) (2016) 392-400.
48. **Andronic L**, Andrasi D, Enesca A, Visa M, Duta A, The influence of titanium dioxide phase composition on dyes photocatalysis, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 58 (2011) 201–208
49. Vetrivel V, Rajendran K, Senthil TS, Karthikeyan S, Structural and optical characteristics of anatase and rutile titania thin films by solvo-thermal doctor blade method, *Asian J Chem* 29(1) (2017) 4-8.
50. Yang H, Jiang P, Self-cleaning diffractive macroporous films by doctor blade coating, *Langmuir* 26(15) (2010) 12598-12604.
51. Kumar KV, Porkodi K, Rocha F, Langmuir-hinshelwood kinetics - A theoretical study, *Catal Commun* 9(1) (2008) 82-84.
52. **Andronic L**, Isac L, Duta A, Photochemical synthesis of copper sulphide/titanium oxide photocatalyst, *J Photochem Photobiol A Chem* 221(1) (2011) 30-37.
53. Mathew SK, Rajesh NP, Ichimura M, Udayalakshmi, Preparation and characterization of copper sulfide particles by photochemical method, *Mater Lett* 62(4-5) (2008) 591-593.
54. Nair PK, Cardoso J, Gomez Daza O, Nair MTS, Polyethersulfone foils as stable transparent substrates for conductive copper sulfide thin film coatings, *Thin Solid Films* 401 (2001) 243–250.
55. Kumar SG, Rao KSRK, Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO), *Appl Surf Sci* 391 (2017) 124-148.

-
56. Deshmukh HP, Shinde PS, Patil PS, Structural, optical and electrical characterization of spray-deposited TiO₂ thin films, *Mater Sci Eng B Solid State Adv Technol* 130 (2006) 220-227.
57. Pathan HM, Desai JD, Lokhande CD, Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu₂S) thin films, *Appl Surf Sci* 202 (2002) 47–56.
58. Sreemany M, Sen S, A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO₂ thin films, *Mater Chem Phys* 83 (2004) 169-177.
59. Choi W, Termin A, Hoffmann MR, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *J Phys Chem* 98 (1994) 13669-13679.
60. Kashida S, Shimosaka W, Mori M, Yoshimura D, Valence band photoemission study of the copper chalcogenide compounds, Cu₂S, Cu₂Se and Cu₂Te, *J Phys Chem Solids* 64 (2003) 2357-2363.
61. Gao C, Li J, Shan Z, Huang F, Shen H, Preparation and visible-light photocatalytic activity of In₂S₃/TiO₂ composite, *Mater Chem Phys* 122 (2010) 183–187.
62. Radecka M, Rekas M, Trenczek-Zajac A, Zakrzewska K, Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis, *Journal of Power Sources* 181 (2008) 46-55.
63. Paušová Š, Krýsa J, Jirkovský J, Forano C, Prevot V, Mailhot G, Photocatalytic properties of aqueous systems containing TiO₂ nanoparticles, *Catal Today* 161 (2011) 140-146.
64. Maurya A, Chauhan P, Mishra SK, Srivastava RK, Structural, optical and charge transport study of rutile TiO₂ nanocrystals at two calcination temperatures, *J Alloys Compd* 509 (2011) 8433-8440.
65. Allah FK, Abé SY, Núñez CM, Khelil A, Cattin L, Morsli M, Bernède JC, Bougrine A, del Valle MA, Díaz FR, Characterisation of porous doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Appl Surf Sci* 253 (2007) 9241–9247.
66. Song D, Effects of RF power on surface-morphological, structural and electrical properties of aluminium-doped zinc oxide films by magnetron sputtering, *Appl Surf Sci* 254 (2008) 4171–4178.
-

-
67. Zheng W, Ding R, Yan X, He G, PEG induced tunable morphology and band gap of ZnO, *Mat Lett* 201 (2017) 85-88.
68. Klubnuan S, Suwanboon S, Amornpitoksuk P, Effects of optical band gap energy, band tail energy and particle shape on photocatalytic activities of different ZnO nanostructures prepared by a hydrothermal method, *Optical Materials* 53 (2016) 134-141.
69. Zhou X, Wu J, Li Q, Qi Y, Ji Z, He P, Qi X, Sheng P, Li Q, Ren J, Improved electron-hole separation and migration in V₂O₅/rutile-anatase photocatalyst system with homo-hetero junctions and its enhanced photocatalytic performance, *Chem Eng J* 330 (2017) 294-308.
70. Josephine RL, Suja S, Raj AD, Comparison of optical, structural, morphological, vibrational and thermal analysis of V₂O₅ nanobelts prepared with and without the application of constant current source from renewable energy, *Optik* 127 (2016) 3299-3302
71. Kumar BR, Hymavathi B, Rao TS, Structural and Optical Properties of Nanostructured Cu₂O Thin Films for Optoelectronic Devices, *Materials Today: Proceedings* 4 (2, Part A) (2017) 3903-3910.
72. Chen Y, Zhang L, Zhang H, Zhong K, Zhao G, Chen G, Lin Y, Chen S, Huang Z. Band gap manipulation and physical properties of preferred orientation CuO thin films with nano wheatear array. *Ceram Int* 44(1) (2018) 1134-1141.
73. Gondal MA, Dastageer MA, Khalil A, Synthesis of nano-WO₃ and its catalytic activity for enhanced antimicrobial process for water purification using laser induced photo-catalysis, *Catal Comm* 11 (2009) 214-219.
74. Valyukh I, Green S, Arwin H, Niklasson GA, Wäckelgård E, Granqvist CG, Spectroscopic ellipsometry characterization of electrochromic tungsten oxide and nickel oxide thin films made by sputter deposition, *Sol Energ Mater Sol Cells* 94 (2010) 724-732.
75. Acosta M, González D, Riech I, Optical properties of tungsten oxide thin films by non-reactive sputtering, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5442-5445.
76. Carbone M, Maria Bauer E, Micheli L, Missori M, NiO morphology dependent optical and electrochemical properties, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 532 (2017) 178-82.
77. Depalo A, Santomaso AC, Wetting dynamics and contact angles of powders studied through capillary rise experiments, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 436 (2013) 371-379.
-

78. Susana L, Campaci F, Santomaso AC, Wettability of mineral and metallic powders: Applicability and limitations of sessile drop method and Washburn's technique, *Powder Technology* 226 (2012) 68-77.
79. Goei R, Dong Z, Lim TT, High-permeability pluronic-based TiO₂ hybrid photocatalytic membrane with hierarchical porosity: Fabrication, characterizations and performances, *Chem Eng J* 228 (2013) 1030-1039.
80. Zhang Z, Jiatieli J, Liu D, Yu F, Xue S, Gao W, Li Y, Dionysiou DD, Microwave induced degradation of parathion in the presence of supported anatase- and rutile-TiO₂/AC and comparison of their catalytic activity, *Chem Eng J* 231 (2013) 84–93
81. Aguedach A, Brosillon S, Morvan J, Lhadi EK. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. *Appl Catal B Environ* 57 (2005) 55-62.
82. Zhao W, Wu Z, Shi H, Wang D. UV photodegradation of azo dye Diacryl Red X-GRL, *J Photochem Photobiol A Chem* 171 (2005) 97–106.
83. Liu C, Hsieh Y, Lai P, Li C, Kao C, Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO₂ process, *Dyes Pigm* 68 (2006) 191-195.
84. Enesca A, **Andronic L**, Duta A. Wastewater treatment using optimized TiO₂ photocatalytic properties. *Environ Eng Manage J* 8 (2009) 753-758.
85. Habibi MH, Hassanzadeh A, Mahdavi S, The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Photochem Photobiol A Chem* 172 (2005) 89–96.
86. Geiss O, Cacho C, Barrero-Moreno J, Kotzias D, Photocatalytic degradation of organic paint constituents-formation of carbonyls, *Building and Environment* 48 (2012) 107-112.
87. Khataee AR, Zarei M, Photoelectrocatalytic decolorization of diazo dye by zinc oxide nanophotocatalyst and carbon nanotube based cathode: Determination of the degradation products, *Desalination* 278 (2011) 117-125.
88. Rauf MA, Meetani MA, Hisaindee S, An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals, *Desalination* 276 (2011) 13-27.
-

-
89. Bolotin PA, Baranovsky SF, Evstigneev MP, Spectrophotometric investigation of the hetero-association of caffeine and thiazine dye in aqueous solution, *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 64 (3) (2006) 693-697.
90. Arnault I, Christidès JP, Mandon N, Haffner T, Kahane R, Auger J, High-performance ion-pair chromatography method for simultaneous analysis of alliin, deoxyalliin, allicin and dipeptide precursors in garlic products using multiple mass spectrometry and UV detection, *J Chromatogr A* 991 (2003) 69-75.
91. López-de-Alba PL, López-Martínez L, De-León-Rodríguez LM, Simultaneous determination of synthetic dyes tartrazine, allura red and sunset yellow by differential pulse polarography and partial least squares. A multivariate calibration method, *Electroanalysis* 14 (2002) 197-205
92. Peláez-Cid A, Blasco-Sancho S, Matysik F, Determination of textile dyes by means of non-aqueous capillary electrophoresis with electrochemical detection, *Talanta* 75 (2008) 1362-1368
93. Şahin S, Demir C, Güçer S, Simultaneous UV-vis spectrophotometric determination of disperse dyes in textile wastewater by partial least squares and principal component regression, *Dyes Pigm* 73 (2007) 368-376.
94. De Luca M, Oliverio F, Ioele G, Ragno G, Multivariate calibration techniques applied to derivative spectroscopy data for the analysis of pharmaceutical mixtures, *Chemometr Intelligent Lab Syst* 96 (2009) 14-21.
95. Thomas AB, Dumbre NG, Nanda RK, Kothapalli LP, Chaudhari AA, Deshpande AD, Simultaneous determination of tramadol and ibuprofen in pharmaceutical preparations by first order derivative spectrophotometric and LC methods, *Chromatographia* 68 (2008) 843-847.
96. Al-Degs YS, Analytical methods-determination of three dyes in commercial soft drinks using HPLC/GO and liquid chromatography, *Food Chemistry* 117 (2009) 485-490.
97. Dinç E, Baydan E, Kanbur M, Onur F, Spectrophotometric multicomponent determination of sunset yellow, tartrazine and allura red in soft drink powder by double divisor-ratio spectra derivative, inverse least-squares and principal component regression methods, *Talanta* 58 (2002) 579-594.
98. Altinöz S, Toptan S, Simultaneous determination of indigotin and ponceau-4R in food samples by using Vierordt's method, ratio spectra first order derivative and derivative UV spectrophotometry, *J Food Compos Anal* 16 (2003) 517-530.
-

-
99. Turabik M, Adsorption of basic dyes from single and two-dyes component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method, *J Hazard Mater* 158 (2008) 52–64.
100. Bosch Ojeda C, Sanchez Rojas F, Recent developments in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry, *Anal Chim Acta* 518 (2004) 1-24.
101. Sorouraddin M, Saadati M, A simple fabrication of portable diffuse reflectometer for simultaneous analysis of common food dyes, *Sens Actuators, B Chem* 145 (2010) 367-372.
102. Berzas Nevado JJ, Rodríguez Flores J, Guiberteau Cabanillas C, Villaseñor Llerena MJ, Contento Salcedo A, Resolution of ternary mixtures of tartrazine, sunset yellow and ponceau 4R by derivative spectrophotometric ratio spectrum-zero crossing method in commercial foods, *Talanta* 46(5) (1998) 933-42.
103. Hernández-Rodríguez MJ, Fernández-Rodríguez C, Doña-Rodríguez JM, González-Díaz OM, Zerbani D, Pérez Peña J, Treatment of effluents from wool dyeing process by photofenton at solar pilot plant, *J Environ Chem Eng* 2 (2014) 163-171
104. Duffy EF, Al Touati F, Kehoe SC, McLoughlin OA, Gill LW, Gernjak W, Oller I, Maldonado MI, Malato S, Cassidy J, Reed RH, McGuigan KG, A novel TiO₂-assisted solar photocatalytic batch-process disinfection reactor for the treatment of biological and chemical contaminants in domestic drinking water in developing countries, *Sol Energy* 77(5) (2004) 649-55.
105. Herrmann JM, Duchamp C, Karkmaz M, Hoai BT, Lachheb H, Puzenat E, Guillard C, Environmental green chemistry as defined by photocatalysis, *J Hazard Mater* 146 (2007) 624-629.
106. Onotri L, Race M, Clarizia L, Guida M, Alfè M, Andreozzi R, Marotta R, Solar photocatalytic processes for treatment of soil washing wastewater, *Chem Eng J* 318 (2017) 10-8.
107. Dhatshanamurthi P, Shanthi M, Swaminathan M. An efficient pilot scale solar treatment method for dye industry effluent using nano-ZnO. *J Water Process Eng* 16 (2017) 28-34.
108. Wei Q, Yang Y, Hou J, Liu H, Cao F, Zhao L, Direct solar photocatalytic hydrogen generation with CPC photoreactors: System development, *Solar Energy* 153 (2017) 215-223.
109. Saggiaro EM, Oliveira AS, Buss DF, Magalhães DDP, Pavesi T, Jiménez M, Maldonado MI, Ferreira LFV, Moreira JC, Photo-decolorization and ecotoxicological effects of solar compound parabolic collector pilot plant and artificial light photocatalysis of indigo carmine dye, *Dyes Pigm* 113 (2015) 571-580.
-

-
110. Espinoza C, Romero J, Villegas L, Cornejo-Ponce L, Salazar R, Mineralization of the textile dye acid yellow 42 by solar photoelectro-Fenton in a lab-pilot plant, *J Hazard Mat* 319 (2016) 24-33.
111. Monteiro RAR, Rodrigues-Silva C, Lopes FVS, Silva AMT, Boaventura RAR, Vilar VJP, Evaluation of a solar/UV annular pilot scale reactor for 24h continuous photocatalytic oxidation of n-decane, *Chem Eng J* 280 (2015) 409-416.
- 112 . Garcia-Segura S, Cavalcanti EB, Brillas E, Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solar photoelectro-Fenton. From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant, *Appl Catal B Environ* 144 (2014) 588-598.
113. Rodríguez SM, Gálvez JB, Rubio MIM, Ibáñez PF, Padilla DA, Pereira MC, Mendes JF, De Oliveira JC, Engineering of solar photocatalytic collectors, *Sol Energy* 77 (2004) 513-524.
- 114 . Colina-Márquez J, Machuca-Martínez F, Li Puma G, Radiation adsorption and optimisation of solar photocatalytic reactors for environmental applications, *Env Sci Technol* 44 (2010) 5112-5120.
115. Pérez MH, Peñuela G, Maldonado MI, Malato O, Fernández-Ibáñez P, Oller I, Gernjak W, Malato S, Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes, *Appl Catal B Environ* 64 (2006) 272-281.
116. Malato S, Blanco J, Campos A, Cáceres J, Guillard C, Herrmann JM, Fernández-Alba AR, Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale, *Appl Catal B Environ* 42 (2003) 349-357.
117. Braslavsky SE, Braun AM, Cassano AE, Emeline AV, Litter MI, Palmisano L, Parmon VN, Serpone N, Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC recommendations 2011), *Pure Appl Chem* 83(4) (2011) 931–1014.
118. ASTM standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete (C618-05), in: *Annual book of ASTM standards, concrete and aggregates*, vol. 04.02. American Society for Testing Materials, 2005.
119. Visa M, Carcel RA, **Andronic L**, Duta A, Advanced treatment of wastewater with methyl orange and heavy metals on TiO₂, fly ash and their mixtures, *Catal Today* 144 (1-2) (2009) 137-142.
120. Visa M, **Andronic L**, Duta A, Fly ash TiO₂ nanocomposite material for multi-pollutants wastewater treatment, *J Environ Manage* 150 (2015) 336-343.
-

-
121. **Andronic L**, Isac L, S. Miralles-Cuevas S, Visa M, Oller I, Duta A, Malato S, Pilot-plant evaluation of TiO₂ and TiO₂-based hybrid photocatalysts for solar treatment of polluted water, *J Hazard Mat* 320 (2016) 469-478.
122. Turchi CS, Ollis DF, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, *J Catalysis* 122 (1990) 178-192.
123. Cunningham J, Sedlak J, Kinetic studies of depollution process in TiO₂ Slurries: interdependences of adsorption and UV-intensity, *Catal Today* 29 (1996) 309-315.
124. Monllor-Satoca D, Gomez R, Gonzalez-Hidalgo M, Salvador P, The “Direct–Indirect” model: An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface, *Catal Today* 129 (2007) 247-255.
125. Minero C, Kinetic analysis of photoinduced reactions at the water semiconductor interface, *Catal Today* 54 (1999) 205-216.
126. Alpat SK, Özbayrak O, Alpat S, Akçay H, The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite, *J Hazard Mat* 151 (2008) 213–220.
127. Barka N, Bakas I, Qourzal S, Assabbane A, Ait-Ichou Y, Degradation of Phenol in Water by Titanium Dioxide Photocatalysis, *Oriental J Chem* 29 (3) (2013) 1055-1060.
128. Kumar KVA, Amanchi SR, Sreedhar B, Ghosal P, Subrahmanyam C, Phenol and Cr(VI) Degradation with Mn Ion Doped ZnO Under Visible Light Photocatalysis, *RSC Advances* 7 (68) (2017) 43030-43039.
129. Mino L, Zecchina A, G. Martra G, Rossi AM, Spoto G, A Surface Science Approach to TiO₂ P25 Photocatalysis: An in Situ FTIR Study of Phenol Photodegradation at Controlled Water Coverages from Sub-Monolayer to Multilayer, *Appl Catal B Environ* 196 (2016) 135-141.
130. Zhou D, Xu Z, Dong S, Huo M, Dong S, Tian X, Cui B, Xiong H, Li T, Ma D, Intimate coupling of photocatalysis and biodegradation for degrading phenol using different light types: Visible light vs UV light, *Environ Sci Technol* 49 (13) (2015) 7776-7783.
131. Yao Z, Li H, Zhou X, Dong Y, Hang Y, Wang Y, Preparation and photocatalysis degradation performances for phenol of TiO₂/montmorillonite composites, *Fuhe Cailiao Xuebao* 32 (6) (2015) 1581-1589.
-

132. Malato S, Caceres J, Agüera A, Mezcua M, Hernando D, Vial J, Fernández-Alba AR. Degradation of imidacloprid in water by photo-fenton and TiO₂ photocatalysis at a solar pilot plant: A comparative study. *Environ Sci Technol* 35 (2001) 4359-4366.

133. Ivanova I, Schneider J, Gutzmann H, Kliemann J-, Gärtner F, Klassen T, Bahnemann D, Mendive CB, Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO₂ coated metal substrates, *Catal Today* 209 (2013) 84-90.