

**UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” DIN TIMIȘOARA**  
**FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA**  
**MEDIULUI**

Rezumatul tezei de doctorat

**UTILIZAREA UNOR CATALIZATORI DE TIP**  
**ZEOLITIC PENTRU EPURAREA AVANSATĂ A**  
**UNOR EFLUENȚI INDUSTRIALI**

elaborată de

doctorand ing. **Liliana - Andreea Colar (Moica)**

Conducător științific,

**Prof. Univ. Dr. Ing. Rodica PODE**

Președinte comisie:

**Prof. Univ. Dr. Ing. Nicolae VASZILCSIN**

Referenți științifici:

**Prof. Univ. Dr.Chim. Evelini POPOVICI**

**C.S.I. Dr. Ing. Cecilia SAVII**

**Prof. Univ. Dr. Ing. Georgeta BURTICĂ**

2012

## Cuprins

Introducere.....	20
<b>Capitolul 1. Efluenți textili.....</b>	<b>22</b>
1.1. Introducere.....	22
1.2. Noțiuni generale asupra coloranților.....	22
1.3. Caracterizarea efluenților textili.....	27
1.4. Metode convenționale de tratare a efluenților proveniți din industria textilă.....	28
1.5. Bibliografie.....	35
<b>Capitolul 2. Procese de oxidare avansată.....</b>	<b>39</b>
2.1. Introducere.....	39
2.2. Clasificare.....	40
2.3. Procese fotochimice.....	41
2.4. Bibliografie.....	45
<b>Capitolul 3. Fotocataliză heterogenă.....</b>	<b>47</b>
3.1. Aspecte generale.....	47
3.2. Parametri operaționali.....	48
3.3. Eficientizarea reacțiilor.....	50
3.4. Materiale utilizate în procesul de fotocataliză heterogenă.....	53
3.5. Bibliografie.....	55
<b>Capitolul 4. Motivația, scopul și obiectivele tezei.....</b>	<b>57</b>
4.1. Motivația temei de cercetare.....	57
4.2. Scopul și obiectivele tezei.....	57
<b>Capitolul 5. Materiale și tehnici de caracterizare. Modul de lucru.....</b>	<b>60</b>
5.1. Materiale și reactivi utilizați în cercetările experimentale.....	60
5.2. Modul de lucru.....	61
5.3. Metode de caracterizare structurală și morfologică a materialelor.....	62
<b>Capitolul 6. Sinteza și caracterizarea structurală și morfologică a catalizatorilor.....</b>	<b>63</b>

6.1. Catalizatori pe bază de zeolit natural funcționalizat cu TiO <sub>2</sub> dopat cu nemetale (N) și metale (Ag).....	63
6.1.2. Sinteza și caracterizarea catalizatorului pe bază de zeolit natural funcționalizat cu TiO <sub>2</sub> dopat cu Ag (Z-TiO <sub>2</sub> Ag).....	67
6.2. Variante de sinteză ale catalizatorilor pe bază de materiale zeolitice dopate cu specii fotocatalitice (Ag și Cu).....	72
6.3. Sinteza și caracterizarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu argint redus, utilizat în studiul procesului de fotocataliză heterogenă .....	78
6.4. Sinteza și caracterizarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu cupru redus, utilizat în studiul procesului de fotocataliză heterogenă.....	82
6.5. Concluzii parțiale.....	87
6.6. Bibliografie.....	91
<b>Capitolul 7. Aplicarea procesului de fotocataliză heterogenă pentru degradarea și mineralizarea colorantului azoic Reactive Yellow 125.....</b>	<b>93</b>
7.1. Studii de adsorbție a colorantului azoic Reactive Yellow 125 pe catalizatorii Z-TiO <sub>2</sub> -N și Z-TiO <sub>2</sub> -Ag.....	93
7.2. Studii privind degradarea și mineralizarea colorantului azoic RY 125 pe catalizatorul Z-TiO <sub>2</sub> -N.....	111
7.3. Studii privind degradarea și mineralizarea colorantului azoic RY 125 prin aplicarea procesului de fotocataliză, utilizând catalizatorul Z-TiO <sub>2</sub> -Ag.....	124
7.4. Concluzii parțiale.....	136
7.5. Bibliografie.....	140
<b>Capitolul 8. Aplicarea procesului de fotocataliză heterogenă pentru oxidarea colorantului Methylene Blue.....</b>	<b>142</b>
8.1. Aplicarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu Cu în procesul de oxidare fotocatalitică a colorantului Methylene Blue (MB).....	142
8.2. Aplicarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu Ag <sub>red</sub> în procesul de oxidare fotocatalitică a colorantului Methylene Blue.....	159
8.3. Concluzii parțiale.....	173
8.4. Bibliografie.....	178
<b>Capitolul 9. Propunerea unui fluxuri tehnologice pentru epurarea avansată efluenților textili.....</b>	<b>179</b>
<b>Capitolul 10. Concluzii finale.....</b>	<b>183</b>
Lista articolelor publicate și prezentate la conferințe.....	200

# Utilizarea unor catalizatori de tip zeolitic pentru epurarea avansată a unor efluenți industriali

## Introducere

Tematica tezei de doctorat se înscrie pe linia dezvoltării unor procese de epurare la sursă a efluenților industriali textili cu conținut de coloranți organici persistenti, capabile să asigure acestora calitatea necesară pentru a permite recircularea, reutilizarea sau deversarea în rețeaua de canalizare. În acest context, lucrarea aduce contribuții originale la studiul aplicării procesului de fotocataliză heterogenă pentru epurarea avansată a apelor uzate din industria textilă.

Obiectivul principal al tezei de doctorat a constat în analiza performanțelor procesului de fotocataliză heterogenă la decolorarea/degradarea/mineralizarea unor coloranți organici țintă prin aplicarea unor catalizatori de tip zeolitic. Alegerea zeolitului natural în proiectarea și sinteza materialelor catalitice a avut în vedere caracteristicile acestuia: comportarea chimică flexibilă, caracterul multifuncțional, beneficiile aplicării în raport cu impactul asupra mediului, bazate pe procese de sorbție, schimb ionic, fotodegradare a poluanților organici biorefractari și cu toxicitate ridicată.

Pentru atingerea obiectivului principal, au fost abordate 2 direcții de cercetare:

**1. Sinteza și caracterizarea structurală și morfologică a două tipuri de catalizatori inovativi de tip zeolitic:**

- Fotocatalizatori pe bază de materiale zeolitice funcționalizate cu  $\text{TiO}_2$  dopat cu metale (Ag) și nemetale (N);
- Fotocatalizatori pe bază de materiale zeolitice dopate cu specii fotocatalitice (Ag, Cu).

**2. Testarea fotocatalizatorilor sintetizați și caracterizați prin aplicare în procesul de oxidare fotocatalitică heterogenă a unor coloranți organici și evaluarea performanțelor proceselor studiate.**

Planul de lucru experimental a rezultat din obiectivele specifice stabilite pentru fiecare direcție de cercetare și a cuprins metodele de sinteză ale materialelor catalitice, caracterizarea structurală și morfologică a acestora și testarea în procesul de fotocataliză heterogenă, în vederea corelării caracteristicilor specifice cu eficiențele de decolorare/degradare/mineralizare a poluanților țintă. Cercetările realizate au adus o serie de contribuții originale și inovative pentru strategiile de management a resurselor de apă.

## **I. Catalizatori pe bază de zeolit natural funcționalizat cu $\text{TiO}_2$ dopat cu azot (Z- $\text{TiO}_2$ -N) și cu argint (Z- $\text{TiO}_2$ -Ag)**

### **a) Sinteza catalizatorilor Z- $\text{TiO}_2$ -N și Z- $\text{TiO}_2$ -Ag**

Sinteza și caracterizarea catalizatorilor s-a realizat în colaborare cu colectivul de la Institutul de Cercetare și Dezvoltare în Electrochimie și Materie Condensată din Timișoara.

Sinteza catalizatorilor Z- $\text{TiO}_2$ -N și Z- $\text{TiO}_2$ -Ag a presupus parcurgerea a două etape:

- sinteza  $\text{TiO}_2$  dopat cu N ( $\text{TiO}_2$ -N), respectiv cu Ag ( $\text{TiO}_2$ -Ag), prin metoda sol-gel;
- obținerea catalizatorilor (Z- $\text{TiO}_2$ -N și Z- $\text{TiO}_2$ -Ag) prin metoda de sinteză hidrotermală în câmp de microunde.

## ***b) Caracterizarea structurală și morfologică a catalizatorilor***

### *Analiza prin difracție de raze X*

Analiza prin difracție de raze X a materialelor TiO<sub>2</sub>-N și TiO<sub>2</sub>-Ag a pus în evidență forma anatas a TiO<sub>2</sub>, cu mențiunea că liniile de difracție corespunzătoare agenților de dopare (Ag, N), nu au putut fi identificate datorită concentrației reduse și probabil distribuției uniforme a acestuia în rețeaua cristalină a TiO<sub>2</sub>.

Spectrele de difracție de raze X ale Z-TiO<sub>2</sub>-N și Z-TiO<sub>2</sub>-Ag au pus în evidență prezența clinoptilolitului ca și component majoritar al zeolitului natural.

Absența modificărilor semnificative ale maximelor de difracție caracteristice zeolitului natural în spectrele de difracție ale catalizatorilor au indicat stabilitatea structurală a acestuia în condițiile impuse de sinteza hidrotermală în câmp de microunde.

### *Analiza prin spectroscopie de reflectanță difuză UV-VIS (DRUV-VIS)*

Spectrele de reflectanță difuză DRUV-VIS corespunzătoare catalizatorilor Z-TiO<sub>2</sub>-N și Z-TiO<sub>2</sub>-Ag au pus în evidență prezența titanului prin maximul intens al absorbției de la 250 nm, atribuit titanului cu coordinare tetraedrală precum și o ușoară deplasare a benzii de absorbție (300-370 nm) spre domeniul vizibil. Acest aspect a justificat sinteza catalizatorilor pentru aplicații fotocatalitice în domeniul UV și VIS. Domeniul de absorbție care a corespuns intervalului 300-370 nm a fost atribuit prezenței titanului în spațiile octaedrale. Ușoara deplasare a benzii de absorbție spre domeniul vizibil a fost explicată prin gradul scăzut de dopare cu N și Ag a dioxidului de titan.

### *Analiza prin spectrometrie FT-IR*

În spectrul FT-IR al catalizatorului Z-TiO<sub>2</sub>-N a fost identificat domeniul benzii de absorbție cuprins între 945 și 905 cm<sup>-1</sup>, care corespunde vibrațiilor de întindere ale grupărilor Ti-O-Si și Ti-O-Al. Spectrul FT-IR al catalizatorului Z-TiO<sub>2</sub>-N arată că benzile de absorbție cuprinse în domeniul 450 la 900 cm<sup>-1</sup> ce corespund vibrațiilor simetrice și asimetrice ale tetraedrelor (Al, Si)O, caracteristice clinoptilolitului nu s-au modificat, ceea ce înseamnă că rețeaua zeolitică nu a fost afectată de prezența TiO<sub>2</sub>-N.

Analiza comparativă a spectrelor FT-IR ale produșilor Z-TiO<sub>2</sub>-Ag și Z-Na a indicat că prezența TiO<sub>2</sub>-Ag în componența catalizatorului pe bază de zeolit natural a afectat vibrațiile de întindere simetrică și antisimetrică a moleculelor de apă coordonate la suprafața zeolitică. Au fost identificate de asemenea domeniile atribuite vibrațiilor de întindere Ti-O, respectiv grupărilor Ti-O-Si și Ti-O-Al. Formarea matricii anorganice a fost pusă în evidență prin umărul de la 1350 cm<sup>-1</sup> identificat numai în spectrul catalizatorilor Z-TiO<sub>2</sub>-N și Z-TiO<sub>2</sub>-Ag și care a fost atribuit întinderilor și vibrațiilor grupărilor Ti-O-Ti.

### *Analiza morfologică*

Analiza morfologică a materialelor sintetizate a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu tehnica EDX. În imaginile SEM ale catalizatorilor Z-TiO<sub>2</sub>-N și Z-TiO<sub>2</sub>-Ag a fost pusă în evidență textura lamelară a clinoptilolitului și distribuția dezordonată a particulelor de TiO<sub>2</sub>, care au format grupuri aglomerate de clustere pe suprafață și în interiorul canalelor zeolitice, fără a pătrunde în porii acestora. Analiza elementală semicantitativă EDX a unor microprobe de pe suprafața catalizatorilor a indicat prezența Ti și a N, respectiv a Ag pe suprafața zeolitică.

## **II. Variante de sinteză ale catalizatorilor pe bază de zeolit natural dopat cu specii fotocatalitice (Ag, Cu)**

Pentru sinteza catalizatorilor pe bază de zeolit natural dopat cu speciile fotocatalitice Ag și Cu, au fost încercate diferite variante de sinteză. Produșii rezultați au fost supuși caracterizării structurale și morfologice; prin corelarea rezultatele obținute cu testele

fotocatalitice preliminare, au fost identificate tehnicile de sinteză care să conducă la obținerea unor produși cu potențială activitate fotocatalitică în UV și Vis.

**a) Sinteza catalizatorilor pe bază de zeolit natural dopat cu ionul  $Ag^+$**

Au fost utilizate două metode de sinteză:

- Doparea zeolitului natural folosind complexul  $[Ag(NH_3)_2]^+$ , în variantele:
  - 1 g  $AgNO_3$ /g zeolit
  - 3 g  $AgNO_3$ /g zeolit
  - 5 g  $AgNO_3$ /g zeolit.
- Doparea zeolitului natural printr-un proces de schimb ionic, folosind soluție de  $AgNO_3$  0,03M în variantele:
  - raport solid/lichid = 1/10
  - raport solid/lichid = 1/25
  - raport solid/lichid = 1/50

**b) Caracterizarea morfologico-structurală a produșilor pe bază de zeolit natural dopat cu ionul  $Ag^+$**

Analiza prin difracție de raze X și prin spectroscopie DRUV-VIS

Analiza XRD și DRUV-VIS a produșilor sintetizați prin metoda cu complexul  $[Ag(NH_3)_2]^+$  nu a pus în evidență prezența ionului  $Ag^+$  în rețeaua zeolitică. Mai mult, în spectrele de difracție RX au fost identificate liniile de difracție caracteristice  $AgO$ .

Spectrele de reflectanță difuză ale produșilor sintetizați prin schimb ionic cu  $AgNO_3$ , au pus în evidență modificări în intensitatea unor maxime ale absorbției caracteristice clinoptilolului, acestea fiind atribuite procesului de schimb ionic  $Na^+ \leftrightarrow Ag^+$ .

Analiza morfologică

Imaginile SEM ale produșilor sintetizați prin metoda cu complexul  $[Ag(NH_3)_2]^+$  au evidențiat formarea la nivelul suprafeței zeolitice a unui precipitat amorf (probabil hidroxid de argint); acest precipitat nu a fost observat în imaginea SEM a produsului obținut prin procesul de schimb ionic cu  $AgNO_3$ .

Testele fotocatalitice

Testele fotocatalitice realizate prin iradiere în UV pe colorantul cationic Methylene Blue ( $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) folosind unul din produșii sintetizați prin metoda cu complexul  $[Ag(NH_3)_2]^+$  au condus la eficiențe de degradare/decolorare foarte mari. Valorile mari ale eficiențelor au fost atribuite activității fotocatalitice a  $AgO$  și nu cationului  $Ag^+$ . Rezultatele obținute în aceleași condiții pe produsul sintetizat prin schimb ionic au fost bune și au pledat, alături de datele structurale, pentru folosirea *variantei de sinteză prin metoda schimbului ionic pentru dopare cu  $Ag^+$* .

**c) Sinteza catalizatorilor pe bază de zeolit natural dopat cu  $Cu^{2+}$**

Au fost încercate două metode de sinteză:

- sinteza catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu  $Cu^{2+}$ , prin metoda schimbului ionic, cu refluxare:
  - soluție  $Cu(NO_3)_2$  0,1 M, raport solid/lichid= 1/10;
  - soluție  $Cu(NO_3)_2$  0,3 M, raport solid/lichid= 1/10;
  - soluție  $Cu(NO_3)_2$  0,5 M, raport solid/lichid= 1/10.
- sinteza catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu  $Cu^{2+}$ , prin metoda schimbului ionic, fără refluxare la temperatura de 30 °C:
  - soluție  $Cu(NO_3)_2$  0,1 M, raport solid/lichid= 1/100.

**d) Caracterizarea morfologico-structurală a produșilor pe bază de zeolit natural dopat cu ionul  $\text{Cu}^{2+}$**

Analiza prin difracție de raze X și prin spectroscopie DRUV-VIS

Analiza XRD a pus în evidență unele modificări în intensitate ale liniilor de difracție caracteristice clinoptilolitului ( $2\theta=10^\circ; 11,2^\circ$ ), care au fost atribuite procesului de schimb ionic  $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ .

Analiza DRUV-VIS a evidențiat în spectrele probelor sintetizate prin ambele metode un maxim al absorbției caracteristic  $\text{Cu}^{2+}$  la 276 nm. În spectrul de reflectanță difuză al probei sintetizată prin metoda schimbului ionic la temperatura de  $30^\circ\text{C}$  fost identificată o bandă de adsorbție la  $\sim 800\text{-}850$  nm, care a fost asociată cu tranzițiile electronice în orbitalul  $d$  al complexului  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ .

Analiza morfologică

Imaginile SEM ale a produșilor sintetizați prin ambele metode au indicat structura lamelară a clinoptilolitului iar spectrele EDX au pus în evidență prezența  $\text{Cu}^{2+}$  în rețea.

Teste fotocatalitice

Testele fotocatalitice realizate prin iradiere în UV pe colorantul cationic Methylene Blue folosind unul din produșii sintetizați prin cele două metode de schimb ionic au condus la eficiențe de degradare/decolorare foarte apropiate.

Datele de analiză structurală și morfologică coroborate cu testele fotocatalitice au indicat că ambele metode permit obținerea unor produși de tipul Z-Cu, potențial utilizabili în procese fotocatalitice. Totuși, având în vedere condițiile de sinteză, considerăm oportună utilizarea metodei de dopare prin schimb ionic, fără refluxare, care operează în condiții mai blânde, cu consum energetic mai mic.

**e) Caracterizarea structurală și morfologică a catalizatorilor pe bază de zeolit natural dopat cu specii fotocatalitice (Ag, Cu), identificați ca oportuni pentru utilizare în cercetările ce au vizat oxidarea fotocatalitică a coloranților organici**

Produșii pe bază de zeolit natural dopat cu  $\text{Ag}^+$  (Z-Ag) și respectiv cu  $\text{Cu}^{2+}$  (Z-Cu) au fost supuși și unui proces de reducere cu  $\text{NaBH}_4$  a ionilor argint și cupru din zeolit, care a avut ca scop obținerea produșilor Z- $\text{Ag}_{\text{red}}$  și Z- $\text{Cu}_{\text{red}}$ .

Analiza XRD

Analiza XRD a zeolitului dopat cu Ag (Z-Ag) a pus în evidență maximele de difracție caracteristice clinoptilolitului, confirmând în acest fel că procesul de schimb ionic  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$  a avut loc fără tranziție de faze. În spectrul de difracție al probei Z- $\text{Ag}_{\text{red}}$  nu au fost semnalate modificări notabile ale liniilor de difracție prezente în spectrul de difracție al Z-Ag, ceea ce a indicat stabilitatea zeolitului natural în condițiile impuse de procesul de reducere al ionilor de  $\text{Ag}^+$  cu tetrahidroborură de sodiu. De asemenea în spectrul de difracție RX al probei Z- $\text{Ag}_{\text{red}}$  au fost identificate noi linii de difracție, care au fost atribuite Ag metalic ( $2\theta$ :  $38,1^\circ; 44,3^\circ; 64,5^\circ$ ), aspect care a confirmat procesul de reducere a ionilor  $\text{Ag}^+$  și totodată validitatea metodei de reducere cu  $\text{NaBH}_4$ .

Analiza XRD a catalizatorului Z-Cu a evidențiat de asemenea toate aspectele observate în analiza XRD a catalizatorului Z-Ag. Spectrul de difracție al probei Z- $\text{Cu}_{\text{red}}$  a fost identic cu al probei Z-Cu, nu a pus în evidență maxime de difracție caracteristice cuprului redus, ceea ce a indicat ineficiența procesului de reducere a  $\text{Cu}^{2+}$  cu  $\text{NaBH}_4$  în condițiile date.

Analiza DRUV-VIS

În spectrul DRUV-VIS al probei Z-Ag, a fost pusă în evidență prezența ionilor  $\text{Ag}^+$  prin maxim al absorbției de la 210 nm, absent în spectrul probei Z-Na. În spectrul DRUV-VIS al probei Z- $\text{Ag}_{\text{red}}$  nu s-a mai regăsit maximul caracteristic  $\text{Ag}^+$ , dar au fost identificate

două benzi largi de absorbție, una în UV cu maxim la 276 nm și care a fost atribuită unor intermediari de reducere a  $\text{Ag}^+$  (clusteri  $\text{Ag}_4^{\delta+}$ ), respectiv o bandă de absorbție cu maxim la 400 nm, care a fost atribuită particulelor de Ag. Intensitatea relativă a maximului caracteristic Ag metallic, mai mare decât a celui din UV, caracteristic clusterelor  $\text{Ag}_4^{\delta+}$ , a indicat contribuția particulelor de Ag la procesul fotocatalitic.

Banda de adsorbție identificată în spectrul DRUV-VIS al probei Z-Cu, caracteristică domeniului ~800-850 nm, a fost asociată cu tranzițiile electronice în orbitalul *d* al complexului  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ , localizat atât în interiorul cât și în exteriorul canalelor zeolitice. Această bandă s-a regăsit în spectrul DRUV-VIS al probei Z-Cu<sub>red</sub>, confirmând prezența  $\text{Cu}^{2+}$  și ineficiența reducerii cu  $\text{NaBH}_4$ .

#### Analiza FT-IR

Analiza FT-IR realizată pentru catalizatorul Z-Ag<sub>red</sub> a indicat că toate benzile de vibrație cuprinse între 1250 și 430  $\text{cm}^{-1}$  caracteristice clinoptilolitului s-au regăsit în spectrul FT-IR al probei Z-Ag<sub>red</sub>. Spectrul FT-IR al probei Z-Ag<sub>red</sub> a fost similar cu cel al probei Z-Na, intensitățile peak-urilor fiind ușor diminuate în special cele aferente vibrațiilor simetrice și asimetrice e întindere a tetraedrelor (Al, Si)O, de la suprafața rețelei zeolitice. Aceste aspecte au plecat pentru apartenența particulelor de Ag metallic pe suprafața zeolitică.

#### Analiza morfologică

În morfologia probei Z-Ag<sub>red</sub> nu au fost observate modificări notabile comparativ cu forma monocationică Z-Na a clinoptilolitului. Observația este valabilă și pentru morfologia probei Z-Cu, iar analiza elementală semicantitativă EDX a unor microprobe de pe suprafața Z-Ag<sub>red</sub> și Z-Cu a pus în evidență prezența în proporție majoritară a Si și Al respectiv a Ag și a Cu.

### **III. Aplicarea procesului de fotocataliză heterogenă pentru degradarea și mineralizarea colorantului azoic Reactive Yellow 125**

a) *Studii preliminare de adsorbție a colorantului azoic Reactive Yellow 125 pe catalizatorii Z-TiO<sub>2</sub>-N și Z-TiO<sub>2</sub>-Ag*

Întrucât procesul de adsorbție are o importanță deosebită în mecanismul procesului de fotocataliză heterogenă au fost efectuate studii preliminare de adsorbție a colorantului azoic Reactive Yellow 125 (RY 125) pe catalizatorii Z-TiO<sub>2</sub>-N și Z-TiO<sub>2</sub>-Ag. Studiile au urmărit evaluarea gradului de adsorbție a colorantului la nivelul suprafeței catalitice și determinarea timpului necesar atingerii echilibrului de adsorbție.

#### Date asupra potențialului zeta

Măsurătorile de potențial Zeta au indicat faptul că nu este favorizată atracția electrostatică între colorant și suprafața celor doi catalizatori, fiind de așteptat un grad de adsorbție redus, și prin urmare o contribuție redusă a adsorbției în procesul de fotocataliză heterogenă.

Totuși, potențialul zeta al suspensiei de Z-TiO<sub>2</sub>-N în soluția de RY 125 a indicat că suprafața catalitică s-a încărcat cu sarcină electrică negativă (potențialul zeta s-a diminuat la toate cele trei valori ale pH-ului), urmare a adsorbției grupărilor sulfonice ale RY 125 la suprafața catalizatorului. Deoarece cea mai mare scădere a potențialului zeta (15 mV) s-a înregistrat la pH=3, acesta a fost identificat ca pH optim de lucru pentru procesul fotocatalitic.

Evoluția potențialului zeta al suspensiei de Z-TiO<sub>2</sub>-Ag în soluția de RY 125 prin comparație cu potențialul zeta al suspensiei apoase de Z-TiO<sub>2</sub>-Ag, a indicat un grad de adsorbție limitat, aspect pus în evidență de valorile extrem de apropiate ale potențialelor zeta pentru cele două tipuri de suspensii, la pH=3 și pH=6. La pH=9 potențialul zeta al suspensiei de Z-TiO<sub>2</sub>-Ag în soluția de RY 125 a indicat chiar pierdere de sarcină negativă, excluzând adsorbția grupărilor sulfonice ale colorantului. Ca atare, pentru studiile fotocatalitice



ulterioare a fost identificat ca optim pH-ul 6. Acesta se situează la limita inferioară a pH-ului efluenților textili și în plus, corespunde pH-ului natural al soluțiilor de RY 125.

#### Studii cinetice de adsorbție

Rezultatele cercetărilor cu privire la cinetica procesului de adsorbție a RY 125 pe Z-TiO<sub>2</sub>-N și Z-TiO<sub>2</sub>-Ag, au indicat că procesul a decurs după un model cinetic de pseudo-ordin doi. Capacitatea de adsorbție la echilibru obținută prin aplicarea modelului de pseudo-ordin doi a fost foarte apropiată de valoarea obținută pe cale experimentală.

#### Studii de echilibru

Izoterma de adsorbție a RY 125 pe Z-TiO<sub>2</sub>-N a avut formă concavă, indicând că nu se poate vorbi despre o selectivitate a catalizatorului pentru colorantul prezent în soluție, deși cantitatea de colorant adsorbită la echilibru a crescut cu creșterea concentrației de echilibru. Dintre modelele de echilibru luate în calcul, modelul Freundlich a descris cel mai bine echilibrul procesului de adsorbție, pentru un domeniu limitat de concentrații luat în studiu.

Pentru adsorbția la echilibru a RY 125 pe Z-TiO<sub>2</sub>-Ag s-a obținut o izotermă experimentală de tip Sips în conformitate cu clasificarea Giles. Conform acestei izoterme, s-a observat că pentru concentrația inițială de 100 mg·L<sup>-1</sup>, capacitatea de adsorbție la echilibru a fost mai mică decât cea corespunzătoare concentrației inițiale de 75 mg·L<sup>-1</sup>.

Scăderea capacității de adsorbție la echilibru peste o anumită limită a concentrației inițiale a fost explicată prin realizarea unui grad de acoperire complet a centrilor activi ai catalizatorului, limită de la care procesul de adsorbție devine reversibil. Mai mult, a fost luat în calcul și faptul că la concentrații mari ale solutului, se manifestă procesul de desorbție, datorat forțelor solut-solut. Ca și în cazul adsorbției RY 125 pe Z-TiO<sub>2</sub>-N, parametrii de echilibru și coeficienții de corelare au identificat modelul Freundlich ca model ce descrie cel mai bine echilibrul procesului de adsorbție.

#### *b) Studii asupra procesului de oxidare fotocatalitică a RY 125*

##### Influența pH-ului

Studiile privind influența pH-ului asupra fotodegradării RY 125 pe Z-TiO<sub>2</sub>-N au indicat că eficiența maximă a procesului a fost atinsă la pH=3, identificat de altfel ca pH optim și din analizele de potențial zeta. Observațiile privind echilibrul procesului de adsorbție coroborate cu mecanismele posibile ale procesului de fotocataliză heterogenă, au arătat că reacția fotocatalitică a avut loc atât la nivelul suprafeței catalitice prin oxidarea colorantului pe seama gurilor fotogenerate cât și prin reacția colorantului cu radicalii hidroxil prezenți în volumul soluției, în proximitatea suprafeței catalitice, aceștia din urmă fiind rezultatul reacțiilor de oxidare a moleculelor de apă și/sau a radicalilor hidroxil și gurile fotogenerate. La valori scăzute ale pH-ului, speciile oxidative importante sunt gurile pozitive care pot forma radicali hidroxil și interacționează cu grupările azo, acestea fiind în particular susceptibile de a fi atacate electrofil de către radicalii hidroxil, prin scăderea densității electronice la grupările azo.

De asemenea, O<sub>2</sub> dizolvat poate accepta electroni din banda de conducție, generând anionii superoxid ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), care prin protonare ulterioară generează radicalii hidroperoxid ( $\text{HO}_2\bullet$ ), procesul fiind favorizat de mediul acid.

În ceea ce privește studiile privind influența pH-ului asupra fotodegradării RY 125 pe Z-TiO<sub>2</sub>-Ag, pentru stabilirea mecanismului oxidării fotocatalitice s-a avut în vedere analiza potențialului zeta care a indicat o extensie extrem de limitată a adsorbției la cele trei valori ale pH-ului luate în studiu. Ca atare, pentru mecanismul oxidării RY 125 pe Z-TiO<sub>2</sub>-Ag s-a luat în calcul faptul că oxidarea fotocatalitică poate avea loc și în volumul soluției, prin acțiunea radicalilor HO $\bullet$  prezenți în mediul de reacție, ca rezultat al oxidării ionilor OH<sup>-</sup> pe seama gurilor fotogenerate. Luând în considerare mecanismul oxidării heterocatalitice prin generarea perechilor electron-gol, un mediu alcalin sau neutru ar trebui să favorizeze

eficiența oxidării fotocatalitice. Chiar dacă în condițiile mediului alcalin concentrația ionilor hidroxil este cea mai ridicată, a fost observată totuși o ușoară scădere a eficienței. Acest rezultat a fost confirmat de altfel și de analiza potențialului zeta. Corelarea acestor rezultate cu aplicațiile practice a indicat pH-ul 6 ca optim pentru aplicațiile ulterioare.

#### Influența dozei de catalizator

În principiu, creșterea eficienței de degradare și decolorare cu creșterea dozei de catalizator este caracteristică proceselor heterogene. Acest aspect poate fi explicat prin creșterea suprafeței active cu creșterea dozei de catalizator, când un număr mai mare de centri catalitici activi sunt disponibili să participe la formarea radicalilor hidroxil. Când doza de catalizator crește peste o anumită limită ( $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  în cazul studiat), are loc o creștere a turbidității suspensiei, fenomen care blochează pătrunderea radiației UV și determină scăderea în volum a suspensiei fotoactivate.

Eficiențele de degradare și de decolorare calculate pentru un timp de iradiere de 180 min au crescut cu creșterea dozei de catalizator de la  $0,5$  la  $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Pentru doza de  $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , s-a observat o ușoară descreștere în termeni de eficiențe de degradare și decolorare, ceea ce a determinat alegerea dozei de catalizator de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  pentru o fotodegradare eficientă a RY 125.

#### Influența concentrației inițiale a soluției de colorant

În principiu, concentrația inițială a colorantului influențează eficiența fotodegradării din următoarele considerente. Pe de o parte, cantitatea de colorant adsorbită la nivelul suprafeței catalitice crește cu concentrația (desigur în strânsă relație cu disponibilitatea suprafeței catalitice de a adsorbi colorantul) ceea ce ar determina îmbunătățirea eficienței catalitice a catalizatorului. Pe de altă parte, concentrațiile mari de colorant (ca și dozele mari de catalizator) afectează în mod negativ capacitatea de penetrare a radiației UV în soluție. În plus, moleculele colorantului au capacitatea de a absorbi radiația UV (prin procesul de fotoliză), diminuând fluxul de radiații necesar iradierii suprafeței catalitice, și prin urmare activitatea catalitică.

Influența concentrației inițiale a RY 125 asupra eficienței fotodegradării a fost investigată în domeniul  $25\text{-}100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pentru cei doi catalizatori studiați. Așa cum era de așteptat, eficiența de degradare și de decolorare a scăzut cu creșterea concentrației inițiale a RY 125.

#### Studii de mineralizare

O imagine asupra mineralizării efective a unui compus organic se poate obține din valoarea coeficientului de mineralizare, care se definește ca raportul între eficiența TOC și eficiența degradării ( $\eta_{\text{TOC}}/\eta_{225\text{nm}}$ ), calculat la un anumit timp de iradiere. O valoare a acestui raport apropiată de 1 indică atingerea unei mineralizări efective.

Pentru procesul de oxidare fotocatalitică a RY 125 pe Z-TiO<sub>2</sub>-N, evoluția în timp a parametrului TOC/TOC<sub>0</sub>, a indicat că procesul de mineralizare este favorizat la pH acid și concentrații inițiale reduse. Raportul  $\eta_{\text{TOC}}/\eta_{225\text{nm}}$  de 0,83 obținut pentru concentrația inițială de  $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , a indicat că o mineralizare efectivă a poluantului organic în condițiile de lucru date (pH - 3; doză de Z-TiO<sub>2</sub>-N de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) este posibilă numai la concentrații inițiale reduse.

În cazul oxidării fotocatalitice a RY 125 pe Z-TiO<sub>2</sub>-Ag, evoluția în timp a raportului TOC/TOC<sub>0</sub> la diferite valori inițiale ale pH-ului a indicat că până la un timp de iradiere de cca. 70 minute, procesul de mineralizare a colorantului nu a depins de pH. Cu creșterea timpului de iradiere peste 70 minute, procesul de mineralizare a fost favorizat ușor de creșterea pH-ului. De asemenea, procesul de mineralizare a fost favorizat la concentrații inițiale scăzute ale colorantului. Totuși, coeficienții de mineralizare au prezentat valori apropiate de 0,5 indicând că în condițiile de lucru date nu a avut loc o mineralizare efectivă și că în cursul degradării fotocatalitice a soluției de RY 125 pe Z-TiO<sub>2</sub>-Ag, au fost generați o serie de sub-produși.

Toate aceste aspecte au indicat pentru catalizatorul Z-TiO<sub>2</sub>-N o activitate catalitică superioară celei manifestate de catalizatorul Z-TiO<sub>2</sub>-Ag. *Din punct de vedere practic, se justifică utilizarea catalizatorului Z-TiO<sub>2</sub>-N într-un proces de fotocataliză heterogenă, plasat ca etapă de oxidare înaintea epurării biologice în cazul efluenților greu biodegradabili sau ca treaptă de tratare terțiară, situată după treapta de epurare biologică, pentru efluenții biodegradabili (la concentrații reduse de coloranți).*

#### Studii cinetice

Cinetica proceselor de decolorare, degradare și mineralizare a fost descrisă de modelul cinetic Langmuir-Hinshelwood, care pentru concentrațiile soluțiilor luate în lucru a permis simplificarea la o ecuație de pseudo-ordin-întâi. Din valorile constantelor aparente de viteză calculate pentru procesul de fotocataliză heterogenă operat în condiții diferite de pH și de concentrație inițială a colorantului a rezultat că procesul depinde și din punct de vedere cinetic de parametri de proces studiați, constatându-se pentru cei doi catalizatori următoarea ordine de variație a constantelor aparente de viteză:  $k_{app,388\text{ nm}} > k_{app,225\text{ nm}} > k_{app,TOC}$ . Pe de altă parte, valorile raportului  $k_{app,TOC}/k_{app,225}$  situate sub 1 au indicat că procesul de mineralizare a avut loc cu viteză mai mică decât procesul de degradare.

#### Studii privind degradarea fotocatalitică a colorantului RY 125 sub iradiere în domeniul vizibil

Întrucât fotonii radiației ultraviolet au acțiune limitată în lumina solară, a fost utilizată iradierea în vizibil cu scopul de a evalua eficacitatea catalizatorilor Z-TiO<sub>2</sub>-N și Z-TiO<sub>2</sub>-Ag (respectiv a dopării TiO<sub>2</sub> cu N și Ag) în procesul degradării colorantului azoic RY 125.

Deși sub aspectul eficiențelor de degradare/decolorare rezultatele au fost comparabile, o comportare semnificativ diferită a fost observată în ceea ce privește viteza procesului, care a fost mai mare în UV. Rezultatele obținute au confirmat faptul că materialul catalitic Z-TiO<sub>2</sub>-N prezintă activitate fotocatalitică pentru aplicare în degradarea fotocatalitică a soluțiilor cu concentrație redusă de RY 125, sub iradiere solară, și deci *aplicarea practică a acestuia se pretează într-un proces de fotocataliză heterogenă, ca treaptă de epurare terțiară pentru efluenții textili cu concentrații reduse de coloranți.*

Cercetările cu privire la comportarea fotocatalizatorului Z-TiO<sub>2</sub>-Ag în procesul de degradare fotocatalitică a RY 125 prin iradiere în VIS au indicat activitate fotocatalitică inferioară celei manifestate prin iradiere în UV, în aceleași condiții de lucru, îndeosebi sub aspectul eficienței de degradare. Valorile constantelor aparente de viteză au indicat viteze comparabile cu cele obținute prin iradiere în UV.

Din comportarea celor doi catalizatori la iradierea în VIS se poate concluziona că prin aplicarea Z-TiO<sub>2</sub>-N se obțin eficiențe de degradare/decolorare superioare celor obținute la aplicarea Z-TiO<sub>2</sub>-Ag. Comportarea celor doi catalizatori la iradiere în VIS este similară doar din punctul de vedere al vitezelor de reacție.

Studiul comparativ privind aplicarea fotocatalizatorului Z-TiO<sub>2</sub>-Ag în procesul de oxidare fotocatalitică a unui colorant azoic (RY 125) și a unui colorant cationic (MB) a evidențiat faptul că utilizarea fotocatalizatorului Z-TiO<sub>2</sub>-Ag pentru oxidarea fotocatalitică a coloranților cationici nu se justifică, datorită gradului ridicat al adsorbției (87 %) și contribuției reduse a fotocatalizei, dar ar putea fi luat în considerare ca și *potențial material adsorbant.*

#### **IV. Aplicarea procesului de fotocataliză heterogenă pentru degradarea și mineralizarea colorantului cationic MethyleneBlue (MB)**

*a) Utilizarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu Cu în procesul de oxidare fotocatalitică a colorantului Methylene Blue*

*Doparea cu  $\text{Cu}^{2+}$  a zeolitului natural în vederea potențării activității fotocatalitice a zeolitului natural*

Potențarea activității fotocatalitice a zeolitului natural prin dopare cu  $\text{Cu}^{2+}$  a fost pusă în evidență prin studii comparative de fotoliză, fotocataliză pe Z-Na și respectiv pe Z-Cu. Rezultatele privind eficiența de decolorare/degradare a MB în sistemele de oxidare studiate a indicat următoarea ordine de creștere a eficienței: fotoliză < fotocataliză pe Z-Na < fotocataliză pe Z-Cu. Aceste rezultate au fost confirmate și de alura spectrelor MB înregistrate după aplicarea proceselor de fotoliză, fotocataliză pe Z-Na și fotocataliză pe Z-Cu.

*Motivația alegerii catalizatorului Z-Cu pentru oxidarea fotocatalitică a MB în domeniul de iradiere UV*

Opțiunea pentru aplicarea catalizatorului Z-Cu (și nu a catalizatorului Z- $\text{Cu}_{\text{red}}$ ) în studiile de oxidare fotocatalitică a MB prin iradiere în UV a fost argumentată prin luarea în calcul a ponderii fotocatalizei în procesul global de oxidare, în condiții de lucru identice. Deși eficiența globală de oxidare atinsă în prezența Z- $\text{Cu}_{\text{red}}$  a fost ceva mai mare comparativ cu cea obținută în prezența Z-Cu, ponderea fotocatalizei în procesul global de oxidare atribuită celor doi catalizatori a fost aceeași. Din acest motiv s-a considerat că diferențele apărute în eficiența globală de oxidare nu justifică costurile și manopera suplimentare pentru obținerea formei Z- $\text{Cu}_{\text{red}}$  a catalizatorului, și deci opțiunea pentru utilizarea acestuia în studiile de oxidare fotocatalitică a MB în domeniul de iradiere UV. În plus s-au avut în vedere rezultatele caracterizării morfologico-structurale a acestui catalizator, care au indicat că în condițiile experimentale de sinteză nu s-a obținut Cu metalic, fiind identificat doar ionul Cu(I).

*Influența pH-ului asupra degradării/decolorării colorantului MB*

➤ *Analiza potențialului zeta*

Evoluția potențialului Zeta la creșterea pH-ului de la 3 la 9 pentru suspensia apoasă de Z-Cu, a indicat încărcarea suprafeței catalitice cu sarcină electrică negativă.

Pe de altă parte, valorile potențialului Zeta înregistrate pentru suspensia de catalizator în soluția de MB au fost pozitive și au indicat pierdere de sarcină electrică negativă. Aceasta a fost însă mult superioară celei care ar fi corespuns neutralizării de sarcină, indicând că adsorbția colorantului la nivelul suprafeței catalitice s-a bazat nu numai pe forțe de atracție de natură electrostatică între moleculele colorantului și suprafața zeolitică, ci și pe alte tipuri de forțe.

➤ *Evoluția în timp a eficienței de degradare-decolorare la oxidarea fotocatalitică a MB funcție de pH*

Evoluția în timp a eficienței de degradare/decolorare la oxidarea fotocatalitică a MB funcție de pH a indicat că în condițiile de lucru date valoarea maximă a eficienței procesului de fotocataliză heterogenă s-a obținut la pH=9, indicând-ul ca pH optim de lucru. Rezultatul poate fi explicat prin faptul că domeniul alcalin de pH favorizează formarea unei concentrații mari de radicali  $\text{HO}^\cdot$ , care prezintă capacitate mare de oxidare a moleculelor de MB.

O particularitate a evoluției în timp a eficienței de degradare/decolorare la oxidarea fotocatalitică a MB o constituie intervalul de timp de iradiere de cca. 50 minute necesar fotoactivării suspensiei de Z-Cu și care poate avea cauze diferite, cu efect sinergic:

✓ La doparea zeolitului cu  $\text{Cu}^{2+}$  prin schimb ionic, ionii de  $\text{Cu}^{2+}$  se localizează atât la nivelul suprafeței zeolitice cât și în canalele rețelei zeolitice; ca atare, absorbția

fotonilor în interiorul rețelei este mult mai dificilă decât la suprafața acesteia, ceea ce poate explica aspectul particular al fotocatalizei pe Z-Cu.

✓ Culoarea intensă a soluției de MB (chiar la concentrații relativ mici) poate îngreuna penetrarea radiației UV prin volumul soluției, și absorbția fotonilor la nivelul centrilor activi ai suprafeței catalitice, unde are loc fotoexcitarea, cu generarea perechilor electron-gol. Această observație a fost confirmată de altfel și de studiul fotolizei soluției de MB, realizat în condiții similare fotocatalizei.

✓ Chiar dacă contribuția fotolizei a fost similară contribuției fotocatalizei în eficiența globală a procesului de oxidare, totuși procesul de fotocataliză a fost mai rapid în comparație cu fotoliza, justificându-se astfel optimizarea procesului de fotocataliză utilizând catalizatorul Z-Cu.

➤ *Influența dozei de catalizator asupra fotodegradării colorantului MB*

Experimentele fotocatalitice care au vizat influența dozei de catalizator asupra procesului au fost realizate pe soluții de MB cu concentrația  $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  la  $\text{pH}=6$ , folosind doze de catalizator cuprinse în intervalul  $0,5 \div 2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Întrucât peste doza de catalizator de  $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  contribuția fotocatalizei la procesul global s-a diminuat cu creșterea dozei de catalizator, s-a optat pentru doza de  $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ca doză optimă.

*Eficiențizarea procesului de oxidare fotocatalitică a MB pe Z-Cu prin adaosul unui agent oxidant – peroxidul de hidrogen*

➤ *Influența adaosului de peroxid de hidrogen*

Particularitățile procesului de oxidare fotocatalitică a MB pe Z-Cu au pus în evidență necesitatea intensificării procesului de oxidare prin adaosul unui agent oxidant. Influența adaosului de apă oxigenată fost pusă în evidență prin studii comparative de oxidare a MB în diferite sisteme:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ;  $\text{UV}/\text{Z-Cu}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Studiile de oxidare a MB în diferite sisteme de oxidare au indicat că prin fotocataliza pe Z-Cu cu adaos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50 mM, după un timp de iradiere de 7 min s-au obținut valori ale randamentului de oxidare ( $\eta_{291}=74,5 \%$ ;  $\eta_{663}=90 \%$ ) superioare celor obținute prin oxidare simplă cu  $\text{H}_2\text{O}_2$  după 20 min oxidare ( $\eta_{291}=55,7 \%$ ;  $\eta_{663}=70,3 \%$ ), respectiv, prin foto-oxidare după 20 min ( $\eta_{291}=68,8 \%$ ;  $\eta_{663}=86,8 \%$ ).

➤ *Influența dozei de peroxid de hidrogen*

Din studiul influenței dozei de  $\text{H}_2\text{O}_2$  asupra eficienței procesului, au rezultat următoarele:

✓ eficiența de degradare a MB atinsă după 5 min iradiere a fost practic aceeași la dozele de 25, respectiv 50 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  (cca. 70 %) și a corespuns eficienței atinse pentru doza de 10 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  după 4 min iradiere (70,9 %), indicând ca optimă doza 10 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

✓ pentru doza de 10 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , picul corespunzător lungimii de undă 291 nm a devenit asimetric după 4 min iradiere și a dispărut după 5 minute de iradiere motiv pentru care peste durata iradierii de 4 min, nu s-a mai calculat eficiența de degradare raportată la MB.

✓ în acest context, evaluarea eficienței de degradare prin raportare la concentrația de MB a fost posibilă pentru un timp de iradiere de 7 min la doza 50 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , și numai pentru 5, respectiv 4 min la dozele de 25 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  și respectiv 10 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

✓ persistența peak-ului de la 663 nm, atribuit legăturilor heteropoliatomice, la timpuri de iradiere superiori celor la care peak-ul de la 291 nm dispăre, a fost explicată prin persistența acestor legături, chiar dacă deciclizarea nucleelor aromatice s-a produs.

✓ creșterea dozei de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de la 10 la 50 mM nu a mărit semnificativ eficiențele de degradare și de mineralizare, doza de 10 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  fiind considerată ca optimă.

b) *Utilizarea catalizatorului pe bază de zeolit natural dopat cu Ag (Z-Ag<sub>red</sub>) în procesul de oxidare fotocatalitică a colorantului Methylene Blue*

*Motivația alegerii fotocatalizatorului Z-Ag<sub>red</sub> pentru oxidarea fotocatalitică a MB în domeniul VIS de iradiere*

Alegerea domeniului de iradiere în vizibil pentru studiile de oxidare fotocatalitică a colorantului MB pe fotocatalizatorul Z-Ag<sub>red</sub> s-a realizat pe baza contribuției fotocatalizei la procesul global de oxidare, calculată ca diferență între eficiența globală a procesului atinsă după 180 min iradiere în domeniile UV și VIS și eficiența adsorbției.

➤ *Influența pH-ului asupra degradării/decolorării colorantului MB*

Studiul influenței pH-ului asupra degradării / decolorării colorantului MB a indicat o contribuție similară a fotocatalizei la pH = 9 și respectiv pH = 11. Acest aspect a determinat alegerea pH-ului 9 ca pH optim de lucru.

➤ *Influența dozei de catalizator asupra fotodegradării colorantului MB*

Deși gradul de adsorbție la doza de 1,5 g·L<sup>-1</sup> a fost semnificativ mai mare comparativ cu cel atins la doza de 1,0 g·L<sup>-1</sup>, și deci și eficiența globală a procesului de oxidare fotocatalitică, s-a optat pentru doza de 1,0 g·L<sup>-1</sup> ca doză optimă deoarece contribuția fotocatalizei în eficiența globală a procesului pentru cele două doze a fost similară.

➤ *Influența adaosului și a dozei de peroxid de hidrogen asupra fotodegradării colorantului MB*

Evoluția în timp a spectrelor soluțiilor de MB înregistrate la adaosul H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20 mM a evidențiat formarea produșilor intermediari ai degradării, cu mențiunea că peak-ul de la 241 nm, vizibil încă după 4 minute iradiere în vizibil la adaosul de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mM, a dispărut complet la concentrația de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20 mM. Valoarea coeficientului de mineralizare a indicat de asemenea că procesul de mineralizare nu a fost complet.

➤ *Studii cinetice*

Adaosul peroxidului de hidrogen a determinat creșterea semnificativă a constantelor aparente de viteză. Astfel, la adaosul H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20 mM, constantele aparente de viteză au fost de cca. 33 ori mai mari la degradare și de cca. 48 ori mai mari la decolorarea MB, comparativ cu constantele de viteză rezultate prin aplicarea fotocatalizei heterogene, fără adaosul H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pe baza studiilor cinetice s-a determinat validitatea modelului cinetic de pseudo-ordin I pentru procesul de fotocataliză heterogenă.

## **V. Propunerea de scheme tehnologice**

Urmare a rezultatelor cercetărilor experimentale privind aplicarea catalizatorilor de tip zeolitic pentru degradarea/decolorarea/mineralizarea coloranților prezenți în efluenții textili, au fost propuse următoarele variante tehnologice:

➤ două variante de fluxuri tehnologice care includ procesul de fotocataliză heterogenă ca treaptă de pretratare/tratare avansată aplicabile efluenților textili cu încărcare organică greu biodegradabilă/biodegradabilă;

➤ o variantă de flux tehnologic în care este inclusă adsorbția ca etapă de tratare avansată.