



UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” din BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA ȘI INGINERIA
MATERIALELOR

Nr. decizie.....din.....

TEZĂ DE DOCTORAT
Rezumat

CONTRIBUȚII LA FABRICAREA MEMBRANELOR CU
NANOPARTICULE PENTRU PURIFICAREA LICHIDELOR
CONTRIBUTIONS TO FABRICATION OF NANOPARTICLE
MEMBRANES FOR LIQUID PURIFICATION

Autor: Ing. Raluca – Elena GINGHINĂ

Conducător de doctorat: Dr. fiz. Dionezie BOJIN, prof. univ. emerit

Comisia de doctorat

Președinte	Prof.dr.ing. Iulian Vasile ANTONIAC	de la	Universitatea Politehnica din București
Conducător de doctorat	Dr.fiz. Dionezie BOJIN, prof.univ.emerit	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof.dr.ing. Brândușa GHIBAN	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof.dr.ing. Traian ROTARIU	de la	Academia Tehnică Militară, București
Referent	Prof.dr.ing. Tudor Viorel TIGĂNESCU	de la	Academia Tehnică Militară, București

BUCUREȘTI
2020

PAGINĂ ALBĂ

CUPRINS

INTRODUCERE.....	7
-------------------------	----------

PARTEA I STUDIUL CRITIC AL DATELOR DE LITERATURĂ

CAPITOLUL 1

TENDINȚE ÎN DEZVOLTAREA TEHNOLOGIILOR DE REMEDIERE A MEDIULUI.....	11
---	-----------

1.1. MATERIALE NANOPOROASE ȘI MICROPOROASE.....	13
--	-----------

1.2. MEMBRANE PENTRU MICROFILTRARE	14
---	-----------

1.3. OSMOZA INVERSĂ.....	15
---------------------------------	-----------

1.4. PRODUSE CHIMICE MINIERE	15
---	-----------

1.5. TRATAREA APELOR CU PRODUSE CHIMICE	17
--	-----------

1.6. TENDINȚE ÎN SECTOARELE CLEAN-TECH.....	19
--	-----------

CAPITOLUL 2

PROCESE DE TRATARE A APELOR REZIDUALE.....	23
---	-----------

2.1. PROCESE CONVENȚIONALE.....	23
--	-----------

2.2. PROCESE NECONVENȚIONALE.....	33
--	-----------

2.3. POLUANȚI PROVENIȚI DIN INDUSTRIA PIELĂRIEI.....	42
---	-----------

PARTEA A II-A CONTRIBUȚII PERSONALE

CAPITOLUL 3

CERCETĂRI PRIVIND REALIZAREA ȘI CARACTERIZAREA MORFOSTRUCTURALĂ ȘI MORFOCHIMICĂ A UNUI MATERIAL ADSORBANT NANOSTRUCTURAT CU MATRICE CELULOZICĂ.....	47
--	-----------

3.1. ECHIPAMENTE, MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE.....	47
---	-----------

3.1.1. Investigații SEM și EDX	47
---	-----------

3.1.2. Investigații FTIR.....	48
--------------------------------------	-----------

3.1.3. Investigații GC-MS.....	48
---------------------------------------	-----------

3.1.4. Alcalinitate / bazicitate - pH.....	49
---	-----------

3.1.5. Consumul biochimic de oxigen din apă - CBO5.....	50
--	-----------

3.1.6. Consumul chimic de oxigen din apă – CCOCr.....	50
--	-----------

3.1.7. Materii totale în suspensie.....	51
--	-----------

3.1.8. Azot amoniacal.....	51
-----------------------------------	-----------

3.1.9. Cloruri.....	51
3.1.10. Sulfati.....	52
3.1.11. Reactivi utilizați.....	52
3.1.12. Metoda generală de testare a eficienței materialului adsorbant..	55
3.2. CERCETĂRI PRIVIND OBTINEREA UNUI MATERIAL ADSORBANT NANOSTRUCTURAT CU MATRICE CELULOZICĂ.....	58
3.3. CERCETĂRI PRIVIND CARACTERIZAREA MORFOSTRUCTURALĂ ȘI MORFOCHIMICĂ A MATERIALULUI ADSORBANT NANOSTRUCTURAT CU MATRICE CELULOZICĂ.....	62
CAPITOLUL 4	
CERCETĂRI PRIVIND TESTAREA EFICIENȚEI MATERIALULUI ADSORBANT NANOSTRUCTURAT CU MATRICE CELULOZICĂ	69
4.1. CARACTERIZAREA APEI UZATE, UTILIZATĂ CA REFERINȚĂ.....	69
4.2. STUDIU DE CAZ 1.....	71
4.2.1. Testare material.....	71
4.2.2. Caracterizare reziduu solid.....	73
4.2.3. Caracterizare apă rezultată.....	75
4.3. STUDIU DE CAZ 2.....	76
4.3.1. Testare material.....	76
4.3.2. Caracterizare reziduu solid.....	78
4.3.3. Caracterizare apă rezultată.....	80
4.4. STUDIU DE CAZ 3.....	81
4.4.1. Testare material.....	81
4.4.2. Caracterizare reziduu solid.....	83
4.4.3. Caracterizare apă rezultată.....	85
4.5. STUDIU DE CAZ 4.....	86
4.5.1. Testare material.....	86
4.5.2. Caracterizare reziduu solid.....	88
4.5.3. Caracterizare apă rezultată.....	90
4.6. STUDIU DE CAZ 5.....	91
4.6.1. Testare material.....	91
4.6.2. Caracterizare reziduu solid.....	93
4.6.3. Caracterizare apă rezultată.....	95
4.7. STUDIU DE CAZ 6.....	96
4.7.1. Testare material.....	96

4.7.2. Caracterizare reziduu solid.....	98
4.7.3. Caracterizare apă rezultată.....	100
4.8. STUDIU DE CAZ 7.....	101
4.8.1. Testare material.....	101
4.8.2. Caracterizare reziduu solid.....	103
4.8.3. Caracterizare apă rezultată.....	105
4.9. STUDIU DE CAZ 8.....	106
4.9.1. Testare material.....	106
4.9.2. Caracterizare reziduu solid.....	108
4.9.3. Caracterizare apă rezultată.....	111
4.10. STUDIU DE CAZ 9.....	112
4.10.1. Testare material.....	112
4.10.2. Caracterizare reziduu solid.....	114
4.10.3. Caracterizare apă rezultată.....	116
4.11. STUDIU DE CAZ 10.....	117
4.11.1. Testare material.....	117
4.11.2. Caracterizare reziduu solid.....	119
4.11.3. Caracterizare apă rezultată.....	121
CAPITOLUL 5	
REZULTATE, CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE.....	123
5.1. ANALIZA COMPARATIVĂ A REZULTATELOR.....	123
5.2. CONCLUZII GENERALE.....	139
5.3. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	142
5.4. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ.....	143
ANEXE.....	144
A.1. LISTA DE FIGURI.....	144
A.2. LISTA DE TABELE.....	149
A.3. LISTĂ DE LUCRĂRI PERSONALE.....	150
BIBLIOGRAFIE.....	155

INTRODUCERE

Amenințările asociate cu deficitul global de apă devin din ce în ce mai des știri de actualitate, deoarece creșterea continuă a producției agricole, extinderea granițelor urbane, producerea de instalații industriale mari consumatoare de apă și sensibilitatea crescută la nevoile de mediu, conduc la creșterea cererii de apă. Constrângerile legate de aprovizionare cu apă sunt în continuare accentuate de evenimentele din ce în ce mai intense și frecvente ale secetei, cum ar fi seceta recentă de patru ani (2012-2016) din California, care a condus la pierderi economice de zeci de miliarde de dolari doar în sectorul agricol, sau seceta din Orientul Mijlociu, care continuă din 1998 până în prezent, fiind considerată de oamenii de știință ai NASA ca fiind cea mai gravă pe care o are regiunea în ultimii 900 de ani. Ca răspuns la aceste preocupări, managerii de aprovizionare cu apă din zone extinse din întreaga lume, caută neîncetat soluții creative pentru a rezolva aceste deficite.

O dezvoltare esențială pe piețele de aprovizionare cu apă este diferențierea apei potabile de cea nepotabilă. Apa potabilă trebuie să îndeplinească cerințe riguroase de sănătate publică pentru a se asigura că bolile legate de apă și nivelurile vătămătoare ale poluanților nu sunt transmise oamenilor. În contrast, irigarea agricolă, irigarea peisajelor, spălarea toaletelor și, în unele cazuri, apa eliberată în mediul înconjurător, nu trebuie neapărat să întrunească astfel de cerințe stricte de tratare. Această diferențiere a permis managerilor de apă să pună în aplicare reciclarea și reutilizarea apei uzate, unde apa este tratată la standardele minime necesare pentru a corespunde standardelor prevăzute în legislațiile de mediu.

Alternativ, apele uzate tratate și deversate în râuri, au fost amestecate cu apele naturale de-a lungul zecilor de ani, fiind apoi retrase în aval, tratate și utilizate pentru alimentarea municipală. În schimb, repotabilizarea apei în instalații de tratare a apelor reziduale și injectată direct într-un sistem de alimentare cu apă, a avut un impact neprevăzut asupra populației supranumind procesul "toilet to tap / de la toaletă la chiuvetă", fiind evaluat prin "yuck factor", în traducere un sentiment de dezgust generat de această idee.

Comisia Europeană estimează o cere globală neîndeplinită, de 3.000 de kilometri cubi de apă până în 2030. Producția globală de ape reziduale reprezintă aproximativ jumătate din acest volum. Se are în vedere faptul că nu toate fluxurile de ape uzate sunt recuperabile, dar majoritatea sunt.

Astfel, o proliferare a reciclării apelor reziduale în deceniile următoare ar putea susține o reducere semnificativă a problemei deficitului de apă. Pe măsură ce consumatorii, vor începe să accepte soluțiile tehnologice care pot curăța în mod fiabil apa, până la potabilizarea acesteia, reutilizarea apei potabile va deveni mult mai răspândită.

Cu toate acestea, multe municipalități și factorii de decizie din industrie se află acum într-un punct în care sunt gata să înainteze proiecte. Datorită creșterii piețelor de tratare a apelor reziduale, reciclarea și reutilizarea apelor reziduale se află, de asemenea, și în favoarea autorităților de reglementare. Guvernele locale și naționale depun eforturi pentru punerea în aplicare a mai multor politici favorabile reciclării. Astfel, piețele globale de reciclare și reutilizare a apelor reziduale se află într-un moment cu un potențial puternic de creștere a pieței și de generare a veniturilor [1].

Interesul global pentru tehnologiile de reciclare a apelor reziduale a crescut constant de la începutul anilor 1990 și câștigă din ce în ce mai mult din cauza creșterii necesarului de aprovizionare cu apă. Acest necesar tot mai mare afectează multe regiuni globale și conduce la creșterea stricteții reglementării mediului, atât în țările în curs de dezvoltare, cât și în cele dezvoltate. Multe țări, orașe și administrații locale încearcă reciclarea apei uzate, ca sursă potențială de apă pentru diverse utilizări, în special utilizări nepotabile, cum ar fi amenajarea teritoriului, apa pentru toalete și procesele industriale [1]. Analiști și statisticieni din întreaga

lume încearcă să ofere o perspectivă asupra unei industrii care este pregătită să cunoască evoluții semnificative în următorul deceniu.

În acest context lucrarea de cercetare a avut ca obiectiv general obținerea unor materiale funcționalizate care să poată fi utilizate în domeniul tratării apelor uzate. Lucrarea are două direcții principale de cercetare:

I) obținerea de noi materiale adsorbante realizate pe matrice celulozică, funcționalizate cu oxizi metalici și care să aibă o structură morfologică ce permite o capacitate de adsorbție a poluanților din ape uzate, cât mai ridicată;

II) dezvoltarea de metode de testare a noului material adsorbant obținut cu ape uzate industriale, în vederea obținerii unei eficiențe de epurare cât mai ridicate și obținerea de valori ai parametrilor mășurați, compatibili cu normativele de mediu în vigoare.

În cadrul primei direcții au fost urmărite următoarele obiective:

a) obținerea unui nou material adsorbant, având o porozitate ridicată, constituit dintr-o matrice celulozică înglobată cu micro și nanoparticule de oxizi metalici;

b) caracterizarea materialului obținut, din punct de vedere al structurii morfologice și morfochimice;

În cadrul celei de-a doua direcții au fost urmărite următoarele obiective:

a) stabilirea parametrilor optimi de testare a materialului obținut în vederea eficientizării maxime a epurării apei uzate industriale;

b) caracterizarea morfostructurală și morfochimică a materialului adsorbant, după utilizare și evaluarea calitativă și cantitativă a capacității de reținere a poluanților în structura materialului obținut;

c) caracterizarea din punct de vedere calitativ și cantitativ a probelor de apă obținute după testare și evaluarea calității acestora, prin măsurarea parametrilor generali și specifici, cât și încadrarea valorii acestora în limitele admise de normativele de mediu, privind calitatea apelor ce pot fi deversate în rețeaua de canalizare.

Lucrarea cuprinde 160 pagini, iar susținerea datelor teoretice și experimentale se realizează prin 91 de figuri și grafice din care 78 proprii, 19 tabele din care 13 proprii și 119 de referințe bibliografice. Teza este structurată în două părți, prima cuprinzând studiul critic al datelor din literatură, iar cea de-a doua parte, cuprinzând partea experimentală și contribuțiile personale. Cele două părți sunt organizate în cinci capitole.

În *primul capitol* al acestei lucrări „**Tendințe în dezvoltarea tehnologiilor de remediere a mediului**” este prezentat stadiul actual și tendințele în dezvoltarea tehnologiilor de mediu. Acest capitol cuprinde numeroase studii, date actuale și prognoze pentru următorii ani privind cercetarea și dezvoltarea tehnologiilor de remediere a mediului [4, 5]. Studiile includ date referitoare la creșterea cererii de apă odată cu creșterea populației [7], la creșterea volumului de ape uzate datorate dezvoltării industriilor și creșterii populației la nivel global, la tehnologiile industriale de tratare a apelor uzate, la tehnologiile de tratare în vederea reutilizării apei atât în scopuri potabile cât și nepotabile, la gestionarea deșeurilor periculoase și la tehnologiile de remediere a mediului, în general. Capitolul se compune din 6 subcapitole în care sunt prezentate mai detaliat, rapoarte referitoare la materialele nanoporoase și microporoase [12, 13], la membrane pentru microfiltrare [14, 16], la osmoza inversă [17], la produsele chimice miniere [18] și la tratarea apelor cu produse chimice [19]. De asemenea, sunt prezentate aspecte generale referitoare la tendințele în sectorul *clean-tech*. Sunt prezentate rezumate ale mai multor rapoarte, ce înglobează date statistice referitoare la tehnologiile curate/verzi, importanța acestora în dezvoltarea unei economii durabile, sectoarele în care tehnologiile curate au perspective de dezvoltare, extrapolarea acestor date și transformarea lor în prognoze de piață. Sunt dezbătute aspecte referitoare la investițiile făcute de liderii mondiali în sectorul *clean-tech* și la aspecte privind proiectarea, construcția, operarea și întreținerea sistemelor de management al apelor uzate industriale [23, 25].

În *capitolul al doilea* „**Procese de tratare a apelor reziduale**” sunt prezentate, din punct de vedere teoretic, procesele de tratare a apelor reziduale. Sunt dezbătute atât procesele

convenționale, cât și cele neconvenționale utilizate în prezent sau cercetate în vederea dezvoltării. Tipurile de procese și procedee utilizate pentru tratarea apelor reziduale sunt prezentate, în principal, din punct de vedere al avantajelor și dezavantajelor aduse de fiecare tehnologie în parte. De asemenea, sunt prezentate aspecte referitoare la tehnicile de prelucrare din industria pielăriei substanțele chimice utilizate și principalii poluanți prezenți în apele reziduale rezultate din această industrie [100 - 107]. Motivul abordării acestui sector industrial se datorează faptului că partea experimentală de testare se realizează cu ape reziduale provenite din industria de prelucrare a pielii. De asemenea, sunt prezentate aspecte ale speciilor chimice ale cromului [109], unul din principalii poluanți prezenți în apele uzate provenite din industria pielăriei.

În *capitolul al treilea* „Cercetări privind realizarea și caracterizarea morfostructurală și morfochimică a unui material adsorbant nanostructurat cu matrice celulozică” sunt prezentate cercetările experimentale privind realizarea și caracterizarea noului material. În prima parte a capitolului sunt prezentate echipamentele (GC/MS, SEM/EDX, FTIR), materialele și metodele de lucru. Sunt prezentați din punct de vedere teoretic parametrii generali și specifici (alcalinitate / bazicitate / concentrația ionilor de hidrogen, consumul biochimic de oxigen din apă - CBO₅, consumul chimic de oxigen din apă – CCO-Cr, materii totale în suspensie, azot amoniacal, cloruri, sulfați) și încadrarea valorilor acestora în prevederile legislației de mediu în vigoare (NTPA 002 - Evacuarea apelor uzate în rețelele de canalizare ale localităților și direct în stațiile de epurare).

3.1. ECHIPAMENTE, MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE

3.1.1. Pentru investigarea materialului adsorbant obținut s-a folosit un microscop electronic de baleiaj (SEM) VEGA II LMU dotat cu o unitate de microanaliză prin dispersie de radiații X (EDX). Unitatea EDX de tip Bruker AXS, utilizează un detector de radiații model X QUANTAX 4000 și un spectrometru Xflash silicon drift. Pentru investigarea materialului adsorbant rezultat după testări s-a folosit un microscop electronic de baleiaj (SEM) Philips XL30 ESEM dotat cu o unitate de microanaliză prin dispersie de radiații X (EDAX).

3.1.2. Spectrele IR s-au realizat pe spectrometrul în infraroșu cu transformată Jasco Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT - IR) 6300, cu reflectanță totală atenuată.

3.1.3. Analizele GC-MS s-au efectuat cu un gaz cromatograf GC Thermo Scientific Trace 1310 cuplat cu un spectrometru de masă TSQ 9000 cu tripluquadropol (MS/MS) și dotat cu un autosampler TriPlus RSH.

3.1.4. Determinarea pH-ului s-a realizat în conformitate cu standardul SR ISO 10523/2012.

3.1.5. Determinările consumului biochimic de oxigen din apă au fost efectuate conform SR EN 1899 -1/2003.

3.1.6. Determinările consumului chimic de oxigen din apă s-au efectuat conform standardului SR ISO 6060:1996 „Determinarea consumului chimic de oxigen CCO-Cr (în sistem închis și deschis)”.

3.1.7. Determinarea materii totale în suspensie s-a efectuat conform standardului SR EN 872:2005 „Calitatea apei. Determinarea conținutului de materii în suspensie”

3.1.8. Determinările cantitative ale azotului amoniacal s-au efectuat cu kit Merck 1.4752.0001.

3.1.9. Determinarea cantitativă a clorurilor s-a efectuat conform standardului SR ISO 9297/2001 „Calitatea apei. Determinarea conținutului de cloruri”.

3.1.10. Determinarea cantitativă a sulfaților s-a efectuat cu Kit Merck 1.4791.0001.

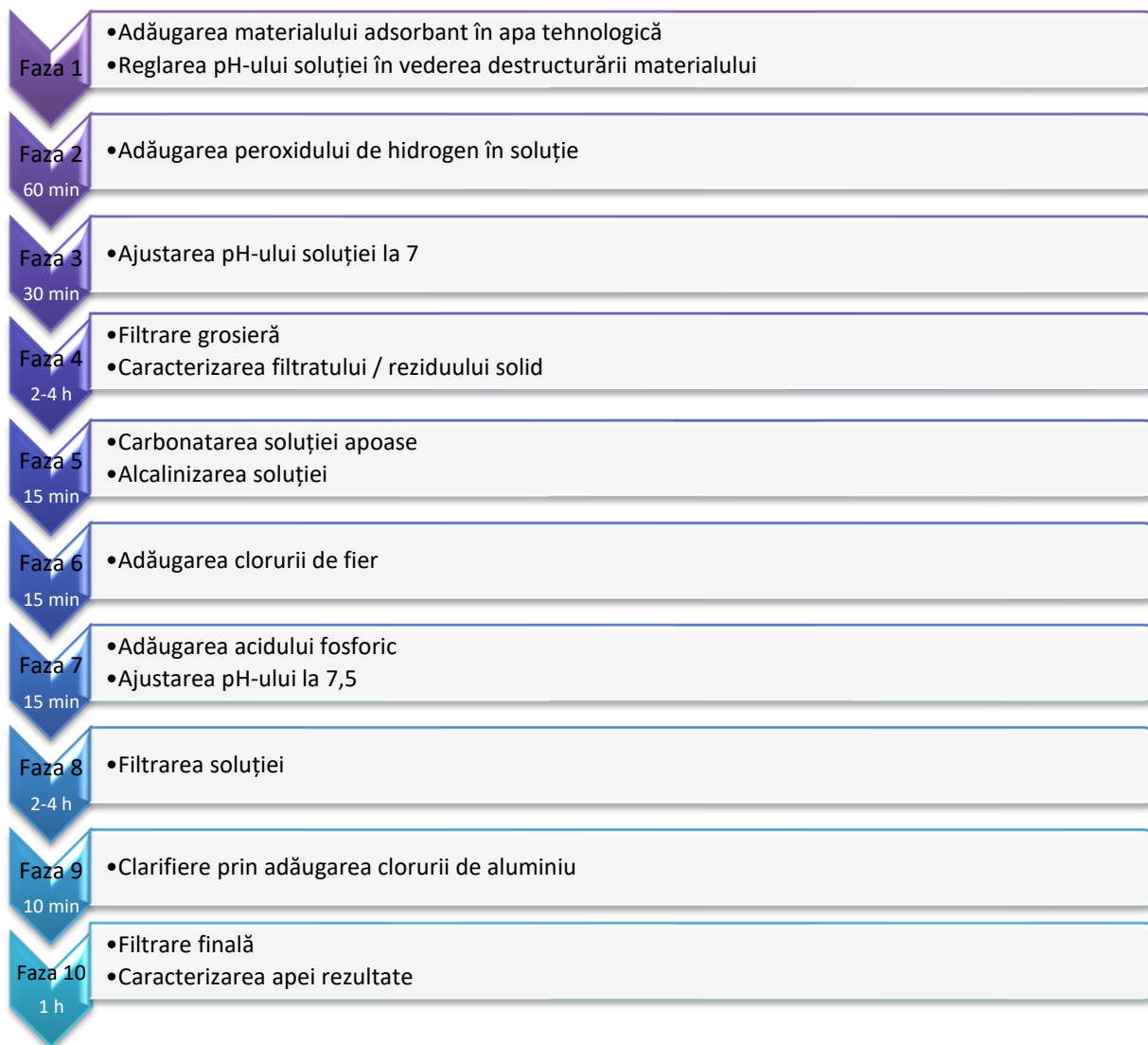
3.1.11. Metoda generală de testare a eficienței materialului adsorbant

Pentru testarea eficienței materialului, s-a utilizat o șarjă de apă provenită din fluxul tehnologic de prelucrare a pielii (industria pielăriei și încălțămintei). Toate testările s-au realizate la temperatura de 20-24 °C și umiditate de 52%.

S-a optat pentru apa provenită din industria de prelucrare a pielii deoarece piața industriei de pielărie, la nivel global, crește proporțional cu urbanizarea țărilor și creșterea populației, făcând fezabilă dezvoltarea de tehnologii pentru epurarea apelor uzate specifice acestei industrii, în prezent și în viitorul apropiat.

Pentru a avea o imagine cât mai cuprinzătoare asupra comportamentului materialului adsorbat asupra contaminanților existenți în apa tehnologică, s-au realizat o serie de lucrări experimentale în care s-a respectat un șablon general de lucru dar ai cărui parametri au fost modificați la fiecare testare, în vederea obținerii unor rezultate cât mai concludente. Parametrul principal a cărui valoare a oscilat între valorile sale extreme a fost *pH-ul de trigger/ pH de destructurare*, definit ca valoarea pH-ului la care materialul adsorbant utilizat prezintă cea mai bună reactivitate cu poluanții din apa testată. Valoarea acestui parametru a fost deliberat variată de la valoarea 2 până la valoarea 10 pentru a se stabili valoarea sa optimă, fapt ce a condus la variația celorlalți parametri ce influențează procesul de tratare și prin urmare, rezultatele finale obține. S-au efectuat astfel zece studii de caz privind testarea eficienței de adsorbție a noului material, a contaminanților din apa tehnologică provenită din industria pielăriei [111, 112].

Șablonul general de lucru este prezentat în schema următoare:



Protocol de testare

Faza 1: La 1 L de apă uzată s-au adăugat 0,25^(*) g material compozit. Soluția formată a fost ajustată la diferite pH-uri, pentru a concluziona care este pH-ul optim de destructurare al materialului. Astfel, acidifierea s-a realizat cu adăugare de H₂SO₄ 98 %, iar alcalinizarea s-a realizat cu adăugare de CaO 2,2 %.

Notă: *- pentru testarea 1 s-au utilizat 0,5 g material compozit;

Faza 2: După stabilizarea pH-ului dorit, s-a adăugat H₂O₂ 30% în raport de 5:1^(**) acidul/baza cu care s-a ajustat pH-ul : H₂O₂. Reacția se perfectează pentru 60 min.

Notă: ** - pentru testarea 1 s-a utilizat un raport H₂SO₄ : H₂O₂ de 5:2.

Faza 3: Se adaugă CaO și NaOH în raport de 5:2 până la ajustarea pH-ului la 7,5. Amestecul se maturează timp de 30 min.

Faza 4: Amestecul se filtrează în câmp gravitațional, utilizând mai multe hârtii de filtru cu porozitate medie. Ușurința filtrării depinde de dimensiunea particulelor aflate în amestec. După finalizarea acestei faze, reziduul solid este colectat, uscat la 60 °C și caracterizat prin investigații SEM/EDX.

Faza 5: Faza apoasă rezultată după filtrare, se carbonatează cu H₂CO₃, apoi se ajustează pH-ul cu CaO și NaOH în raport de 5:2, până la valoarea de 7,9-8 (dacă este cazul). Amestecul se maturează timp de 15 min.

Faza 6: În masa de amestec se adaugă FeCl_3 și se maturează pentru 15 min.

Faza 7: Amestecul se fosforilează cu H_2PO_4 , apoi se ajustează pH-ul cu CaO și NaOH în raport de 5:2, până la valoarea de 7,5. Reacția se perfectează timp de 15 min.

Faza 8: Amestecul se filtrează în câmp gravitațional, utilizând mai multe hârtii de filtru cu porozitate mică. Ușurința filtrării depinde de dimensiunea particulelor aflate în amestec.

Faza 9: După filtrare, în soluție se adaugă AlCl_3 pentru clarifiere și se perfectează reacția timp de 10 min.

Faza 10: Amestecul se filtrează în câmp gravitațional, utilizând mai multe hârtii de filtru cu porozitate mică.

3.2. CERCETĂRI PRIVIND REALIZAREA UNUI MATERIAL ADSORBANT NANOSTRUCTURAT CU MATRICE CELULOZICĂ

Cea de-a doua parte a capitolului cuprinde metoda de lucru pentru prepararea matricii materialului, prepararea mixturii oxidice, înglobarea acesteia în material și pregătirea materialului pentru testarea. Figura 3.1 prezintă protocolul de lucru pentru realizarea materialului.

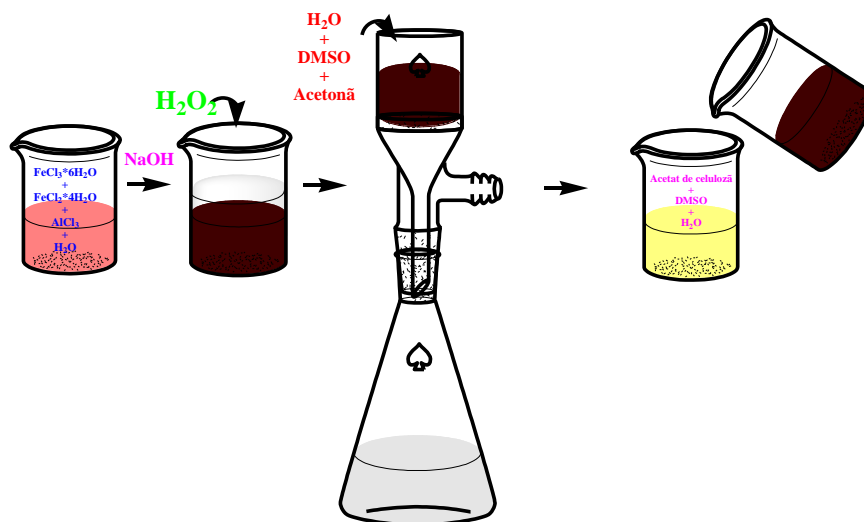


Fig. 3.1 Schema de prepararea a materialului adsorbant

3.3. CERCETĂRI PRIVIND CARACTERIZAREA MORFOSTRUCTURALĂ ȘI MORFOCHIMICĂ A MATERIALULUI ADSORBANT NANOSTRUCTURAT CU MATRICE CELULOZICĂ

Ultima parte a capitolului cuprinde cercetările privind caracterizarea morfostructurală și morfochimică a materialului adsorbant nanostructurat cu matrice celulozică obținut.

Prin investigații SEM (Fig. 3.5) s-a observat faptul că materialul se prezintă sub forma unor microfibre celulozice pe suprafața cărora se observă mixtura oxidică dispersată în domenii de aglomerare aleatoriu distribuite. Grosimea microfibrelor este de aproximativ 10 μm , iar domeniile de aglomerare observate, la mărimi de 100 x până la 4 kx, variază între 1 și 30 μm . La mărimi de 12 kx până la 45 kx se observă subdomenii de aglomerare de dimensiuni nanometrice.

Modul aleatoriu de dispunere al particulelor care intră în structura domeniilor de aglomerare permite crearea unor goluri micro și nanometrice, conferind materialului o porozitate ridicată, prin urmare, o suprafață specifică ridicată.

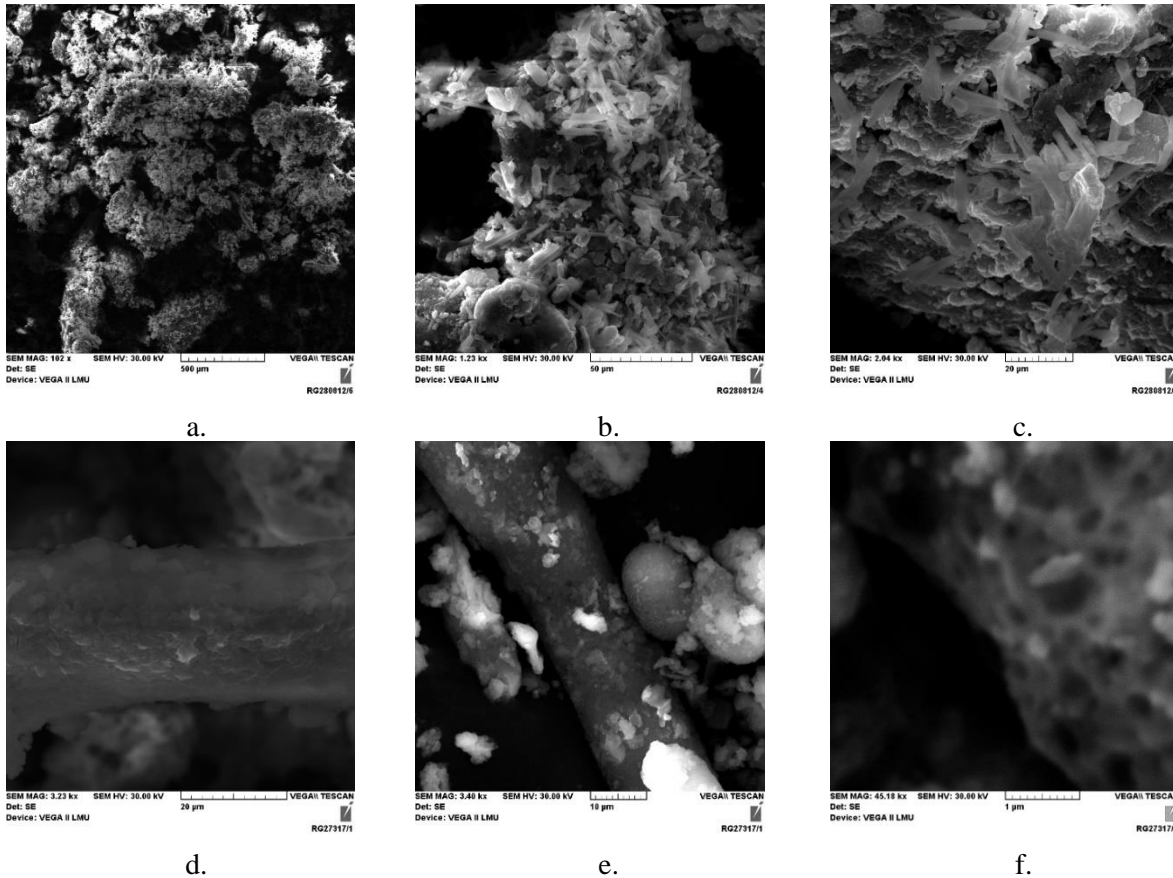


Fig. 3.5 Investigații SEM ale materialului obținut la diferite mărimi (a) 102 x (b) 1.23 kx (c) 2.04 kx (d) 3.23 kx (e) 3.40 kx (f) 45.18 kx

Din microanaliza calitativă-cantitativă EDX s-a observat natura chimică a substraturilor materialului sintetizat, modul de distribuție a acestora pe suprafața materială (Fig. 3.8) și concentrația elementelor chimice prezente în substrat.

Materialul compozit preparat este compus în principal din Al, Fe, Na, S și O; Concentrațiile masice ale acestora sunt redată în Fig. 3.7. Concentrația elementelor rezultată la mărimi de 100 x, cât și de 400 x prezintă variații nesemnificative, fapt ce conduce la concluzia că tipurile de oxizi sunt mixate și dispersate preponderent uniform, fără a avea totuși controlul distribuției.

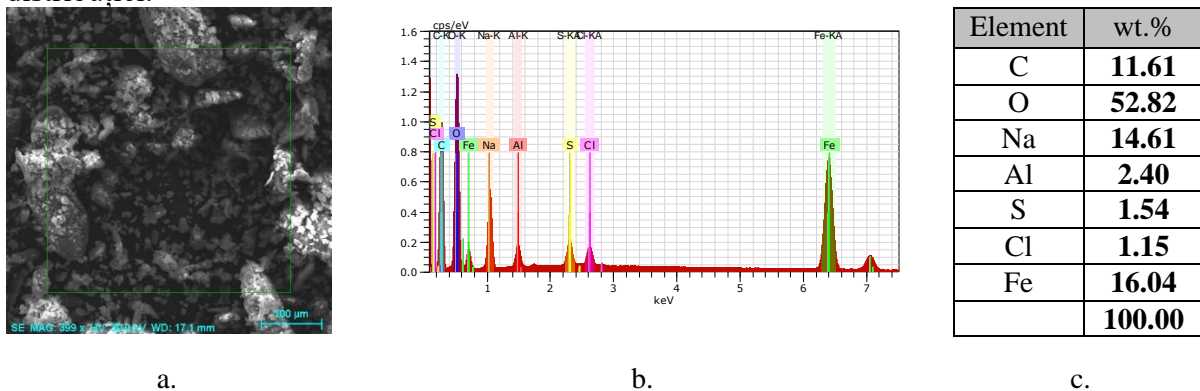


Fig. 3.6 Spectru de emisie în domeniul radiațiilor X emis de probă (b) corespunzător imaginii SEM la mărime 399 x (a). (c) Tipul elementelor chimice și concentrația masică a acestora în material

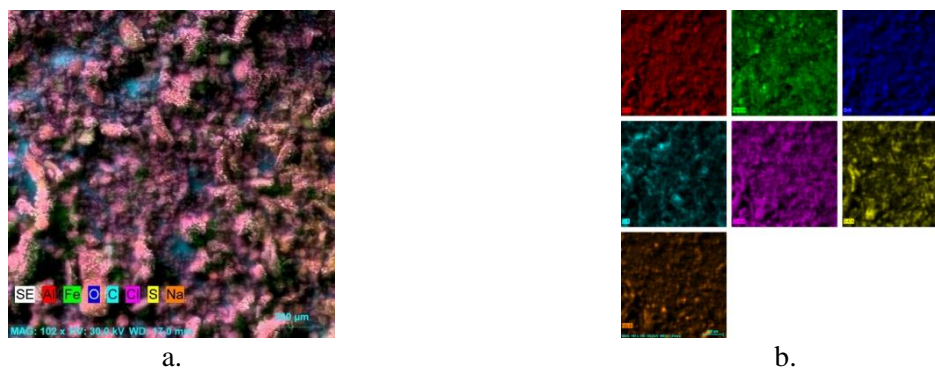


Fig. 3.8. Distribuția generală a elementelor pe suprafața analizată (a). Distribuția individuală a elementelor pe suprafața analizată (b)

Din investigațiile FTIR au fost evidențiate grupările funcționale O = H din regiunea de absorbție situată între 4000 și 3000 cm^{-1} . Această regiune de absorbție spectrală este dificil de separat, observându-se faptul că maximele de absorbție pe domeniul 4000 și 3000 cm^{-1} sunt foarte late, obținute prin suprapunerea mai multor maxime particulare distincte de absorbție. Maximele din această regiune mai pot fi atribuite formelor funcționale de tipul = C = NOH precum și urmelor de grupări - OH libere rămase în urma deshidratării materialului investigat. Peak-ul cu maximul la 3420 cm^{-1} (Fig. 3.11) a fost atribuit legăturii O = H stretching. Peak-urile situate în regiunea de absorbție 2900 – 3200 cm^{-1} au fost atribuite legăturilor C - H (stretching asimetric și simetric), cu un maxim la 2923 cm^{-1} . În regiunea 2100 – 2240 cm^{-1} se observă o bandă de absorbție lată, prezentând câteva maxime de absorbție de intensitate redusă, acestea putând fi atribuite legăturilor de tip C = C - Cl. La 1567 cm^{-1} se observă absorbții specifice legăturilor de tip carboxilat (stretching asimetric, respectiv simetric al grupărilor funcționale C = O). Aceste evidențe experimentale demonstrează funcționalizarea cu succes a mixturii oxidice. Mai mult, evidențele experimentale demonstrează faptul că materialul final obținut prezintă funcționalitate chimică activă, distinctă care o conservă pe cea a elementelor sale structurale. Peak-urile având maxime la 1409 cm^{-1} și 1438 cm^{-1} au fost atribuite legăturilor C = C și C - C stretching. Peak-ul ascuțit având maximul la 1022 cm^{-1} a fost atribuit legăturii stretching C - O. Maximul de absorbție 1182 cm^{-1} poate fi atribuit legăturilor C - O atât alcoolice cât și esterice. Peak-urile din regiune 600 – 800 cm^{-1} , având un maxim la 661.5 cm^{-1} sunt atribuite legăturilor C - Cl.

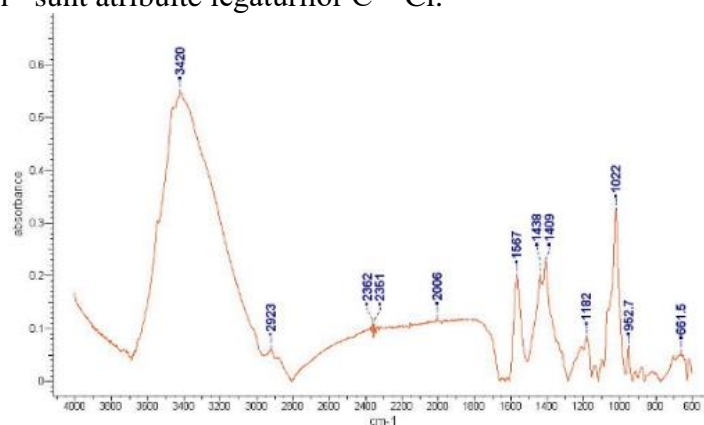


Fig. 3.11. Spectru FTIR al materialului adsorbant obținut - materialului sitat

În *capitolul al patrulea* „Cercetări privind testarea eficienței materialului adsorbant nanostructurat cu matrice celulozică” sunt prezentate cercetările experimentale privind optimizarea metodelor de testare a materialului adsorbant obținut cu ape uzate industriale, în vederea obținerii unei eficiențe de tratare cât mai ridicate. Este prezentată caracterizarea morfostructurală și morfochimică a materialului adsorbant rezultat ca deșeu solid după testare și evaluarea calitativă și cantitativă a capacității de reținere a poluanților în structura acestui material. De asemenea, este prezentată caracterizarea din punct de vedere calitativ și cantitativ a probelor de apă obținute după testare, evaluarea calității acestora prin măsurarea parametrilor generali și specifici și încadrarea valorilor obținute în prevederile legislației de mediu în vigoare [117 – 119].

Pentru testarea eficienței materialului, s-a utilizat o șarjă de apă provenită din fluxul tehnologic de prelucrare a pielii (industria pielăriei și încălțămintei). Apa are un aspect tulbure, culoare gri închis și un miros dezagreabil de pucioasă (sulf). Anterior testării, apa a fost investigată privind următorii parametri: substanțe organice extractibile cu solvenți organici investigate prin GC/MS, alcalinitate - bazicitate, consumul biochimic de oxigen din apă - CBO5, consumul chimic de oxigen din apă – CCO-Cr, materii totale în suspensie, azot amoniacal, cloruri, sulfati.

4.8.2. Caracterizare reziduu solid corespunzător probei 7

- SEM: Dimensiunea particulelor (Fig. 4.35) la mărimi de 100x este cuprinsă între 18,7 și 36,5 μm , iar la o mărire de 2000x se observă o dimensiune medie a particulelor cuprinsă între 7,92 și 16,4 μm .

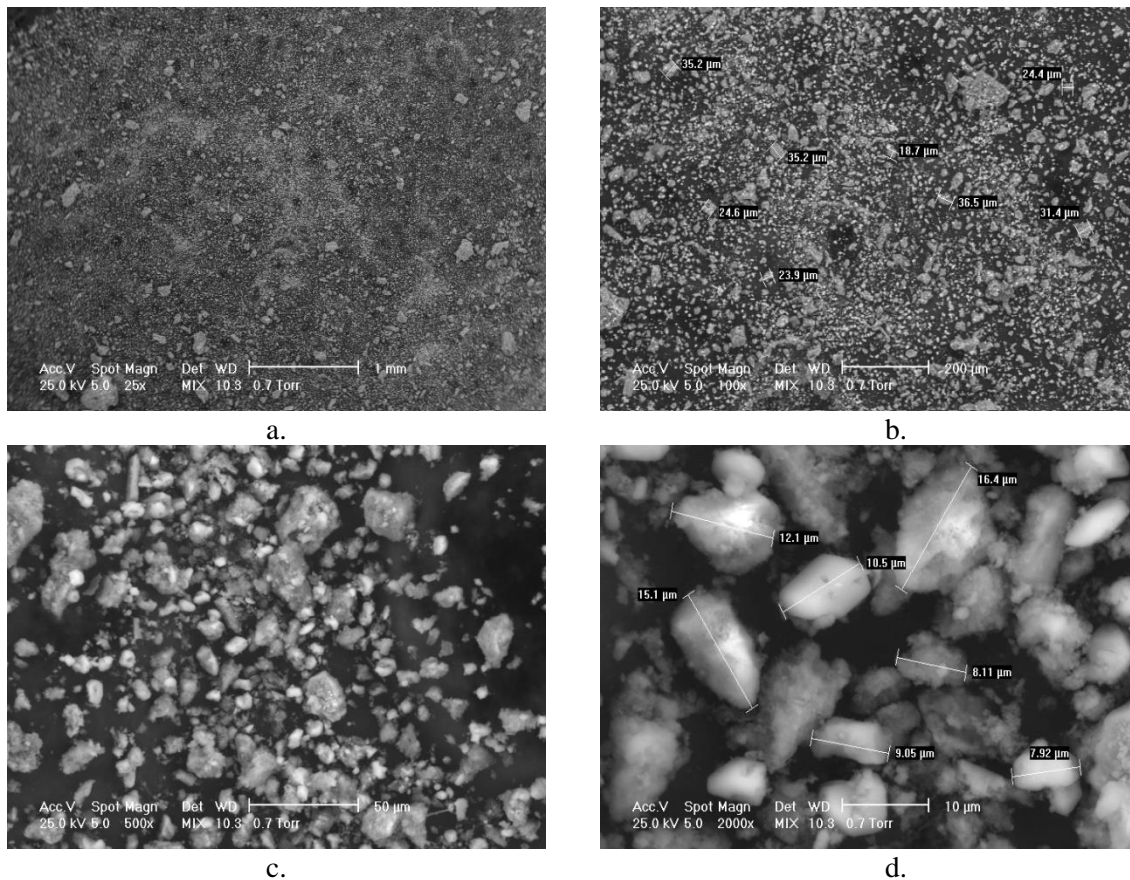
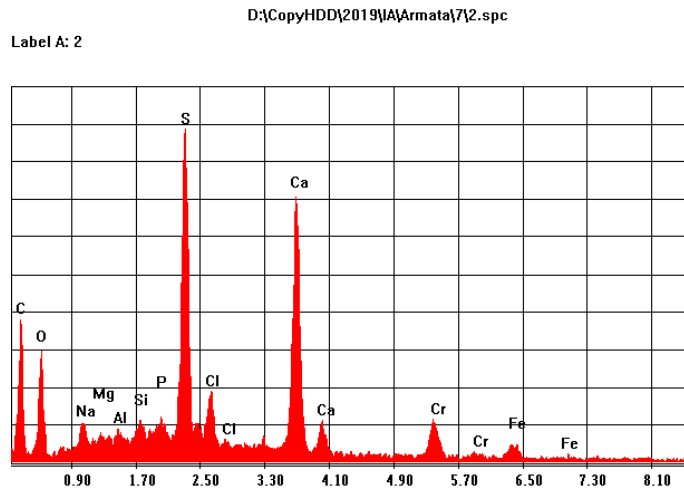


Fig. 4.35 Structura morfologică a rezidului solid rezultat, corespunzător studiului de caz 7 la mărimi diferite (a) 25 x (b) 100 x (c) 500 x (d) 2 kx

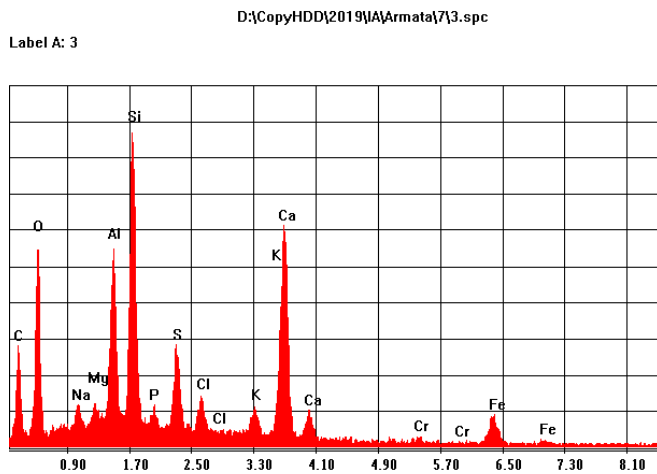
• EDX



c.

Element	Wt %
C	0.94
O	50.02
Na	4.92
Mg	2.15
Al	1.58
Si	1.47
P	1.96
S	13.97
Cl	3.53
Ca	13.91
Cr	3.44
Fe	2.11
Total	
	100

d.



e.

Element	Wt %
C	0.44
O	56.83
Na	3.61
Mg	2.46
Al	7.6
Si	9.63
P	1.36
S	3.29
Cl	1.56
K	1.19
Ca	8.92
Cr	0.37
Fe	2.74
Total	
	100

f.

Fig. 4.36 Spectre de emisie în domeniul radiațiilor X emise de proba 7 la diferite mărimi (c) 500 x (e) 2 kx și concentrația elementelor chimice prezente în probele corespunzătoare spectrelor (d) 500 x (f) 2 k

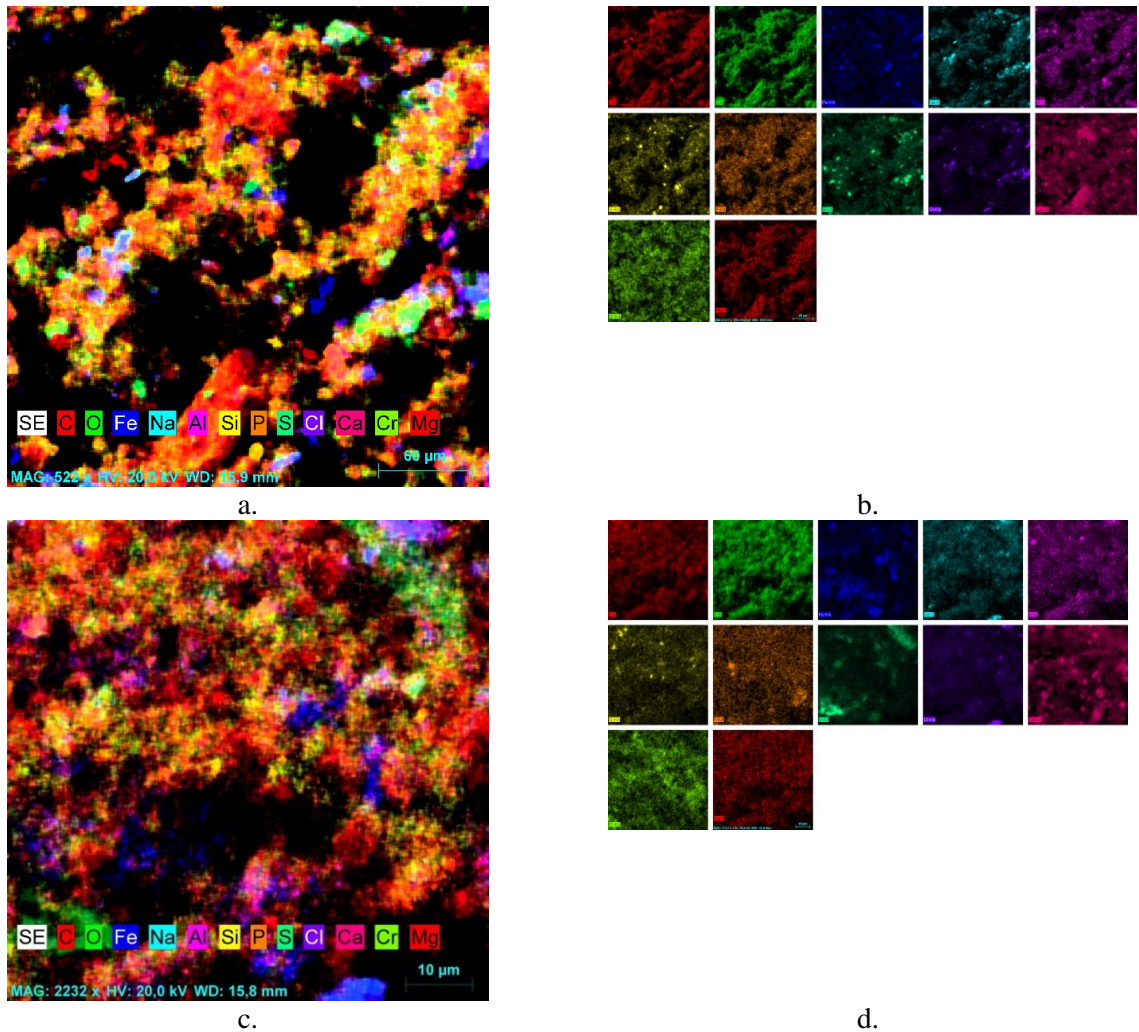


Fig. 4.37 Distribuția generală a elementelor chimice pe suprafețele analizate la diferite mărituri (a) 522 x (c) 2232 x. Distribuția individuală a elementelor pe suprafețele analizate corespunzătoare măririlor (b) 522 x (d) 2232 x

4.8.3. Caracterizare apă rezultată corespunzătoare studiului de caz 7

- Substanțe organice extractibile cu solvenți organici investigate prin GC/MS

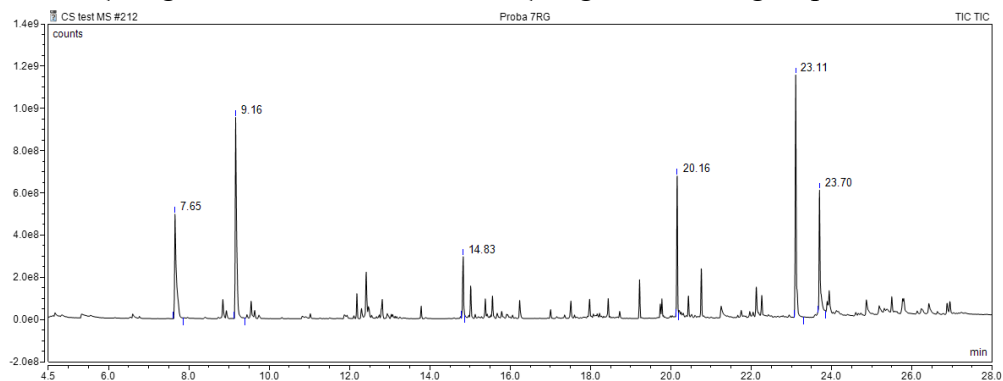


Fig. 4.38 Cromatograma probei 7 corespunzătoare studiului de caz 7

Tabel 4.8 Valorile parametrilor de calitate ai probei 7 corespunzătoare studiului de caz 7

Parametri	Valoare maxim admisă	Standard	Proba 7
<i>pH</i>	6.5-8.5 unit. pH	SR ISO 10523/2012	7.5
<i>Materii totale în suspensie</i>	350 mg/L	SR EN 872/2005	20
<i>Consum biochimic de oxigen la 5 zile (CBO5)</i>	300 mg/L	SR EN 1899 - 1/2003	200
<i>Consum chimic de oxigen - metoda cu bicromat de potasiu (CCO-Cr)</i>	500 mg/L	SR ISO 6060:1996	394
<i>Azot amoniacal</i>	30 mg/L	Kit Merck 1.4752.0001	<0.149*
<i>Cloruri</i>	500 mg/L	SR ISO 9297/2001	2439
<i>Sulfați</i>	600 mg/L	SM 4500-SO4 E, EPA 427C	2340

Capitolul al cincilea „Rezultate, concluzii și contribuții personale” însumează rezultatele obținute în cadrul celor 10 studii de caz, interpretarea și evaluarea comparativă a valorilor obținute, concluziile generale ale tuturor studiilor teoretice și experimentale efectuate pentru realizarea acestei lucrări și contribuțiile personale aduse.

5.1. ANALIZA COMPARATIVĂ A REZULTATELOR

Materialul adsorbant rezultat la prima etapă de filtrarea împreună cu substanțele poluante adsorbite din apa testată, a fost investigat prin SEM/EDX în vederea concluzionării capacității sale de adsorbție, calitative și cantitative.

Prin investigații SEM s-a observat faptul că materialul se prezintă sub forma de domenii de aglomerare neomogene. Dimensiunea particulelor la mărimi de 100x este cuprinsă în medie între 20 și 100 μm. Se evidențiază probele P9 și P10, care la o mărire de 100x au o dimensiune a particulelor mult redusă cuprinsă între 10 și 30 μm. La o mărire de 2000x se observă prezența unor subdomenii, cu o dimensiune medie a particulelor cuprinsă între 5 și 20 μm. Și la această mărire se evidențiază faptul că probele P9 și P10 au o dimensiune a particulelor mult mai mică, cuprinsă între 1 și 5 μm. De asemenea, se observă și prezența particulelor de dimensiuni submicronice (Fig. 4.38 și 4.43). O medie a dimensiunii particulelor se poate observa în Fig. 5.1. Dimensiunea particulelor regăsite în materialul rezidual solid este echivalată cu dimensiunea flocoanelor sedimentabile din prima etapă de filtrare.

Se definește noțiunea de *pH de trigger/ pH de destructurare* valoarea pH-ului la care materialul adsorbant utilizat prezintă cea mai bună reactivitate cu poluanții de apa testată. Valoarea acestui parametru a fost deliberat variată de la valoarea 2 până la valoarea 10 pentru a se stabili, în urma comparării rezultatelor finale obținute, valoarea s-a optimă.

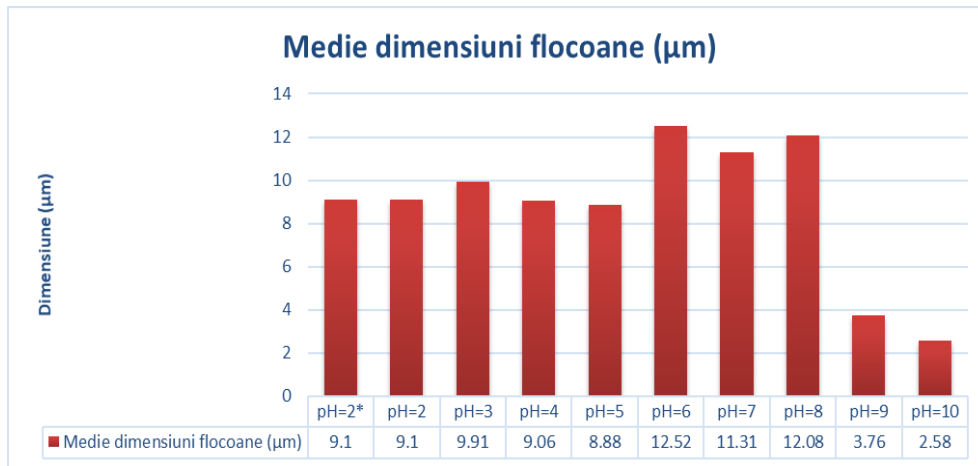


Fig. 5.1 Dimensiunea medie a particulelor din reziduu

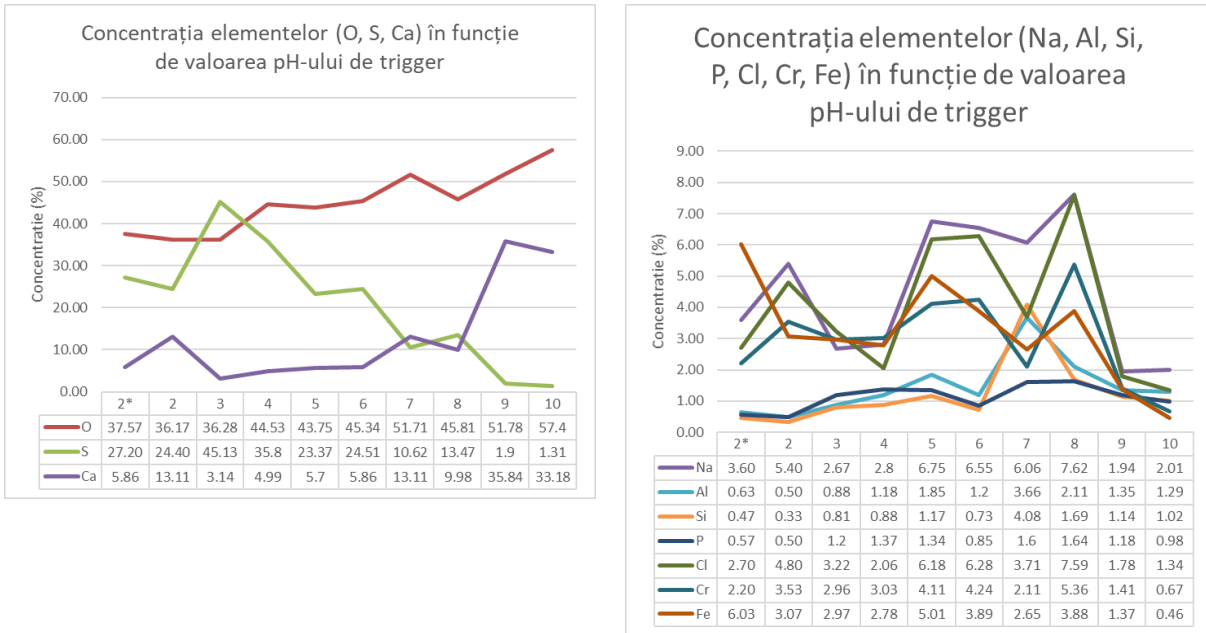
Scopul investigațiilor EDX este acela de a observa natura chimică a substraturilor reziduuului solid și pentru a stabili concentrația elementelor chimice prezente în substrat.

Reziduuul este compus în principal din C, O, Na, Al, Si, P, S, Mg, Cl, Ca, Cr, Fe (Tabel 5.1). Oxigenul este elementul care se regăsește în cea mai mare concentrație în toate probele, având o valoare aproximativă cuprinsă între 36,28% și 57,4%, prezentând o tendință de creștere direct proporțională cu creșterea pH-ului de trigger. Concentrația ridicată de oxigen conduce la ideea existenței mai multor tipuri de oxizi în structura reziduuului, precum oxizi de Al, Fe, Ca, Mg, Cr.

Sulfurul este elementul cu a doua cea mai mare concentrație din structura reziduuului solid. Concentrația S este cuprinsă între 45,13% în P3, scăzând proporțional cu creșterea valorii pH-ului de trigger, până la 1,3% în P10. Concentrația crescută regăsită în probele cu valoarea pH-ului de trigger scăzută, poate fi atribuită utilizării H_2SO_4 pentru acidifiere.

Calciul este al treilea cel mai abundent element prezent în reziduuul solid, variația sa fiind invers proporțională cu cea a sulfurului. Calciul se regăsește în concentrații de 3,14% în P3, crescând până la 35,84% în P9. Concentrația crescută regăsită în probele cu valoarea pH-ului de trigger ridicată, poate fi atribuită utilizării CaO pentru alcalinizarea apei (Fig. 5.2.a). Elemente precum Al, Fe, S, O, Na se regăsesc și în structura materialului adsorbant utilizat în tratare. Adițional, Ca și Na au fost utilizați în prima etapă de preparare. Elemente precum Cr, Cl, Si, Mg provin integral din compunerea apei uzate, de asemenea, concentrații variabile ale celorlalte elemente pot proveni din apa uzată (Fig. 5.2.b).

Contribuții la fabricarea membranelor cu nanoparticule pentru purificarea lichidelor



a.

b.

Fig. 5.2 Analiza comparativă a concentrației elementelor aflate în reziduurile solide (a) pentru elementele O, S, (b) pentru elementele Na, Al, Si, P, Cl, Cr, Fe

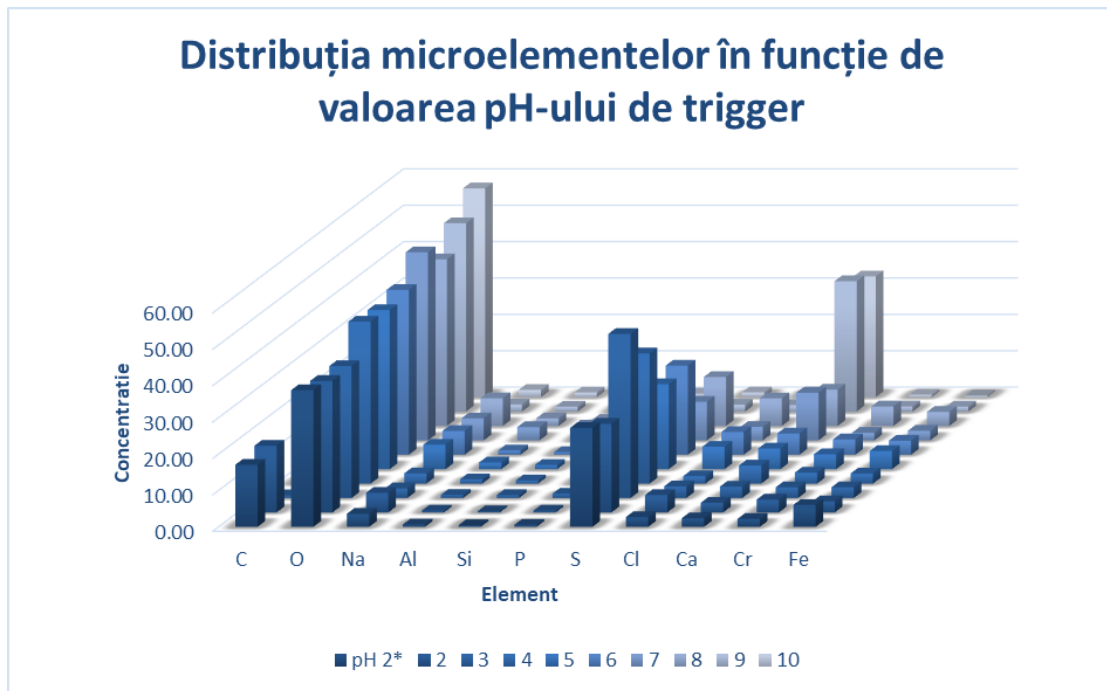


Fig. 5.3 Analiza comparativă a distribuției elementelor în materialul destructurat

În Fig. 5.3. se observă creșterea concentrației de sulf cu cât pH-ul de trigger utilizat a fost mai acid, și o creșterea concentrației de calciu, cu cât pH-ul de trigger utilizat a fost mai bazic, în reziduu solid rezultat;

- **GC-MS**

Pentru investigațiile GC/MS s-au prelevat câte 2 probe de 5 mL din fiecare probă de apă rezultată după tratare. Fiecare 5 mL de probă, au fost extrași cu 2 mL DCM. Probele se agită timp de 2 minute într-o pâlnie de separare. Se separă fazele, urmând a fi prelucrate astfel:

Faza organică se usucă pe sulfat de sodiu anhidru și se filtrează printr-un filtru Sartorius de 0,45 microni. Pentru analiza GC/MS utilizăm 5 μ L de fază organică într-un mL DCM. Pentru evitarea contaminării încrucișate și pentru respectarea bunelor practici în laborator, înainte de fiecare analiză se injectează o probă blank de DCM.

Faza apoasă rămasă, se aduce la sec prin centrifugare. Securile probelor sunt eluate cu 500 μ L ACN și apoi derivatizate cu 100 μ L BSTFA, la 60°C timp de 30 min. Se adaugă 1 mL DCM și se analizează prin GC/MS. Ca probă blank se folosește o soluție de DCM, ACN și BSTFA, procentele corespunzând cantităților utilizate la prepararea probelor.

Deoarece o parte din compușii organici existenți în probele de apă nu pot fi extrași în totalitate cu un solvent organic, sau o parte dintre ei prezintă o afinitate pentru mediul apos, cât și posibilitatea existenței unor compuși incompatibili a fi analizați ca atare în GC/MS, s-a optat pentru analizarea atât a extrasului organic, cât și a fazei apoase aduse la sec și silanizată.

Au fost identificați 25 de compuși după cum urmează: Fenol [RT 7,65], 2-Etil-1-hexanol [RT 8,37], P-crezol [RT 9,16], m-Di-t-butilbenzen [RT 11,85], Pentadecan [RT 12,19], p-Cloro-m-crezol [RT 12,42], Indol [RT 12,44], 2,6,11-Trimetildodecan [RT 12,81], 2-Indolona [RT 14,83], 2,4-Di-t-butilfenol [RT 15,22], 2,2-dihidroxibifenil [RT 15,38], Hexadecan [RT 15,56], heptacosan [RT 16,24], Indol, 5-ol [RT 17,51], Octadecan [RT 18,44], 1,2 acid benzendicarboxilic, bis(2-metil propil)ester [RT 19,22], Dibutifalat [RT 20,15], Eicosan [RT 20,44], 2,5-Di-t-butyl-1,4-benzochinona [RT 20,76], Hexadecanamida [RT 22,13], Docosan [RT 22,27], acid 3-cloro-heptadecil propanoic [RT 23,11], 9-Octadecenamida [RT 23,7], Octacosan [RT 23,94], 2-Palmitoglicerol [RT 24,863].

În Fig. 5.4. sunt prezentate comparativ cromatogramele extraselor organice ale celor 10 probe (P₁...P₁₀) și a probei inițiale (P₀).

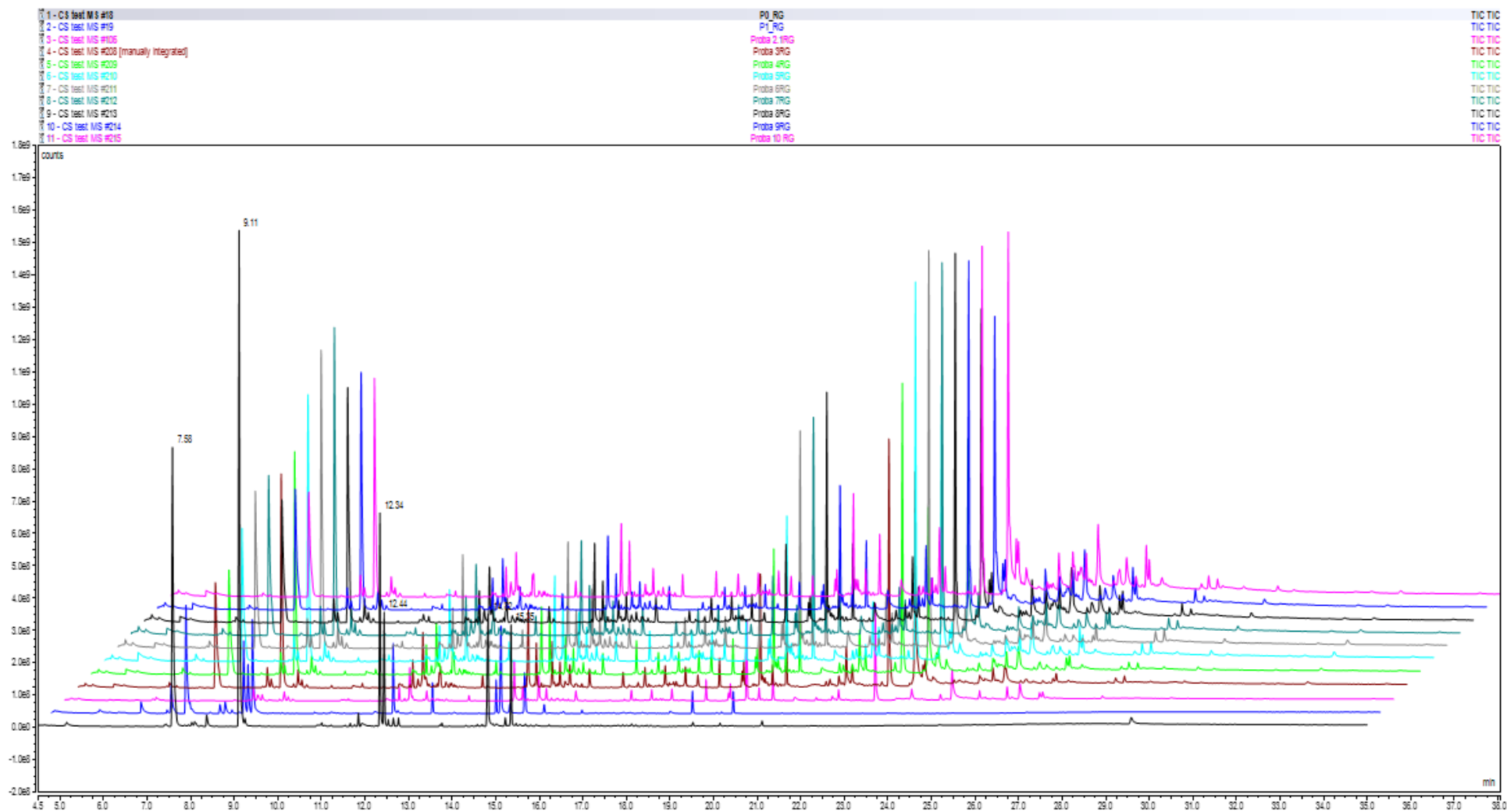


Fig. 5.4 Analiza comparativă a cromatogramelor obținute la analiza GC/MS a apelor

Din evaluarea analizelor cantitative rezultate în urma investigațiilor GC/MS, se poate observa (Fig. 5.4) o scădere considerabilă a concentrației compușilor organici identificați în apă, comparând proba martor (P0) cu probele de apă tratată. Proba 1 și proba 2 au fost preparate la același pH de trigger = 2, diferența fiind dată de raportul pe de o parte de raportul $H_2SO_4: H_2O_2$ de 5:2 în P1 și 5:1 în P2 și pe de altă parte de cantitatea de material utilizată pentru testare 0,5 g în P1 și 0,25 g în P2. Din tabelul 6.13 se poate observa faptul să valorile concentrațiilor compușilor organici din P2 sunt mult mai scăzute decât cele din P1, motiv pentru care s-a stabilit ca pentru testările ulterioare să se utilizeze un raport de 5:1 $H_2SO_4: H_2O_2$ și o cantitate de 0,25 g material adsorbant.

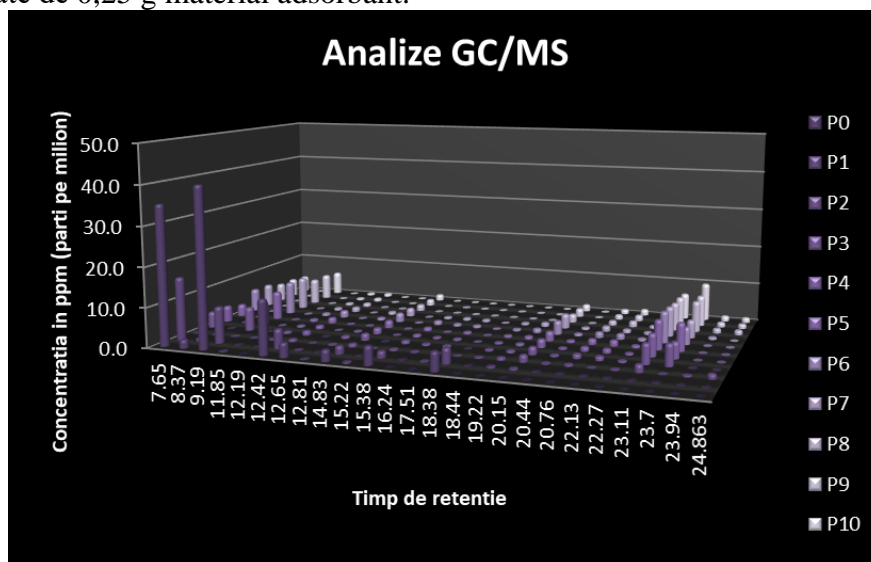


Fig. 5.6 Analiza comparativă a concentrației compușilor extrași cu solvent organic din probele de apă (P0 – P10)

În Fig 5.7. sunt evaluate comparativ concentrațiile compușilor organici identificați în probele preparate la același raport $H_2SO_4: H_2O_2$ de 5:1, diferențele fiind date de pH-ul de trigger al fiecărei probe. Se poate observa faptul că probele preparate la un pH de trigger neutru sau ușor acid (P7 – pH 7 și P6 – pH 6) au o concentrație mai ridicată de compuși organici prezenți în apa tratată. Rezultate îmbunătățite se observă, cu cât valoarea pH-ului de trigger este mai departe de neutru (atât acid cât și bazic), cu observația că cele pregătite în mediu acid prezintă concentrații de compuși organici ușor reduse față de cele preparate în mediul bazic. Concentrațiile de compuși organici au valori cuprinse între 8,3 ppm și 0 (absența compușilor), fiind evaluate probele P2 – P10.

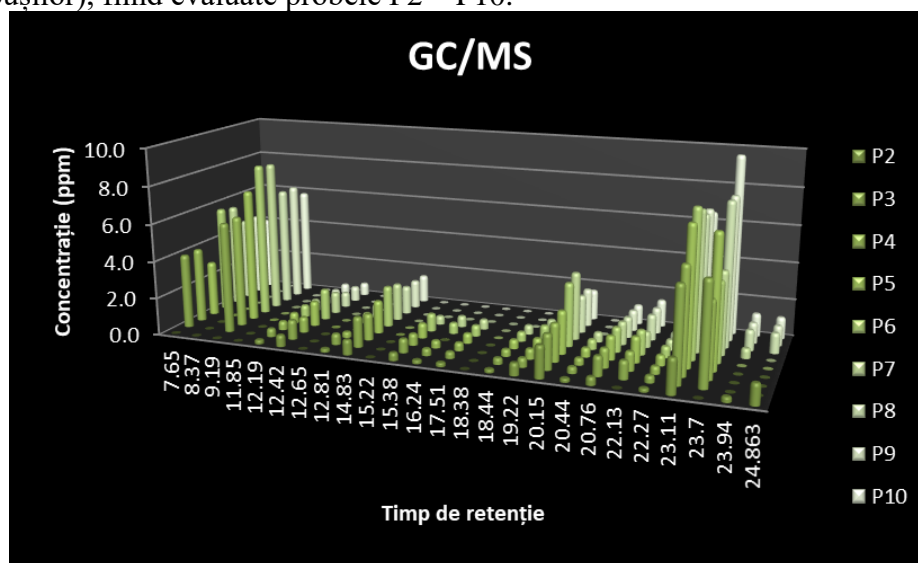


Fig. 5.7 Analiza comparativă a concentrației compușilor extrași cu solvent organic din probele de apă (P2 – P10)

- **Concentrația ionilor de hidrogen (pH)** exprimă intensitatea acidității sau alcalinității. Conform NTPA 002, valoarea pH-ului trebuie să fie cuprinsă între 6.5 - 8.5 unit. pH. Din Fig. 5.8. se observă faptul că pH-ul probelor de apă tratate este cuprins în intervalul de acceptanță al NTPA 002, valorile fiind cuprinse între 7 și 8,1. Se poate afirma că pH-ul probelor are un caracter neutru cu ușoare tendințe alcaline.

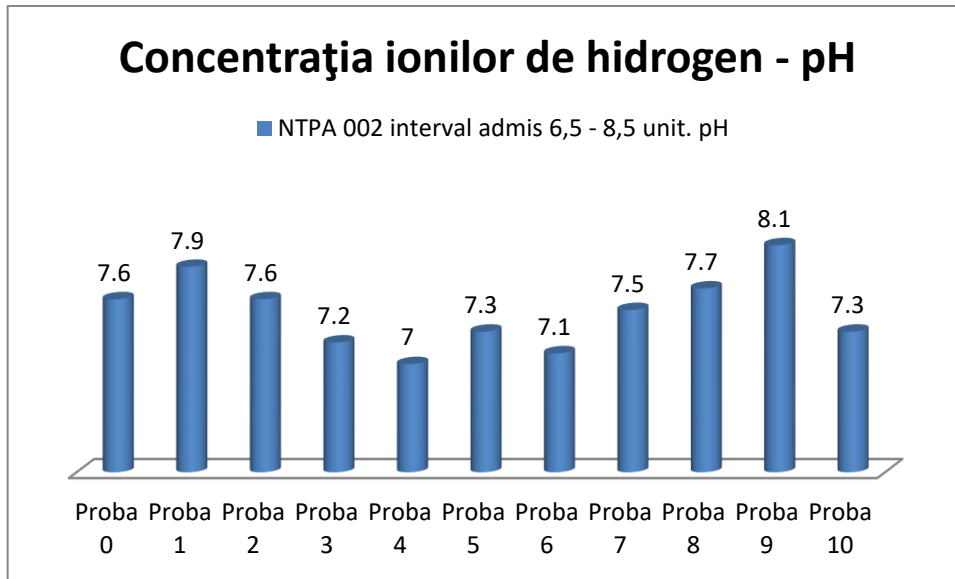


Fig. 5.8 Analiza comparativă a valorii pH-ului în probele de apă

- **Consumul biochimic de oxigen la 5 zile (CBO5)** reprezintă cantitatea de oxigen care se consumă pentru degradarea oxidativă de către microorganisme a substanțelor organice conținute, la temperatura de 20°C, timp de 5 zile. Conform NTPA 002, valoarea CBO5 maxim admisă este de 300 mg/L.

În Fig. 5.9. sunt prezentate comparativ valorile obținute după efectuarea analizelor probelor. Valoarea CBO5 a probei 0, depășește valoarea maxim admisă cu 205%. Se observă o scădere a valorii CBO5 cuprinsă între 61,8% până la 91,7% din valoarea probei inițiale/netratate.

Se constată, de asemenea, faptul că doar proba 8 are o valoare a CBO5 care nu se încadrează în domeniul de acceptanță a NTPA 002. Aceasta depășește valoarea maxim admisă cu 16,3%. Ținând cont de faptul că determinările CBO5 au fost efectuate acreditat, cu o incertitudine de măsurare de 19,4% putem concluziona că valoarea CBO5 a probei 8 se încadrează în intervalul admis de NTPA 002.

Evaluând comparativ proba 1 și proba 2 care au fost preparate la același pH de trigger, diferența fiind dată de raportul $H_2SO_4: H_2O_2$, se observă un rezultat mult mai bun la proba 2 (raport 5:1). Deși ambele valori se regăsesc în intervalul admis de NTPA 002, tratarea P2 a avut o eficiență de 14,3% mai bună decât în cazul P1.

Evaluând comparativ valorile CBO5 se observă o tendință de îmbunătățire a rezultatelor obținute, cu cât pH-ul de trigger utilizat la preparare se îndepărtează de valoare de neutralitate. Cele mai bune rezultate au fost obținute la probele P10 (pH trigger = 10), urmată de P2 (pH trigger = 2)

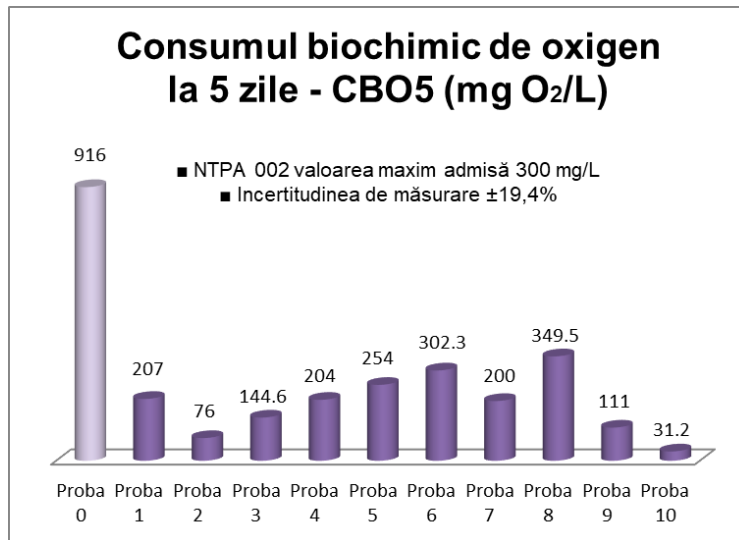


Fig. 5.9 Analiza comparativă a valorii consumului biochimic de oxigen la 5 zile în probele de apă

- **Consum chimic de oxigen (metoda cu bicromat de potasiu) (CCO-Cr)** reprezintă concentrația masică de oxigen echivalentă cu cantitatea de bicromat de potasiu consumată pentru oxidarea în mediu acid a materiilor organice dizolvate și în suspensie, prezente în apă. Conform NTPA 002, limita maximă admisă a CCO-Cr este de 500 mg/L.

În Fig. 5.10. sunt prezentate comparativ valorile obținute după efectuarea analizelor probelor. Valoarea CCO-Cr a probei 0, depășește valoarea maxim admisă cu 327,6%. Se observă o scădere a valorii CCO-Cr cuprinsă între 70,8% până la 91,9% din valoarea probei inițiale/netratate. Determinările de CCO-Cr au fost efectuate în regim acreditat, cu o incertitudine de măsurare de 7,0%. Se constată astfel, că trei dintre probe depășesc limita maximă admisă cu 45% - P1, 24,8% - P5, 15% - P8. Cu toate acestea, comparând cu proba inițială P0, cele 3 probe prezintă o scădere a valorii CCO-Cr de 63,7% - P1, 70,8% - P5 și 73,1% - P8.

Evaluând comparativ proba 1 și proba 2 care au fost preparate la același pH de trigger, diferența fiind dată de raportul H₂SO₄: H₂O₂, se observă un rezultat mult mai bun la proba 2 (raport 5:1). Tratarea P2 a avut o eficiență de 23,2% mai bună decât în cazul P1, menținând faptul că valoare CCO-Cr a P1 nu se încadrează în intervalul admis de NTPA 002. Evaluând comparativ valorile CBO5 se observă o tendință de îmbunătățire a rezultatelor obținute, cu cât pH-ul de trigger utilizat la preparare se îndepărtează de valoare de neutralitate. Cele mai bune rezultate au fost obținute la probele P10 (pH trigger = 10), urmată de P2 (pH trigger = 2)

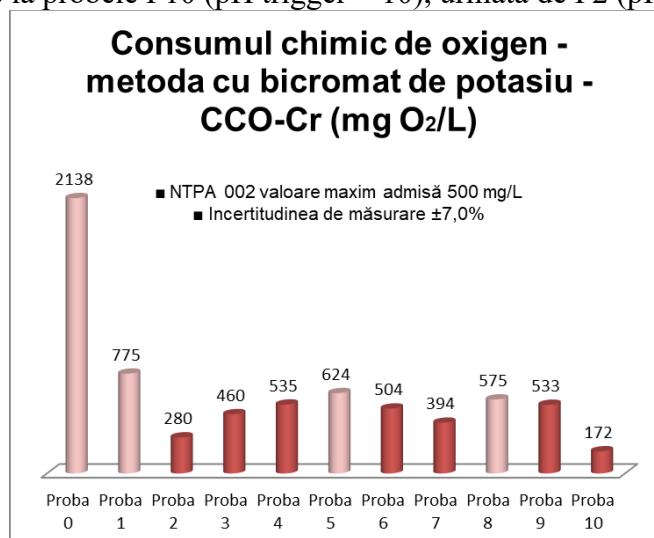


Fig. 5.10 Analiza comparativă a consumului chimic de oxigen - metoda cu bicromat de potasiu (CCO-Cr) în probele de apă

- **Materiile totale în suspensie** reprezintă substanțele insolubile din apă, care se pot separa prin filtrare, centrifugare sau sedimentare (<2 mm). Conform NTPA 002, limita maximă admisă a MST este de 350 mg/L.

În Fig. 5.11. sunt prezentate comparativ valorile obținute după efectuarea analizelor probelor. Se observă faptul că toate probele, inclusiv proba inițială se încadrează în intervalul admis de NTPA 002. Cu toate acestea, față de P0, se observă o scădere a valorii MTS cuprinsă între 57,2% până la 88,6% din valoarea probei inițiale/netratate. Proba 6 prezintă cea mai redusă eficiență de tratare din punct de vedere al MTS, valoarea obținută fiind totuși mult sub limita maximă admisă. Celelalte probe au valori foarte reduse ale MTS.

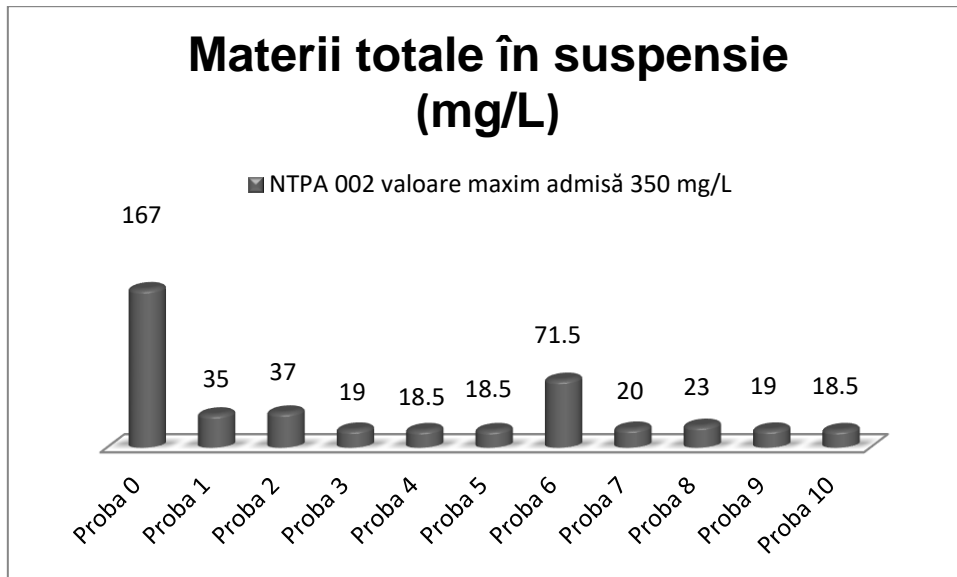
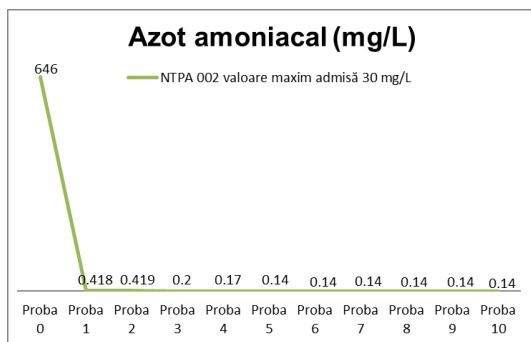


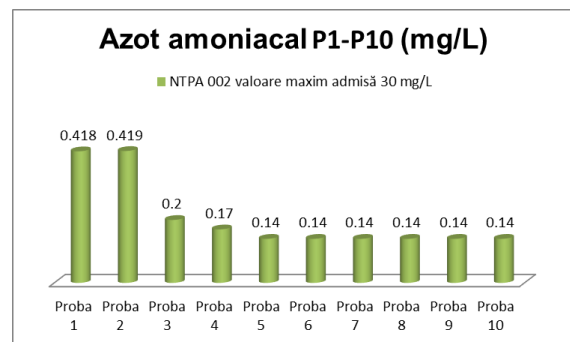
Fig. 5.11 Analiza comparativă a materiilor totale aflate în suspensie în probele de apă

- **Azotul amoniacal (NH_4^+)** reprezintă cantitatea de azot aflată sub formă de ioni de amoniu din apă.

În Fig. 5.12.a și 5.12.b sunt prezentate comparativ valorile obținute după efectuarea analizelor probelor. Concentrația azotului amoniacal a probei 0, depășește valoarea maxim admisă cu 2053%. Se observă o scădere a concentrația azotului amoniacal de peste 99,9% în cazul tuturor probelor.



a.



b.

Fig. 5.12 Analiza comparativă a concentrației de azot amoniacal în probele de apă
(a) P0 -P10 (b) P1 - P10

- **Clorurile** reprezintă concentrația ionilor de Cl^- în proba apoasă. Determinarea cantitativă se realizează prin titrare cu azotat de argint și se bazează pe reacția chimică dintre ionii de clor cu ionii de argint. Conform NTPA 002, limita maximă admisă a clorurilor este de 500 mg/L.

În Fig. 5.13. sunt prezentate comparativ valorile obținute după efectuarea analizelor probelor. Se observă că proba P0, inițială, depășește limita maximă admisă cu 20%. Se evidențiază, de asemenea, faptul că numai valorile obținute pentru probele P1 și P2 se încadrează în intervalul admis de NTPA 002 prezintă o scădere a cantității de cloruri de 31,7% - P1 și 25,0% - P2, din valoarea probei inițiale/netratate.

Concentrațiile clorurilor pentru probele P3 până la P10 prezintă o creștere de 239 până la 308% față de proba inițială. Această situație se poate datora faptului că la tratarea probelor s-au utilizat soluție apoasă de FeCl_3 . FeCl_3 în soluție apoasă disociază în Fe^{3+} și ioni Cl^- . Un ușor exces utilizat la ultima etapă de tratare ar putea conduce la eliminarea necorespunzătoare/insuficientă din apă.

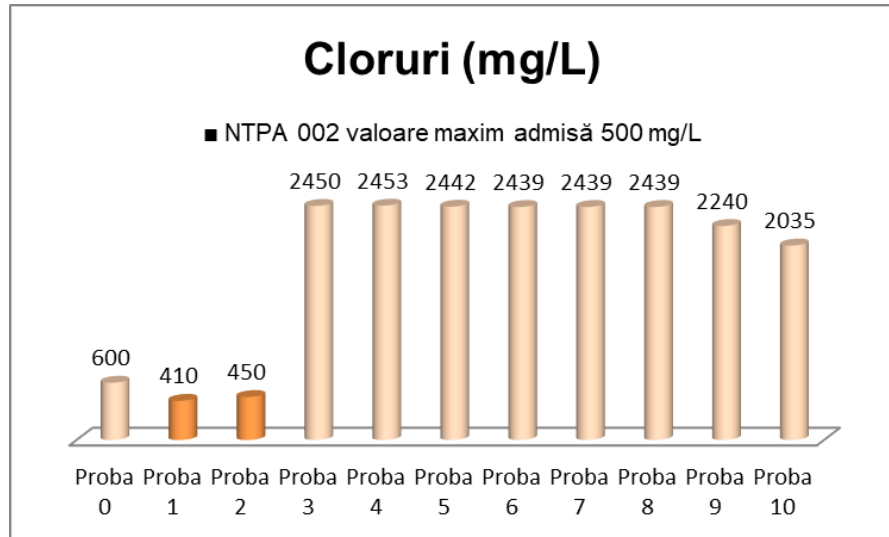


Fig. 5.13 Analiza comparativă a concentrației clorurilor în probele de apă

- **Sulfații** reprezintă conținutul de ioni sulfat (SO_4^{2-}). Conform NTPA 002, limita maximă admisă a sulfatilor este de 600 mg/L.

În Fig. 5.14. sunt prezentate comparativ valorile obținute după efectuarea analizelor probelor. Se observă că proba P0, inițială, depășește limita maximă admisă cu 502%. Se evidențiază faptul că valorile obținute pentru probele P2, P7, P8, P9 și P10 prezintă o scădere a cantității de sulfați de 5,2% - P2 până la 81,7% - P9 din valoarea probei inițiale/netratate. Nici una dintre probe nu are o valoare suficient de redusă ca să fie inclusă în intervalul admis de NTPA 002. Cea mai scăzută valoare a concentrației de sulfați s-a obținut la P9, care depășește valoare maximă admisă cu 10%. Probele P1, P3, P4, P5 și P6 prezintă o creștere a concentrației sulfatilor de 5,7% - P4 până la 26,7% - P3, față de valoare concentrației de sulfați a P0. Cu excepția P2, toate celelalte probe care prezintă o crește a sulfatilor, sunt probe ce au fost tratate la un pH de trigger mai acid decât pH-ul apei inițiale. Prezența ionului SO_4^{2-} , se datorează utilizării H_2SO_4 pentru reglarea pH-ului apei în diferite etape de tratare.

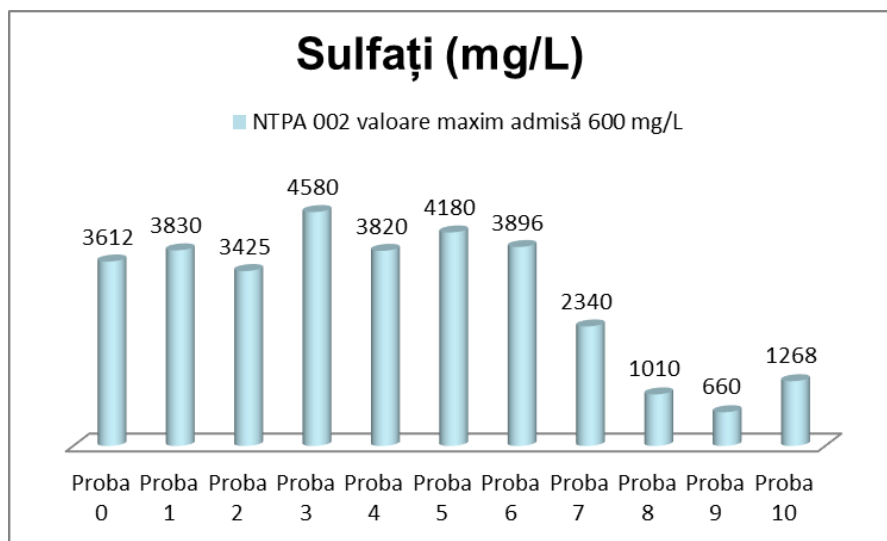


Fig. 5.14 Analiza comparativă a concentrației sulfaților în probele de apă

5.2. CONCLUZII GENERALE

Lucrarea s-a concretizat prin obținerea de noi tipuri de materiale adsorbante dopate cu oxizi metalici de dimensiuni micro și nanometrice, cu rol și aplicabilitate în domeniul tratării apelor uzate și demonstrarea eficienței acestora prin testări pe ape uzate industriale.

În acest sens, obiectivele principale ale lucrării au fost atinse prin abordarea a două direcții principale de cercetare:

- *CERCETĂRI PRIVIND REALIZAREA ȘI CARACTERIZAREA MORFOSTRUCTURALĂ ȘI MORFOCHIMICĂ A UNUI MATERIAL ADSORBANT NANOSTRUCTURAT CU MATRICE CELULOZICĂ*

În cadrul acestei teme au fost urmărite următoarele obiective:

- a) obținerea unui nou material adsorbant, având o porozitate ridicată, constituit dintr-o matrice celulozică ce înglobează și nanoparticule de oxizi metalici;
- b) caracterizarea materialului obținut, privind structura morfologică și morfochimică;

Cercetările efectuate în cadrul primei direcții au dus la următoarele concluzii:

- materialul preparat se prezintă sub forma unor microfibre celulozice pe suprafața cărora se observă mixtura oxidică dispersată în domenii de aglomerare neomogene;
- dimensiunea microfibrilor este în medie de aproximativ 10 μm , iar domeniile și subdomeniile de aglomerare prezente pe suprafața acestora au dimensiuni cuprinse între 1 și 30 μm , respectiv dimensiuni submicronice;
- materialul prezintă o porozitate ridicată datorată domeniilor de aglomerare aleatorie ce favorizează crearea de goluri de dimensiuni micronice și nanometrice;
- porozitatea ridicată a materialului adsorbant conduce la concluzia că materialul are o suprafață specifică ridicată, deci o suprafață de reacție ridicată;
- materialul adsorbant este format în principal din oxizi de Al, Fe, Na și S, fixați pe fibrele celulozice;
- au existat variații nesemnificative ale concentrației elementelor pe suprafețele investigate;

- din investigațiile EDX se poate concluziona faptul că mixtura oxidică a fost dispersată preponderent uniform, fără a avea totuși un foarte bun control al distribuției;

• *CERCETĂRI PRIVIND TESTAREA EFICIENȚEI MATERIALULUI ADSORBANT NANOSTRUCTURAT CU MATRICE CELULOZICĂ*

În cadrul acestei teme au fost urmărite următoarele obiective:

a) stabilirea parametrilor optimi de testare a materialului obținut în vederea eficientizării maxime a epurării apei industriale uzate;

b) caracterizarea morfostructurală și morfochimică a materialului adsorbant, după utilizare și evaluarea cantitativă și calitativă a capacității de reținere a poluanților în structura materialului obținut;

c) caracterizarea cantitativă și calitativă a probelor de apă obținute după testare și evaluarea calității acestora, prin măsurarea parametrilor generali și specifici, cât și încadrarea valorii acestora în limitele admise de normativele de mediu, privind calitatea apelor ce pot fi deversate în rețeaua de canalizare.

Cercetările efectuate în cadrul direcției a doua, au dus la următoarele concluzii:

- metoda generală de testare, optimizată prin modificarea unor parametri din lanțul de testare este corespunzătoare pentru caracterizarea materialelor sorbante utilizate la purificarea apei;

- un raport $H_2SO_4 : H_2O_2$ utilizat în faza a doua a testării este optim la valoare de 5:1, concluzie evaluată pe baza valorilor parametrilor de calitate ai apei măsurati;

- norma optimă de consum a materialului adsorbant preparat este de 0,25 g material pentru un litru de apă uzată testată, respectiv aproximativ 250 g/tona de apă uzată;

- evaluarea parametrilor de calitate ai apei rezultate după tratare a fost făcută în funcție de pH-ul de destructurare a materialului și a permis determinarea performanțelor adsorbante ale noului material la valori ale pH cuprinse între 2 și 10.

- materialul rezidual rezultat în urma filtrării conține materialul adsorbant împreună cu poluanții din apă, ce au reacționat cu acesta, făcând posibilă sedimentarea și separarea acestora;

- au fost investigate dimensiunile flocoanelor sedimentate și am concluzionat că în funcție de pH-ul de trigger utilizat la testare, dimensiunile particulelor au variat de la 100 la 20 μm , în cazul particulelor ușor sedimentabile și de la 10 μm până la dimensiuni submicronice, în cazul particulelor fine, greu sedimentabile;

- concentrația ridicată de oxigen identificată în compoziția reziduului solid și cunatificată prin analize EDX conduce la ideea existenței mai multor tipuri de oxizi, precum oxizi de Al, Fe, Ca, Mg, Cr;

- compoziția reziduului variază în funcție de pH-ul de trigger la care s-au efectuat testările;

- se observă creșterea concentrației de sulf cu cât pH-ul de trigger utilizat a fost mai acid, și o creșterea concentrației de calciu, cu cât pH-ul de trigger utilizat a fost mai bazic, în reziduul solid rezultat;

- o parte din concentrația elementelor Al, Fe, S, O provine din materialul adsorbant utilizat la testare;

- s-au identificat 25 de substanțe organice prezente în apa uzată;
- compușii identificați au fost monitorizați în toate probele de apă tratată, constatându-se o reducere a concentrației acestora de la 35-40 ppm în proba uzată până la aproximativ 2-3 ppm, chiar înlăturarea în totalitate în cazul unor probe. Compușii organici prezenți în apa uzată, în cantități mai reduse, de aproximativ 10 ppm, au fost înlăturați până la concentrații de sub 1 ppm;
- pH-ul probelor de apă tratate este cuprins în intervalul de acceptanță al NTPA 002, valorile fiind cuprinse între 7 și 8,1;
- valorile CBO5 ale tuturor probelor de apă tratată sunt cuprinse în intervalul de acceptanță al NTPA 002;
- se observă o tendință de îmbunătățire a rezultatelor CBO5 obținute, cu cât pH-ul de trigger utilizat la preparare se îndepărtează de valoare de neutralitate. Rezultatele cele mai bune au fost obținute la probele P10 (pH trigger = 10), urmată de P2 (pH trigger = 2);
- șapte din probele de apă testată au o valoare a CCO-Cr cuprinsă în intervalul de acceptanță al NTPA 002;
- cele trei probe care au o valoare a CCO-Cr mai mare decât valoarea maximă admisă de legislație, prezintă totuși o scădere a valorii CCO-Cr de 63,7 până la 73,1% din valoarea CCO-Cr a apei netratate;
- se observă o tendință de îmbunătățire a rezultatelor CCo-Cr obținute, cu cât pH-ul de trigger utilizat la preparare se îndepărtează de valoare de neutralitate. Rezultatele cele mai bune au fost obținute la probele P10 (pH trigger = 10), urmată de P2 (pH trigger = 2);
- toate probele au o valoare a MTS mai mică decât valoarea maxim admisă de NTPA 002.
- probele prezintă o scădere a valorii MTS de 57,2% până la 88,6% din valoarea probei inițiale/netratate.
- toate probele au o concentrație de azot amoniacal mult mai mică decât valoarea maximă acceptată de legislație;
- probele prezintă o scădere a concentrației azotului amoniacal de peste 99,9% față de proba inițială, netratată;
- probele P1 și P2 prezintă o concentrație a clorurilor mai mică decât valoarea maximum admisă de NTPA 002;
- concentrațiile clorurilor pentru probele P3 până la P10 prezintă o creștere de 239 până la 308% față de proba inițială. Această situație se poate datora faptului că la tratarea probelor s-au utilizat soluție apoasă de FeCl_3 . FeCl_3 în soluție apoasă disociază în Fe^{3+} și ioni Cl^- . Un ușor exces utilizat la ultima etapă de tratare ar putea conduce la eliminarea necorespunzătoare/insuficientă din apă.
- concentrațiile de sulfati obținute pentru probele P2, P7, P8, P9 și P10 prezintă o scădere a cantității de sulfati de 5,2% - P2 până la 81,7% - P9 din valoarea probei inițiale/netratate, valorile obținute nefiind suficiente pentru a fi încadrate sub valoarea maximă admisă de NTPA 002;
- probele P3 până la P7 prezintă o concentrație a sulfatilor mai ridicată decât în proba inițială, netratată. Toate aceste probe au fost tratate la un pH de trigger mai acid decât pH-ul apei

inițiale. Prezența ionului SO_4^{2-} , se datorează utilizării H_2SO_4 pentru reglarea pH-ului apei în diferite etape de tratare.

5.3. CONTRIBUȚII ORIGINALE

În continuare se prezintă elementele de originalitate realizate în cadrul lucrării:

- 1) s-a preparat un nou material adsorbant constituit pe o matrice celulozică, funcționalizată cu oxizi metalici de Fe^{2+} și Fe^{3+} (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), și de Al^{3+} (Al_2O_3), ce are aplicabilitate în domeniul tratării apelor uzate;
- 2) s-a preparat un material adsorbant cu porozitatea ridicată și o suprafață specifică ridicată, deci o suprafață de reacție ridicată, caracteristică de competitivitate importantă pentru domeniul materialelor adsorbante;
- 3) a fost determinată norma de consum optimă a materialului adsorbant de 0,25 g/L apă uzată, (250 g/tona de apă uzată) ceea ce încadrează materialul în categoria celor foarte adsorbante, superior majorității materialelor similare existente pe piață;
- 4) a fost elaborată o metodă de testare optimizată pentru evaluarea parametrilor apelor tratate și stabilirea conformității cu legislația de mediu referitoare la evacuarea apelor uzate în stații de epurare sau în rețeaua de canalizare corespunzătoare localităților;
- 5) materialul adsorbant împreună cu o parte din contaminanții adsorbiți din apa uzată, rezultat ca deșeu solid, a fost investigat și caracterizat morfostructural și morfochimic demonstrându-se faptul că materialul prezintă o foarte bună adsorbție pentru compușii cu Cr, Mg, P, Cl și S, compuși organici de tip alchilhexanol, fenol, p-crezol și p-clorocrezol, indol, indolol, indolonă, benzeni și alchilbenzeni, alcani, dihidroxibifenil;
- 6) au fost determinate performanțele adsorbante ale noului material în tratarea apelor uzate, din punct de vedere al valorilor pH-ului, CBO5, CCO-Cr, MTS și azotului amoniacal obținute, rezultate fiind foarte bune, în conformitate cu reglementările NTPA 002;
- 7) au fost determinate performanțele adsorbante ale noului material în tratarea apelor uzate, din punct de vedere al valorilor concentrației clorurilor, unde încadrarea în valorile admise de NTPA 002 s-a realizat doar parțial și în cazul sulfaților unde, cu toate că scăderea concentrației față de proba inițială a fost de până la 81,7%, nu s-a putut atinge o concentrație în valorile admise de NTPA 002;
- 8) s-a pus în evidență pH-ul de trigger optim pentru noul material ca având valoarea cuprinsă în intervalul 2÷3, dar și faptul că performanțele adsorbantului au o tendință de îmbunătățire când pH-ul de trigger utilizat la preparare se îndepărtează de valoarea de neutralitate.
- 9) materialul adsorbant obținut și metoda de testare propusă pot fi implementate și utilizate în fluxurile tehnologice de tratare a apelor uzate;
- 10) rezultatele cercetărilor au fost diseminare în trei articole publicate în două jurnale cotate ISI (Revista Materiale Plastice și Buletinul Științific al UPB) și o conferință internațională (APMAS - International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress & Exhibition).

5.4. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ

Domeniul tratării apelor industriale uzate utilizând materiale compozite, adsorbante, nanostructurate sau inteligente prezintă o tendință de dezvoltare ascendentă. Acest fapt se datorează atât dezvoltării continue a industriilor cât și a creșterii exigențelor în cadrul legislației de mediu. Domeniul atrage atât cercetătorii care au posibilitatea de a integra noi tehnologii aplicabile domeniului, cât și investitorii care observă o dezvoltare continuă și profitabilă a acestui domeniu.

În contextul lucrării, atât materialul dezvoltat, metodele de testare, cât și domeniul de aplicabilitate prezintă perspective de îmbunătățire.

Materialul adsorbant nanostructurat funcționalizat cu oxizi metalici, poate fi îmbunătățit cu o serie de alte nanoparticule ce prezintă caracteristici adsorbante pentru o gamă mult mai largă de poluanți prezenți în apele industriale. De asemenea, ape uzate din alte fluxuri tehnologice pot fi testate, iar rezultatele pot fi cuantificate pentru poluanții specifici prezenți în aceste ape.

În contextul aplicabilității în alte domenii, considerând rezultatele obținute în cadrul studiilor efectuate în cadrul lucrării cât și a studiilor efectuate separat, materialul prezintă potențial de dezvoltare și utilizare în domeniul decontaminării chimice a substanțelor toxice de interes militar.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] *BCC Research*, 2017. Global Markets and Technologies for Water Recycling and Reuse., Annual report.
- [4] *Water Tech Online*, 2017. Wastewater treatment technology market expected to double. [online] Available at: <https://www.watertechonline.com/wastewater/article/15550504/wastewater-treatment-technology-market-expected-to-double> [Accessed 10 Aug. 2018].
- [5] *WWAP*, 2017. The United Nations world water development report, 2017: Wastewater: the untapped resource., ISBN:978-92-3-100201-4.
- [7] *BCC Research*, 2013. Water and Wastewater Treatment Technologies: Global Markets., Annual report.
- [9] *BCC Research*, 2014. Municipal and Industrial Sludge Treatment and Odor Control: The Global Market., Annual report.
- [10] *Financial Market*, 2018. [online] Available at: <https://www.financialmarket.ro/terms/cagr-compound-annual-growth-rate/> [Accessed 12 Nov. 2018].
- [11] *BCC Research*, 2012. Global Markets for Inorganic Nanoporous and Microporous Adsorbents., Annual report.
- [12] *BCC Research*, 2019. Global Markets for Inorganic Microporous and Nanoporous Adsorbents., Annual report.
- [13] *BCC Research*, 2012. North American Market For Inorganic Nanoporous And Microporous Adsorbents To Reach \$2.9 Billion In 2017., Annual report.
- [14] *BCC Research*, 2013. The Global Membrane Filtration Market To Reach \$2.6 Billion By 2018., Annual report.
- [16] *BCC Research*, 2019. The Global Market for Membrane Microfiltration., Annual report.
- [17] *BCC Research*, 2019. Major reverse osmosis system components for water treatment: The global market., Annual report.
- [18] Mining Chemicals Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Grinding Aids, Frothers, Flocculants, Collectors), By Application (Mineral Processing, Explosives & Drilling), And Segment Forecasts, 2018 – 2024, Forecast annual report
- [19] *Prescient and strategic intelligence*, 2018. Water Treatment Chemicals Market Overview, Forecast 2013 – 2023.
- [20] *Zion Market Research*, 2016. India Water and Waste Water Treatment and Management Market Set of Rapid Growth, to Reach around USD 1,966.6 Milion by 2021.

- [23] *Global Info Research*, 2018. Global Clean Technology Market 2018 by Manufacturers, Regions, Type and Application, Forecast to 2023.
- [24] *The Climate Group*, 2018. We work to accelerate climate action. [online] Available at: <https://www.theclimategroup.org> [Accessed 2 Dec. 2018].
- [25] *World bank group*, 2014. Building Competitive Green Industries: The Climate and Clean Technology Opportunity for Developing Countries.
- [100] *International Trade Centre*, Leather [online] Available at: <http://www.intracen.org/itc/sectors/leather/> [Accessed 20 Sep. 2017];
- [101] *Hüffer S, Taeger T*. Sustainable leather manufacturing: a topic with growing importance. *J Am Leather Chem Assoc* 2004;99(10):424–8;
- [102] *Pielorex, Tăbăcărie* [online] Available at: <https://www.pielorex.ro/tabacarie> [Accessed 20 Sep. 2017];
- [103] *Pinto, C.A., et al.*, 2005. Hazardous wastes disposal: stabilization/solidification of tannery residue in the presence of chromium. *Advanced Powder Technology IV* 498e499, 697e703;
- [104] *Bienkiewicz KJ*. Physical chemistry of leather making. United States: Krieger Publishing Co; 1983;
- [105] *Suresh V, Kanthimathi M, Thanikaivelan P, Rao JR, Nair BU*. An improved product- process for cleaner chrome tanning in leather processing. *J Clean Prod* 2001;9(6):483–91;
- [106] *Shakir L, Ejaz S, Ashraf M, Qureshi NA, Anjum AA, Iltaf I, Javeed A*. Ecotoxicological risks associated with tannery effluent wastewater. *Environ Toxicol Pharmacol* 2012;34(2):180–91;
- [107] *N.M. Sivaram, Debabrata Barik*, Toxic Waste From Leather Industries, Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation, 2019, Pages 55-67;
- [109] *Ma, G., Garbers-Craig, A. M.*, Cr(VI) containing electric furnace dusts and filter cake from a stainless steel waste treatment plant: Part 1 – Characteristics and microstructure. *Ironmaking & Steelmaking*, 33(3), 229–237, 2006;
- [111] *E. Matei, C. Covaliu, A. Predescu, A. Berbecaru, C. Tarcea, C. Predescu*, Remediation of Wastewater with Ultraviolet Irradiation Using a Novel Titanium (IV) Oxide Photocatalyst. *Analytical Letters*. 52. 1-8. 2019;
- [112] *C. Covaliu, E Matei, G. Georgescu, T. Malaeru, S. Biris*, Evaluation of powdered activated carbon performance for wastewater treatment containing organic (C₆H₆ and C₆H₅-CH₃) and inorganic (Pb⁺² and Zn⁺²) pollutants. *Environmental Engineering and Management Journal*. 15. 1003-1008, 2016;
- [117] *P. Zamora Iordache, V. Șomoghi, I. Savu, N. Petrea, G. Mitru, R. Petre, B. Dionezie, V. Ordeanu, L. Kim, L. Mutihac*, The coating of n[SiO_{1.5}-(CH₂)₃(NH₂)] ultrathin layers on the surface of Fe₃O₄ nanoparticles and the analysis of their coating dynamics, *Optoelectronics And Advanced Materials*, vol. 2, no. 8, p. 491 – 497, 2008;
- [118] *P. Zamora Iordache, N. Petrea, R. Lungu, R. Petre, C. Său, I. Safta*, Nanocomposite Materials with Oriented Functionalized Structure. In: M. Rahman, 2011 Nanomaterials. pp. 69-98;
- [119] *N. Petrea, P. Zamora Iordache, R. Lungu, I. Safta, R. Petre, A. Pretorian*, New Methods and New Types of Functionalised Nanocomposites Intended for the Ecological Depollution of Waters In: M. Rahman, 2011 Nanomaterials. pp. 117-144.