



Universitatea Nationala de Stiinta si Tehnologie Politehnica București
Facultatea de Ingineria Sistemelor Biotehnice
Școala Doctorală Ingineria Sistemelor Biotehnice
Domeniul Ingineria Mediului

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

Coordonator științific

Prof. habil. dr. ing. Cristina-Ileana Covaliu-Mierlă

Doctorand:

Alexandru Vișan

Doctorand:

Alexandru Vișan

Coordonator științific

Prof. habil. dr. ing. Cristina-Ileana Covaliu-Mierlă

Cuprins

CUVÂNT ÎNAINTE	4
CAPITOLUL 1. IMPORTANȚA TEMEI. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT	5
1.1. Importanța temei	5
1.2. Obiectivele tezei de doctorat	7
CAPITOLUL 2. STUDIUL DE LITERATURĂ PRIVIND APLICAREA NANOTEHNOLOGIEI ÎN DOMENIUL EPURĂRII APELOR	8
2.1. Ape uzate și surfactanți	8
2.2. Tehnici de epurarea a apelor	10
2.2.1. Adsorbție	12
2.2.2. Biodegradarea	13
2.2.3. Sedimentarea	13
2.2.4. Aerarea	14
2.2.5. Oxidarea catalitică	15
2.3. Utilizarea TiO₂ în aplicarea tehnicilor avansate de epurarea a apelor	16
2.3.1. Mecanism fotocataliza - TiO₂	16
CAPITOLUL 3. METODOLOGIA CERCETĂRII EXPERIMENTALE	18
CAPITOLUL 4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE	19
4.1. Reactor fotocatalitic nonsubmersibil cu pat fix	19
4.1.1. Caracteristici și configurația sistem	19
4.1.2. Rezultate	20
4.1.3. Concluzii	26
4.2. Reactor fotocatalitic submersibil cu pat fix	26
4.2.1. Caracteristici și configurația sistem	26
4.2.2. Rezultate	27
4.2.3. Concluzii	34
4.3. Reactor fotocatalitic submersibil cu detecție	35
4.3.1. Caracteristici și configurația sistem	35
4.3.2. Rezultate	38
4.3.4. Concluzii	48
CAPITOLUL 5. CONTRIBUȚII ORIGINALE. CONCLUZII FINALE. PERSPECTIVE	48
5.1. Contribuții Originale	48

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

5.2. Concluzii Finale	49
5.3. Perspective.....	50
LISTA DE PUBLICATII.....	51
PREZENTĂRI LA CONFERINȚE INTERNAȚIONALE	51
Bibliografie	52

CUVÂNT ÎNAINTE

Teza de doctorat are ca principal obiectiv descrierea, configurarea, construcția și evaluarea unor reactoare fotocatalitice bazate pe utilizarea nanoparticulelor de TiO_2 . Totodată, în subsidiar, își propune să evalueze performanța nanoparticulelor de TiO_2 în oxidarea unor compuși organici specifici.

Teza de doctorat este structurată în 5 capitole, dezvoltate în 225 de pagini, conține 53 de figuri și grafice, 34 tabele, precum și o bibliografie alcătuită din 362 referințe.

CAPITOLUL 1 - IMPORTANȚA TEMEI. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT stabilește principalele obiective urmărite și fundamentează premisele științifice care au stat la baza cercetărilor din cadrul tezei. În acest capitol sunt definite principalele premise de cercetare prin aducerea unor argumente științifice solide care să întărească nevoia cercetării și aprofundării subiectului abordat. În acest capitol se găsesc definiția generală a apei uzate cât și o listă cu motivele pentru care fotocataliza este un proces de epurare important în domeniu.

CAPITOLUL 2 intitulat STUDIUL DE LITERATURĂ PRIVIND APLICAREA NANOTEHNOLOGIEI ÎN DOMENIUL TRATĂRII APELOR UZATE este o sinteză a literaturii de specialitate în domeniul epurării apelor domestice și industriale și a tehnicilor de depoluare actuale. Capitolul sta la baza cercetărilor ulterioare și este împărțit în 6 subcapitole prin care sunt abordate problemele, tehnicile, materialele și dispozitivele actuale din domeniu. În capitolul **2.1 Epurarea apelor** sunt prezentate tehnicile convenționale și avansate de epurare ale apelor, urmărind clasificarea general acceptată a acestor tehnici: epurarea primară, epurarea secundară, epurarea terțiară și tehnici avansate de epurare. În capitolul **2.2. - Ape uzate și surfactanți** sunt sintetizate cele mai actuale studii asupra surfactanților utilizați în industrie și menajer, arătând amploarea utilizării acestor tipuri de compuși și impactul lor asupra mediului înconjurător. În primele două subcapitole găsim informații legate de prezenta acestora în industrie și în spațiul rezidențial. În următoarele 3 subcapitole se urmărește caracterizarea și efectele surfactanților asupra mediului, urmărind trei tipuri mari de surfactanți: cationici, anionici și neionici și amfoteri. În **capitolul 2.3. - Tehnici de epurarea a apelor** găsim tehnici convenționale și neconvenționale de epurare a compușilor prezentați în capitolul 2.2. acesta este structurat în funcție de principalele tipuri de tehnici de epurare ale apei: adsorbția, biodegradarea, sedimentarea aerarea și oxidarea catalitică. Pe lângă definirea și caracterizarea proceselor de epurare, capitolul pune accentul pe eficiența acestora în privința epurării surfactanților. Oxidarea catalitică este tratată amplu fiind și metoda de epurare care sta la baza experimentelor de laborator din cadrul tezei. În **capitolul 2.4. - Utilizarea TiO_2 în aplicarea tehnicilor avansate de epurarea a apelor** activitatea de cercetare a literaturii de specialitate este centrată pe caracteristicile, proprietățile și mecanismul de fotocataliza al TiO_2 acest capitol vine ca o completare a capitolului anterior și intra în detaliu în

cea ce privește utilizarea fotocatalizatorului din titlu. Capitolul 2.4 - Reactoare fotocatalitice care utilizează catalizatorul TiO₂ în soluții apoase este rezultatul cercetărilor literaturii de specialitate asupra foto reactoarelor utilizate în epurarea apelor. Acest subcapitol definește și rezumă principalele reactoare fotocatalitice propuse în literatura de specialitate. Având în vedere scopul tezei și domeniul de cercetare, capitolul se rezumă la următoarele tipuri de reactoare: reactor cu membrană fotocatalitică, reactor cu pat fix, reactor cu plăci ondulate, reactor cu disc rotativ, fotoreactor Carberry, reactor cu fibră optică

În CAPITOLUL 3. METODOLOGIA CERCETĂRII EXPERIMENTALE este stabilită metodologia cercetării experimentale. În plus, în același capitol sunt descrise metodele de măsurare și calibrare a aparaturii de laborator, un lucru crucial pentru înțelegerea și reproductibilitatea rezultatelor prezentate în capitolul 4.

CAPITOLUL 4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE este destinat exclusiv cercetărilor experimentale desfășurate în vederea redactării tezei de doctorat. Capitolul este structurat simplu, în trei subcapitole, fiecare fiind centrat asupra caracterizării și evaluării celor trei tipuri de foto reactoare propuse. Fiecare dintre cele trei reactoare este prezentat și caracterizat riguros din punct de vedere tehnic, totodată sunt prezentate și interpretate rezultatele obținute prin utilizarea acestora, după fiecare subcapitol fiind prezentate concluzii asupra randamentului, aspectelor tehnice pozitive și negative ale acestora.

În CAPITOLUL 5. CONTRIBUȚII ORIGINALE. CONCLUZII FINALE. PERSPECTIVE sunt prezentate concluziile, contribuțiile originale ale tezei de doctorat și perspectivele de cercetare. Teza se încheie cu lista publicațiilor și conferințelor la care am participat în timpul doctoratului, anexele și bibliografia.

Datele experimentale obținute în cadrul tezei de doctorat au făcut posibilă publicarea a 3 articole în jurnale naționale și internaționale, acestea apar în baza de date ISI Web of Knowledge.

CAPITOLUL 1. IMPORTANȚA TEMEI. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

1.1. Importanța temei

Subiectul tezei este concentrat asupra efectelor catalizatorilor. Această alegere are la bază, în principal, avantajul unei suprafețe specifice considerabil mai mare. Importanța tezei și a

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

cercetărilor cuprinse în aceasta sunt strâns legate de obiectivele enumerate și urmăresc dezvoltarea și îmbunătățirea proceselor și metodelor actuale de epurarea a apelor avansate, specific, prin procesul de fotocataliza utilizând nanomateriale. Fotocataliza prezintă mai multe avantaje după cum urmează:

Eliminare eficientă a contaminanților: Reactoarele fotocatalitice au mare succes în descompunerea diversilor poluanți organici, cum ar fi medicamentele, pesticidele, coloranții și substanțele chimice industriale, care sunt de obicei rezistente la procedurile tradiționale de tratament.

Mineralizarea poluanților: Fotocataliza diferă de alte tehnici de tratare prin transformarea completă a contaminanților în produse finale inofensive, cum ar fi dioxidul de carbon și apa, decât pur și simplu transformarea lor în alți compuși.

Valorificarea energiei solare: procesele fotocatalitice au capacitatea de a utiliza energia solară, care este o sursă regenerabilă și abundentă de energie. Acest lucru face aceste procese mai durabile și reduce dependența de sursele de energie neregenerabile.

Scăderea utilizării substanțelor chimice: Aceste reactoare limitează necesarul de aditivi chimici, reducând astfel deșeurile chimice și consecințele corespunzătoare asupra mediului.

Cheltuieli operaționale reduse: Valorificarea energiei solare ca sursă de energie poate reduce considerabil cheltuielile operaționale asociate cu tratarea apelor uzate în comparație cu abordările convenționale consumatoare de energie.

Beneficii economice pe termen lung: eliminarea eficientă a poluanților și utilizarea redusă a substanțelor chimice au ca rezultat reducerea costurilor de întreținere și operaționale pe termen lung.

Tratarea poluanților greu de îndepărtat: reactoarele fotocatalitice sunt eficiente în eliminarea noilor poluanți, inclusiv produsele farmaceutice, articolele de îngrijire personală și substanțele care perturbă sistemul endocrin, care sunt greu de eliminat prin metode convenționale.

Progres în inovare și tehnologie: cercetarea în reactoare fotocatalitice contribuie la dezvoltarea de noi materiale pentru fotocatalizatori, care au activitate, stabilitate și selectivitate îmbunătățite. Acest lucru duce la proceduri de tratament mai eficiente.

Proiectare avansată a reactorului: Analiza acestor reactoare are ca rezultat progrese în proiectarea reactorului, maximizarea dispersiei luminii, creșterea expunerii fotocatalizatorilor și îmbunătățirea eficienței generale a procesului de tratare.

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

Emisii reduse de gaze cu efect de seră: reactoarele fotocatalitice pot ajuta la reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră în operațiunile de tratare a apelor uzate prin valorificarea energiei solare și minimizând dependența de combustibilii fosili.

Adaptarea la climă: Aceste reactoare au capacitatea de a se ajusta și de a funcționa eficient în diferite circumstanțe climatice, făcându-le o soluție flexibilă și adaptabilă pentru diverse regiuni geografice.

În concluzie studiarea reactoarelor fotocatalitice pentru tratarea apelor uzate este crucială pentru extinderea tehnologiilor de epurare a apei, promovarea durabilității mediului, combaterea contaminanților emergenti și crearea de soluții de tratare a apei rentabile și eficiente. Aceste studii au potențialul de a stabili un viitor mai prietenos cu mediul și durabil.

1.2. Obiectivele tezei de doctorat

Obiectivul tezei este dezvoltarea unei metode de epurarea a apelor care are la baza procesul de fotocataliza prin utilizarea nanotehnologiei. Din cauza numărului ridicat de categorii de poluanți industriali și al caracteristicilor fizico-chimice diverse, procesul de fotocataliza poate fi aplicat cu succes, restrâng, în cazul poluanților organici. Mai mult, având în vedere complexitatea compușilor organici, am fost nevoit să restrâng aria poluanților doar în cazul surfactanților de tip detergent.

Prin urmare, prin această teză, mi-am propus să ating următoarele obiective de cercetare:

1. Primul obiectiv al tezei este configurarea unor reactoare fotocatalitice plecând de la cele mai recente cercetari in acest domeniu. In acest scop au fost produse trei tipuri de reactoare, fiecare prezentand caracteristici diferite.
2. Un al doilea obiectiv al tezei este optimizarea acestor trei reactoare prin modificari ale diferitelor caracteristici ale acestora cum ar fi: cantitatile de fotocatalizatori utilizati, modul de expunere la lumina UV sau modul de recirculare al solutiei.
3. Un al treilea obiectiv al tezei este testarea si urmarirea eficientei si randamentului celor trei reactoare prin desfasurarea unor experimente practice cu ajutorul celor trei reactoare fotocatalitice.
4. Un ultim obiectiv al tezei este propunerea unei solutii tehnice inovatoare de detectie in timp real al randamentului de mineralizare al reactorului.

CAPITOLUL 2. STUDIUL DE LITERATURĂ PRIVIND APLICAREA NANOTEHNOLOGIEI ÎN DOMENIUL EPURĂRII APELOR

2.1. Ape uzate și surfactanți

Poluarea apei este o problemă globală semnificativă cu care se confruntă acum societatea. Poluarea apei nu afectează numai mediul și sănătatea umană, dar are și implicații asupra costurilor economice și sociale. Există o multitudine de strategii utilizate comercial și necomercial pentru a combate problema care se intensifică progresiv ca urmare a progreselor tehnologice [2].

Pătrunderea poluanților în apele subterane are potențialul de a polua și de a degrada calitatea acesteia. Poluarea apei cauzată de substanțele toxice din procesele industriale și rezidențiale poate avea efecte negative imediate asupra sănătății umane. Acest lucru poate apărea atunci când poluarea este rezultatul bacteriilor și compușilor chimici din deșeurile umane, făcând apa nepotrivită pentru băut sau înot. Alternativ, aceste efecte negative se pot manifesta după o perioadă prelungită de timp datorită acumulării acestor substanțe în mediu și a poluării ulterioare a lanțului alimentar [2-4].



Figura 1 Ape menajere poluate cu surfactanti

Tipuri de detergenți

Detergenții sunt compuși care au la baza săpunuri sau alți agenți tensioactivi, care sunt special concepuți pentru a fi utilizați în procedurile de spălare și dezinfectare pe bază de apă. Detergenții sunt utilizați în diferite stări fizice, inclusiv lichid, pudră, pastă, batoane etc. Ei găsesc aplicații extinse în articole de spălat rufe de uz casnic, produse de curățare casnice și industriale, articole cosmetice și setări industriale [9].

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

Agenții tensioactivi sunt o categorie importantă de constituenți ai detergenților și se găsesc în toate tipurile de detergenți. Agenții activi de suprafață, în general, se referă la compuși caracterizați prin prezența atât a unui capăt polar, cât și a unui capăt nepolar în structura lor moleculară. Surfactanții sunt molecule care posedă o natură dublă, prezentând atât proprietăți hidrofobe, cât și proprietăți hidrofile. Componentă hidrofobă, de obicei un lanț alchil lung, care este conectat la grupări funcționale hidrofile sau care sporesc solubilitatea.

Agenții tensioactivi pot fi clasificați în patru categorii distincte pe baza naturii încărcăturii prezente în segmentul care poartă lanțul moleculei ulterior disocierii într-o soluție apoasă. Astfel distingem următoarele categorii:

1. **Surfactanți anionici:** Majoritatea detergenților sunt compuși din concentrații mari de agenți tensioactivi anionici în comparație cu agenții tensioactivi neionici. Literatura de specialitate acoperă pe larg descrierea agenților tensioactivi anionici și a tehnicilor de fabricație asociate acestora [10]. Principalii Surfactanți din această categorie sunt: săpunul, Alchilbensulfonații (LAS și TPS), Alcanesulfonații secundari (SAS), alfa--Olefinsulfonați (AOS), alfa-Sulfo Esteri de acizi grași (MES), Sulfații de alchil (AȘ), Sulfați de alchil eter (AES), Alchilfenol etoxilați (APE), N-metil Glucamide (NMG);
2. **Surfactanți neionici:** Alcool etoxilat (AE), Alkanolamide de acizi grași (FAA), Oxizi de alchilamină și Alchil Poliglicozide (AGP);
3. **Surfactanți cationici:** Aceștia au prezintă o putere de adsorbție excelentă în ceea ce privește capacitatea sa de a interacționa cu o gamă variată de suprafețe. Fibrele naturale, cum ar fi bumbacul, lâna și inul, au un grad ridicat de absorbție la suprafață pentru aceste substanțe [11]. Specificul și tipul acestora vă fi tratat pe larg în următoarele rânduri;
4. **Surfactanți amfoteri:** Compușii aparținând categoriei alchilbetainei sau alchilsulfobetainei prezintă prezența atât a grupurilor anionice, cât și a grupărilor cationice în cadrul aceleiași structuri moleculare, chiar și atunci când sunt dizolvați într-un mediu apos. Deși acești agenți tensioactivi posedă calități de detergent notabile, ei sunt cu greu utilizați în detergenții de rufe din cauza considerentelor în primul rând economice. Aceste substanțe sunt utilizate în principal în formularea produselor de spălat vase manual [12].

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate



Figura 1b Utilizarea Surfactanților în industrie [1]

Surfactanții au o gamă diversă de aplicații în numeroase sectoare industriale, în care îndeplinesc funcții cruciale care facilitează o mare varietate de procese de fabricație și producție, sporind în cele din urmă eficiența acestora. Datorită caracteristicilor lor distinctive, ele pot fi utilizate ca lubrifianți, răcitori sau transportori pentru alte substanțe implicate în diverse procese, în plus față de funcțiile lor tipice de emulsificare, dispersare, umezire și amestecare Figura 1b.

2.2. Tehnici de epurarea a apelor

Ahmed [62] afirmă că există o urmărire continuă a etapelor de dezvoltare în domeniul epurării apelor uzate, menite să elaboreze tehnici noi pentru a satisface nevoia de apă curată. Cu toate acestea, epurarea apei evacuate care conțin poluanți s-a dovedit a fi o sarcină grea folosind abordările existente [63]. Numeroase metodologii au fost documentate în literatura de specialitate referitoare la epurarea apelor. Procesele cuprind adesea mecanisme chimice, fizice și biologice care sunt considerate suficient de eficiente pentru epurarea apei în mai multe dimensiuni. Alegerea metodei de îndepărtare a poluanților este influențată de o serie de criterii, inclusiv concentrația acestora, compoziția apei uzate, costul procesului și prezența altor poluanți în apele uzate [64].

Fiecare abordare de tratament posedă caracteristici specifice care pot oferi avantaje în anumite aspecte dar pot avea și limitări în alte domenii. Abordările de epurarea care includ cheltuieli substanțiale de instalare și operaționale, durate prelungite de procesare, producție limitată și generarea de subproduse periculoase ulterioare tratamentului sunt de obicei considerate mai puțin viabile pentru aplicațiile industriale [65]. Prin urmare, este imperativ să se identifice o tehnică alternativă de epurarea capabilă să degradeze sau să elimine complet poluanții [66].

Metode chimice

Procesele multiple de oxidare chimică au fost documentate în diferite aplicații catalitice [67, 68]. Metoda avansată de oxidare este bine recunoscută ca o abordare semnificativă în domeniul epurării apelor uzate. AOPs, care înseamnă *Advanced Oxidation Processes*, se referă la o colecție de tehnici folosite în epurarea apelor. Aceste tehnici au principii comune în capacitatea lor de a genera specii oxidante, inclusiv radicali hidroxil (\bullet OH). Procesele de oxidare pot cuprinde diferite mecanisme, inclusiv oxidarea electrochimică, oxidarea foto-electrochimică, oxidarea Fenton asistată de UV și ozonarea. Catalizatorii și pH-ul sunt factori cruciali în procesul de oxidare, așa cum au subliniat Ahmad [69].

Metode fizice

Fundamentul metodelor de eliminare fizică a poluării se află în implementarea strategiilor de transfer de masă [70]. Utilizarea crescută a acestei abordări poate fi atribuită caracteristicilor sale inerente, cum ar fi simplitatea, adaptabilitatea, eficacitatea notabilă și capacitatea de a recicla poluanții [71, 65]. Un alt beneficiu al acestei strategii este cererea redusă de produse chimice., Tratamentul fizic pare să prezinte un grad mai mare de fiabilitate în comparație cu alte modalități de tratament datorită independenței sale față de creaturile vii [70]. În ultimii ani, cercetătorii au folosit din ce în ce mai mult adsorbția ca abordare fizică datorită eficacității sale notabile și rentabilității [71].

Metode Biologice

Biosorbția este o metodă de adsorbție care are capacitatea de a îndepărta poluanții de tipul ionilor de metal și coloranților organici care se găsesc în soluțiile apoase. După cum sugerează numele lor, bio-sorbanții sunt derivați din surse biologice sau obținuți prin procese biologice. Bio-sorbenții au o capacitate inerentă de a atrage sau de a lega poluanții ca urmare a prezenței unor grupuri funcționale specifice pe suprafața lor [72]. Procesul implică o fază lichidă care cuprinde specii care sunt fie suspendate, fie dizolvate, care trebuie adsorbite pe suprafețele unei faze solide cunoscute sub numele de bio-sorbant [73]. Procedura menționată mai sus elimină efectiv diverse substanțe organice și anorganice prin legarea pasivă a acestora de bio-sorbanți, pe baza polarității grupurilor lor funcționale [74].

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

Pentru eliminarea coloranților toxici și metalele grele, au fost raportate studii extinse asupra biocarbunelui ca bio-sorbant [75]. Acestia sunt considerați adecvați pentru aplicațiile de epurarea a apelor, cum ar fi eliminarea diferiților poluanți anorganici, amoniu-N și organici din apele reziduale. A fost folosit biocarbunele pentru sorbția ionilor de fosfat, totodată a fost folosită și pentru izolarea fosforului și azotului dizolvat din apele uzate municipale [76, 77].

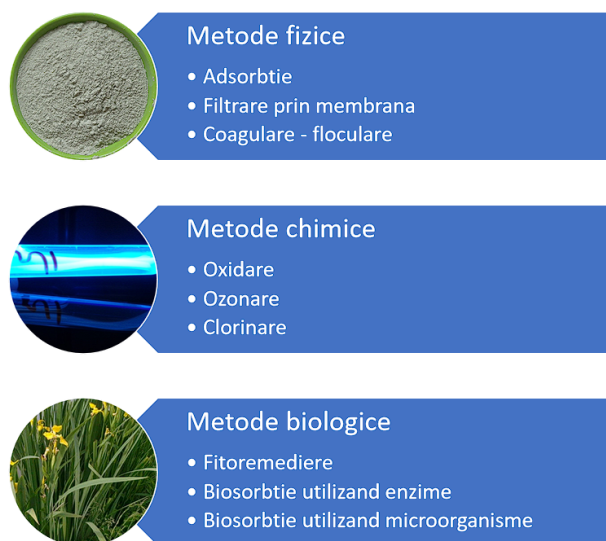


Figura 2b: Tehnici convenționale utilizate pentru epurarea apelor

2.2.1. Adsorbție

Adsorbția este un fenomen de suprafață care prezintă un mecanism comun pentru îndepărtarea atât a poluanților organici, cât și a celor anorganici. În prezența unui material solid, care posedă o structură de suprafață caracterizată prin porozitate ridicată, prin forțele intermoleculare de atracție dintre lichid și solid duc la concentrarea sau depunerea anumitor molecule de solut din soluție pe suprafața solidă. Substanța care este menținută pe suprafața unui solid prin metoda de adsorbție este denumită adsorbat, în timp ce materialul solid pe care este menținută este cunoscut sub numele de adsorbant. Fenomenul în care adsorbatul se acumulează pe suprafața unui adsorbant este denumit adsorbție. Formarea unei faze adsorbite cu o compoziție distinctă față de faza fluidă servește drept principiu fundamental al tehnologiei de adsorbție în scopuri de separare.

În volumul soluției, atomii constituenți tind să creeze legături chimice, fie că sunt ionici, covalenți sau metalici, cu alți atomi prezenți în interiorul substanței. Cu toate acestea, atomii situați la suprafața adsorbantului nu sunt înconjurați complet de alți atomi adsorbanti, permițându-le astfel

să exercite o forță atractivă asupra adsorbaților. Caracteristicile specifice ale legăturii depind de specia particulară implicată. Procesul de adsorbție este de obicei clasificat fie ca sorbție fizică, care este asociată cu forțe Van Der Waals slabe, fie ca chimisorbție, care este asociată cu legăturile covalente. În plus, este posibil ca acest fenomen să apară ca urmare a atracției electrostatice.

2.2.2. Biodegradarea

Majoritatea studiilor privind biodegradarea compușilor cuaternari de amoniu (CCA) au fost efectuate folosind nămol activ sau culturi îmbogățite, dar există dovezi că microorganismele marine pot degrada ATMAC și BAC în 5-10 zile. Cercetările anterioare bazate pe îmbogățirea și izolarea bacteriilor rezistente la CCA au identificat specii capabile să degradeze și chiar să mineralizeze CCA la dioxid de carbon. Acestea includ tulpini de *Pseudomonas*, *Xanthomonas*, *Aeromonas*, *Stenotrophomonas* și *Achromobacter* [134 - 139]. Diverse culturi bacteriene au elucidat, de asemenea, căile de biotransformare pentru un număr de CCA. În plus față de monooxigenază de bromură de tetradecil trimetilamoniu, au fost identificate o oxigenare de tip 1, trei loci care codifică oxigenaze care metabolizează CCA-urile naturale. Cu toate acestea, sunt necesare cercetări suplimentare pentru a determina dacă o astfel de degradare are loc în sistemele acvatice din cauza prezenței comunităților microbiene complexe.

2.2.3. Sedimentarea

O cantitate considerabilă de QAC se pierde prin sedimentare în apele de suprafață ca urmare a afinității lor puternice atât pentru particulele organice, cât și pentru cele anorganice. Cu concentrații totale de CCA între 1 g/kg și 74 g/g, QAC au fost găsite în probele de sedimente de suprafață din râuri din Austria, estuare afectate de efluenții de canalizare din New York și lacurile afectate de ape uzate din Minnesota. [29, 31, 159, 160, 160]. Concentrațiile de BAC și DADMAC sunt de obicei mult mai mari decât concentrațiile ATMAC, cu C12-BAC (3,6 g/g), C14-BAC (7,2 g/g) În probele de sedimente de suprafață prelevate din estuare din New York poluate cu efluenți, concentrația totală medie de QAC s-a dovedit a fi de aproximativ 25 de ori mai mare decât concentrația medie de hidrocarburi aromatice policiclice din același loc. (30) cuantificate în straturile de sedimente din lacurile Minnesota și estuarele urbane din apropiere de Tokyo, Hong Kong și New York City care au fost datate. Începând cu anii 1950, au fost găsite QAC, iar concentrațiile de vârf se potrivesc cu depunerile din anii 1960 până în anii 1980. Este un model împărtășit de toate aceste sedimente, care reprezintă o arhivă temporală a intrării poluanților în mediile acvatice. Concentrațiile de sedimente scad ulterior, cel mai probabil ca urmare a implementărilor îmbunătățite de epurarea a apei menajere și industriale, pentru majoritatea QAC-urilor și locațiilor, cu excepția anumitor DADMAC cu lanț scurt și ATMAC cu lanț lung. Utilizarea crescută actuală și viitoare ca urmare a pandemiei de COVID-19 poate duce la o creștere a

nivelurilor de sedimente. Deși CCA-urile au fost detectate la concentrații mari în sedimentele de pe tot globul, există puține date concludente cu privire la biodisponibilitatea lor odată asimilate. Doar Li și colab. au arătat că cantitățile totale de BAC și ATMAC au scăzut cu 39–55% între două probe de sedimente luate la 12 ani din același loc și datate. Acest lucru arată că ATMAC-urile și BAC-urile se degradează în situ, în special cele cu lanțuri scurte.

2.2.4. Aerarea

Aerarea joacă un rol crucial în aproape toate procedurile de epurarea a apelor, în special în tratarea biologică aerobă. Procesul de aerare este responsabil pentru majoritatea costurilor energetice din instalații, constituind o parte semnificativă variind de la 45% la 75% din cheltuielile zilnice de energie [161]. Sistemele de aerare facilitează trecerea oxigenului într-un mediu lichid prin două mecanisme primare: difuzia gazului pe o interfață gaz-lichid sau dizolvarea gazului în soluția lichidă printr-o membrană semi-permeabilă. Tehnologiile de mediu depind în mod obișnuit de transferul de gaz, care implică crearea unei interfețe gaz-lichid utilizând metode precum forfecarea suprafeței lichide cu ajutorul mixerelor sau turbinelor sau prin introducerea de aer prin barbotare sau materiale poroase. Aeratoarele de suprafață sunt dispozitive care generează un flux cu viteză mare, având ca rezultat forfecarea suprafeței apei uzate. Această acțiune de forfecare duce la formarea unei cețe fine de picături, care coboară rapid pe suprafața apei uzate, acoperind o zonă cu o rază de câțiva metri. Difuzoarele se referă la duze sau suprafețe poroase de diverse geometrii care sunt poziționate în partea de jos a unui rezervor, permițând eliberarea bulelor care urcă spre suprafața rezervorului. De obicei, bulele sunt clasificate ca grosiere atunci când diametrul lor depășește 50 mm, în timp ce cele cu dimensiuni sub 5 mm sunt clasificate ca fine. Diferențe semnificative în gradientii lor de viteză gaz-lichid și pot fi clasificate ca interfețe cu regim de debit scăzut.

Utilizarea difuzoarelor cu pori fini a câștigat popularitate pe scară largă ca tehnologie de aerare predominantă în epurarea apelor în țările membre OCDE (Organizația pentru Cooperare și Dezvoltare Economică). Eficiența standard de aerare (SAE), măsurată în $\text{kgO}_2 \cdot \text{kWh}^{-1}$, indică faptul că acestea prezintă eficiențe superioare în ceea ce privește consumul de energie pe unitate. Cuantificarea influenței poluării asupra performanței de aerare se realizează de obicei prin utilizarea unui factor, notat că raportul coeficienților de transfer de masă între apă de proces și apa curată. Interfețele gaz-lichid în regimul de curgere inferior, cum ar fi cele generate de difuzoarele cu pori fini, prezintă de obicei un factor mai mic în comparație cu interfețele în regimul de debit mai mare, cum ar fi cele generate de difuzoarele cu bule grosiere sau de aeratoare de suprafață, în condiții echivalente [162]. Discrepanțe în multe aspecte ale sistemelor de aerare au fost observate inițial în anii 1930, dar semnificația lor a fost în mare parte neglijată până când criza energetică din anii 1970 a determinat o recunoaștere sporită a soluțiilor eficiente din punct de vedere energetic. În perioada premergătoare anilor 1980, numeroase instalații au fost dezvoltate utilizând un factor de 0,8, care a fost considerat pe scară largă ca un coeficient aplicabil universal pentru

toate categoriile de sisteme de aerare. Studiile anterioare au demonstrat că diferite tehnici de aerare prezintă factori distincți. În cazul difuzoarelor cu pori fini, factorul a inițial înregistrează o scădere pe parcursul funcționării ca urmare a murdării sau a depunerilor, așa cum indică Rosso și Stenstrom [161]. În plus, trebuie remarcat faptul că în cazul sistemelor cu bule fine, factorul menționat este influențat de multe variabile de proces, precum timpul mediu de retenție a celulelor sau debitul de aer [161].

2.2.5. Oxidarea catalitică

Mecanismul

Fotocatalizatorii absorb radiația electromagnetică abundentă și o transformă în energie pentru a conduce reacții chimice. Printre numeroasele varietăți de reacții facilitate de fotocatalizatori, purificarea apelor uzate este o aplicație importantă. Fotocataliza este o metodă rentabilă, favorabilă mediului și persistentă pentru purificarea apei, o resursă importantă a cărei cerere crește în timp ce oferta să scade. Metalele dispersate atomic și oxizii metalici sunt în prezent cele mai promițătoare materiale fotocatalitice. În materialele convenționale, funcționalitatea de utilizare a materialului fotocatalitic activ este destul de scăzută deoarece doar o mică parte din moleculele de suprafață pot funcționa ca materiale active. Această eficacitate se îmbunătățește pe măsură ce dimensiunea particulelor scade.

Catalizatorii subnanometrici, cum ar fi catalizatorii cu un singur atom, catalizatorii dispersați atomic și catalizatorii eterogenei, au avantaje distincte în comparație cu omologii lor în vrac și nanometrici. Mai multe metode sunt acum disponibile pentru prepararea catalizatorilor stabili cu un singur atom, deoarece majoritatea obstacolelor asociate cu prepararea lor au fost eliminate.

Au fost dezvoltate numeroase materiale fotocatalitice dispersate atomic și s-au obținut numeroase perspective noi, dezvăluind astfel potențialul vast de utilizare a radiației solare pentru purificarea apelor uzate. În acest capitol, sunt examinate avantajele fotocatalizatorilor subnanometrici în ceea ce privește activitatea crescută, selectivitatea sporită, utilizarea economică a materialului și o mai bună înțelegere a relației structură-activitate.

Fotocatalizatori

Pentru a crește suprafața, dimensiunea particulelor catalizatorilor a fost redusă. Prin urmare, progresia de la materiale în vrac din nanomateriale la materiale cluster la catalizatori cu un singur atom (CSA) a fost logică. Fiecare atom catalitic, care sunt adesea metale nobile neobișnuite și costisitoare, a trebuit să fie luat în considerare. Foarte important, această reducere progresivă a dimensiunii particulelor are ca rezultat modificări semnificative ale proprietăților sale fizico-

chimice, în special proporția de legături care sunt nesaturate și relațiile metal-suport. Rețineți că catalizatorii subnanometrici nu sunt restricționați numai la CSA.

Catalizatorii subnanometrici cuprind catalizatori heterogeni cu un singur sit (SSHC) și catalizatori metalici dispersați atomic (ADMC). SSHC-urile constau din grupuri de molecule, molecule, atomi și ioni izolați, atâta timp cât toate situsurile posedă proprietăți similare [190]. ADMC-urile constau din metale variind de la grupuri mici la monomeri, cu accent pe dispersia uniformă [191].

Catalizatori cu un singur atom

CSA-urile sunt materiale noi care au strâns un interes semnificativ în domeniul catalizei eterogene în ultimii ani. La catalizatorii cu un singur atom constau în atomi unici izolați care sunt răspândiți pe suprafața unui material suport, în timp ce în catalizatorii convenționali, nanoparticulele metalice sunt dispersate în cea mai mare parte a materialului suport. Numeroase materiale suport au fost evaluate și utilizate ca situri compatibile izolate cu un singur atom [192].

Similar cu catalizatorii omogene, CSA-urile au configurații structurale și situsuri active uniforme, precum și relații electronice și spațiale similare, materialele suport având ca rezultat creșterea activității catalitice și a selectivității [193]. Atomii unici plasați pe suporturi adecvate pot îmbunătăți capacitatea de activare și adsorbția fotocatalizatorului prin interacțiuni metal-suport care pot modifica structură electronică a CSA-urilor, sporind astfel activitatea și stabilitatea lor catalitică [185, 194]. Pe măsură ce dimensiunea atomilor de metal individuali din CSA scade, interacțiunea metal-substrat crește.

2.3. Utilizarea TiO_2 în aplicarea tehnicilor avansate de epurarea a apelor

2.3.1. Mecanism fotocataliza - TiO_2

Domeniul reactoarelor fotocatalitice a fost martorul unei activități de cercetare semnificative și variate în ultimele trei decenii. Au fost efectuate numeroase studii pe un număr extins de configurații de particule suspendate de fotocatalizator cu film fix. Factorii primari care trebuie luați în considerare în contextul reactoarelor fotocatalitice rămân totuși consecvenți: transportul eficient al poluanților la suprafața fotocatalizatorului și poziționarea optimă și expunerea fotocatalizatorului la lumină. Această lucrare examinează configurațiile primare ale tipului de reactoare fotocatalitice imobilizate cercetate alături de catalizatorul TiO_2 care au fost documentate până acum.

Reactoarele fotocatalitice prezintă un grad ridicat de adaptabilitate, făcându-le potrivite pentru epurarea diferitelor tipuri de ape și poluare gazoasă. Mai mult, aceste metode au fost

utilizate și în tratarea apei potabile. Implementarea cu succes a reactoarelor fotocatalitice în instalațiile de tratare a deșeurilor și a apei potabile a fost, de asemenea, prezentată. O altă utilizare potențială a reactoarelor fotocatalitice este legată de emisiile cu efect de seră. Au fost documentate diferite sisteme în scopul atenuării dioxidului de carbon prin conversia acestui gaz cu efect de seră în produse combustibile [207].

Fotocataliza semiconductorilor a fost utilizată într-o gamă largă de aplicații de mediu, inclusiv epurarea aerului, a apei potabile și a apelor uzate. Această abordare adaptabilă a fost folosită și pentru eradicarea microorganismelor, inclusiv a bacteriilor [208] și a virusilor [209].

Excitația și generarea de sarcini

Procesul de fotoexcitare are ca rezultat generarea unui loc vacant electronic, și anume un gol (h^+), pe marginea benzii de valență. Acest lucru are loc atunci când un electron (e^-) este excitat la marginea benzii de conducere. Reacția globală poate fi reprezentată ca: Fotocatalizator + $h\nu \rightarrow$ Fotocatalizator ($e^- + h^+$). Perechile de electron-gol ($e^- h^+$) create în timpul fotoexcitației sunt denumite în mod obișnuit perechi de excitoni. Aceste cupluri posedă energie datorită mișcării corelate a electronilor și a găurilor, dar nu contribuie la fluxul de curent electronic. Perechile de exciton se pot manifesta fie ca perechi electron-gol cu legături slab sau puternic, caracterizate prin prezența interacțiunilor atractive Coulomb. Excitonul Wannier-Mott, adesea denumit exciton liber, este un tip de exciton caracterizat prin legarea sa liberă. Acești excitoni sunt observați în mod obișnuit în nanocristalele semiconductoare, și anume punctele cuantice, unde funcția de undă a excitonului este delocalizată. Mobilitatea excitonilor Wannier-Mott este constrânsă de dimensiunile particulelor sau cristalelor datorită razei lor semnificative și susceptibilității la disociere. Excitonii Frenkel, care sunt excitoni strâns legați cu raze mici, sunt observați în mod obișnuit în grupurile de coloranți organici [215].

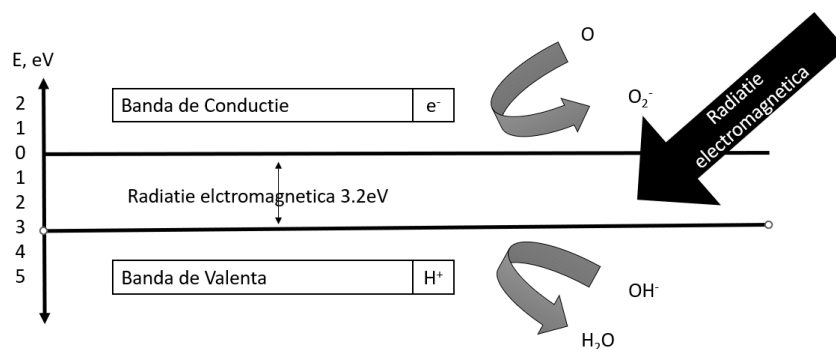


Figura 4: Procese care apar la fotoexcitarea TiO_2

CAPITOLUL 3. METODOLOGIA CERCETĂRII EXPERIMENTALE

Au fost efectuate cercetări experimentale pentru a investiga eficacitatea diferitelor tipuri de reactoare fotocatalitice pentru îndepărtarea surfactanților specifici din apele uzate. În cadrul experimentelor, catalizatorul utilizat pentru fotocataliza a fost TiO_2 la dimensiuni nanometrice.

Au fost utilizate 3 reactoare fotocatalitice fiecare cu proprietăți și caracteristici distincte. Toate cele 3 reactoare au fost concepute în laborator dintre care 2 au fost create specific pentru această teză.

- Reactor fotocatalitic nonsubmersibil cu pat fix
- Reactor fotocatalitic submersibil cu pat fix
- Reactor fotocatalitic submersibil cu detecție

Primul reactor a fost utilizat pentru determinarea eficacității acestuia în epurarea apelor poluate cu Clorura de Benzetoniu (BZT). Al doilea experiment a vizat Surfactanții C12, C14 și C16 la fel ca și ultimul reactor.

Literatura academică relevantă a furnizat cunoștințele necesare care au stat la baza utilizării nanomaterialelor în investigațiile empirice.

În cursul acestor investigații experimentale, a fost examinat impactul modificării cantităților de nanomateriale și influența tipului de reactor fotocatalitic. Obiectivul a fost de a evalua efectele acestor variații, împreună cu durata epurării, asupra eficacității eliminării poluanților din apele uzate. Constatările rezultate din investigația empirică au fost organizate într-un format tabelar și reprezentate vizual prin reprezentare grafică.

Metodologia, planul de lucru și testele științifice au fost elaborate și executate în cadrul laboratorului de Analiza a calității mediului, coordonat de Prof. dr. ing. Cristina-Ileana Covaliu-Mierlă în cadrul Școlii Doctorale de Inginerie a Sistemelor Biotehnice din cadrul Universitatea Nationala de Stiinta si Tehnologie Politehnica București

Măsurătorile în cazul experimentelor din capitolul 4.1 și capitolul 4.2 au fost făcute utilizând spectrofotometrul produs de Analytik Jena, modelul Specter 200 împreună cu soft-ul acestuia: WINASPECT.

Soft-ul spectrofotometrului nu include în pachetele acestuia curbe de calibrare pentru surfactanții utilizați în experimente, din acest motiv, curbele de calibrare au fost făcute în laborator, utilizând concentrații ale soluțiilor standard.

CAPITOLUL 4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

4.1. Reactor fotocatalitic nonsubmersibil cu pat fix

4.1.1. Caracteristici și configurația sistem

Sistemul a fost încă de la început conceput ca un reactor simplu care are costuri reduse de operare și o eficiență ridicată. Reactorul nu are părți în mișcare, motiv pentru care costul de întreținere este redus.

Reactorul fotocatalitic este format dintr-o lampă UV-C cu consum redus de tensiune, un bazin de apă, un suport din sticla acrilică care servește ca substrat pentru patul de TiO_2 și un sistem de cuplare/decuplare.

Configurare

Alegerea configurării reactorului este una simplă, cu lampa poziționată la o distanță de 100 mm de la punctul maxim de umplere al bazinului de apă uzată. Lampa este suspendată în cadrul bazinului. Suportul sau patul format din placa de acrilic acoperă integral baza bazinului, fiind așezat direct în bazin fără altă metodă de prindere așa cum reiese din figura 17.

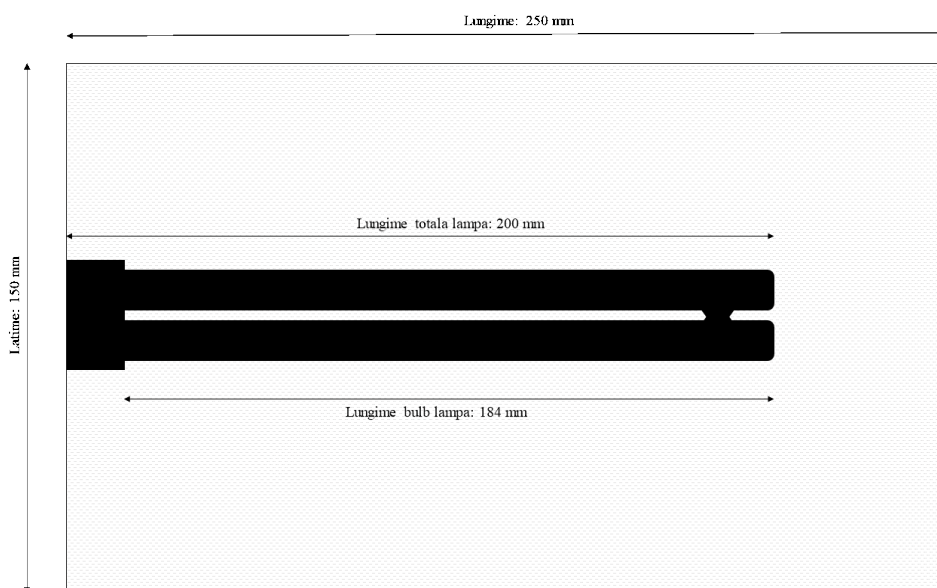


Figura 17 Schița Reactor fotocatalitic nonsubmersibil cu pat fix- privire de sus

4.1.2. Rezultate

Pentru calcularea randamentului, am folosit următoarea metoda de calcul în care absorbanta luminii a fost măsurată folosind spectrofotometrul UV-VIS. Absorbanta a fost măsurată pe o curbă de calibrare în situ (figura 11), calculată cu o precizie de $r^2 = 0.9863$ pentru toate cele 6 variabile (soluții de concentrații standard în situ).

$$\eta = \frac{C_e}{C_i} \times 100$$

Menționez că au fost făcute experimente pentru stabilirea adâncimii optime pentru nivelul de umplere al bazinului. În urma experimentelor a fost aleasă adâncimea de 20 mm până la patul reactorului.

În experimente am folosit 6 concentrații, începând de la 12,5 mg/L până la 75 mg/L. Concentrațiile au fost alese ținând cont de limitele metodei de măsurare UV, metoda prin care concentrațiile mai mici de 5 mg/L sunt greu de măsurat, absorbția luminii fiind foarte scăzută la concentrații similare. Pe de altă parte, conform studiilor de specialitate, concentrațiile normale în natură se găsesc între 0,06 mg/L și 5 mg/L, iar o posibilă creștere a concentrațiilor în situ poate duce la inhibarea microorganismelor sau la scăderea randamentului prin filtrarea membranară de la cele clasice, motiv care aduce încă un argument în plus în alegerea concentrațiilor testate. Mai mult, pentru concentrații scăzute, tehnologia actuală utilizată în stațiile de epurare a apelor uzate poate fi considerată suficientă pentru a menține un echilibru între cost și eficiență.

Randament epurare apă uzată – Concentrație 12.5 mg/L

Tabel 7 Rezultate fotocataliza Reactor nonsubmersibil la concentrația de 12.50 mg/L

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	C_i (mg/L) Concentrație inițială	C_t (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	1	12.5	12.50	0.00
2	2	12.5	11.78	5.80
3	3	12.5	8.79	29.70
4	4	12.5	6.57	47.41
5	5	12.5	0.27	97.84
6	6	12.5	0.27	97.84

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

Analizând rezultatele din figura 19, observăm că prin utilizarea metodei de mai sus, putem identifica o rată de creștere a randamentului în timp constantă. Rezultatele au fost obținute într-un timp mult mai scurt decât în condițiile naturale, reușind să obțină randamente de: 97.84% doar în 5 ore de expunere.

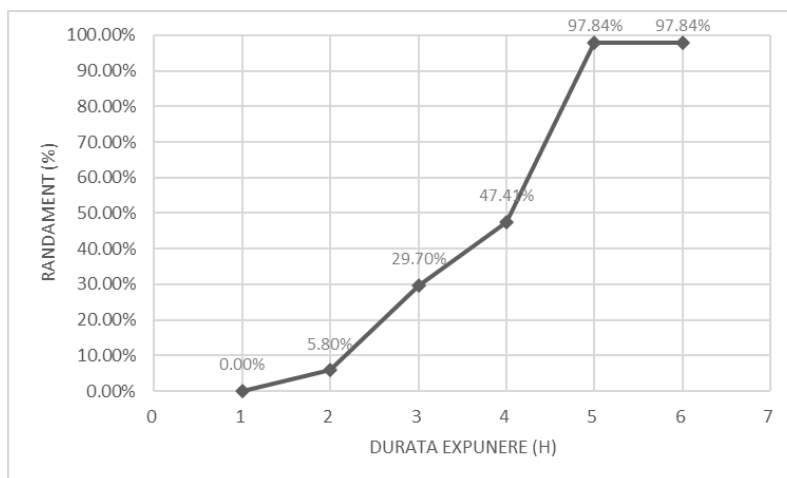


Figura 19 Rezultate fotocataliza Reactor nonsubmersibil concentrație 12.50 mg/L

Randament epurare apa – Concentrație 25 mg/L

Tabel 8 Rezultate fotocataliza Reactor nonsubmersibil concentrație 25 mg/L

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	Ci (mg/L) Concentrație inițială	Ct (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	1	25	25.00	0.00
2	2	25	23.60	5.62
3	3	25	17.58	29.69
4	4	25	12.51	49.98
5	5	25	5.55	77.82
6	6	25	0.21	99.15
7	7	25	0.21	99.15

În ceea ce privește concentrația de 25 de mg/l, randamentul maxim a fost obținut în 6 ore de expunere (figura 20) Randamentul maxim a fost de 99.15%. Chiar dacă randamentul a fost mai mare decât în cazul concentrației de 12.5 mg/l, acesta a fost obținut în 6 ore față de 5 ore în

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

cazul concentrației anterioare. La un timp de expunere de 5 ore, randamentul calculat este de 77,84%

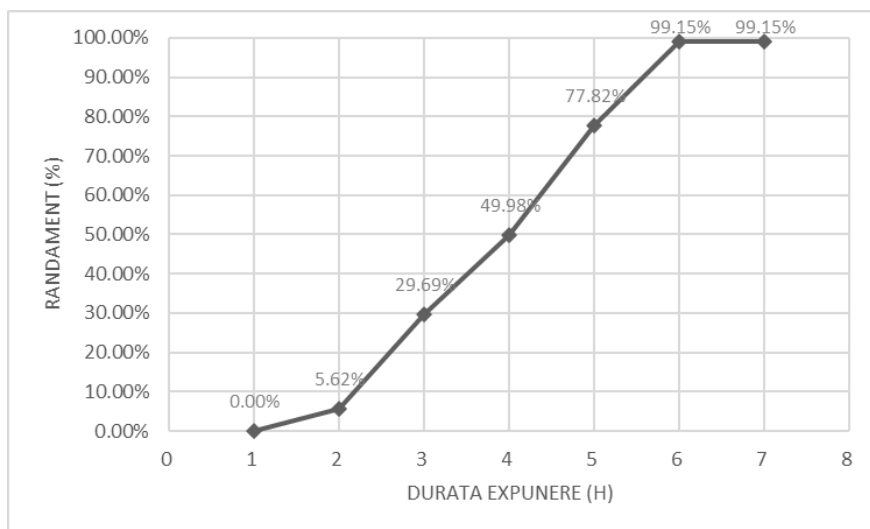


Figura 20 Rezultate fotocataliza Reactor nonsubmersibil la concentrația de 25 mg/L

Randament epurare apa – Concentrație 35.5 mg/L

Tabel 9 Rezultate fotocataliza Reactor nonsubmersibil la concentrația de 37.50 mg/L

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	Ci (mg/L) Concentrație inițială	Ct (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	3	37.5	37.50	0.00
2	4	37.5	36.81	1.83
3	5	37.5	27.86	25.72
4	6	37.5	4.67	87.54
5	7	37.5	4.67	87.54

În ceea ce privește concentrația de 37.5 de mg/l, randamentul maxim a fost obținut în 6 ore de expunere (Figura 21) Randamentul maxim obținut a fost de 87,54%. Randamentul este inferior celor obținute pentru concentrațiile de 12.5 mg/l și 25 mg/l. Mai mult, randamentul obținut la o expunere de 5 ore ca în cazul concentrației de 12.5 mg/l este net inferior, de numai 27.72%.

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

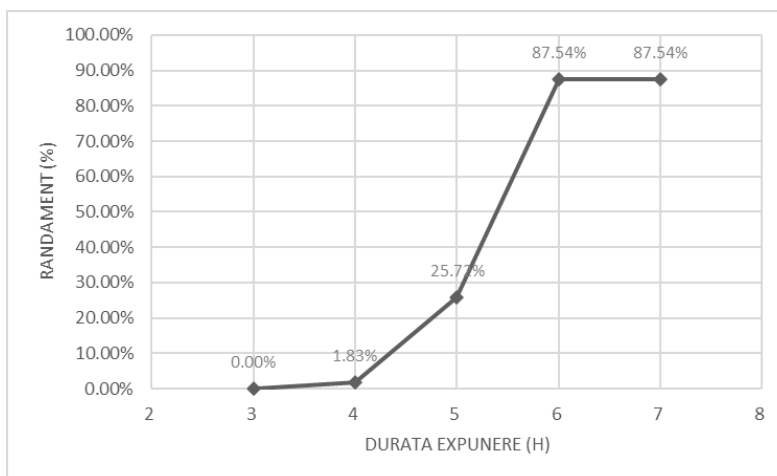


Figura 21 Rezultate fotocataliza Reactor nonsubmersibil concentrație 37.5 mg/L

Randament epurare apa – Concentrație 50 mg/L

Tabel 10 Rezultate fotocataliza Reactor nonsubmersibil la concentrația de 50 mg/L

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	C _i (mg/L) Concentrație inițială	C _t (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	1	50	50.00	0.00
2	2	50	37.59	24.83
3	3	50	32.69	34.62
4	4	50	23.59	52.82
5	5	50	18.37	63.27
6	6	50	5.14	89.72
7	7	50	5.14	89.72

În cazul concentrației de 50 mg/l, randamentul maxim a fost obținut în 9 ore de expunere (figura 22), un timp cu 50% mai îndelungat față de concentrațiile anterioare. Randamentul maxim a fost de 89.72%. Randamentul este inferior celor obținute pentru concentrațiile de 12.5 mg/l și 25 mg/l și 37.5 mg/l. Randamentul obținut la o expunere de 5 ore ca în cazul concentrației de 12.5 mg/l este net inferior și asemănător celui obținut la 5 ore în cazul concentrației de 37.5 mg/l, adică 63.27%.

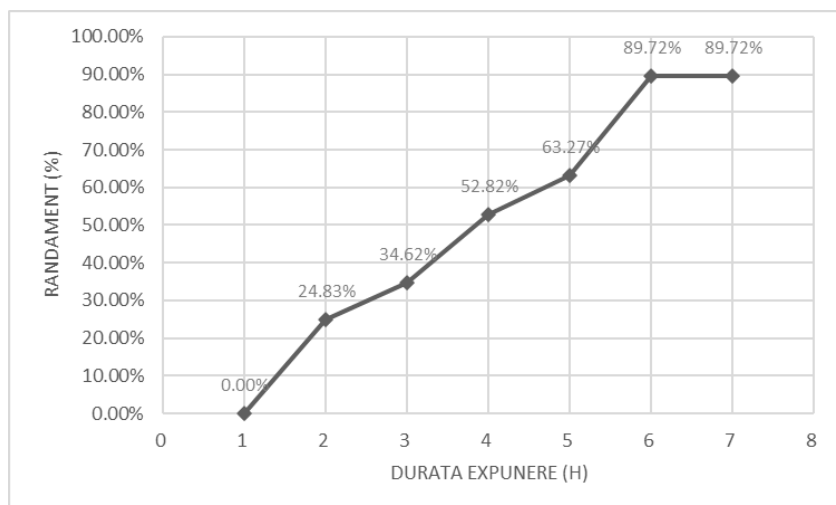


Figura 22 Rezultate fotocataliza Reactor nonsubmersibil concentrație 50 mg/L

Randament epurare apa – Concentrație 62.5 mg/L

Tabel 11 Rezultate fotocataliza Reactor nonsubmersibil la concentrația de 62.50 mg/L

Nr. Crt.	Durata expunerii (H)	Ci (mg/L) Concentrație inițială	Ct (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	2	62.5	62.50	0.00
2	3	62.5	46.89	24.97
3	4	62.5	40.94	34.49
4	5	62.5	34.68	44.52
5	6	62.5	22.97	63.25
6	7	62.5	6.21	90.07
7	8	62.5	6.21	90.07

În cazul concentrației de 62.5 mg/l, randamentul maxim a fost obținut în 10 ore de expunere (figura 23), un timp asemănător cu cel obținut în cazul concentrației de 50 mg/L. Mai mult, curba randamentului este asemănătoare cu cea obținută pentru concentrația de 50 mg/l. Randamentul maxim a fost de 90.07%. Randamentul este inferior celor obținute pentru concentrațiile de 12.5 mg/l și 25 mg/l și 37.5 mg/l.. randamentul obținut la o expunere de 5 ore ca în cazul concentrației de 12.5 mg/l este net inferior și asemănător celui obținut la 5 ore în cazul concentrației de 50 mg/l, adică 44.52%

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

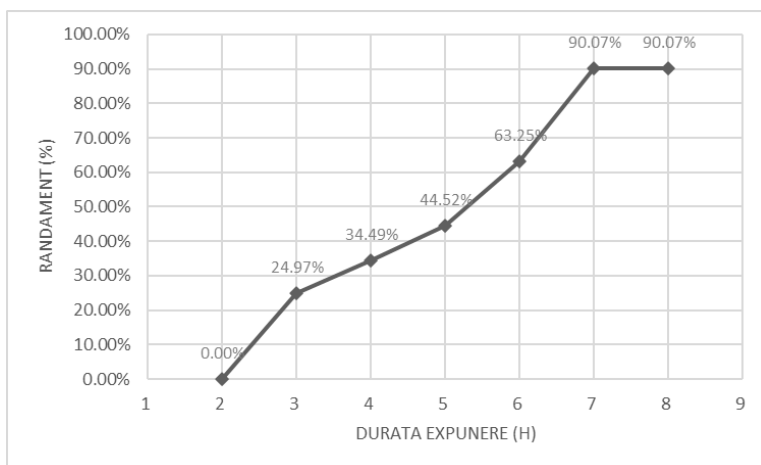


Figura 23 Rezultate fotocataliza Reactor nonsubmersibil concentrație 62.5 mg/L

Randament epurare apa – Concentrație 75 mg/L

Tabel 12 Rezultate fotocataliza Reactor nonsubmersibil concentrație 75 mg/L

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	C _i (mg/L) Concentrație inițială	C _t (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	5	75	75.00	0.00
2	6	75	66.03	11.96
3	7	75	56.38	24.83
4	8	75	45.02	39.97
5	9	75	35.39	52.82
6	10	75	15.02	79.98
7	11	75	15.02	79.98

Cea mai mare concentrație a experimentului este de 75 mg/l, randamentul maxim a fost obținut în 11 ore de expunere (figura 24), un timp îndelungat care în ciuda faptului că este în continuare net superior celui obținut prin fotoliza, nu își găsește fundamentul economic, având în vedere că energia consumată este direct proporțională cu timpul de expunere iar în al doilea rând, o astfel de concentrație crescută nu a fost raportată de nici un studiu de până acum. Randamentul este inferior celor obținute pentru concentrațiile mai mici și arata limita sistemului.

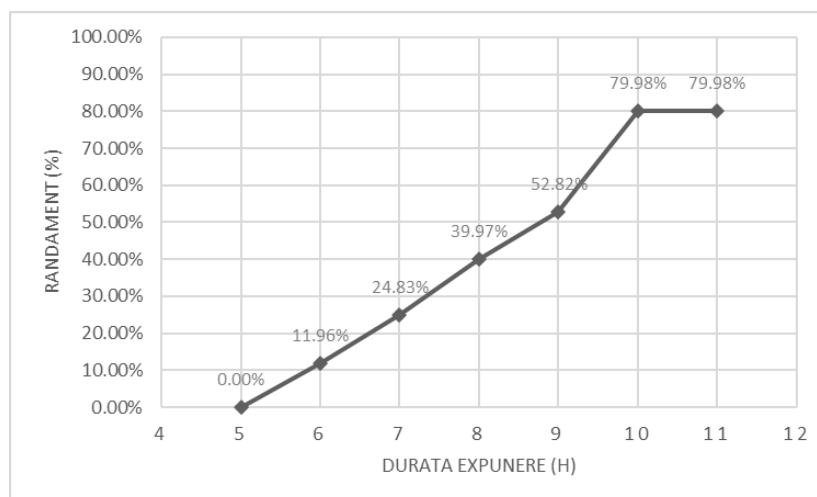


Figura 24 Rezultate fotocataliza Reactor nonsubmersibil concentrație 75 mg/L

4.1.3. Concluzii

Folosind catalizatorul TiO_2 și configurația descrisă a reactorului fotocatalitic am obținut randamente aproape maxime, într-un timp cu până la 92% mai mic decât timpul natural de înjumătățire. În consecință, ne așteptăm la rezultate mai bune în ceea ce privește expunerea în timp prin introducerea de noi funcții economice în configurația sistemului nostru, cum ar fi aerarea și agitarea soluției în timpul expunerii sau modificarea pH-ului.

Din cercetările prezentate mai sus, precum și din testele preliminare care au fost efectuate în laborator, ne așteptăm la o reducere a timpului de expunere sub 4 ore, în cazul concentrațiilor mai mici.

4.2. Reactor fotocatalitic submersibil cu pat fix

4.2.1. Caracteristici și configurația sistem

În configurarea reactorului submersibil cu pat fix principalul scop a fost obținerea unui randament cât mai ridicat cu folosirea unei cantități reduse de catalizator raport la apă uzată. Dacă în primul caz capacitatea reactorului este de 0.75 L, în cazul acestui reactor capacitatea de umplere este de până la 21 L de 10 ori mai mare. Prin comparație, suprafața patului de expunere raportată la cantitatea de apă este aproape dublă $0.05 \text{ m}^2/\text{L}$ în cazul reactorului nonsubmersibil față de $\sim 0.0248 \text{ m}^2/\text{L}$.

Reactorul fotocatalitic submersibil este format din 6 lămpi UV-C cu o putere de 50 Wh, 6 teți din cuarț cu rol de protecție la scufundare a lampilor, un bazin de apă, patru suporturi din sticlă acrilică cu rolul de substrat pentru patul de TiO_2 și un sistem de cuplare/decuplare.

Lampa UV

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

În alegerea lămpii, s-a ținut cont spectrul luminii pe care o emite, și puterea acesteia. În literatura de specialitate, reactoarele având lămpi cu o putere cuprinsă între 75 W și 150 W. Lămpile emite lumina UV în spectrul C, cuprins între 200 nm și 250 nm. Caracteristicile fizio-tehnice ale acesteia pot fi consultate în tabelul de mai jos.

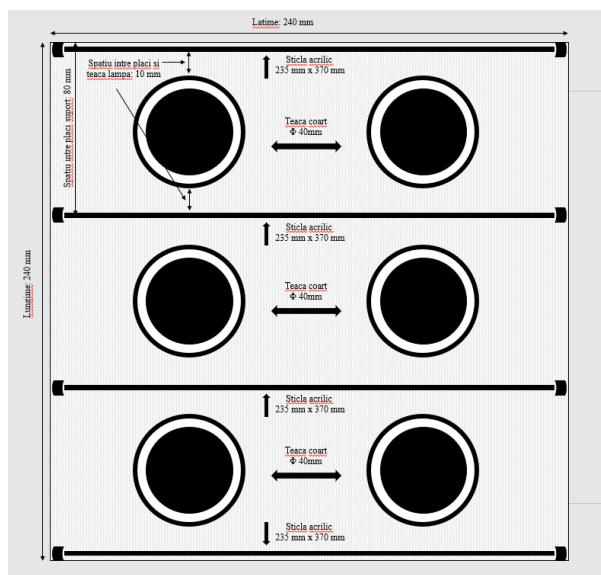


Figura 27 Schia Reactor fotocatalitic submersibil cu pat fix- privire de sus

4.2.2. Rezultate

În experimente am folosit 2 concentrații în cazul soluției formate din surfactanții C12-C16 și o singură concentrație pentru poluantul C12-C14. Utilizarea unor soluții formate din perechi de poluanți ne poate spune mai multe despre compartamentul detergenților în apele uzate, unde aproape niciodată nu vom găsi un singur tip de surfactant.

Față de experimentul anterior, concentrațiile utilizate de poluanți sunt mai aproape de cele din natura fiind mult mai mici, respectiv 5 mg/L și 10 mg/L în cazul soluției formate din C12-C16 și 5 mg/L în cazul soluției compusă din C12-C14.

Randament epurare apa C12-C16 – Concentrație C12 - 5 mg/L

Tabel 15 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu pat fix concentrație 5 mg/L - C12 în soluție C12-C16

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	Ci (mg/L) Concentrație inițială	Ct (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	1	5.40	5.1	5.56
2	2	5.40	4.9	9.26
3	3	5.40	4.9	9.26
4	4	5.40	4.8	11.11
5	5	5.40	4.7	12.96
6	6	5.40	4.6	14.81
7	7	5.40	4.5	16.67
8	8	5.40	4.5	16.67
9	9	5.40	4.2	22.22
10	10	5.40	4	25.93
11	11	5.40	3.8	29.63
12	12	5.40	3.6	33.33

Experimentul a fost desfășurat pe durata a 12 ore cu scopul de a stabili un randament maxim al reactorului. În graficul de mai jos (figura 29) observăm o tendință de creștere către randamentul maxim, cu toate acestea, având în vedere costurile de operare pe care le implica un astfel de reactor și concomitent durata natural de degradare al acestor detergenți utilitatea continuării experimentale este scăzută între cei 2 parametri fiind o relație invers proporțională (creșterea duratei de degradare în stațiile de epurare crește costul de epurare, cu o utilitate marginală din ce în ce mai mică)

Putem observa că eliminarea surfactantului C12 este greoaie și pe timpul experimentului acesta a ajuns la un randament maxim de 33.33%, un randament scăzut insuficient pentru aplicații comerciale.

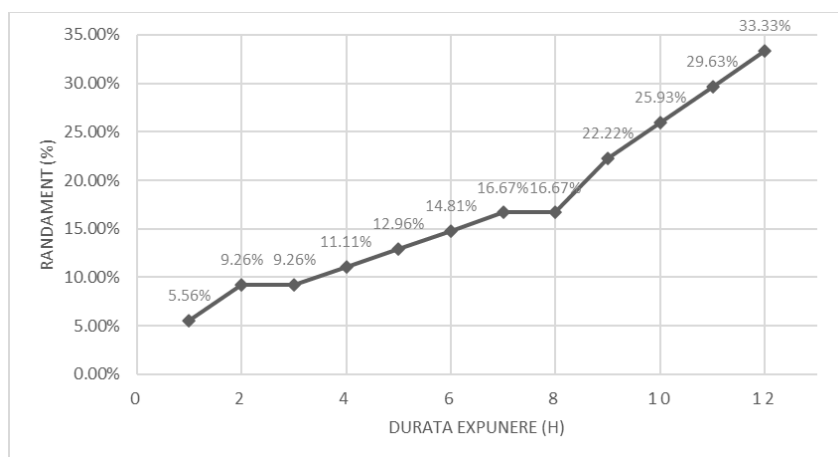


Figura 29 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu pat fix concentrație 5 mg/L - C12 în soluție C12-C16

Randament epurare apa C12-C16 – Concentrație C16 - 5 mg/L

Tabel 16 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu pat fix concentrație 5 mg/L - C16 în soluție C12-C16

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	Ci (mg/L) Concentrație inițială	Ct (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	1	5	4.93	1.40
2	2	5	4.45	11.00
3	3	5	4	20.00
4	4	5	3.75	25.00
5	5	5	3.25	35.00
6	6	5	3	40.00%
7	7	5	2.75	45.00%
8	8	5	2.75	45.00%
9	9	5	2.6	48.00%
10	10	5	2.18	56.40%
11	11	5	1.75	65.00%
12	12	5	1.55	69.00%

În cazul surfactantului C16, rezultatele sunt mai bune având un randament de 2 ori mai bun, cu toate acestea nu atinge nivelul obținut în experimentele cu reactorul nonsubmersibil din capitolul anterior. Posibile explicații pentru acest rezultat poate fi suprafața patului de expunere raportat la cantitatea de apă uzată și efectul combinat al celor 2 surfactanți asupra procesului de oxidare.

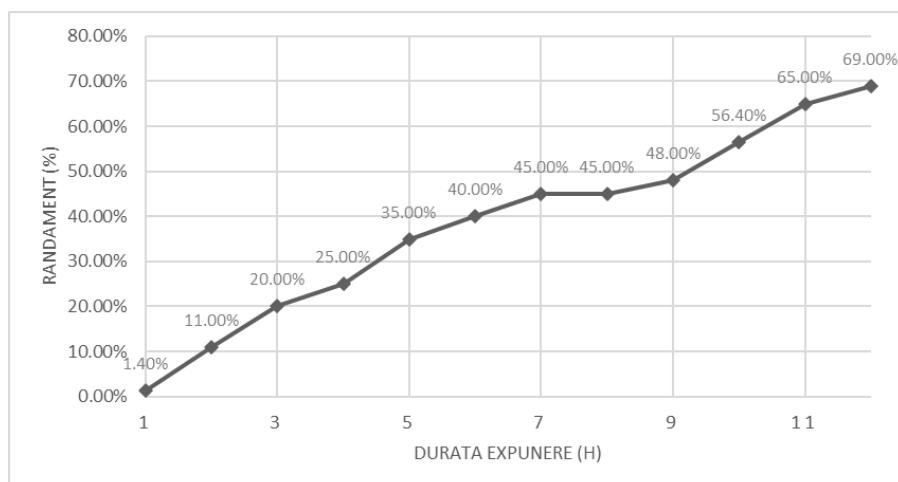


Figura 30 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu pat fix concentrație 5 mg/L - C14 în soluție C12-C16

Randament epurare apa C12-C16 – Concentrație C12 - 10 mg/L

Tabel 17 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu pat fix concentrație 10 mg/L - C12 în soluție C12-C16

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	Ci (mg/L) Concentrație inițială	Ct (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	1	10	9.80	2.00
2	2	10	9.70	3.00
3	3	10	9.70	3.00
4	4	10	9.70	3.00
5	5	10	9.60	4.00
6	6	10	9.40	6.00
7	7	10	9.30	7.00
8	8	10	9.30	7.00

Randamentul obținut la o concentrație de 10 mg/l a soluției din primul experiment este unul superior, fiind cu 26% mai bun în cazul surfactatului C12. Cu toate acestea, așa cum putea observa în graficul de mai jos (figura 31) acesta ajunge la un randament maxim după 8 ore, acesta rămânând la valoarea de 7%.

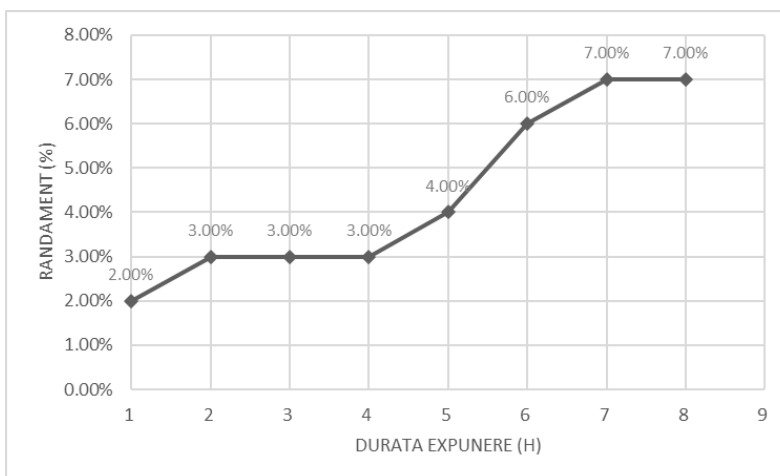


Figura 31 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu pat fix concentrație 10 mg/L - C12 în soluție C12-C16

Randament epurare apa C12-C16 – Concentrație C16 - 10 mg/L

Tabel 18 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu pat fix concentrație 10 mg/L - C16 în soluție C12-C16

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	Ci (mg/L) Concentrație inițială	Ct (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	1	10	9.9	1.00
2	2	10	9.9	1.00
3	3	10	8.55	14.50
4	4	10	8.4	16.00
5	5	10	7.5	25.00
6	6	10	6.6	34.00
7	7	10	6.45	35.50
8	8	10	6.3	37.00

Surfactantul C16 la o concentrație de 10 ppm are un randament net superior față de perechea acestuia din soluția C12-C16, însă, și în cazul acestuia, randamentul este foarte scăzut, având aceleași posibile explicații ca în cazul rezultatelor obținute de C12.

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

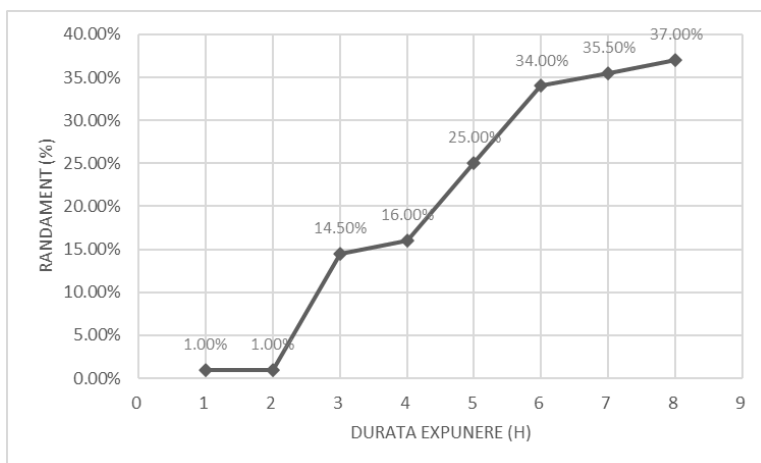


Figura 32 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu pat fix concentrație 10 mg/L - C16 în soluție C12-C16

Randament epurare apa C12-C14 – Concentrație C12 - 5 mg/L

Tabel 19 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu pat fix concentrație 5 mg/L - C12 în soluție C12-C14

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	Ci (mg/L) Concentrație inițială	Ct C12 (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	1	5	4.8	4.00
2	2	5	4.8	4.00
3	3	5	4.8	4.00
4	4	5	4.74	5.20
5	5	5	4.4	12.00
6	6	5	4.2	16.00
7	7	5	4.19	16.20
8	8	5	4.1	18.00
9	9	5	4.1	18.00
10	10	5	4.1	18.00
11	11	5	3.7	26.00
12	12	5	3.8	24.00

Prin analiza comportamentului de oxidare catalitică a Surfactanților C12-C14 în pereche, putem compara rezultatele obținute în cazul hiaminei (C16). Astfel putem trage anumite concluzii

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

În ceea ce privește modul de oxidare al acestor compuși în reactorul fotocatalitic prezentat în acest capitol. Utilizarea perechii de Surfactanți C12-C14 are la baza încercarea formulării unei relații între comportamentul de oxidare în pereche al acestor tipuri de poluanți și tipul de reactor utilizat.

În această perspectivă observăm că față de pereche C12-C16 eficiența reactorului este una și mai redusă. Mai mult așa cum vom observa mai jos, și în cazul C14, randamentul este unul mai scăzut ca în cazul C16.

Mai mult, după 11 ore de expunere, moleculele degradate încep să se recomună, eficiența finală fiind chiar mai mică.

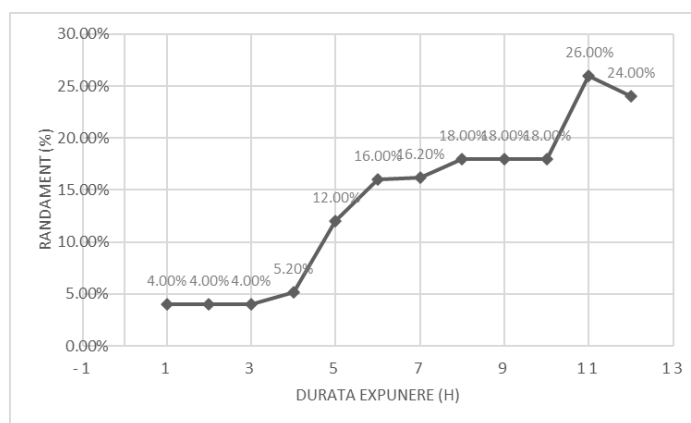


Figura 33 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu pat fix concentrație 5 mg/L - C12 în soluție C12-C14

Randament epurare apa C12-C14 – Concentrație C14 - 5 mg/L

Tabel 20 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu pat fix concentrație 5 mg/L - C14 în soluție C12-C14

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	C _i (mg/L) Concentrație inițială	C _t (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	1	5	4.25	15.00
2	2	5	4.20	16.00
3	3	5	4.20	16.00
4	4	5	4.05	19.00
5	5	5	3.90	22.00
6	6	5	3.90	22.00
7	7	5	3.70	26.00

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

8	8	5	3.64	27.20
9	9	5	3.45	31.00
10	10	5	2.85	43.00
11	11	5	2.55	49.00
12	12	5	2.25	55.00

Așa cum am anticipat, eficiența procesului de oxidare al C14 în interiorul reactorului prezentat este mai mică (55%) în comparație cu eficiența obținută în cazul C16 (69%). Una din explicații poate avea la baza structura celor trei molecule. Astfel, cu cât lanțul de carbon este mai lung, cu atât cresc șansele radicalilor hidroxilici de a dregada moleculă surfactantului. Această ipoteză este susținută și de randamentul mult mai scăzut în oxidarea C12.

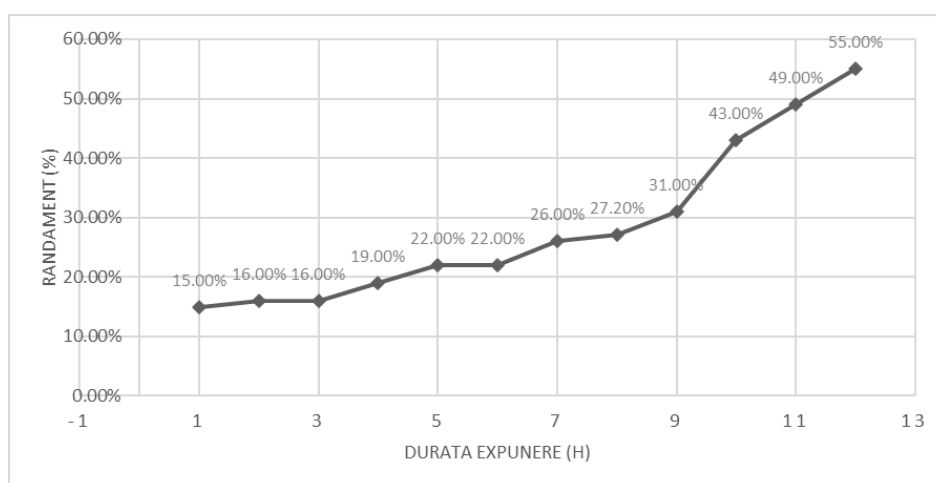


Figura 34 Reactor submersibil cu pat fix concentrație 5 mg/L - C14 în soluție C12-C14

4.2.3. Concluzii

Datorită configurație alese, reactorul ocupa un spațiu mult mai mic decât cel nonsubmersibil și are avantajul de a putea fi construit pe axa verticală, lucru important dacă luăm în calcul construirea acestuia la nivel industrial.

Rezultatele obținute încă nu sunt la nivelul necesar pentru implementarea unei astfel de soluții tehnice în epurarea apelor industriale și menajere. Cu toate acestea, experimentele din capitolul 4.2 ne pot ajuta să înțelegem mai bine mecanismele de fotocataliza, capacitățile catalizatorului TiO_2 și influența desingului de reactor în eficiența deteriorii chimice prin fotocataliza.

4.3. Reactor fotocatalitic submersibil cu detecție



Figura 35 Reactor construit în cursul activității de cercetare

4.3.1. Caracteristici și configurația sistem

În configurarea reactorului submersibil cu detecție principalul scop a fost obținerea unui randament cât mai ridicat prin utilizarea unui catalizatorului sub formă de pulbere nanometrică. În secundar, având în vedere experimentele anterior au fost adăugate funcționalități noi: un sistem de detecție al carbonului organic total volatil și al dioxidului de carbon, un sistem de măsurare al temperaturi, un sistem automat de stocare al datelor cât și automatizarea experimentelor.

Reactorul are o singură lampa UV-C cu o putere de 110 Wh, 1 teacă din cuarț cu rol de protecție la scufundare a lămpi, două bazine de apă, și un sistem digitale de programare, stocare și măsurare a parametrilor reactorului.

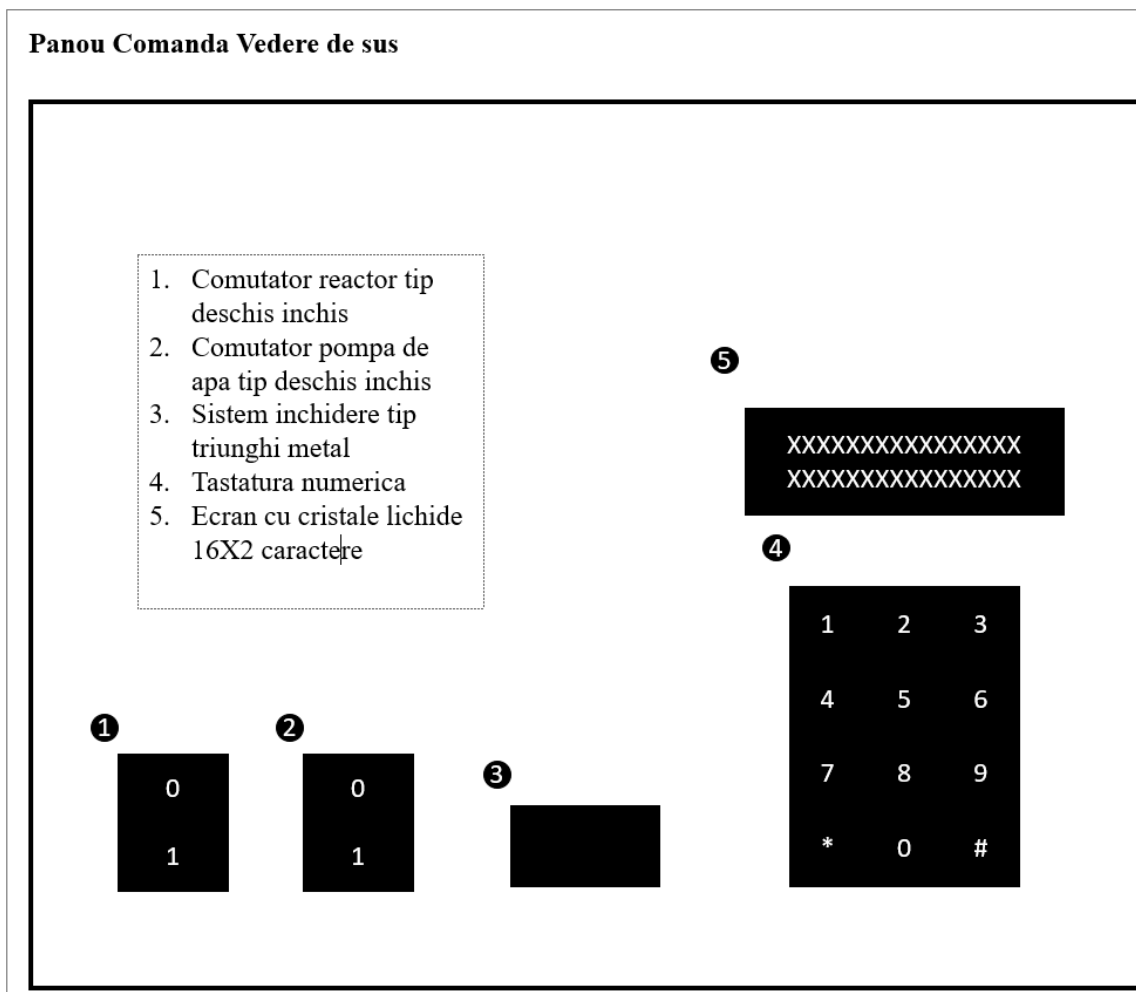


Figura 36 Panoul de comandă al reactorului submersibil cu detect

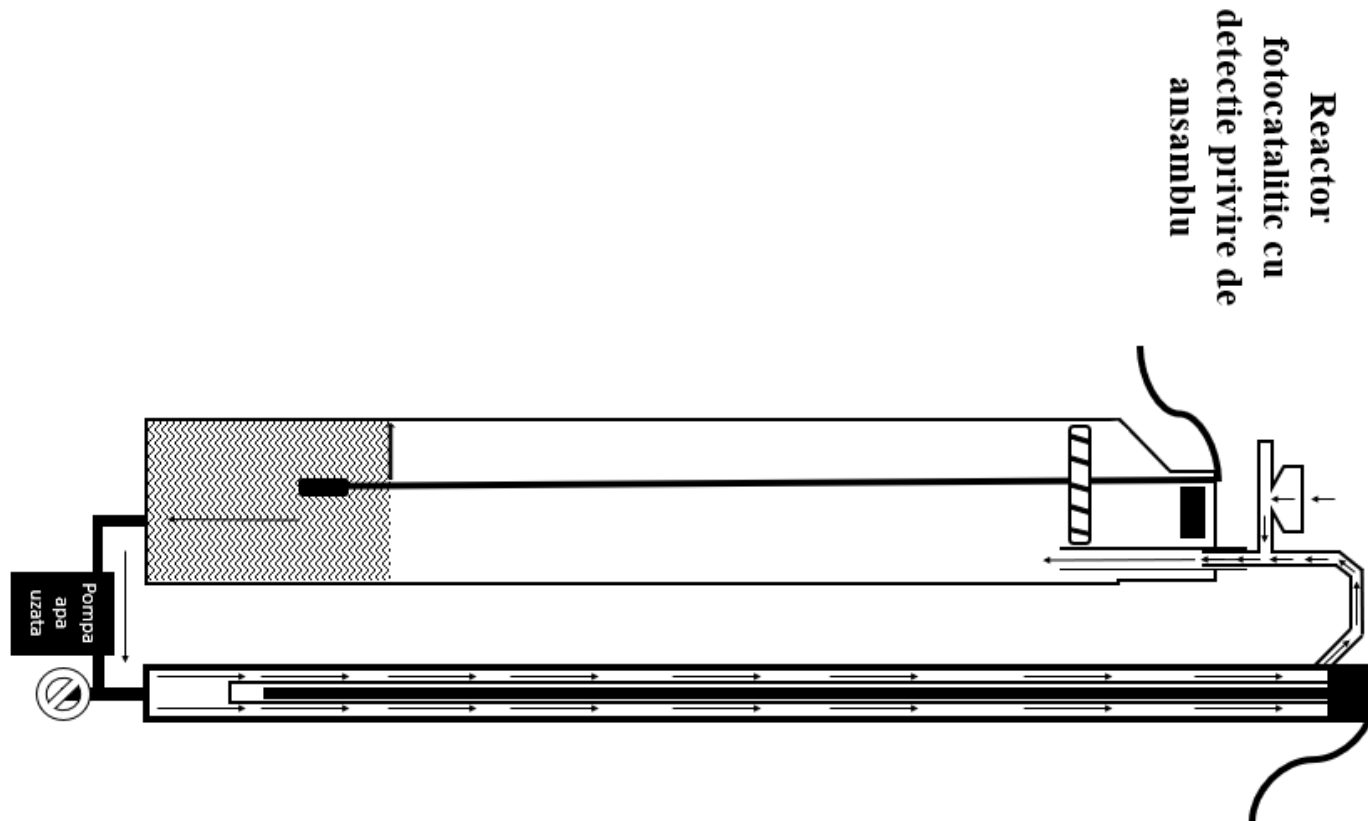


Figura 44 Design reactor submersibil cu detecție – privire de ansamblu

4.3.2. Rezultate

Pentru determinarea eficienței fotocatalizatorului descris în acest capitol am propus următorul experiment: folosirea celor trei poluanți (C12-C14-C16) într-o singură soluție de apă uzată cu două concentrații diferite 5mg/L și 10 mg/L. Soluțiile de apă uzată au fost făcute în laborator plecând de la soluții standard cu concentrații de 1 g/L.

Ca și în experimentul anterior, prin combinarea celor trei surfactanți, experimentul ne arate gradul de oxidare în timp atunci când aceștia sunt puși împreună, situație des întâlnită în stațiile de epurarea a apei.

Experimentele s-au desfășurat într-o perioadă de 12 ore pentru fiecare concentrație, în care s-a măsurat concentrația din oră în oră, cu ajutorul cărora s-a stabilit randamentul de epurare.

Reactorul construit pentru acest capitol poate fi folosit și cu pat fix dar și cu particole în suspensie, pentru acest experiment am folosit particole în suspensie, adăugându-se direct în apă uzată, cantitatea de 0.5 g/L pulbere TiO₂

Randament epurare apa C12-C14-C16 – Concentrație C12 - 5 mg/L

Tabel 27 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu detecție concentrație 5 mg/L - C12 în soluție C12-C14-C16

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	Ci (mg/L) Concentrație inițială	Ct C12 (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	1	5	4.60	8.00
2	2	5	4.60	8.00
3	3	5	4.60	8.00
4	4	5	3.80	24.00
5	5	5	3.80	24.00
6	6	5	3.41	31.80
7	7	5	3.38	32.40
8	8	5	3.21	35.80
9	9	5	3.20	36.00
10	10	5	3.20	36.00
11	11	5	2.40	52.00
12	12	5	2.34	53.20

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

Degradarea oxidativă a surfactantului C12 în apă uzată formată din C12-C14-C16 la o concentrație inițială de 5 ppm pe parcursul experimentelor este crescătoare, ajungând în t12 la un randament maxim de 53.20%. În primele 3 ore de expunere, randamentul este unul scăzut, de numai 8%. De altfel, în comparație cu rezultatele obținute în capitolul precedent pentru același tip de poluan, în aceeași concentrație, curba randamentului este asemănătoare, ceea ce ne ajută să distingem un anumit comportament oxidativ al poluantului. Având în vedere randamentul obținut și durata acestuia, putem spune că rezultatele obținute nu sunt suficient de performante pentru o soluție la scala comercială.

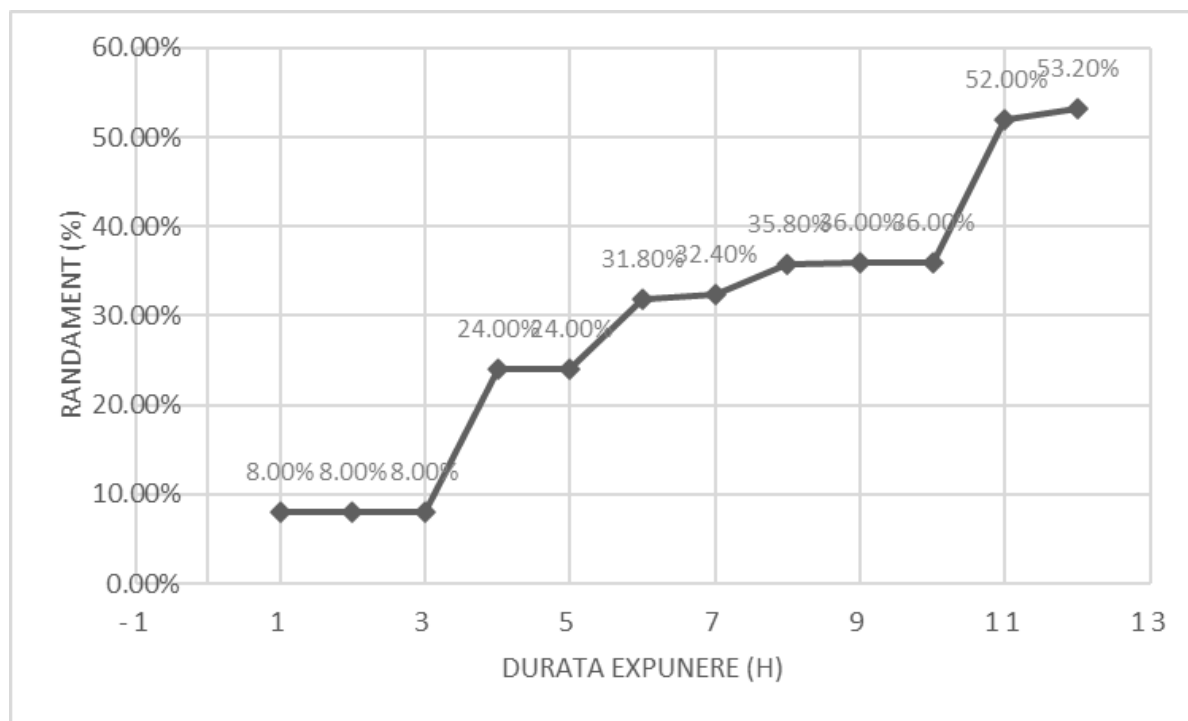


Figura 45 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu detecție concentrație 5 mg/L - C12 în soluție C12-C14-C16

Randament epurare apa C12-C14-C16 – Concentrație C14 - 5 mg/L

Tabel 28 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu detecție concentrație 5 mg/L - C14 în soluție C12-C14-C16

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	Ci (mg/L) Concentrație inițială	Ce (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	1	5	4.83	3.40

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

2	2	5	4.74	5.20
3	3	5	4.74	5.20
4	4	5	4.48	10.40
5	5	5	4.22	15.60
6	6	5	4.22	15.60
7	7	5	3.88	22.40
8	8	5	3.78	24.40
9	9	5	3.45	31.00
10	10	5	2.41	51.80
11	11	5	1.90	62.00
12	12	5	1.38	72.40

Rezultatele obținute în cazul C14 la o concentrație de 5 mg/L sunt cu 32% mai bune ca cazul reactorului cu pat fix, chiar dacă în soluția de apă uzată de această dată sunt prezenți trei surfactanți în loc de doi. Un alt lucru important de menționat este faptul că în primele 8 ore, oxidarea este constantă dar se face în ritm lent, ajungând la un randament de doar 24.4%, că mai apoi ritmul de degradare al poluantului să crească rapid ajungând în numai 4 ore la 72.4%.

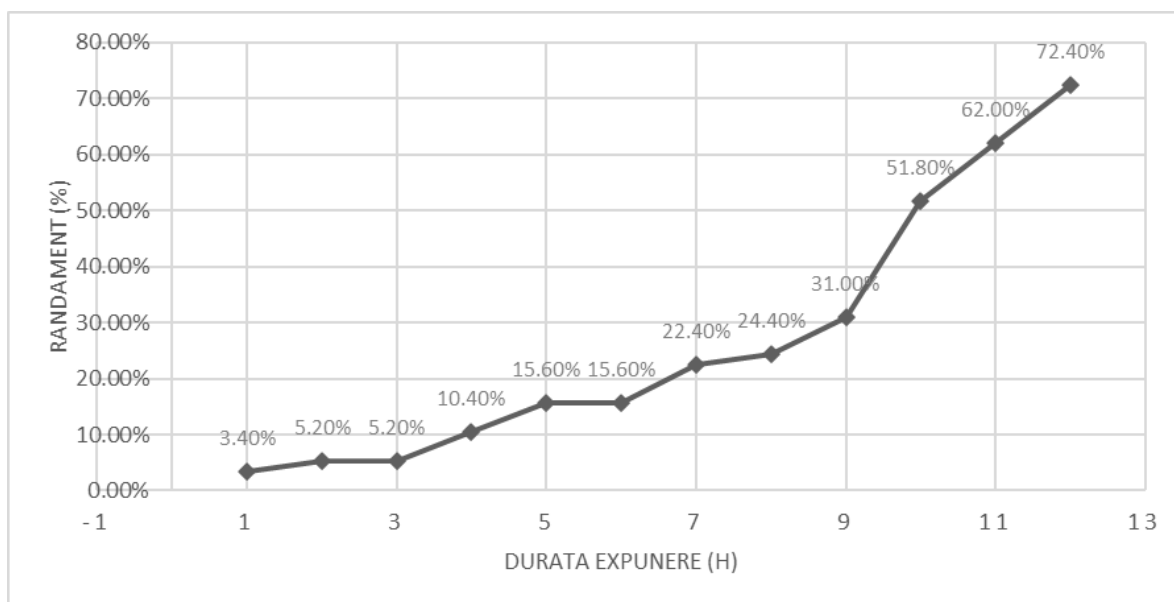


Figura 46 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu detecție concentrație 5 mg/L - C14 în soluție C12-C14-C16

Randament epurare apa C12-C14-C16 – Concentrație C16 - 5 mg/L

Tabel 29 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu detecție concentrație 5 mg/L - C16 în soluție C12-C14-C16

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	Ci (mg/L) Concentrație inițială	Ce (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	1	5	4.90	2.00
2	2	5	4.18	16.40
3	3	5	3.50	30.00
4	4	5	3.13	37.40
5	5	5	2.39	52.20
6	6	5	2.00	60.00
7	7	5	1.64	67.20
8	8	5	1.64	67.20
9	9	5	1.41	71.80
10	10	5	0.78	84.40
11	11	5	0.14	97.20
12	12	5	0.12	97.60

Eficiența îndepărtării poluantului C16 din soluția propusă este una superioară celorlalți 2 poluanți și ajunge aproape de randamentul maxim în cele 12 ore ale experimentului. În timp, rata de oxidare fotocatalitică a detergentului este constantă pe toată durata experimentului cu excepția intervalului de timp 7 h -8 h unde randamentul calculat între probe este egal.

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

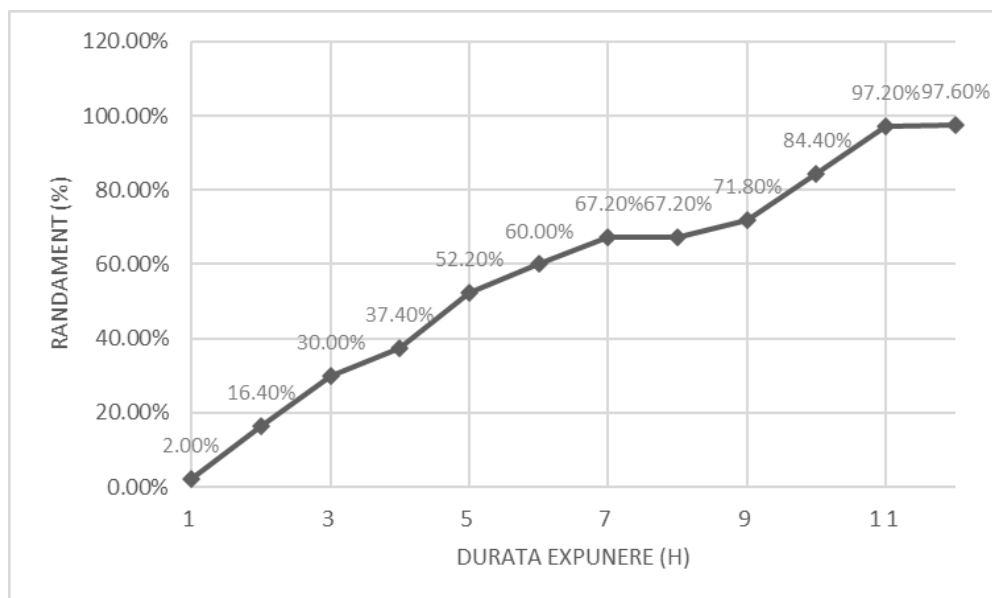


Figura 47 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu detecție concentrație 5 mg/L - C16 în soluție C12-C14-C16

Randament epurare apa C12-C14-C16 – Concentrație C12 - 10 mg/L

Tabel 30 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu detecție concentrație 10 mg/L - C12 în soluție C12-C14-C16

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	Ci (mg/L) Concentrație inițială	Ce (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	1	10	9.64	3.60
2	2	10	9.43	5.70
3	3	10	9.43	5.70
4	4	10	8.8	12.00
5	5	10	8.65	13.50
6	6	10	8.3	17.00
7	7	10	8.2	18.00
8	8	10	8.2	18.00
9	9	10	7.6	24.00
10	10	10	6.4	36.00
11	11	10	5.8	42.00
12	12	10	5.3	47.00

Surfactantul C12 la o concentrație de 10 ppm a obținut un randament comparabil cu cel obținut la concentrația de 5 ppm, fiind doar cu 12% mai scăzut. În plus, în cazul experimentului 2, graficul ne arată ca procesul de oxidare este unul constant în comparație cu cel din experimentul 1. Un alt lucru de menționat este diferența majoră între rezultatul obținut utilizând fotoreactorul cu pat fix submersibil pentru perechea C12-C16 la concentrație de 10 ppm de numai 7% și rezultatul obținut în cazul reactorului cu particule în suspensie. Diferența fiind de 671%.

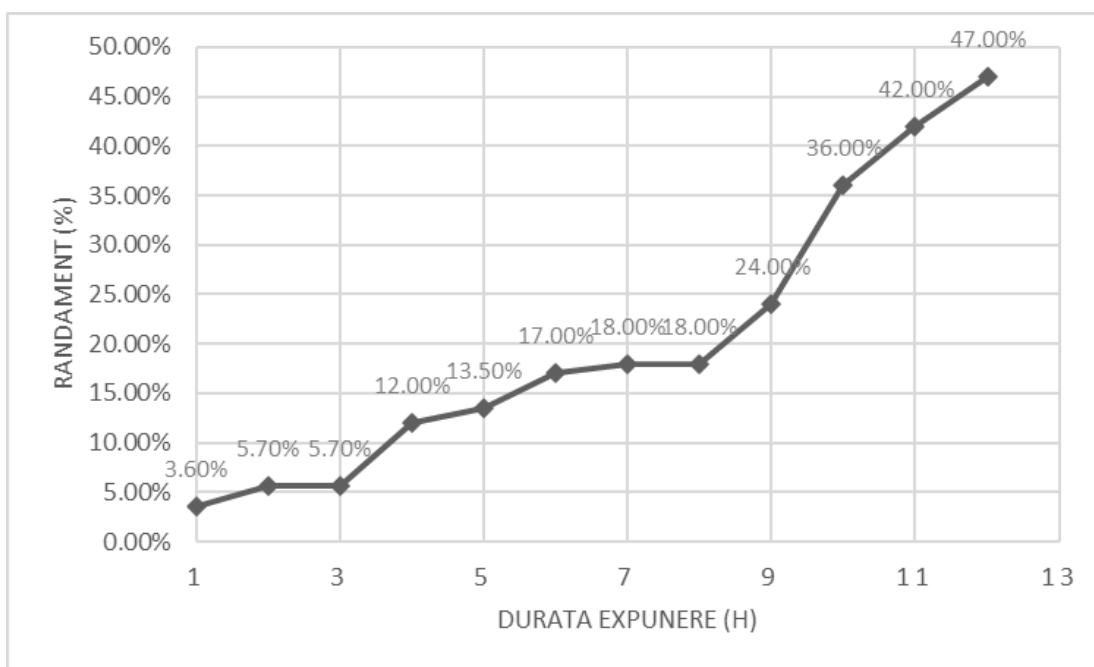


Figura 48 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu detecție concentrație 10 mg/L - C12 în soluție C12-C14-C16

Randament epurare apa C12-C14-C16 – Concentrație C14 - 10 mg/L

Tabel 31 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu detecție concentrație 10 mg/L - C14 în soluție C12-C14-C16

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	Ci (mg/L) Concentrație inițială	Ce (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	1	10	8.9	11.00
2	2	10	8.16	18.40
3	3	10	8.16	18.40
4	4	10	7.78	22.20
5	5	10	7.42	25.80
6	6	10	7.04	29.60
7	7	10	6.68	33.20
8	8	10	6.66	33.40
9	9	10	5.58	44.20
10	10	10	4.84	51.60
11	11	10	4.1	59.00
12	12	10	3.14	68.60

Concentrațiile obținute în cazul surfactantului C14 la o concentrație de 10 mg/L în urma oxidării fotocatalitice utilizând fotoreactorului submersibil cu particole în suspensie sunt inferioare celor obținute utilizând fotoreactorul cu pat fix din capitolul precedent, reușind să obținem un randament mai bun de 68.6% chiar dacă, în experimentele din capitolul anterior concentrația inițială este de 5mg/L. În comparație cu rezultatele obținute de același reactor, dar la o concentrație mai mică, eficiența este asemănătoare, mai mică doar cu 5%.

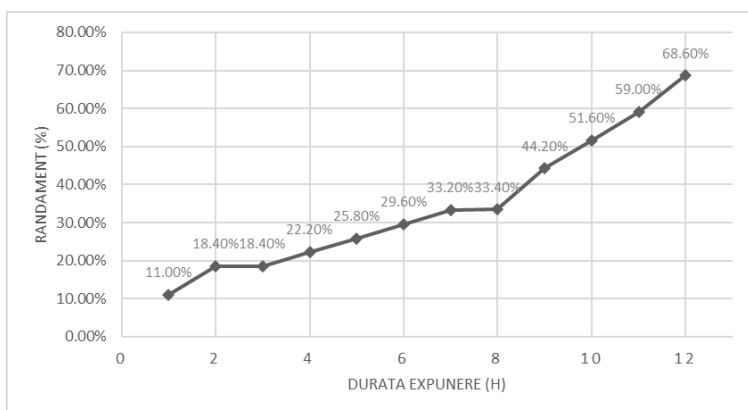


Figura 49 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu detecție concentrație 10 mg/L - C14 în soluție C12-C14-C16

Randament epurare apa C12-C14-C16 – Concentrație C16 - 10 mg/L

Tabel 32 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu detecție concentrație 10 mg/L - C16 în soluție C12-C14-C16

Nr. crt.	Durata expunerii (H)	Ci (mg/L) Concentrație inițială	Ce (mg/L) Concentrație obținută	Randament (%)
1	1	10	9.75	2.50
2	2	10	9.65	3.50
3	3	10	9.20	8.00
4	4	10	8.34	16.60
5	5	10	7.91	20.90
6	6	10	7.5	25.00
7	7	10	6.38	36.20
8	8	10	6.00	40.00
9	9	10	3.75	62.50
10	10	10	1.50	85.00
11	11	10	1.13	88.70
12	12	10	0.75	92.50

Eficiența procesului de oxidare fotocatalitica a reactorului submersibil cu particole în suspensie în cazul surfactantului C16 pentru experimentul doi la o concentrație inițială de 10 mg/L, respecta tendința generală și ajunge la valoarea de 92,6%. În comparație cu rezultatul obținut în primul experiment, acesta este cu 5% mai mic.

În comparație cu rezultatele obținute în capitolul 4.2 cu ajutorul reactorului submersibil cu pat fix, acestea sunt superioare, obținând o concentrație de 92,5% față de doar 37%. Cu toate acestea, în comparație cu reactorul nonsubmersibil cu pat fix în testarea hiaminei, rezultatele sunt comparabile și ne pot ajuta să înțelegem mai bine mecanismele chimice oxidative.

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

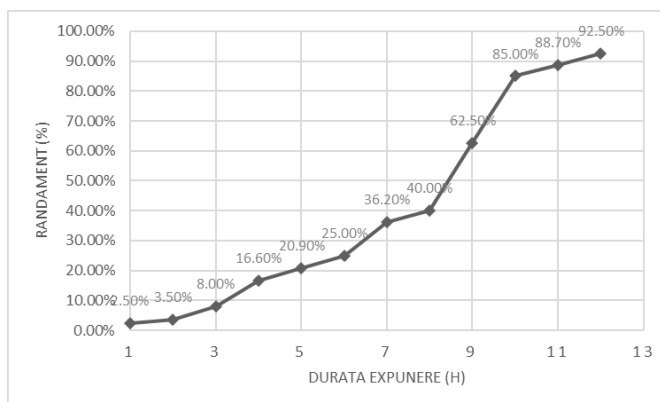


Figura 50 Rezultate fotocataliza Reactor submersibil cu detecție concentrație 10 mg/L - C16 în soluție C12-C14-C16

Măsurarea Carbonului organic total volatil

În ambele experimente, parametrii au fost salvați de către soft-ul reactorului și calibrați după fiecare sesiune de expunere. În datele culese, datorită principiului de funcționare al senzorului datele obținute în timpul unei sesiuni sunt liniare din acest motiv, este suficientă calibrarea valorilor de la începutul sesiunii și sfârșitul sesiunii. Calibrarea senzorilor s-a făcut folosind rezultatele măsură utilizând metoda expusă în capitolul 4 prin spectrofotometrie în spectru UV.

Tabel 33 Valori detectate de vTOC C12-C14-C16 la o concentrație de 5 mg/L

Valori detectate de vTOC C12-C14-C16 5 mg/L			
Durata expunerii (H)	Ci (mg/L) Concentrație initiala	Delta vToc inregistrat	Randament total (%)
1	5	0	2.00
2	5	142	16.40
3	5	98	30.00
4	5	227	37.40
5	5	274	52.20
6	5	327	60.00
7	5	379	67.20
8	5	405	67.20
9	5	376	71.80
10	5	445	84.40
11	5	612	97.20

12	5	639	97.60
----	---	-----	-------

Tabel 34 Valori detectate de vTOC C12-C14-C16 la o concentrație de 10 mg/L

Valori detectate de vTOC C12-C14-C16 10 mg/L			
Durata expunerii	Ci (mg/L) Concentratie initiala	Delta vToc inregistrat	Randament total (%)
1	5	0	2.50
2	5	146	3.50
3	5	106	8.00
4	5	357	16.60
5	5	461	20.90
6	5	610	25.00
7	5	604	36.20
8	5	869	40.00
9	5	756	62.50
10	5	867	85.00
11	5	1098	88.70
12	5	1263	92.50

În tabelele de mai sus, sunt prezentați parametrii obținuți în cadrul testelor, mai jos putem vedea că în cazul primului experiment (C12-C14-C16 Ci=5 mg/L), curba vTOC calibrata respecta trendul randamentul măsurată prin metode clasice.

Parametrii mășurați de către sensorul vTOC în cazul experimentului 2 (C12-C14-C16 Ci=5 mg/L) respectă și ei trendul general (tabela 35) însă măsurătorile nu mai sunt la fel de exacte.

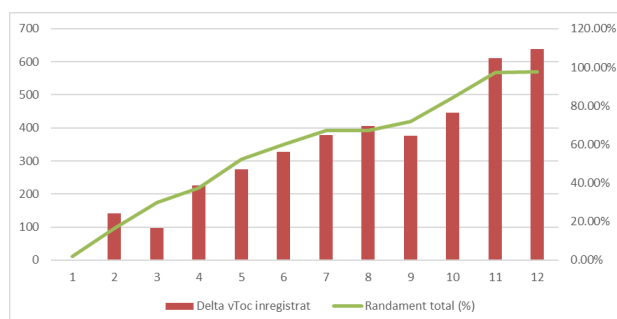


Figura 52 Valori detectate de senzorul vTOC C12-C14-C16 la o concentrație de 5 mg/L

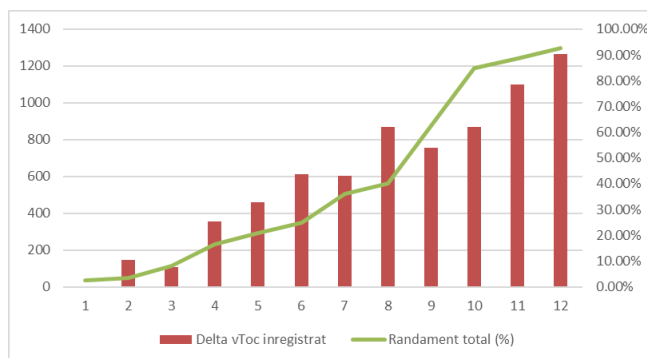


Figura 53 Valori detectate de senzorul vTOC C12-C14-C16 la o concentrație de 10 mg/L

4.3.4. Concluzii

Reactorul prezentată în acest capitol prezintă atât avantaje ce țin de funcționalitate cât și avantaje în ceea ce privește randamentul de oxidare catalitică. Funcționalitățile reactorului vin în întâmpinarea cercetătorului prin facilitarea experimentelor. Totodată, experimentele se bucura de o mai mare acurătate a timpilor de expunere.

În ceea ce privește randamentele obținute, prin experimentele de mai sus, reactorul a reușit să îmbunătățească procesele fotocatalitice ale catalizatorului obținând rezultate notabile în cazul surfactantului C16. Mai mult, în cazul celorlalți Surfactanți rezultatele obținute sunt superioare în comparație cu reactorul de tip submersibil cu pat fix.

Un alt avantaj al acestui tip de reactor este versatilitatea acestuia în privința cantității de TiO_2 utilizată în experimente. În cele 2 experimente, cantitatea de TiO_2 a fost aceeași – 10 mg/L. Un alt avantaj este posibilitatea utilizării în experimente a altor oxidanți cum ar fi peroxidul în experimente de fotocataliza avansată.

CAPITOLUL 5. CONTRIBUȚII ORIGINALE. CONCLUZII FINALE. PERSPECTIVE

5.1. Contribuții Originale

Prin activitatea de cercetare și construcție reactoare am adus următoarele contribuții originale:

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

1. Studiu de literatură privind utilizarea tehnicilor tradiționale și neconvenționale pentru epurarea apelor, precum și utilizarea nanotehnologiei pentru îndepărtarea poluanților organici din apele uzate;
2. Evaluarea catalizatorului TiO_2 în cadrul proceselor de fotocataliza pentru îndepărtarea surfactanților BZT, C12, C14 și C16;
3. Configurarea și construcția reactorului fotocatalitic nonsubmersibil cu pat fix;
4. Configurarea reactorului fotocatalitic submersibil cu pat fix;
5. Configurarea și construcția reactorului fotocatalitic submersibil cu detecție;
6. Introducerea și configurarea senzorilor de măsurare a substanțelor volatile în reactorul de fotocataliza;
7. Evaluarea performanțelor reactoarelor configurate asupra poluanților notați mai sus.

5.2. Concluzii Finale

Principala distincție funcțională dintre cele trei reactoare este modul de expunerea la fotocataliza la energia electromagnetică. Astfel primele două reactoare prezentate sunt de tip pat fix, unde catalizatorul este depus pe sticla acrilică iar ultimul reactor, chiar dacă poate fi folosit și cu pat fix, a fost testat prin dispunerea catalizatorului în suspensie. Una din principalele limite ale reactoarelor fotocatalitice este distribuția eficientă a luminii către catalizatorii care sunt în contact direct cu poluanții apoși. Un alt lucru important de menționat este procesul de separare a catalizatorului, sistemele de fotocataliza în suspensie necesită un pas suplimentar. Astfel, pe lângă funcționalitatea reactoarelor, cele două metode au un impact direct asupra rezultatelor, mai ales prin compararea directă a randamentelor între cele două reactoare submersibile. Reactorul trei, arată un randament superior față de reactorul doi, catalizatorul în suspensie oferind rezultate cu până la 30% mai bune în comparație cu cel cu pat fix.

În cadrul experimentelor am obținut randamente aproape maxime folosind catalizatorul TiO_2 reactorul nonsubmersibil (cap. 4.1), cu un timp de expunere cu până la 92% mai mic decât timpul natural de înjumătățire. Prin urmare, prin introducerea de noi funcții economice în configurația sistemului cum ar fi aerarea și agitarea soluției în timpul expunerii sau modificarea pH-ului, ne așteptăm la rezultate mai bune în ceea ce privește expunerea în timp.

În cazul concentrațiilor mai mici, ne așteptăm la o reducere a timpului de expunere sub 4 ore din cercetările prezentate mai sus și din testele preliminare efectuate în laborator. În comparație

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

cu reactoarele nonsubmersibile, rezultatele sunt superioare și ne oferă un punct de plecare în alegerea tipului de reactor fotocatalitic în cercetări viitoare.

În ceea ce privește reactorul submersibil prezentat în cap 4.2, rezultatele obținute în cadrul testelor sunt inferioare celor obținute cu ajutorul reactorului nonsubmersibil. Cu toate acestea ne oferă un punct de plecare pentru construcția unor noi tipuri de reactoare fotocatalitice.

În prezent, rezultatele nu sunt la nivelul necesar pentru aplicarea unei astfel de soluții tehnice în epurarea apelor menajere și industriale. Cu toate acestea, putem obține o înțelegere mai bună a mecanismelor de fotocataliza, a capacităților catalizatorului TiO_2 și an impactului designului de reactor asupra eficienței deteriorii chimice prin fotocataliza, folosind experimentele prezentate în capitolul 4.2. Unul din avantajele reactoarelor submersibile (cap. 4.2 și 4.3) este faptul că ocupă mai puțin spațiu decât cel nonsubmersibil datorită configurației alese. De asemenea, au avantajul de a fi construite pe axa verticală, ceea ce este esențial pentru construirea sa la nivel industrial.

În ceea ce privește randamentele obținute în capitolul 4.3, rezultatele experimentelor au demonstrat că reactorul a reușit să îmbunătățească procesele fotocatalitice ale catalizatorului, ceea ce a dus la rezultate bune în cazul surfactantului C16. În plus, în comparație cu reactorul de tip submersibil cu pat fix, rezultatele preliminare obținute în cazul altor surfactanți sunt mai bune.

Reactorul descris în capitolul 4.3 oferă avantaje atât în ceea ce privește funcționalitatea, cât și în ceea ce privește randamentul de oxidare catalitică. Funcționalitățile reactorului ajută cercetătorul să efectueze experimentele într-un mediu controlat. Mai mult, prin utilizarea acestui reactor, se pot obține date în timp real iar timpii de expunere sunt atent monitorizați.

Un alt avantaj al acestui tip de reactor este că este versatil în ceea ce privește cantitatea de TiO_2 utilizată în experimente. Un avantaj suplimentar este posibilitatea de a utiliza alți oxidanți, cum ar fi peroxidul, în experimente de fotocataliza avansată.

5.3. Perspective

Rezultatul oferă o bază solidă pentru cercetările viitoare care vizează rafinarea teoriei și eficientizarea sistemelor de fotocataliza în domeniul apei uzate bazate pe nanotehnologie.

Continuarea dezvoltării sistemului de detecție prin măsurarea compușilor volatili utilizând senzori și echipamente accesibile ce pot duce la crearea unor echipamente accesibile pentru monitorizarea și detectarea compoșilor organici în apele uzate.

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

O altă direcție ce poate fi urmată este analizarea performanțelor fotoreactoarelor configurate și în cazul altor compuși organici. Mai mult, cu ajutorul fotoreactorului cu particule în suspensie pot fi evaluate și cercetate noi metode de fotocataliza avansată.

Datorită versatilității reactoarelor prezentate, în cercetări viitoare, pot fi testați diverși poluanți ai apelor, prin comparație cu rezultatele prezentate fiind posibilă teoretizarea unor noi mecanisme în procesul de fotocataliza. De altfel, diferențele dintre rezultatele obținute de reactorul din capitolul 4.2 și reactorul din capitolul 4.3, în condițiile unor teste viitoare, prin observarea continue a acestei diferențe poate releva importanța procesului de mixare și expunere treptată a catalizatorului la radiație electromagnetică. O altă perspectivă teoretică poate fi impactul presiunii parțiale la suprafața soluție asupra randamentului epurării apelor.

LISTA DE PUBLICATII

1. Cristina Ileana Covaliu, Gigel Paraschiv, Oana Stoian and Alexandru Vișan, Nanomaterials applied for heavy metals removal from wastewater, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 572 (2019) 012074, 1-7;
2. Alexandru VISAN, Leon COVALIU, Cristina Ileana COVALIU-MIERLĂ, REMOVAL FROM WASTEWATER OF BENZETHONIUM CHLORIDE (BZT) BY PHOTOCATALYSIS, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 86, Iss. 2, 2024.
3. Alexandru VISAN, Leon COVALIU, Cristina Ileana COVALIU-MIERLĂ, Review - Ecological treatment of wastewater containing a cationic surfactant pollutant, Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, Environmental Engineering ISSN 2285-6064, acceptat spre publicare la 20 octombrie 2023

PREZENTĂRI LA CONFERINȚE INTERNAȚIONALE

4. Prezentare orală - Vișan A., Butnariu C. I., Voicu Ș., Iovu H., Deák Gy., Paraschiv G., WASTEWATER TREATMENT USING NANOTECHNOLOGY, International Symposium ISB-INMA TEH Agricultural and Mechanical Engineering, 2023;
5. Prezentare orală - Vișan Al., Covaliu L.D., Matei E, THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF BENZETHONIUM CHLORIDE (BZT) USING TIO₂ NANOPARTICLES, International Symposium ISB-INMA TEH Agricultural and Mechanical Engineering, 2022;
6. Prezentare orală - Vișan A., Butnariu C. I., Voicu Șt., Iovu H., Deák Gy., Paraschiv G., WASTEWATER TREATMENT USING NANOTECHNOLOGY, International Symposium ISB-INMA TEH Agricultural and Mechanical Engineering, 2018;

7. Prezentare orala - C. I. Covaliu, G. Paraschiv, O. Stoian, A. Vișan, Nanomaterials applied for heavy metals removal from wastewater, International Conference on Innovative Research – ICIR EUROINVENT, 2019;
8. Poster - Vișan A., Butnariu C. I., Voicu Șt., Iovu H., Deák Gy., Paraschiv G., WASTEWATER TREATMENT USING NANOTECHNOLOGY , EmergeMAT, 2018

Bibliografie

- [2] „INSTITUTUL NAȚIONAL DE STATISTICĂ,” 30 10 2016. [Interactiv]. Available: <http://statistici.insse.ro/shop/index.jsp?page=tempo3&lang=ro&ind=PMI110B>.
- [3] S. Paraschiv, L. S. Paraschiv și A. Serban, „An overview of energy intensity of drinking water production and wastewater treatment,” *Energy Reports*, Vol. %1 din %2Volume 9, Supplement 11, pp. 118-123, 2023.
- [4] C. Chen, X. Zhang, S. Wang și H. Zhang, „Regional-scale water-energy nexus management by a mixed Possibilistic-Flexible robust nonlinear programming model;,” *Journal of Hydrology*, vol. Volume 603; Part A, 2021.
- [9] A. W. Alattabi, C. Harris, R. Alkhaddar, A. Alzeyadi și K. Hashim, „Treatment of Residential Complexes’ Wastewater using Environmentally Friendly Technology,” *Procedia Engineering*, vol. 196, pp. 792-799, 2017.
- [10] M.-B. U și J. E., „Anaerobic Biodegradation of Detergent Surfactants,” *Materials*, pp. 181-206, 2009.
- [11] L. Spitz, *Soaps and Detergents*, San Diego: AOCS Press, 1996.
- [12] V. Fainerman, D. MSbius și R. Miller, *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*, Amsterdam - London - New York- Oxford- Paris - Shannon - Tokyo: ELSEVIER, 2001.
- [29] G. Camera-Roda, F. Santarelli, V. Augugliaro, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano și S. Yurdakal, „Photocatalytic process intensification by coupling with pervaporation,” *Catalysis Today*, vol. 161, nr. 1, pp. 209-213, 2011.

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

- [31] S. Mozia, A. Morawski, R. Molinari, L. Palmisano și V. Loddo, „Photocatalytic membrane reactors: fundamentals, membrane materials and operational issues,” în *Handbook of membrane reactors*, Woodhead Publishing Series in Energy, 2013, pp. 236-295.
- [62] M. Clara, S. Scharf, C. Scheffknecht și O. Gans, „Occurrence of Selected Surfactants in Untreated and Treated Sewage.,” *Water Res.*, vol. 41, nr. 19, p. 4339–4348, 2007.
- [63] M. Collivignarelli, A. Abbà, C. Miino și D. S. M., „Treatment for color removal from wastewater: State of the art,” *J. Environ. Manage*, vol. 236, p. 727–745, 2019.
- [64] M. Collivignarelli, A. Abbà, M. Bestetti, B. Crotti și M. Carnevale Miino, „Electrolytic Recovery of Nickel and Copper from Acid Pickling Solutions Used to Treat Metal Surfaces.,” *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 101, 230.
- [65] J. Wang și L. Chu, „Irradiation treatment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in water and wastewater: An overview.,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 125, p. 56–64, 2016.
- [66] K. Jardak, D. P. și R. Daghrir, „Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes.,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, p. 3195–3216, 2016.
- [67] G. Kekeç și S. Cosgun, „Genotoxicity potentials of anionic and cationic amino acid-based surfactants.,” *Toxicol. Ind. Health*, vol. 31, p. 377–385., 2015.
- [68] C. Ramprasad și L. Philip, „Surfactants and personal care products removal in pilot scale horizontal and vertical flow constructed wetlands while treating greywater.,” *Chem. Eng. Journal*, vol. 284, p. 458–468, 2016.
- [69] M. Lechuga, M. Fernández-Serrano, E. Jurado, J. Núñez-Olea și F. Ríos, „Acute toxicity of anionic and non-ionic surfactants to aquatic organisms.,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 125, pp. 1-8, 2016.
- [70] M. Palmer și H. Hatley, „The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: A critical review.,” *Water Res.*, vol. 147, p. 60–72, 2018.
- [71] IARC, „IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans | Some Chemicals used as solvents,” 2017.
- [72] Y. Eng, S. V.K. și A. Ray, „Photocatalytic degradation of nonionic surfactant, Brij 35 in aqueous TiO₂ suspensions,” *Chemosphere*, vol. 79, p. 205–209, 2010.
- [73] M. Palmer și H. Hatley, „The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: A critical review.,” *Water Res.*, vol. 147, p. 60–72, 2018.

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

- [74] C. Nascimento, M. Veit, S. Palácio, G. Gonçalves și M. Fagundes-Klen, „Combined Application of Coagulation/Flocculation/Sedimentation and Membrane Separation for the Treatment of Laundry Wastewater.,” *International J. Chem. Eng.*, vol. 345, pp. 1-13, 2019.
- [75] R. Azarmi și A. Ashjarian, „Type and application of some common surfactants.,” *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 7, p. 632–640, 2015.
- [76] J. Steber, „The Ecotoxicity of Cleaning Product Ingredients, in: Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces.,” *Elsevier*, vol. 2, pp. 721-746, 2007.
- [77] S. Bering, J. Mazur, K. Tarnowski, M. Janus, S. Mozia și A. Morawski, „The application of moving bed bioreactor (MBBR) in commercial laundry wastewater treatment.,” *Sci. Total Environ.*, vol. 627, p. 1638–1643, 2018.
- [134] H. C. X. Liu, Y. Wang și J. Chen, „Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water,” *Water research*, vol. 45, nr. 11, pp. 3499-3511, 2011.
- [135] N. Cui, X. Zhang, Q. Xie, S. Wang, J. Chen, L. Huang și X. Cai, „Toxicity profile of labile preservative bronopol in water: the role of more persistent and toxic transformation products,” *Environmental pollution*, vol. 159, nr. 2, pp. 609-615, 2011.
- [136] P. Howard, *Handbook of environmental fate and exposure data: for organic chemicals, volume III pesticides*, Routledge, 2017.
- [137] G. Z. Memon, M. I. Bhangar, M. Akhtar, F. N. Talpur și J. R. Memon, „Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent.,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 138, nr. 1-3, pp. 616-621, 2008.
- [138] R. Allabashi, Arkas, H. G. M. și D. Tsiourvas, „Removal of some organic pollutants in water employing ceramic membranes impregnated with cross-linked silylated dendritic and cyclodextrin polymers.,” *Water Research*, vol. 41, nr. 2, pp. 476-486, 2007.
- [139] G. Crini și M. Morcellet, „Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins,” *Journal of Separation Science*, vol. 25, nr. 13, pp. 789-813, 2002.
- [159] Y. X. Zhao, M. Y. Ding și D. P. Chen, „Adsorption properties of mesoporous silicas for organic pollutants in water,” *Analytica chimica acta*, vol. 542, nr. 2, pp. 193-198, 2005.
- [160] S. A. El-Safty, A. Shahat și M. Ismael, „Mesoporous aluminosilica monoliths for the adsorptive removal of small organic pollutants,” *Journal of hazardous materials*, vol. 201, pp. 23-32, 2012.

Sisteme fotocatalitice aplicate în scopul eliminării detergenților din apele uzate

- [161] A. Gil, F. C. C. Assis, S. Albeniz și S. A. Korili, „Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, nr. 3, pp. 1032-1040, 2011.
- [162] Tezel, U., Pavlostathis și S. G., „Role of Quaternary Ammonium Compounds,” în *Antimicrobial Resistance in the Environment.*, John Wiley & Sons, 2011, pp. 349-387.
- [185] M. T. Garcia, I. Ribosa, T. Guindulain, J. Sanchez-Leal și J. Vives-Rego, „Fate and effect of monoalkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment,” *Environmental Pollution*, , vol. 111, nr. 1, pp. 169-175, 2001.
- [190] D. Rosso și M. K. Stenstrom, „Comparative economic analysis of the impacts of mean cell retention time and denitrification on aeration systems,” *Water research*, vol. 39, nr. 16, pp. 3773-3780, 2005.
- [191] M. K. Stenstrom și R. G. Gilbert, „Effects of alpha, beta and theta factor upon the design, specification and operation of aeration systems,” *Water Research*, vol. 15, nr. 6, pp. 643-654, 1981.
- [192] K. H. Mancy și D. A. Okun, „Effects of surface active agents on bubble aeration,” *ournal (Water Pollution Control Federation*, pp. 351-364, 1960.
- [193] S. & T. K. AIBA, „EFFECT OF SURFACE ACTIVE AGENT ON OXYGEN ABSORPTION IN BUBBLE AERATION II,” *The Journal of General and Applied Microbiology*,, vol. 10, nr. 2, pp. 157-162, 1964.
- [194] G. K. & S. M. K. Masutani, „Dynamic surface tension effects on oxygen transfer,” *ournal of environmental engineering*, vol. 117, nr. 1, pp. 126-142, 1991.
- [207] H. Fu, J. Lin, L. Zhang și Y. Zhu, „Photocatalytic activities of a novel ZnWO₄ catalyst prepared by a hydrothermal process,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 306, pp. 58-67, 2006.
- [208] P. Madhusudan, J. Ran, J. Zhang, J. Yu și G. Liu, „Novel urea assisted hydrothermal synthesis of hierarchical BiVO₄/Bi₂O₂CO₃ nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 110, pp. 286-295, 2011.
- [209] S.-Y. Lee și S.-J. Park., „TiO₂ photocatalyst for water treatment applications,” *Journal of industrial and engineering chemistry*, vol. 19, nr. 6, pp. 1761-1769, 2013.
- [215] P. Fu și P. Zhang, „Uniform dispersion of Au nanoparticles on TiO₂ film via electrostatic self-assembly for photocatalytic degradation of bisphenol A,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 96, nr. 1-2, pp. 176-184, 2010.