

UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR



TEZA DE DOCTORAT

MATERIALE NANOSTRUCTURATE CU ROL FOTOCATALITIC IN
PROCESELE DE EPURARE A APELOR

Coordonatori științifici:

Prof.dr.ing. Cristian PREDESCU

Prof.dr.chim. Ecaterina MATEI

Autor:

Claudia Ionela DRĂGAN (TARCEA)

Președinte

Prof. dr.ing. Iulian Vasile ANTONIAC

Univ. Politehnica din București

Conducător științific

Prof.dr.ing. Cristian PREDESCU

Univ. Politehnica din București

Prof.dr.chim. Ecaterina MATEI

Univ. Politehnica din București

Referenți științifici

Conf.dr.ing. Lidia Gabriela FAVIER

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

Prof.dr.ing. Constantin BACIU

Univ. Tehnică Gheorghe Asachi din Iași

Prof.dr.ing. Alexandra BANU

Univ. Politehnica din București

București, 2020

Cuprins

Introducere	4
Capitolul 1 - STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL OBȚINERII MATERIALELOR NANOSTRUCTURATE CU PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE.....	13
1.1. Considerații generale	13
1.2. Comparație între proprietățile fotocatalitice ale TiO ₂ cu alte materiale.....	16
1.3. Caracteristici generale ale TiO ₂ nanostructurat	20
1.4. Materiale nanostructurate oxidice pe baza de TiO ₂ utilizate în procese fotocatalitice 23	
1.5. Materiale nanostructurate oxidice de TiO ₂ pe suport fix utilizate în procese fotocatalitice	29
1.6. Metode de obținere și tehnici de validare privind imobilizarea TiO ₂ pe suporturi ..	35
1.6.1. Metoda sol-gel.....	36
1.6.2. Metoda de tratament termic	38
1.6.3. Depunerea chimică în fază de vapori (CVD)	39
1.6.4. Depunere electroforetică.....	41
1.6.5. Metoda de oxidare și anodizare	42
1.7. Concluzii	43
Capitolul 2 - OBIECTIVELE ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII	45
2.1. Obiectivele tezei de doctorat.....	45
2.2. Metodologia de cercetare.....	46
2.3. Metode de analiză și echipamente utilizate.....	47
2.3.2. Caracterizarea morfologică	50
2.3.3. Caracterizarea structurală.....	51
2.3.4. Caracterizarea de suprafață	51
2.3.5. Determinări calitative și cantitative prin metode spectrofotometrie	53
2.4. Modele cinetice utilizate în procesul de fotodegradare a nanostructurilor pe bază de TiO ₂	54
Capitolul 3 - OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA NANOSTRUCTURILOR PE BAZĂ DE TIO2 ...	58
3.1. Obținerea materialelor nanostructurate pe bază de TiO ₂	59
3.1.1. Obținerea nanostructurilor de TiO ₂ pe suprafața de Ti (TiO ₂ /Ti)	59
3.1.2. Obținerea compozitului nanostructurat de tip Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂ (TiO ₂ comp)	60
3.1.3. Obținerea nanoparticulelor de TiO ₂ (TiO ₂ NP)	63
3.2. Caracterizarea nanostructurilor obținute	64
3.2.1. Caracterizarea nanostructurilor de TiO ₂ obținute pe suport de Ti.....	64
3.2.2. Caracterizarea compozitului nanostructurat TiO ₂ comp	70
3.2.3. Caracterizarea nanoparticulelor de TiO ₂ (TiO ₂ NP)	75
3.3. Concluzii	78

Capitolul 4 - **EVALUAREA PERFORMANTELOR FOTOCATALITICE A**

NANOSTRUCTURILOR PE BAZĂ DE TiO_280

4.1. Condiții experimentale privind aplicarea procesului de fotocataliză pentru degradarea poluanților sub formă de coloranți utilizând materiale nanostructurate pe bază de TiO_2 .. 80

4.1.1. Materiale utilizate și caracteristicile acestora 80

4.1.2. Metoda de lucru 83

4.2. Eficiența fotocatalitică a TiO_2 nanostructurat pe suport fix de Ti 85

4.2.1. Corelații între suprafața activă a suportului fix nanostructurat și nanostructurii de tip pulbere 85

4.2.2. Influența parametrilor de lucru asupra eficienței procesului de fotodegradare 89

4.2.3. Mecanisme cinetice de fotodegradare a MB utilizând TiO_2 nanostructurat pe suport fix de Ti 92

4.3. Eficiența fotocatalitică a compozitului ternar magnetic TiO_2comp 97

4.3.1 Influența parametrilor de lucru asupra eficienței de fotodegradare..... 97

4.3.2 Mecanisme cinetice de fotodegradare a coloranților MB și NGB 100

4.4. Eficiența fotocatalitică a nanoparticulelor de TiO_2 (TiO_2NP) 105

4.4.1. Influența parametrilor de lucru asupra eficienței de fotodegradare..... 105

4.4.2. Mecanisme cinetice de fotodegradare a coloranților MB și NGB 108

4.5. Performanța fotocatalitică comparativă a nanostructurilor pe bază de TiO_2 în suspensie și imobilizat pe suport fix în vederea degradării albastrului de metilen (MB) 111

4.6. Studii de regenerare și reutilizare 115

4.7. Concluzii 116

Capitolul 5.....119

CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE DE VIITOR

..... 119

Concluzii finale 119

Contributii originale 123

Perspective de viitor 124

Bibliografie

Diseminarea rezultatelor

Cuvinte cheie: nanostructuri cavitationale, compozit ternar nanostructurat, miez magnetic, tratament chimic alcalin, oxidare avansată, procese fotocatalitice, microscopie electronică de baleiaj, difracție de raze X

Introducere

Cele mai importante provocări științifice și tehnice cu care se confruntă lumea în secolul 21 sunt cele legate de protejarea mediului inconjurător, de poluare și de economisirea resurselor energetice, în vederea îmbunătățirii calității vieții. Una din consecințele dezvoltării rapide a industriei o reprezintă producerea unor cantități mari de ape uzate care reprezintă un real pericol atât pentru mediul activ cât și pentru populație.

Ingineria materialelor este un domeniu care a cunoscut o dezvoltare rapidă, fiind unul dintre cele mai promițătoare domenii care conduc la sinteza unor materiale noi, dezvoltarea de metode de obținere a produselor noi, înlocuirea echipamentelor existente cu consum energetic mare cu unele care produc materiale cu performanțe îmbunătățite. Astfel, ingineria materialelor oferă soluții la probleme deja existente și măsuri pentru viitoare probleme. Cercetările din acest domeniu au condus la dezvoltarea unor materiale cu proprietăți deosebite, ce deschid oportunități cu aplicabilitate în știința materialelor, medicină, ingineria chimică și ingineria mediului.

Progresul la scară nanometrică în domeniul științei și ingineriei, sugerează că multe dintre problemele curente care implică calitatea apei ar putea fi rezolvate sau ameliorate folosind nanocatalizatori, ca o alternativă economică și eficientă pentru purificarea și decontaminarea apei. Nanomaterialele sunt disponibile la nivel global și prezintă o capacitate remarcabilă de a îndepărta efectiv poluanții organici și anorganici din apă. Cu toate acestea, pentru o comercializare reușită a tehnologiei de tratare a apelor este necesar ca anumite deficiențe inerente să fie abordate în mod adecvat. Printre acestea se numără agregarea nanoparticulelor, în procesul de filtrare a apei cât și efectele adverse ale acestora asupra sănătății umane și a mediului. Pentru a depăși aceste probleme și obține simultan două sau mai multe proprietăți dorite se fac eforturi pentru proiectarea și dezvoltarea de nanostructuri.

Utilizarea nanoparticulelor de TiO_2 pentru fotodegradarea coloranților din apele uzate poate fi considerată o alternativă viabilă, datorită faptului că se exploatează proprietățile optice, chimice și electrice ale fotocatalizatorilor. În practică totuși, eficiența procesului fotocatalitic variază destul de mult, depinzând de materialul folosit, precum și de factorii de mediu în care se desfășoară procesul. Optimizarea procesului fotocatalitic depinde de obținerea materialelor cu proprietăți caracteristice, cum ar fi: structură cristalină, dimensiunea de cristalit, suprafață specifică, prezența defectelor care prin corectare pot oferi sistemelor fotocatalitice o eficiență ridicată, timp redus de funcționare și posibilitatea de a fi utilizate la scară industrială cu un preț scăzut de producție.

Pornind de la aceste premize, prin cercetările efectuate în cadrul prezentei teze de doctorat s-a urmărit investigarea proprietăților nanostructurilor pe bază de TiO_2 , sintetizate sub diferite forme, în vederea dezvoltării unor metode rapide de sinteza și funcționalizare, cu costuri reduse și eficiență ridicată în fotodegradarea coloranților. Strategia abordată în vederea îmbunătățirii eficienței de recuperare a materialului fotocatalitic a avut în vedere imobilizarea fotocatalizatorului.

Teza de doctorat este relevantă pentru cercetarea fundamentală și aplicativă din domeniul ingineriei materialelor, propunându-și obținerea unor materiale nanostructurate pe bază de TiO_2 care să ofere eficiență fotocatalitică, îndepărtare rapidă și controlată din sistemele apoase după desfășurarea procesului fotocatalitic și capacitate de regenerare în vederea reutilizării. Având ca punct de referință literatura de specialitate din domeniul ingineriei materialelor s-au obținut două tipuri de nanostructuri de TiO_2 fixate pe suport, care ulterior au fost utilizate în procesele fotocatalitice cu scopul îndepărtării coloranților țintă proveniți din industria textilă.

Teza de doctorat este structurată pe 5 capitole cuprinzând 14 tabele, 62 figuri și 256 de referințe bibliografice.

Capitolul 1 intitulat „**Stadiul actual al cercetării în domeniul obținerii materialelor nanostructurate cu proprietăți fotocatalitice**” cuprinde informații generale din literatura de specialitate cu privire la nanomateriale oxidice cu accent pe nanostructurile pe baza de TiO_2 și posibilele aplicații ale acestora în procesele de fotodegradare. De asemenea, pe baza publicațiilor de specialitate sunt prezentate metodele de obținere a TiO_2 nanostructurat pe suport fix.

Capitolul 2 intitulat „**Obiectivele și metodologia cercetării**” cuprinde informații cu privire la obiectivele, metodologia cercetării și a planului experimental. Totodată, în acest capitol sunt descrise pe scurt echipamentele utilizate și mecanismele cinetice de fotodegradare a coloranților utilizând materialele pe baza de TiO_2 nanostructurate obținute.

Capitolul 3 intitulat „**Obținerea și caracterizarea nanostructurilor pe bază de TiO_2** ” prezintă proiectarea și obținerea a două materiale fotocatalitice pe bază de TiO_2 nanostructurat, unul obținut pe suport de Ti prin tratarea chimică avansată a suprafeței acestuia, în vederea dezvoltării unor cavități nanostructurate cu suprafață specifică activă mare și celălalt obținut sub formă de compozit ternar nanostructurat cu miez magnetic.

Evaluarea performanțelor materialelor obținute s-a realizat prin efectuarea testelor privind investigarea structurii și morfologiei, utilizând măsurători de difracție de raze X (XRD) și microscopie electronică de baleiaj (SEM). Determinarea suprafeței specifice și

porozitatea nanostructurilor au fost investigate prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET), iar stabilirea încărcării electrice a suprafeței materialelor, interacțiunilor dintre substanța solid/lichid și tendința de aglomerare s-a realizat cu ajutorul măsurătorilor de potențialul zeta. Prin compararea rezultatelor obținute cu nanopulberile de TiO_2 în suspensie, utilizate ca etalon al procesului clasic de fotocataliză, au fost demonstrate avantajele utilizării celor 2 tipuri de materiale nanostructurate.

Capitolul 4, intitulat „**Evaluarea performanțelor nanostructurilor pe baza de TiO_2** ” relevă rezultatele obținute pentru materialele fotocatalitice de tip TiO_2 nanostructurat fixat pe suport de Ti și TiO_2comp în procesele de fotodegradare a colorantului albastru de metilen (MB). În vederea demonstrării eficienței de degradare a colorantului studiat, rezultatele obținute au fost comparate cu pulberea de TiO_2 nanostructurată utilizată în mod frecvent în procese de fotocataliză. De asemenea, un alt colorant, verde de naftol B (NGB) a fost testat în prezența TiO_2 nanoparticule și a compozitului ternar magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (TiO_2comp) sub formă de pulbere.

Capitolul 5 intitulat „**Concluzii finale, contribuții originale și perspective de viitor**” evidențiază performanțele materialelor obținute. Prin urmare, s-au proiectat și testat 2 materiale nanostructurate pe bază de TiO_2 , unul obținut prin tratament alcalin, urmat de oxidarea suprafeței de Ti pur, utilizând NaOH și acetonă, în scopul creșterii pe suport fix de Ti a unor nanostructuri de TiO_2 , cu avantajul îndepărtării controlate a materialului catalitic din mediile apoase și celălalt material catalitic compozit de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (TiO_2comp), cu miez magnetic protejat de un strat de silice care asigură menținerea proprietăților fotocatalitice ale învelișului de TiO_2 și îndepărtarea în câmp magnetic controlat a materialului prin acțiunea miezului magnetic.

Cele 2 tipuri de materiale obținute și testate prezintă avantajul unei suprafețe specifice mari, datorată structurilor cu dimensiuni nanometrice, eficienței de recuperare asigurată de suportul fix, respectiv miezul magnetic, menținându-se în același timp eficiența fotocatalitică. Caracterizarea materialelor s-a realizat cu ajutorul măsurătorilor de difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM), metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET) și măsurători de potențial zeta. Prin compararea cu nanopulberile de TiO_2 utilizate ca etalon al procesului clasic de fotocataliză care prezintă limitări, au fost demonstrate avantajele utilizării celor 2 tipuri de materiale privind capacitatea catalitică.

Capitolul 1

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL OBȚINERII MATERIALELOR NANOSTRUCTURATE CU PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE

1.1. Considerații generale

Dezvoltarea unor materiale eficiente de tratare a apei uzate, capabile să îmbunătățească calitatea apei este fără îndoială una dintre principalele probleme cu care se confruntă societatea în prezent. Indisponibilitatea de apă potabilă este o problemă crucială în special în regiunile în care sistemele convenționale de tratare a apei potabile nu elimină agenții patogeni, ionii metalici și deșeurile industriale. Apa curată și potabilă este necesară într-o varietate de industrii, cum ar fi industria textilă, electronică, alimentară și farmaceutică. În procesul de remediere a mediului pot fi folosite diferite tipuri de nanomateriale și prin urmare, pot fi exploatate mai multe abordări în acest scop [1].

Cercetarea în acest domeniu a generat noi procese numite procese avansate de oxidare, în special sub formă de fotocataliză eterogenă, care transformă energia fotonului în energie chimică. Aplicarea conceptului de ingineria materialelor în cataliza eterogenă se bazează pe transformările care au loc la suprafața catalizatorului la nivel molecular [2]. Obținerea materialelor cu dimensiuni nanometrice permite înțelegerea mecanismelor de reacție, precum și a unor sisteme catalitice utile. Cu toate acestea, în ciuda mai multor progrese în proiectarea de noi metode de obținere a nanomaterialelor, există încă numeroase dificultăți care trebuie depășite.

În ultimul deceniu au fost raportate activități fotocatalitice pentru multe nanomateriale oxidice, precum TiO_2 , ZnO , nitrură de carbon grafitică ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), etc [4, 5]. De mai bine de trei decenii, cel mai studiat dintre aceste nanomateriale este TiO_2 datorită activității fotocatalitice excelente. Mai mult, pentru a asigura separarea magnetică a TiO_2 , încorporarea unui miez de Fe_3O_4 s-a dovedit a fi foarte utilă [6]. Fe_3O_4 , fiind un fotocatalizator în sine, are un comportament superparamagnetic pentru particule ce prezintă dimensiunea sub 20 nm [7, 8]. Această proprietate împreună cu capacitatea sa fotocatalitică a fost raportată a fi promițătoare pentru tehnologiile de tratare a apei și a apelor uzate [9-11]. Similar, ZnO , un semiconductor cu bandă largă și $\text{g-C}_3\text{N}_4$, un fotocatalizator fără metale în compoziție au apărut recent ca materiale eficiente pentru aplicații fotocatalitice [12-14]. Un alt material

foarte important utilizat în procesele fotocatalitice este grafena, care de la descoperirea sa în 2004 [15], împreună cu derivații acesteia au câștigat o atenție semnificativă în multe aplicații.

1.3. Caracteristici generale ale TiO_2 nanostructurat

Dintre nanomaterialele oxidice, dioxidul de titan nanocristalin (TiO_2) este considerat ca fiind unul dintre cei mai studiați oxizi metalici din domeniul științei materialelor prezentând activități catalitice excelente, antimicrobiene, precum și capacitate de auto-curățare [21].

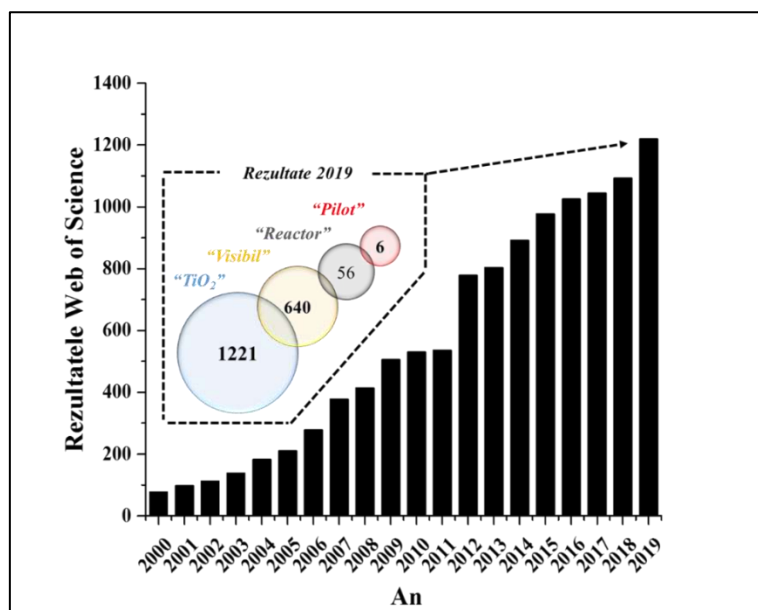


Fig.1.6. Numarul de publicații referitoare la utilizarea TiO_2 în procesele de fotodegradare, din Web of Science din 2000 până în 2019. Rezultate detaliate din ultimul an (2019) indică cuvintele cheie de căutare: TiO_2 , vizibil, reactor și pilot

Literatura de specialitate menționează că fotocataliza bazată pe TiO_2 a fost cercetată intens pentru aplicații de fotodegradare cu rezultate în general pozitive, datorită faptului că TiO_2 față de alți fotocatalizatori posedă hidrofilicitate, stabilitate pe termen lung și fotoreactivitate ridicată, alături de costuri mai mici și netoxicitate [83]. Aceste proprietăți, împreună cu capacitatea fotocatalitică a TiO_2 au fost raportate a fi eficiente pentru tehnologiile de tratare a apei și epurare a apelor uzate așa cum reiese din cele peste 8 000 de articole publicate din 2000 până în 2019 (Figura 1.6) [9-11, 84].

Rezultatele observate în figura 1.1 indică faptul că doar o mică parte din publicații iau în considerare proiectarea reactorului sau investigațiile la scară pilot.

1.5 Materiale nanostructurate oxidice de TiO_2 pe suport fix utilizate în procese fotocatalitice

Fotocataliza pe bază de TiO_2 folosește două tipuri de sisteme de reacție, și anume sistemele în suspensie și imobilizate [138]. Deși TiO_2 este considerat un fotocatalizator ideal și de referință dintre fotocatalizatori, literatura de specialitate prezintă și informații privind limitările fotocatalizei utilizând TiO_2 pentru tratarea apelor uzate cu compuși organici.

Astfel, pentru a implementa fotocataliza eterogenă în aplicații practice de tratare a apelor uzate, costul general al procesului ar trebui redus la minimum. Unul dintre modurile de reducere a costului constă în îmbunătățirea reutilizării fotocatalizatorului. Aceste dificultăți pot fi depășite iar aplicarea TiO_2 poate fi extinsă prin utilizarea diferitelor materiale ca substrat [139].

Pentru a depăși această problemă literatura de specialitate propune trei abordări principale precum membrane fotocatalitice, imobilizarea fotocatalizatorilor și fotocatalizatori magnetici. Ținând cont că membranele fotocatalitice prezintă dezavantajul infudării cu ușurință iar separarea magnetică implică o etapă suplimentară, în continuare, s-a studiat imobilizarea fotocatalizatorului.

1.6.5. Metoda de oxidare și anodizare

Dintre numeroasele metode de imobilizare a TiO_2 pe suport, literatura menționează puține lucrări în care Ti metalic poate fi oxidat direct cu ajutorul oxidanților precum O_2 , H_2O_2 și acetonă în vederea formării TiO_2 cristalin [218]. Astfel, oxidarea directă a căpătat atenție și a fost adesea utilizată în aplicațiile biomedicale prin aplicarea unui tratament chimic alcalin oferind rugozitate submicronică sau nano pe suprafața Ti. Într-o publicație, Kokubo a evidențiat utilizarea tratamentului cu o soluție de NaOH 5M pe suprafața Ti la temperatură de 60°C și o încălzire consecutivă până la temperatură de 600°C în aer, urmată de acoperirea biomimetică cu hidroxiapatită prin soluții SBF (soluții sintetice care simulează fluidele din corpul uman) [219].

În mod similar în lucrarea elaborată de Huo și colaboratorii săi, s-a utilizat acetonă ca oxidant pentru a forma din Ti, nanofire de TiO_2 la o temperatură de 800°C , prin procesul de oxidare. Înainte de reacție, folia de Ti a fost pretratată pentru a îndepărta stratul de oxid de pe suprafață prin introducerea într-un cuptor ceramic la o atmosferă saturată de oxigen, cuptorul fiind încălzit până la temperatura de 800°C timp de 1 ora. După aceasta, a urmat un tratament de recoacere în aer la temperatura de 650°C timp de 30 min pentru îndepărtarea C amorf de

pe suprafață, rezultând nanofire de TiO_2 sub formă de rutil, cu diametrul cuprins între 20 - 50 nm și lungime de câțiva micrometrii.

Capitolul 2

OBIECTIVELE ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII

2.1. Obiectivele tezei de doctorat

Obiectivul principal al tezei îl constituie proiectarea și realizarea unor materiale nanostructurate oxidice pe bază de TiO_2 , cu rol de fotocatalizator în procesele fotocatalitice. Rezultatele acestei cercetări conduc la realizarea unui studiu complex și multidisciplinar în domeniul științei materialelor, prin care se va evidenția importanța fixării nanostructurilor de TiO_2 pe suport fix sau pe un miez magnetic, astfel încât, prin utilizarea acestora în procesele de decontaminare a apelor să fie redus riscul evacuării poluanților în mediul natural și să se obțină unele avantaje din punct de vedere economic.

Tematica propusă contribuie la cercetarea științifică în domeniul materialelor fotocatalitice prin:

- (i) reducerea riscului poluării mediului cu nanoparticule de TiO_2 utilizate în mod frecvent în procesul de fotocataliză;
- (ii) posibilitatea reutilizării în cel puțin 4 cicluri a materialelor noi obținute, de tip TiO_2 pe suport fix de Ti (TiO_2/Ti) și TiO_2 cu miez magnetic (TiO_2comp), cu eficiență superioară dovedită pentru ambele materiale față de TiO_2NP care întregistrează o pierdere a materialului de cca 27%.

În vederea îndeplinirii obiectivului principal al tezei de doctorat s-au avut în vedere următoarele obiective științifice și tehnice:

- Formularea conceptului privind proiectarea și obținerea a două materiale fotocatalitice pe bază de TiO_2 nanostructurat, unul obținut pe suport de Ti prin tratarea chimică avansată a suprafeței acestuia, în vederea dezvoltării unor cavități nanostructurate cu suprafață specifică activă mare și celălalt obținut sub formă de compozit ternar nanostructurat cu miez magnetic;
- Evaluarea caracteristicilor celor 2 materiale obținute, prin investigații structurale, morfologice și de suprafață, cu stabilirea metodelor și parametrilor de investigare;
- Demonstrarea conceptului propus privind utilizarea TiO_2 nanostructurat fixat pe suport fix sau magnetic prin testarea în soluții de concentrații diferite de coloranți cu stabilirea condițiilor optime de desfășurare a procesului de degradare a acestora;

- Validarea performanțelor fotocatalitice a materialelor utilizate prin modelarea mecanismelor cinetice a proceselor de fotodegradare și compararea cu pulberi de TiO_2 (TiO_2), inclusiv evaluarea capacității de reutilizare a celor 2 materiale proiectate;

Capitolul 3

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA NANOSTRUCTURILOR PE BAZĂ DE TiO_2

În acest capitol s-a urmărit obținerea și caracterizarea materialelor nanostructurate pe bază de TiO_2 precum material catalitic de tip TiO_2/Ti obținut chimic prin tratament alcalin, urmat de oxidarea suprafeței de Ti pur, în prezența NaOH și acetonă, în scopul creșterii pe suport fix de Ti a unor nanostructuri de TiO_2 , cu avantajul îndepărtării controlate a materialului catalitic din mediile apoase; material catalitic compozit de tip $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{TiO}_2\text{comp})$, cu miez magnetic protejat de un strat de silice care asigură menținerea proprietăților fotocatalitice a învelișului de TiO_2 și îndepărtarea în câmp magnetic controlat a materialului prin acțiunea miezului magnetic și nanoparticulele de TiO_2NP utilizate ca etalon în procesul clasic de fotocataliză.

Tipurile de fotocatalizatori obținuți sunt prezentați în tabelul 3.1. Pentru fiecare experiment în parte s-au studiat și realizat metode de obținere, caracterizare, teste de adsorbție și fotocataliză.

Tabel 3.1. Caracteristicile fotocatalizatorilor obținuți pe bază de TiO_2 nanostructurat

Nr. crt.	Fotocatalizatori	Abreviere probă	Dimensiune medie, nm	Metodă de sinteză	Ref.
1.	TiO_2/Ti	P1, P2, P3, P3T, P4	150	Tratament alcalin, urmat de oxidare cu acetonă	[227]
2.	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	TiO_2 comp	90	Metoda hidrotermală	[228]
3.	TiO_2	TiO_2 NP	45	Metoda sol-gel	[229]

În continuare, sunt prezentate rezultatele obținute privind obținerea și caracterizarea structurilor cu rol fotocatalitic.

3.1. Obținerea materialelor nanostructurate pe bază de TiO_2

3.1.1. Obținerea nanostructurilor de TiO_2 pe suprafața de Ti (TiO_2/Ti)

În vederea obținerii unor nanostructuri de TiO_2 imobilizate pe suport fix s-a ales o bară de Ti pur 99,97% care în prealabil a fost prelucrată mecanic în vederea obținerii unei suprafețe omogene de reacție. Prin taiere s-au obținut discuri de dimensiunea 2,5 cm. Acestea au fost pregătite prin șlefuiuri mecanice succesive cu hârtie abrazivă și prin lustruire cu soluții coloidale. Probele șlefuite au fost spălate sub jet de apă câteva secunde și clatite cu apă distilată, urmând a fi uscate în etuvă la temperatura de 80°C timp de 1h.

După prelucrarea mecanică, probele au fost tratate chimic în vederea obținerii pe suprafața pregătită mecanic a unui strat de TiO_2 nanostructurat. Tratarea chimică a constat în aplicarea unui tratament alcalin, urmat de oxidare avansată, utilizând ca sursă de oxigen acetona, în vederea obținerii unor nanostructuri dense, controlate de tip fagure. Precursorul alcalin utilizat a fost NaOH, în diferite concentrații: 10, 20,30 și 40%. Probele cu diametrul de 2,5 cm au fost imersate în soluțiile de NaOH, peste care a fost adăugată acetona și lăsate timp de 72 ore la întuneric. Pentru îndepărtarea posibilelor urme de impurități, probele au fost spalate cu apă deionizată și etanol, iar apoi au fost supuse tratamentului termic la temperatura de 550°C , timp de 1 ora, cu o viteză de creștere a temperaturii de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pe baza rezultatelor morfo-structurale înregistrate de proba tratată chimic cu soluție de NaOH 30% (notată P3) net superioare în comparație cu celelate probe s-a decis ca pentru această probă să se aplice și o tratare cu soluție caldă de NaOH, în vederea micșorării timpului de reacție.

3.1.2. Obținerea compozitului nanostructurat de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (TiO_2 comp)

Pentru obținerea acestui material au fost aplicate etape succesive de obținere secvențială a fiecărui oxid, prin metode chimice clasice cunoscute. Motivația alegerii unui astfel de material este dată de necesitatea identificării unui material care să depășească obstacolul privind separarea suspensiilor de TiO_2 utilizate în procesele fotocatalitice.

Obținerea nanocompozitului de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (TiO_2comp)

Pentru obținerea nanocompozitului de TiO_2comp , s-a utilizat 0,1 g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ dispersate în 30 mL izopropanol și 2-3 picături de dietilentriamină (DETA), cu rol de agent de stabilizare. Peste acest amestec s-au adăugat sub agitare ușoară 1,8 mL tetra-izopropoxid de titan (TTIP). Întregul amestec de reacție a fost transferat în autoclavă unde a fost menținut timp de 24 ore, la temperatura de 200°C , urmând a fi răcit la temperatura camerei. S-a obținut

un produs de culoare gri, care s-a separat cu ajutorul unui magnet extern, iar apoi a fost spălat cu alcool etilic și apă, până la pH 7, după care a fost uscat la 60°C. Pulberea obținută a fost mojarată și tratată termic la 550°C timp de 1 oră, cu o viteză de creștere a temperaturii de 2°C/ min.

Produsul de tip TiO₂comp, sub formă de compozit nanostructurat ternar de tip Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ a fost proiectat, obținut și caracterizat în cadrul activităților de cercetare desfășurate în proiectul complex de cercetare național, cu titlul ”Procese integrate și sustenabile de depoluare a mediului, reutilizare a apelor uzate și valorificare a deșeurilor”, acronim SUSTENVPRO, Contract nr. 26PCCDI / 2018.

3.1.3. Obținerea nanoparticulelor de TiO₂(TiO₂NP)

Cele 2 tipuri de materialele obținute au fost ulterior comparate cu nanoparticule de TiO₂NP utilizate sub formă de suspensie în teste fotocatalitice, în vederea stabilirii performanțelor acestora. Nanoparticule de TiO₂ au fost obținute în laborator prin metoda sol-gel [236]. Precursorul de Ti utilizat a fost tetraizopropoxid de Ti (TTIP), care s-a amestecat cu 25 mL de etanol și a fost supus agitării magnetice timp de 1 oră. La acest amestec s-au adăugat 4 mL acid acetic și agitarea a continuat timp de 1 ora, după care a fost adăugat HNO₃ concentrat până când soluția a devenit transparentă. Soluția transparentă a fost ținută apoi la cuptor la 50 - 60°C pentru 48 ore pentru formarea cristalelor galben pal. Cristalele au fost fin mojarate și apoi calcinate în cuptor la 700°C timp de 1 oră, cu o viteză de creștere a temperaturii de 2°C/min până când s-a obținut o pulbere albă cristalină.

3.2. Caracterizarea nanostructurilor obținute

3.2.1. Caracterizarea nanostructurilor de TiO₂ obținute pe suport de Ti

Probele obținute prin tratament alcalin, urmat de oxidare avansată au prezentat morfologie și structuri diferite, în funcție de concentrațiile de NaOH utilizate. În continuare, sunt prezentate rezultatele obținute prin măsurătorile de difracție de raze X privind puritatea și fazele cristaline identificate. Indiferent de concentrația de NaOH utilizată, difractograma evidențiază apariția maximelor specifice pentru Ti pur conform PDF nr. 01-089-2762, așa cum se observă în figura 3.6 Odată cu creșterea concentrației de NaOH, din analizele de difracție de raze X, se poate observa că pe lângă prezența Ti, în structura probelor se formează compusul cristalin de TiO₂, care conform fișei PDF nr. 01-085-5943 indică faza cristalină de tip anatas.

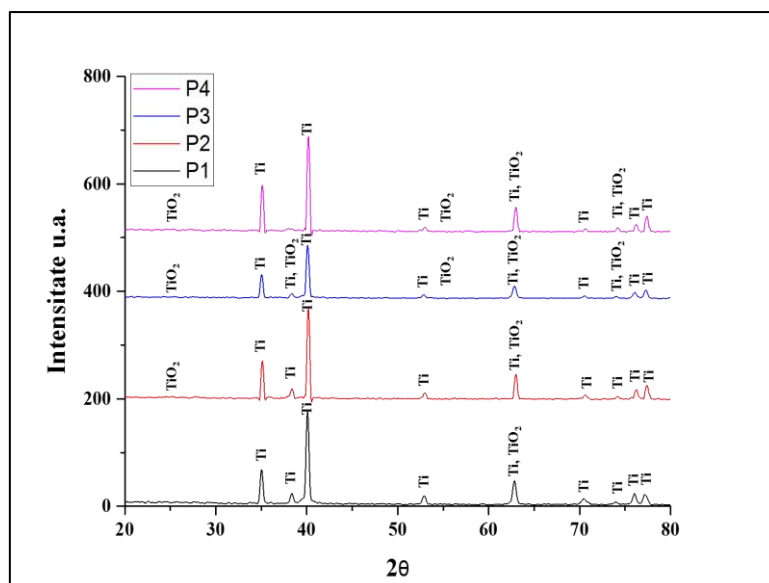


Fig.3.6. Difractogramele de raze X a nanostructurilor de TiO₂ obținute utilizând diferite concentrații de NaOH

Aspectul morfologic corespunzător nanostructurilor de TiO₂ dezvoltate pe suprafața suport de Ti utilizând diferite concentrații de soluție de NaOH de 10%, 20%, 30% respectiv 40% sunt prezentate în figura 3.7.

Analizele au fost realizate la mărimi diferite pentru a evidenția structura uniformă și omogenă a suprafeței precum și pentru a determina dimensiunea medie a porilor formați în urma tratamentului. Se poate observa că pentru fiecare probă tratată cu concentrații diferite de NaOH s-au obținut structuri nanodimensionate sub formă de fagure, cu profil bine conturat în funcție de concentrațiile utilizate. La o concentrație scăzută de 10% NaOH se remarcă o reacție superficială, în suprafață, în timp ce pentru 20% NaOH structurile formate încep să prezinte fragilitate, tendință care dispare la concentrația de 30% de NaOH, în acest caz aparând pe suprafață, structuri nanodimensionate aciculare și sferice. În cazul în care proba a fost tratată cu soluție de NaOH de 40% se constată că începe distrugerea structurilor formate, golurile formate în structura de fagure încep să se mărească ceea ce conduce și la mărirea dimensiunii. Deși aceste structuri ar favoriza procesul de fotodegradare faptul că structurile cavitationale nu prezintă omogenitate pe întreaga suprafață, duce la scăderea suprafeței specifice active necesară pentru degradarea coloranților.

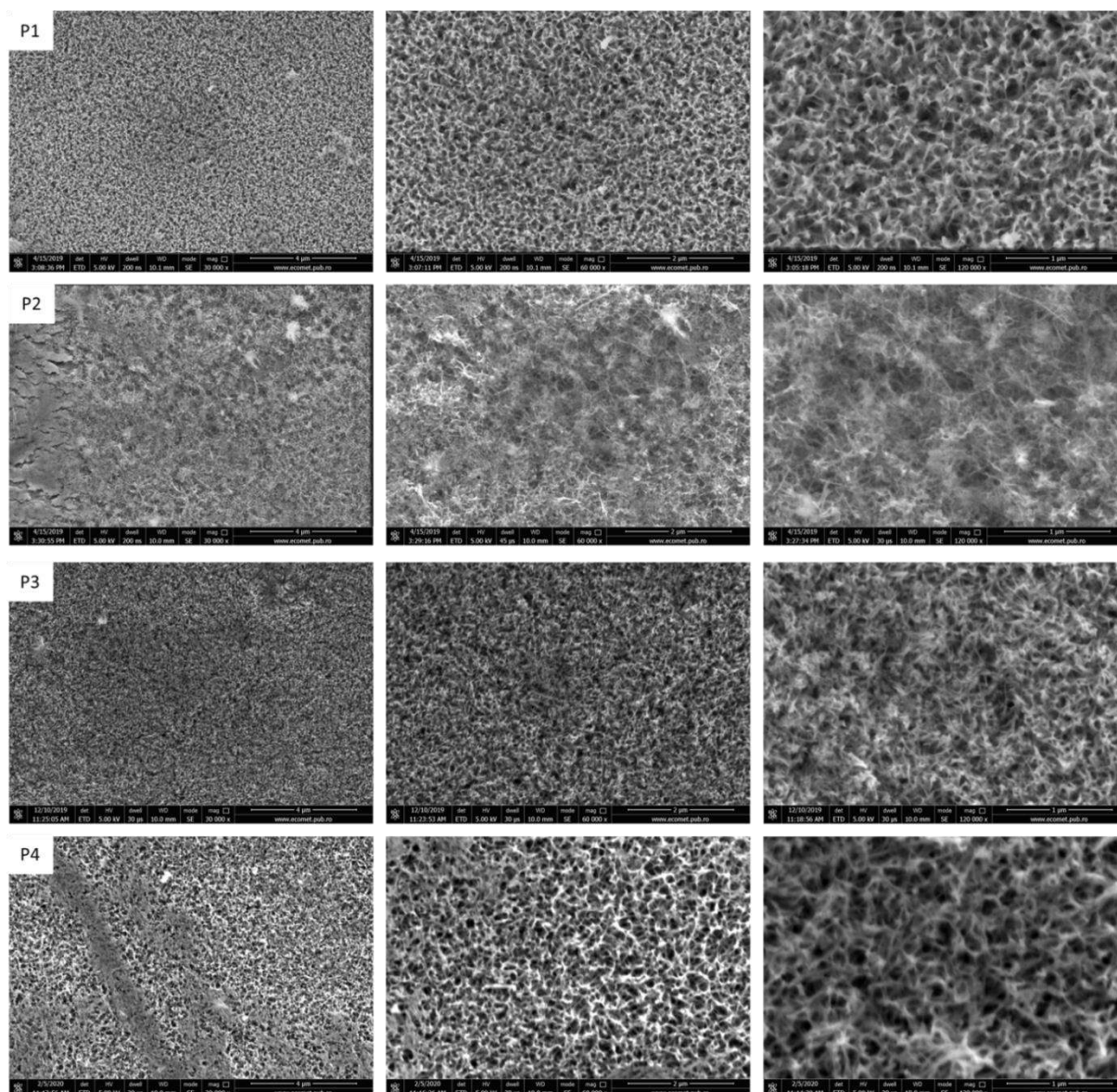


Fig.3.7. Imaginile SEM la măritri diferite ($M = 30.000\times, 60.000\times, 120.000\times$) ale probelor P1, P2, P3 și P4 tratate pe suprafața Ti cu soluții de 10%, 20%, 30% și 40% NaOH

În vederea micșorării timpului de reacție pentru tratamentul chimic alcalin, de la 72 ore la 12 ore, proba P3 a fost tratată și cu soluție de NaOH caldă. Rezultatele privind fotocataliza, în cazul utilizării soluției de NaOH caldă pentru obținerea nanostructurilor de TiO_2 pe suport fix, au indicat eficiențe mai mari pentru proba de concentrație 30% care prezintă și o structură morfologică bine definită, asemenea celei obținute prin tratare cu soluție de NaOH la rece. Pentru ca în cazul celorlalte probe tratate cu concentrații de 10, 20 și respectiv 40% NaOH soluție caldă, aspectul morfologic și structural, inclusiv rezultatele privind fotocataliza nu au prezentat îmbunătățiri, s-a decis prezentarea rezultatelor

comparativ doar în cazul probelor concludente, și anume pentru probele tratate cu soluție 30% NaOH rece și caldă.

În figura 3.9 sunt prezentate difractogramele pentru cele 2 probe, observându-se, conform ICCD PDF fișa nr. 01-082-1123 că peak-urile de difracție corespund planelor pentru TiO_2 , iar conform ICCD PDF fișa nr. 01-089-2762 pentru titan.

Dizolvarea Ti în soluția de NaOH a fost accelerată odată cu tratamentul la cald, ceea ce face ca reacția să fie mai rapidă. Prin urmare, un tratament la cald poate favoriza creșterea rețelei de nanostructuri de TiO_2 pe suprafața discului de Ti, acest lucru este vizibil în analizele SEM.

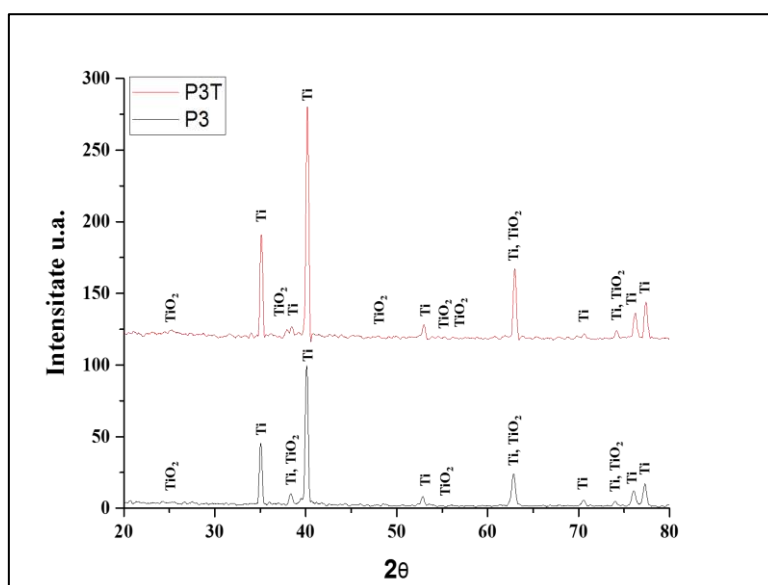


Fig.3.9. Difractogramele de raze X a nanostructurilor de TiO_2 pentru probele P3 și P3T

Morfologiile nanostructurilor de TiO_2 obținute prin tratament alcalin la rece și cu soluție caldă de NaOH 30% sunt prezentate în figura 3.10. Se constată că în cazul tratării chimice a suprafeței de Ti cu soluție de NaOH răcită până la 20°C și respectiv cu soluție NaOH caldă de 60°C, ambele probele își mențin structura de tip fagure.

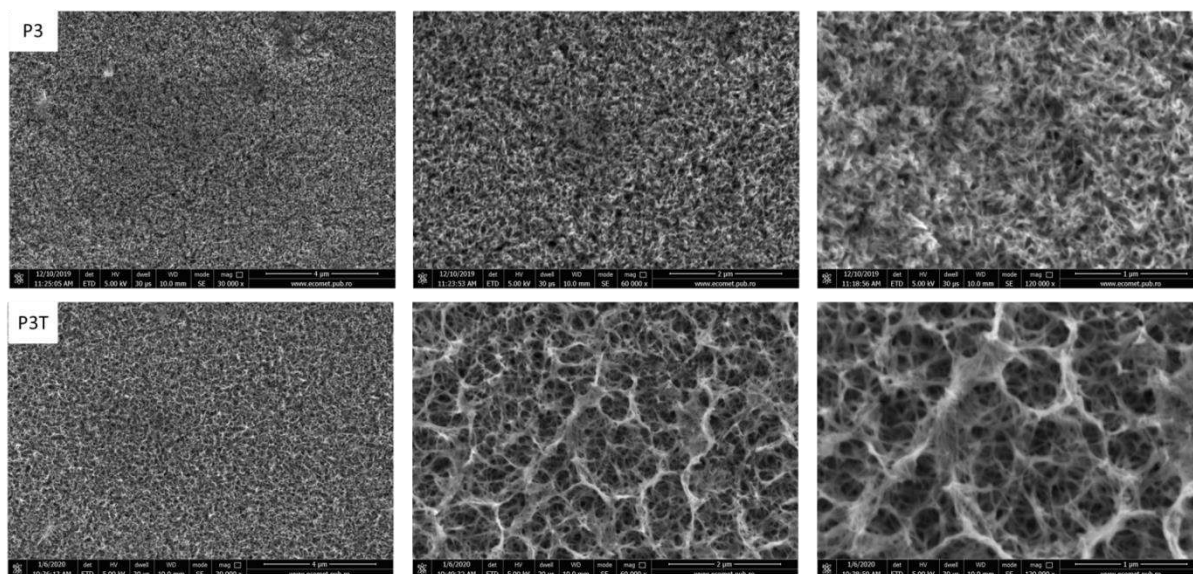


Fig.3.10. Imaginile SEM a nanostructurilor de TiO_2 pentru probele P3 și P3T la mărimi diferite ($M = 30.000x, 60.000x, 120.000x$)

În cazul probei P3, cu soluție răcită la temperatura de $20^{\circ}C$, reacția de atac a fost în suprafață obținându-se cavități omogene cu dimensiuni nanometrice, pe întreaga suprafață a discului, în timp ce în cazul atacului cu soluție caldă rezultată prin reacția de dizolvare exotermă a NaOH, proba P3T a dezvoltat o structură cavitațională pe adâncime, suprafața fiind deteriorată conducând astfel la apariția de cavități cu dimensiuni mai mari, neomogene, mecanism favorizat probabil și de rolul oxigenului din acetonă.

3.2.2. Caracterizarea compozitului nanostructurat TiO_2 comp

Structura cristalină a compozitului ternar nanostructurat de tip TiO_2 comp este evidențiată prin rezultatele difracției de raze X, comparativ cu materialul nanostructurat cu rol magnetic (Fe_3O_4) și compozitul binar (Fe_3O_4/SiO_2), utilizate ca materiale precursorare în obținerea compozitului nanostructurat. Din analiza spectrelor de difracție rezultă că nanocompozitul magnetic TiO_2 comp a cristalizat sub formă TiO_2 anatas conform (PDF nr. 01-085-5943).

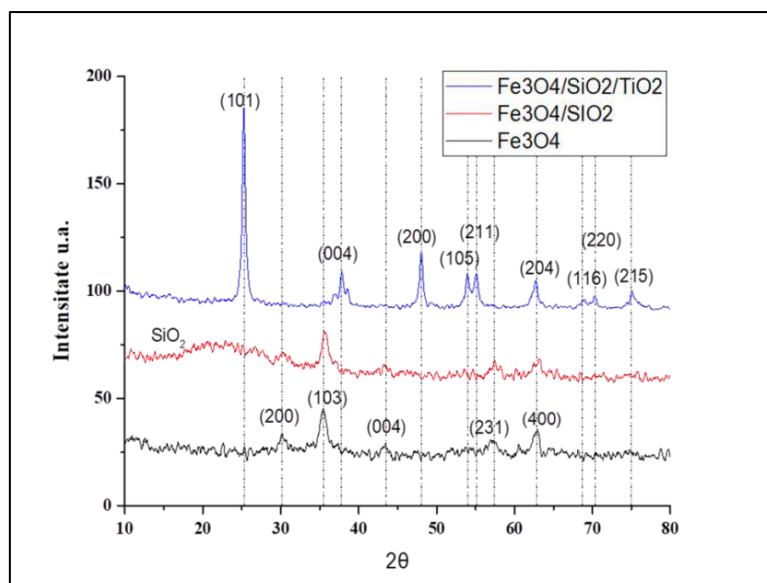


Fig.3.11. Difractogramele de raze X ale nanocompozitului ternar TiO_2 comp , Fe_3O_4/SiO_2 și Fe_3O_4

Așa cum sunt prezentate în figura 3.11, se evidențiază forma acestora precum și diametre cuprinse între 15 și 90 nm, în funcție de materialele analizate. Figura 3.12(a) evidențiază forma cristalină neregulată a nanoparticulelor de Fe_3O_4 cu o tendință de aglomerare accentuată și caracter magnetic. Nanoparticulelor de Fe_3O_4 acoperite cu SiO_2 din figura 3.12(b) prezintă forma sferică, ordonată asociată unor aglomerate cu dimensiunea medie de 40 nm, în care nanoparticulele de Fe_3O_4 sunt integrate în structurile de SiO_2 . Nanocompozitului magnetic TiO_2 comp sintetizat prezintă o morfologie sferică cu dimensiuni nanometrice omogene de 90 nm, datorată aglomerării de nanoparticule de Fe_3O_4 în învelișul de SiO_2 (Figura 3.12b).

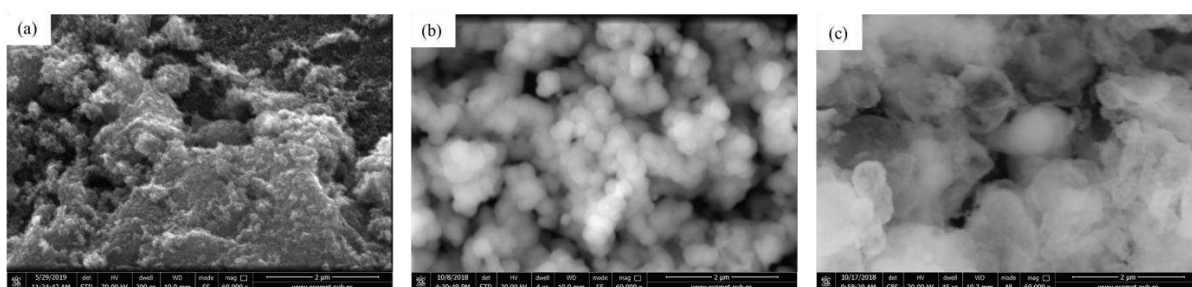


Fig.3.12. Imagini SEM pentru nanoparticule Fe_3O_4 , nanocompozit Fe_3O_4/SiO_2 și nanocompozit cu miez magnetic TiO_2 comp

Suprafața specifică și porozitatea compozitului nanostructurat cu miez magnetic TiO_2 comp a fost investigată prin utilizarea izotermei de adsorbție-desorbție a azotului la

temperatura azotului lichid 77 K, care a indicat o izoterma de tip IV specifică structurii mezoporoase [237]. Suprafața specifică BET a nanocompozitului ternar TiO_2comp obținut este de $62,183 \text{ cm}^2/\text{g}$ cu un volum al porilor de $0,1241 \text{ cm}^3/\text{g}$. De asemenea, valoarea punctului izoelectric se înregistrează la pH 4,6. Astfel, sub această valoare suprafața expusă este încărcată pozitiv, iar peste această valoare suprafața devine încărcată negativ.

3.2.3. Caracterizarea nanoparticulelor de $\text{TiO}_2(\text{TiO}_2\text{NP})$

Difractograma de raze X (XRD) a nanoparticulelor de TiO_2 obținute este prezentată în figura 3.16.

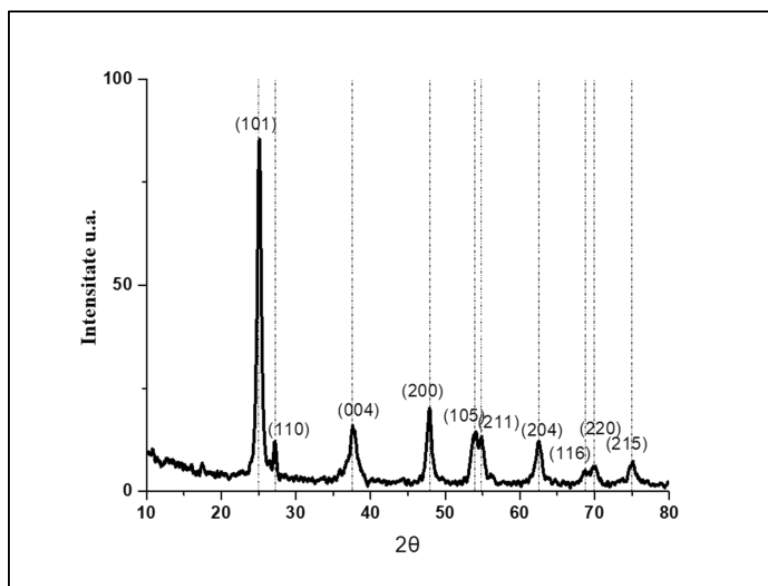


Fig.3.16. Difractograma de raze X a nanoparticulelor de TiO_2

Din analiza spectrelor de difracție rezultă că nanoparticulele de TiO_2 au cristalizat sub formă de amestec de faze, anatas conform PDF nr. 01-085-5943 și rutil conform PDF nr. 01-088-1175, faza predominantă fiind anatas.

Imaginile SEM evidențiază forma sferică a nanoparticulelor cu un diametru al nanoparticulelor de 45 nm. Din izoterma de adsorbție-desorbție a azotului la temperatura azotului lichid 77 K, s-a investigat suprafața specifică a nanoparticulelor TiO_2 care este de $79,219 \text{ cm}^2/\text{g}$ cu un volum al porilor de $0,1505 \text{ cm}^3/\text{g}$ și dimensiunea medie a porilor 3,14 nm. De asemeni, s-a identificat punctul izoelectric nanoparticulelor de TiO_2 în diferite soluții de pH ca fiind 6,4. În acest context, nanoparticulele de TiO_2 sunt puternic încărcate pozitiv în condiții acide (sub 6,4) comparativ cu suprafața hidroxilată unde suprafața este puternic încărcată negativ (peste valoarea de 6,4).

Capitolul 4

EVALUAREA PERFORMANTELOR FOTOCATALITICE A NANOSTRUCTURILOR PE BAZĂ DE TiO₂

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în procesele de fotodegradare a colorantului albastru de metilen (MB), utilizând materiale fotocatalitice de tip TiO₂ nanostructurat fixat pe suport de Ti și TiO₂comp. În vederea demonstrării eficienței de degradare a colorantului studiat, rezultatele obținute au fost comparate cu pulbere de TiO₂ nanostructurată utilizată în mod frecvent în procese de fotocataliză. De asemenea, un alt colorant, verde de naftol B (NGB) a fost testat pe TiO₂ nanostructurat și pe compozit ternar magnetic Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ (TiO₂comp) sub formă de pulbere. În continuare, sunt prezentate performanțele înregistrate la nivel de laborator prin utilizarea unor materiale cu proprietăți fotocatalitice în procesele de fotodegradare a coloranților mai sus menționați.

4.1. Condiții experimentale privind aplicarea procesului de fotocataliză pentru degradarea poluanților sub formă de coloranți utilizând materiale nanostructurate pe bază de TiO₂

4.1.1. Materiale utilizate și caracteristicile acestora

Reactivii utilizați în procesul de testare fotocatalitică sunt coloranți uzuali cu structură diferită utilizați în industria textilă. Albastru de metilen (MB) este un colorant cationic tiazinic și colorantul verde de naftol B (NGB) care face parte din categoria nitroso, fiind un complex de Fe (III) a acidului 1-nitroso-2-naftol-6-sulfonic. Prezența celor 2 coloranți în ape determină toxicitate ridicată pentru flora și fauna acvatică, sursele de poluare fiind în general secțiile de finisare din industria textilă [247].

4.1.2. Metoda de lucru

Testele de fotodegradare în prezența fotocatalizatorilor obținuți în laborator au fost realizate pe baza soluțiilor stoc de 1g/L MB și respectiv NGB. Din aceste soluții stoc s-au preparat soluții etalon de lucru, cu concentrații initiale cuprinse între 1 – 15 mg/L MB. În cazul NGB, concentrațiile de 1 mg/L și 2 mg/L au prezentat instabilitate și respectiv răspuns variabil la citirea absorbanțelor în domeniul UV-vis în vederea stabilirii eficienței de fotodegradare. De aceea, s-a considerat utilă continuarea experimentelor cu valori ale concentrațiilor de NGB cuprinse între 4 și 15 mg/L. În procesul de fotodegradare sub lumina UV-A, probele au fost prelevate din sistemele de reacție la intervale regulate de timp, din 15

în 15 minute. Absorbantele au fost măsurate cu ajutorul unui spectrometru CINTRA 202 UV-Vis la lungimi de undă specifice fiecărui colorant în parte respectiv 665 nm (MB) și 714 nm (NGB). Rezultatele au fost obținute ca valori ale absorbantei, fiind transformate ulterior, conform legii Lambert – Beer (Ec.2.5), în valori ale concentrațiilor, exprimate în mg/L.

Experimentele de adsorbție și fotodegradare au fost efectuate la scară de laborator, la temperatura camerei, volum de reacție de 50 mL și condiții de pH 5, cât mai apropiat de cel al majorității soluțiilor din industria textilă, fără eventuale corecții. Cu scopul de a asigura o reacție bună și pentru a îmbunătăți concentrația oxigenului dizolvat în soluție, întregul sistem a fost conectat la un filtru de aer comprimat. Sistemele au fost supuse în paralel următoarelor etape:

- iradiere cu UV a soluțiilor timp de 120 minute pentru studiul *procesului de fotoliză*;
- contact direct cu materialul fotocatalitic timp de 120 minute, fără iradiere pentru *studiul fenomenului de adsorbție*;
- contact direct cu materialul fotocatalitic și iradiere UV, timp de 120 minute pentru *studiul fotodegradării*. Aceste teste au fost necesare pentru a proiecta în mod corespunzător experimentele și pentru a minimiza erorile datorate degradării non-fotocatalitice.

Pentru experimentele de fotocataliză s-a folosit ca sursă de lumină o lampă UV-A echipată cu 4 tuburi a câte 15W fiecare Philips ($\lambda_{\max} = 365$ nm).

4.2. Eficiența fotocatalitică a TiO₂ nanostructurat pe suport fix de Ti

4.2.1. Corelații între suprafața activă a suportului fix nanostructurat și nanostructurii de tip pulbere

Pentru a evalua cantitatea utilă de nanocatalizator pe suport fix în scopul comparării performanțelor tehnico-economice cu catalizatorii uzuali de TiO₂ sub formă de pulbere nanostructurată a fost necesară elaborarea unui program matematic de calcul privind corelarea dintre suprafețele active ale suportului fix nanostructurat cu nanostructuri de tip pulbere. Astfel, s-a determinat că sunt necesare 0,005 g (5 mg) de TiO₂NP și respectiv 0,01 g (10 mg) de nanocompozit ternar TiO₂comp pentru acoperirea unui suport de Ti de dimensiune 2,5 cm pe suprafața căruia au fost obținute nanostructuri de TiO₂.

4.2.2. Influența parametrilor de lucru asupra eficienței procesului de fotodegradare

Pentru testarea fotocatalitică, 50 mL din soluții de concentrații cuprinse între 1 și 15 mg/L MB (1, 2, 4, 8, 10 și 15 mg/L) s-au adus în contact cu TiO₂ nanostructurat pe suport fix de Ti, obținut în urma tratamentului alcalin cu NaOH. Probele astfel obținute sunt notate P1

(10% NaOH), P2 (20% NaOH), P3 (30% NaOH), P4 (40% NaOH). Proba P3 a fost ulterior tratată și cu soluție caldă de NaOH 30% și utilizată ca material catalitic în procesul de fotodegradare. Aceasta este notată cu P3T.

Influența radiațiilor UV asupra procesului de fotodegradare a fost studiat în procese de fotoliză, adsorbție și fotodegradare. Cele 3 procese au fost exprimate în funcție de concentrația optimă de 1 mg/L colorant MB pentru proba P3T, stabilită experimental. De asemenea, toate valorile exprimate în funcție de timp sunt considerate ca având momentul $t=0$ minute, după cele 30 minute, considerat ca fiind durată optimă atât în cazul procesului de fotoliză cât și în cazul procesului de adsorbție, valorile obținute după această perioadă, până la 120 minute rămânând neschimbate. Eficiența de degradare a colorantului la contactul cu materialul utilizat și în prezența luminii UV, atinge un maxim de eficiență de 96% după 60 minute de iradiere. După această perioadă de timp, eficiența rămâne neschimbată și la 120 minute. Se poate afirma că pentru degradarea MB, intensitatea radiațiilor UV contribuie cu aproximativ 79% (de la 17% în absența luminii la 96% cu lumină UV).

Evoluția eficienței degradării fotocatalitice timp de 60 minute pentru cele 5 probe, utilizând o concentrație de **1 mg/L MB** concentrație optimă, a înregistrat valoarea maximă pentru proba P3T și valori descrescătoare în următoarea ordine: 96% (P3T) > 83% (P3) > 60% (P4) > 49% (P2) > 40% (P1). Tendință care este validată și de cinetica de ordin I, conform valorilor coeficienților de corelație obținuți. Se poate observa, de asemenea, schimbarea valorii coeficientului de regresie (R^2) cu creșterea concentrației de NaOH utilizat la tratarea suprafețelor de Ti conform figurii.4.9.

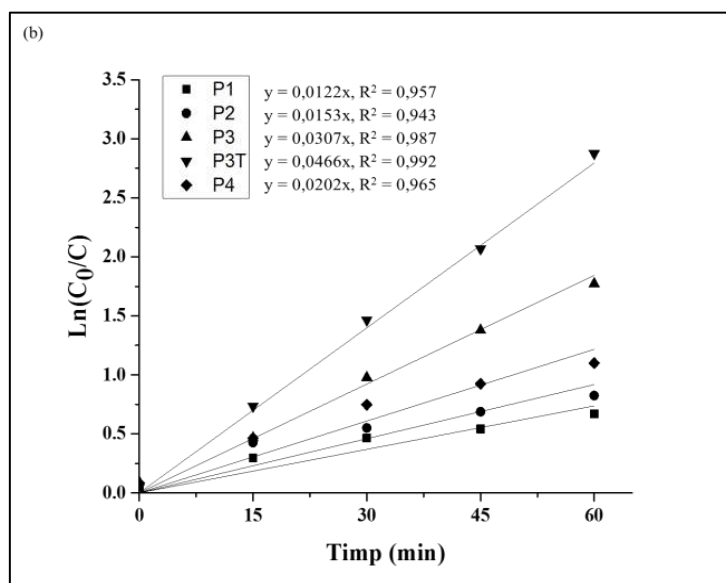


Fig.4.9. Cinetica de ordinul I a degradării fotocatalitice a MB pentru fotocatalizatorii obținuți pe suport fix de Ti

Rezultatele obținute din panta dreptelor reprezintă constantele de viteză de ordin intai (k_{obs}) asociate eficiențelor de fotodegradare în cazul MB în contact cu probele P1, P2, P3, P3T, P4. Variația concentrației de NaOH de la 10 la 40%, utilizată în obținerea nanostructurilor de TiO_2 pe suport fix de Ti influențează performanța procesului de fotodegradare, observându-se o creștere a constantei de ordinul intai de la 0,0122 (10% NaOH) la 0,0307 (30% NaOH) și respectiv 0,0466 (P3T).

Datorită performanțelor morfo-structurale și catalitice observate în cazul probei P3T, în continuare, sunt prezentate rezultatele obținute pentru această probă, utilizând concentrații de colorant MB în intervalul 1 - 15 mg/L.

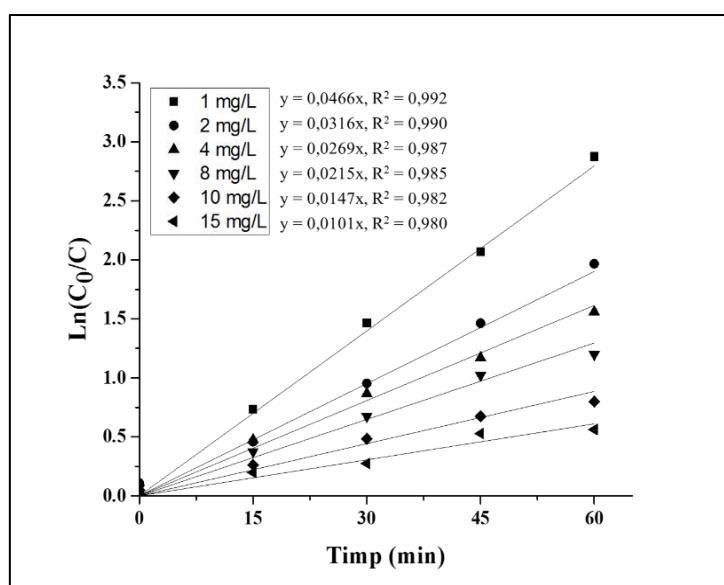


Fig.4.10. Cinetica de ordinul I a degradării fotocatalitice a MB utilizând P3T

Rezultatele prezentate în figura 4.10 indică o relație liniară între $\ln C_0/C$ și timpul de iradiere t , din pantă putând fi determinate valorile k_{obs} , în timp ce, valorile coeficienților de corelație (R^2) obținuți pentru concentrațiile în domeniul 1 - 15 mg/L semnifică o bună corelare a datelor experimentale. După cum se poate observa, degradarea fotocatalitică a MB în prezența TiO_2 nanostructurat pe suport fix de Ti, pentru proba P3T se supune cineticii de ordin I pentru condițiile experimentale studiate. Valoarea maximă a constantei de viteză a cineticii de ordin I (k_{obs}) obținută a fost 0,0466 cu valoarea R^2 este de 0,992. Rezultatele prezentate conform cineticii de ordinul intai, arată că pentru intervalul de timp de 60 minute, k_{obs} scade cu scăderea concentrației de colorant folosită. Acest lucru poate fi explicat considerând că la concentrații scăzute de MB, moleculele se adsorb pe suprafața activă a catalizatorului și reacționează cu golurile fotogenerate și radicalii hidroxili de pe suprafața nanostructurilor de TiO_2 . În schimb, la concentrații ridicate, moleculele de colorant vor ocupa

locurile active, penetrarea luminii UV realizându-se cu viteză scăzută, ne mai fiind posibilă interacțiunea acestora cu catalizatorul, în final, generându-se o cantitate insuficientă de perechi de electron-gol. Acest lucru provoacă scăderea numărului de radicali hidroxil necesari în procesul de fotodegradare a MB. Activitatea fotocatalitică datorată nanostructurilor de TiO_2 din proba P3T poate fi explicată și prin morfologia acestora, nanostructurile devenind mai lungi și mai dense pe suprafața Ti formând o structură de rețea bine definită.

Ținând cont că produsul $k_{\text{obs}}C$ este mai mic decât 1, modelul L-H exprimat prin variația liniară între $1/k_{\text{obs}}$ și concentrațiile inițiale a MB conform ecuației 2.10 [254] este prezentată în figura 4.11.

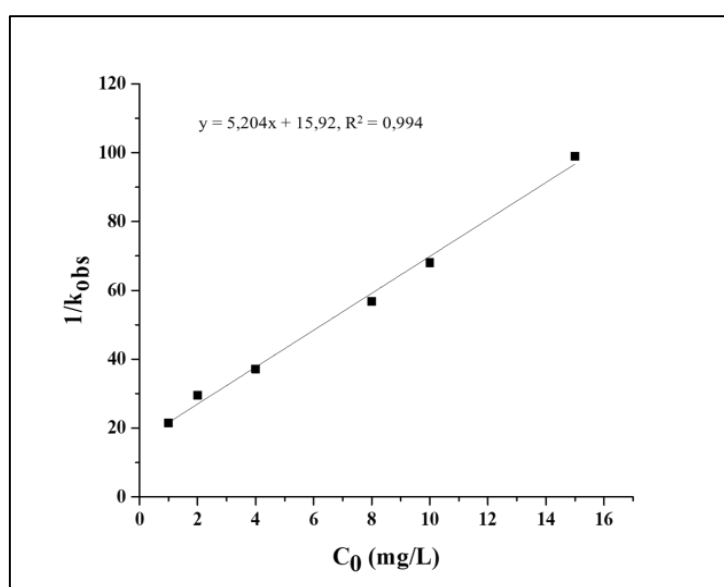


Fig.4.11. Liniarizarea ecuației Langmuir-Hinshelwood pentru degradarea fotocatalitică a MB

Conform figurii 4.5, din panta dreptei rezulta $1/k$, iar constanta de viteză de reacție $k = 0,19 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, în timp ce din intersecția dreptei obținute cu ordonata la origine s-a calculat constanta de echilibru de adsorbție ($K_{\text{LH}} = 0,32 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$).

4.3. Eficiența fotocatalitică a compozitului ternar magnetic TiO_2comp

4.3.1 Influența parametrilor de lucru asupra eficienței de fotodegradare

În vederea optimizării condițiilor experimentale ale procesului de fotodegradare, este importantă stabilirea parametrilor optimi utilizați în proces. Performanța fotocatalitică a TiO_2comp a fost studiată pe două tipuri de coloranți, MB (albastru de metilen) și NGB (verde

de naftol B), la scară de laborator, în următoarele condiții: volum 50 mL, barbotare și agitare, pH 5, doza de catalizator (5 – 150 mg), concentrații MB (1-15 mg/L) și NGB (4-15 mg/L).

Procesele de fotoliza, adsorbție și fotodegradare a coloranților aleși în prezența compozitului nanostructurat TiO_2comp s-au desfășurat utilizând aceeași concentrație de colorant respectiv 4 mg/L în prezența a 50 mg compozit nanostructurat TiO_2comp . Rezultatele obținute sugerează că ambii coloranți sunt supuși procesului de fotoliza iar eficiența de fotodegradare este nesemnificativă demonstrând că descompunerea coloranților prezintă o eficiență scăzută și lentă. În schimb, pentru ambii coloranți s-a observat un maxim la 30 min ceea ce corespunde cu o eficiență de adsorbție la întuneric de 25% MB și respectiv de 12 % NGB. Aceste valori obținute sugerând că îndepărtarea din sistemul apos a coloranților poate fi datorată și adsorbției fizice a moleculelor de colorant pe suprafața nanocompozitului TiO_2comp . Mai mult, procesul de fotodegradare desfășurat în prezența radiației UV înregistrează o eficiență de 89% pentru MB și respectiv 83% pentru NGB, la 60 minute. În aceste condiții, se poate stabili că timpul de echilibru este la 30 min iar procesul de fotodegradare are loc la 60 min, după această perioadă observându-se o stagnare a eficienței de fotodegradare pentru cele două procese.

Cantitatea de nanocompozit TiO_2comp influențează viteza de fotodegradare, prin numărul de locuri (situri) active de la suprafața catalizatorului cu moleculele de colorant ce urmează a fi degradate. Efectul creșterii cantității de TiO_2comp asupra procesului de fotodegradare s-a studiat experimental în vederea stabilirii unei cantități optime de TiO_2comp , prin variația cantității de catalizator de la 5 mg la 150 mg pentru aceeași concentrație de 4 mg/L atât pentru MB cât și pentru NGB. Creșterea cantității de compozit TiO_2comp de la 5 mg până la 50 mg asigură îmbunătățirea procesului de fotodegradare de la 49% la 89% pentru MB în timp ce pentru NGB, eficiența de fotodegradare crește de la 32% la 83%. Acest rezultat se datorează creșterii suprafeței specifice disponibile pentru adsorbția coloranților cu efect pozitiv asupra procesului de fotodegradare. Creșterea cantității de compozit nanostructurat ternar magnetic TiO_2comp peste 50 mg determină scăderea procesului de fotodegradare în ambele cazuri, astfel pentru cantitatea de 150 mg se înregistrează o eficiență de fotodegradare de 64% pentru MB și respectiv 62% pentru NGB. Efectul negativ al utilizării TiO_2comp în exces este datorat creșterii turbidității care determină reducerea eficienței procesului de fotodegradare. Astfel, s-a stabilit că 50 mg este cantitatea optima de TiO_2comp .

Stabilirea concentrației optime de colorant a înregistrat o eficiență maximă a fotodegradării colorantului MB (la concentrația de 1 mg/L) de aproximativ 97% și o eficiență

maximă de fotodegradare a colorantului NGB (la concentrația de 4 mg/L) de aprox 83%. În ambele cazuri de coloranți pe măsură ce concentrația de colorant crește, valorile eficiențelor de fotodegradare obținute pentru cei doi coloranți scad de la 97% la 66% pentru MB și de la 83% la 63% în cazul NGB. Această tendință poate fi explicată considerând că la concentrații scăzute, moleculele se adsorb pe suprafața activă a compozitului nanostructurat TiO_2comp , în timp ce, la concentrații ridicate, penetrarea luminii prin soluții ar duce la interacțiunea slabă cu catalizatorul. În aceste condiții s-a stabilit ca 1 mg/L este concentrația optimă pentru MB și 4 mg/L pentru NGB.

Această tendință a fost validată prin tendința valorilor constantelor de viteză (k_{obs}) care scad cu creșterea concentrației inițiale de colorant, procesul de fotodegradare fiind descris de cinetica de ordin întâi [255].

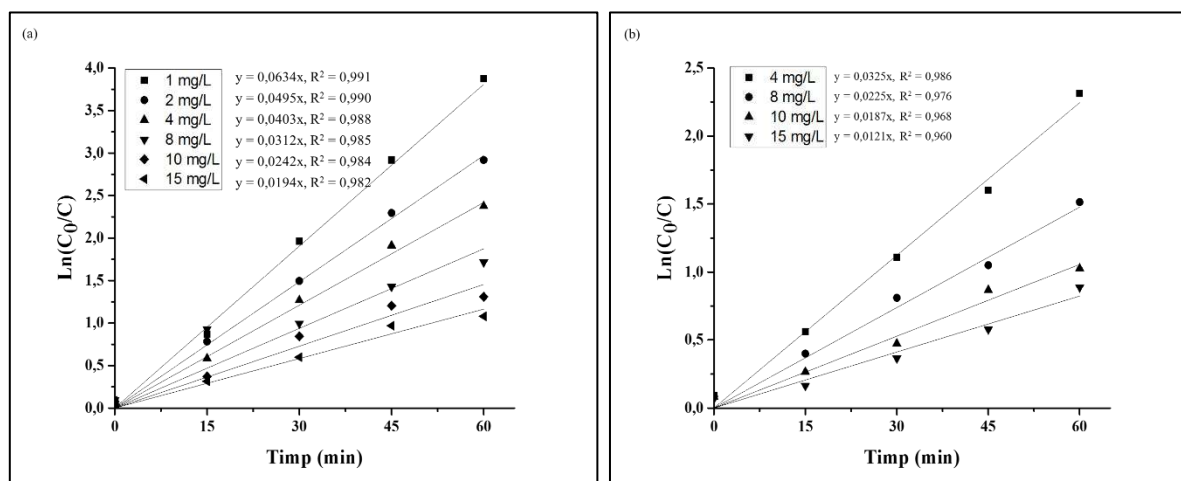


Fig.4.16. Cinetica de ordinul I a degradării fotocatalitice utilizând 50 mg TiO_2comp pentru (a) MB și (b) NGB

Tinând cont că produsul $k_{\text{obs}}C$ este mai mic decât 1, modelul L-H poate fi exprimat prin variația liniară între $1/k_{\text{obs}}$ și concentrațiile inițiale ale coloranților. Prin urmare, constanta de viteză k este obținută din panta dreptei de regresie liniară în timp ce constanta de echilibru de adsorbție K_{LH} se obține din intersecția dreptei cu ordonata la origine, conform figurii 4.18.

Liniarizarea graficelor din figura 4.17 pe intervalul de concentrații ales fiecărui colorant descrie un comportament liniar în special pentru colorantul MB având coeficientul de regresie $R^2 = 0,993$.

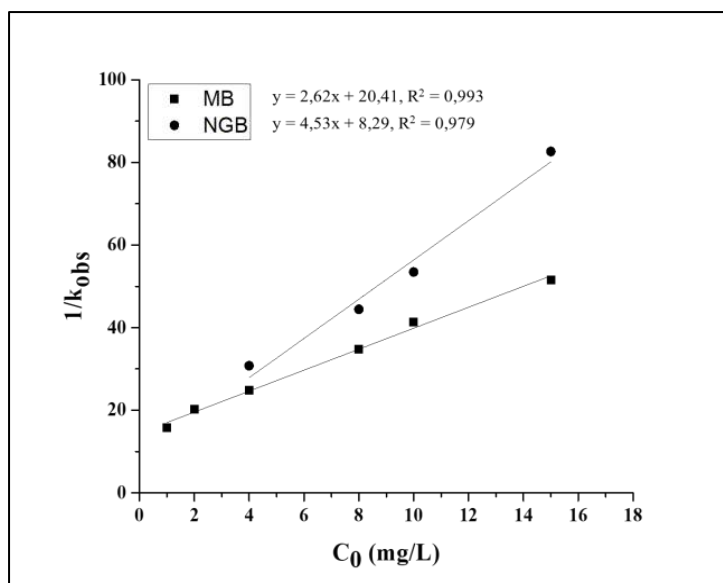


Fig.4.17. Variația $1/k_{obs}$ față de concentrațiile inițiale

Parametrii cinetici pentru cei doi coloranți sunt: pentru colorantul MB, valoarea constantei vitezei de reacție pe suprafața catalizatorului (k) este $0,38 \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$, iar constanta de echilibru de adsorbție K_{LH} este $0,12 \text{ (L} \cdot \text{mmol}^{-1})$, în timp ce pentru colorantul NGB aceste valori sunt $0,22 \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ respectiv $0,29 \text{ (L} \cdot \text{mmol}^{-1})$.

4.4. Eficiența fotocatalitice a nanoparticulelor de TiO_2 (TiO_2NP)

4.4.1. Influența parametrilor de lucru asupra eficienței de fotodegradare

Stabilirea performanței fotocatalitice a nanoparticulelor de TiO_2 a fost testată prin fotodegradarea soluțiilor de coloranți precum albastru de metilen (MB) și verde de naftol B (NGB). Testarea TiO_2NP a avut ca scop compararea cu noile materiale obținute în vederea evaluării performanțelor fotocatalitice. S-au studiat factorii care influențează procesul de fotodegradare: concentrația de colorant, cantitatea de nanoparticule de TiO_2 și interacțiunea dintre suprafața nanoparticulelor de TiO_2 și coloranți.

Rezultatele studiilor preliminare efectuate pentru a determina efectul radiațiilor UV asupra procesului de fotodegradare au indicat că în ambele cazuri, eficiența de degradare în cazul fotolizei directe a coloranților a fost neglijabilă, în timp ce adsorbția la întuneric a dus la degradarea coloranților cu aprox 13-44%. Eficiența de fotodegradare a fost îmbunătățită semnificativ atunci când nanoparticulele de TiO_2 au fost utilizate în prezența luminii UV, obținându-se eficiențe de 83% MB și 96% NGB.

În procesele fotocatalitice în suspensie, cantitatea de catalizator este un parametru foarte important care poate afecta procesul de fotodegradare. Evoluția cantităților de

catalizator în intervalul 5 – 150 mg TiO₂NP în timp pentru o concentrație de 4 mg/L colorant a prezentat o creștere constantă în intervalul 5 – 50 mg TiO₂, urmată de o scădere în intervalul 75 – 150 mg. Prin urmare, până la un anumit raport între catalizator și colorant eficiența fotocatalitică poate atinge un maxim de saturație, după acesta procesul de fotodegradare scade, astfel, cantitatea optima fiind de 50 mg TiO₂NP.

Efectul concentrației initiale a celor doi coloranți MB și NGB sub iradiere cu lumină UV a fost investigată prin variația concentrațiilor initiale între 1 – 15 mg/L colorant MB și 4 – 15 mg/L colorant NGB la cantitatea optimă de TiO₂NP de 50 mg. După iradiere cu lumină UV timp de 60 minute, eficiențele de fotodegradare au atins următoarele valori pentru colorantul MB: 92% (1mg/L) > 90% (2mg/L) > 85% (4mg/L) > 80% (8mg/L) > 65%(10mg/L) > 57% (15mg/L) și respectiv 97% (4mg/L) > 85%(8mg/L) > 82% (10mg/L) > 76% (15mg/L) pentru colorantul NGB.

Pentru a investiga cinetica reacției fotocatalitice a MB și NGB în prezența TiO₂NP, s-a studiat mecanismul cineticii de ordin întâi (Ec.2.8.). Valorile constantelor de viteza de ordin I sunt în concordanță cu valorile ce exprimă eficiența de fotodegradare, scăzând cu creșterea concentrațiilor inițiale de coloranți așa cum se observă din figura 4.24.

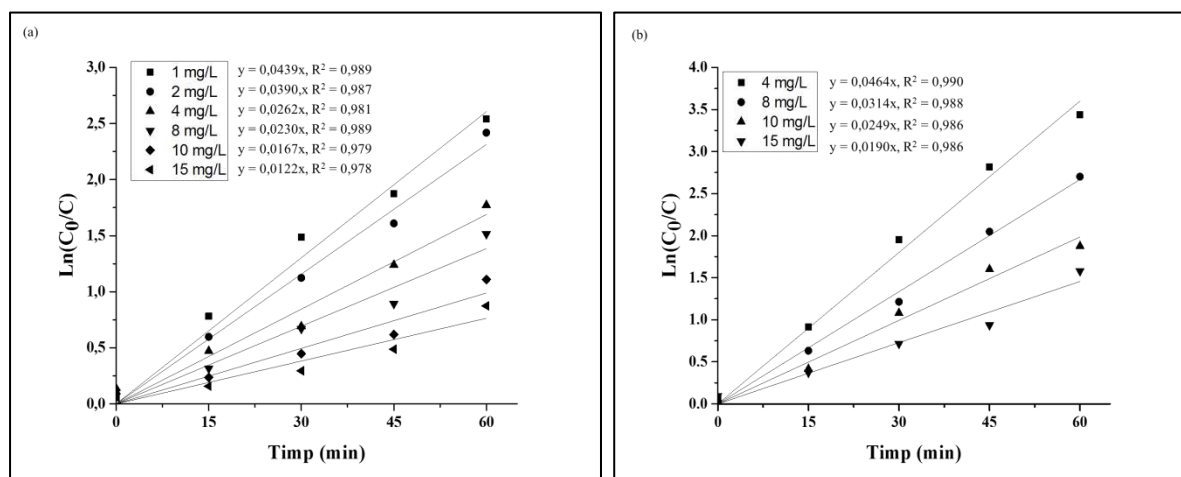


Fig.4.24. Variația liniară a $\ln(C_0/C)$ față de timp pentru degradarea (a) MB și (b) NGB, variind concentrațiile inițiale de catalizatori

Ținând cont că produsul $k_{obs}C$ este mai mic decât 1, modelul L-H propune variația liniară între $1/k_{obs}$ și concentrațiile inițiale ale coloranților conform ecuației Ec.2.10. Prin urmare, constanta de viteza k este obținută din panta regresiei liniare, în timp ce constanta de adsorbție K_{LH} din ordonata la origine, pentru fiecare colorant în parte. Liniarizarea ecuațiilor din figura 4.25 pe intervalul de concentrații ales fiecărui colorant descrie un comportament liniar în special pentru colorantul NGB având coeficientul de regresie $R^2 = 0,993$.

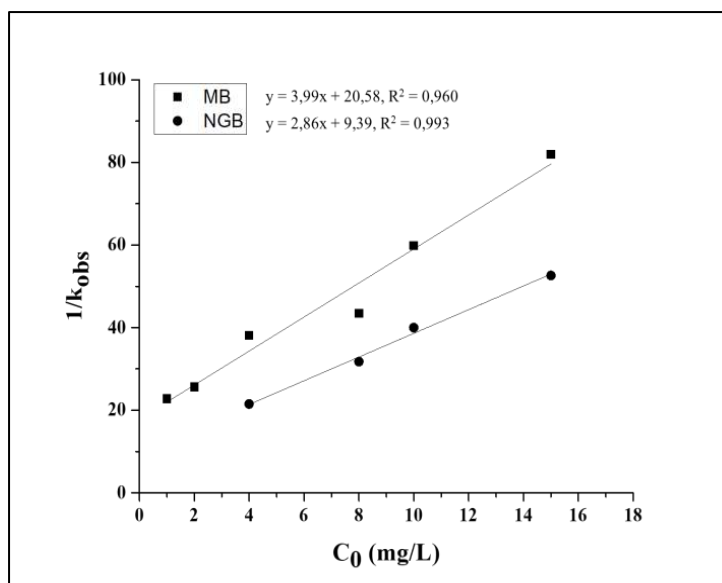


Fig.4.25. Variația $1/k_{obs}$ față de concentrațiile inițiale

În cazul MB, valoarea constantei vitezei de reacție pe suprafața catalizatorului (k) folosind modelul L-H pseudo ordin întâi este $0,25$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) iar constanta de echilibru de adsorbție K_{LH} obținută din intercepta este $0,19$ ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$) în timp ce pentru NGB aceste valori sunt $0,34$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) respectiv $0,54$ ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$). În timpul experimentelor s-a observat că activitatea de adsorbție pe nanoparticulele de TiO_2 depinde de activitatea fotocatalitică.

4.5. Performanța fotocatalitică comparativă a nanostructurilor pe bază de TiO_2 în suspensie și imobilizat pe suport fix în vederea degradării albastrului de metilen (MB)

Performanța fotocatalitică a unor nanostructuri de TiO_2 dezvoltate prin tratare chimică avansată, urmată de oxidare pe suprafața de titan (TiO_2/Ti , proba P3T) a fost comparată cu materialele sub formă de pulbere: nanocompozit hibrid ternar de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2\text{comp})$ în suspensie și TiO_2 nanostructurat (TiO_2NP) în suspensie, în vederea fotodegradării colorantului de tip MB. Performanțele acestor materiale au fost evaluate utilizând concentrația optimă de colorant de 1 mg/L, pentru care s-a înregistrat cea mai mare eficiență, la timpul de iradiere optim de 60 minute și cantitate de catalizator echivalentă pentru suprafața unui disc de tip TiO_2/Ti . Astfel s-a înregistrat un randament de îndepărtare din sistemul apos a MB de 96% utilizând un disc de TiO_2/Ti cu o suprafață de $2,5$ cm, echivalentul a 10 mg TiO_2comp și respectiv 5 g TiO_2NP .

Faptul că eficiența de fotodegradare a MB este cea mai ridicată în cazul TiO_2/Ti , înregistrând valoarea de 96%, confirmă faptul că tratarea chimică a suprafeței Ti în vederea

formării TiO₂ nanostructurat reprezintă un avantaj în ceea ce privește dezvoltarea controlată de nanostructuri, integrate în sisteme fixe astfel încât să se prevină aglomerarea acestora și evacuarea necontrolată datorită dimensiunii nanoparticulelor. De asemenea, în cazul catalizatorului obținut cu miez magnetic, TiO₂comp, datorită structurii specifice de compozit ternar, materialul prezintă o capacitate mai pronunțată de fotodegradare, datorită structurilor de TiO₂ integrate în masa de silice cu rol de strat suport, ceea ce oferă o stabilitate și o dispersie pe suprafața compozitului mult mai eficientă, față de TiO₂NP unde probabil are loc o aglomerare scăzând performanța fotocatalitică.

Datele experimentale au fost modelate utilizând 4 modele cinetice, care au indicat existența, pe baza constantelor specifice fiecărui model, a patru mecanisme: Langmuir-Hinshelwood, cinetica de ordinul I, pseudo-cinetica de ordinul II și difuzia interparticule. Parametrii de lucru pentru a modela cinetic evoluția procesului de fotodegradare au fost următorii: 1 disc cu diametrul de 2,5 cm de TiO₂/Ti, cantitate optimă TiO₂comp și TiO₂NP 50 mg, 60 minute timp de iradiere, barbotare cu aer, condiții normale de temperatură și presiune (25°C și 1 atm).

În tabelul 4.6 sunt prezentați parametrii cinetici specifici celor 4 mecanisme în cazul fotodegradării colorantului MB.

Tabelul 4.6. Parametrii cinetici specifici celor 4 mecanisme în cazul fotodegradării MB

	C ₀	Cinetica pseudo-ordin II			Difuzia inter-particule		Cinetica pseudo-ordin I		Langmuir-Hinshelwood		
		k ₂	q _e	R ²	K _p	R ²	k _{obs}	R ²	k	K _{LH}	R ²
TiO ₂ /Ti 2,5 cm	1	0,239	4,988	0,995	0,221	0,931	0,046	0,992	0,19	0,32	0,994
	2	0,016	8,703	0,994	0,459	0,901	0,031	0,990			
	4	0,009	16,26	0,984	0,873	0,902	0,026	0,987			
	8	0,005	28,82	0,983	1,581	0,876	0,021	0,985			
	10	0,003	30,67	0,972	1,687	0,921	0,014	0,982			
	15	0,001	36,76	0,971	2,064	0,954	0,010	0,980			
TiO ₂ comp 50 mg	1	0,352	1	0,990	0,018	0,842	0,063	0,991	0,38	0,12	0,993
	2	0,186	1,9	0,991	0,036	0,828	0,049	0,990			
	4	0,051	3,74	0,985	0,084	0,900	0,040	0,988			
	8	0,037	6,6	0,982	0,149	0,827	0,031	0,985			
	10	0,010	8,3	0,980	0,204	0,938	0,024	0,984			
	15	0,006	11,3	0,980	0,290	0,968	0,019	0,982			
TiO ₂ NP 50 mg	1	0,064	1,089	0,962	0,0209	0,839	0,043	0,989	0,25	0,19	0,960
	2	0,088	1,864	0,954	0,0506	0,878	0,039	0,987			

	4	0,017	3,61	0,934	0,092	0,856	0,026	0,981			
	8	0,008	6,87	0,924	0,1787	0,864	0,023	0,989			
	10	0,006	7,4	0,921	0,191	0,862	0,016	0,979			
	15	0,005	9,09	0,910	0,240	0,851	0,012	0,978			

Din valorile prezentate în tabelul 4.5 se poate constata tendința de fotodegradare a MB conform modelului cinetic L-H, pe baza comparației coeficienților de corelație (R^2), observându-se că în intervalul de concentrații studiat, valoarea R^2 este de 0,994 pentru TiO_2/Ti și 0,993 pentru TiO_2comp . Constantele de viteză (k) și de adsorbție (K_{LH}) diferite, implică afinitatea colorantului MB față de cele două materiale TiO_2/Ti și TiO_2comp . Se poate constata că la concentrații mari de colorant, MB este favorizat de fenomenul de adsorbție, fenomen explicat pe baza mărimii moleculelor de colorant care blochează centrul activ de fotodegradare de pe suprafața catalizatorului, ceea ce împiedică pătrunderea radiației spre substrat. Astfel, fenomenul de fotodegradare are loc la concentrații scăzute de reactant, pentru cantitățile de catalizator prezentate. Este de remarcă faptul că utilizând un sistem fix de tip TiO_2/Ti cantitatea de TiO_2 nanostructurat aplicat cu rol fotocatalitic în procesul de fotodegradare a MB este de circa 5 ori mai mică față de utilizarea clasică a nanostructurii de TiO_2 pulbere de tip TiO_2NP și de circa 10 ori mai mică decât structurile ce intră în componența nanocompozitului ternar de tip TiO_2comp , reducând considerabil necesarul de material utilizat în procesul fotocatalitic, fără a afecta performanțele procesului.

4.6. Studii de regenerare și reutilizare

Dezactivarea și regenerarea catalizatorului sunt aspecte relevante care trebuie luate în considerare la extinderea fotocatalizei eterogene datorită implicațiilor economice. Adsorbția și interacțiunea puternică între siturile active de pe suprafața catalizatorului și intermediarii care conțin oxigen duc la o scădere bruscă a numărului de site-uri active în timpul reacției catalizatorului. În vederea evaluării performanțelor nanostructurilor pe baza de TiO_2 utilizate au fost efectuate și teste de stabilitate ale acestora în cazul reutilizării în mai multe cicluri fotocatalitice. Testele de reutilizare s-au efectuat în următoarele condiții: 1 mg/L MB, pH 5 volum soluție 50 mL, barbotare cu aer și timp de iradiere 60 min, 1 disc TiO_2/Ti și 50 mg TiO_2comp și TiO_2NP .

În vederea evaluării performanțelor nanostructurilor de TiO_2/Ti , proba P3T, au fost efectuate teste de reutilizare a materialului în 4 cicluri. După fiecare test, nanostructurile au fost spălate cu alcool și apă distilată și uscate în etuvă la 60°C. Din datele prezentate în figura

4.10a se poate observa că în primele cicluri de reutilizare eficiența de fotodegradare a MB nu a scăzut semnificativ înregistrându-se valori de la 96% la 72%, diferența apărând în cel de al 4-lea ciclu când eficiența de fotodegradare este de 46%.

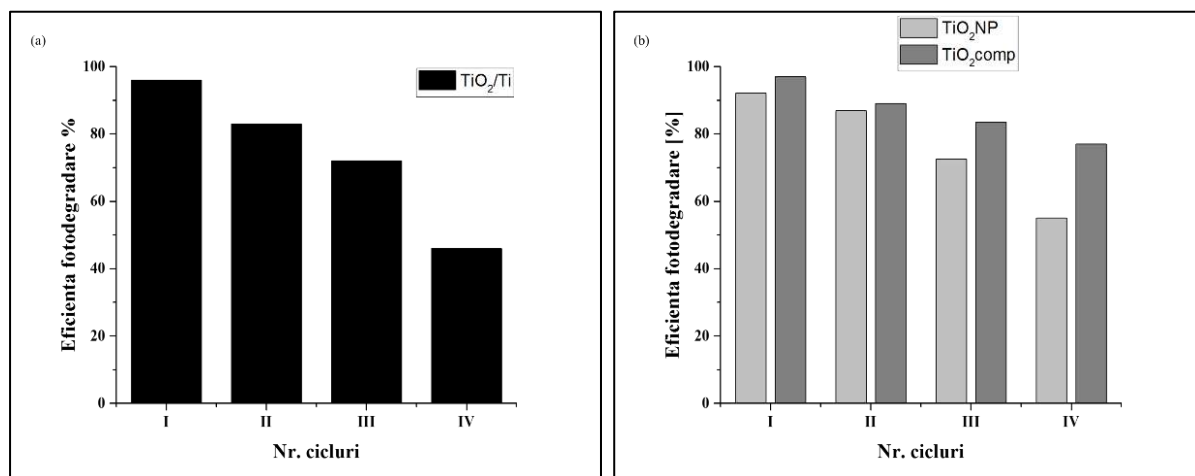


Fig.4.31. Capacitatea de reutilizare a nanostructurilor pe baza de TiO₂ în vederea proceselor de degradare a MB

În vederea testelor privind capacitatea de reutilizare a catalizatorilor studiați, s-a ales în experimente cantitatea optimă de 50 mg catalizator pulbere și 1 disc de TiO₂/Ti. În cazul catalizatorilor de tip TiO₂NP și TiO₂comp, nanoparticulele din soluțiile apoase au fost recuperate cu ajutorul unui magnet, în cazul TiO₂comp și respectiv prin filtrare în cazul TiO₂NP, după care au fost spalate și uscate în etuvă la 60°C. Din figura 4.31b, după cele 4 cicluri de reutilizare, se observă un comportament diferit privind capacitatea de reutilizare a catalizatorilor, în cazul TiO₂comp, eficiența de fotodegradare variază între 97% și 77%, în timp ce în cazul TiO₂NP, eficiența de fotodegradare se află în domeniul 92% - 54%, probabil și datorită riscului pierderii materialului prin filtrare, spre deosebire de câmpul magnetic ce a contribuit la separarea corespunzătoare din sistem a nanostructurilor de tip TiO₂comp.

În toate cele 3 sisteme aceasta tendință de scădere poate fie explicată prin ocuparea moleculelor organice a siturilor active de pe suprafața fotocatalizatorilor. Conform acestor date, fotocatalizatorul de tip TiO₂/Ti prezintă cea mai bună capacitatea de regenerare, cu păstrarea proprietăților fotocatalitice după 3 cicluri de reutilizare.

Capitolul 5

CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE DE VIITOR

Concluzii finale

În cadrul tezei de doctorat cu tema “*Materiale nanostructurate cu rol fotocatalitic în procesele de epurare a apelor*”, au fost proiectate și obținute sisteme fotocatalitice pe bază de TiO_2 nanostructurat dezvoltate pe suport fix de Ti și integrat într-un compozit ternar cu miez magnetic. Rolul acestor sisteme fixe este de a controla nanostructurile active fotocatalitice, evitând evacuarea acestora în mod necontrolat, odată cu apa epurată. În contextul actual al dezvoltării rapide a industriei, producerea unor cantități mari de ape uzate impune necesitatea adaptării materialelor avansate prin caracteristici și proprietăți astfel încât utilizarea acestora să nu conducă la risc pentru mediul înconjurător, după utilizarea în procesele de decontaminare.

Pe baza unui studiu amplu din literatura de specialitate s-a constatat că:

- nanomaterialelor oxidice utilizate în procesele fotocatalitice prezintă o serie de proprietăți caracteristice precum dimensiunea particulelor, suprafață specifică sau spațiul dintre nivelele electronice;
- dintre nanomaterialele oxidice, TiO_2 utilizat sub formă de pulbere s-a dovedit a fi cel mai studiat, obținând rezultatele pozitive în procesele de fotodegradare datorită proprietăților sale specifice;
- deși prezintă eficiență ridicată în procesele fotocatalitice, se evidențiază limitările TiO_2 cu privire la utilizarea sa sub formă de particule, atunci când îndepărtarea din sistem conduce la pierderi de material sau când are loc agregarea acestuia;
- există posibilitatea de a depăși aceste limitări prin imobilizarea TiO_2 pe diferite substraturi,
- suportul ideal trebuie ales și proiectat astfel încât să îndeplinească cerințe precum: aderență puternică cu catalizatorul, stabilitate și rezistență, așa cum este cazul materialelor pe bază de sticlă, carbonului activ, materialelor pe bază de silice și alte suporturi (oțel inoxidabil etc);
- metodele cunoscute pentru obținerea TiO_2 pe suport fix sunt: metoda sol-gel, tratament termic, depunerea chimică din fază de vapori (CVD), electrodepunere;
- există alternativă la metodele binecunoscute de sinteză a TiO_2 nanostructurat, mai ales în domeniul aplicațiilor biomedicale, unde se utilizează pentru obținerea de nanostructuri și tratarea directă a Ti metalic cu agenți oxidanți precum O_2 , H_2O_2 și acetonă, în vederea

formării TiO_2 cristalin, urmată de aplicarea unui tratament chimic alcalin care oferă rugozitate și forme cristaline de TiO_2 nanostructurat pe suprafața Ti.

Pe baza acestor informații s-au formulat obiectivele, metodologia cercetării și planul experimental. În vederea îndeplinirii obiectivului principal al tezei de doctorat s-a avut în vedere:

- obținerea a două materiale fotocatalitice pe bază de TiO_2 nanostructurat, pe suport fix și respectiv prin integrarea TiO_2 nanostructurat într-un compozit ternar cu miez magnetic.
- caracterizarea în vederea validării structurii, morfologiei, identificării capacității fotocatalitice și stabilirii unor proprietăți specifice de suprafață.
- validarea performanțelor fotocatalitice a materialelor utilizate prin stabilirea mecanismelor de fotodegradare și compararea performanțelor de fotodegradare cu pulberi de TiO_2 nanostructurat.

Contributii originale

Cu scopul evidențierii contribuțiilor originale s-a avut în vedere desfășurarea multor activități de cercetare care au ajutat la obținerea, caracterizarea și testarea materialelor obținute. Dintre acestea sunt amintite următoarele:

- realizarea unui studiu complex în literatura de specialitate cu accent pe nanomaterialele oxidice cu scopul indentificării unor elemente de originalitate în demersul științific de obținere a TiO_2 nanostructurat utilizat în decontaminarea apei;
- realizarea unor experimente preliminare cu scopul de a indentifica parametrii optimi de obținere a TiO_2 nanostructurat pe suport fix;
- proiectarea și obținerea unor materiale fotocatalitice nanostructurate pe suport fix de Ti metalic, cu structură de tip fagure și cu dimesniuni de 120 nm a structurilor cavitaționale formate;
- proiectarea și obținerea unor materiale nanostrcuturate integrate într-un compozit ternar magnetic;
- obținerea unor pulberi de TiO_2 nanostrcuturat în scopul utilizării ulterioare ca etalon în compararea performanțelor fotocatalitice cu materiale cu sport fix;
- selectarea și testarea unei metode de tratare chimică a suprafețelor de Ti metalic, cunoscute din aplicațiile biomedicale, utilizând reactivi ieftini și accesibili, cu performanțe ridicate în formarea unor nanostructuri stabile și controlate de tip fagure și structuri cavitaționale în adâncime;

- dezvoltarea unor morfo-structuri de tip fagure, cu faza anatas, prin utilizarea a două variante de sinteză: tratarea cu NaOH la rece (0°C) și NaOH la cald (60°C), urmate de oxidarea avansată utilizând precursor acetonă, cu evidențierea în cel de-al doilea caz a unor structuri cavitaționale în adâncime responsabile de eficiența ridicată a procesului de fotodegradare;
- elaborarea unui program matematic de calcul cu privire la corelarea dintre suprafața activă a suportului nanostructurat cu nanostructuri de tip pulbere;
- selectarea unor coloranți pecifici industriei textile, de tip albastru de metilen și verde de naftol B și caracterizarea prin spectrometru UV-Vis și FTIR;
- elaborarea unui plan de lucru privind experimentările de laborator în vederea stabilirii parametrilor optimi de lucru specifici procesului de fotocataliză;
- validarea performanțelor fotocatalitice ale nanostructurilor de TiO_2 prin testări și analize comparative între TiO_2NP și TiO_2/Ti și TiO_2comp și stabilirea mecanismului Langmuir-Hinshelwood responsabil de procesul de fotogradare.

Perspective de viitor

- dezvoltarea unor materiale îmbunătățite cu potențial de degradare a compușilor organici emergenți în domeniul vizibil, prin realizarea unor structuri dopate cu metale responsabile pentru acest proces;
- dezvoltarea de metode HPLC specifice contaminanților emergenți de tip produse farmaceutice, cosmetice etc.;
- transferul modelului de laborator privind conceptului și procesul de fotodegradare la nivel pilot în vederea demonstrării maturității tehnologiei.

BIBLIOGRAFIE

1. Ahmed, S.N. and W. Haider, Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. Nanotechnology, 2018. **29**(34): p. 342001.
2. Somorjai, G. and Y. Borodko, Research in nanosciences—great opportunity for catalysis science. Catalysis letters, 2001. **76**(1-2): p. 1-5.
3. Koe, W.S., et al., An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. Environmental Science and Pollution Research, 2019: p. 1-44.
4. Singh, S., K. Barick, and D. Bahadur, Fe 3 O 4 embedded ZnO nanocomposites for the removal of toxic metal ions, organic dyes and bacterial pathogens. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(10): p. 3325-3333.

5. Tju, H., A. Taufik, and R. Saleh. Enhanced UV photocatalytic performance of magnetic Fe₃O₄/CuO/ZnO/NGP nanocomposites. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. IOP Publishing.
6. Yang, X., et al., Rapid degradation of methylene blue in a novel heterogeneous Fe₃O₄@ rGO@ TiO₂-catalyzed photo-Fenton system. *Scientific reports*, 2015. **5**: p. 10632.
7. Mascolo, M.C., Y. Pei, and T.A. Ring, Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. *Materials*, 2013. **6**(12): p. 5549-5567.
8. Upadhyay, S., K. Parekh, and B. Pandey, Influence of crystallite size on the magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016. **678**: p. 478-485.
9. Han, L., et al., A Magnetically Recoverable Fe₃O₄-NH₂-Pd Sorbent for Capture of Mercury from Coal Derived Fuel Gas. *Scientific reports*, 2017. **7**(1): p. 1-10.
10. Bagbi, Y., et al., Lead and chromium adsorption from water using L-cysteine functionalized magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. *Scientific reports*, 2017. **7**(1): p. 1-15.
11. Chen, Y., et al., Magnetically separable Fe₃O₄@ TiO₂ nanospheres: preparation and photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016. **27**(10): p. 9983-9988.
12. Sampaio, M.J., et al., Ag-loaded ZnO materials for photocatalytic water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 2017. **318**: p. 95-102.
13. She, P., et al., A self-standing macroporous Au/ZnO/reduced graphene oxide foam for recyclable photocatalysis and photocurrent generation. *Electrochimica Acta*, 2017. **246**: p. 35-42.
14. Feng, Y., et al., Honeycomb-like ZnO mesoporous nanowall arrays modified with Ag nanoparticles for highly efficient photocatalytic activity. *Scientific reports*, 2017. **7**(1): p. 1-11.
15. Novoselov, K.S., et al., Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
16. Wang, W., et al., Single-step one-pot synthesis of TiO₂ nanosheets doped with sulfur on reduced graphene oxide with enhanced photocatalytic activity. *Scientific reports*, 2017. **7**: p. 46610.
17. Di Mauro, A., et al., Novel synthesis of ZnO/PMMA nanocomposites for photocatalytic applications. *Scientific reports*, 2017. **7**: p. 40895.
18. Veréb, G., et al., Highly efficient bacteria inactivation and phenol degradation by visible light irradiated iodine doped TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013. **129**: p. 194-201.
19. Papageorgiou, S., et al., Alginate fibers as photocatalyst immobilizing agents applied in hybrid photocatalytic/ultrafiltration water treatment processes. *Water research*, 2012. **46**(6): p. 1858-1872.
20. Tiwari, J.N., R.N. Tiwari, and K.S. Kim, Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*, 2012. **57**(4): p. 724-803.
21. Carp, O., C.L. Huisman, and A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 2004. **32**(1-2): p. 33-177.
22. Hagfeldt, A. and M. Graetzel, Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical reviews*, 1995. **95**(1): p. 49-68.

23. Mills, A. and S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 1997. **108**(1): p. 1-35.
24. Bahnemann, D.W., C. Kormann, and M.R. Hoffmann, Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study. *Journal of physical chemistry*, 1987. **91**(14): p. 3789-3798.
25. Sivula, K., F.L. Formal, and M. Gratzel, WO₃– Fe₂O₃ photoanodes for water splitting: A host scaffold, guest absorber approach. *Chemistry of Materials*, 2009. **21**(13): p. 2862-2867.
26. Solomon, R., et al., Enhanced photocatalytic degradation of azo dyes using nano Fe₃O₄. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2012. **9**(2): p. 101-109.
27. Wang, J., et al., Preparation and photocatalytic properties of magnetically reusable Fe₃O₄@ ZnO core/shell nanoparticles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2016. **75**: p. 66-71.
28. Shekofteh-Gohari, M. and A. Habibi-Yangjeh, Fe₃O₄/ZnO/CoWO₄ nanocomposites: Novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts with enhanced activity in degradation of different dye pollutants. *Ceramics International*, 2017. **43**(3): p. 3063-3071.
29. Thangavel, S., et al., Visible-light driven photocatalytic degradation of methylene-violet by rGO/Fe₃O₄/ZnO ternary nanohybrid structures. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016. **665**: p. 107-112.
30. Zhang, Q., et al., Metal-free photocatalyst with visible-light-driven post-illumination catalytic memory. *ACS applied materials & interfaces*, 2017. **9**(26): p. 21738-21746.
31. Purohit, B., S. Kumawat, and A. Dixit, Enhancement in photocatalytic response of inorganic–organic BiVO₄/C₃N₄ composite system. *Materials Research Express*, 2018. **5**(2): p. 024001.
32. Xu, H.-Y., et al., Synergic effect between adsorption and photocatalysis of metal-free gC₃N₄ derived from different precursors. *PloS one*, 2015. **10**(11): p. e0142616.
33. Xin, G. and Y. Meng, Pyrolysis synthesized gC₃N₄ for photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Chemistry*, 2012. **2013**.
34. Zhu, Z., et al., Construction of high-dispersed Ag/Fe₃O₄/g-C₃N₄ photocatalyst by selective photo-deposition and improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016. **182**: p. 115-122.
35. Jiang, G., et al., TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants. *Carbon*, 2011. **49**(8): p. 2693-2701.
36. Rong, X., et al., Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂–graphene photocatalyst under visible light irradiation. *Ceramics International*, 2015. **41**(2): p. 2502-2511.
37. Yang, Y., et al., TiO₂/graphene porous composite and its photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials & Design*, 2016. **108**: p. 632-639.
38. Jo, W.-K., et al., Cobalt promoted TiO₂/GO for the photocatalytic degradation of oxytetracycline and Congo Red. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017. **201**: p. 159-168.
39. Rajendran, S., et al., Ce³⁺-ion-induced visible-light photocatalytic degradation and electrochemical activity of ZnO/CeO₂ nanocomposite. *Scientific reports*, 2016. **6**: p. 31641.
40. Ren, S., et al., Enhanced photocatalytic performance of sandwiched ZnO@ Ag@ Cu₂O nanorod films: the distinct role of Ag NPs in the visible light and UV region. *Nanotechnology*, 2015. **26**(12): p. 125403.

41. Rokhsat, E. and O. Akhavan, Improving the photocatalytic activity of graphene oxide/ZnO nanorod films by UV irradiation. *Applied Surface Science*, 2016. **371**: p. 590-595.
42. Lee, J.-E., et al., Fabrication of Au/GO/ZnO composite nanostructures with excellent photocatalytic performance. *Materials Chemistry and Physics*, 2015. **164**: p. 29-35.
43. Suárez-Iglesias, O., et al., Graphene-family nanomaterials in wastewater treatment plants. *Chemical Engineering Journal*, 2017. **313**: p. 121-135.
44. Low, J., et al., Heterojunction photocatalysts. *Advanced materials*, 2017. **29**(20): p. 1601694.
45. Park, J., et al., Three-dimensional graphene–TiO₂ nanocomposite photocatalyst synthesized by covalent attachment. *ACS omega*, 2016. **1**(3): p. 351-356.
46. Chiou, Y.-D. and Y.-J. Hsu, Room-temperature synthesis of single-crystalline Se nanorods with remarkable photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. **105**(1-2): p. 211-219.
47. Yang, X.-L., et al., Monolayer CS as a metal-free photocatalyst with high carrier mobility and tunable band structure: a first-principles study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2018. **30**(6): p. 065701.

DISEMINAREA REZULTATELOR

Articole publicate in reviste cotate Web of Science in domeniul tezei de doctorat

1. **Tarcea, C.**, et al. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye Using TiO₂ and Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ as Photocatalysts. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. IOP Publishing, DOI:10.1088/1757-899X/877/1/012008.
2. 1. E. Matei, C. I. Covaliu, A. Predescu, A. Berbecaru, **C. Tarcea**, and C. Predescu, "*Remediation of Wastewater with Ultraviolet Irradiation Using a Novel Titanium (IV) Oxide Photocatalyst*," *Analytical Letters*, vol. 52, pp. 2180-2187, 2019, DOI: 10.1080/00032719.2019.1604723.
3. E. Matei, C. I. Covaliu, A. Predescu, G. Coman, **C. Drăgan**, C. V. Nitu, et al., "*Synthesis of a magnetic composite for environmental engineering application*". *Revista Romana de Materiale*, vol. 49, pp. 475-482, 2019.
4. A. M. Predescu, E. Matei, A. C. Berbecaru, C. Pantilimon, **C. Drăgan**, R. Vidu, et al., "*Synthesis and characterization of dextran-coated iron oxide nanoparticles*," *Royal Society open science*, vol. 5, p. 171525, 2018, DOI: 10.1098/rsos.171525, IF: 2,64
5. E. Matei, A. Predescu, **C. Drăgan**, C. Pantilimon, and C. Predescu, "*Characterization of magnetic nanoiron oxides for the removal of metal ions from aqueous solution*," *Analytical Letters*, vol. 50, pp. 2822-2838, 2017, DOI: 10.1080/00032719.2016.1257016, IF:1,467

Articole publicate in reviste indexate Web of Science in domeniul tezei de doctorat

1. **C. I. Tarcea**, C. Predescu, E. Matei, A. M. Predescu, M. Rapa, and A. Turcanu, "Use of nano-anatase in degradation of heterocyclic dyes from waters," UPB Sci. Bull. Ser. B, vol. 81, pp. 169-178, 2019.
2. **C. I. Dragan**, C. Pantilimon, E. E. Popa, G. Coman, and C. Gradinaru, "Green Synthesis, Characterization and Antimicrobial of Silver Nanoparticles," Univ Politehnica Buchar Sci Bull Ser B-Chemistry Mater Sci, vol. 80, pp. 267-75, 2018

Articole publicate in reviste cotate Web of Science in domenii conexe tezei de doctorat

1. E. Matei, A. M. Predescu, M. Râpă, **C. Tarcea**, C. M. Pantilimon, L. Favier, et al., "Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution Using a Novel Green Magnetic Nanoparticle–Chitosan Adsorbent," Analytical Letters, vol. 52, pp. 2416-2438, 2019
2. E. Matei, A. Predescu, **C. Drăgan**, C. Pantilimon, and C. Predescu, „Characterization of Magnetic Nanoiron Oxides for the Removal of Metal Ions from Aqueous Solution”. Analytical Letters, 2017. **50**(17): p. 2822-2838, 10.1080/00032719.2016.1257016, WOS:000415951900013, <Go to ISI>://WOS:000415951900013. IF:1,467
3. C. Pantilimon, G. Coman, C. Gradinaru, **C. Tarcea**, S. Ciuca, M. Sohaciu, et al., "Elaboration of Ti-based Biocompatible Alloys Using Nb, Fe and Zr as Alloying Elements," Revista de chimie, vol. 69, p. 4064-4068, 2018, WOS:000451931500043 IF: 1,77

Articole publicate in reviste indexate Web of Science in domenii conexe tezei de doctorat

1. M. Balanescu, M. Sohaciu, **C. Dragan**, and C. Gradinaru., *Comparative study analysis of CO₂ emissions allocated and verified under EU-ETS for the romanian iron and steel sector*”, University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin Series B-Chemistry and Materials Science, 2017. 79(3): p. 113-120, WOS:000416417800012, <Go to ISI>://WOS:000416417800012
2. M. C. Pantilimon, **C. I. Dragan**, C. Gradinaru, A. M. Predescu, M. Sohaciu, G. Coman, et al., "Morphological analysis of magnetic nanomaterials through comparative methods" University of Bucharest Scientific Bulletin series B-Chemistry and materials science, vol. 80, p. 175-182, 2018. WOS:000440890800015, <Go to ISI>://WOS:000440890800015.
3. **C. I. Dragan**, E. Matei, A. M. Predescu, C. Predescu, and G. Coman, *Identifying of uncertainty sources: a useful tool for validation of heavy metals in waters*. University

Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin Series B-Chemistry and Materials Science, 2017. **79**(2): p. 217-227, WOS:000405523600020, <Go to ISI>://WOS:000405523600020

Articole publicate in reviste BDI în domenii conexe tezei de doctorat:

1. A. Nicolae, **C. I. Dragan**, C. S. Gradinaru, V. Rucai, and M. Nicolae, "Ecotechnologies–A Major Route for Durable Sustainable Development in the Metal Materials Industry," The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, vol. 39, pp. 27-34, 2016

Colaborator contracte de cercetare cu participare națională

1. Procese integrate și sustenabile de depoluare a mediului, reutilizare a apelor uzate și valorificare a deșeurilor”, acronim SUSTENVPRO, Contract nr. 26PCCDI / 2018.
2. Eco-nanotehnologii de depoluarea apelor și valorificarea deșeurilor ID: P_40_253; SMIS: 105558, Contract SUBSIDIAR DE TIP C, Nr. 5048/23.03.2018
3. Eco-nanotehnologii de depoluarea apelor și valorificarea deșeurilor ID: P_40_253; SMIS: 105558; Contract SUBSIDIAR DE TIP D, Nr. 25501/18.12.2018