

TEZĂ DOCTORAT

**Procedee de valorificare a titanului din deșeurile rezultate în
producerea industrială a materialelor cu conținut ridicat de titan**

Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor

Departament : Chimie Generală

Coordonator științific:

Prof. Dr. Ing.

Pîrvu Cristian Valeriu

Doctorand :

Moldoveanu Laura Eugenia

București – 2021

Cuprins

1. Introducere	5
2. Utilizarea șpanului de titan ca pat de retenție a metalelor rare și relativ rare	8
2.1. Introducere	8
2.2. Obținerea nanotuburilor de anatas	8
2.3. Pregătirea coloanei.....	8
2.4. Rezultate și discuții	9
2.4.1. Nanostructurarea suprafeței șpanului de titan	9
2.4.2. Rezultatele testelor pentru Beriliu.....	10
2.4.3. Analiza lantanidelor	10
2.4.4. Izoteme de adsorbție pentru Beriliu	11
2.4.4.1. Izotermele Freundlich	11
2.4.4.2. Izoterme Langmuir.....	11
2.4.5. Termodinamica adsorbției.....	12
2.4.6. Cinetica adsorbției beriliului	13
2.5. Concluzii.....	14
3. Utilizarea șpanului de titan ca suprafață cu proprietăți antibacteriene.....	16
3.1. Introducere	16
3.2. Materiale și metode.....	16
3.2.1. Analiza discurilor de șpan de titan	17
3.2.2. Modificarea suprafeței TiS și obținerea nanotuburilor de TiO ₂ (TiS-TiO ₂ -NT).....	17
3.2.3. Depunerea torularhordinului și betacarotenului	17
3.2.4. Caracterizarea probelor	17
3.2.5. Testarea cu bacterii	17
3.3. Rezultate și discuții	18
3.3.1. Nanostructurarea șpanului de titan.....	18
3.3.2. Analiza DRX.....	19
3.3.3. Modificarea suprafeței probei TiS-TiO ₂ -NT prin depunerea de torularhodin și betacaroten. 20	
3.3.4. Analiza FT-IR	20
3.3.5. Determinarea unghiului de contact	21
3.3.6. Deteminarea energiei de bandă interzisă.....	21

3.3.7.	Analiza EIS	22
3.3.8.	Analiza Mott Schottky	24
3.3.9.	Voltametrie ciclică	24
3.3.10.	Activitatea antibacteriană.....	25
3.4.	Concluzii	28
4.	Utilizarea electrozilor nanostructurați de Ti-TiO ₂ obținuți din șpan de Titan la degradarea fenolului	29
4.1.	Introducere	29
4.2.	Materiale și metode.....	29
4.2.1.	Anodizarea șpanului de titan.....	29
4.2.2.	Doparea cu Cupru	29
4.2.3.	Investigații ICP-OES.....	30
4.2.4.	Investigații DRX	30
4.2.5.	Degradarea fenolului.....	30
4.3.	Rezultate și discuții	30
4.3.1.	Modificarea suprafeței șpanului.....	30
4.3.2.	Imagini SEM pentru șpanul de titan anodizat.....	31
4.3.3.	Doparea cu Cupru	31
4.3.4.	Investigații ICP-OES.....	32
4.3.5.	Analiza DRX.....	32
4.3.6.	Analiza EIS	33
4.3.7.	Curbe de voltametrie.....	35
4.3.8.	Analiza Mott Schottky	35
4.3.9.	Degradarea fenolului.....	36
4.4.	Concluzii.....	38
5.	Șpanul de titan integrat în mortare pe bază de ciment Portland.....	39
5.1.	Introducere	39
5.2.	Materiale și metode.....	39
5.3.	Rezultate și discuții	40
5.3.1.	Caracterizarea deșeurilor DS și DSIC.....	40
5.3.2.	Proprietățile mortarului cu ciment Portland utilizând deșeurile DS si DSIC ca alternativă a agregatelor.....	43

6. Concluzii	45
7. Concluzii finale.....	46
8. Lista lucrărilor publicate	47
9. Referințe.....	48

1. Introducere

Teza de față își propune refolosirea unor deșeuri provenite din industria românească, de la o fabrică producătoare de lingouri de titan (Zirom SA Giurgiu).

În urma procesului de fabricare și prelucrare a lingourilor de titan rezultă o categorie de șpan (provenit de la suprafața lingoului) ce nu mai poate fi reintrodus în procesul tehnologic, fiind necorespunzător din punct de vedere al conținutului de impurități. Concentrația de oxigen și azot este mult mai mare față de cea reglementată de standardul de producție, motiv pentru care acest șpan se stochează punând probleme serioase atât din punct de vedere a asigurării calității cât și în ceea ce privește politica de mediu înconjurător.

Această teză aduce noi direcții de reutilizare ale acestui șpan de titan nerecirculabil cum ar fi: recuperarea pământurilor rare și relative rare utilizând ca pat de retenție șpanul de titan; utilizarea șpanului de titan pentru descompunerea unor poluanți cum ar fi fenolul precum și utilizarea șpanului de titan cu rol antibacterian.

Un alt produs secundar (deșeu) rezultat, de această dată, din prelucrarea lingourilor de titan prin forjare, este un praf amestecat cu material abraziv (provenit din discurile de polizare dar și urmare a sablării cu alicie a produselor forjate). Acesta are de asemenea conținut bogat în titan dar și în fier.

Lucrarea de față își propune identificarea unei posibilități eficiente de reutilizare a prafului rezultat urmare a prelucrării prin forjare a lingourilor de titan și aliajor acestuia în materiale de construcție, înlocuind parțial agregatul utilizat la mortarele pe bază de ciment Portland. Teza este alcătuită din două părți distincte.

Prima parte o reprezintă partea general teoretică structurată pe trei capitole. În capitolul 1 este prezentată introducerea în tema tezei. În capitolul 2 sunt descrise producerea, procesarea și aplicațiile titanului și aliajelor de titan. Tot în acest capitol este tratată producerea titanului și a aliajelor sale (2.1). Subcapitolul 2.2 dezvoltă structura și proprietățile titanului și ale aliajelor sale. Oxidarea titanului și formarea stratului protector de oxid este descrisă în subcapitolul 2.3. Teza continuă cu subcapitolul 2.4 în care sunt prezentate aplicațiile titanului și ale aliajelor de titan. Ultimul subcapitol al primei părți a tezei este destinat posibilităților de valorificare a titanului din deșeurile rezultate în producția industrială. În capitolul 3 sunt descrise tehnicile de investigare a titanului și ale aliajelor sale. Subcapitolul 3.1 descrie pregătirea metalografică a probelor de titan și ale aliajelor acestuia. În subcapitolul 3.2 sunt prezentate metodele morfologice de investigare a titanului și aliajelor de titan: microscopia electronică cu baleiaj (SEM), microscopia cu forță atomică (AFM), microscopia electronică prin transmisie (TEM), microscopia de baleiaj prin efect tunel (STM) și difracția de raze X. Subcapitolul 3.3 descrie măsurarea unghiului de contact. Metodele spectrale de investigare a titanului și a aliajelor acestuia sunt prezentate în subcapitolul 3.4 unde sunt detaliate tehnicile: spectrometria optică cu

plasmă cuplată inductiv (ICP-OES), spectrometria de absorbție în infraroșu și spectrometria de absorbție moleculară în domeniul ultraviolet și vizibil. Teza continuă cu prezentarea metodelor electrochimice în subcapitolul 3.5. Aici sunt detaliate metode de investigație electrochimică în curent continuu și în curent alternativ. Partea a doua a tezei o constituie contribuțiile personale obținute în urma activității experimentale desfășurate în timpul școlii doctorale, activitate ce s-a finalizat cu articolele științifice publicate pe această temă. Astfel, sunt prezentate patru posibilități de reutilizare a deșeurilor de titan. O primă reutilizare a șpanului nerecirculabil de titan este detaliată în capitolul 4 al lucrării, acesta fiind folosit ca pat de retenție pentru metalele rare și relativ rare. Capitolul 5 al tezei tratează utilizarea șpanului de titan ca suprafață cu proprietăți antibacteriene. În capitolul 6 este descrisă utilizarea electrozilor nanostructurați de Ti-TiO₂ obținuți din șpan de titan la degradarea fenolului. Capitolul 7 prezintă o posibilitate de valorificare a deșeurilor rezultate din procesul de forjare a lingourilor de titan și aliaje ale acestuia prin integrarea lor în mortare pe bază de ciment Portland. Concluziile finale ale tezei fac obiectul capitolului 8 iar în capitolul 9 sunt enumerate referințele folosite în această lucrare.

Contribuții personale

2. Utilizarea șpanului de titan ca pat de retenție a metalelor rare și relativ rare

2.1. Introducere

O posibilitate de utilizare a șpanului de titan nerecirculabil propusă ca o soluție originală în această teză, este folosirea acestuia ca pat de retenție pentru metale rare și relativ rare cum ar fi lantanidele și beriliul.

Pregătirea șpanului de titan nerecirculabil în vederea obținerii unui pat solid de retenție pentru pământuri rare sau relativ rare este un prim obiectiv al acestui experiment. Astfel șpanul de titan nerecirculabil, rezultat în urma prelucrării mecanice a lingourilor de titan se va supune anodizării în vederea obținerii unei suprafețe nanostructurate. Suprafețele nanostructurate astfel obținute vor fi utilizate pentru reținerea, preconcentrarea și eliberarea unor metale precum Be, La, Lu, Yb. În acest sens, o microcoloană de sticlă manufacturată a fost încărcată cu șpan cu suprafața nanostructurată. Aceasta se cuplează direct cu un spectrometru ICP-OES pentru determinarea simultană a Be, La, Lu, Yb din soluții sintetice cu concentrație cunoscută, înainte și după trecerea acestora prin microcoloană.

2.2. Obținerea nanotuburilor de anatas

Șpanul de titan provenit de la o fabrică producătoare de lingouri de titan a fost introdus în baia cu ultrasunete pentru îndepărtarea impurităților, timp de 15 min. După uscarea șpanului s-a continuat cu procedura de anodizarea a acestuia. Ca electrolit a fost folosită o soluție ce conținea: 0.5% NH_4F , 2% apă bidistilată în etilen glicol.

Anodizarea a durat 2 ore folosind un contraelectrod de Pt iar tensiunea a fost fixată la 40V. Anodizarea a fost urmată de tratarea termică a șpanului anodizat într-un cuptor electric la temperatura de 450 °C timp de 2 ore, pentru creșterea gradului de cristalinitate a probei [14].

2.3. Pregătirea coloanei

Șpanul de titan nanostructurat a fost încărcat prin presare într-o microcoloană de sticlă manufacturată de 12 cm lungime și cu diametrul interior de 0,6 cm. Prin microcoloană a fost trecută cu o soluție acidă (1% HCl-37% Aldrich) în vederea curățării și recondiționării acesteia. Microcoloana de sticlă manufacturată este legată direct cu spectrometrul ICP-OES prin intermediul unei pompe peristaltice. Soluțiile sunt trecute prin acesta spre nebulizatorul spectrometrului.

Au fost făcute trei tipuri de măsurători.

- (i) regenerarea coloanei cu soluție acidă - 3 măsurători;
- (ii) pentru soluția sintetică de pH=12 conținând Be, La, Yb, Lu 5ng/ml la trecerea prin coloană și reținerea cationilor - 1 măsurătoare;
- (iii) recuperarea elementelor de interes reținute la trecerea prin coloană a soluției acide -4 măsurători; (Tabelul 3.1 și 3.2)

Mode de lucru	Tip de soluție ce trece prin coloana	Concentrația Be după trecerea prin coloană		
		Be ng/ml 234.861 nm	Be ng/ml 313.042 nm	Be ng/ml 313.107 nm
(i) Regenerarea coloanei	Soluție acidă	0.0743	0.1682	0.0698
	Soluție acidă	0.0610	0.1209	0.0761
	Soluție acidă	0.0327	0.0910	0.0137
(ii) Reținerea cationilor	Soluția sintetică de Be 5ng/ml	0.0109	0.0078	0.0376
	Procent de reținere (%)	99.78	99.84	99.24
(iii) Eluție și recuperarea cationilor	Soluție acidă	4.5351	4.5623	4.5631
	Soluție acidă	0.4410	0.4506	0.3341
	Soluție acidă	0.2139	0.2138	0.1491
	Soluție acidă	0.1483	0.1412	0.0480
	Procent de recuperare după prima eluție (%)	90.90	91.39	91.95

Tabelul 3.1 Rezultate pentru reținerea Be în coloana cu șpan Ti/TiO₂

Mode de lucru	Tip de soluție ce trece prin coloana	Concentrația lantanidelor după trecerea prin coloană		
		La ng/ml 398.852nm	Lu ng/ml 261.541nm	Yb ng/ml 328.937nm
(i) Regenerarea coloanei	Soluție acidă	0.1765	0.0984	0.1366
	Soluție acidă	0.9526	0.0196	0.1848
	Soluție acidă	0.2269	0.0676	0.1335
(ii) Reținerea cationilor	Soluție sintetică de lantanide 5ng/ml	1.1989	1.4232	1.1738
	Procent de reținere (%)	76.02	71.36	76.52
(iii) Eluție și recuperarea cationilor	Eluție	2.3675	3.2076	3.2992
	Eluție	0.9268	0.2132	0.0340
	Eluție	0.4303	0.1472	0.0745
	Eluție	0.4813	0.1353	0.0542
	Procent de recuperare după prima eluție (%)	62.28	89.68	86.23

Tabel 3.2. Rezultate pentru reținerea lantanidelor în coloana cu șpan Ti/TiO₂

2.4. Rezultate și discuții

2.4.1. Nanostructurarea suprafeței șpanului de titan

Figura 3.1 prezintă imagini SEM la diverse grade de mărire pentru suprafața șpanului de titan supus anodizării. Se poate observa din Figura 3.1d) prezența nanotuburilor pe suprafața șpanului de titan. Acestea sunt uniform distribuite pe întreaga suprafață iar lungimea acestora se poate aproxima cu 500-700 nm.

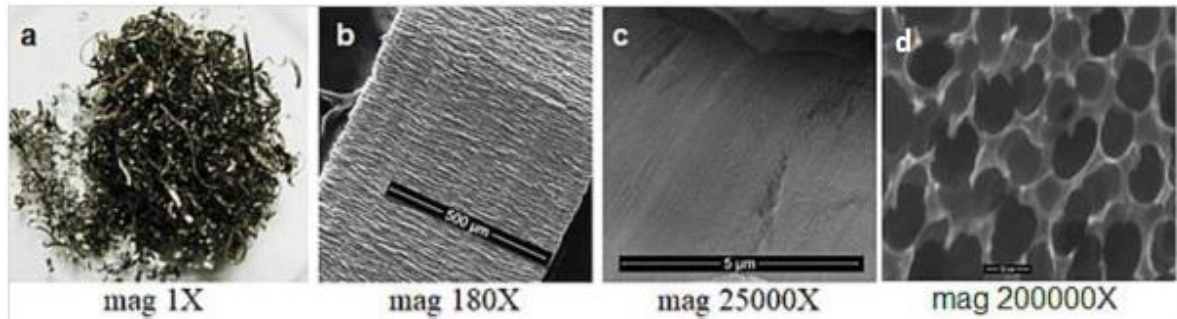


Figura 3.1. Imagini SEM cu suprafața șpanului de titan anodizat. Ahitectura nanotuburilor.

Difractograma cu raze X prezentată în Figura 3.2, indică prezența titanului ca substrat a TiO_2 sub forma anatasului (A) dar și a rutilului (R).

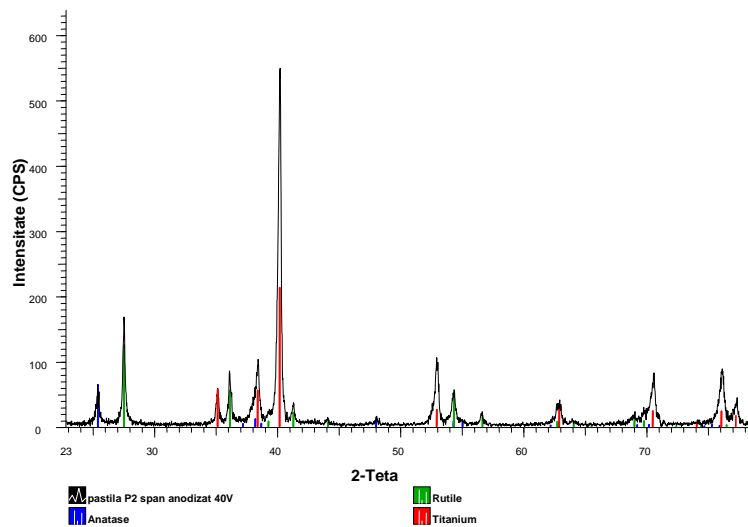


Figura 3.2. Difractograma de raze X pentru șpan de titan anodizat și calcinat.

2.4.2. Rezultatele testelor pentru Beriliu

În concordanță cu procedura de lucru a microcoloanei descrise anterior, aceasta se regenerează și activează cu o soluție acidă pentru a obține maximum de retenție cationică. Pe spectrometrul ICP-OES au fost selectate trei lungimi de undă diferite specifice Beriliului pentru a evita suspiciuni legate de eventualele interferențe.

Rezultatele analizelor obținute la trecerea prin coloană a soluției acide sunt prezentate în Tabelul 3.1, demonstrând regenerarea eficientă a microcoloanei după trei treceri consecutive de soluție acidă. Practic, conținutul de Beriliu rămas în microcoloană a devenit nesemnificativ.

În pasul al doilea, la trecerea soluției sintetice de Be prin microcoloană, acesta este ușor reținut pe suprafața nanostructurată creată, cu un procentaj de peste 90%.

În cel de-al treilea pas, la eluția cu soluție acidă a microcoloanei, Beriliul este rapid eliberat chiar de la prima spălare cu soluție acidă, într-un procentaj de aproximativ 91%.

2.4.3. Analiza lantanidelor

Lantanidele au un comportament diferit față de Beriliu și acesta este motivul pentru care le-am tratat separat.

În Tabelul 3.2 sunt prezentate procentele de reținere ale pământurilor rare la trecerea prin microcoloană.

Pământurile rare cum ar fi: Lu, Yb, La nu sunt reținute total în microcoloană cum se întâmplă cu Beriliul însă sunt recuperate parțial la prima spălare. Procentul de reținere al acestora în microcoloană este prezentat în Tabelul 3.2 și variază între 71-76% iar cel de recuperare este cuprins între 62 -89%.

Procentul de reținere în microcoloană al Beriliului mult diferit de cel al lantanidelor ar putea fi asociat cu raza atomică diferită. Beriliul are un volum atomic mult mai mic decât cel al pământurilor rare, fiind astfel mai ușor reținut în interiorul nanostructurilor de TiO₂ comparativ cu lantanidele. În cazul lantanidelor care au un volum atomic mare, se constată o saturare rapidă a nanotuburilor, ceea ce înseamnă ca o bună parte din ele trec prin microcoloană fără a fi reținute. Acest comportament specific al lantanidelor este explicat și de caracteristicile cineticii adsorbției și desorbției. Aceste rezultate califică șpanul de titan ca nou un material adsorbant cu remarcabile posibilități de reținere și recuperare a Be și parțial pentru lantanidele discutate.

2.4.4. Izoteme de adsorbție pentru Beriliu

2.4.4.1. Izotermele Freundlich

Izoterma Freundlich este cea mai importanta izotermă de adsorbție pentru suprafețe rugoase și heterogene descrisă matematic de următoarea ecuație nelineară:

$$Q_e = K_F(C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (3.1)$$

unde n reprezintă factorul de omogenitate iar K_F este constanta Freundlich. Pentru acest model s-a obținut o bună fitare nelineară iar valorile pentru factorul de omogenitate sunt găsite ca fiind mai mari decât 1. Datele se regăsesc în Tabelul 3.3. Tipul de adsorbție al Beriliului este dictat de valoarea găsită pentru factorul n. Astfel, vorbim de un proces de chemosorbție dacă valorile lui n sunt mai mici decât 1 iar pentru cele mai mari decât 1 asistăm la o fizisorbție [15]. Valorile lui n mai mari decât 1, obținute în cazul nostru, indică ca fiind favorabilă desfășurarea unui proces de fizisorbție, generat de interacțiunile electrostatice dintre zonele încărcate negativ datorate deprotonării și ionilor metalici.

Izoterme Langmuir				Izoterme Freundlich		
Temp(K)	Q ₀ (L/mmol)	K _L	R ²	K _F (mmol ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n})	n	R ²
298	1.38x10 ⁻⁵	8993.64	0.9663	7.63x10 ⁻⁴	1.91	0.9667
304	1.16 x10 ⁻⁵	12364.92	0.889	3.70 x10 ⁻⁴	2.25	0.9435
313	1.28 x10 ⁻⁵	13115.01	0.8876	2.11 x10 ⁻⁴	2.72	0.8988
327	1.16 x10 ⁻⁵	20056.31	0.9669	3.14 x10 ⁻⁴	2.74	0.9402
330	1.07 x10 ⁻⁵	25648.03	0.9485	5.69 x10 ⁻⁴	2.08	0.9307

Tabelul 3.3 Parametrii izotermelor Langmuir și Freundlich.

2.4.4.2. Izoterme Langmuir

Modelul de adsorbție Langmuir își propune să descrie monostraturile de acoperire ale ionilor metalici adsorbiți pe nanostructura șpanului de titan fără nicio interacțiune între ionii adsorbiți și zonele înconjurătoare.

Pentru acest tip de model, toate zonele sunt considerate echivalente iar suprafața se presupune a fi omogenă [15]. Observăm desemenea, din rezultatele experimentale, Figura 3.3, o

bună fitare și pe acest model.

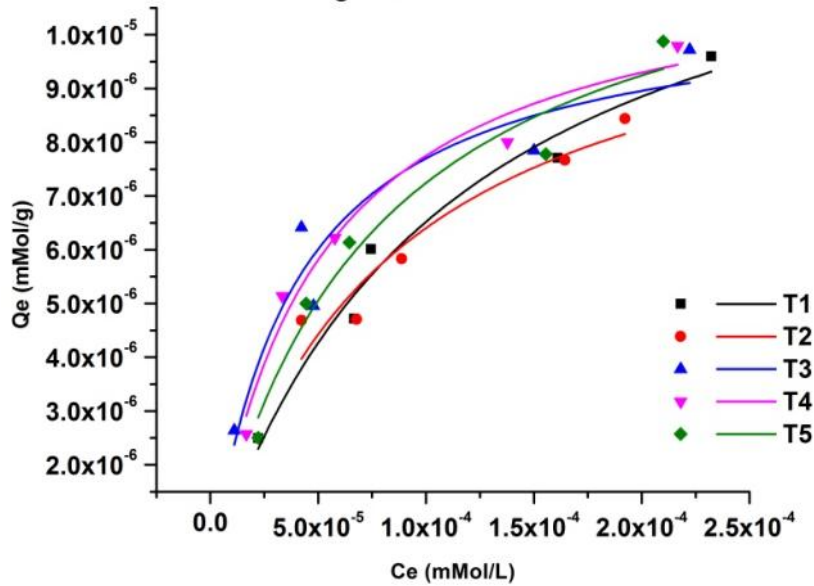


Figura 3.3 izotermele Langmuir

Ecuția matematică pentru modelul Langmuir este:

$$Q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.2)$$

Unde C_e reprezintă concentrația ionilor de Beriliu la echilibru, Q_e este rata adsorbției la echilibru, Q_0 este capacitatea de adsorbție monostrat iar K_L este constanta Langmuir. K_L este o constantă legată de energia de adsorbție și de afinitatea zonelor de legătură față de ionii de beriliu.

2.4.5. Termodinamica adsorbției

Pentru a pătrunde mai adânc în procesul de adsorbție, edificatori sunt parametrii termodinamici de activare, informându-ne despre spontaneitatea procesului. Studiile termodinamice presupun calculul entalpiei standard de schimb (ΔH° , KJ/mol), a entropiei standard de schimb (ΔS° KJ/mol·K) precum și a energiei libere Gibbs (ΔG° , kJ/mol) utilizând formulele următoare:

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S \quad (3.4)$$

Unde K este constanta de echilibru obținută din trasarea izotermelor Langmuir, R este constanta generală a gazelor (8314J/molK), iar T este temperatura absolută. Din reprezentarea grafică a $\ln K_L$ funcție de $1/T$, interceptul ne va da valoarea ΔS° , în timp ce panta dreptei reprezintă valoarea ΔH° .

Tabelul 3.4 prezintă valorile calculate pentru ΔG° pentru 5 temperaturi la care s-au făcut experimentele.

ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	T(K)	ΔS° (KJ/mol·K)
-32.622	23.7	298	0.189
-33.756		304	
-35.457		313	
-38.103		327	
-38.67		330	

Tabelul 3.4 Parametrii termodinamici

Valorile negative ale energiei Gibbs care reprezintă motorul adsorbției, sugerează un proces exoterm spontan. Valorile energiei Gibbs devin mai negative cu creșterea temperaturii demonstrând ca adsorbția la suprafața șpanului nanostructurat este favorizată de creșterea temperaturii. Ordinul de mărime a valorii ΔH° ar putea da informații despre tipul adsorbției. Valori ale căldurii cuprinse între 2,1-20.9 KJ /mol corespund unei călduri dezvoltată de procesele de adsorbție fizică, în timp ce valorile cuprinse între 80-200 KJ/mol corespund unor procese de chemosorbție [16]. Luând în considerare valorile obținute pentru ΔH° , care se află la granița dintre cele două domenii definite mai sus, se poate asocia acest proces de adsorbție a beriliului cu un proces de fizico-chemosorbție. Valorile pozitive ale ΔS° subliniază afinitatea suprafeței de șpan de titan tratat față de ionii de beriliu. Aceasta este o măsură a creșterii dezordinii la interfața dintre titanul solid și soluția de beriliu. Moleculele de apă desorbite câștigă mai multă energie decât cea pierdută cu adsorbția beriliului, aceasta generând o oarecare dezordine în sistem, o creștere a gradelor de libertate a ionilor de Be adsorbiți.

2.4.6. Cinetica adsorbției beriliului

Pentru a investiga cinetica adsorbției și mecanismul adsorbției beriliului pe șpanul de titan utilizat ca adsorbant am utilizat trei modele diferite pentru prelucrarea datelor experimentale (PFO), (PSO), (IPD), Figura 3.4.

Forma nonlineară a modelului PFO este descrisă de ecuația;

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.5)$$

În care: k_1 este constanta PFO (min^{-1}), Q_e și Q_t (mMol/g) reprezintă numărul de ioni de Beriliu adsorbiți la echilibru, respectiv la momentul t . Coeficienții de corelare obținuți din fitarea nonlineară a datelor experimentale au valorile de $R^2 = 0.993$ pentru soluția de 2ng/ml și 4ng/ml iar pentru soluția de concentrație 5ng/ml valoarea găsită este $R^2 = 0.996$.

Modelul PSO este descris matematic de ecuația:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (3.6)$$

Unde: k_2 este constanta PSO (mMol/g·min).

Din reprezentarea grafică t/Q_t funcție de timp se obțin coeficienții de corelare cei mai buni. $R^2 = 0.995$, pentru soluția de 2ng/ml în timp ce pentru soluțiile de 4ng/ml și 5ng/ml R^2 are valoarea de 0.999.

Ultimul model aplicat pentru cinetica de adsorbție este modelul IPD care dă informații în legătură cu limitarea etapelor procesului de adsorbție dacă aceasta s-ar desfășura ca o difuzie intraparticule. Acest model are ca descriere matematică ecuația:

$$Q_t = k_i t^{0.5} + I \quad (3.7)$$

În care k_i este constanta de difuzie iar I este interceptul. Reprezentând grafic Q_t funcție de t găsim coeficienții de corelare $R^2 = 0.5$ pentru soluțiile de 2 și 5ng/ml și de 0,81 pentru soluția de concentrație 4ng/ml. Coeficienții de corelare obținuți în cazul modelului IPD sunt departe de

valorile obținute în cazul celorlalte două modele. În concluzie, modelul PSO reprezintă cel mai bine fenomenul de adsorbție a beriliului pe suprafața șpanului de titan nanostructurat.

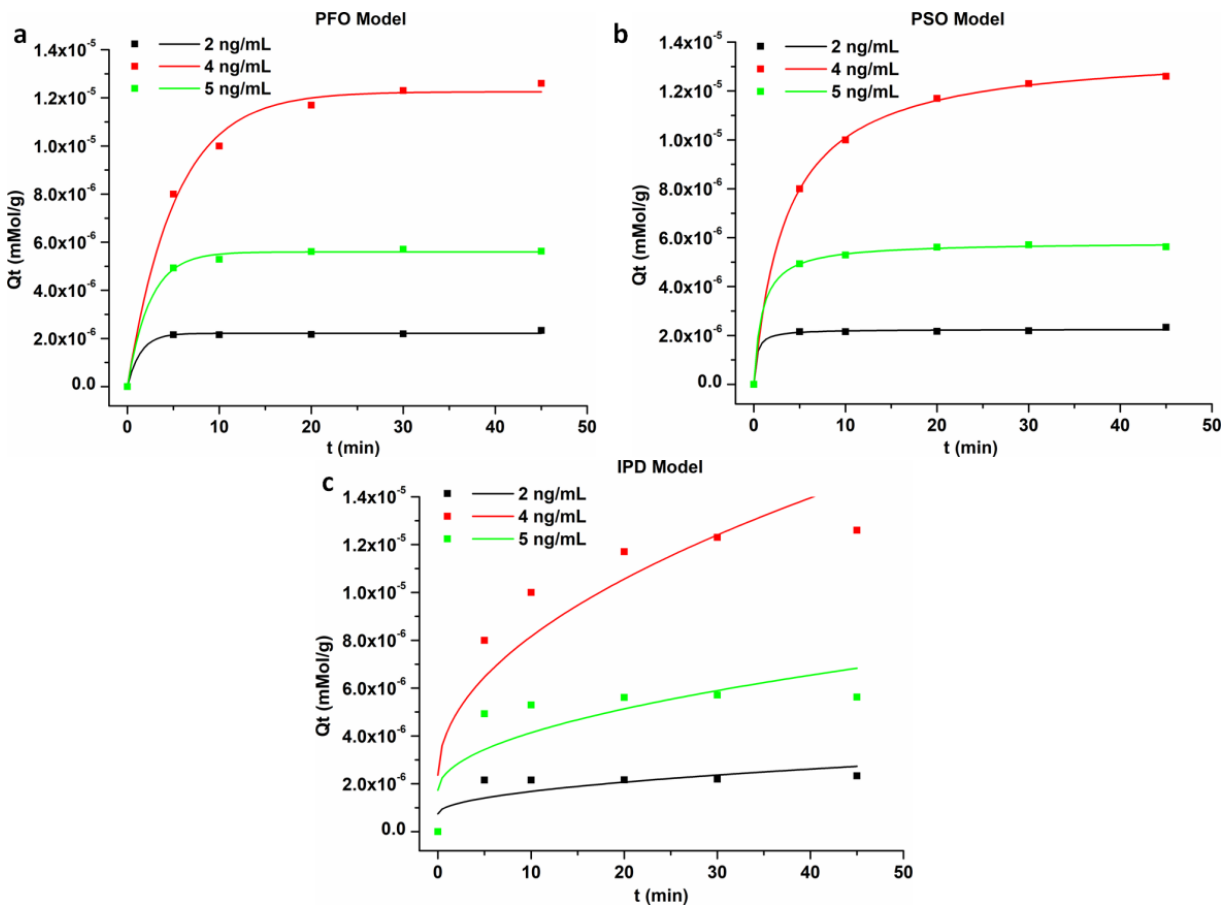


Figura 3.4 Curbele cineticii de adsorbție pentru Be

2.5. Concluzii

Lucrarea prezintă un mod eficient de a valorifica șpanul de titan nerecirculabil prin folosirea acestuia în aplicații de reținere și recuperare a pământurilor rare și relativ rare. După anodizarea și tratarea termică a șpanului de titan, suprafața nanostructurată, nou creată, prezintă proprietăți de a reține și elibera Be dar și lantanide cum ar fi: La, Lu, Yb.

Prin folosirea acestui deșeu (șpan de titan) procentajul de recuperare a Be este de peste 90%, cu mult mai mare decât cel raportat de literatura științifică, pentru materiale de retenție mult mai scumpe.

Regenerarea coloanei este extrem de facilă. Arhitectura de nanotuburi nefiind afectată de utilizarea acesteia, de aceea coloana poate fi utilizată timp îndelungat.

Dintre toate modelele cinetice experimentale studiate, adsorbția beriliului pe șpanul de titan nanostructurat este descrisă cel mai bine matematic de modelul PSO. Din punct de vedere termodinamic, valorile parametrilor găsiți pentru adsorbția beriliului pe șpanul de titan nanostructurat sugerează că este un proces spontan și endoterm.

Deci șpanul de titan nerecirculabil rezultat din industria obținerii lingourilor de titan poate fi considerat un material cu potențial pentru reținerea și recuperarea pământurilor rare și relativ rare cu imediate aplicații în diverse domenii industriale.

Residual titanium flakes as a novel material for retention and recovery of rare earth and relatively rare earth elements

updates

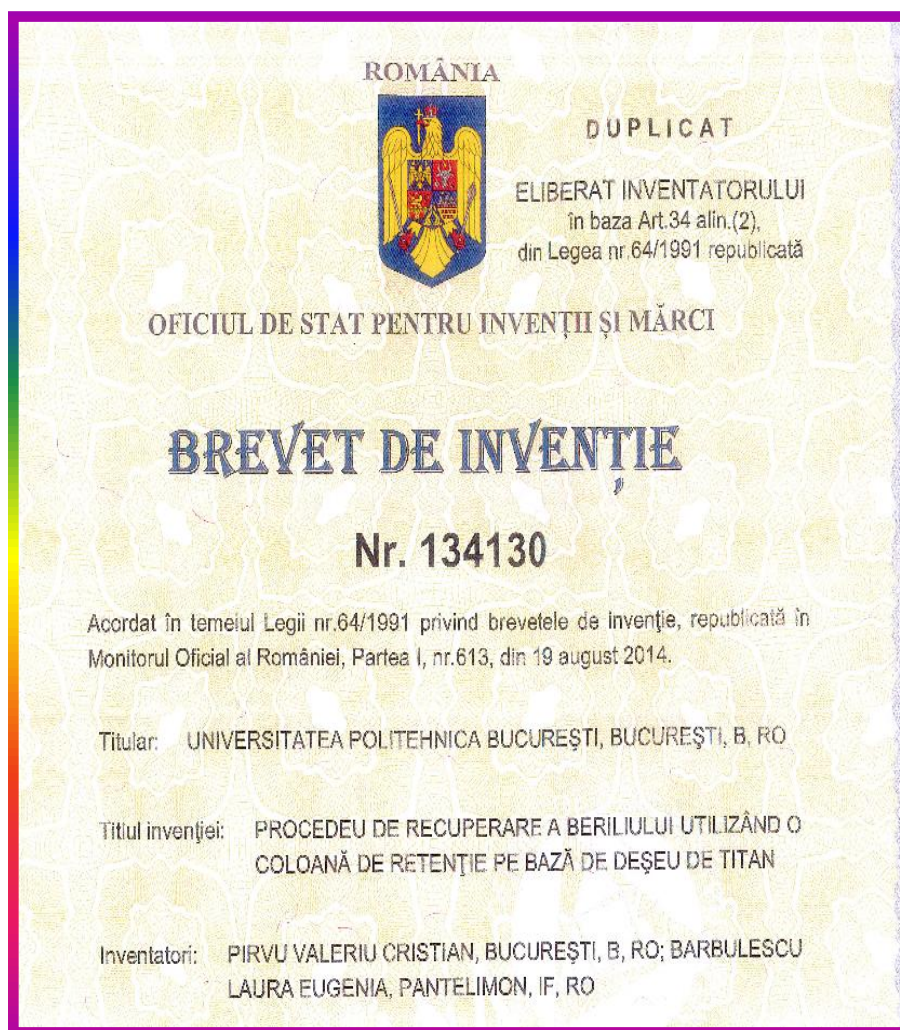
Laura Eugenia Barbulescu^{1,2} · Cristina Dumitriu¹ · Dumitru Valentin Dragut² · Adrian Nicoara¹ · Alina Badanoiu¹ · Cristian Pirvu¹ 

Received: 20 June 2019 / Accepted: 21 October 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

The aim of this study was the valorization of titanium flakes (waste) from titanium and titanium alloy ingot production factories and using in applications related to metals recovery as retention bed for some trace metals. The titanium flakes were anodized for surface nanostructuring with TiO₂ nanotubes and then annealed in order to increase the surface stability. The nanostructured titanium flakes were loaded and pressed in a retention column linked with inductively coupled plasma spectrometer (ICP-OES). This system allowed determination of trace elements such as beryllium, lanthanum, lutetium, and ytterbium from sample solutions. Beryllium recovery percentage was over 90%, while lanthanides have just a satisfactory recovery percentage (about 65% Yb and Lu and 50% La). The TiO₂ nanotube architecture was not affected during utilization being able to perform for a long time. A thermodynamic and kinetic study was done for beryllium due to its successful adsorption recovery percentage. The obtained results showed that the titanium waste is a promising material for rare earth and relatively rare earth elements retention and recovery.

Keywords Titanium flakes · TiO₂ nanotube · Retention · Recovery · Rare earth



3. Utilizarea șpanului de titan ca suprafață cu proprietăți antibacteriene

3.1. Introducere

De obicei o fabrică de lingouri de titan produce în principal sorturile de titan: Ti Gr2 (Fe-0.10%, C-0.02%, N-0.01%, H-0.002%, O-0.13%) și Ti Gr5 (Al-6%, Fe-max.0.25%, O-max.0.2%, V-4%). Șpanul de titan nerecirculabil provenit de la prelucrarea mecanică a acestor lingouri are un conținutul ridicat de oxigen și azot datorită expunerii lingourilor în atmosferă dar și un conținutul de Al și V provenit din sorturile de lingouri fabricate.

Prezența N în TiO₂ reduce potentialul de bandă interzisă fiind astfel posibilă absorbția luminii în domeniul vizibil nu doar în domeniul UV (caracteristică a TiO₂ nedopat) [17]. Doparea TiO₂ cu V de asemenea îmbunătățește activitatea fotocatalitică a TiO₂ după cum se arată în literatura științifică [18]. Ambele faze ale TiO₂ (atât anatasul cât și rutilul) au fost studiate în ceea ce privește abilitatea acestora privind efectul fotocatalitic și antibacterian. Nanomaterialele, în prezența luminii generează reacții cu transfer de electroni prin intermediul ROS (Reactive Oxygen Species). Mecanismul antibacterian datorat acestor specii reactive de oxigen nu este foarte clar, totuși radicalii hidroxil (HO[•]) și anionii de super oxid (O₂⁻) rezultați prin iradierea TiO₂ devin foarte reactivi cu microorganismele.

Există multe studii în care se utilizează carotenoizi pentru a îmbunătăți caracterul antioxidant și proprietățile antibacteriene ale TiO₂. [19] [20]. Torularhodinul și betacarotenul fac parte din clasa carotenoizilor a căror structură este prezentată în Figura 4.1.

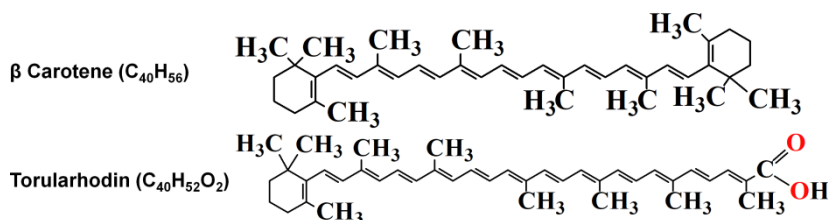


Figura 4.1 Structura chimică a betacarotenului și a torularhodinului

Diferența semnificativă structurală dintre cei doi compuși o face prezența grupării carboxilice în structura torularhodinului. Acesta prezintă gruparea hidroxil polarizată determinând o scădere a comportamentului hidrofob, permițându-i acestei molecule să stabilească noi interacțiuni cu TiO₂. Datorită acestei posibile interacțiuni banda de conducție a TiO₂ poate primi noi electroni proveniți din carotenoizi rezultând o formațiune radicalică cationică de carotenoid [21]. Betacarotenul nu are în structura sa grupări carboxilice și ne așteptăm ca interacțiunea sa cu suprafața hidrofilă a oxidului să fie mai slabă.

Acest studiu își propune valorificarea șpanului nerecirculabil provenit din procesarea lingourilor de titan în sensul evidențierii caracterului său antibacterian. Discuri de șpan de titan presat au fost anodizate în vederea obținerii unei nanostructuri de TiO₂ pe suprafața acestora. După obținerea nanotuburilor de TiO₂ pe suprafața discului, acestea au fost imersate în carotenoizi (torularhodin și betacaroten) pentru îmbunătățirea reacțiilor cu transfer de electroni. Suprafeței nou create i-au fost testate proprietățile antibacteriene față de *Salmonella typhimurium* și *Escherichia coli*.

3.2. Materiale și metode

Șpanul de titan a fost curățat folosind o baie ultrasonică (ELMA Trasonic Ti-H-5) timp de

15 minute în apă ultrapură obținută cu sistemul de purificare al apei Milipore Direct-Q UV3. Apoi, acesta a fost uscat la temperatura de 100 °C timp de 1 oră și porționat în probe de 0,3-0,4g. Fiecare probă astfel constituită a fost presată cu ajutorul unei prese manufacturate rezultând discuri de șpan presat (TiS) cu diametrul de 200 mm ca în Figura 4.2.

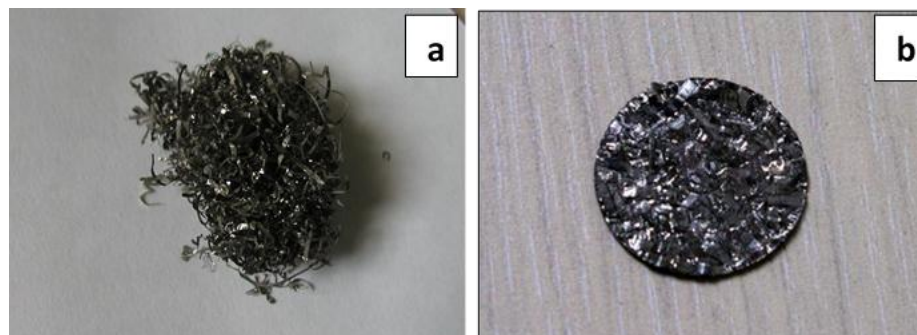


Figura 4.2 Șpan de Ti înainte și după presare

3.2.1. Analiza discurilor de șpan de titan

Conținutul de azot și oxigen al șpanului de titan a fost determinat utilizând un analizor de gaze tip Leco TC-500. Impuritățile conținute de acesta de tipul Al, V s-au estimat folosind un spectrometru de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv - Agilent Technologies 725.

3.2.2. Modificarea suprafeței TiS și obținerea nanotuburilor de TiO₂ (TiS-TiO₂-NT)

Anodizarea șpanului de titan în vederea obținerii nanotuburilor de TiO₂ s-a desfășurat la 40V timp de 2 ore utilizând o celulă electrochimică cu o sursă de putere tip Matrix MPS-6005-2 DC. Proba sub formă de disc de șpan de titan (TiS) a jucat rol de electrod de lucru iar o placuță de Pt a servit drept contraelectrod. Electrolițul utilizat a fost o soluție de etilen glicol ce conținea 0,5% NH₄F și 2% apă ultrapură. Pentru a îmbunătăți cristalinitatea stratului de TiO₂ format, probele au fost introduse în cuptor (Lab Tech LEF-103S-1) și tratate termic la 450°C.

3.2.3. Depunerea torularhodinului și betacarotenului

Probele TiS- TiO₂-NT au fost imersate timp de 2 ore într-un container steril cu soluție de 275 μg/L torularhodin, proba rezultată numindu-se TiS- TiO₂-NT-T. Similar a fost creată și proba TiS- TiO₂-NT-BC utilizând pentru imersie un alt container steril cu 375 μg/L betacaroten.

3.2.4. Caracterizarea probelor

Caracteristicile morfologice ale suprafețelor probelor create au fost puse în evidență cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj SEM. Spectroscopul cu dispersie de raze X a fost de asemenea utilizat în caracterizarea probelor. Au fost făcute caracterizări structurale pe difractometrul BRUKER D8 ADVANCE (CuKα, λ=0,154nm) cu ajutorul softului Bruker AXS. Investigațiile UV-VIS au fost realizate utilizând spectrometrul Lambda950 Perkin Elmer dotat cu sferă modulatoră. Spectrele de absorbție și graficele Tauc au condus la calcularea benzii interzise prin extrapolarea curbelor. Investigațiile electrochimice de suprafață s-au efectuat pe un potențiostat Autolab/ Galvanostat 302N (Metrohm) cu ajutorul softului Nova. Determinările grupărilor funcționale s-au realizat pe un echipament ATR-FTIR cu o rezoluție de 4 cm⁻¹ între 4000-700 cm⁻¹.

3.2.5. Testarea cu bacterii

Evaluarea caraterului antibacterian al probelor a fost făcută folosind doi agenți patogeni :

Escherichia coli ATCC 8738 și *Salmonella typhimurium* ATCC14028

Activitatea antibacteriană a fost evaluată în procente de inhibare a creșterii, I% [22].

$$I\% = [(B_{18} - B_0) - (C_{18} - C_0)] / (B_{18} - B_0) \cdot 100 \quad (4.1)$$

în care I reprezintă procentul de inhibare a creșterii, B_{18} reprezintă densitatea optică compensată la 600nm, B_0 reprezintă densitatea optică compensată OD_{600} la 0h (control pozitiv), C_{18} reprezintă densitatea optică compensată OD_{600} la 18h, iar C_0 densitatea optică compensată OD_{600} la 0h (control negativ). Pe scurt, probele sterile au fost introduse în agitatorul Laborshake Gerhardt timp de 18 ore, la 37°C și 250 rpm. Procesul a avut loc într-un mediu steril Luria Bretani de 10 mL în care s-au inoculat 1% bacterii. Densitatea optică la 600nm a fost măsurată atât pentru probe cât și pentru cultura de bacterie fără probă cu scopul de a determina creșterea bacteriană.

3.3. Rezultate și discuții

3.3.1. Nanostructurarea șpanului de titan

Anodizarea este una din cele mai potrivite metode de creștere a nanotuburilor de TiO_2 , creșterea făcându-se ordonat iar dispunerea nanotuburilor fiind perpendiculară pe suprafața de suport. Imagini SEM ale probelor de titan presat și anodizat, sub formă de discuri, la diferite grade de mărire sunt prezentate în Figura 4.3. În Figura 4.3c-d sunt prezentate secțiuni transversale ale arhitecturii nanotuburilor 1D după procesul de anodizare și calcinare.

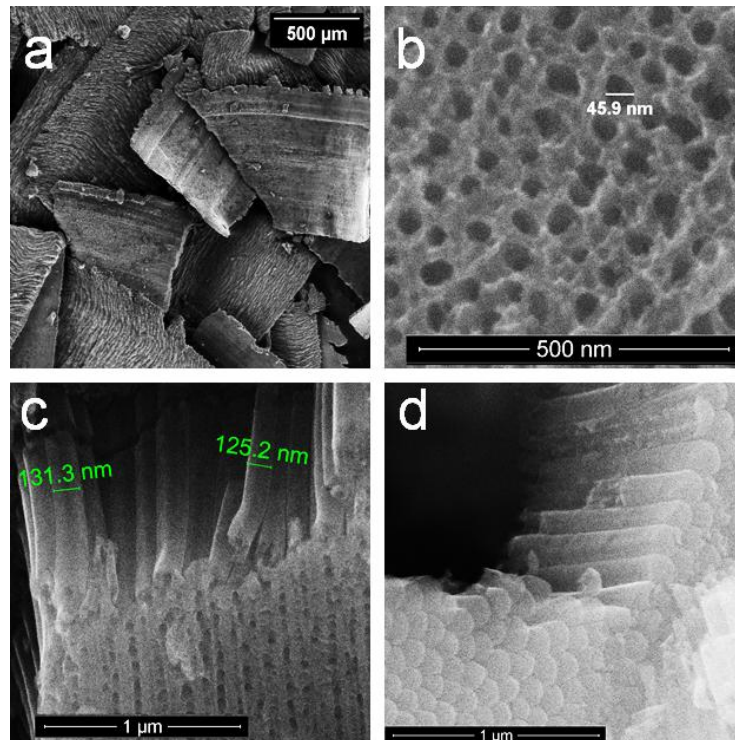


Figura 4.3 Imagini SEM pentru proba TiS-TiO₂-NT: a, b: vederere de sus, c, d: vedere în secțiune transversală

Structura ordonată de nanotuburi este uniform distribuită pe suprafața suport, caracterizându-se printr-un diametru interior de 45nm și unul exterior cuprins între 125-132nm.

Figura 4.3c,d prezintă imagini cu secțiuni transversale ale arhitecturii nanotuburilor precum și vederi ale capetelor acestora. Din aceste secțiuni transversale se poate observa că lungimea nanotuburilor este de aproximativ 0,6 micrometri. Performanța în aplicațiile fotocatalitice pentru nanotuburile unidimensionale (1D) este ridicată din cauza separării purtătorilor de sarcină, facilitată de această structură. Structura nanotubulară combină caracteristicile avantajoase ale TiO_2 în ceea ce privește lungimea, diametrul și structura auto-ordonată a nanotuburilor. Astfel, un transport superior de sarcină este de așteptat să aibă loc în structura 1D a nanotuburilor.

3.3.2. Analiza DRX

Difractograma pentru probele sub formă de discuri de span de titan anodizat și calcinat poate fi analizată în Figura 4.4. Sunt evidențiate în difractogramă atât prezența rutilului cât și anatasului ca faze polimorfe ale TiO_2 .

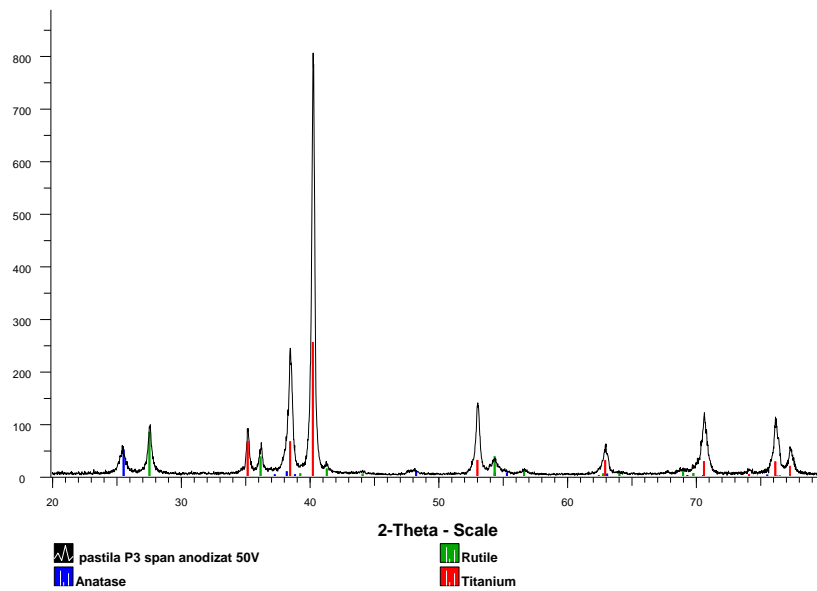


Figura 4.4 Difractograma pentru span de Ti anodizat și calcinat ($\text{TiS-TiO}_2\text{NT}$)

Difractograma prezintă un pic înalt de difracție la $2\theta = 27^\circ$ ceea ce corespunde rutilului TiO_2 R(110). Alte picuri ale rutilului pot fi observate la 36° , 41.25° , 54.20° și 56.51° . Picul semnificativ al anatasului A(101) este corespunzător valorii 25.3° .

Potentialul de bandă interzisă are valoarea de 3,02 eV pentru rutil și este mai mic față de valoarea de 3,23 eV a anatasului. Dintre aceste două faze cristaline ale TiO_2 rutilul este mai stabil, în timp ce anatasul are proprietăți fotocatalitice mai bune [23].

Un material ce conține ambele faze, rutil și anatas, prezintă posibilitatea transferului de electroni între acestea dovedindu-și eficiența fotocatalitică sporită, eficiență datorată creșterii separării sarcinilor și măririi timpului de viață a perechilor electron-gol.

Procentele de anatas (w_A) și rutil (w_R) prezente în proba $\text{TiS-TiO}_2\text{NT}$ pot fi estimate în procente de masă conform ecuațiilor 4.2 și 4.3 [24].

$$\% w_A = [1 / (1 + 1,26 \times I_r / I_a)] \times 100 \quad (4.2)$$

$$\% w_R = [1 / (1 + 0,0884 \times I_a / I_r)] \times 100 \quad (4.3)$$

în care I_r și I_a sunt determinate din difractograma DRX fiind intensitățile semnalului corespunzătoare rutilului R(110) respectiv anatasului A(101). Numerele 0,884 și 1,26 reprezintă

coeficienți de împrăștiere. Procentele de masă pentru cele două faze, în cazul nostru au fost 32,25% pentru anatas și 66,75% pentru rutil.

3.3.3. Modificarea suprafeței probei TiS-TiO₂-NT prin depunerea de torularhodin și betacaroten

După etapele de anodizare și calcinare probele cu suprafața nanostructurată au fost imersate în soluții de torularhodin și betacaroten.

3.3.4. Analiza FT-IR

Înregistrările FT-IR ale probelor se pot vizualiza în Figurile 4.5a, b și c. Picul din regiunea cuprinsă între 3100-3400 cm⁻¹ din Figura 4.5a este datorat vibrației grupării OH de la suprafața probei [19]. Picul evidențiat la 1380 cm⁻¹ este atribuit Ti-O iar cel de la 1640 cm⁻¹ corespunde vibrațiilor de întindere ale Ti-OH [25]. Legăturile Ti-O-Ti sunt reprezentate de picul evidențiat la 1160 cm⁻¹ [26]. Picul prezent la 904 cm⁻¹ este pus pe seama legăturii 4 coordonate Ti-O [27]. La 890 cm⁻¹ este pus în evidență picul datorat legăturii Ti-O în care nu sunt implicați atomii de oxigen legați în punte [28].

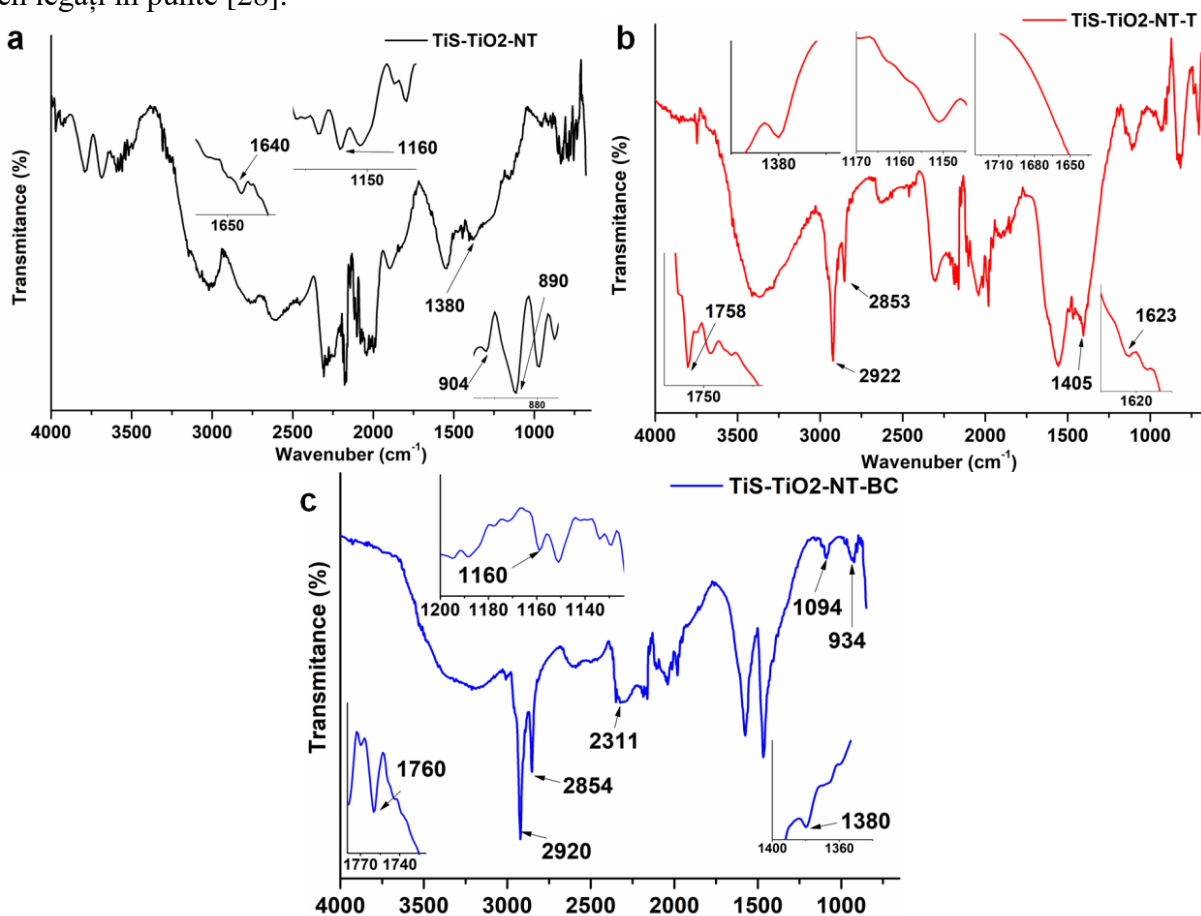


Figura 4.5 Înregistrările spectrelor FT-IR corespunzătoare șpanului de titan modificat: a) *TiS-TiO₂-NT*, b) *TiS-TiO₂-NT-T* și c) *TiS-TiO₂-NT-BC*.

Spectrul corespunzător probei TiS-TiO₂-NT-T este prezentat în Figura 4.5b. Acesta prezintă un pic la lungimea de undă 3400 cm⁻¹ datorat grupării OH. Grupările alifaticе simetrice și asimetrice de tipul CH₂ și CH₃ sunt reprezentate de picurile de la 2853 cm⁻¹ respectiv 2922 cm⁻¹

[19, 29].

În zona de mijloc a spectrului se observă picul datorat grupărilor carboxil libere iar la 1700 cm^{-1} este cel corespunzător legăturii C=O. Picul de la 1623 cm^{-1} este atribuit legăturii Ti-OH. Acest pic a fost prezent la 1640 cm^{-1} în cazul probelor TiO₂. Picul de la aproximativ 1380 cm^{-1} atribuit legăturii Ti-O este prezent dar intensitatea acestuia scade comparativ cu cel corespunzător probei TiS-TiO₂-NT. Picul de la 1160 cm^{-1} atribuit legăturii Ti-O-Ti nu mai este deloc vizibil. Picul asimilat vibrației de întindere a acidului carboxilic de la 1680 cm^{-1} nu este prezent însă apare un pic ascuțit la 1405 cm^{-1} caracteristic vibrației de întindere a anionului simetric carboxilat (COO⁻) [30]. Acesta sugerează mai degrabă o legătură chimică între torularhodin și TiO₂ decât o simplă adsorbție așa cum e menționat în literatură.

Figura 4.5c prezintă spectrul FT-IR pentru proba TiS-TiO₂-NT-BC. La aproximativ 3400 cm^{-1} se observă un pic larg datorat de asemenea vibrației de întindere a grupării OH [31]. Legăturile -CH₂- simetrice și asimetrice sunt reprezentate prin două picuri ascuțite, apropiate unul de celălalt la 2920 cm^{-1} și 2854 cm^{-1} [31]. Picul de la 1760 cm^{-1} demonstrează prezența grupării carbonil C=O [32].

Picul de la 2311 cm^{-1} marchează prezența fenolului conjugat [33]. Legătura caracteristică betacarotenului, (trans=CH) a fost identificată prin picul vizibil la 934 cm^{-1} dedicat alchenelor trans-conjugate [34]. Legăturile Ti-O și Ti-O-Ti sunt încă vizibile în această probă prezentând picuri la 1380 cm^{-1} , respectiv 1160 cm^{-1} . Din toate acestea putem concluziona că betacarotenul se adsorbte pe TiO₂ așa cum este menționat în literatură.

3.3.5. Determinarea unghiului de contact

Din măsurătorile făcute pentru unghiul de contact pentru proba TiS s-a observat un caracter hidrofîl. Valorile găsite pentru această probă au valoarea medie de $81^\circ \pm 2.05$, valoare apropiată de cea de 90° . Proba TiS-TiO₂-NT are tot caracter hidrofîl, valoarea găsită pentru unghiul de contact fiind $64^\circ \pm 1.5$. Caracterul hidrofîl al TiS-TiO₂-NT este mai pregnant față de proba TiS. Adăugarea carotenoizilor pe suprafața probei determină creșterea caracterului hidrofîl. Așadar, pentru proba TiS-TiO₂-NT-T a fost găsită valoare de $22^\circ \pm 1.8$ în timp ce pentru proba TiS-TiO₂-NT-BC valorile măsurătorilor unghiului de contact au avut media valorilor de $37^\circ \pm 1.2$, cu puțin mai mare decât pentru proba TiS-TiO₂-NT-T.

3.3.6. Determinarea energiei de bandă interzisă

Energia de bandă interzisă a fost estimată considerând ca spectrul de absorbție are două componente: un semiconductor (suprafața TiO₂) și modificarea adusă de componenta organică (betacaroten/torularhodin). S-a utilizat fitarea lineară pentru diagrama Tauc. Energia de bandă interzisă a fost estimată la intersecția a două drepte ca în Figura 4.6.

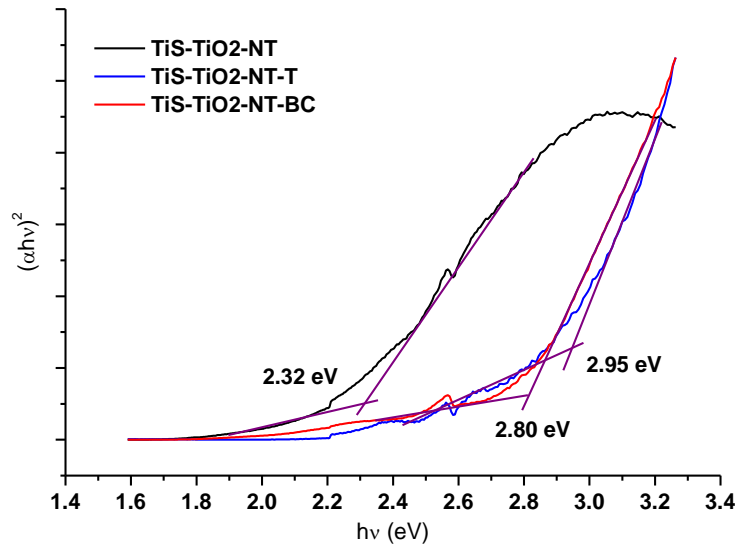


Figura 4.6 Représentarea grafică a $(\alpha h\nu)^2$ pentru probele de TiS-TiO₂-NT funcție de energia fonică incidentă ($h\nu$).

Conținutul crescut de N și O (200-300ppm pentru N și până la 2000 ppm pentru O) datorat procesării mecanice a lingourilor de titan precum și de conținutul de Al ($5,56 \pm 0,16\%$) și V ($3,68 \pm 0,12\%$) care se găsesc ca elemente de aliere în lingourile de titan pot avea o contribuție importantă la îngustarea benzii interzise a 1D TiO₂. Toate aceste elemente pot juca rol de dopanți împiedicând recombinarea perechilor fotogenerate de electroni-goluri, extinzând absorbția luminii în domeniul vizibil. Energia de bandă interzisă măsurată pentru rutil pur are valoarea de 3,0 eV în timp ce pentru anatas pur este de 3,2eV. În comparație cu acestea, valoarea găsită pentru energia de bandă interzisă a probei TiS-TiO₂-NT este de 2,32eV. Îngustarea benzii interzise poate fi asociată cu formarea unui nivel de energie (datorat dopanților) în interiorul benzii interzise. Pe de altă parte, prezența N la suprafața TiO₂ determină de asemenea o îngustarea a benzii interzise, așa cum este arătat în literatură [35]. Prezența carotenoizilor pe suprafața discurilor de șpan de titan conduce la o creștere a valorii energiei de bandă interzisă, obținându-se o valoare de 2,8eV pentru proba TiS- TiO₂-NT-BC și de 2,95 eV pentru proba TiS-TiO₂-NT-T.

3.3.7. Analiza EIS

Représentările grafice Nyquist și Bode modulus pentru probele: TiS- TiO₂-NT, TiS-TiO₂-NT-T și TiS-TiO₂-NT-BC sunt prezentate în Figura 4.7. Datele au fost prelucrate folosindu-se circuitele echivalente din Figura 4.8. Pentru proba TiS-TiO₂-NT care este șpanul de titan acoperit cu un strat poros de nanotuburi a fost propus circuitul echivalent din Figura 4.8a. R_s reprezintă rezistența electrolitului (soluție apoasă cu 0,9% NaCl). CPE_{NT} (elementul de fază constantă) a fost plasat în paralel cu rezistența R_{NT} corespunzătoare stratului de nanotuburi. Stratul barieră de oxid este reprezentat prin CPE_{BO} pus în paralel cu R_{BO} . Pentru cele două probe cu carotenoizi TiS-TiO₂-NT-T și TiS-TiO₂-NT-BC au fost desemnate circuitele reprezentative din Figura 4.8b la care s-au adăugat în plus elementele: R_{car} în paralel cu CPE_{car} datorită stratului de carotenoizi depus. CPE are două componente N și Y_0 , N (constanta empirică) luând valori de la 0 la 1 iar Y_0 este $1/|Z|$ valoarea admitanței când $\omega=1$ rad/s.

Parametrii circuitelor echivalente propuse se regăsesc în Tabelul 4.1. Pentru proba TiS-

TiO₂-NT-BC rezistența devine semnificativ mai mare (până la 686Ω) comparativ cu proba TiS-TiO₂-NT nemodificată pentru care rezistența este de 60 Ω. Totuși valoarea rezistenței R_{NT} pentru proba TiS-TiO₂-NT-T de 85 Ω este doar cu puțin mai mare comparativ cu proba nemodificată. Toate aceste valori mari ale rezistenței ar putea indica tendința de creștere a stabilității, a rezistenței la coroziune și fotocoroziune a probelor testate. Valorile lui N pentru CPE_{BO} (ale stratului bariera de oxid) indică un comportament pseudocapacitiv pentru toate probele. Pentru CPE_{NT} și CPE_{car} corespunzătoare NT și stratului de carotenoizi, valorile lui N sunt în jur de 0,5 ceea ce denotă existența unui proces de difuzie prin aceste straturi.

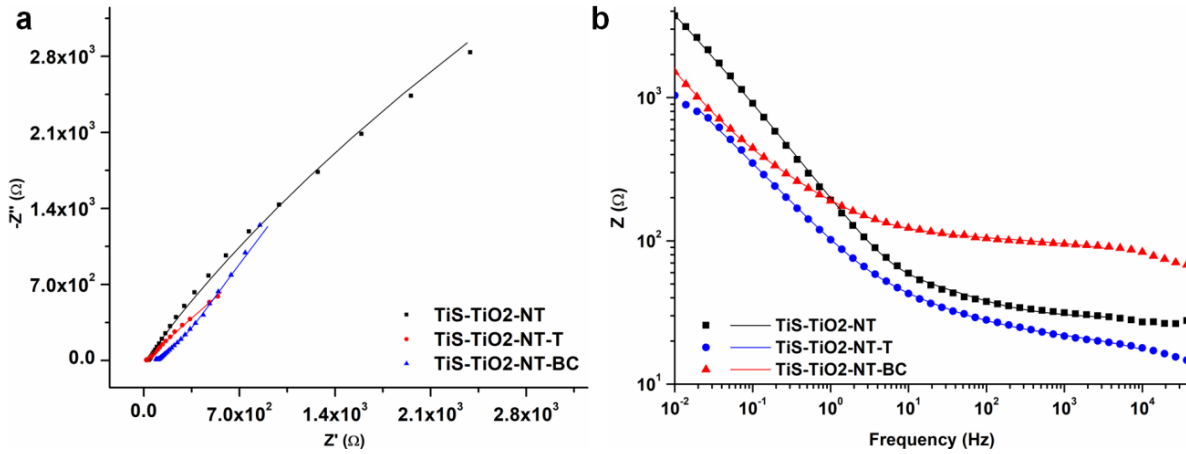


Figura 4.7 Diagramele EIS pentru probele TiS-TiO₂NT, TiS-TiO₂NT-T și TiS-TiO₂NT-BC;
a) Diagrama Nyquist b) Diagrama Bode

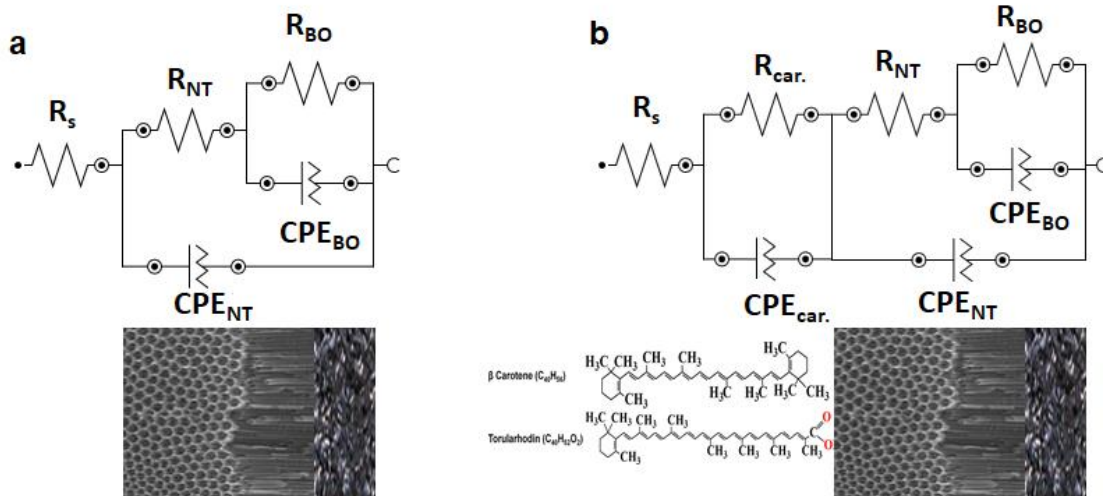


Figura 4.8 Circuitele utilizate în investigațiile EIS pentru proba TiS-TiO₂-NT - a)
și pentru probele TiO₂-NT-T; TiS-TiO₂-NT-BC- b)

Parametri Probă	R_s [Ω]	$R_{car.}$ [Ω]	$CPE_{car.}$		R_{NT} [Ω]	CPE_{NT}		R_{BO} [Ω]	CPE_{BO}		χ^2
			N	Y_0 [$S \cdot s^n$]		N	Y_0 [$S \cdot s^n$]		N	Y_0 [$S \cdot s^n$]	
TiS-TiO2-NT	28.5	-	-	-	60.52	0.6	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$27.9 \cdot 10^{-3}$	0.97	$0.3 \cdot 10^{-3}$	0.17
TiS-TiO2-NT-T	3.10	18.2	0.57	$3.4 \cdot 10^{-3}$	85	0.5	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$24.8 \cdot 10^{-3}$	0.82	$0.6 \cdot 10^{-3}$	0.01
TiS-TiO2-NT-BC	15.7	89.3	0.45	$0.3 \cdot 10^{-3}$	686.18	0.65	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$28.4 \cdot 10^{-3}$	0.81	$2.4 \cdot 10^{-3}$	0.01

Tabelul 4.1 Parametrii circuitelor echivalente

3.3.8. Analiza Mott Schottky

Valorile E_{fb} sunt dependente de procesul de recombinare dar și de procesul de transfer de sarcină la interfață [36], ele fiind calculate din graficele Mott –Schottky prezentate în Figura 4.9. Pentru ca un proces fotocatalitic să aibă loc este de dorit să avem valori mai negative pentru E_{fb} [36].

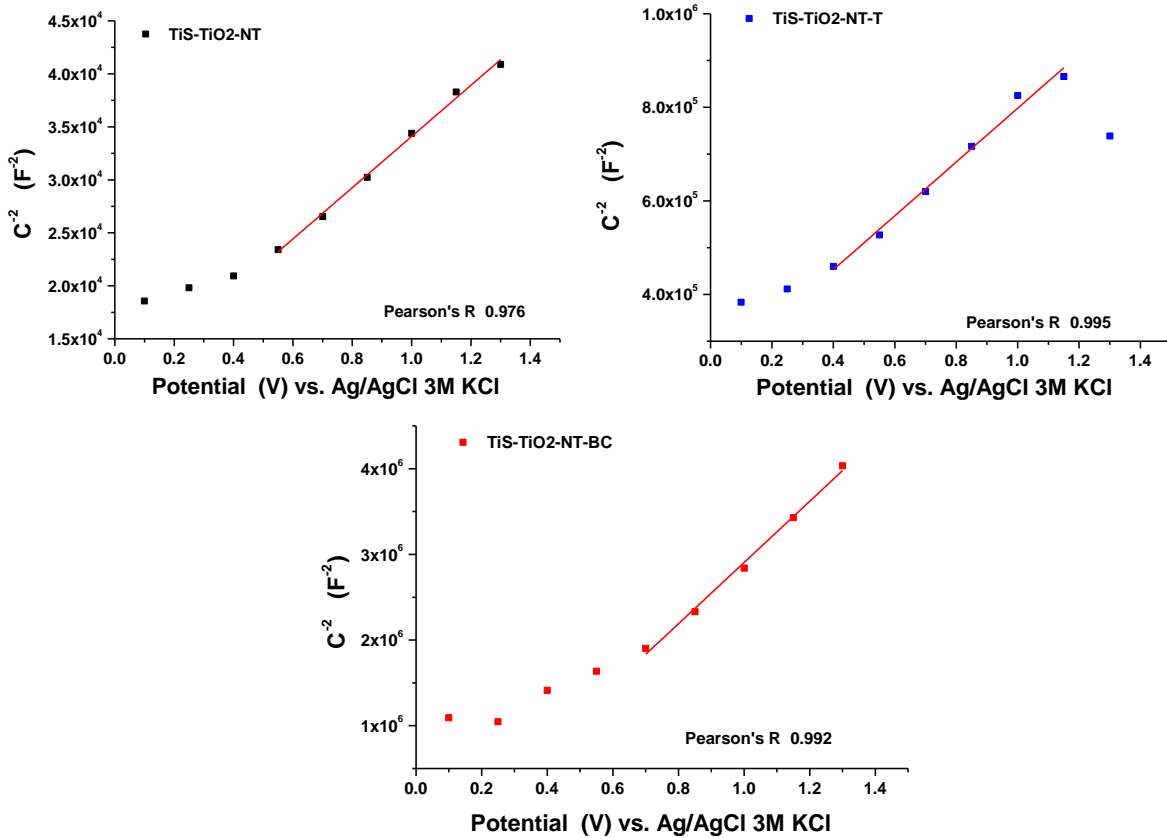


Figura 4.9 Reprezentările Mott Schottky la 1000Hz pentru probele de șpan de titan modificat

Pentru suprafețele modificate valoarea E_{fb} ajunge la valori mai negative după depunerea torularhodinului (-0,388V) și la valori pozitive (0,187V) pentru proba imersată în betacaroten. Se observă din aceste valori că proba TiS- TiO₂-NT modificată cu torularhodin dezvoltă abilități fotocatalitice la suprafața sa.

3.3.9. Voltametrie ciclică

Curbele de voltametrie ciclică (CV) sunt prezentate în Figura 4.10. Se poate observa o scădere a ariei interioare a curbelor după modificarea suprafețelor probelor sugerând o reducere a comportamentului capacitiv datorată rezistenței electrice mărite a stratului

de acoperire cu carotenoizi. Capacitatea stratului dublu (C_{dl}) a fost determinată din diagramele CV ca raport între I (densitatea medie de curent înregistrată în timpul modificării potențialului în direcție anodică (de la 0.5V la 1V) și viteza de scanare – s .

$$C_{dl} = I/s \quad (4.4)$$

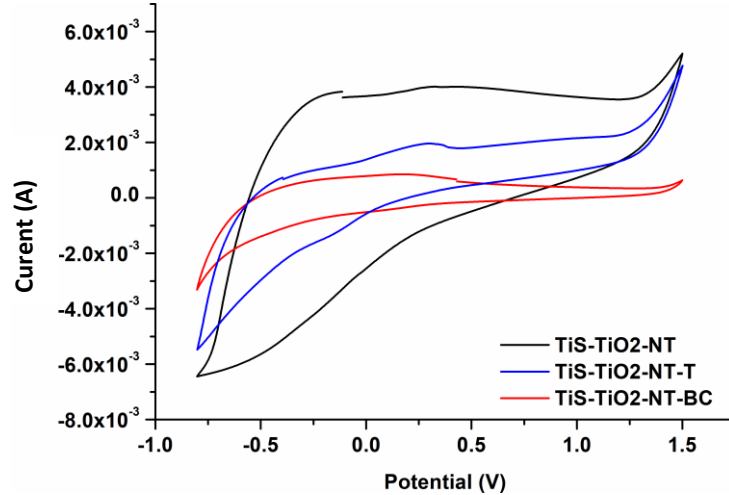


Figura 4.10 Curbele de voltametrie ciclică pentru probele de șpan de titan modificat

Pentru proba TiS- TiO₂-NT valoarea C_{dl} calculată este 98,28mF/cm², pentru proba TiS-TiO₂-NT-BC este de 15,47mF/cm² iar pentru TiS- TiO₂-NT-T este de 48,025 mF/cm²

3.3.10. Activitatea antibacteriană

Activitatea antibacteriană este prezentată în Figura 4.11 pentru probele TiS- TiO₂-NT modificate și neterminate, utilizându-se ca bacterii *Salmonella typhimurium* și *Escherichia coli*.

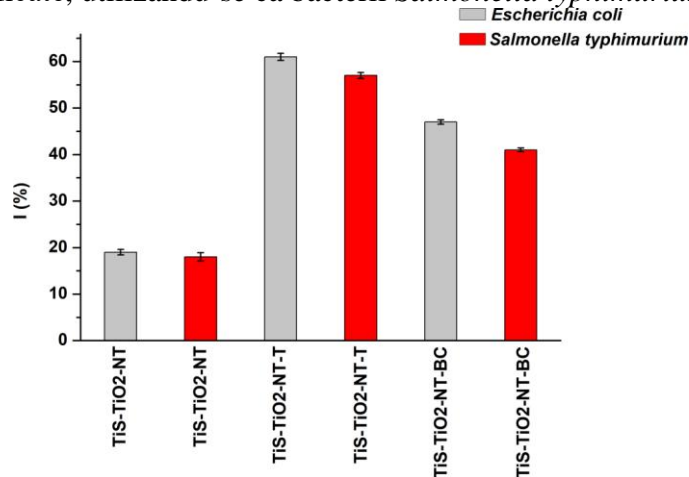


Figura 4.11 Activitatea antibacteriană pentru probele de șpan de titan modificat utilizând bacteriile *Salmonella typhimurium* și *Escherichia coli*.

Datorită proprietății fotocatalitice TiO₂ interacționează cu lumina și creează specii reactive de oxigen dobândind caracter antibacterian. Mecanismul distrugerii bacteriilor a fost propus de Matsunaga în 1985, și implică coenzimele prin dimerizarea acestora urmată de inhibarea respirației [37, 38], acțiunea antibacteriană continuând până la distrugerea membranei celulei și peretelui acesteia, așa cum se arată în imaginile SEM. Se poate observa un efect antibacterian

crescut pentru probele ce conțin carotenoizi. Cel mai mare grad de inhibiție îl găsim la probele ce conțin torularhodin. Figura 4.12 prezintă imagini cu *Salmonella typhimurium* pe suport de titan înainte și după tratamentul suprafeței. La probele TiS (Figura 4.12 a) se poate observa un fenomen de bombare a membranei celulei bacteriei *Salmonella*. Bombarea membranei este pusă pe seama rugozității pronunțate a probei precum și pe nevoia microorganismelor de a forma structuri compacte când adera la suprafața șpanului. Când proba este tratată (Figura 4.12 b), în acest caz prin anodizare, se observă tendința microorganismelor de a forma o rețea pentru a adera mai bine la suprafața șpanului. Celulele care formează grupuri sunt numeroase față de probele ce conțin torularhodin și betacaroten (Figura 4.12c-d). Figura 4.12d₁ prezintă un mic lanț de celule (*Salmonella*) fără o modificare importantă a acestora. Modificări importante ale pereților celulelor se pot vedea în Figura 4.12d₂. Distrugerea celulelor poate fi pusă pe seama rolului torularhodinului cumulat cu efectul antibacterian al nanotuburilor [19].

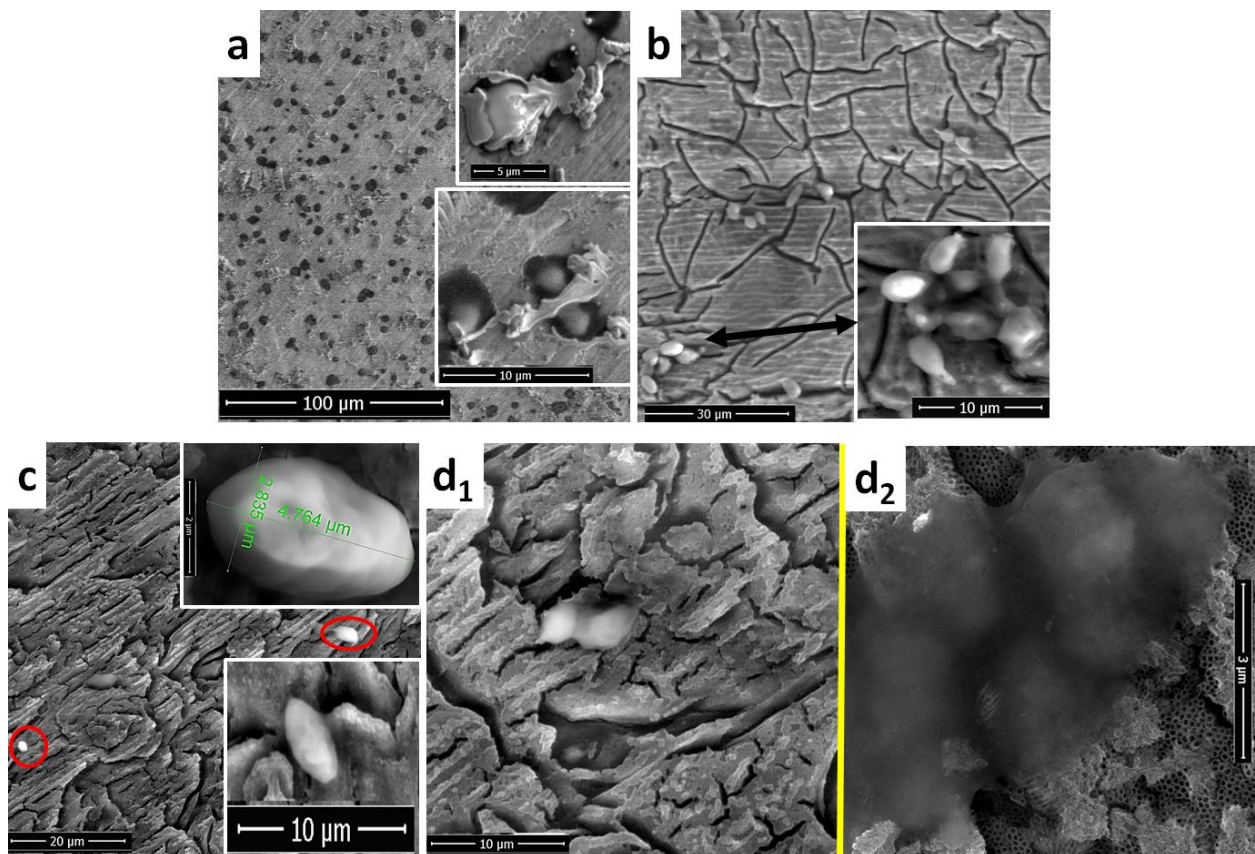


Figura 4.12 Imagini SEM pentru *Salmonella typhimurium* pe: a) șpan de Ti; b) pe proba de TiS-TiO₂-NT; c) pe proba TiS-TiO₂-NT-BC, d₁, d₂) pe proba de TiS-TiO₂-NT-T

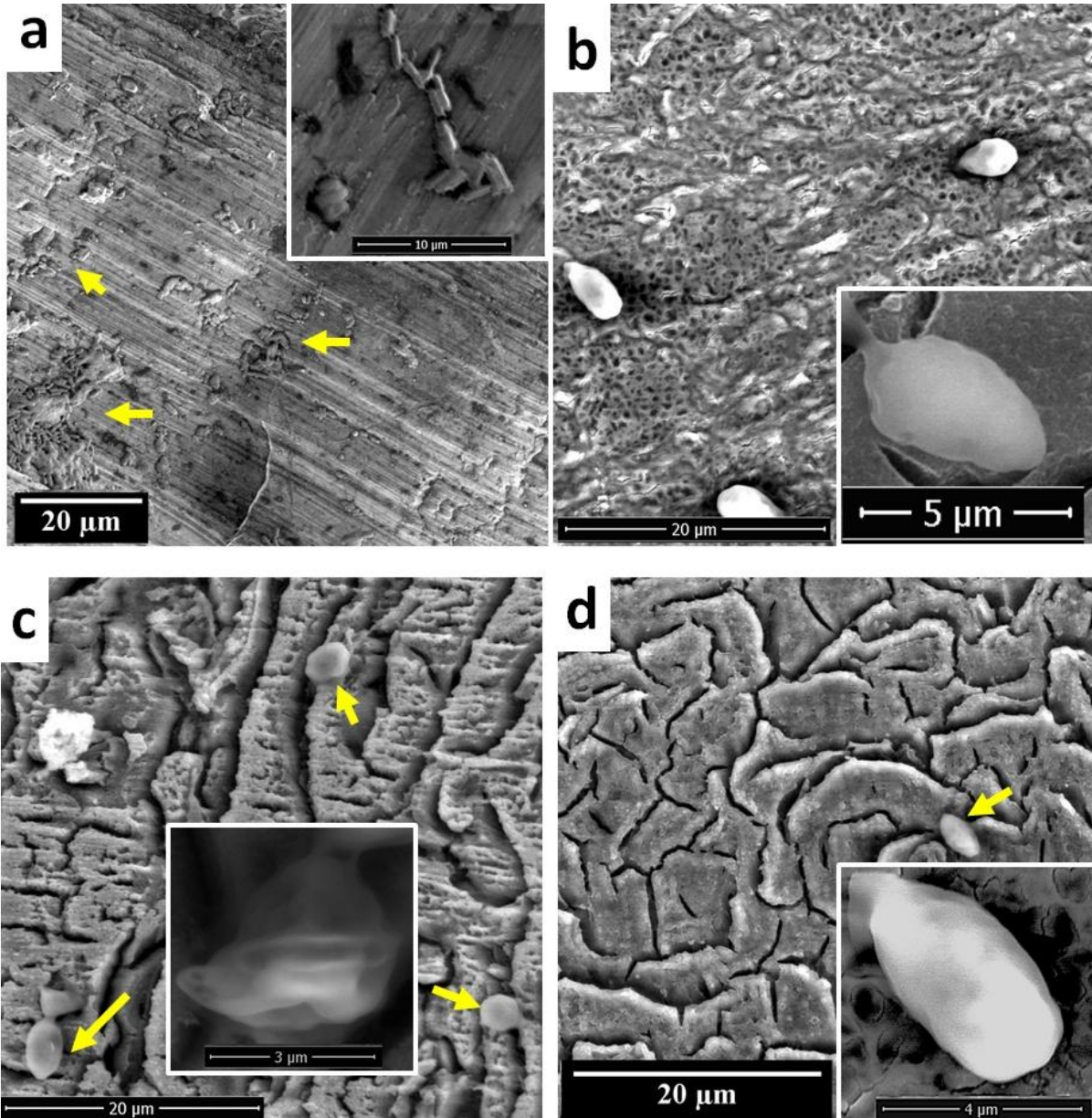


Figura 4.13 Imagini SEM pentru *Escherichia coli* depusă pe probele : a) pe șpan de titan; b) pe proba TiS-TiO₂-NT; c) pe proba TiS-TiO₂-NT-BC, d) pe proba TiS-TiO₂-NT-T

Figura 4.13 prezintă imagini SEM cu bacteria *Escherichia coli* depusă pe probe de TiS modificate și nemodificate. Pe probele de șpan de titan se pot observa multe celule intacte și independente de *Escherichia coli*, prezentând morfologia lor tipică (Figura 4.13). În cazul anodizării șpanului apare o aglomerare de bacterii, celulele fiind apropiate unele de celelalte (Figura 4.13b). În Figura 4.13c, în grupurile formate apar legături intercelulare între microorganismele învecinate. Deformarea și aplatizarea celulelor de *E coli* pe probe de șpan anodizat imersate în torularhodin se poate observa în Figura 4.13d. Se constată o scădere importantă a numărului de microorganisme la utilizarea celor doi carotenoizi depuși pe probele nanostructurate.

3.4. Concluzii

Pornind de la un deșeu generat în urma procesului de fabricație al titanului am elaborat după numai câteva tratamente simple și ieftine un material nou cu caracteristici antibacteriene.

Impurități ca V, Al și N pentru care acest material este considerat un reziduu se dovedesc a fi benefice pentru proprietățile electrochimice și semiconductoare ale șpanului de titan.

Pentru a crește proprietățile antibacteriene suprafața TiS a fost nanostructurată, apoi modificată prin adaosul a doi carotenoizi: torularhodin și betacaroten.

Diferențele structurale dintre cei doi carotenoizi se reflectă în proprietățile suprafeței pe care au fost depuse precum și în activitatea antibacteriană.

Testele au fost făcute pe două bacterii: *Escherichia coli* și *Salmonella typhimurium*, procentul de inhibare a creșterii fiind de aproximativ 60% pentru ambele microorganisme sugerând eficiența folosirii deșeurilor ca material antibacterian.

Environmental Science and Pollution Research IF 3,056

Environmental Science and Pollution Research
<https://doi.org/10.1007/s11356-021-13359-x>

RESEARCH ARTICLE



Titanium industrial residues surface modification towards its reuse as antimicrobial surfaces

Camelia Ungureanu¹ · Laura Barbulescu^{1,2} · Cristina Dumitriu¹ · Claudiu Manole¹ · Cristian Pirvu¹ 

Received: 15 December 2020 / Accepted: 4 March 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2021

4. Utilizarea electrozilor nanostructurați de Ti-TiO₂ obținuți din șpan de Titan la degradarea fenolului

4.1. Introducere

O altă aplicație a șpanului de titan prezentată în aceasta teză se referă la obținerea unui electrod TiO₂/Ti folosit pentru degradarea fenolului. Obținerea electrodului se face utilizând anodizarea șpanului pentru a obține acoperirea acestuia cu un strat nanostructurat de TiO₂. Dioxidul de Titan are abilitatea de a crea imense suprafețe active, capabile de a reține diferiți ioni metalici în propria nanostructură, îmbunătățindu-și astfel proprietățile fotocatalitice.

TiO₂ prezintă trei faze cristaline: anatas, rutil și brookite. Anatasul are însă cea mai puternică activitate fotocatalitică [39]. Doparea cu Cu a anatasului, folosită și în această activitate experimentală, îmbunătățește efectul fotocatalitic prin îngustarea benzii interzise de la (3.2 -3.4 eV) la (1,6eV) [40].

Utilizarea electrozilor nanostructurați de Ti-TiO₂ obținuți din șpan de titan pentru degradarea fenolului se bazează pe efectul fotocatalitic generat de TiO₂ dopat cu Cu, pe generarea perechilor electroni – gouri care în prezența luminii determină apariția radicalilor hidroxil ce atacă nucleul aromatic, oxidându-l, oxidare ce poate fi condusă până la compușii finali de oxidare: CO₂ și H₂O.

4.2. Materiale și metode

4.2.1. Anodizarea șpanului de titan

Bucăți mici de șpan provenite de la procesarea lingourilor de titan, cu grosimea de aproximativ 1mm, lungi de 20mm și late de aprox. 4mm au fost anodizate pentru a obține pe suprafața lor un strat nanostructurat de TiO₂.

Șpanul a fost inițial curățat cu apă distilată timp de 15 minute într-o baie de ultrasonare apoi a fost imersat într-o soluție de HF cu HNO₃ pentru 5 secunde. Proba astfel obținută a fost fixată ca anod într-o celulă electrochimică, utilizând și o plăcuță de Pt drept contraelectrod. Celula electrochimică a fost conectată la o sursă de tipul MATRIX MPS-7163. Nanostructurarea șpanului s-a realizat aplicând o tensiune crescătoare de la 0 la 40V, cu pași de 2 V/10s . După atingerea voltajului (40V) acesta a fost menținut constant timp de 2 ore, la temperatura camerei [41]. Ca electrolit s-a utilizat o soluție de etilen glycol cu 0,5% NH₄F și 2% apă distilată. După anodizare proba a fost spălată cu apă distilată și calcinată la 450°C timp de 2 ore pentru creșterea gradului de cristalinitate.

4.2.2. Doparea cu Cupru

Doparea cu Cupru a fost realizată într-o celulă electrochimică utilizând drept electrod de lucru șpanul de Titan anodizat și calcinat, o plăcuță de Pt drept contraelectrod iar ca electrod de referință Ag/AgCl, 3 M KCl. Electrozii au fost imersați într-o soluție 1mM CuSO₄. Concentrația ionilor SO₄²⁻ a fost adusă la 10⁻¹ M cu H₂SO₄ pentru a asigura o bună conductivitate în soluție iar pH-ul a fost potrivit la valoarea 3 cu soluție de NaOH. Doparea cuprului s-a realizat aplicând pe electrodul de lucru pulsuri de potențial de -0,4V față de OCP (60 pulsuri de 200ms) [42]. Potențialul de reducere de -0,4V a fost ales după efectuarea unei voltamograme ciclice cu 20 mV/s. În timpul aplicării potențialului de reducere creșterea curentului catodic începe de la -0,3V și are un maxim vizibil în jurul valorii -0,4V ceea ce poate fi asociat cu reducerea ionilor de Cu²⁺ la Cu metalic deșus pe suprafața șpanului de titan nanostructurat.

În timpul procesului de depunere se aplică mai întâi un puls de -1,0V timp de 200ms, apoi se

aplica 60 de secvențe repetitive de potențial modulată.

Potențialul de reducere de $-0,4V$ este aplicat timp de 200ms și este imediat urmat de un potențial de stripping, un puls de $+0,05V$ aplicat pentru 50ms.

Primul puls are rolul de a depune Cu în nanostructura șpanului. Potentialul de stripping are rolul de creștere a nanoparticulelor de Cu depuse (Figura 5.3).

4.2.3. Investigații ICP-OES

Pentru a demonstra depunerea Cu pe șpanul de titan nanostructurat (după ce au fost făcute toate investigațiile electrochimice) s-a trecut la analizarea probei cu spectrometrul ICP-OES (Agilent Technologies 725).

4.2.4. Investigații DRX

Pentru decelarea fazelor polimorfe ale TiO_2 s-a apelat la echipamentul BRUKER D8 ADVANCE folosindu-se soft-ul DIFFRACplus XRD Commender (Bruker AXS).

4.2.5. Degradarea fenolului.

Electrodul astfel modificat a fost utilizat pentru degradarea fenolului. Experimentele au fost făcute pe Autolab 302N utilizând aceiași electrozi. Măsurătorile au fost realizate în intervalul de potențial $0 - 1.4V$ cu un pas de $2.4mV$ și o viteză de scanare de $10mV/s$. Soluția de electrolit conținea fenol cu concentrația 10 mM în Na_2SO_4 de concentrație 0.5 M .

Au fost făcute opt investigații repetitive LSV pentru a descrie transformările ce au avut loc.

4.3. Rezultate și discuții

4.3.1. Modificarea suprafeței șpanului

Figura 5.1 prezintă înregistrările curent funcție de timp în timpul procedurii de anodizare a șpanului de titan. Așa cum se poate observa din Figura 5.1, curba prezintă trei zone distincte. Prima corespunde unui fenomen puternic de oxidare a șpanului de titan ce are drept rezultat formarea dioxidului de titan pe suprafața acestuia. Zona marcată cu roșu corespunde formării unor găuri în statul de oxid. Ultima zonă este atribuită generării de nanotuburi pe șpanul de titan.

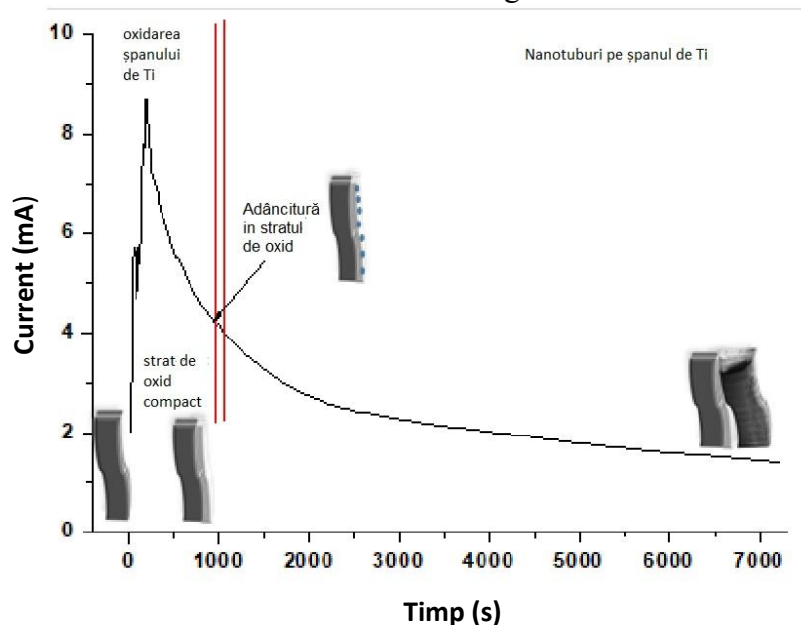


Figura 5.1 Înregistrarea curent funcție de timp la anodizarea șpanului de titan

Sarcina obținută prin integrarea ariei formată sub curba intensitatea curentului-timp are valoarea 18.83C.

4.3.2. Imagini SEM pentru șpanul de titan anodizat.

Imagini SEM cu diferite grade de mărire sunt prezentate în Figura 5.2a-d indicând clar formarea nanotuburilor de TiO_2 . Se poate observa distribuția uniformă a nanotuburilor de TiO_2 pe suprafața șpanului.

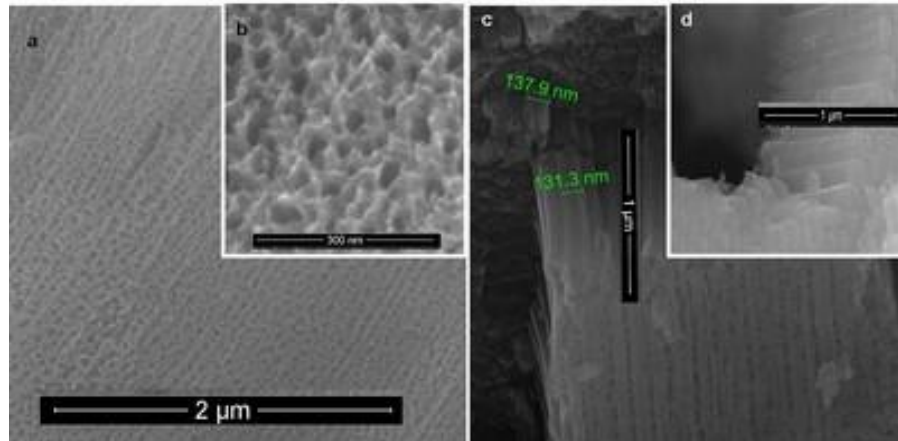


Figura 5.2 Imagini SEM pentru șpanul anodizat și calcinat la diferite grade de mărire: a,b- vedere de sus a nanotuburilor de TiO_2 , c-imagini de nanotuburi cu măsurarea înălțimii și diametrului acestora, d- imagini de nanotuburi închise cu capac.

4.3.3. Doparea cu Cupru

În Figura 5.3 se prezintă schema potențialului de modulație folosit la depunere. Acesta constă în 60 de secvențe repetitive de câte 15 secunde cu potențialul cuprins între -0.4V și $+0.05\text{V}$.

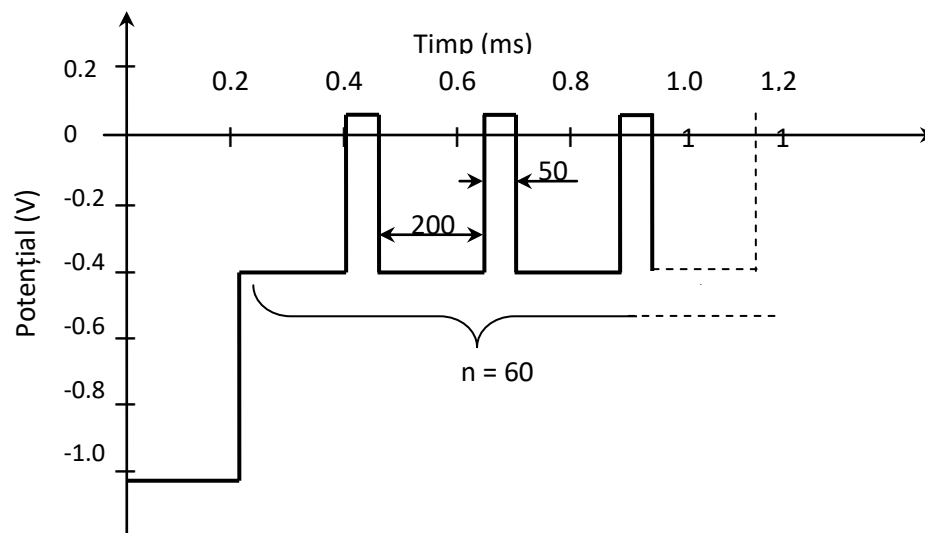
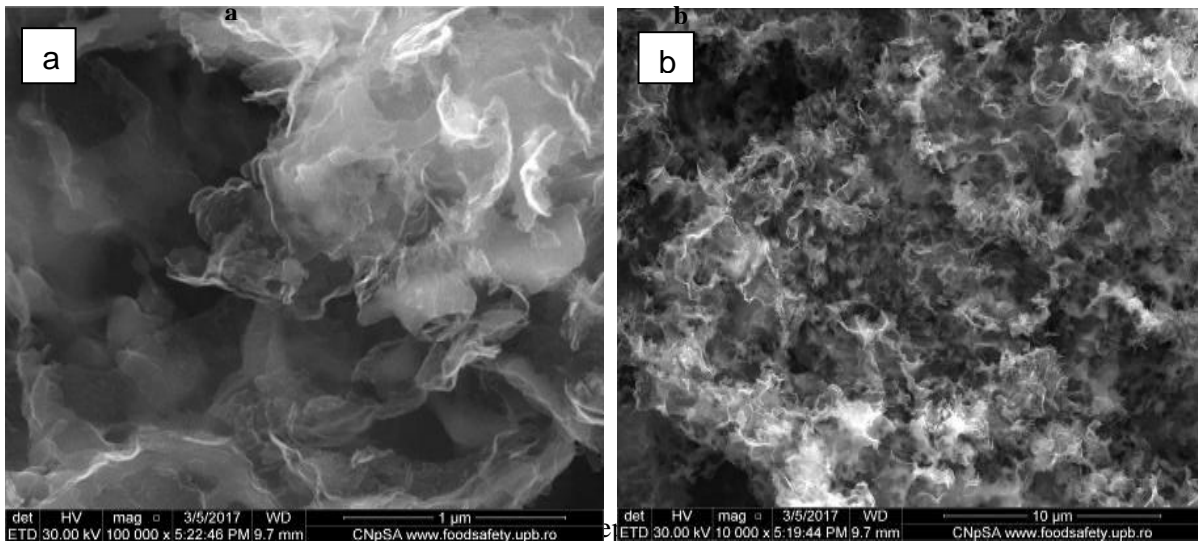


Figura 5.3 Reprezentarea schematică a potențialului de modulație aplicat la depunerea de cupru

Imaginile SEM ce sunt prezentate în Figura 5.4 corespund probei de TiNTsCuNPs obținute electrochimic. Zona luminoasă ce se poate observa în Figura 5.4a-b este datorată nanoparticulelor de cupru. Prezența cuprului a fost demonstrată cu ajutorul tehnicii ICP-OES.



4.3.4. Investigații ICP-OES

Din spectrul ICP-OES observa cu ușurință prezența unui pic clar la 324,75 nm, caracteristic cuprului. Rezultatul analitic găsit în cazul probei TiNTsCuNPs a fost de 0,0038% Cu.

4.3.5. Analiza DRX

Figura 5.5 prezintă investigația DRX pentru proba de șpan de titan anodizat și calcinat unde se poate observa prezența unui pic de înălțime mică la $2\theta=25.3^\circ$ ceea ce indică prezența anatasului. Picul de la $2\theta=38^\circ$ care are o înălțime mult mai mare este atribuit titanului care este substratul învelișului nanostructurat.

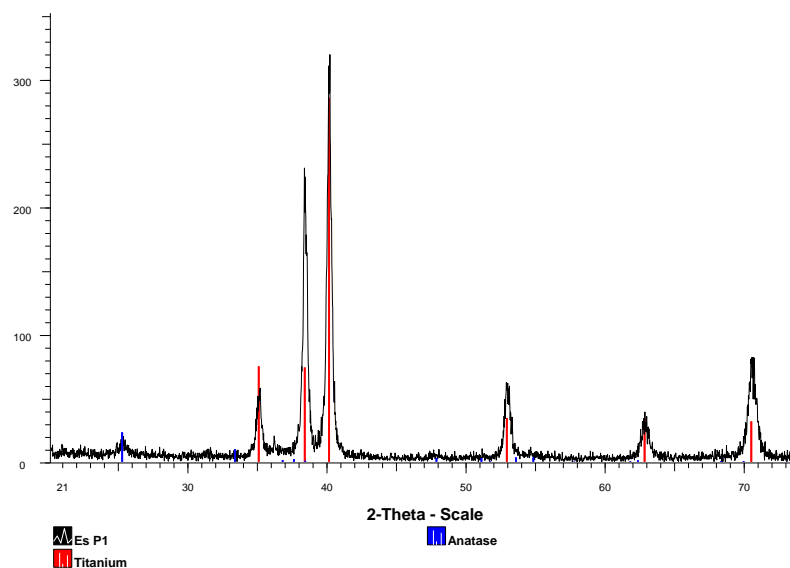


Figura 5.5 Difractograma pentru proba de șpan de titan anodizat și calcinat

4.3.6. Analiza EIS

Figura 5.6 prezintă diagrama Bode.

În aceasta se poate observa o variație lineară de modulului impedanței pentru ambele probe (TiNTs și TiNTsCuNPs) la frecvență intermediară și joasă, cu o pantă negativă. Aceasta este o caracteristică a comportamentului capacitiv. Curba impedanței pentru proba TiNTsCuNPs este deplasată spre valori mai joase decât cea pentru proba TiNTs ceea ce se traduce printr-o îmbunătățire a conductivității acesteia. Valoarea maximă a unghiului de fază este de -50° pentru proba TiNTs și se micșorează la valoarea de -35° pentru proba TiNTsCuNPs, așa cum se poate observa în Figura 5.6. Micșorarea valorii unghiului de fază se datorează suportului de titan din care este constituită proba, nanoarhitectura de TiO_2 fiind doar un strat foarte subțire pe suprafața șpanului de titan. Chiar dacă scăderea impedanței al probei TiNTsCuNPs nu este foarte mare (Figurab 5.6) în comparație cu proba TiNTs proprietățile fotocatalitice ale electrodului nou creat au fost îmbunătățite.

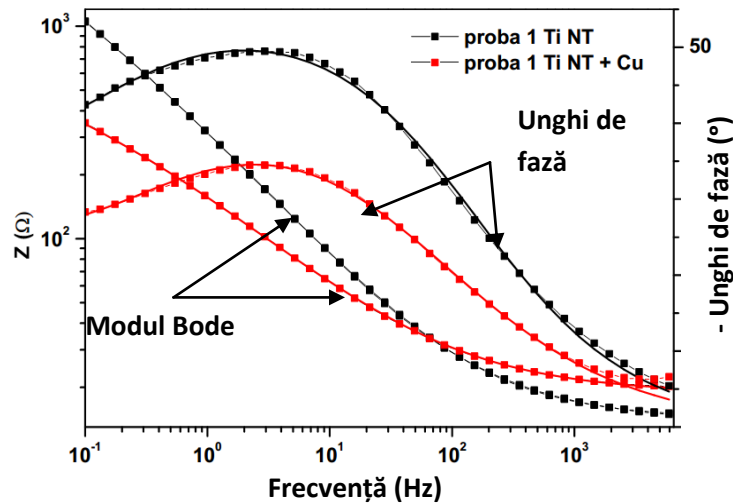


Figura 5.6 Diagrama Bode pentru probele: TiNTs și TiNTsCuNPs

Din diagrama Nyquist prezentată în Figura 5.7 se poate concluziona că proba TiNTsCuNPs are o impedanță mai scăzută decât cea a probei TiNTs ceea ce înseamnă o mai bună conductivitate.

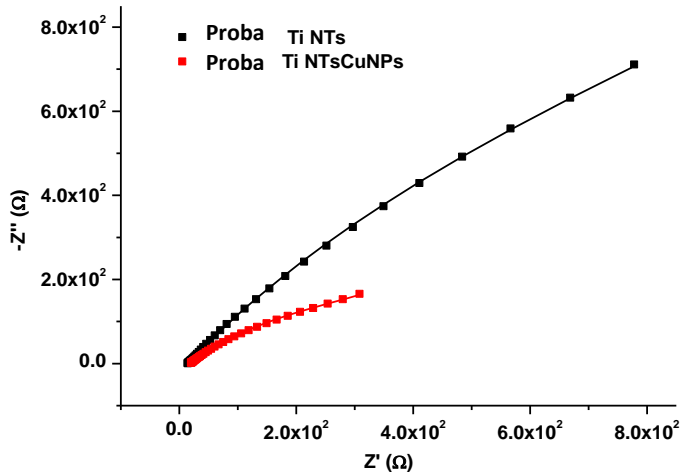


Figura 5.7 Diagrama Nyquist pentru probele TiNTs și TiNTsCuNPs

Această scădere a impedanței este în perfectă concordanță cu creșterea intensității curentului pentru aceeași probă, Figura 5.9 (diagrama curent-voltaj).

Parametrii circuitului echivalent calculați și prezentați în Tabelul 5.1 , Figura 5.8. reprezentând circuitul echivalent atribuit celor două probe.

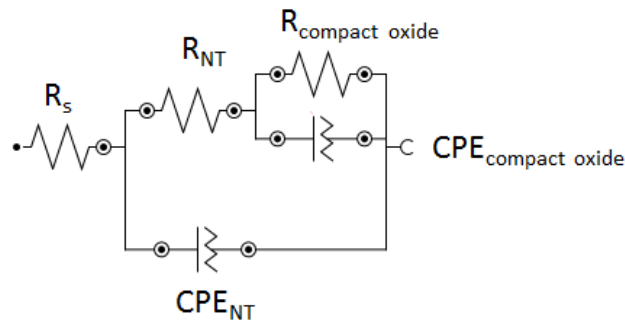


Figura 5.8 Circuitul echivalent pentru probele TiNTs și TiNTsCuNPs

Probă	$R_s(\Omega)$	$R_{NT}(\Omega)$	$CPE_{NT}(F)$		$R_{OCL}(\Omega)$	$CPE_{OCL}(F)$		χ^2
			$Y_0(S \cdot s^n)$	n		$Y_0(S \cdot s^n)$	n	
TiNTs	14.221	$2.893 \cdot 10^3$	$9.814 \cdot 10^{-4}$	0.620	$8.447 \cdot 10^3$	$18.894 \cdot 10^{-4}$	0.624	$6.24 \cdot 10^{-3}$
TiNTsCuNPs	18.696	$0.547 \cdot 10^3$	$21.61 \cdot 10^{-4}$	0.532	$8.617 \cdot 10^3$	$88.289 \cdot 10^{-4}$	0.523	$6.61 \cdot 10^{-3}$

Tabelul 5.1 Parametrii circuitului echivalent

În Tabelul 5.1 și Figura 5.8, R_s reprezintă rezistența soluției, R_{NT} este rezistența nanotuburilor de TiO_2 , $R_{oxid\ compact}$ este rezistența stratului compact de oxid, $CPE_{oxid\ compact}$ este atribuită componenteii pseudocapacitive a stratului compact de oxid iar CPE_{NT} este atribuită componenteii pseudocapacitive a stratului de nanotuburi de TiO_2 . Se poate observa din diagrama Nyquist (Figura 5.7) că rezistența probei TiNTsCuNPs scade într-un mod satisfăcător. Rezistența nanotuburilor R_{NT} scade de asemenea de la valoarea $2.893 \cdot 10^3 \Omega$ în proba de TiNTs la valoarea

$0.547 \cdot 10^3 \Omega$ pentru proba TiNTsCuNPs ceea ce înseamnă că prin probă trece un curent mai mare, stratul de oxid devine mai conductiv, calificând electrodul pentru degradarea fotocatalitică a fenolului.

4.3.7. Curbe de voltametrie

Din voltamograma prezentată în Figura 5.9, al cărei scop a fost de a demonstra performanța fotocatalitică a electrodului, se poate observa intensitatea curentului mai mare pentru proba TiNTsCuNPs față de șpanul de titan și proba de TiNTs ceea ce explică proprietățile fotocatalitice ale electrodului nou creat. Intensitatea curentului pentru probele TiNTs și Ti este foarte asemănătoare, de fapt cele două intensități sunt aproape suprapuse ceea ce le face greu de observat, (Figura 5.9). Electrolițul utilizat a fost Na_2SO_4 0.5M.

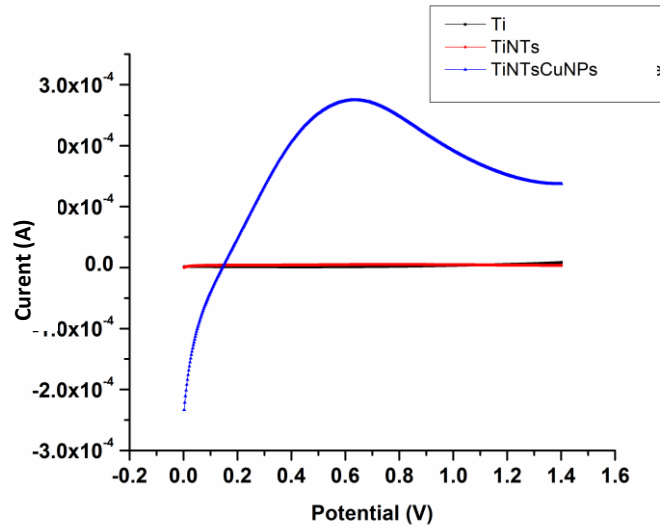


Figura 5.9 Voltamograma pentru șpanul de Titan, proba de Ti NTs și proba de TiNTsCuNPs

4.3.8. Analiza Mott Schottky

Investigația Mott Schottky este prezentată în Figura 5.10 iar Tabelul 5.2 prezintă potențialul de bandă plană (F_b), densitatea purtătorilor de sarcină (N_d) pentru probele TiNTs și TiNTsCuNPs în condiții de lumină. Din Tabelul 5.2, se poate observa că potențialele de bandă plană sunt foarte apropiate ca valori dar pentru proba TiNTsCuNPs observăm o valoare ușor mai negativă decât se aștepta. Literatura științifică arată că doparea cu cupru poate aduce potențialul de bandă plană la valori de $-0,55\text{V}$ [43]. Valoarea densității purtătorilor de sarcină este mai mare în cazul probei TiNTsCuNPs față de proba TiNTs ceea ce se traduce printr-o activare electrochimică a suprafeței acestuia, activare ce îi susține comportamentul fotocatalitic superior.

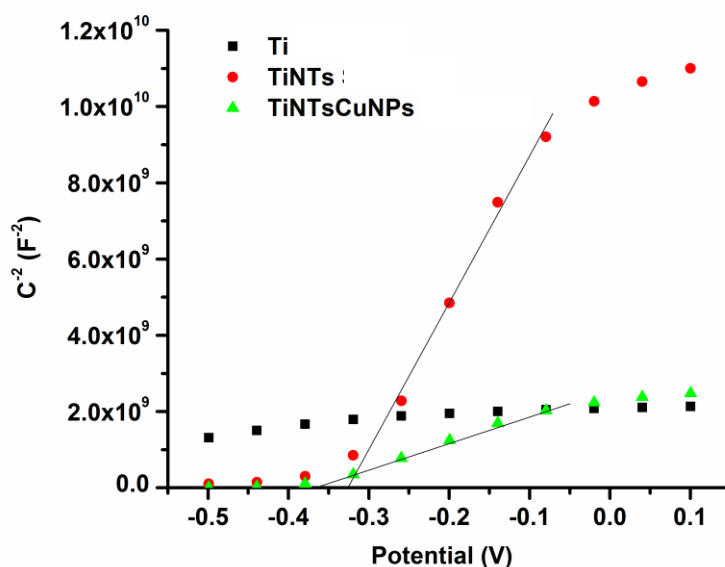


Figura 5.10 Investigația Mott Schottky

	Nd(cm ⁻³)	Sample
-0.334	3.85 · 10 ¹⁷	TiNTs light
-0.370	1.97 · 10 ¹⁸	TiNTsCuNPs light

Tabelul 5.2 Valorile potențialului de bandă plană și densitatea purtătorilor de sarcină pentru probele TiNTs și TiNTsCuNPs în condiții de lumină

4.3.9. Degradarea fenolului

Electrodul modificat a fost folosit la degradarea fenolului, în prezența luminii. Pentru a demonstra degradarea poluantului au fost făcute teste LSV pentru electrodul de TiNTsCuNPs în prezența soluției de fenol. Testele au constatat în 8 măsurători pe o durată de 38 de minute. Graficul testelor LSV este prezentat în Figura 5.11. Experimentul a urmărit variația intensității curentului pentru a explica procesele desfășurate. Datorită proprietăților fotocatalitice ale probei acoperită cu stratul de TiO₂ anatas, golurile create în banda de valență au generat grupări hidroxil reactive care, probabil, au atacat nucleul aromatic al fenolului rezultând benzochinonă și hidrochinonă, compuși intermediari de oxidare ai acestuia. La o oxidare mai avansată procesul ar putea decurge cu obținerea acidului maleic sau oxalic terminându-se cu compușii finali de oxidare ai fenolului - CO₂ și H₂O. În acest caz, pentru timpul scurt de testare, procesul de degradare se desfășoară doar până la formarea benzochinonei și hidrochinonei. Studii de voltametrie ciclică prezintă potențialul de pic pentru benzochinonă la 0.1V iar pentru hidrochinonă la 0.5V, acest potențial fiind influențat puternic de electrolitul în care se fac măsurătorile [44].

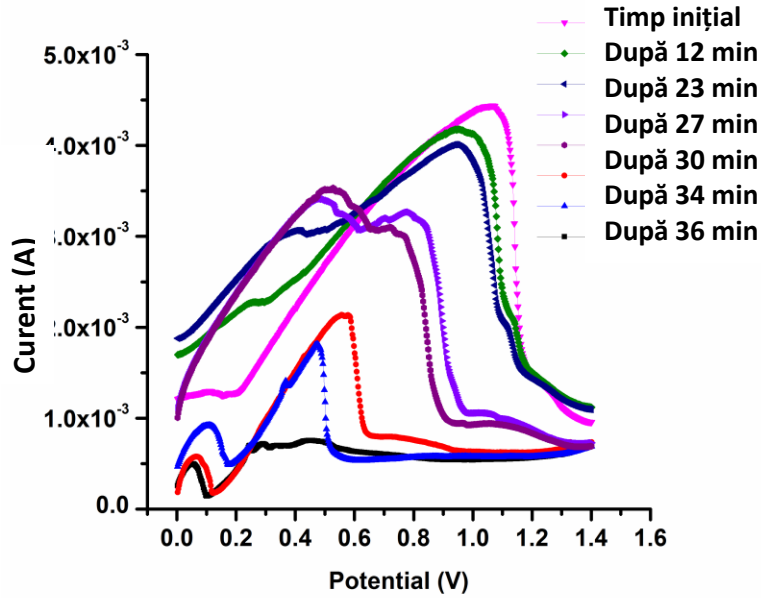
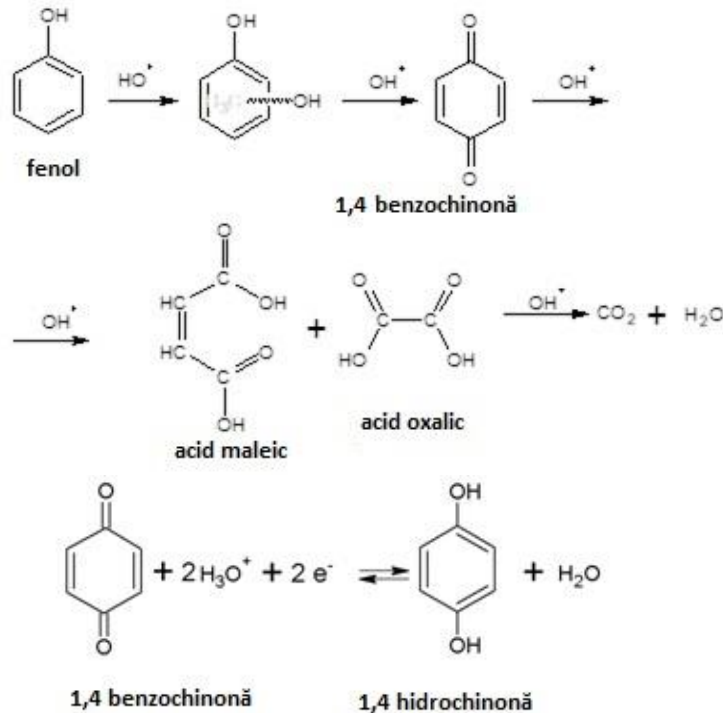


Figura 5.11 LSV pentru proba de TiNTsCuNPs ca electrod imersat în electrolit –soluție de Na₂SO₄ cu adaos de fenol

În Figura 5.11, care este un grafic ce prezintă variația intensității curentului funcție de potențial, repetat la diferite momente, se observă un pic important la aprox. 0.9-1V corespunzător oxidării fenolului, așa cum este prezentat și în literatura științifică [45]. Este evident că în timp acest pic scade și apar două noi picuri: unul la aprox. 0,5V corespunzător hidrochinonei și un altul la aprox. 0-0.2V datorat benzochinonei, ambii fiind compuși intermediari ai degradării fenolului.

Mecanismul reacțiilor este prezentat în Schema 5.1.



Schema 5.1 Schema reacțiilor de oxidare a fenolului/ mecanismul degradării fenolului

Este limpede că procesul de oxidare a fenolului nu este total până la compuși de oxidare finală așa cum se aștepta. Explicația ar putea fi dată de timpul scurt de testare, forma neregulată a probei și rugozitatea acesteia care pot influența efectul fotocatalitic.

4.4. Concluzii

Pornind de la șpan de titan provenit de la o fabrică producătoare de lingouri de titan (material nerecirculabil în procesul de fabricație), utilizând anodizarea s-a obținut un electrod nou cu suprafața modificată cu nanostructuri de TiO₂ anatas.

Doparea cu cupru a stratului de TiO₂ anatas nanostructurat a condus la îmbunătățirea proprietăților fotocatalitice, transformând un deșeu într-un material cu comportament fotocatalitic.

Nanoarhitectura creată și depunerea de Cu pe electrodul de șpan de titan au fost puse în evidență prin imagini SEM respectiv spectrometrie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES).

Datorită comportamentului fotocatalitic, șpanul de titan ar putea fi utilizat pentru degradarea fenolului (compus organic poluant), în prezența luminii.

NANOSTRUCTURED TiO₂/Ti BASED ELECTRODES OBTAINED FROM TITANIUM SCRAP

Laura Eugenia BARBULESCU ^{1,2}

The aim of this paper is to transform a waste material (a scrap resulted from mechanical processing of titanium ingots fabrication) into a useful one. Starting from titanium scrap and using anodization, we generate at the surface an anatase nano-architecture, with photocatalytic properties. Copper doping for anatase architecture was the procedure used to enhance the photocatalytic behavior for the new created electrode. Electrochemical surface investigations and high-resolution electronic scanning microscopes images, were performed to demonstrate the photocatalytic behaviour of this transformed waste.

The new created electrode covered with TiO₂:CuNPs was successfully used for phenol degradation up to benzoquinone and hydroquinone (phenol partial degradation compounds).

5. Șpanul de titan integrat în mortare pe bază de ciment Portland

5.1. Introducere

În vederea obținerii semifabricatelor din titan și aliaje de titan lingourile sunt supuse operației de forjare. Urmare acestui proces ce presupune și o etapă de finisare rezultă materiale pulverulente (deșeuri) provenite în urma sablării cu alice de oțel și polizării. Aceste deșeuri ce au în compoziția un conținut de titan destul de important ridică probleme privind depozitarea și distrugerea lor de către firme specializate, măbind costurile de producție al lingourilor.

O posibilitate de valorificare a acestor deșeurilor, prezentată în acest capitol, este de a le utiliza la mortare pe bază de ciment Portland, înlocuind parțial agregatul (nisip cuarțos) cu deșeurile în cauză. Funcție de proveniența lor, am notat deșeurile provenite de la forjarea lingourilor de titan astfel:

(DS)-deșeu provenit de la sablarea cu alice de oțel a titanului forjat,

(DSIC)-deșeu provenit de la polizarea titanului forjat.

Rolul acestui studiu este de a caracteriza cele două tipuri de deșeuri și de a evalua posibilitatea valorificării lor în producția materialelor de construcție, a mortarelor de ciment Portland.

5.2. Materiale și metode

Compoziția chimică a deșeurilor notate cu DS și DSIC a fost evaluată prin spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES).

Din punct de vedere al compoziției mineralogice, deșeurile au fost caracterizate cu difractometrul de raze X Shimadzu XRD 6000. Spectrul DRX a fost obținut utilizând un fascicol monocromatic CuK_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) cu 2θ variind între 10 și 60 de grade.

Microstructural, deșeurile au fost descrise cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj SEM cuplat cu EDX (spectroscopie dispersivă de razeX). Analiza SEM a fost realizată în ruptura specimenului.

Deșeurile DS și DSIC au înlocuit diverse fracții din compoziția agregatului standard (nisip-SR EN 196-1, 2006 [46]) folosit pentru prepararea mortarului de ciment Portland.-Tabelul 6.1

Specimen	Fr<0.15mm (g)			Fr.0.15-0.5mm (g)			Fr. 0.5-1mm (g)		
	Sand	DSIC	DS	Sand	DSIC	DS	Sand	DSIC	DS
N	150	-	-	300	-	-	450	-	-
DSIC	-	150	-	-	300	-	-	450	-
N-DS	-	-	150	-	-	300	-	-	450
DSIC-DS	-	-	150	-	-	300	-	450	-

Tabelul 6.1 Compoziția agregatelor (g) folosite pentru prepararea mortarelor de ciment Portland

Specimenele de mortar pregătite au raportul ciment /agregat 1/3 iar raportul de apă/ciment folosit a fost de 0,5.

Specimenele de mortar au fost preparate conform SR EN 196-1,2006. Mortarul proaspăt a fost turnat în forme dreptunghiulare de dimensiunile (40x40x160mm) și a fost supus vibrației timp de 2 minute. Acestea au fost depozitate la temperatura camerei timp de 24 de ore, apoi s-au decofrat și s-au imersat în apă ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) până la 28 de zile.

S-au făcut măsurători de densitatea aparentă, rezistență la compresiune și întindere la 3 sau 28 de zile. Densitatea aparentă a fost determinată utilizând picnometrul cu heliu Pycnomatic ATC.

5.3. Rezultate și discuții.

5.3.1. Caracterizarea deșeurilor DS și DSIC

Deșeurile DS respectiv DSIC sunt materiale de tip granular ce pot fi vizualizate în Figura 6.1.

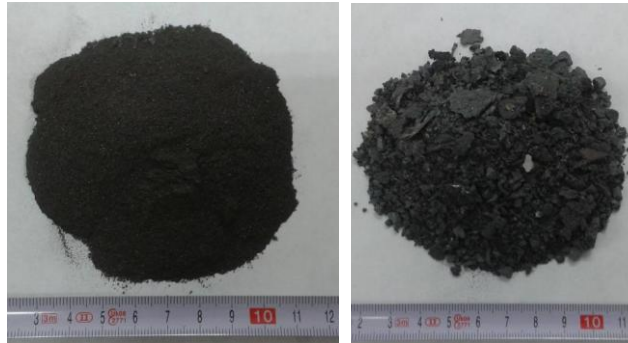


Figura 6.1. a) aspect vizual DS b) Aspect vizual DSIC

Granulația celor două deșeuri este datorată proceselor de prelucrare mecanică din care provin fiecare dintre ele (DS provine de la sablarea cu alice de oțel a produselor forjate de titan iar DSCIC rezultă de la polizarea cu discuri abrazive a acestora).

Densitatea aparentă determinată cu ajutorul picnometrului cu heliu este 6928 kg/m^3 pentru DS iar pentru DSIC s-a găsit valoarea de 4217 kg/m^3 . Ambele valori obținute sunt comparabile cu cea a nisipului cuarțos (2070 kg/m^3).

Din punct de vedere al compoziției chimice, așa cum rezultă din Tabelul 6.2 pentru deșeurile DS se poate observa cu ușurință conținutul mare de fier de aproximativ (86.56%) din filtrat și topitură explicat de alicele de fier rămase în urma sablării semifabricatelor de titan. Conținutul de titan este mai mare în topitură în comparație cu filtratul.

Element (%)	Filtrate	Topitură	Total
Al	0.49	0.64	1.13
Cr	0.31	-	0.31
Cu	0.26	-	0.26
Fe	86.26	0.3	86.56
Mn	0.005	-	0.005
Mo	0.005	-	0.005
Ni	0.12	-	0.12
Si	0.24	0.36	0.6
Ti	2.38	5.85	8.23
V	0.1	0.17	0.27
Zn	0.005	-	0.005
C*	0.9		
Total (%)	98.39		

*) C a fost determinat utilizând analizor automat de gaze

Tabelul 6.2 Compoziția chimică a deșeurilor DS

Din cauza distribuției granulometrie variate a rezidului DSCIC s-a decis sitarea materialului împărțindu-se în trei fracții granulometrice, astfel: DSICf este notația pentru fracția sub 400 microni, DSICm este notația pentru fracțiile cuprinse între 400 microni și 2mm, DSICg fiind notația pentru fracțiile mai mari decât 2mm. Distribuția granulometrică pentru acest material este

următoarea: DSICf - 25%, DSICm - 48%, DSICg - 27%.

Din Tabelul 6.3 se poate observa un conținutul ridicat de titan (44.561%) distribuit în toate cele trei fracții. De asemenea conținutul de Al (12.817%) este semnificativ, acesta datorându-se sortului de titan aliat TiGr5 pe care îl procesează fabrica.

Element (%)	DSICf			DSICm			DSICg			DSIC Media
	Filtrat	Topitura	Total	Filtrat	Topitura	Total	Filtrat	Topitura	Total	
Al	1.38	6.48	7.86	0.57	15.3	15.87	0.38	11.6	11.98	12.817
Cd	0.005	0	0.005	0.005	0	0.005	0.005	0	0.005	0.005
Cr	0.012	0	0.012	0	0	0	0	0	0	0.003
Fe	2.5	0.14	2.64	1.42	0.39	1.81	0.13	0.8	0.93	1.7799
Mn	0.055	0	0.055	0.032	0	0.032	0.008	0	0.008	0.0313
Ni	0.006	0	0.006	0.005	0	0.005	0.005	0	0.005	0.0053
Pb	0.005	0	0.005	0.005	0	0.005	0.005	0	0.005	0.005
Si	0.18	1.19	1.37	0.085	0.93	1.015	0.039	1.24	1.279	1.175
Ti	17.82	42.12	59.94	29.4	5.6	35	2.22	45.1	47.32	44.561
V	0.94	1.21	2.15	0.33	1.02	1.35	0.22	0.8	1.02	1.4609
Zn	0.012	0.012	0.024	0	0	0	0	0	0	0.006
C	1.6			1.15			0.6			1.114
Total (%)										62.964*

*) Diferența până la 100% este datorată oxizilor sau nitrurilor

Tabelul 6.3 Compoziția chimică a deșeului DSIC

Difractogramele de raze X pentru cele două deșuri descriu mineralogic materialele și sunt prezentate în Figurile 6.2 și 6.3.

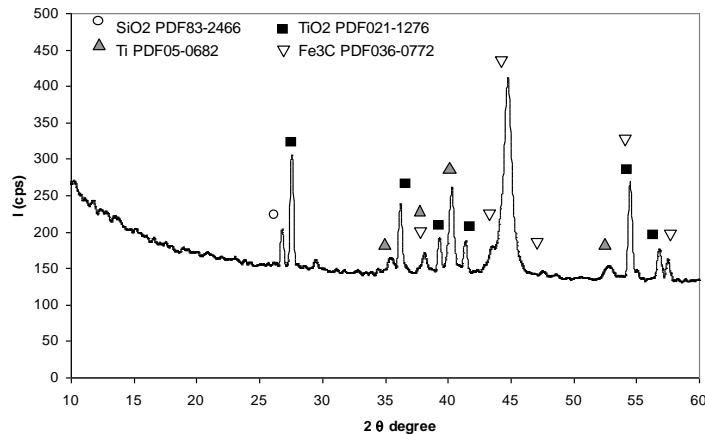


Figura 6.2 Spectrul de difracție de raze X al deșeului DS

Așa cum se poate observa din Figura 6.2, pentru deșeul DS, principalii compuși identificabili în difractogramă sunt carbura de fier (Fe_3C) datorată alicelor de fier, titan metalic (materialul de bază) și oxid de titan datorat oxidării superficiale a semifabricatelor forjate din titan.

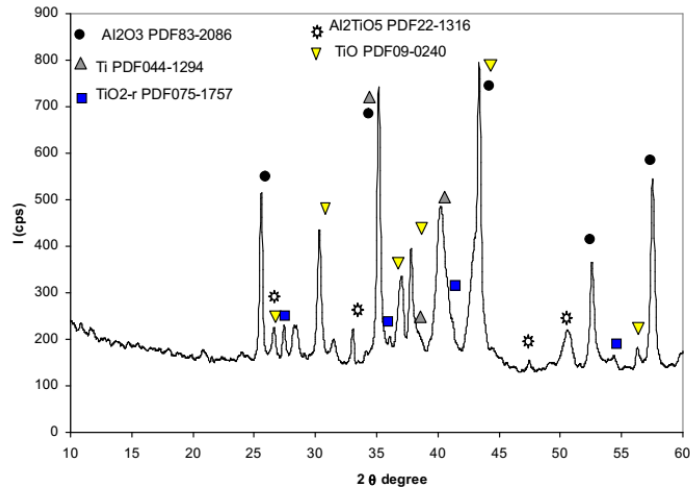


Figura 6.3 Spectrul de difracție de raze X al deșeului DSIC

Principalii compuși puși în evidență pentru deșeul DSIC prin analiza DRX (Figura 6.3) sunt: titanul metalic, oxizi de titan (TiO and TiO₂) precum și aluminiul, prezent în acest reziduu sub forma oxizilor Al₂O₃ și AlTiO₅.

Microstructura materialelor DS și DSIC a fost analizată utilizând microscopia electronică cu baleiaj (SEM) iar compoziția elementală a fazelor a fost realizată cu ajutorul EDX, Figurile 6.4, 6.5 și 6.6.

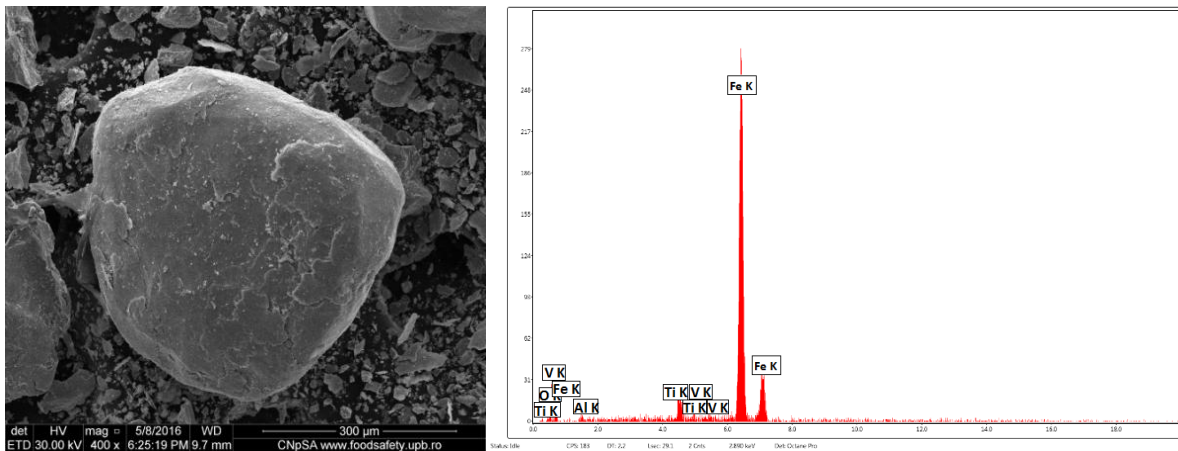


Figura 6.4 Microfotografii SEM și spectrul EDX corespunzătoare deșeului DS.

Așa cum se poate vedea în Figura 6.4 deșeul DS este alcătuit din grăunți de diferite forme (plană, poliedre și alte forme neregulate). Spectrul EDX arată prezența fierului (în cantități mari) împreună cu titanul, aluminiul și vanadiul.

Deșeul DSIC este alcătuit din aglomerări mari (Figura 6.5) de grăunți mici ca dimensiune.

Se pot observa și porțiuni de topitură solidificată care contribuie la formarea agregatelor (vezi săgețile în Figura 6.5).

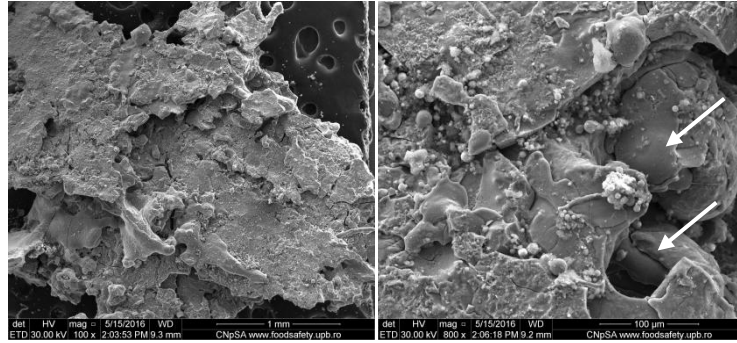


Figura 6.5. Microfotografii SEM ale deșeului DSIC

În Figura 6.6 se pune în evidență cu ajutorul EDX titanul ca fiind element majoritar pentru deșeul DSIC. Se pot observa în Figura 6.6 una din microsferele poroase datorate topirii parțiale a aliajelor de titan în timpul procesării.

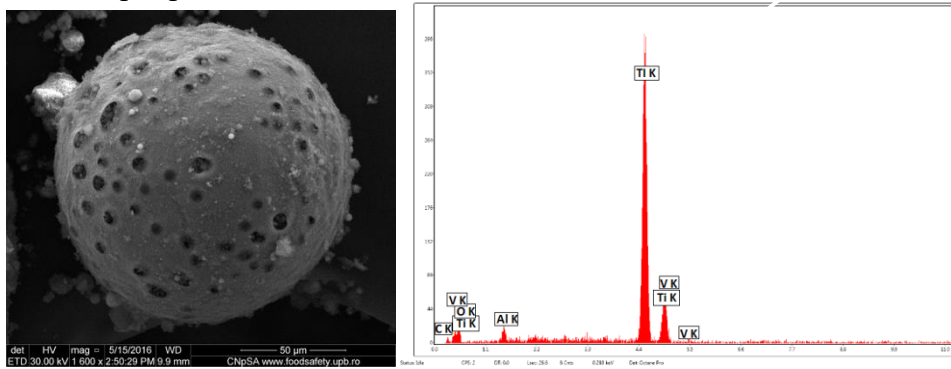


Figura 6.6 Microfotografii SEM și spectrul EDX corespunzător deșeului DSIC

5.3.2. Proprietățile mortarului cu ciment Portland utilizând deșeurile DS și DSIC ca alternativă a agregatelor.

Densitatea aparentă pentru speciunile de mortar preparate cu diferite conținuturi de nisip, DS și DSIC (a se vedea Tabelul 6.1) sunt prezentate în Figura 6.7.

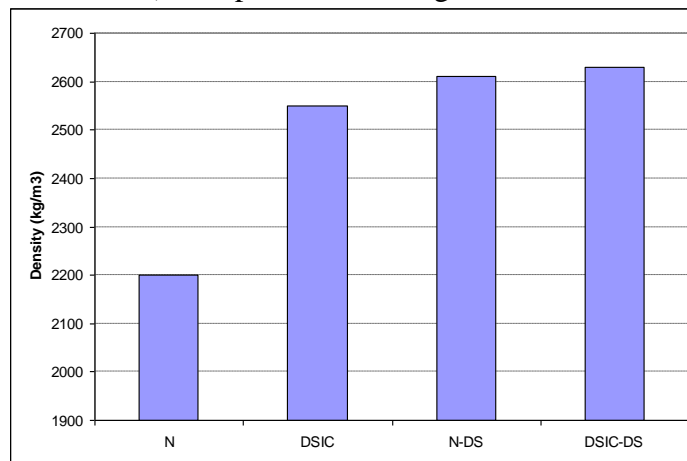


Figura 6.7 Densitatea aparentă a mortarelor de ciment preparate cu diferite tipuri de agregate

Se poate observa că speciunile de mortar în care a fost înlocuit nisipul total sau parțial cu diferite cantități de deșeuri DS și DSIC au o densitate mai mare în comparație cu referința (N).

Această creștere a valorii densității, în special pentru mortarele ce conțin deșeu DS este în concordanță cu valorile densităților găsite pentru DS (6982 kg/m³), respectiv DSIC (4217 kg/m³).

Valorile pentru rezistențele la întindere și compresiune obținute pe mortarele pregătite sunt prezentate în Figura 6.8. Ambele rezistențe cresc în cazul înlocuirii totale a nisipului cu rezidul DSIC. Aceste valori erau așteptate datorită conținutului ridicat grăunți de aliaj de titan (cu duritate ridicată) prezent în acest reziduu. Înlocuirea parțială a nisipului (N) și a rezidului DSIC cu rezidul DS are o influență negativă asupra rezistenței mecanice pentru mortarele obținute. Mortarele N-DS au valori scăzute pentru rezistența la întindere și compresiune măsurată la 3 zile de la întărire și timp de întărire îndelungat (28 zile). Acest efect negativ asupra rezistenței mecanice a specimenelor de mortar, determinat de introducerea deșeurii DS este strâns legat de mărirea grăunților, compoziția chimică precum și de prezența sferelor cu conținut ridicat de fier.

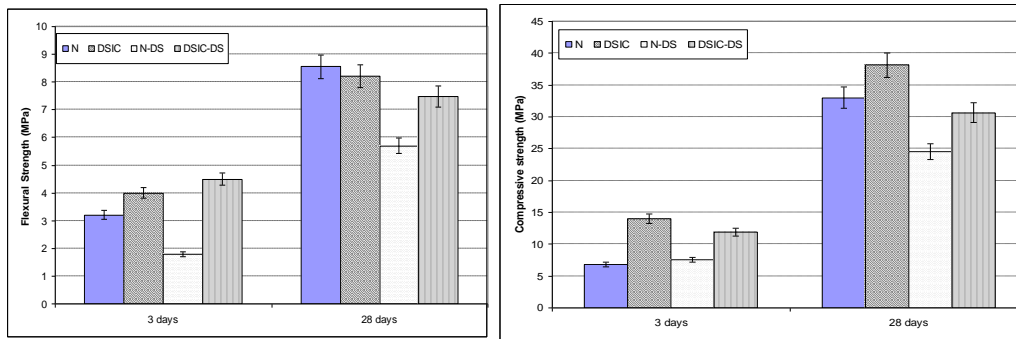


Figura 6.8 Rezistența la încovoiere (a) și la compresiune (b) a mortarelor cu conținut de deșeuri DS și DSIC întărite măsurate la 3 și 28 de zile

6. Concluzii

Rezidiile DS și DSIC rezultate în urma prelucrării mecanice a semifabricatelor forjate de titan și aliaje ale acestuia (polizare sau sablare cu alice) pot fi utilizate ca o alternativă pentru substituirea nisipului în procesul de fabricare a mortarelor din ciment Portland.

Compoziția chimică și mineralogică cât și distribuția granulometrică a rezidiilor DS și DSIC sunt influențate de procesul mecanic prin care sunt generate. Rezidiul DS care rezultă în urma sablării titanului cu alice de oțel are un conținut ridicat de Fe (86.56%) și mai scăzut în titan (8.23%).

Rezidiul DSIC provenit de la polizarea titanului cu discuri abrazive are un conținut mai mare de titan (44.56%) și Al (12.81%); în acesta titanul fiind prezent atât ca metal dar și sub formă de oxid (în cantități mici).

Densitatea aparentă a mortarelor de ciment Portland ce contin DS și DSIC ca alternativă a agregatului natural este mai mare comparativ cu mortarul de referință preparat cu nisip, acest lucru fiind datorat densității mari a acestor rezidii.

Înlocuirea totală a nisipului cu rezidiul DSIC în mortare determină o creștere a rezistențelor mecanice măsurate la 3 zile de la întărire dar și o creștere a timpului de întărire (28 zile).

Mortarele preparate cu rezidiul DS au dezvoltat o rezistență la compresiune și întindere mai mică comparativ cu valoarea de referință dată de mortarele cu nisip dar și față de de mortarele în care s-a utilizat DSIC ca alternativă pentru agregatul natural.

**UTILIZAREA UNOR DEȘEURI DE TITAN CA SUBSTITUENT
AL AGREGATULUI FOLOSIT PENTRU PRODUCEREA
MORTARELOR DE CIMENT PORTLAND
USE OF WASTES FROM TITANIUM INDUSTRY AS ALTERNATIVE
AGGREGATE FOR PORTLAND CEMENT MORTARS**

LAURA BĂRBULESCU, ALINA BĂDĂNOIU*, ADRIAN NICOARĂ, CRISTIAN PÎRVU

Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Universitatea Politehnica București, Strada Polizu, nr. 1-7, București, România

7. Concluzii finale

Teza a prezentat 4 posibilități de valorificare a șpanului nerecirculabil provenit din fabricația lingourilor de titan și a materialelor reziduale provenite de la forjarea lingourilor din titan și titan aliat.

1. Pentru utilizarea șpanului de titan ca pat de retenție a metalelor rare și relativ rare se concluzionează următoarele:

Utilizând anodizarea și tratarea termică a șpanului de titan se obține o suprafață nanostructurată, nouă care prezintă proprietăți de a reține și elibera Be dar și lantanide cum ar fi: La, Lu, Yb..

Prin folosirea acestui deșeu (șpan de titan) procentajul de recuperare a Be este de peste 90%, cu mult mai mare decât cel raportat de literatura științifică, pentru materiale de retenție mult mai scumpe.

Dintre toate modelele cinetice experimentale studiate, adsorbția beriliului pe șpanul de titan nanostructurat este descrisă matematic, cel mai bine, de modelul PSO.

Din punct de vedere termodinamic, valorile parametrilor găsiți pentru adsorbția beriliului pe șpanul de titan nanostructurat sugerează că este un proces spontan și endoterm.

În concluzie, șpanul de titan nerecirculabil rezultat din industria obținerii lingourilor de titan poate fi considerat un material cu potențial pentru reținerea și recuperarea pământurilor rare și relativ rare cu aplicații imediate în diverse domenii industriale.

2. Din folosirea șpanului de titan ca suprafață cu proprietăți antibacteriene rezultă următoarele concluzii :

Pornind de la un deșeu generat în urma procesului de fabricație al titanului am elaborat după numai câteva tratamente simple și ieftine un material nou cu caracteristici antibacteriene.

Pentru a crește proprietățile antibacteriene, suprafața TiS a fost nanostructurată, apoi modificată prin adaosul a doi carotenoizi: torularhodin și betacaroten.

Testele au fost făcute pe două bacterii: *Escherichia coli* și *Salmonella typhimurium*, procentul de inhibare a creșterii fiind de aproximativ 60% pentru ambele microorganismele sugerând eficiența folosirii deșeurilor ca material antibacterian.

3. Din utilizarea electrozilor nanostructurați de Ti-TiO₂ obținuți din șpan de Titan la degradarea fenolului se trag următoarele concluzii:

Pornind de la șpan de titan provenit de la o fabrică producătoare de lingouri de titan (material nerecirculabil în procesul de fabricație), utilizând anodizarea s-a obținut un electrod nou cu suprafața modificată, cu nanostructură de TiO₂ anatas.

Doparea cu cupru a stratului de TiO₂ anatas nanostructurat a condus la îmbunătățirea proprietăților fotocatalitice, transformând un deșeu într-un material cu comportament fotocatalitic.

Datorită comportamentului fotocatalitic, șpanul de titan ar putea fi utilizat pentru degradarea fenolului (compus organic poluant), în prezența luminii.

4. Reintegrarea materialelor reziduale provenite de la procesarea lingourilor de titan și aliaje ale acestuia, în scopul obținerii de semifabricate forjate, în materiale de construcții a condus către concluziile:

Rezidiile DS și DSIC rezultate în urma prelucrării mecanice a semifabricatelor forjate de titan și aliaje ale acestuia (polizare sau sablare cu alicie) pot fi utilizate ca o alternativă pentru substituirea nisipului în procesul de fabricare a mortarelor din ciment Portland

Înlocuirea totală a nisipului cu rezidiul DSIC în mortare determină o creștere a rezistențelor mecanice măsurate la 3 zile de la întărire dar și o creștere a timpului de întărire (28 zile).

Mortarele preparate cu rezidiul DS au dezvoltat o rezistență la compresiune și întindere mai mică comparativ cu valoarea de referință dată de mortarele cu nisip dar și față de mortarele în care s-a utilizat DSIC ca alternativă pentru agregatul natural.

8. Lista lucrărilor publicate

Șpan de titan nerecirculabil utilizat ca material nou de reținere și recuperare a pământurilor rare și relativ rare.

(Residual titanium flakes as a novel material for retention and recovery of rare earth and relatively rare earth elements) Environmental Science and Pollution Research volume 27, pages 4450–4459 (2020) <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06839-8>, IF 3.056.

Autori: Laura Eugenia Bărbulescu, Cristina Dumitriu, Dumitru Valentin Drăgut, Adrian Nicoară Alina Bădanoiu, Cristian Pîrvu

Modificarea suprafeței materialelor reziduale din industria titanului cu scopul reutilizării lor ca suprafețe antimicrobiene ***(Titanium Industrial Residues Surface Modification Towards its Reuse as Antimicrobial Surfaces), Environmental Science and Pollution Research volume 28, pages 38224–38237 (2021), <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13359-x>, IF 3.056.***

Autori : Camelia Ungureanu, Laura Bărbulescu, Cristina Dumitriu, Cristian Pîrvu

Electrozi nanostructurați de Ti/TiO₂ obținuți din șpan de titan ***(Nanostructured TiO₂/Ti Based Electrodes Obtained from Titanium Scrap) U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 83, Iss. 2, 2021, ISSN 1454-2331***

Autor: Laura Eugenia Bărbulescu

Utilizarea unor deșeuri de titan ca substituent al agregatului folosit pentru producerea mortarelor de ciment Portland

(Use of Waste from Titanium Industry as Alternative Aggregate for Portland Cement Mortars), Revista Română de Materiale / Romanian Journal of Materials 2017, 47 (1),16 -23, IF 0.563

Autori: Laura Bărbulescu, Alina Bădanoiu, Adrian Nicoară, Cristian Pîrvu

Brevet De Invenție Nr.134130

Procedeu de recuperare a beriliului utilizând o coloană de retenție pe bază de deșeuri de titan

Autori: Cristian Pîrvu, Laura Eugenia Bărbulescu

Total IF: 6.675

9. Referințe

1. Aeimbhu, A., *Scanning Electron Microscope for Characterising of Micro- and Nanostructured Titanium Surfaces* Scanning Electron Microscopy, 2012.
2. Ijadpanah-saravi, H., et al., *Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Cyanide in Wastewater*. Analytical Letters, 2014. **47**: p. 1772-1782.
3. M.E. Fitzpatrick¹, A.T.F., P. Holdway³, F.A. Kandil², J. Shackleton⁴ and L. Suominen⁵ ¹Open University, ²National Physical Laboratory, ³QinetiQ. *Determination of Residual Stresses by X-ray Diffraction* 2005 Available from: www.npl.co.uk.
4. Ben O'Sullivan*, S.G. *Plain Radiograph/X-ray*. 2017; Available from: <https://www.insideradiology.com.au/plain-radiograph-x-ray/>.
5. Giuliani, A., et al., *High-Resolution X-Ray Tomography: A 3D Exploration Into the Skeletal Architecture in Mouse Models Submitted to Microgravity Constraints*. 2018. **9**(181).
6. Sahoo, B.N., B. Kandasubramanian, and A. Thomas, *Effect of TiO₂ Powder on the Surface Morphology of Micro/Nanoporous Structured Hydrophobic Fluoropolymer Based Composite Material*. Journal of Polymers, 2013. **2013**: p. 615045.
7. Zhang, M., et al., *Lotus effect in wetting and self-cleaning*. Biotribology, 2016. **5**: p. 31-43.
8. Horiba. *The most common domains of applications for ICP-OES*. 2020; Available from: https://www.horiba.com/en_en/applications-icp-oes.
9. Saleh, T.A. and V.K. Gupta, *Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. **371**(1): p. 101-106.
10. Chen, S., et al., *Synergistic antibacterial mechanism and coating application of copper/titanium dioxide nanoparticles*. Chemical Engineering Journal, 2014. **256**: p. 238-246.
11. Délérís, G. and C. Petibois, *Applications of FT-IR spectrometry to plasma contents analysis and monitoring*. Vibrational Spectroscopy, 2003. **32**(1): p. 129-136.
12. Petibois, C. and G. Délérís, *Oxidative stress effects on erythrocytes determined by FT-IR spectrometry*. Analyst, 2004. **129**(10): p. 912-916.
13. Polshin, E., et al., *Beer quality screening by FT-IR spectrometry: Impact of measurement strategies, data pre-processings and variable selection algorithms*. Journal of Food Engineering, 2011. **106**(3): p. 188-198.

14. Guskos, N., et al., *EPR, spectroscopic and photocatalytic properties of N-modified TiO₂ prepared by different annealing and water-rinsing processes*. Materials Chemistry and Physics, 2012. **136**: p. 889-896.
15. Behnajady, M., S. Yavari, and N. Modirshahla, *Investigation on adsorption capacity of TiO₂-P25 nanoparticles in the removal of a mono-azo dye from aqueous solution: A comprehensive isotherm analysis*. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 2014. **20**: p. 97-107.
16. Das, P., et al., *Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin*. Chemical Engineering Journal - CHEM ENG J, 2010. **165**: p. 874-882.
17. Viswanathan, B. and K.R. Krishanmurthy, *Nitrogen Incorporation in TiO₂: Does It Make a Visible Light Photo-Active Material?* International Journal of Photoenergy, 2012. **2012**: p. 1-10.
18. Klosek, S. and D. Raftery, *Visible Light Driven V-Doped TiO₂ Photocatalyst and Its Photooxidation of Ethanol*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(14): p. 2815-2819.
19. Ungureanu, C., et al., *Enhancing antimicrobial activity of TiO₂/Ti by torularhodin bioinspired surface modification*. Bioelectrochemistry, 2016. **107**: p. 14-24.
20. Ungureanu, C. and M. Ferdes, *Evaluation of Antioxidant and Antimicrobial Activities of Torularhodin*. Advanced Science Letters, 2012. **18**(1): p. 50-53.
21. Pan, J., et al., *Photoinduced Electron Transfer between a Carotenoid and TiO₂ Nanoparticle*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(46): p. 13949-13957.
22. Jaiswal, S., et al., *Enhancement of the antibacterial properties of silver nanoparticles using beta-cyclodextrin as a capping agent*. Int J Antimicrob Agents, 2010. **36**(3): p. 280-3.
23. Hanaor, D.A.H. and C.C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*. Journal of Materials Science, 2010. **46**(4): p. 855-874.
24. Teodorescu-Soare, C.T., et al., *Growth and characterization of TiO₂ nanotube arrays under dynamic anodization. Photocatalytic activity*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018. **823**: p. 388-396.
25. Mustapha, S., et al., *Application of TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized on clay in wastewater treatment: a review*. Applied Water Science, 2020. **10**(1).
26. Shaban, M., A.M. Ashraf, and M.R. Abukhadra, *TiO₂ Nanoribbons/Carbon Nanotubes Composite with Enhanced Photocatalytic Activity; Fabrication, Characterization, and Application*. Sci Rep, 2018. **8**(1): p. 781.
27. Vu, T.H.T., et al., *Synthesis of titanium dioxide nanotubes via one-step dynamic hydrothermal process*. Journal of Materials Science, 2014. **49**(16): p. 5617-5625.
28. Viana, B.C., et al., *Decorating Titanate Nanotubes with CeO₂ Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(47): p. 20234-20239.
29. Dumitriu, C., et al., *Ti surface modification with a natural antioxidant and antimicrobial agent*. Surface and Coatings Technology, 2015. **276**: p. 175-185.
30. Qu, Q., et al., *Chemically Binding Carboxylic Acids onto TiO₂ Nanoparticles with Adjustable Coverage by Solvothermal Strategy*. Langmuir, 2010. **26**(12): p. 9539-9546.
31. León, A., et al., *FTIR and Raman Characterization of TiO₂ Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2-Methoxyestradiol*. Applied Sciences, 2017. **7**(1).
32. Ramos Hernández, J., et al., *Use of Electrosprayed Agave Fructans as Nanoencapsulating Hydrocolloids for Bioactives*. Nanomaterials, 2018. **8**: p. 868.
33. Haiyee, Z.A., M.N.A.A. Marhanna, and M.A.J.i.f.r.j. Atirah, *Characterisation and solubility study of ³-cyclodextrin and ²-carotene complex*. 2011. **18**: p. 1061-1065.
34. Lozano-Navarro, J.I., et al., *Chitosan-Starch Films with Natural Extracts: Physical, Chemical, Morphological and Thermal Properties*. Materials (Basel, Switzerland), 2018. **11**(1): p. 120.
35. Ibukun, O. and H.K. Jeong, *Enhancement of photocatalytic activities of nitrogen-doped titanium dioxide by ambient plasma*. Chemical Physics Letters, 2020. **744**: p. 137234.

36. Radecka, M., et al., *Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis*. Journal of Power Sources, 2008. **181**(1): p. 46-55.
37. Matsunaga, T., et al., *Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders*. FEMS Microbiology Letters, 1985. **29**(1): p. 211-214.
38. Matsunaga, T., et al., *Continuous-sterilization system that uses photosemiconductor powders*. 1988. **54**(6): p. 1330-1333.
39. Luttrell, T., et al., *Why is anatase a better photocatalyst than rutile?--Model studies on epitaxial TiO₂ films*. Sci Rep, 2014. **4**: p. 4043.
40. Aguilar, T., et al., *A route for the synthesis of Cu-doped TiO₂ nanoparticles with a very low band gap*. Chemical Physics Letters, 2013. **571**: p. 49-53.
41. Dumitriu, C., et al., *Antibacterial efficiencies of TiO₂ nanostructured layers prepared in organic viscous electrolytes*. Applied Surface Science, 2015. **341**: p. 157-165.
42. Rosenbaum, J., et al., *Antibacterial properties of nanostructured Cu-TiO₂ surfaces for dental implants*. Biomater Sci, 2017. **5**(3): p. 455-462.
43. Wijayarathna, T.R., et al., *A high efficiency indoline-sensitized solar cell based on a nanocrystalline TiO₂ surface doped with copper*. Nanotechnology, 2008. **19**(48): p. 485703.
44. Quan, M., et al., *Voltammetry of quinones in unbuffered aqueous solution: reassessing the roles of proton transfer and hydrogen bonding in the aqueous electrochemistry of quinones*. J Am Chem Soc, 2007. **129**(42): p. 12847-56.
45. Uskova, I.K. and O.N. Bulgakova, *Cyclic voltammetry of phenol*. Journal of Analytical Chemistry, 2014. **69**(6): p. 542-547.
46. *SR EN 196-1. Metode de testare a cimentului- Partea I : Determinarea rezistenței: 2006.*