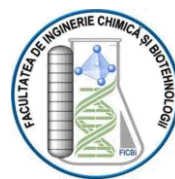




**UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE  
ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE  
POLITEHNICA BUCUREȘTI**



Școala Doctorală de Inginerie Chimică și Biotehnologii

Decizie nr. \_\_\_\_ din.....

**TEZĂ DE DOCTORAT  
(REZUMAT)**

*Metode electrochimice avansate de oxidare  
a poluanților organici*

**Autor:** Ing. Roberta-Geanina IRODIA

**Conducător de doctorat:** Prof.Dr. Ing. Cristian Pîrvu

**COMISIA DE DOCTORAT**

Președinte	Prof. Dr. Ing. Cristina ORBECI	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București
Conducător de doctorat	Prof. Dr. Ing. Cristian PÎRVU	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București
Referent	CSI Nicolae SPĂȚARU	de la	Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu”
Referent	Conf. Dr. Ing. Elena VULPAȘU	de la	Universitatea Tehnică de Construcții București
Referent	Conf. Dr. Ing. Mihaela MÎNDROIU	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București



## Cuprins

LISTA ABREVIERILOR FOLOSITE	V
LISTA FIGURILOR	VI
LISTA TABELELOR	X
<b>PARTEA I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU</b>	<b>1</b>
CAPITOLUL 1.	1
POLUAREA APELOR	1
1.1    PREZENȚA POLUANȚILOR ÎN APE	2
1.1.1 Poluanți anorganici	2
1.1.2 Poluanți organici	3
1.1.2.1. Compuși farmaceutici	4
CAPITOLUL 2.	6
TEHNOLOGII DE DEPOLUARE A APELOR	6
2.1 PROCESSE DE OXIDARE AVANSATĂ	6
2.1.1 Procese de oxidare avansată chimice și fotochimice	9
2.1.1.1. Procesul UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9
2.1.1.2. Procesul de ozonizare a apei uzate	11
2.1.1.3 Procesele O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> /UV	12
2.1.1.4. Procese Fenton	13
2.1.2 Procese de oxidare avansate electrochimice	15
2.1.2.1. Oxidare anodică	15
2.1.2.2. Ultrasonarea	15
2.1.2.3. Procese-Electro-Fenton	15
2.1.2.4. Fotocataliză, Fotoelectrocataliză	16
CAPITOLUL 3	19
DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A COMPUȘILOR ORGANICI	19
3.1 DOXID DE TITAN (TiO <sub>2</sub> )	19
3.1.1 Energie de bandă interzisă	20
3.1.2 Vacanțe de oxigen	21
3.1.3 TiO <sub>2</sub> dopat: Efectul elementelor dopante asupra activității foto-eleto-catalitice	21
3.1.4 Sinteza materialelor pe bază de dioxid de titan	23

3.2 TiO <sub>2</sub> NANOSTRUCTURAT	24
3.2.1 Mecanismul fotocatalitic al TiO <sub>2</sub>	25
3.2.2 Parametri care afectează degradarea fotocatalitică	26
3.2.2.1 Influența pH-ului asupra degradării fotocatalitice	26
3.2.2.2 Influența ariei de suprafață a fotocatalizatorului	27
3.2.2.3 Influența temperaturii de calcinare asupra activității fotocatalizatorilor	27
3.2.2.4 Efectul intensității luminii și timpului de iradiere	27
3.2.2.5 Tipuri de dopanți/structuri	28
CAPITOLUL 4.	29
METODE DE CARACTERIZARE A FOTOCATALIZATORILOR	29
4.1 ANALIZE STRUCTURALE ȘI DE COMPOZIȚIE	29
4.1.1 Microscopie prin scanare electronica (SEM)	29
4.1.2 Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX)	29
4.1.3 Microscopie de forță atomică (AFM)	29
4.1.4 Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)	30
4.1.5 Analiza unghiului de contact (CA)	30
4.1.6 Spectroscopie de absorbție în UV-Vis	30
4.1.7 Difracție de raze X (XRD)	30
4.1.8 Spectroscopie RAMAN	31
4.1.9 Spectroscopie fotoelectronică cu raze X (XPS)	31
4.2 METODE ELECTROCHIMICE DE INVESTIGARE	31
4.2.1 Spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)	31
4.2.1 Analiza Mott-Schottky (MS)	32
4.2.2 Voltametrie ciclică (CV)	32
4.2.1 Cronoamperometrie	32
<b>PARTEA II. CERCETĂRI ORIGINALE</b>	34
<b>OBIECTIVE</b>	34
CAPITOLUL 5.	36
FILME SUBȚIRI DE DIOXID DE TITAN PRODUSE PE SUBSTRAT DE FTO PRIN PROCESUL SOL-GEL	36
5.1 MATERIALE ȘI METODE	36
5.1.1 Soluții și materiale utilizate pentru obținerea fotocatalizatorului	36

5.1.2 Obținerea filmelor subțiri de TiO <sub>2</sub> pe substrat FTO prin metoda de dip-coating	37
5.1.3 Metode de caracterizare	38
5.2 REZULTATE ȘI DISCUȚII	39
5.2.1 Determinarea numărului optim de acoperiri prin imersie pentru a obține TiO <sub>2</sub> pe FTO cu eficiență ridicată	39
5.2.2 Evaluarea impactului prezenței PEG în soluția de precursor Sol-Gel asupra proprietăților filmelor de TiO <sub>2</sub>	45
5.2.2.1 Caracterizarea suprafeței	45
5.2.2.2 Caracterizarea electrochimică	48
5.2.2.3 Proprietăți optice - Energie de bandă interzisă și Energia Urbach	52
5.2.3 Fotodegradare catalitică	53
5.3 CONCLUZII PARȚIALE	55
CAPITOLUL 6.	56
DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A TETRACICLINEI CU NANOTUBURI DE TiO <sub>2</sub> ACOPERITE CU NANOFIBRE DE TiO <sub>2</sub>	56
6.1 MATERIALE ȘI METODE	56
6.1.1 Pretratament inițial	56
6.1.1.1 Procesul de anodizare	56
6.1.1.2 Procesul de electrofilare	57
6.1.2 Testare fotocatalitică	58
6.2 REZULTATE ȘI DISCUȚII	58
6.2.1 Procesul de depunere	58
6.2.2 Măsurători optice și de suprafață	59
6.2.2.1 Caracterizare SEM	59
6.2.2.2 Măsurători optice. Energia de bandă interzisă	62
6.2.3 Evoluția degradării fotocatalitice	64
6.3 CONCLUZII PARȚIALE	66
CAPITOLUL 7.	68
DEZVOLTAREA UNUI CATALIZATOR DE TiO <sub>2</sub> -COBALT	68
7.1 MATERIALE ȘI METODE	69
7.1.1 Obținerea fotocatalizatorilor	69
7.1.1.1 Nanostructuri de TiO <sub>2</sub> obținute electrochimic	69

7.1.1.2 Doparea cu cobalt a nanostructurilor de TiO <sub>2</sub> albastru	69
7.1.2 Caracterizarea și aplicabilitatea catalizatorilor	71
7.2 REZULTATE ȘI DISCUȚII	73
7.2.1 Caracterizarea electrozilor sintetizati	73
7.2.1.1 Caracterizarea fizico-chimică a electrozilor obținuți	73
7.2.1.2 Caracteristicile electrochimice ale electrozilor dezvoltati	78
7.2.2 Aplicabilitatea catalizatorului BT/Co-E	81
7.3 CONCLUZII PARȚIALE	85
CAPITOLUL 8.	88
OBȚINEREA UNUI FOTOCATALIZATOR VERDE, STABIL ȘI EFICIENT PE BAZĂ DE POLIDOPAMINĂ/TiO <sub>2</sub> /CLOROFILĂ	88
8.1 MATERIALE ȘI METODE	88
8.1.1 Soluții și prepararea fotocatalizatorului	88
8.1.2 Echipamente și substanțe utilizate	89
8.2 REZULTATE ȘI DISCUȚII	91
8.2.1 Caracterizarea extractului de Chl și a soluției de PD	91
8.2.2 Caracterizarea fotocatalizatorilor	93
8.2.2.1 Caracterizarea de suprafață a fotocatalizatorilor	93
8.2.2.2 Caracterizarea electrochimică a fotocatalizatorului	102
8.2.3 Degradarea fotocatalitică a Metilorange	107
8.3 CONCLUZII PARȚIALE	114
CONCLUZII FINALE	116
VIITOARE DIRECȚII DE CERCETARE	118
BIBLIOGRAFIE	120
DISEMINAREA REZULTATELOR	136

## Introducere

Apa face parte din resursele naturale esențiale vieții care este cea mai expusă poluării provocate de activitatea umană, de aceea una din preocupările actuale cele mai importante o reprezintă conservarea și protejarea resurselor de apă. Poluanții anorganici din ape sunt una dintre clasele majore de poluanți evacuați de industriile chimice și conexe, cum ar fi rafinările, îngrășămintele și produsele farmaceutice. Metalele grele și alți poluanți anorganici, cum ar fi oligoelemente, acizi minerali, metale, compuși ai metalelor, săruri anorganice, metale cu compuși organici sub formă de complecși, sulfatați și cianuri, având concentrații mai mari decât limitele admisibile pot polua apa.

Poluanții organici sunt în general toxici sau cancerigeni și există o mare îngrijorare asupra prezenței lor în cantități mari în apă. Râurile sunt locul ideal pentru a acumula poluanți organici, în special în zonele interioare [1]. În general, poluanții organici ai apei includ detergenți, coloranți, deșeuri de prelucrare a alimentelor, insecticide și erbicide, hidrocarburi petroliere și lubrifianți, subproduse de ardere a combustibilului, compuși organici volatili, solvenți clorurati, perclorat (din produse de îngrijire personală), poluare cu medicamente (care implică medicamente farmaceutice și metaborbente) și deșeuri [1, 2]. Atât poluanții anorganici, cât și cei organici pot fi gestionați printr-o strategie de monitorizare. Mobilitatea și disponibilitatea biologică a poluanților pot scădea odată cu timpul de contact al poluanților cu solul datorită reacțiilor chimice și/sau sorbției care au loc pe termen lung. Viteza acestor reacții depind de caracteristicile chimice atât ale solului, cât și ale poluantului [3].

Există multe tehnologii de depoluare a apelor dar în ultimul timp s-a pus mare accent pe nanotehnologii care prezintă performanțe foarte ridicate în ceea ce privește îndepărtarea poluanților din ape și sunt de asemenea și tehnologii prietenoase cu mediul înconjurător [4].

Procesele de oxidare avansată sunt procese în care are loc generarea unor specii oxidante reactive care produc oxidarea și mineralizarea unor compuși organici poluanți. Un tip de tehnologie avansată catalitică cunoscut sub numele de fotocataliză poate transforma energia chimică din lumina naturală. Este extrem de eficient și durabil în remedierea mediului și poate fi folosit pentru degradarea fotocatalitică a coloranților, antibioticelor, metalelor grele și bacteriilor [5]. Prin capacitatea lor de a conduce curentul electric la temperatura camerei în prezența luminii, semiconductorii sunt utilizați ca fotocatalizatori. Purificarea apelor uzate prin fotocataliză bazată pe  $\text{TiO}_2$  în prezența luminii UV a câștigat o atenție deosebită în ultimele două decenii [6, 7]. Principalele două dezavantaje ale  $\text{TiO}_2$  ca și fotocatalizator sunt: (i) banda de energie interzisă de 3,00–3,30 eV (în funcție de cristalinitatea  $\text{TiO}_2$ ), deci este necesară nevoia de iradiere cu lumină UV pentru a declanșa activitatea sa catalitică și (ii) viteza mare de recombinare a purtătorului de sarcină. Astfel, există metode studiate pentru a extinde banda spectrală a  $\text{TiO}_2$ -ului și în regiunea vizibilă prin introducerea de defecte în structura proprie sau prin folosirea unor dopanți de tip metale, oxizi, nanostructuri sau chiar materiale verzi bioinspirate, care să contribuie și la creșterea eficienței activității fotocatalitice a  $\text{TiO}_2$ .

**CUVINTE CHEIE:** electrochimie, fotoelectrocataliză, dioxid de titan, poluanți organici, degradare, compuși farmaceutici, nanostructuri, fotocatalizatori.

Obiectivele principale ale tezei sunt: obținerea și caracterizarea unor materiale noi nanostructurate pe bază de  $\text{TiO}_2$  modificat cu o energie de bandă interzisă redusă pentru a face posibilă iradierea cu lumină din spectrul vizibil. Aceste materiale nanostructurate sunt folosite pentru aplicații de oxidare a unor compuși organici regăsiți în concentrații foarte reduse în ape. Considerând acestea, teza este structurată pe implementarea a 4 obiective:

- I. Obiectivul 1** presupune un studiu de optimizări care are la bază fabricarea unui nou fotocatalizator pe bază de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  obținut pe sticlă FTO prin dipcoating dintr-o soluție specifică. Fotocatalizatorul rezultat prezintă caracteristici performante pretabile pentru oxidarea compușilor organici, respectiv mineralizarea unei soluții apoase de metilorange.
- II. Obiectivul 2** constă în dezvoltarea unui nou fotocatalizator autodopat pe bază de nanotuburi de  $\text{TiO}_2$  acoperite cu nanofibre de  $\text{TiO}_2$ . Aceste structuri au fost funcționalizate și au fost testate pe o aplicație de degradare fotocatalitică a unei soluții apoase de tetraciclină.
- III. Obiectivul 3** presupune fabricarea unui nou fotocatalizator de  $\text{TiO}_2$  dopat cu ioni metalici de cobalt. Studiul constă în analiza comparativă a metodelor de dopare cu ioni de cobalt (respectiv dopare electrochimică sau prin plasma) și în eficiența demonstrată prin degradarea unei soluții apoase de doxiciclină și prin efectul antibacterian observat.
- IV. Obiectivul 4** constă în obținerea unui nou fotocatalizator de  $\text{TiO}_2$  obținut din materiale sustenabile. Acest fotocatalizator este unul verde, stabil pe bază de Polidopamină/ $\text{TiO}_2$ /Clorofilă. Pentru a testa eficiența acestui nou fotocatalizator hibrid s-au efectuat teste de degradare a unei soluții apoase de metilorange.

Lucrarea este structurată în două părți: **partea I** – Studii de literatură și **partea a II-a** - Contribuții Originale.

În **partea I de Studii de literatură**, este s-a studiat literatura de specialitate. Patru capitole detaliază informații noi și relevante despre poluarea apelor și metode de depoluare a apelor.

- Capitolul 1 dezvăluie informații despre aspecte de poluare a apelor și despre clasificare a poluanților.
- Capitolul 2 oferă informații despre tehnologii de depoluare a apelor dintre care sunt dezvoltate procesele de oxidare avansată.
- Capitolul 3 presupune studii de literatură referitor la degradarea fotocatalitică a compușilor organici pe bază de semiconductor nanostructurat de  $\text{TiO}_2$ .
- Capitolul 4 prezintă metode de caracterizare a fotocatalizatorilor obținuți prin analize structurale și de compoziție și prin metode electrochimice.

Obiectivele principale ale acestei teze de doctorat sunt dezvoltate în **partea a II-a**, unde sunt prezentate **Contribuțiile Originale**. Patru capitole descriu rezultatele experimentale efectuate și sunt diseminate în literatura de specialitate și ultimul capitol este reprezentat de concluziile generale ale tezei, astfel:

- Capitolul 5 "**FILME SUBȚIRI DE DIOXID DE TITAN PRODUSE PE SUBSTRAT DE FTO PRIN PROCESUL SOL-GEL**" prezintă un studiu de



optimizări de obținere de suprafețe noi de  $\text{TiO}_2$  în care se prezintă numărul optim de straturi de acoperire prin imersie și efectul unui dispersant adăugat în soluția de precursor cu scopul obținerii unor filme subțiri de dioxid de titan obținute pe substrat de FTO. Aceste suprafețe prezintă proprietăți fotocatalitice eficiente.

- Capitolul 6 "**DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A TETRACICLINEI CU NANOTUBURI DE  $\text{TiO}_2$  ACOPERITE CU NANOFIBRE DE  $\text{TiO}_2$** " demonstrează că metoda nouă de depunere a nanofibrelor de  $\text{TiO}_2$  sintetizate prin metoda electrospinning pe nanotuburi de  $\text{TiO}_2$  anodizate are o mare influență asupra proprietăților suprafeței influențând proprietățile optice și fotocatalitice.
- Capitolul 7 "**DEZVOLTAREA UNUI CATALIZATOR DE  $\text{TiO}_2$ -COBALT**" presupune obținerea unui nou foto-electro-catalizator conceput pentru degradarea DOX din apele uzate. Mai mult, acest studiu își propune să sublinieze funcționalitatea duală a fotocatalizatorului obținut,
- Capitolul 8 "**OBȚINEREA UNUI FOTOCATALIZATOR VERDE, STABIL ȘI EFICIENT PE BAZĂ DE POLIDOPAMINĂ / $\text{TiO}_2$ / CLOROFILĂ**" presupune obținerea unei noi suprafețe de  $\text{TiO}_2$  nanostructurată, modificată cu compuși organici sustenabili precum Polidopamină (PD) bioinspirată din scoicile de mare și/sau Clorofilă (Chl) material verde extras din spirulină pentru a obține un fotocatalizator hibrid. Aceste heterostructuri de  $\text{TiO}_2$  au adus contribuții substanțiale la îmbunătățirea degradării fotocatalitice a contaminanților.
- teza de doctorat se finalizează cu Capitolul: "**CONCLUZII FINALE**" și "**VIITOARE DIRECȚII DE CERCETARE**", aceste capitole sintetizând principalele constatări din partea de originalitate a tezei, precum și perspectivele viitoare de cercetare.



## CAPITOLUL 5.

### FILME SUBȚIRI DE DIOXID DE TITAN PRODUSE PE SUBSTRAT DE FTO PRIN PROCESUL SOL-GEL

Acest studiu reprezintă un studiu de optimizări cu aplicabilitate în fotodegradare electrocatalitică și în continuare se prezintă numărul optim de straturi de acoperire prin imersie și efectul dispersantului polietilenglicol (PEG) adăugat la soluția de precursor sol-gel asupra proprietăților optice, efectului electrochimic, și asupra proprietăților de suprafață ale filmelor subțiri de dioxid de titan obținute pe substrat FTO.

#### 5.1 MATERIALE ȘI METODE

##### 5.1.1 Soluții și materiale utilizate pentru obținerea fotocatalizatorului

În acest subcapitol s-au prezentat materialele și substanțele utilizate pentru obținerea fotocatalizatorului și pentru studiile experimentale.

##### 5.1.2 Obținerea filmelor subțiri de TiO<sub>2</sub> pe substrat FTO prin metoda de dip-coating

Soluția de precursor sol-gel (soluția 1) a fost creată prin amestecarea a 8 mL Ti(OBu)<sub>4</sub>, (sub formă de alcoxid), 80 mL etanol (ca solvent), 8 mL acetilacetonă, 8 mL CH<sub>3</sub>COOH (pentru ajustarea pH-ului) și 8 mL apă. S-a obținut o soluție limpede după 3 ore de agitare a amestecului la 50°C, care a fost în continuare îmbătrânită timp de 24 de ore la temperatura camerei. Substraturile FTO au fost curățate cu etanol, acetonă și apă distilată timp de zece minute fiecare, apoi au fost uscate în aer.

Dupa ce au fost curățate probele, au fost imersate în soluția precursor obținută. Filmul rezultat a fost uscat într-un cuptor la 200°C timp de 10 minute după fiecare ciclu de depunere pentru evaporarea solventului organic. Pentru a obține pelicule cu grosimi diferite, procedura de depunere a fost repetată de 2, 4, 6 și 8 ori. Numele eșantioanelor obținute prin această metodă sunt denumite precum „Pnumăr de straturi”. Apoi, filmele obținute au fost investigate pentru a determina numărul ideal de straturi necesare pentru a genera o peliculă de TiO<sub>2</sub> cu o energie de bandă interzisă mai mică și o energie Urbach mai mare.

După determinarea numărului optim de straturi de TiO<sub>2</sub>, s-a investigat modul în care prezența unui dispersant în soluția de precursor influențează nanomorfologia proprietăților materiale, electrochimice și optice ale filmului de TiO<sub>2</sub> rezultat. Pentru a realiza acest lucru, o a doua soluție identificată ca soluția 2 a fost făcută prin agitarea continuă a soluției 1 pentru o perioadă de două ore, până când s-a dizolvat o anumită cantitate de PEG. Numele eșantioanelor care au fost obținute prin această metodă sunt identificate după cum urmează: „Pnumăr de straturi\_PEG”.

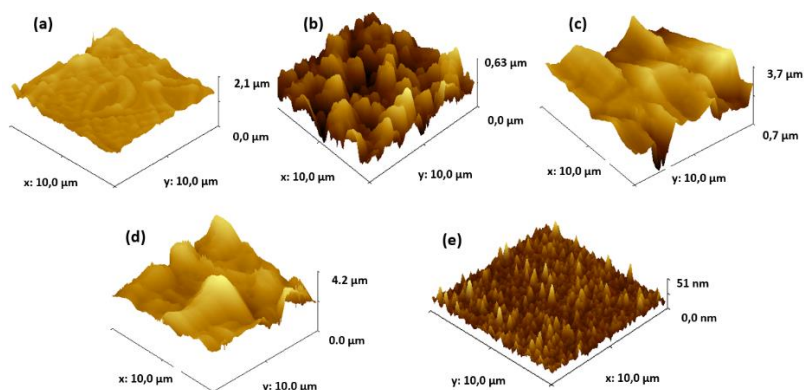
##### 5.1.3 Metode de caracterizare

În acest subcapitol s-au prezentat metodele de investigare utilizate, precum proprietățile optice, caracterizare fizico-chimică și testarea electrochimică.

## 5.2 REZULTATE ȘI DISCUȚII

### 5.2.1 Determinarea numărului optim de acoperiri prin imersie pentru a obține TiO<sub>2</sub> pe FTO cu eficiență ridicată

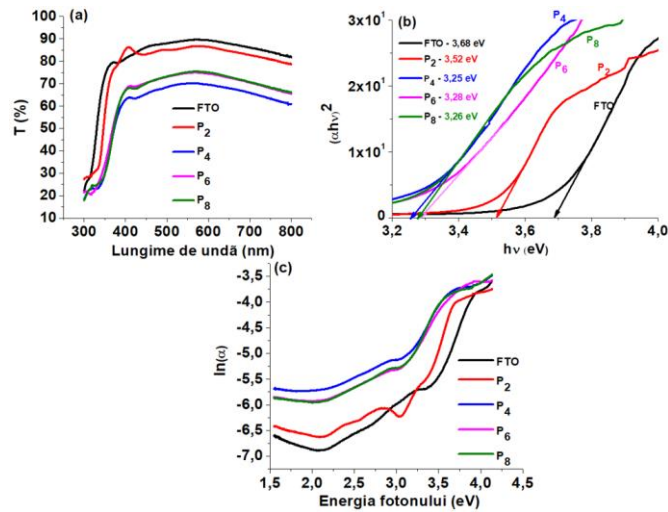
Conform imaginii AFM din Fig. 5.2, filmul de TiO<sub>2</sub> produs prin două cicluri de acoperire prin dipcoating a prezentat atât morfologii tubulare, cât și morfologii plate. Dimensiunile tuburilor sunt de aproximativ 3–5 μm în lungime și 0,65 μm în lățime, iar construcțiile tip bloc au lungimi de 1,4 μm și 0,7 μm. Înălțimile structurilor variază de la 100 la 200 nm.



**Fig. 5.2** Imagini AFM ale filmelor de TiO<sub>2</sub> obținute din soluția 1 prin a) două cicluri de acoperire prin dipcoating, b) patru cicluri de acoperire prin dipcoating, c) șase cicluri de acoperire prin dipcoating, d) opt cicluri de acoperire prin dipcoating și (e) substrat FTO.

Topografia filmului format prin patru cicluri de acoperire prin dipcoating pe substratul FTO (Fig. 5.2 b)) arată că substratul FTO este complet acoperit de structuri de TiO<sub>2</sub>. Structurile TiO<sub>2</sub> sunt grupuri neregulate de aproximativ 1–2 μm lungime și 200–400 nm înălțime. Filmele de TiO<sub>2</sub> formate din șase și opt cicluri de depunere prin dipcoating pe FTO (Fig. 5.2c, d)) acoperă complet substratul cu structuri neregulate de TiO<sub>2</sub> de 3 μm în lățime și înălțimi cuprinse între 400 și 700 nm. Topografia substratului FTO pe care filmele de TiO<sub>2</sub> au fost depuse prin acoperire prin dipcoating (Fig. 5.2e) arată că particulele de FTO au aspect granular și acoperă uniform substratul de sticlă, cu diametre granulare variind de la 10 la 50 nm și înălțimi de la 10 la 25 nm.

Spectrele de transmisie optică ale filmelor subțiri de TiO<sub>2</sub> depuse din soluția 1 pe substratul FTO în intervalul de lungimi de undă de 300-800 nm sunt prezentate în Fig. 5.3 a).



**Fig. 5.3** a) transmițanța optică; b) graficul  $(\alpha hv)^2$  față de  $hv$ ; și c) diagrama  $\ln(\alpha)$  față de energia fotonului pentru filmele subțiri de  $TiO_2$  depuse pe substrat FTO din soluția 1, utilizând un număr diferit de straturi prin imersie.

Valoarea intervalului de bandă interzisă scade odată cu creșterea numărului de cicluri de depunere cu acoperire prin dipcoating, rămânând aproape constantă după patru cicluri de depunere, la aproximativ  $3,26 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$ .

Defectele din rețeaua filmului din regiunea optică a benzii interzise sunt reprezentate de energia Urbach,  $E_u$ , în Fig. 5.3 c).

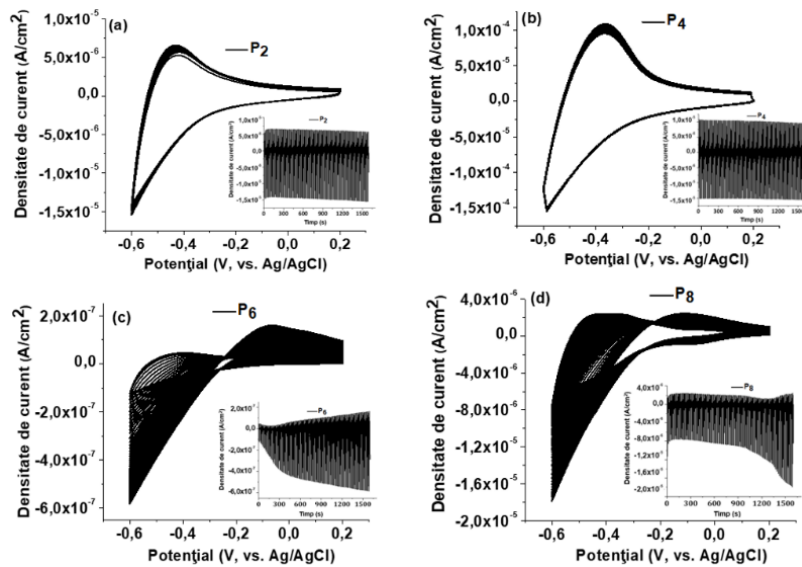
Tabelul 5.2 afișează energia de bandă interzisă calculată și energia Urbach a filmelor subțiri de  $TiO_2$  după două, patru, șase și opt cicluri de acoperire prin scufundare.

**Tabel 5.2** Energia de bandă interzisă și energia Urbach a filmelor subțiri de  $TiO_2$  după două, patru, șase și opt cicluri de acoperire prin dipcoating.

Număr de straturi	Energie de bandă interzisă, $E_g$ (eV)	Energie Urbach, $E_u$ (eV)
2	$3,52 \pm 0,018$	$0,3104 \pm 0,005$
4	$3,25 \pm 0,013$	$0,6459 \pm 0,012$
6	$3,28 \pm 0,017$	$0,6142 \pm 0,011$
8	$3,26 \pm 0,009$	$0,61337 \pm 0,013$
<b>FTO</b>	$3,68 \pm 0,018$	$0,2787 \pm 0,013$

Energia de bandă interzisă scade de la  $3,52 \text{ eV}$  la  $3,25 \text{ eV}$  pe măsură ce numărul de straturi crește, în timp ce energia Urbach crește de la  $310 \text{ meV}$  la  $646 \text{ meV}$ . Pe baza rezultatelor AFM, se poate observa că, datorită apariției multor microfisuri în P6 și P8, energia de bandă interzisă a crescut lent și energia Urbach a scăzut, comparativ cu proba P4, care a prezentat o peliculă compactă uniformă.

Mai mult, a fost efectuată voltametria ciclică (CV) pentru a observa relația dintre numărul de straturi și aderența straturilor de TiO<sub>2</sub> obținute pe substratul FTO (Fig. 5.4). Astfel, au fost efectuate 100 de cicluri CV pentru toate probele, pentru a determina stabilitatea electro-trochimică a filmelor pe substratul FTO. Rezultatele sunt ilustrate în Fig. 5.4. Pe măsură ce numărul de cicluri CV a crescut, valorile constante ale curentului, corespunzătoare pentru P4 au indicat (Fig. 5.4b)) o legătură puternică pe substrat și o bună stabilitate electrochimică.



**Fig. 5.4** Voltametrie ciclică pentru a) P2; b) P4; c) P6; d) P8 între -0,6 V și 0,2 V față de Ag/AgCl la 50mV s<sup>-1</sup>, 100 de cicluri, în soluție apoasă 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Cu cât este mai mare stabilitatea electrochimică a filmului, cu atât mai bine aderă filmul la substrat. Probele P2 și P4, sunt stabile, P4 prezentând un comportament mai capacitiv. În probele de P6 și P8, rezultatele s-au schimbat substanțial după aproape 20 de cicluri CV. Microfisurile din probele P6 și P8 provoacă un semnal CV instabil și o transmisie optică mai mare în comparație cu proba P4, așa cum se arată printr-o corelație între rezultatele testului CV, rezultatele AFM și proprietățile optice.

Pe baza rezultatelor experimentale actuale, s-a ajuns la concluzia că acoperirea prin dipcoating în patru cicluri este abordarea ideală pentru depunerea multistraturilor de TiO<sub>2</sub> pe substraturi FTO, pentru că are cele mai bune proprietăți optice și pentru că prezintă stabilitate electrochimică.

## 5.2.2 Evaluarea impactului prezenței PEG în soluția de precursor Sol-Gel asupra proprietăților filmelor de TiO<sub>2</sub>

### 5.2.2.1 Caracterizarea suprafeței

Toate datele prezentate reprezintă rezultatele obținute pentru probele obținute după patru cicluri de acoperire prin dipcoating în soluția 1 și în soluția 2.

Imagina SEM (Fig. 5.5 a)) obținută pentru suprafața filmului P4 indică un strat subțire de TiO<sub>2</sub> compact și uniform, cu o distribuție omogenă a nanoparticulelor cu o dimensiune medie de aproximativ 23 nm ( $\pm 2,93$ ), care acoperă întreaga suprafață FTO.

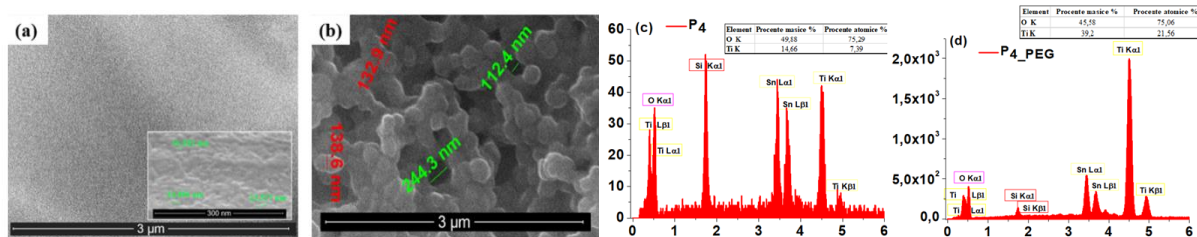


Fig. 5.5 Imagini SEM pentru a) P4 și b) P4\_PEG. Analiza EDX pentru c) P4 și d) P4\_PEG.

În schimb, morfologia filmelor P4\_PEG (Fig. 5.5 b)) arată substratul FTO acoperit de un film continuu de TiO<sub>2</sub> cu o distribuție omogenă a nanoparticulelor cu o dimensiune medie de aproximativ 100 nm ( $\pm 6,85$ ). Ca și în literatura de specialitate, adăugarea de PEG în soluția de acoperire a promovat creșterea unui film nanostructurat și a îmbunătățit producția de nanoparticule.

Aceste rezultate SEM demonstrează că dispersantul poate modifica dimensiunea și forma nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> depuse pe substratul FTO prin metoda de acoperire prin imersie.

Pentru a confirma prezența atât a Ti cât și a O în filmele obținute din ambele soluții, au fost efectuate și înregistrate spectrele EDX (Fig. 5.5 c-d)). Oxigenul este prezent în cantități aproape egale în ambele filme, în timp ce Ti este mai abundent în filmul P4\_PEG. Faza cristalină și dimensiunea granulelor ale filmelor acoperite prin imersie pe FTO au fost investigate folosind utilizând un echipament de difracție de raze X (Fig. 5.6).

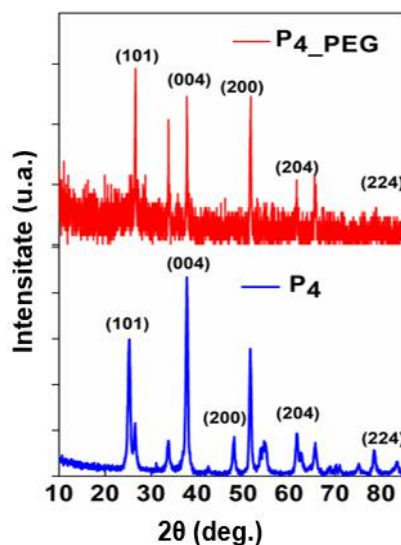


Fig. 5.6 Spectre XRD ale substraturilor de FTO acoperite prin imersie cu filme subțiri de P4 și P4\_PEG

PEG din soluția 2 crește dimensiunea cristalitelor în timp ce scade deformarea și este de așteptat să influențeze proprietățile optice în raport cu energia scăzută a benzii interzise.

Energia liberă de suprafață (SE), care este rezultatul defectelor suprafeței filmului, este importantă pentru diverse procese precum fotocataliză, ferestre inteligente. Rezultatele acestui studiu indică faptul că energia liberă de suprafață a filmelor de TiO<sub>2</sub> variază odată cu adăugarea dispersantului.. Cu cât energia de suprafață este mai mică, cu atât valorile unghiurilor de contact sunt mai mari.

Tabel 5.4. Energia de suprafață a filmului de TiO<sub>2</sub> în funcție de dispersanții adăugați în soluția sol-gel.

Probe	Unghi de contact (°)			Energie de suprafață (mJ m <sup>-2</sup> )
	Apă distilată	EG	DMSO	
P4	26 ± 0,67	17 ± 0,24	29 ± 0,14	67
P4_PEG	16 ± 0,21	5 ± 0,84	3 ± 0,60	71

### 5.2.2.2 Caracterizarea electrochimică

Comportamentul electrochimic al filmelor de TiO<sub>2</sub> în soluție 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a fost investigat în timpul ciclării potențialelor aplicate variind de la -0,6 la +0,2 V la viteze diferite de scanare de 25, 50, 100, 150, 200 și 300 mV s<sup>-1</sup>. Ambele filme obținute au prezentat un nivel de oxidare aproape de nivelul Fermi al TiO<sub>2</sub> anatas la -0,5 V.

Pentru a investiga cinetica transferului de sarcină al filmelor dezvoltate pe substratul FTO, a fost efectuată o analiză de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS). Măsurătorile EIS au fost efectuate într-un interval de frecvență de la 10 mHz la 100 kHz. Fig. 8.9 prezintă diagramele Nyquist ale filmelor subțiri de P4 și P4\_PEG măsurate la potențial în circuit deschis în soluție de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

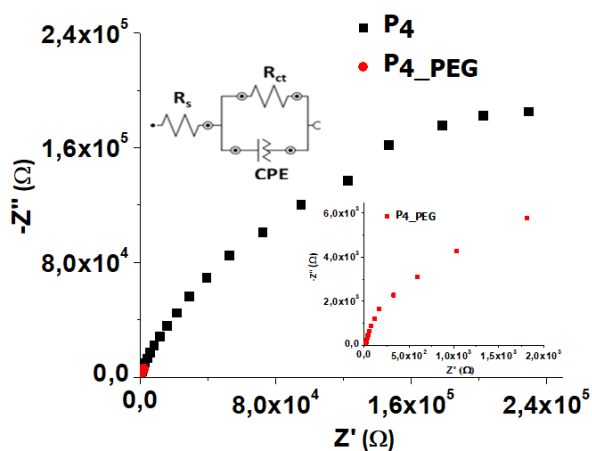


Fig. 5.9 Diagrame Nyquist pentru filmele de P4 și P4\_PEG

Ecuția Mott-Schottky (MS) a fost utilizată pentru analiza ulterioară a datelor de impedanță. Fiecare film de P4 și P4\_PEG a afișat o pantă pozitivă pe graficele Mott-Schottky, (Fig. 5.10).

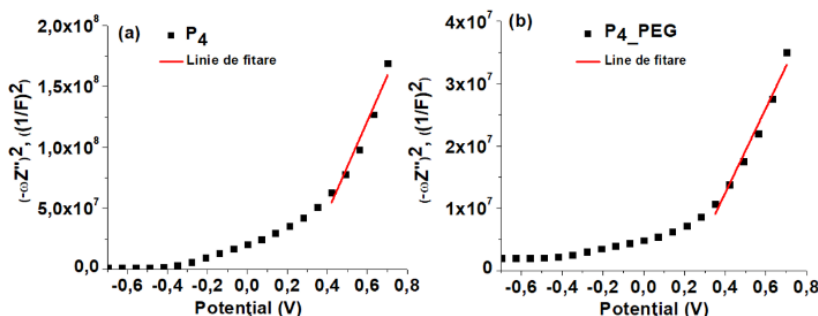


Fig. 5.10 Curbe Mott-Schotky (MS) pentru a) P4 și b) P4\_PEG



Valoarea calculată a EFb față de NHE (electrodul normal de hidrogen) pentru P4 și P4\_PEG este de 0,055 eV și -0,019 eV, respectiv. Aceste rezultate implică o viteză de recombinare mai lentă pentru filmul format în prezența unui dispersant. Mai mult,  $N_D$  pentru P4 și P4\_PEG este de  $6,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  și, respectiv,  $2,01 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , corelând cu variația valorilor energiei Urbach. Putem concluziona că adăugarea de PEG la soluția de precursor sol-gel induce o schimbare a potențialului de flat band al  $\text{TiO}_2$  la valori negative, indicând capacități catalitice îmbunătățite și un nivel mai ridicat de dopaj.

### 5.2.2.3 Proprietăți optice - Energie de bandă interzisă și Energia Urbach

Folosind ecuația lui Tauc și pe baza datelor UV-VIS, a fost determinată energia de bandă interzisă. Valorile benzii interzise ( $E_g$ ) pentru P4 au fost reduse de la 3,25 eV la 3,12 eV pentru P4\_PEG, indicând faptul că filmele sunt mai conductoare (Fig. 5.11). În plus, pentru filmele subțiri realizate cu un dispersant, energia Urbach a crescut de la 0,645 eV la 0,709 eV.

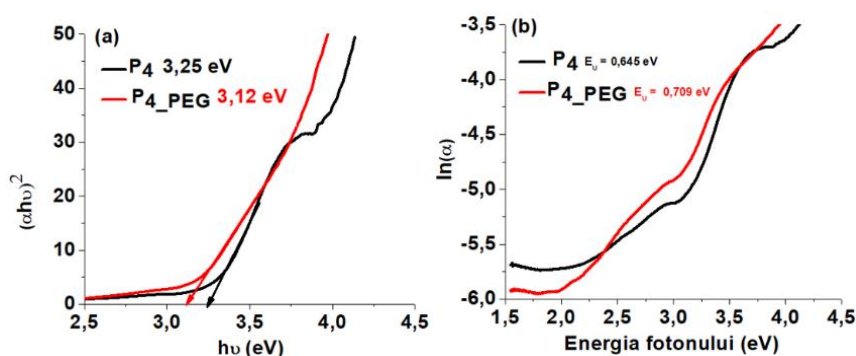


Fig. 5.11 a) graficul lui  $(\alpha hv)^2$  față de  $hv$ ; și b) graficul  $\ln(\alpha)$  în funcție de energia fotonului.

Diagramele structurale pentru filmele obținute pe baza potențialului de flat band și a benzii interzise din datele UV-Vis au fost prezentate. Pe baza CB și  $E_g$  măsurate, au fost calculate energia benzii de valență (VB) a filmelor depuse pe FTO. Pe baza tuturor caracterizărilor, electrodul P4\_PEG/FTO poate fi folosit într-o varietate de aplicații, inclusiv fotocatalizatori, ferestre inteligente, celule solare sau scindarea apei, unde se dorește un comportament pseudo-capacitiv.

### 5.2.3 Fotodegradare catalitică

S-au înregistrat spectre UV-Vis ale soluției MO după fotodegradare, experiment efectuat la pH de 5. În prezența catalizatorului P4\_PEG, soluția de MO prezintă un spectru cu maximum observat la 510 nm. Absorbanțele vizibile la 510 nm au scăzut odată cu timpul de iradiere de până la 180 minute.

Așadar, experimentele de degradare prin iradierea UV-Vis a soluțiilor apoase de metilorange în prezența P4\_PEG urmează cinetica reacției de ordinul întâi. Valoarea vitezei de reacție  $k$ , poate fi obținută direct din liniaritatea ecuației de ordinul întâi. În condițiile experimentale, ținând cont de concentrația de metilorange prezentă în soluție după adsorbția la întuneric, se poate presupune că cea mai mare parte a fotonilor ajunși în soluție sunt absorbiți de  $\text{TiO}_2$  (P4\_PEG). Acestea semnifică prezența unui proces fotocatalitic eterogen iar rezultatele experimentale pot fi explicate în termenii a două mecanisme elementare: (i) oxidarea colorantului prin atacuri succesive de către radical hidroxil ( $\text{HO}\cdot$ ); (ii) reacția directă a colorantului cu goluri fotogenerate.

În concluzie concentrația de MO din soluție scade cu creșterea timpului de expunere la lumină în prezența suprafeței catalitice P4\_PEG arătând că fotodegradarea MO a atins o eficiență de 56%.

## CAPITOLUL 6

### DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A TETRACICLINEI CU NANOTUBURI DE TiO<sub>2</sub> ACOPERITE CU NANOFIBRE DE TiO<sub>2</sub>

În această lucrare s-a demonstrat că metoda de depunere a nanofibrelor de TiO<sub>2</sub> sintetizate prin metoda electrospinning pe nanotuburi de TiO<sub>2</sub> anodizate are o mare influență asupra proprietăților suprafeței influențând proprietățile optice și fotocatalitice. Degradarea fotocatalitică a TC sub iradiere UV-Vis în soluție apoasă a fost examinată în acest studiu, utilizând fotocatalizatorul de nanotuburi de TiO<sub>2</sub> acoperite cu nanofibre de TiO<sub>2</sub>.

#### 6.1 MATERIALE ȘI METODE

##### 6.1.1 Pretratament inițial

###### 6.1.1.1 Procesul de anodizare

Nanotuburile de TiO<sub>2</sub> denumite în cele ce urmează TiO<sub>2</sub>-NT au fost obținute prin anodizare folosind plăcuța de Ti pretrată ca și electrod de lucru cu dimensiunea de 2,5 cm<sup>2</sup> și un grafit precum contraelectrod. Soluția de electrolit conține un amestec de NH<sub>4</sub>F, H<sub>2</sub>O ultrapură și etilenglicol (EG). Anodizarea s-a realizat folosind o sursă de curent continuu de laborator la 30 V timp de 3 ore și după ce a avut loc acest proces, se efectuează operația de calcinare la 450°C timp de 2 ore pentru a obține o mai bună cristalinitate a TiO<sub>2</sub>.

###### 6.1.1.2 Procesul de electrofilare

Pentru a obține nanofibre de TiO<sub>2</sub> denumite în studiul actual TiO<sub>2</sub>-NF, este necesar să se pregătească un precursor constând dintr-un polimer de polivinilpirolidonă PVP, un precursor alcoxid precum butoxidul de titan (IV) și un amestec într-un raport molar 1:1 N, N dimetilformamidă DMF și izopropanol, după care se adaugă o cantitate cunoscută de acid acetic glacial. Proba a fost agitată magnetic timp de aproximativ 4-5 ore și soluția este utilizată ca și precursor pentru electrofilare.

##### 6.1.2 Testare fotocatalitică

Pentru a efectua testarea fotocatalitică, proba este plasată în 10 mL de soluție apoasă de clorhidrat de tetraciclina (TC), care are o concentrație inițială de 5 mg/L. Testul fotocatalitic a fost efectuat timp de 240 de minute sub agitare și iradiere cu lumină vizibilă. Probele au fost prelevate la fiecare 10 minute și analizate folosind un spectrofotometru pentru a măsura concentrația degradării TC în timp.

#### 6.2 REZULTATE ȘI DISCUȚII

##### 6.2.1 Procesul de depunere

A. Pentru a obține nanotuburi de TiO<sub>2</sub> acoperite cu nanofibre de TiO<sub>2</sub>, se ia o plăcuță de titan anodizată anterior și se supune electrofilării. Prin fixarea plăcii pe placa colector, nanofibrele sunt atrase electrostatic la suprafață, creând astfel aderență între suprafața activă a nanotuburilor de TiO<sub>2</sub> și nanofibrele de TiO<sub>2</sub> obținute. Probele sunt supuse calcinării la 450°C timp de 4 ore pentru a îndepărta polimerul (PVP). S-a obținut un nou fotocatalizator denumit în continuare TiO<sub>2</sub>-NT/NF ES (TiO<sub>2</sub>-Nanotuburi/Nanofibre acoperite prin electrofilare).

B. TiO<sub>2</sub>-NF au fost desprinse de la suprafață prin ultrasonare în apă distilată, formând o suspensie de nanofibre care este introdusă într-un spray pentru a atașa stratul de NF pe TiO<sub>2</sub>-NT

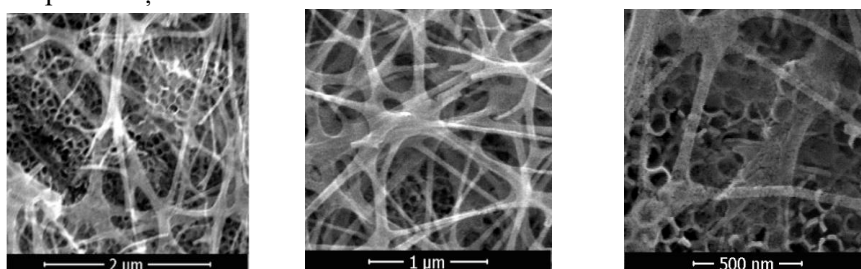
create anterior prin metoda de anodizare. După ce a avut loc pulverizarea, probele au fost introduse în etuvă la 100°C timp de o jumătate de oră și astfel s-au obținut aceste nanostructuri ce vor fi denumite  $\text{TiO}_2\text{-NT/NF S}$  ( $\text{TiO}_2\text{-Nanotuburi/Nanofibre}$  acoperite prin suspensie) care vor îmbunătăți eficiența degradării fotocatalitice.

## 6.2.2 Măsurători optice și de suprafață

### 6.2.2.1 Caracterizare SEM

$\text{TiO}_2\text{-NT/NF ES}$ .

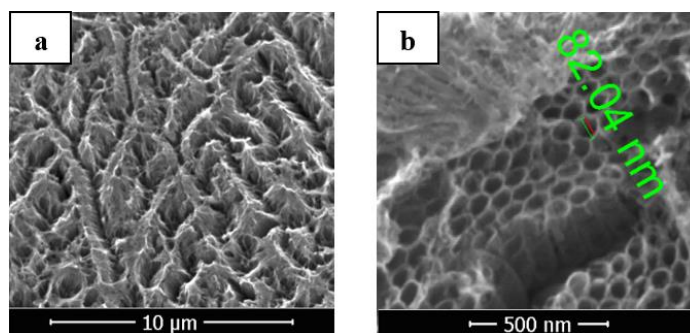
Distribuția  $\text{TiO}_2\text{NT}$  și  $\text{TiO}_2\text{NF}$  pe suprafață este uniformă, iar nanofibrele sunt depuse pe suprafață, acoperind ușor nanotuburile.



**Fig. 6.3** Imagini SEM înregistrate la diverse magnificații pentru  $\text{TiO}_2\text{-NT/NF ES}$

$\text{TiO}_2\text{-NT/NF S}$

După cum se poate observa din aceste figuri SEM de mai jos,  $\text{TiO}_2\text{-NT}$  au fost distribuite uniform pe întreaga suprafață a unei probe de Ti peste care au fost pulverizate  $\text{TiO}_2\text{-NF}$ . Suprafața constă dintr-un aranjament bine organizat și omogen de  $\text{TiO}_2\text{-NT}$  cu un diametru mediu de 80 nm.



**Fig. 6.4** Imagini SEM pentru a)  $\text{TiO}_2\text{-NTs}$  acoperite  $\text{TiO}_2\text{-NFs}$  observate la diferite magnitudini

b)  $\text{TiO}_2\text{-NTs}$  acoperite cu  $\text{TiO}_2\text{-NFs}$

### 6.2.2.2 Măsurători optice. Energia de bandă interzisă

Aici, se raportează identificarea nanosuprafeței  $\text{TiO}_2$  anatas cu o energie de banda interzisă scăzută [8].

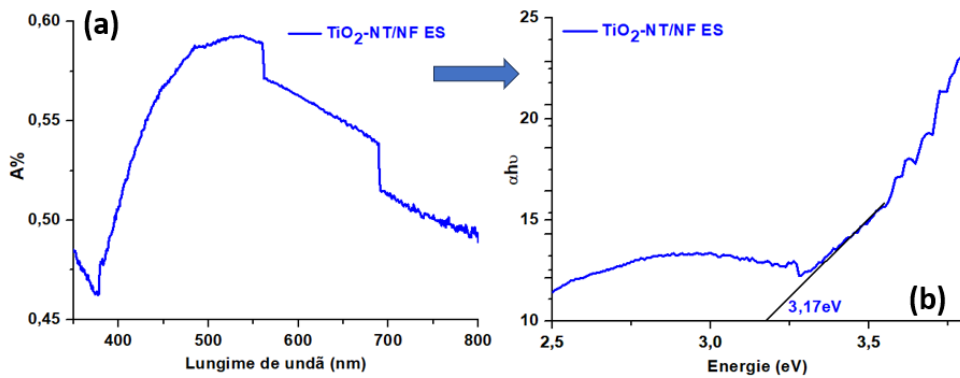


Fig. 6.8 a) spectru UV-Vis pentru  $\text{TiO}_2\text{-NT/NF ES}$  b) diagrama Tauc și energia de bandă interzisă pentru  $\text{TiO}_2\text{-NT/NF ES}$

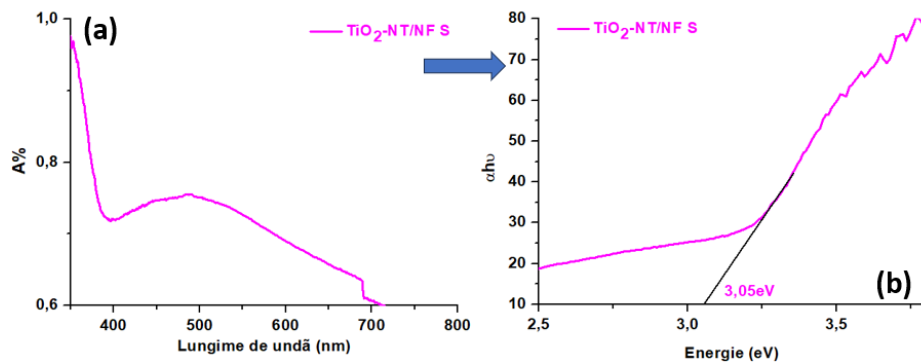


Fig. 6.9 a) spectru UV-Vis pentru  $\text{TiO}_2\text{-NT/NF S}$  b) diagrama Tauc și energia de bandă interzisă pentru  $\text{TiO}_2\text{-NT/NF S}$

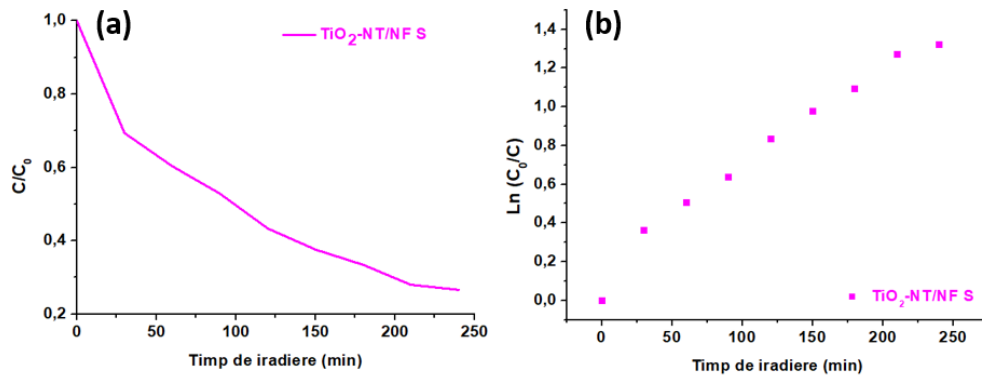
Din Fig. 6.8 și Fig. 6.9 comparând cele două eșantioane, se observă o scădere a energiei de bandă interzisă, aceasta datorându-se în mod clar metodelor de depunere a nanofibrelor de  $\text{TiO}_2$  pe substratul anodizat anterior.

### 6.2.3 Evoluția degradării fotocatalitice

Un echipament UV-Vis care funcționează la diferite lungimi de undă a fost utilizat pentru a determina concentrația de TC la 360 nm. Pentru măsurarea concentrației și cantității de TC din soluția presupusă a degradării fotocatalitice, este necesară o curbă de calibrare standard și a fost efectuată folosind soluție de clorhidrat de TC la mai multe diluții.

În plus, fotodegradarea TC de către  $\text{TiO}_2\text{-NT/NF ES}$  și  $\text{TiO}_2\text{-NT/NF S}$  a fost evaluată sub iradiere cu lumină UV-Vis. Aceste studii au fost efectuate de trei ori fiecare. Astfel, concentrația de TC din soluție scade cu creșterea timpului de expunere la lumină în prezența suprafeței catalitice  $\text{TiO}_2\text{-NT/NF S}$ , arătând că fotodegradarea TC a atins o eficiență de 80%. Aceste rezultate arată că suprafața catalitică  $\text{TiO}_2\text{-NT/NF S}$  este mai eficientă pentru aplicația propusă.

Cu estimarea concentrației finale după timpul  $t$ , a fost studiată cinetica fotodegradării TC de către fotocatalizatorul  $\text{TiO}_2\text{-NT/NF S}$  în diferite condiții. A fost utilizat și obținut un grafic bazat pe cinetica de ordinul întâi pentru a adapta reacția la cinetica corespunzătoare. Fig. 6.12 b) prezintă un grafic al cineticii de ordinul întâi a reacției dintre soluția de TC și fotocatalizatorul  $\text{TiO}_2\text{-NT/NF S}$ .



**Fig. 6.12** a) Eficiența fotodegradării TC pentru TiO<sub>2</sub>-NT/NF S b) Graficul cineticii de ordinul 1 pentru fotodegradarea TC cu fotocatalizatorul TiO<sub>2</sub>-NT/NF S

Folosind o pseudo-ecuație cinetică de ordinul întâi, s-a demonstrat comportamentul catalizatorului atunci când este expus la lumină. Fig. 6.12 oferă, de asemenea, constantele cinetice adecvate și coeficienții de regresie pentru fotocataliza TC de către TiO<sub>2</sub>. Constantele de viteză de fotodegradare a TC cu TiO<sub>2</sub>-NT/NF S este de  $5,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , având un coeficient de corelație de  $R^2 = 0,9870$ . Aplicabilitatea în degradarea fotocatalitică a catalizatorului TiO<sub>2</sub>-NT/NF S a fost demonstrată în degradarea soluției de clorhidrat de TC pe parcursul a 240 de minute de iradiere cu lumină. De reținut că degradarea TC a avut loc aproape complet.

## CAPITOLUL 7

### DEZVOLTAREA UNUI CATALIZATOR DE TiO<sub>2</sub>-COBALT

În acest studiu, se obține un nou foto-electro-catalizator creat pentru degradarea DOX din apele uzate. În mod specific, prezentăm utilizarea nanotuburilor albastre de TiO<sub>2</sub> (BT) dopate cu ioni de cobalt ca un nou electrocatalizator. Prin prezentarea capacităților versatile ale fotocatalizatorului, această cercetare evidențiază potențialul său în abordarea atât a contaminării bacteriene, cât și a poluării organice din sursele de apă.

#### 7.1 MATERIALE ȘI METODE

##### 7.1.1 Obținerea fotocatalizatorilor

###### 7.1.1.1 Nanostructuri de TiO<sub>2</sub> obținute electrochimic

Nanostructurile de dioxid de titan albastru (BT) au fost obținute prin anodizarea plăcilor de titan reciclate din industria aerospațială (considerate produse reziduale din linia de producție) la 40 V timp de 2 ore într-o celulă cu doi electrozi.

###### 7.1.1.2 Doparea cu cobalt a nanostructurilor de TiO<sub>2</sub> albastru

Pentru a evidenția cea mai eficientă metodă de dopare cu Cobalt (Co) a BT obținut anterior pe titan, au fost aplicate două metode: tehnica electrochimică și tratament cu plasmă.

Pentru tehnica de dopare electrochimică cu Co a fost utilizată metoda cronoamperometriei pulsate (BT/Co-E) iar Compozitul Cobalt-TiO<sub>2</sub>-albastru în plasmă (BT/Co-P) a fost obținut prin dopare de cobalt folosind metoda de pulverizare cu magnetron în plasmă pe suportul plăcii BT.

##### 7.1.2 Caracterizarea și aplicabilitatea catalizatorilor

Au fost studiate caracteristicile morfologice, optice și electrochimice ale catalizatorilor obținuți. Eficacitatea proprietăților antibacteriene a materialelor a fost măsurată împotriva a două tulpini microbiene dăunătoare diferite.

#### 7.2 REZULTATE ȘI DISCUȚII

##### 7.2.1 Caracterizarea electrozilor sintetizați

###### 7.2.1.1 Caracterizarea fizico-chimică a electrozilor obținuți

În urma dopării metalice, imaginile SEM au fost înregistrate la diferite magnificații pentru a examina diferite structuri. Prezența cobaltului dopat electrochimic este evidențiată prin formarea de nanostructuri în formă de stea (BT/Co-E). De asemenea, rezultatele EDX pentru proba BT/Co-P au arătat o cantitate mică de cobalt de aproximativ 0,03%.

Analiza *unghiului de contact* a fost utilizată pentru a investiga proprietatea de umectare a probelor. Din rezultate se poate observa că BT/Co-E a avut un unghi de contact minim. După cum arată datele, prezența Co s-a dovedit a fi mai eficientă în reducerea unghiului de contact.

*Parametri optici - Energia de bandă interzisă și energia Urbach.*

După cum s-a raportat în literatura de specialitate, banda interzisă largă a TiO<sub>2</sub> limitează absorbția sa cu razele ultraviolete ale spectrului solar, făcând pulberile de titan inadecvate pentru utilizarea ca absorbant de lumină vizibilă. Ca urmare, scopul este de a reduce banda interzisă, care în

acest caz este redusă de la 3,04 eV pentru BT la 2,88 eV și 3,00 eV pentru filmele BT dopate cu cobalt prin metode electrochimice și, respectiv, cu plasma.

### *Activitatea antibacteriană*

În urma efectuării testelor de activitate antibacteriană se indică faptul că nanostructurile de TiO<sub>2</sub> albastru dopate cu cobalt sunt foarte eficiente împotriva bacteriilor Gram-negative și Gram-pozitive. Un posibil mecanism ar fi explicat prin faptul că atunci când TiO<sub>2</sub> dopat cu cobalt este expus la lumină, acesta poate genera perechi electron-gol.

Performanța antibacteriană a TiO<sub>2</sub> albastru dopat cu cobalt poate varia în funcție de factori precum concentrația de Co, metoda de obținere, sursa de lumină și timpul de expunere. Optimizarea acestor factori poate maximiza eficacitatea antibacteriană a nanostructurilor.

### *7.2.1.2 Caracteristicile electrochimice ale electrozilor dezvoltati*

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) și Mott Schottky (MS) au fost utilizate pentru a estima transferul de sarcină și procesul de recombinare la interfața electrod/electrolit. Un circuit echivalent Randles, a fost propus pentru a înțelege comportamentul electrodului prin asocierea razei arcului cu rezistența de transfer de sarcină ( $R_{ct}$ ) la interfața catalizator/soluție NaCl obținută, care este în paralel cu o constantă, element de fază (CPE). Valorile  $R_{ct}$  pentru BT, BT/Co-E și BT/Co-P au fost determinate ca 370 k $\Omega$ , 76 k $\Omega$  și, respectiv, 143 k $\Omega$ .

### **7.2.2 Aplicabilitatea catalizatorului BT/Co-E**

#### *Influența pH-ului asupra degradării fotocatalitice a DOX.*

Este supusă oxidării fotocatalitice o soluție apoasă de Doxiciclină (DOX), având loc la diferite valori ale pH-ului: 2,5, 6,5 respectiv 9,5. În prezența catalizatorului BT/Co-E, soluția DOX a prezentat un spectru cu două maxime, observate la 271 nm și 375 nm. Rezultate mai bune la expunerea catalizatorului la lumină se observă la un pH de 6,5, astfel încât, în comparație cu celelalte degradări la alte pH-uri, absorbția se reduce semnificativ.

#### *Aplicație foto-electro-catalitică.*

Deoarece cele mai bune rezultate de fotodegradare catalitică au fost obținute la un pH de 6,5 toate testele suplimentare, va fi utilizată o soluție de DOX de 6 mol/L cu un pH de 6,5. Atât testele de fotodegradare, cât și cele de fotoelectrodegradare au fost efectuate pentru a crea un sistem dual în care are loc degradarea DOX din apă.

Eficiența fotodegradării și fotoelectrodegradării va fi comparată aici. Soluția DOX a fost degradată fotoelectrocatalitic la trei potențiale distincte: 0,35 V, 0,50 V și 0,80 V, pentru a demonstra impactul potențialului asupra eficienței degradării DOX.

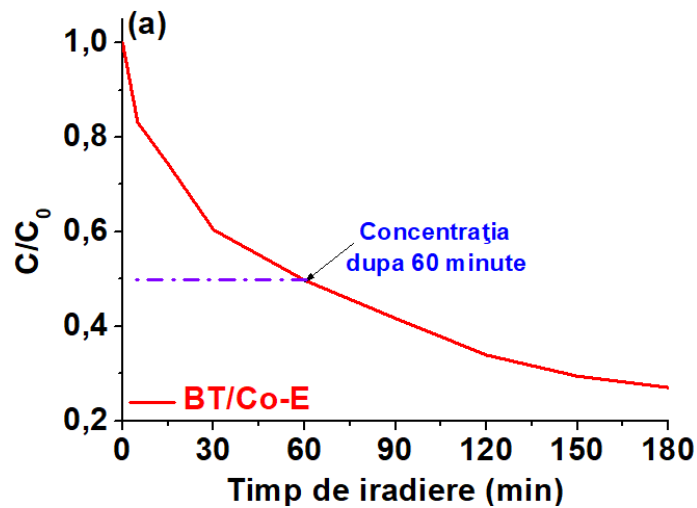


Fig. 7.11 a) Eficiența de degradare fotoelectrocatalitică

Fotoelectrocatalizatorii BT/Co-E și BT/Co-P au fost produși cu succes utilizând depunerea electrochimică în pulsuri și, respectiv, pulverizarea magnetronului în plasmă.

Rezultatele au arătat că filmul compozit obținut prin tehnica electrochimică pulsată (BT/Co-E) oferă cele mai bune rezultate în comparație cu filmul compozit obținut prin pulverizare cu magnetron în plasmă (BT/Co-P), datorită celei mai mari eficiențe a transferului de sarcină la interfață, a celei mai lente viteze de recombinare și a conductivității superioare.

Catalizatorii obținuți au fost studiați și din punct de vedere antimicrobian. Rezultatele au arătat că prezența cobaltului în ambele probe obținute îmbunătățește activitatea antibacteriană împotriva a două bacterii.



## CAPITOLUL 8

### OBȚINEREA UNUI FOTOCATALIZATOR VERDE, STABIL ȘI EFICIENT PE BAZĂ DE POLIDOPAMINĂ/TiO<sub>2</sub>/CLOROFILĂ

Acest studiu presupune dezvoltarea de modele bazate pe mecanisme de tip schemă S pentru heterostructuri de TiO<sub>2</sub> ce au adus contribuții substanțiale la îmbunătățirea degradării fotocatalitice a contaminanților. În lucrarea de față, nanotuburi de TiO<sub>2</sub>(NT) au fost obținute prin anodizare pe suprafață de titan. Apoi, suprafața a fost modificată cu compuși organici sustenabili prin depunere de Polidopamină (PD) și/sau Clorofilă (Chl) pentru a obține un fotocatalizator hibrid. Noutatea acestui studiu este evidențiată de prezența unor materiale verzi și ușor de obținut, PD și Chl folosite pentru prima dată simultan și depuse pe suprafața nanotuburilor de TiO<sub>2</sub> pentru a genera un fotocatalizator cu schemă S dublă. Pentru a testa stabilitatea și eficiența fotocatalizatorului nou dezvoltat, colorantul metilorange (MO) a fost selectat ca și compus organic probă. MO este utilizat pe scară largă în imprimare, textile, produse alimentare și în industria farmaceutică [9].

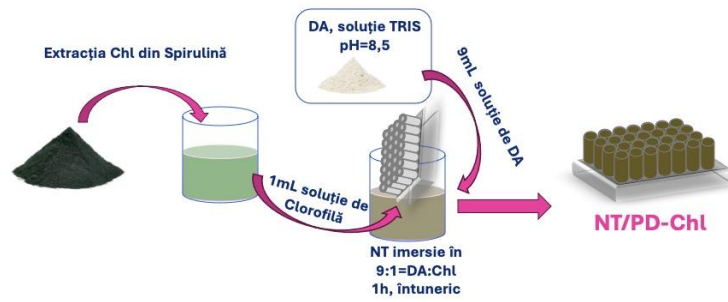
#### 8.1 MATERIALE ȘI METODE

##### 8.1.1 Soluții și prepararea fotocatalizatorului

*Extracția clorofilei din spirulină.* Extracția clorofilei (Chl) s-a făcut conform literaturii [10], cu unele modificări. Pentru a extrage Chl, se amestecă o masă specifică de spirulină cu etanol, urmată de încălzirea 5 minute a amestecului la 65°C. După răcirea amestecului, soluția a fost centrifugată 20 min la 3000 rpm și 20°C.

*Dezvoltarea fotocatalizatorului pe bază de nanotuburi de TiO<sub>2</sub> dopat cu clorofilă și polidopamină.* Nanotuburile de TiO<sub>2</sub> (NT) au fost obținute la 30 V timp de 3 ore prin procesul de anodizare a plăcii de titan într-o celulă cu doi electrozi în care a fost folosit carbon-grafit ca și contraelectrod. Electrolitul precursor conține 0,01 M fluorură de amoniu (NH<sub>4</sub>F), 2% (vol.) apă și etilenglicol (EG). Filmele de TiO<sub>2</sub> anodizate au fost ultrasonicate în apă distilată pentru a îndepărta stratul de oxid și calcinate la 450°C timp de 1 oră [11]. Apoi, depunerea de clorofilă și polidopamină (PD) a fost efectuată pentru a îmbunătăți activitatea fotocatalitică.

Prin urmare, fotocatalizatorul **NT/Chl** a fost creat prin imersarea plăcii NT într-o soluție concentrată de Chl obținută anterior timp de 1 oră, în condiții de întuneric, apoi uscată la temperatura camerei [12]. Electrozii **NT/PD** au fost obținuți și prin scufundarea substratului NT, timp de 1 oră, într-o soluție pe bază de 1,3 x 10<sup>-5</sup> mol/L dopamină (DA) și 10 mL tampon Tris și HCl, cu pH 8,5 [13]. Probele au fost apoi spălate bine cu apă distilată și uscate. Fotocatalizatorul **NT/PD-Chl** a fost obținut după cum urmează: placa NT a fost scufundată într-un amestec 9:1 de DA și Chl și ținută timp de 1 oră la întuneric sub agitare.



**Fig. 8.1** Schemă generală de obținere a noului fotocatalizator de  $\text{TiO}_2$  pe bază de Clorofilă și Polidopamină

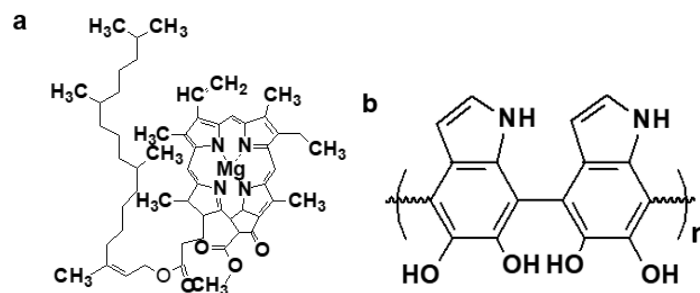
### 8.1.2 Echipamente și substanțe utilizate

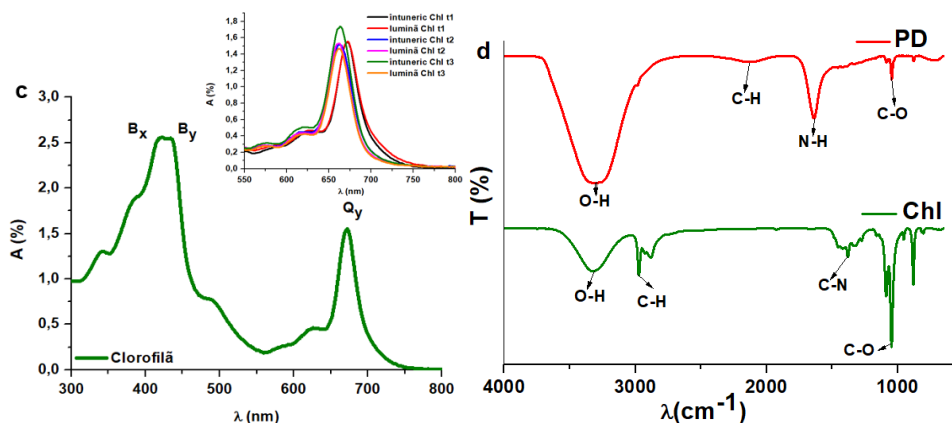
În acest subcapitol s-au prezentat toate echipamentele, substanțele și tehnicile folosite pentru elaborarea acestui studiu.

## 8.2 REZULTATE ȘI DISCUȚII

### 8.2.1 Caracterizarea extractului de Chl și a soluției de PD

Soluția de Chl extrasă cu etanol din spirulină are o culoare verde și maxime de absorbție la 665 nm (regiunea spectrală Q, banda Qy) în partea roșie a spectrului și la 426 nm și 417 nm (Benzile  $B_x$  și  $B_y$  în spectrul Soret) în domeniul albastru (Fig. 8.3 c)). Aceasta arată că Chl-a este mult mai abundentă decât Chl-b. Acest lucru coincide cu studiile anterioare care au descoperit că Chl-a este forma dominantă de Chl în timpul extracției cu etanol a spirulinei, așa cum este cazul majorității organismelor oxigenate fotosintetice [14]. Benzile spectrale Soret și Q provin din tranzițiile  $\pi \rightarrow \pi^*$  ale celor patru orbitali de graniță [15] fiind polarizați de-a lungul axei x ( $B_x$ ,  $Q_x$ ) și, respectiv, a axei y ( $B_y$ ,  $Q_y$ ), axele care trec prin atomi de N [16] din inelul porfirinei. Structura inelului porfirinic al Chl-a, îi permite să absoarbă numai energia fotonilor vizibili și astfel, poate fi utilizat ca un fotoreceptor eficient. Această descoperire evidențiază importanța Chl-a pentru captarea luminii esențială pentru procesul de fotosinteză [17].





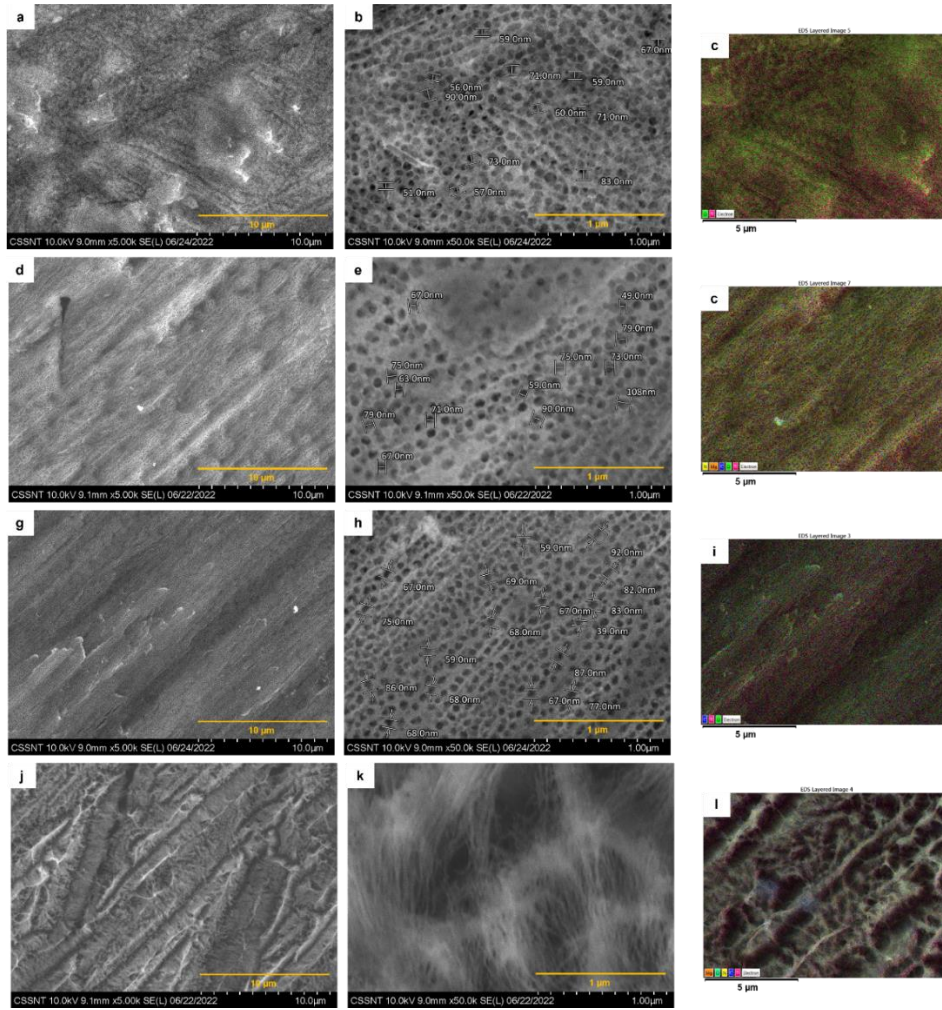
**Fig. 8.3** Structură moleculară pentru a) Chl și b) PD. Spectru de absorbantă pentru c) extractul de Chl și respectiv d) spectru FTIR pentru extractul Chl și pentru soluția de PD

Concentrația de Chl-a extrasă din spirulină este de  $17,872 \text{ mg/cm}^3$  și a fost estimată folosind metoda dezvoltată de R.J. Ritchie [18], valabilă atunci când solventul este etanol.

## 8.2.2 Caracterizarea fotocatalizatorilor

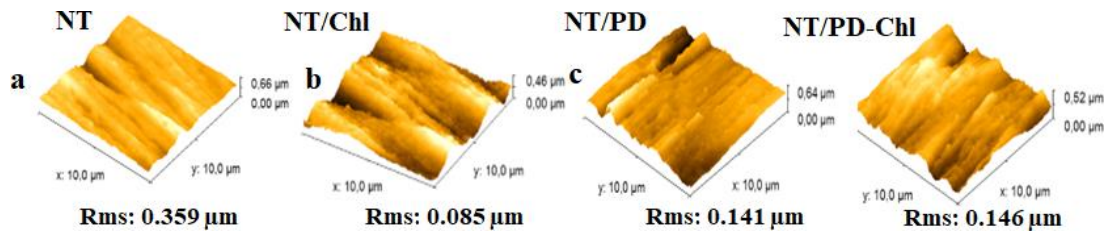
### 8.2.2.1 Caracterizarea de suprafață a fotocatalizatorilor

Analiza SEM arată morfologia stratului de  $TiO_2$  obținut electrochimic pe suprafața de titan pentru proba NT, Fig. 8.4 a). Observând imaginile realizate la magnificație mică, stratul de oxid este vizibil pe toată suprafața preluând morfologia substratului de titan. În imaginile cu magnificație mărită, sunt vizibile structurile nanotuburilor cu o distribuție uniformă pe suprafață. Diametrele nanotuburilor sunt cuprinse între 45 și 80 nm. Nanotuburile cu diametru mai mare au o suprafață totală redusă care au un impact negativ asupra activității fotocatalitice, dar cresc transmisia luminii, ceea ce îmbunătățește activitatea fotocatalitică [19]. Considerăm că diametrul nanotuburilor dezvoltate în acest studiu realizează un echilibru între tendința acestor două efecte asupra activității fotocatalitice. Imaginile SEM pentru NT/Chl dezvăluie depunerea reușită de Chl, făcând nanotuburile ușor mai puțin vizibile (Fig. 8.4 d-e)). Maparea EDX suprapusă a componentelor Mg și N arată o distribuție omogenă a Chl pe suprafețele nanotuburilor (Fig. 8.4 d)). Pentru proba NT/PD, depunerea uniformă de PD menține nanotuburile deschise fără o influență semnificativă asupra diametrului nanotuburilor. (Fig. 8.4 g-i)). Depunerea PD-Chl modifică morfologia pentru NT/PD-Chl. Micrografiile cu magnificație redusă arată structuri asemănătoare unor canale (Fig. 8.4 j)). Fig. 8.4 k) prezintă un film poros cu o structură fibrilă sub formă de pânză de păianjen, cu aranjament tridimensional care ascunde suprafața NT.



**Fig. 8.4** Imagini SEM și analiza EDX pentru NT (a, b, c) NT/Chl (d, e, f) NT/PD (g, h, i) și NT/PD-Chl (j, k, l).

*Analiza AFM* dezvăluie rugozitatea suprafeței NT, 359 nm, apoi depunerea de Chl netezește suprafața la 85 nm pentru NT/Chl. NT/PD și NT/PD-Chl au valori de rugozitate cvasi-similare de 141 și, respectiv, 146 nm.



**Fig. 8.5** Imagine AFM care prezintă rugozitățile suprafețelor obținute

*Spectroscopia FT-IR* a fost utilizată pentru a evalua interacțiunile dintre suprafața nanostructurată  $\text{TiO}_2$  și acoperiri, Fig. 8.6.

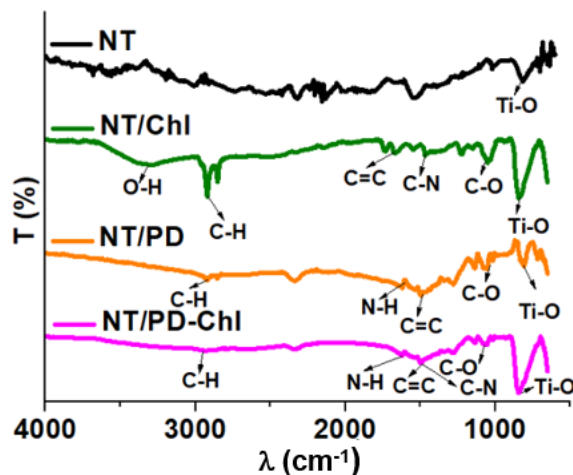


Fig. 8.6 Spectru FTIR înregistrat pentru fotocatalizatorilor obținuți

*Analiza difracției cu raze X.* Purity de fază și cristalinitatea suprafețelor de NT neacoperite și acoperite au fost examinate prin analiza de difracție cu raze X (XRD). Următoarele caracteristici au fost utilizate pentru a distinge faza de  $\text{TiO}_2$  anatas în toate probele: grupul spațial I 41/a m d:1(141/0) și parametrii celulei (Alfa = 90.000, Beta = 90.000, Gamma = 90.000, Volumul = 136.933, Z = 1).

Chl și PD nu au fost identificate direct prin analiza XRD, dar prezența lor ar putea fi susținută de ușoarele schimbări ale maximelor.

*Spectroscopie Micro-Raman.* Cele patru moduri active Raman tipice ale anatas  $\text{TiO}_2$ , cu simetriile  $E_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$  și  $E_g$  și  $618 \text{ cm}^{-1}$ , sunt clar vizibile în toate probele.

În spectrele Raman ale NT/PD, două noi maxime au apărut la  $1370 \text{ cm}^{-1}$  și  $1570 \text{ cm}^{-1}$  ca urmare a PD. Noile maxime apar din catecol, un element crucial al structurii DA, fiind întins ( $1370 \text{ cm}^{-1}$ ) și deformat ( $1570 \text{ cm}^{-1}$ ) [20]. Acestea sunt vizibile și în eșantionul NT/PD-Chl. NT/Chl arată multe semnale Raman în intervalul  $950 \text{ cm}^{-1}$ – $1800 \text{ cm}^{-1}$  pentru Chl-a. Principalele maxime identificate sunt  $980 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1070 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1115 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1147 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1205 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1308 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1455 \text{ cm}^{-1}$  și  $1555 \text{ cm}^{-1}$ . O fracțiune din aceste benzi este prezentă și în proba NT/PD-Chl [21].

*Umectabilitate și energie de suprafață.* Umectabilitatea probelor a fost examinată, iar hidrofilicitatea NT ( $15^\circ$ ) a fost atribuită polarității sale ridicate de suprafață datorită grupărilor hidroxil găsite în spectrele FTIR și a vacanțelor de oxigen (OV) observate în analiza XPS. Cu toate acestea, proba NT/Chl este foarte hidrofobă ( $119^\circ$ ) deoarece Chl posedă un lanț hidrofob lung atașat de unul dintre inelele sale [22]. S-a descoperit că prezența moleculelor hidrofobe de colorant Chl-a pe suprafațe ar putea reduce interacțiunea dintre electrolitul apos și suprafața catalizatorului [23]. În afară de aceasta, prezența PD pe suprafața NT scade densitatea grupelor  $-\text{OH}$  [24] și duce la o creștere nesemnificativă a valorii unghiului de contact ( $52^\circ$ ). Unghiul de contact găsit în NT/PD-Chl este de aproximativ  $69^\circ$ , ceea ce susține prezența PD și Chl pe suprafața NT. Deoarece Chl este în raport scăzut în amestecul PD-Chl (9:1 = DA: Chl), unghiul de contact scade în comparație cu NT/Chl și crește în comparație cu proba NT/PD.

Reacțiile fotocatalitice depind de modificarea suprafeței care se reflectă direct și asupra energiei libere de suprafață (SE). Modificările SE depind de nivelul atomic al nesaturației coordinative. Energia liberă de la suprafața catalizatorului este afectată de elemente precum cantitatea de oxigen liber, densitatea de sarcină, rugozitatea și orientarea suprafeței. O energie de suprafață mai mare denotă de obicei o suprafață mai reactivă, dar proba poate deveni instabilă termodinamic [25]. SE poate fi folosit ca o modalitate nouă și eficientă de a descrie activitatea catalitică [26]. Cea mai bună performanță catalitică a fost obținută pentru valori medii ale SE.

În acest studiu, SE a fost explorată eficient utilizând modelul Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK), Tabelul 8.1.

Tabel 8.1 Valori ale unghiului de contact, energie de suprafață, măsurători de rugozitate

Probe	Unghi de contact (°)			SE (mJ/m <sup>2</sup> )	Atracție moleculară
	Apa distilata	EG	DMSO		
NT	15±0,33	12±0,46	13±0,27	71	Puternică
NT/Chl	119±0,53	100±0,82	108±0,75	7	Slabă
NT/PD	52±1,09	18±0,66	11±0,18	49	Puternică
NT/PD-Chl	69±0,65	43±0,29	42±1,46	36	Medie

Spectroscopia fotoelectronului cu raze X. Analizele XPS au fost utilizate pentru a investiga compoziția elementală de suprafață a probelor. Fig. 8.9 prezintă spectrele XPS ale filmelor de TiO<sub>2</sub> modificate, care dezvăluie maximele de C și N datorate prezenței Chl și PD.

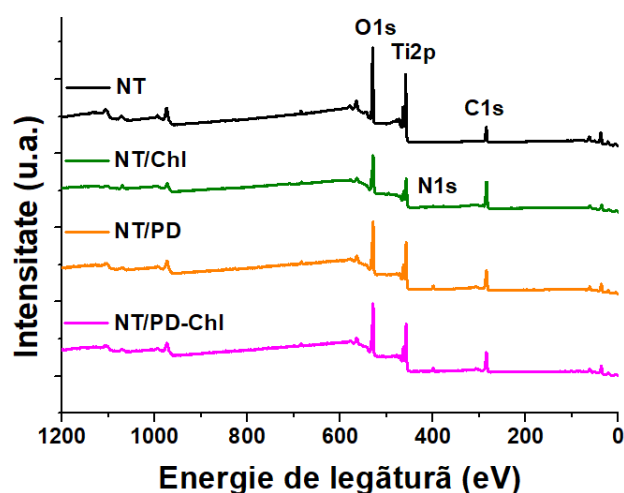


Fig. 8.9 Spectru XPS pentru filmele de TiO<sub>2</sub> obținute

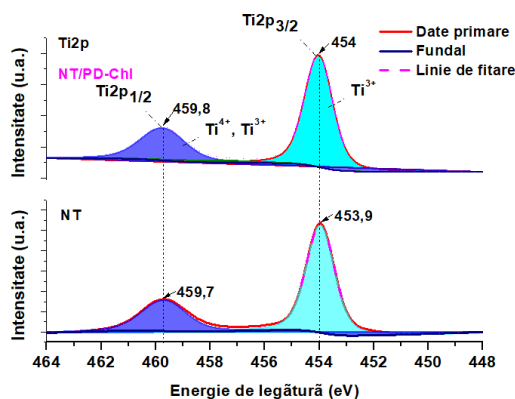
Având în vedere că XPS este o tehnică sensibilă utilizată pentru a analiza stratul de suprafață aflat la exterior (~10 nm), pentru proba NT, procentul relativ mare de carbon ar putea fi atribuit urmelor de etilen glicol rămase în stratul exterior de oxid după anodizare. Prezența etilenglicolului pe suprafață face dificilă evaluarea raportului Ti:O, dar este evident că acesta se abate de la raportul stoichiometric de 1:2 sugerând defecte Ti<sup>3+</sup> și vacanțe de oxigen pe suprafață. Pentru NT/Chl, procentul de N este de

1,76%, corespunzând la 24,2% C conform raportului C:N din Chl. Acest procent cumulat cu % C din proba neacoperită NT este aproape egal cu procentul total de carbon din proba NT/Chl, 53,2%. Această observație corelată cu scăderea procentului de Ti ar putea însemna o depunere a unui strat subțire de Chl care acoperă o parte din TiO<sub>2</sub> neacoperit. Datorită legăturii preferențiale pe zonele de etilenglicol, depunerea PD nu modifică în mod semnificativ procentul de Ti comparativ cu NT neacoperit. Pentru NT/PD-Chl, corelația dintre procentul de C și N obținut susține raportul 9:1=PD:Chl utilizat pentru depunere. Un procent important de Ti se găsește, de asemenea, indicând că o parte din oxidul de titan rămâne neacoperită sau parțial acoperită putând fi implicată în procesul fotocatalitic într-o configurație cu schemă S.

Tabel 8.2 Procente ale compoziției atomice obținute din date

Probe	Ti2p	O1s	C1s	N1s
	%	%	%	%
NT	20,72	49,42	27,53	-
NT/Chl	8,58	33,17	53,32	1,76
NT/PD	17,18	48,3	26,71	5,17
NT/PD-Chl	12,47	39,34	40,29	4,92

În spectrul de O1s, se observă că TiO<sub>2</sub> prezintă o valoare energetică foarte mare ~530eV (1 s). În zona O1s, se formează oxigenul reticulat și hidroxilii, astfel încât există trei energii găsite la 530,6 eV, 532,1 eV și 533,5 eV. Toate cele trei energii se potrivesc cu legăturile de oxigen, cum ar fi O-Ti găsit la maximum de 530,6 eV, O-H găsit la 532,1 eV și oxigenul legat de carbon O-C pentru 533,5 eV. Semnalele din rețeaua de oxigen, inclusiv hidroxil și moleculele de apă, sunt deja abundente în intervalul 530-534 eV. Semnalul Ti<sup>3+</sup> este asociat cu formarea de vacanțe de oxigen la suprafață și are o semnificație critică pentru transferul ionilor de oxigen în rețele [27]. Când echilibrul electrostatic local este perturbat și ionul Ti<sup>4+</sup> este convertit într-un ion Ti<sup>3+</sup>, corecția sarcinii necesită introducerea unei vacanțe de oxigen (OV). Prin urmare, stările OV create de speciile Ti<sup>3+</sup> între VB și CB reprezintă răspunsul la lumina vizibilă [28].



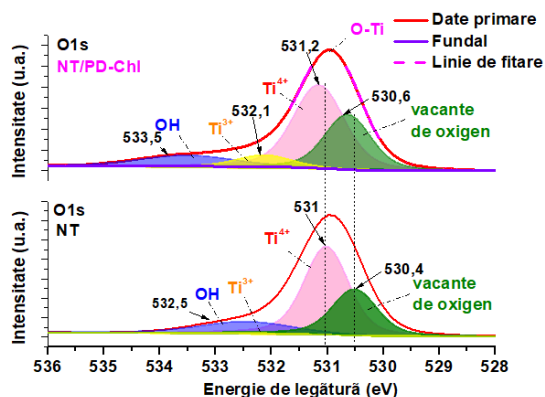


Fig. 8.10 Spectru XPS pentru Ti2p și O1s XPS

Analiza XPS a indicat că NT sintetizat conține și ioni  $Ti^{3+}$ . Astfel, îngustarea benzii interzise în NT modificate sintetizate în soluție apoasă de etilenglicol poate fi atribuită existenței speciilor  $Ti^{3+}$ .

#### Analiza UV-Vis și Energia de bandă interzisă

Este bine cunoscut faptul că banda interzisă a  $TiO_2$  anatas este mare, de aproximativ 3,2 eV [29], totuși s-a demonstrat că banda interzisă a nanostructurilor de  $TiO_2$  de dimensiuni joase obținute în studiul nostru este redus (3,10 eV), oferind mai multă eficiență în aportul de lumină. Valorile echivalente ale intervalului de bandă ale NT/Chl, NT/PD, NT/PD-Chl au fost calculate a fi de 3,08 eV, 2,98 eV și, respectiv, 2,90 eV, pe baza graficului Tauc (Fig. 8.11) [30].

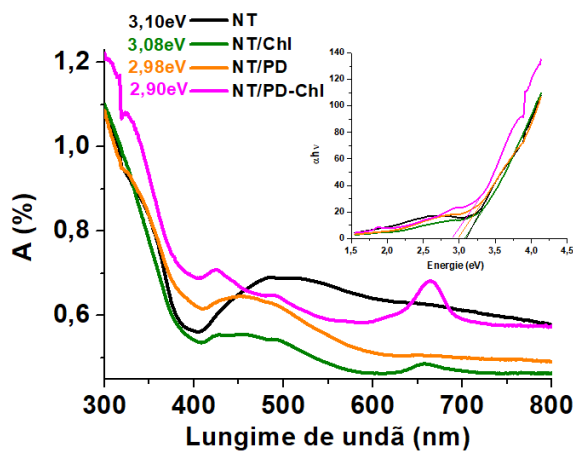


Fig. 8.11 Spectru de absorbantă înregistrat pentru toate probele. În inset: energia de bandă interzisă obținută din diagrama Tauc

#### 8.2.2.2 Caracterizarea electrochimică a fotocatalizatorului

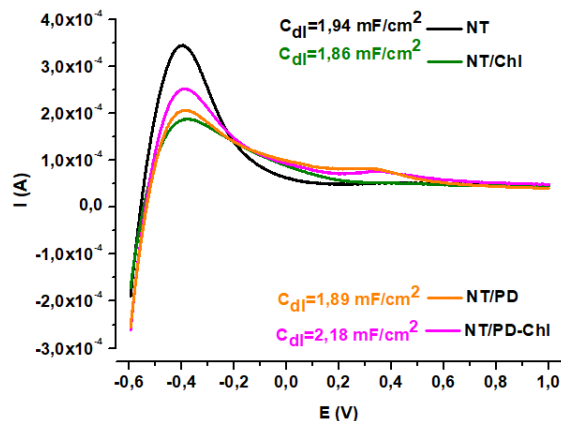
##### Voltametrie ciclică

Interfața electrochimică a suprafețelor catalitice în contact cu electrolitul MO au fost caracterizate prin voltametrie ciclică. Interacțiunile de suprafață la interfața oxid-soluție influențează sarcina de suprafață și determină capacitatea electrică a stratului dublu ( $C_{dl}$ ) [31].  $C_{dl}$  care este dependent de sarcina de suprafață ar putea fi o caracteristică structurală esențială pentru interacțiunile de suprafață cu MO. Fig. 8.12 prezintă curbele CV pentru NT și suprafețele modificate în timpul polarizării anodice de la -0,6 V până la 1 V față de Ag/AgCl/0,1 M KCl. Forma voltamogramelor arată un curent capacitiv marginal în regiunea anodică la peste 0,5 V.  $C_{dl}$  a fost determinat prin raportarea densității medii de



curent ( $i$ ) măsurată în intervalul de potențial 0,5 V-1 V în direcția anodică la viteza de scanare ( $\vartheta$ ), așa cum se arată în diagramele CV [32]:

$$C_{dl} = i/\vartheta \quad (8.2)$$



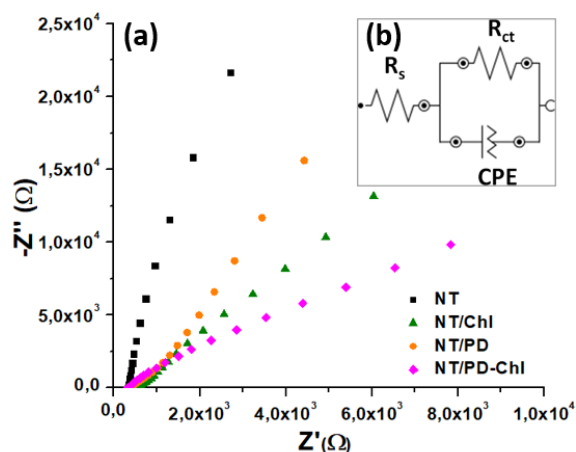
**Fig. 8.12** Curba anodică a voltmetriilor ciclice pentru NT, NT/Chl, NT/PD și NT/ PD-Chl, utilizate în calculul  $C_{dl}$

Pentru NT, valoarea calculată a  $C_{dl}$  este de  $1,94 \text{ mF/cm}^2$ , aproape de altă valoare prezentată în literatură pentru  $\text{TiO}_2$  NT auto-dopat ( $1,84 \text{ mF/cm}^2$ ) [33]. Depunerea de Chl și PD pe suprafața nanotuburilor duce la o scădere ușoară a  $C_{dl}$  ( $1,86 \text{ mF/cm}^2$  pentru NT/Chl și respectiv  $1,89 \text{ mF/cm}^2$  pentru NT/PD) probabil datorită unei posibile bariere în dezvoltarea stratului dublu pe nanotuburi în prezența acoperirilor [34]. Cu toate acestea, așa cum a fost relevat în analiza SEM, nanotuburile nu sunt complet acoperite și modificările diametrelor nanotuburilor după depunere nu sunt semnificative, provocând doar o scădere ușoară a  $C_{dl}$ . Pe de altă parte, pentru NT/PD-Chl, depunerea peliculei poroase tridimensionale cu o structură fibrilară de tip pânză de păianjen îmbunătățește dezvoltarea electrică a stratului dublu ca urmare a creșterii suprafeței active,  $2,18 \text{ mF/cm}^2$ .

Astfel, sarcina de suprafață a  $\text{TiO}_2$  a fost îmbunătățită după modificarea suprafeței cu PD-Chl, îmbunătățind proprietățile optice și electrice ale suprafeței prin crearea de noi nivele de energie în interiorul benzii interzise.

#### *Spectroscopie electrochimică de impedanță*

Pentru a estima viteza de transfer de sarcină și recombinare, a fost efectuat un studiu electrochimic de impedanță (EIS) la interfața electrod/soluție MO. Rezultatele EIS obținute pentru NT și suprafețele modificate, NT/Chl, NT/PD și NT/PD-Chl sunt prezentate în Fig. 8.13. A fost propus un circuit echivalent Randles simplu pentru a descrie comportamentul electrodului asociind raza arcului cu rezistența de transfer de sarcină ( $R_{ct}$ ) la interfața electrod/electrolit. Cea mai mică valoare  $R_{ct}$  care indică cel mai eficient transfer de sarcină interfacial și cea mai lentă viteză de recombinare a fost obținută pentru NT/PD-Chl,  $58 \text{ k}\Omega$ . Suprafețele modificate cu PD și Chl au prezentat valori  $R_{ct}$  mai mari,  $295 \text{ k}\Omega$  pentru NT/Chl și, respectiv,  $401 \text{ k}\Omega$  pentru NT/PD. Cea mai mare valoare a fost obținută pentru proba NT nemodificată,  $496 \text{ k}\Omega$ , indicând caracteristici mai reduse de transfer de sarcină.

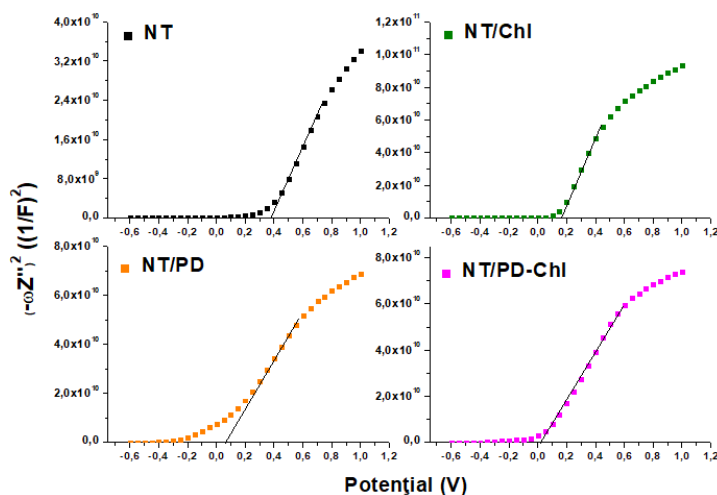


**Fig. 8.13** a) Diagrame Nyquist pentru NT, NT/ChI, NT/PD și NT/ PD-ChI b) circuit echivalent propus

*Analiza Mott-Schottky*

$E_{Fb}$ , care depinde de procesul de recombinare și de transferul de sarcină interfacial, poate fi determinat prin extrapolarea la  $1/C^2 = 0$ , din diagramele Mott-Schottky. Așa cum ar fi de așteptat pentru  $TiO_2$ , un semiconductor de tip n, fiecare probă studiată a avut o pantă pozitivă pe graficele Mott-Schottky.

Valoarea calculată a  $E_{Fb}$  pentru NT este de 0,38 V. Depunerea de ChI și PD schimbă poziția potențialului flat band la potențiale mai negative, 0,18 V și 0,06 V. Cea mai mare deplasare a potențialului de flat band fost observată pentru acoperirea hibridă NT/PD-ChI, 0,02 V. Astfel, suprafața modificată NT îmbunătățește abilitățile foto-catalitice ale suprafeței, în special pentru fotocatalizatorii PD-ChI (NT/PD-ChI), arătând că distribuția stării de suprafață s-a schimbat prin depunerea straturilor de suprafață.



**Fig. 8.14** Curbe Mott Schottky pentru NT, NT/ChI, NT/PD and NT/ PD-ChI.

*Niveluri ale benzilor de energie*

Localizările tuturor benzilor de conducție (CB) ale  $TiO_2$  NT modificate sunt abordate în continuare. S-au determinat pozițiile benzilor de conducție pentru toate probele folosind valorile potențialului de flat band furnizate de analiza Mott-Schottky. Marginea benzii de conducție este mai

mică de 0,1 V față de potențialul de flat band [35], astfel că nivelurile CB au fost calculate la 0,28 eV pentru NT, 0,08 eV pentru NT/Chl, -0,04 eV pentru NT/PD și -0,08 eV pentru NT/PD-Chl, respectiv.

Poziționările benzilor de valență (VB) au fost estimate cunoscând pozițiile CB și valorile energiei de bandă interzisă (vezi Fig. 8.11).  $NT_{VB}$  a fost situat în jurul valorii de 3,38 eV. După ce suprafața NT a fost modificată, a fost observată o schimbare în poziționarea VB și CB. Comparativ cu NT, poziția VB pentru NT/Chl, NT/PD și NT/PD-Chl a fost deplasată la 3,16 eV, 2,94 eV, respectiv 2,82 eV.

### 8.2.3 Degradarea fotocatalitică a Metilorange

#### *Comportament fotoelectrochimic*

Răspunsul fotocurentului a fost evaluat prin măsurători de cronoamperometrie în soluție apoasă de MO la o polarizare de 0,35 V față de Ag/AgCl, prin cicluri „on-off” înregistrate la iluminare-întuneric. În primele 5 minute de iradiere cu lumină s-a înregistrat cea mai mare valoare a densității curentului pentru catalizatorul NT, aproximativ  $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , dar începând cu al doilea ciclu, densitatea de curent scade drastic atingând o valoare mai mică de circa  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  după 25 de minute. Acest comportament foto-electro-catalitic indică faptul că suprafața NT este foarte activă la începutul iradierii cu lumină, probabil datorită suprafeței mai hidrofile, energiei de suprafață mai mari ( $71 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ) și unei interacțiuni puternice cu MO. Cu toate acestea, fotostabilitatea sa este scăzută, iar recombinarea electron-gol are loc rapid, scăzând astfel proprietățile fotocatalitice. Rezultatele XPS și EIS confirmă aceste observații, demonstrând că interfața soluției NT/MO a prezentat proprietăți slabe de transfer de sarcină.

În cazul catalizatorului NT/Chl, fotocurentul este mai mic comparativ cu NT, probabil din cauza interacțiunii moleculare slabe dintre MO și suprafața hidrofobă NT/Chl cu o energie de suprafață mai mică ( $7 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ). Apoi fotocurentul scade lent de la  $35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  la valoarea cvasi-constantă de  $22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  atinsă după aproximativ 10-minute și nu se stabilizează nici după 180 de minute. Mai mult decât atât, începând cu al treilea ciclu, răspunsul fotocurentului este mai mare decât cel corespunzător probei NT sugerând că procesul de recombinație electron-gol este încetinit în cazul NT/Chl, probabil ca urmare a transferului de electroni de la nivelul HOMO al Chl la  $CB_{\text{TiO}_2}$  sub fotoiradiere [36, 37]. De asemenea, rezistența corespunzătoare la transferul de sarcină NT/Chl este mai mică decât cea a catalizatorului NT conform măsurătorilor EIS, demonstrând o eficiență mai mare a transferului de sarcină pentru NT/Chl [38]. Cu toate acestea, stabilitatea este mai bună decât cea a NT, dar curentul încă scade în timp, probabil din cauza fotodegradării și a unei stabilități mai scăzute a Chl în interacțiunea cu suprafața nanostructurată NT.

Pentru NT/PD-Chl a apărut o sinergie între proprietățile PD și Chl, răspunsul fotocurentului este mai mare decât NT/PD și NT/Chl, ceea ce înseamnă că la începutul iradierii cu lumină, activitatea catalitică este accelerată de prezența Chl și PD. În caz contrar, prezența stratului subțire PD-Chl pe suprafața NT (conform imaginii SEM, Fig. 8.4 j-k)) crește stabilitatea răspunsului fotocurent în timp. După al doilea ciclu de iradiere cu lumină „on-off”, valorile fotocurentului au crescut ușor, deoarece procesul de combinare electron-gol a fost probabil suprimat din cauza transferului de electroni fotogenerați de la Chl la NT și de la PD la NT (conform mecanismului de fotodegradare, vezi Fig. 8.19) sub iradierea luminii și cea mai scăzută rezistență la transferul de sarcină, așa cum a fost relevat de datele EIS.

Curbele de cronoamperometrie susținute de măsurătorile EIS și MS demonstrează că încărcarea  $\text{TiO}_2$  NT cu Chl și PD îmbunătățește transportul de electroni și scade viteza a recombinație a electronilor cu goli la heterojuncția interfacială, rezultând cel mai mare și mai constant răspuns fotocurent.

Degradare fotocatalitică a MO

Soluția apoasă de MO a fost utilizată pentru a studia activitatea fotocatalitică și toate testele au fost efectuate în triplicat. În condiții de lumină (Fig. 8.17 a)) se poate observa că nu a avut loc fotoliza MO, în absența catalizatorilor, în primele 180 de minute. Eficiența de degradare a MO a atins 68,4, 93,55, 90,15 și 97,74% atunci când NT, NT/Chl, NT/PD și NT/PD-Chl au fost expuse la lumină vizibilă timp de 180 de minute.

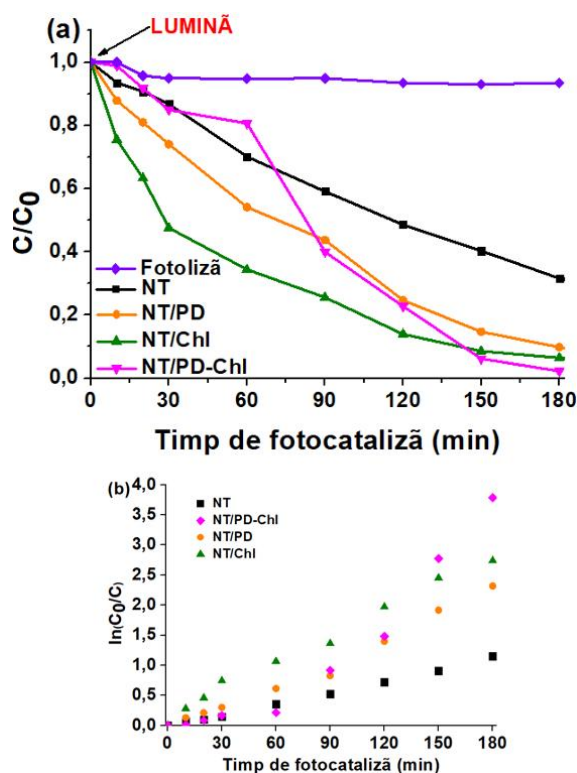


Fig. 8.17 a) Eficiența fotodegradării MO; b) Cinetica reacțiilor

(Condiții inițiale:  $2,5 \times 10^{-5}$  mg L<sup>-1</sup>MO, 25 °C).

Fig. 8.17, care ilustrează curba de fotodegradare a soluției de MO, arată două tendințe de eficiență de degradare pentru toate probele pe o perioadă de 180 de minute. Astfel, având în vedere valorile obținute după expunerea la lumină, s-au realizat două cinetici de degradare.

Generarea ROS

Pentru a explora formarea ROS, spectrele ESR au fost obținute după 20 de minute de iradiere cu lampă UV-Vis a fiecărei probe.

## CONCLUZII FINALE

Această lucrare are ca scop utilizarea unor metode electrochimice care să producă oxidarea poluanților organici regăsiți în ape. Au fost obținute substraturi modificate de dioxid de titan care să producă cu succes procesele de fotocataliză și fotoelectrocataliză prin care să se producă degradarea poluanților organici.

Așasdar, s-au obținut cu succes obținerea unor filme subțiri de  $\text{TiO}_2$  formate prin acoperire prin dipcoating pe un substrat FTO care au fost și caracterizate folosind tehnici de suprafață, optice și electrochimice. A fost investigat impactul dispersantului (polietilen glicol-PEG) asupra proprietăților de suprafață (morfologie, umectabilitate, energie de suprafață), optice (band gap și energia Urbach) și electrochimice (rezistență la transfer de sarcină, potențial bandă plată). Când a fost adăugat PEG la soluția sol-gel, energia intervalului optic a filmelor rezultate a fost redusă de la 3,25 la 3,12 eV, iar energia Urbach a crescut de la 646 la 709 meV. Adăugarea de dispersant în procesul sol-gel influențează caracteristicile suprafeței, așa cum se evidențiază prin valori mai mici ale unghiului de contact și o energie de suprafață mai mare obținută. Măsurătorile electrochimice (voltametrie ciclică, spectroscopie de impedanță electrochimică și analiza Mott-Schottky) au relevat proprietăți catalitice îmbunătățite ale filmului de  $\text{TiO}_2$ , datorită unei viteze mai mari de inserare a protonilor în  $\text{TiO}_2$  nanostructurat, precum și scăderii rezistenței la transferul de sarcină de la 418 k la 23,4 k și o scădere a potențialului de flat band de la 0,055 eV la -0,019 eV. Filmele de  $\text{TiO}_2$  obținute reprezintă o alternativă promițătoare pentru aplicații tehnologice, datorită caracteristicilor lor de suprafață, optice și electrochimice avantajoase, aceste caracteristici dovedindu-se prin eficiența de fotodegradare a MO de până la 56%.

De asemenea, s-au obținut cu succes nanotuburi de  $\text{TiO}_2$  obținute prin oxidare anodică peste care au fost depuse nanofibre de  $\text{TiO}_2$  prin electrospinning. Datele obținute confirmă influența proprietăților suprafeței asupra caracterului optic și fotocatalitic. Astfel, energia de bandă interzisă a scăzut considerabil de la 3,20eV la 3,05eV aceasta datorându-se în mod evident metodei de depunere a nanofibrelor de  $\text{TiO}_2$  pe suprafața de  $\text{TiO}_2$  anodizată anterior. Imaginile SEM confirmă de asemenea că se obține o suprafață mai mare de contact eficientizând procesul de fotocataliză. Aplicația propusă a fost de degradare a unei soluții apoase de tetraciclină iar din date se observă un randament de degradare de 80%.

Într-un alt studiu se compară două metode simple de dopare prin depunere electrochimică și depunere în plasmă pentru producerea de filme de catalizatori de albastru- $\text{TiO}_2$ -cobalt (Co) cu proprietăți catalitice și antimicrobiene îmbunătățite. Catalizatorii obținuți au fost supuși unor teste electrochimice, analize optice și, de asemenea, caracterizați din punct de vedere al morfologiei, umectabilității și efectului antibacterian pentru a înțelege și analiza impactul metodei de dopare cu cobalt asupra caracteristicilor finale ale catalizatorului. Filmul compozit format prin electrodepunerea de Co pe nanostructurile de albastru- $\text{TiO}_2$  se caracterizează printr-o cantitate mai mare de Co dopat, ceea ce duce la un comportament mai hidrofil, o eficiență maximă a transferului de sarcină la interfață, o viteză de recombinare mai mică și o conductivitate de tip p mai bună și cu activitate antibacteriană îmbunătățită. De asemenea, prin utilizarea acestei tehnici de dopaj electrochimic, energia Urbach a fost crescută de la 1,171 la 3,836 eV, în timp ce energia de bandă interzisă a fost scăzută de la 3,04 la 2,88 eV, datorită creșterii numărului de stări de defecte localizate în banda interzisă a  $\text{TiO}_2$ . Pentru testele bacteriene, au fost utilizate atât bacterii gram-pozitive, cât și gram-negative. În plus, au fost efectuate experimente de fotodegradare și fotoelectrodegradare folosind o soluție apoasă cu doxiciclină (DOX) pentru a determina relevanța practică a rezultatelor cercetării. Combinația sinergică a luminii și potențialul aplicat duce la degradarea DOX de 70% după 60 de minute de iradiere a noului fotocatalizator obținut.

În ultimul studiu care a fost inspirat de fotosinteza naturală, a fost obținut un nou catalizator verde cu proprietăți fotocatalitice mai bune.  $\text{TiO}_2$  nanostructurat, clorofila-a (Chl) ca promotor de electroni și un bio adeziv polidopamină (PD) derivat din midii, au fost combinate sinergic obținându-se un fotocatalizator hibrid. Rolul PD ca moleculă de legătură între pigmentii Chl și  $\text{TiO}_2$  a fost demonstrat în mod clar prin transferul de sarcină îmbunătățit și viteza de recombinație. Pentru a testa stabilitatea și eficiența noului fotocatalizator, s-a sintetizat o soluție apoasă de metilorange și aceasta a fost utilizată în testele de fotocataliză ulterioare. Această abordare provocatoare privind obținerea de noi catalizatori bio-inspirați, este în conformitate cu noua viziune asupra obținerii fotocatalizatorilor.

Rezultatele acestui studiu arată eficacitatea și stabilitatea noului fotocatalizator. Pe baza efectului combinat al funcționalizării PD și al sensibilizării Chl, noul fotocatalizator dezvoltat a avut cea mai bună performanță fotoelectrocatalitică pentru degradarea metilorange, care s-a dovedit a fi de 97,74% după 180 de minute. Datele acestui studiu au fost originale și diseminate într-un articol de specialitate.

## VIITOARE DIRECȚII DE CERCETARE

Se propun ca și perspective de viitor:

- Testarea eficienței acestor materiale fotocatalitice obținute pe o instalație pilot care să simuleze mediul natural.
- Se urmărește a testa o gamă mai largă de contaminanți emergenți precum diverse cosmetice sau produse farmaceutice.
- În urma proceselor de fotocataliză și electrofotocataliză urmărim a dezvolta metode HPLC și TOC prin care să se observe exact compuşii de degradare rezultați din proces.
- Propunerea unor mecanisme de degradare pretabile pentru aceste procese de fotodegradare.
- De asemenea, se urmărește a dezvolta la scară de laborator un sistem fotoelectrochimic (PEC) cu funcție dublă, care contribuie simultan la degradarea poluanților organici din apele uzate și la producerea de hidrogen.





## BIBLIOGRAFIE

1. Mandal S, Kunhikrishnan A, Bolan N, Wijesekara H, Naidu R. Application of biochar produced from biowaste materials for environmental protection and sustainable agriculture production. *Environmental Materials and Waste: Elsevier*; 2016. p. 73-89.
2. Gwenzi W, Simbanegavi TT, Marumure J, Makuvara Z. Ecological health risks of emerging organic contaminants. *Emerging Contaminants in the Terrestrial-Aquatic-Atmosphere Continuum*. 2022;215-42.
3. Lombi E, Hamon R. Remediation of polluted soils. *Encyclopedia of Soils in the Environment*. 2005;4:379-85.
4. Tripathi A, Narayanan S. Impact of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite to treat industrial wastewater. *Environmental nanotechnology, monitoring & management*. 2018;10:280-91.
5. Zhao Y, Linghu X, Shu Y, Zhang J, Chen Z, Wu Y, et al. Classification and catalytic mechanisms of heterojunction photocatalysts and the application of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)-based heterojunctions in environmental remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022;10(3):108077.
6. Han F, Kambala VSR, Srinivasan M, Rajarathnam D, Naidu R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: a review. *Applied Catalysis A: General*. 2009;359(1-2):25-40.
7. Liu Y, Chen R, Zhu X, Ye D, Yang Y, Li J, et al. 3D radially-grown TiO<sub>2</sub> nanotubes/Ti mesh photoanode for photocatalytic fuel cells towards simultaneous wastewater treatment and electricity generation. *Journal of Cleaner Production*. 2022;381:135200.
8. Dette C, Pérez-Osorio MA, Kley CS, Punke P, Patrick CE, Jacobson P, et al. TiO<sub>2</sub> anatase with a bandgap in the visible region. *Nano Lett*. 2014;14(11):6533-8.
9. Hii HT. Adsorption isotherm and kinetic models for removal of methyl orange and remazol brilliant blue R by coconut shell activated carbon. *Tropical Aquatic and Soil Pollution*. 2021;1(1):1-10.
10. Martí-Quijal FJ, Ramon-Mascarell F, Pallarés N, Ferrer E, Berrada H, Phimolsiripol Y, et al. Extraction of Antioxidant Compounds and Pigments from *Spirulina* (*Arthrospira platensis*) Assisted by Pulsed Electric Fields and the Binary Mixture of Organic Solvents and Water. *Applied Sciences*. 2021;11(16):7629.
11. Fu F, Cha G, Denisov N, Chen Y, Zhang Y, Schmuki P. Water Annealing of TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Photocatalysis Revisited. *ChemElectroChem*. 2020;7(13):2792-6.
12. Krishnan S, Shrivastav A. Application of TiO<sub>2</sub> nanoparticles sensitized with natural chlorophyll pigments as catalyst for visible light photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(1):104699.
13. Tripathy J, Loget G, Altomare M, Schmuki P. Polydopamine-Coated TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Selective Photocatalytic Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde Under Visible Light. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2016;16(5):5353-8.
14. Ritchie RJ. Consistent sets of spectrophotometric chlorophyll equations for acetone, methanol and ethanol solvents. *Photosynthesis research*. 2006;89(1):27-41.
15. Weiss CD, D. Electronic absorption spectra of chlorophylls. In *The Porphyrins*. Academic Press. 1978;pp. 211–23.
16. Kobayashi MA, M.; Kano, H.; Kise, H. . Spectroscopy and structure determination. In *Chlorophylls and Bacteriochlorophylls*. Springer. 2006;25.
17. Fiedor L, Kania A, Myśliwa-Kurdziel B, Orzeł Ł, Stochel G. Understanding chlorophylls: central magnesium ion and phytol as structural determinants. *Biochimica et biophysica acta*. 2008;1777(12):1491-500.
18. Ritchie RJ. Universal chlorophyll equations for estimating chlorophylls a, b, c, and d and total chlorophylls in natural assemblages of photosynthetic organisms using acetone, methanol, or ethanol solvents. *Photosynthetica*. 2008;46(1):115-26.
19. Zhuang HF, Lin CJ, Lai YK, Sun L, Li J. Some critical structure factors of titanium oxide nanotube array in its photocatalytic activity. *Environmental science & technology*. 2007;41(13):4735-40.

20. Challagulla S, Tarafder K, Ganesan R, Roy S. Structure sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO<sub>2</sub>. *Scientific Reports*. 2017;7(1):8783.
21. Jiang L, Jin G, Kang J, Yu L, Yoon W, Lim M, et al. Surface characteristics of mussel-inspired polydopamine coating on titanium substrates. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*. 2014;29(1):197-200.
22. Queiroz MI, Fernandes AS, Deprá MC, Jacob-Lopes E, Zepka LQ. Introductory Chapter: Chlorophyll Molecules and Their Technological Relevance. *Chlorophyll: IntechOpen*; 2017.
23. Zidan G, Ann Greene C, Seyfoddin A. 2 - Formulation design in drug delivery. In: Seyfoddin A, Dezfooli SM, Greene CA, editors. *Engineering Drug Delivery Systems: Woodhead Publishing*; 2020. p. 17-41.
24. Negrescu AM, Mitran V, Draghicescu W, Popescu S, Pirvu C, Ionascu I, et al. TiO<sub>2</sub> Nanotubes Functionalized with Icaritin for an Attenuated In Vitro Immune Response and Improved In Vivo Osseointegration. *Journal of functional biomaterials*. 2022;13(2).
25. Watanabe T, Yoshida N. Wettability control of a solid surface by utilizing photocatalysis. *Chemical record (New York, NY)*. 2008;8(5):279-90.
26. Zhuang HL, Tkalych AJ, Carter EA. Surface Energy as a Descriptor of Catalytic Activity. *J Phys Chem C*. 2016;120(41):23698-706.
27. Idriss H. On the wrong assignment of the XPS O1s signal at 531–532 eV attributed to oxygen vacancies in photo-and electro-catalysts for water splitting and other materials applications. *Surface Science*. 2021;712:121894.
28. Xiong L-B, Li J-L, Yang B, Yu Y. Ti<sup>3+</sup> in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application. *Journal of Nanomaterials*. 2012;2012.
29. Wang Z, Li J, Tang F, Lin J, Jin Z. Polydopamine nanotubes-templated synthesis of TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic performance under visible light. *RSC advances*. 2017;7(38):23535-42.
30. Mîndroiu VM, Stoian AB, Irodia R, Truşcă R, Vasile E. Titanium Dioxide Thin Films Produced on FTO Substrate Using the Sol–Gel Process: The Effect of the Dispersant on Optical, Surface and Electrochemical Features. *Materials*. 2023;16(8):3147.
31. Zhang C, Huffer J, Sprik M. Coupling of Surface Chemistry and Electric Double Layer at TiO<sub>2</sub> Electrochemical Interfaces. *J Phys Chem Lett*. 2019;10(14):3871-6.
32. Ungureanu C, Barbulescu L, Dumitriu C, Manole C, Pirvu C. Titanium industrial residues surface modification towards its reuse as antimicrobial surfaces. *Environ Sci Pollut R*. 2021;28(28):38224-37.
33. Zhou H, Zhang YR. Electrochemically Self-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Supercapacitors. *J Phys Chem C*. 2014;118(11):5626-36.
34. Zhao XY, Wang YF, Zhu YX, Zhu L, Yang LB, Hou YD, et al. Frequency-dependence of electric double layer capacitance of TiO<sub>2</sub>-based composite nanotube arrays. *J Electroanal Chem*. 2016;779:199-206.
35. Kalanur SS. Structural, optical, band edge and enhanced photoelectrochemical water splitting properties of tin-doped WO<sub>3</sub>. *Catalysts*. 2019;9(5):456.
36. Bhardwaj S, Shekhawat MS, Suthar B, editors. *Front Matter for Volume 1536. AIP Conference Proceedings*; 2013: American Institute of Physics.
37. Phongamwong T, Barrabés N, Donphai W, Witoon T, Rupprechter G, Chareonpanich M. Chlorophyll-modified Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>-functionalized TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of rhodamine B. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023;325:122336.
38. Krishnan S, Shriwastav A. Chlorophyll sensitized and salicylic acid functionalized TiO<sub>2</sub> nanoparticles as a stable and efficient catalyst for the photocatalytic degradation of ciprofloxacin with visible light. *Environmental Research*. 2023;216:114568.