



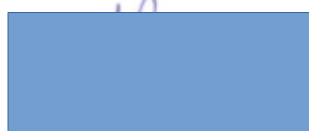
ACADEMIA ROMÂNĂ
ȘCOALA DE STUDII AVANSATE A ACADEMIEI ROMÂNE
DEPARTAMENTUL ȘTIINȚE EXACTE

INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU"

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**NANOMATERIALE OXIDICE MEZOSTRUCTURATE PE
BAZĂ DE TiO_2 CU APLICAȚII ÎN PROCESELE DE
DEPOLUARE FOTOCATALITICĂ A MEDIULUI**

Coordonator științific:
CP I Dr. Pârvulescu Viorica



Doctorand:
Feraru (căs.Negoescu) Daniela

BUCUREȘTI
2021

CUPRINS

INTRODUCERE	1
I. STUDIU DE LITERATURĂ	3
I.1. Materiale mezostructurate obținute prin funcționalizarea silicei cu structură poroasă ordonată.....	3
I.2. Nanomateriale oxidice mezostructurate pe bază de TiO_2	16
I.3. TiO_2 mezoporos activat prin imobilizare de ioni metalici.....	21
I.4. Aplicații ale nanomaterialelor oxidice mezostructurate în reacții de degradare fotocatalitică a compușilor organici.....	26
CONTRIBUTII ORIGINALE	31
II. FOTOCATALIZATORI MONO- ȘI BIMETALICI PE BAZĂ DE TiO_2 IMOBILIZAT ÎN STRUCTURI MEZOPOROASE DE SILICE	34
II.1. Efectul condițiilor de sinteză asupra proprietăților și activității fotocatalizatorilor obținuți prin imobilizarea titanului pe MCM-41.....	34
II.2. Efectele condițiilor de sinteză și ale compoziției asupra proprietăților și activității fotocatalizatorilor Ln-Ti-SBA-15 (Ln=Eu, Pr).....	51
II.3. Studiul asupra mecanismului și cineticii proceselor de degradare fotocatalitică a compușilor organici din apele uzate.....	67
II.4. CONCLUZII PARȚIALE.....	71
III. FOTOCATALIZATORI CU TiO_2 MEZOPOROS. EFECTE ALE CONDIȚIILOR DE SINTEZĂ ȘI A DOPĂRII CU Ag ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ȘI ACTIVITĂȚII FOTOCATALITICE	73
III. 1. TiO_2 mezoporos. Efecte ale surfactanților și condițiilor de sinteză asupra proprietăților.....	73
III.2. Materiale obținute prin funcționalizarea cu Ag a TiO_2 mezoporos.....	92
III.3. Testarea activității fotocatalitice a materialelor de TiO_2 și TiO_2 -Ag în degradarea oxidativă a compușilor organici poluanți din apele uzate.....	102
III.4. CONCLUZII PARȚIALE.....	115

IV. MATERIALE COMPOZITE MEZOPOROASE CU TiO₂ ȘI CĂRBUNE ACTIV, ACTIVAREA CU Ag ȘI APLICAȚIILE FOTOCATALITICE.....	117
IV.1. Materiale compozite cu TiO ₂ și cărbune active.....	118
IV.2. Fotocatalizatori obținuți prin doparea cu Ag a compozitelor TiO ₂ -CA.....	129
IV.3. Activitatea fotocatalitică a materialelor compozite obținute în degradarea oxidativă a compușilor organici poluanți din apele uzate.....	139
IV.4. Studiul proceselor de adsorbție.....	149
IV.5. CONCLUZII PARȚIALE:.....	158
CONCLUZII FINALE.....	160
DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE.....	164
BIBLIOGRAFIE.....	165
LISTA DE LUCRĂRI ȘI MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE.....	177

Cuvinte cheie: EuTi-SBA-15, PrTi-SBA-15, Ti-MCM-41, TiO₂ mezoporos, adaptarea proprietăților, efecte sinteză-proprietăți, TiO₂-Ag, sisteme compozite, TiO₂-cărbune activ, TiO₂/C/Ag, TiO₂/C/P/Ag, proprietăți fizico-chimice, fotocataliză, degradare fotocatalitică, Albastru Brilliant FCF, eritromicină, ciprofloxacina, gentamicină, cinetică, adsorbție.

INTRODUCERE

Prezența poluanților organici și anorganici în ecosistemul acvatic reprezintă o amenințare permanentă pentru mediu și sănătatea umană. Procesele de depoluare fotocatalitică oferă soluții eficiente pentru îndepărtarea acestor poluanți, iar apariția nanomaterialelor oxidice mezostructurate a generat noi orizonturi de abordare ale acestora. S-au dezvoltat astfel noi materiale fotocatalitice obținute prin metode simple și cu costuri reduse, mijloace eficiente, economice de curățare a surselor de apă poluate.

Teza prezintă rezultatele studiului realizat în cadrul activității doctorale privind sinteza și caracterizarea materialelor pe bază de TiO_2 și aplicațiile acestora în degradarea unor compuși organici poluanți din apă. Deși elementul principal al studiilor realizate este oxidul de titan, mult studiat și aplicat în reacțiile fotocatalitice, s-au abordat 3 căi de studiu în care elementele de noutate sunt deseori întâlnite. Prima cale abordată a utilizat metode deja studiate, chiar în cadrul colectivului în care s-au realizat studiile, dar asocierea oxidului de titan imobilizat pe silicea mezoporoasă SBA-15 cu 2 metale din grupa lantanidelor a introdus un element de noutate.

În condițiile în care sunt numeroase studii privind sinteza oxidului de titan mezoporos, s-a abordat o cale de studiu care a urmărit variația parametrilor de sinteză și stabilirea condițiilor optime de sinteză necesare obținerii anumitor proprietăți. Materialele astfel obținute prezintă un grad de noutate din punct de vedere al proprietăților. O altă cale de sinteză are chiar mai multe elemente de noutate atât din punct de vedere al condițiilor de sinteză, compoziției cât și al proprietăților materialelor obținute. Studiile de cinetică și adsorbție au de asemenea multe elemente de noutate.

Obiectivele principale ale studiilor experimentale realizarea tezei de doctorat sunt următoarele:

- **Sinteza de materiale oxidice mono și bimetalice imobilizate pe suportați mezoporoși de silice cu structură ordonată.**
- **Obținerea de oxizi mezoporoși de titan cu proprietăți fizico-chimice determinate prin variația parametrilor de sinteză.**
- **Obținerea de fotocatalizatori prin funcționalizarea cu Ag a suportaților mezoporoși pe bază de TiO_2 .**
- **Obținerea de materiale compozite cu TiO_2 și cărbune activ.**
- **Obținerea de materiale compozite cu TiO_2 , cărbune activ și Ag.**
- **Corelarea metodelor și a parametrilor de sinteză cu proprietățile structurale, texturale și morfologice precum și cu activitatea fotocatalitică.**

- **Studiul efectelor înconjurării oxidului de titan și a dopanților asupra proprietăților sale fotocatalitice.**
- **Dezvoltarea de noi fotocatalizatori cu activitate ridicată în degradarea unor compuși organici prezenți ca impurități în apa uzată.**

S-a urmărit și evidențiat posibilitatea modelării proprietăților fizico-chimice și fotocatalitice prin variația parametrilor de sinteză. Studiile realizate și rezultatele obținute reprezintă o provocare pentru obținerea de noi sisteme cu proprietăți fotocatalitice și dezvoltarea de noi metode de depoluare fotocatalitică.

Structura tezei:

Primul capitol prezintă considerații teoretice privind obținerea, caracterizarea și utilizarea materialelor mezostructurate pe bază de silice funcționalizată cu titan și lantanide și oxizi mezostructurați pe bază de TiO_2 dopat sau nu cu carbune activ și Ag. Sunt prezentate deasemenea rezultatele obținute, până în prezent, privind aplicațiile materialelor pe bază de TiO_2 în diverse reacții de fotodegradare ale compușilor organici din apele uzate.

Următoarele trei capitole conțin contribuții proprii privind sinteza și proprietățile materialelor pe bază de oxid de titan și aplicațiile lor în degradarea unor compuși organici (coloranți, antibiotice) din apă.

Capitolul al II-lea este dedicat obținerii materialelor oxidice mono și bimetalice imobilizate pe suporti mezoporoși de silice cu structură ordonată. S-au sintetizat suporti de silice mezostructurată de tip MCM-41, SBA-15 care au fost funcționalizați cu metale tranziționale precum Ti, Pr, Eu. Materialele obținute s-au testat în procesele fotocatalitice de degradare a colorantului Albastru Briliant FCF (AB) și a antibioticului eritromicină (EM).

Capitolul al III-lea este structurat în două părți: sinteza și caracterizarea de TiO_2 mezoporos prin tehnica sol-gel, cu ajutorul unor surfactanți non-ionici, cationici și anionici în prezența acizilor anorganici și a diferiților solvenți; sinteza de fotocatalizatori de TiO_2/Ag , prin funcționalizarea cu Ag a suptilor mezoporoși cu TiO_2 . S-au studiat efectul dopării cu Ag în rețea și transformările morfologice și structurale ale nanopulberilor de TiO_2 dopat. Activitatea catalizatorilor de TiO_2 precum și a materialelor $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ obținute, a fost testată în degradarea colorantului Albastru Briliant FCF (AB) și a antibioticului ciprofloxacina (CP).

Capitolul IV prezintă rezultatele obținute în sinteza, caracterizarea și testarea fotocatalitică a materialelor compozite mezoporoase cu TiO_2 , cărbune activ și Ag. Acesta este de asemenea structurat din două părți: prima parte prezintă obținerea compozitelor cu TiO_2 și cărbune activ, având parametrii structurali îmbunătățiți și activitate fotocatalitică în lumină UV; partea a doua cuprinde funcționalizarea cu argint a materialelor compozite obținute.

Activitatea fotocatalitică a catalizatorilor obținuți a fost evaluată în degradarea colorantului AB și a antibioticelor CP și GM.

S-au preparat astfel noi materiale fotocatalitice, s-au stabilit condițiile de sinteză optime pentru obținerea unor caracteristici eficiente și s-au determinat parametrii necesari obținerii unor performanțe ridicate de degradare fotocatalitică a unor poluanți organici din apele uzate.

Proprietățile materialelor obținute, pe baza de TiO_2 , au fost caracterizate prin: difracție de raze X, adsorbție-desorbție de N_2 , microscopie electronică de baleiaj (SEM), microscopie electronică de transmisie (TEM), spectroscopie UV-Vis de reflectanță difuză, Raman și fotoelectroni de raze X (XPS).

REZULTATE ORIGINALE

Fotocatalizatori mono- și bimetalici pe bază de TiO_2 imobilizat pe structuri mezoporoase de silice

Valorile ridicate ale suprafeței specifice, porozitatea și structura amorfă a materialelor mezoporoase au oferit posibilitatea imobilizării ionilor metalici tranziționali în mezopori creându-se catalizatori cu o bună activitate fotocatalitică. S-au sintetizat materiale mezoporoase de tip SBA-15 prin metoda hidrotermală cu ajutorul surfactanților [Cap.II.1]. Suportii de silice mezoporoasă SBA-15 s-au funcționalizat cu titan prin sinteză directă (probele sd) și impregnare (probele i). Deasemenea s-au preparat noi fotocatalizatori bimetalici LnTi-SBA-15 (unde Ln = Eu sau Pr) ce au fost obținuți prin imobilizarea ionilor de lantanide pe suporturile Ti-SBA-15 obținute prin sinteză directă și post-sinteză (impregnare). Aceștia au fost testați în reacția de fotodegradare a colorantului AB.

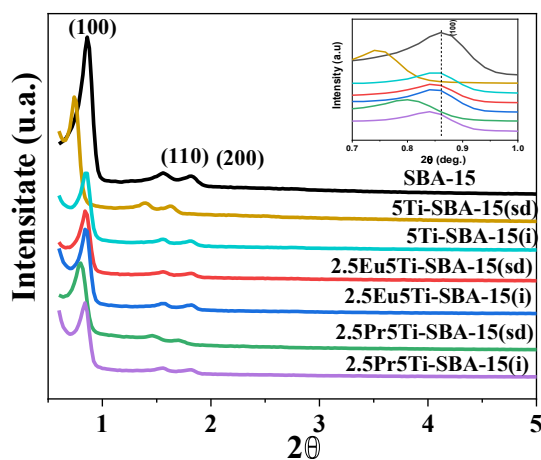


Figura 1. Difractogramele de raze X ale probelor mezoporoase SBA-15, 5TiSBA-15 și EuTi-SBA-15 și PrTi-SBA-15 with 5% TiO_2 și 2,5% de Eu sau Pr

Este de remarcat în Figura 1 conservarea structurii mezoporoase ordonate a SBA-15 după funcționalizare. Se poate observa o deplasare a reflexiei (100) către unghiuri inferioare pentru toate probele modificate comparativ cu suportul SBA-15 (graficul inserat). O schimbare mai puțin pronunțată a fost observată pentru probele 2.5EuTi-SBA-15(i), 2.5EuTi-SBA-15(sd) și 5TiSBA-15(i), relevând conservarea structurii mezoporoase ordonate a silicei după încorporarea Ti și a ionilor de lantanide.

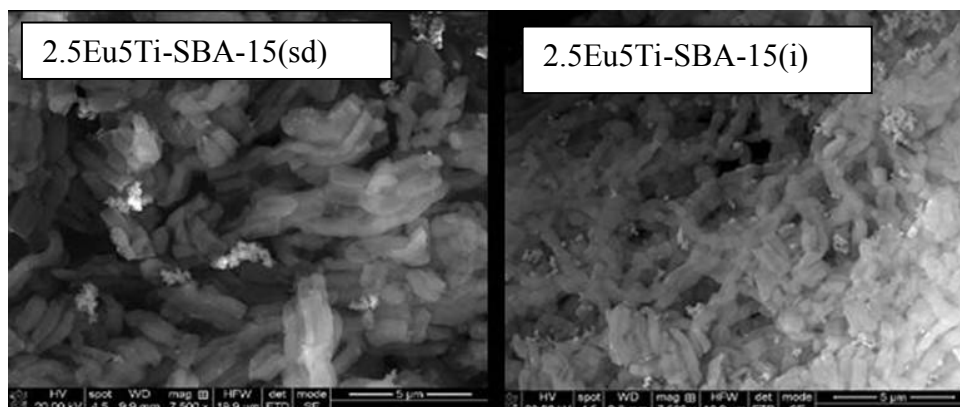


Figura 2 . Imagini SEM ale probelor 2.5Eu5Ti-SBA-15(sd) și (i)

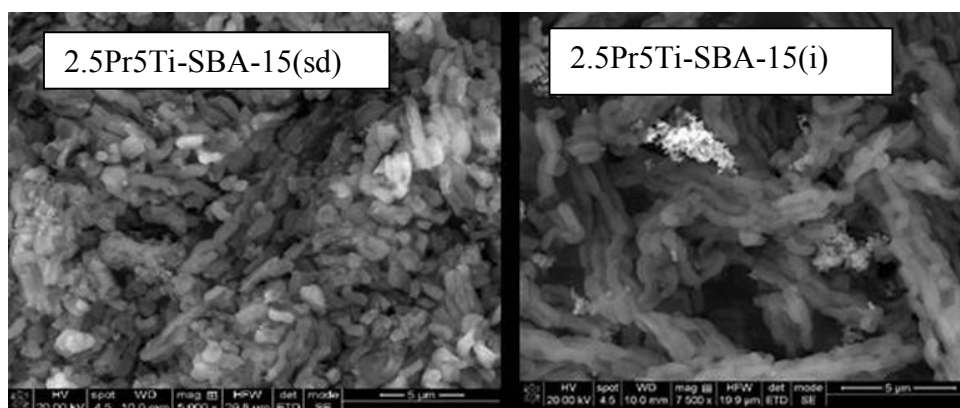


Figura 3 . Imagini SEM ale probelor 2.5Pr5Ti-SBA-15(sd) și (i)

Imaginile SEM din Figura 2 și 3 au indicat o morfologie tipică suportului SBA-15 și prezența pe suprafața silicei a oxizilor metalelor tranzitionale distribuite pe suprafață care pot fi atribuite speciilor metalice.

Catalizatorii mono și bimetalici de tip Ti-SBA-15, EuTi-SBA-15 și PrTi-SBA-15 au fost testați în reacțiile de degradare fotocatalitică a colorantului Albastru Brilliant FCF în prezența radiației luminii UV (254nm). Rezultatele obținute pentru materialele Ti-SBA-15 sintetizate indică creșterea eficienței cu timpul de reacție și atinge valori maxime în condiții de pH acid. Cele mai scăzute valori ale eficienței s-au obținut în condiții de pH neutru. Efectul metodei de imobilizare a titanului este nesemnificativ. Mediul acid favorizează, în primul rând, adsorbția moleculelor de colorant sub formă de radicali anionici, dar și fotodegradarea moleculei acestuia. În mediu bazic

molecula de colorant este mai stabilă, iar interacția cu suprafața catalizatorului mai slabă. Pentru probele cu Eu s-a obținut o eficiență de degradare mai mare pentru catalizatorii preparați prin impregnare (i) și cu concentrația cea mai mică de europiu (Figura 4). Concentrațiile mari de europiu determină scăderea eficienței degradării colorantului datorită efectului asupra speciilor de oxid de titan. Acest lucru reiese și din spectrele UV-Vis unde se observă o scădere pronunțată a absorbției pe tot domeniul de lungimi de undă, după adăugarea europiului. Se poate astfel afirma că centrii activi sunt rezultatul interacției celor două tipuri de oxizi, iar activarea titanului se realizează în prezența unor concentrații foarte mici de europiu cu rol de dopant.

Comparativ cu fotocatalizatorul EuTi-SBA-15(i) obținut prin impregnare eficiențele de degradare au fost mai mici pentru probele PrTi-SBA-15 (i) (Figura 5). Acesta poate fi rezultatul unor valori mai scăzute ale energiei benzii interzise a Eu₂O₃ (2,4 eV) comparativ cu a Pr₂O₃ (3,8 eV).

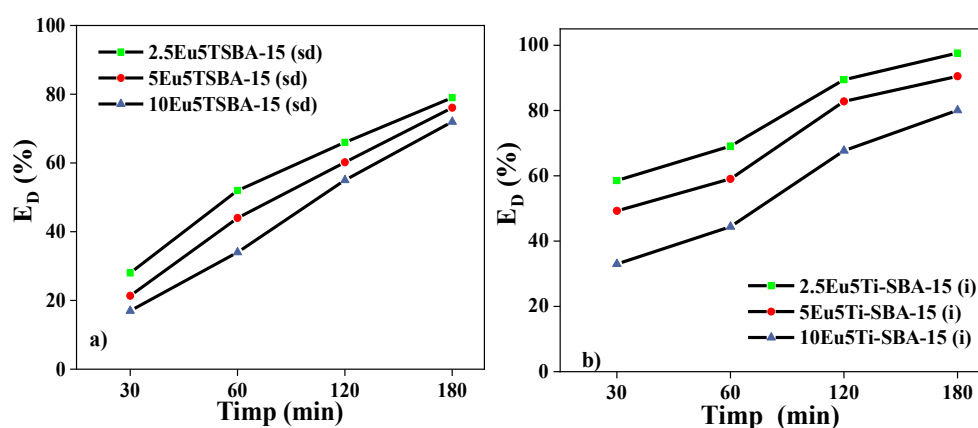


Figura 4. Eficiențele de degradare a colorantului $[AB] = 1 \times 10^{-5}$ M în prezența catalizatorilor Eu5Ti-SBA-15 cu diferite concentrații obținuți prin sinteză directă (a) și impregnare (b)

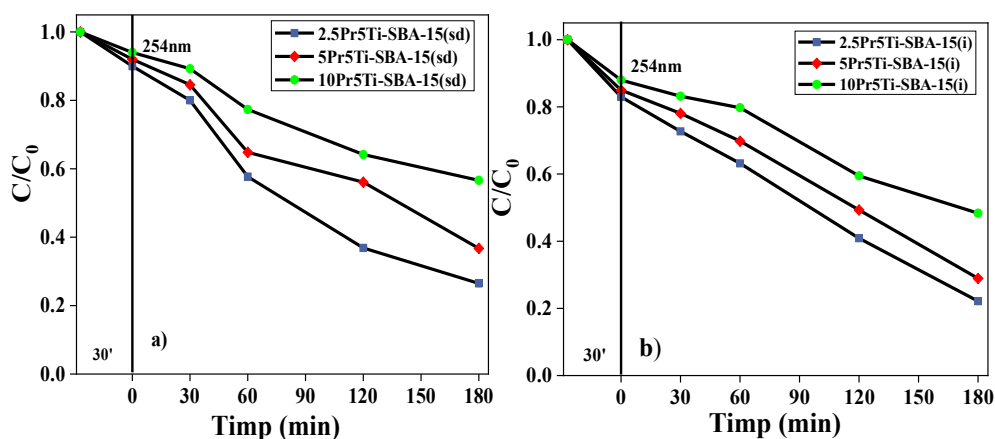


Figura 5. Degradarea fotocatalitică a colorantului AB = 1×10^{-5} M în prezența catalizatorilor cu diferite concentrații de Pr5Ti-SBA-15 obținuți prin sinteză directă (a) și impregnare (b)

Performanța mai mare a probelor obținute prin impregnarea Ti se datorează dispersiei sale pe suprafață, valorilor mai mari de absorbție la 365 nm (lumină de iradiere) evidențiate în spectrele UV-Vis și posibilului efect promotor al oxizilor de lantanid în condiții de dispersie mai mare la o concentrație mai mică (2,5%).

Fotocatalizatori cu TiO₂ mezoporos. Efecte ale condițiilor de sinteză și a dopării cu Ag asupra proprietăților și activității fotocatalitice

Pentru prepararea pulberilor de TiO₂ s-au utilizat următorii reactivi: tetraizopropoxid de titan (TTIP), butoxid de titan (TBOT) și etoxid de titan (TEOT), surfactanți cationici (bromură de cetiltrimetilamoniu – CTAB), anionici (dodecil sulfat de Na – SDS) și neionici (polioxietilen-(23)-cetil eter -Brij-58, polieter bloc copolimer - Pluronic 123, polietilenglicol -PEG 600). Ca solvent s-a utilizat etanol sau izopropanol, iar ca acid HCl sau CH₃COOH de concentrații diferite.

Toate sintezele realizate au avut ca etape comune obținerea unui amestec A, prin dispersarea surfactantului în alcool sau în soluție de acid, și a unui amestec B, prin dispersarea precursorului de titan în soluția acidului (clorhidric sau acetic) sau în alcool. În obținerea acestora s-a modificat atât surfactantul utilizat, acidul și concentrația acestuia cât și ordinea de adăugare a acestora. S-au obținut astfel oxizi mezoporoși de titan, variindu-se componentele amestecurilor. Surfactanții neionici, comparativ cu cei anionici sau cationici, au condus la morfologii sferice ale particulelor oxidice, valori mai ridicate ale suprafeței, volumului și diametrului porilor.

Oxizii mezoporoși de titan obținuți prin metoda sol-gel în prezență de surfactanți neionici (Brij 58, PEG 600 și P123), cationici (CTAB) și anionici (SDS) au prezentat structură poroasă determinată atât de surfactantul utilizat cât și de condițiile de sinteză (natura acidului anorganic utilizat și a solventului). Surfactanții neionici, comparativ cu cei anionici și cationici, au condus la morfologii sferice ale particulelor oxidice (Figura 6), valori mai ridicate ale suprafeței, volumului și diametrului porilor. În cazul utilizării acidului acetic, surfactanții neionici au condus la valori mai mici ale acestor parametri.

În urma caracterizării pulberilor de TiO₂ obținute s-au selectat pentru a fi dopate cu argint, următoarele 3 probe de oxid de titan cu suprafață specifică mai ridicată. Aceste probe, au fost obținute prin modificarea precursorului de titan (butoxid- proba TB, tetraizopropoxid- proba TP și etoxid – proba TE) și a surfactantului (CTAB- proba TBCH, Brij-58- probele TPBj și TEBj). Toate aceste probe s-au obținut în prezență de acid clorhidric 0,1N.

Difractogramele de raze X (Figura 7) nu prezintă picuri de difracție caracteristice speciilor de argint ceea ce indică faptul că Ag, în concentrație mică, este bine dispersat pe suprafața porilor suportului TiO₂. Imaginile SEM, nu indică modificări semnificative ale morfologiei (Figura 7), dar

pun în evidență o tendință de aglomerare a particulelor cu morfologie sferică datorită diluției acidului clorhidric utilizat (Figura 6B).

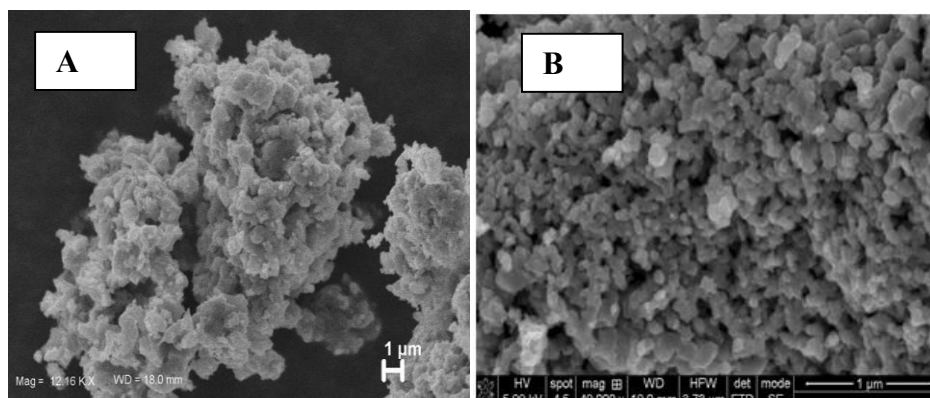


Figura 6. Imagini SEM ale TiO_2 obținut din butoxid de titan, polietilenglicol-PEG 600 cu polimer bloc copolimer P123 și acid acetic glacial – exemplul TBPgPAC (A); și TiO_2 obținut din tetraizopropoxid de titan, polioxietilen-(23)-cetil eter -Brij-58 și HCl concentrat – proba TPBjHC (B).

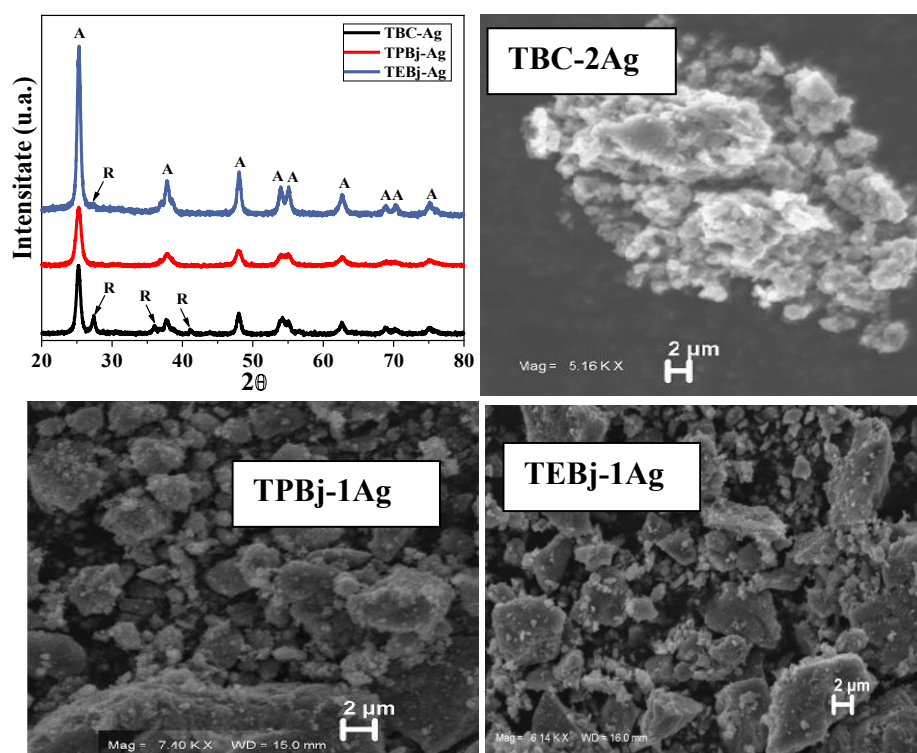


Figura 7. Difractogramele de raze X și imaginile SEM pentru materialele TiO_2 -Ag

Fotocatalizatorii TiO_2 și TiO_2 -Ag au fost testați în reacția de degradare a colorantului Albastru Brilliant FCF = 1×10^{-5} M și a antibioticelor ciprofloxacina și gentamicina în soluții apoase, în condiții de lumină din domeniul vizibil ($\lambda = 532$ nm) și UV ($\lambda = 254$ nm). Concentrația

colorantului AB a scăzut rapid odată cu timpul de iradiere. Acest lucru indică degradarea eficientă a colorantului în lumină UV folosind fotocatalizatorii $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ (Figura 8). S-a observat că valorile energiei benzii interzise au scăzut de la 2,95 la 2,66 eV, când conținutul de Ag a crescut. Conținutul de 2% argint și valoarea mică a energiei benzii interzise a pulberii TBC-2Ag (2,66 eV) a fost optimă pentru a obține cea mai mare eficiență de degradare a colorantului AB în condițiile iradierii cu lumina UV.

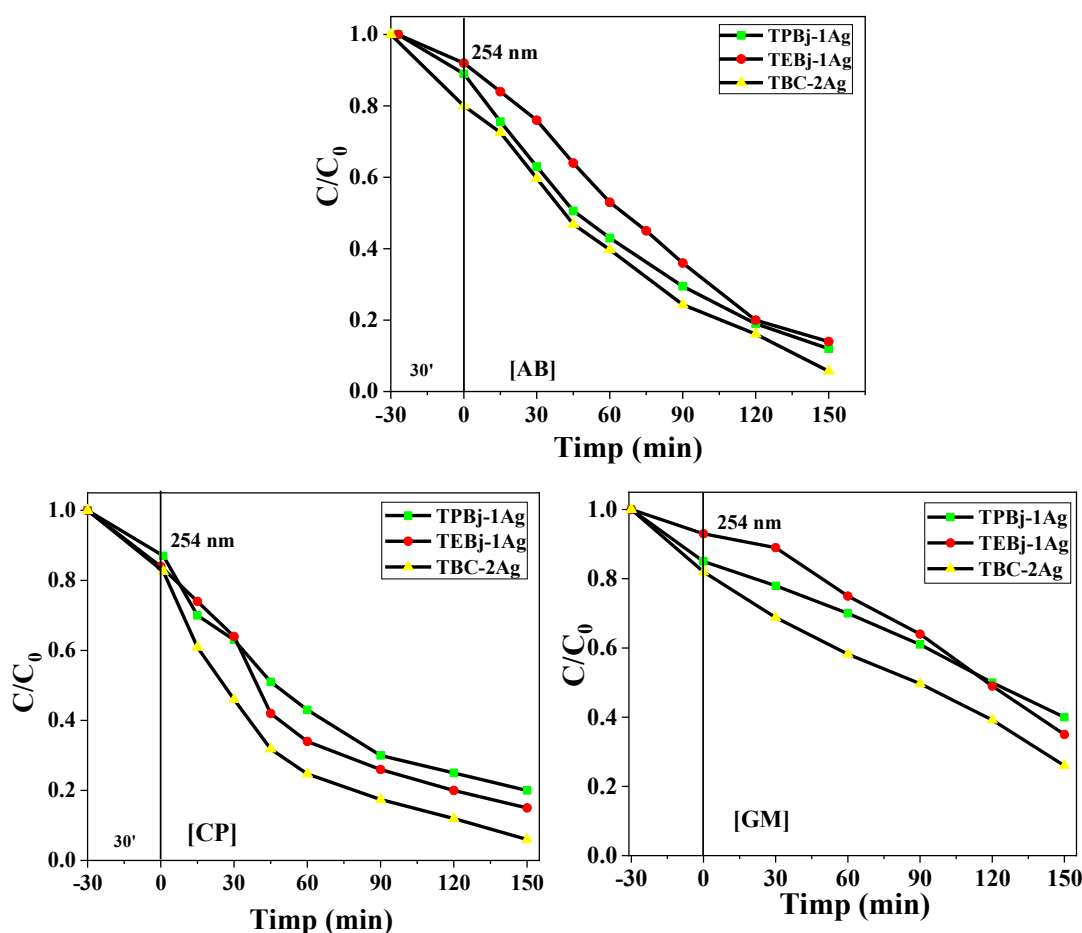


Figura 8. Degradarea fotocatalitică a colorantului AB = 1×10^{-5} M și a antibioticelor CP= 10mg/L și GM= 200mg/L în prezența $\text{TiO}_2\text{-Ag}$

Rezultatele obținute (Figura 8) au încurajat utilizarea nanoparticulelor de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, pentru degradarea antibioticelor ciprofloxacină și gentamicină în condiții UV.

Îmbunătățirea activității fotocatalitice a $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ în degradarea colorantului [AB] poate fi explicată în primul rând prin faptul că nanoparticulele de Ag depuse pe TiO_2 acționează ca niște capcane de electroni, îmbunătățind separarea e^-h^+ și transferul ulterior al electronului către Q adsorbit care acționează ca și acceptor de electroni. În al doilea rând, cantitatea de radical hidroxil generată este crescută. Moleculele de colorant sunt adsorbite pe suprafața $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ îmbunătățind

transferul de electroni fotoexcitați de la molecula de colorant sensibilizată de lumină vizibilă, în banda de conducție a TiO_2 crescând ulterior transferul de electroni la O_2 adsorbit. Cele mai ridicate eficiențe de degradare a colorantului s-au obținut sub iradiere UV pentru proba TBC atât înainte cât și după modificarea cu argint. Rezultate similare s-au obținut și în cazul degradării antibioticelor. S-au studiat de asemenea și proprietățile materialului TBC-Ag în degradarea colorantului Albastru Briliant FCF și a antibioticului ciprofloxacina, în condiții diferite de pH cu ajutorul luminii laser (532nm). Rezultatele experimentale obținute (Figura 9) arată că eficiența de degradare a colorantului Albastru Briliant FCF în mediu acid este de aproximativ 50% în 90 minute, față de mediul neutru, unde s-a obținut o degradare lentă, de 18% pe parcursul celor 22 ore de reacție. Valoarea pH-ului este factorul major care a influențat viteza procesului fotocatalitic.

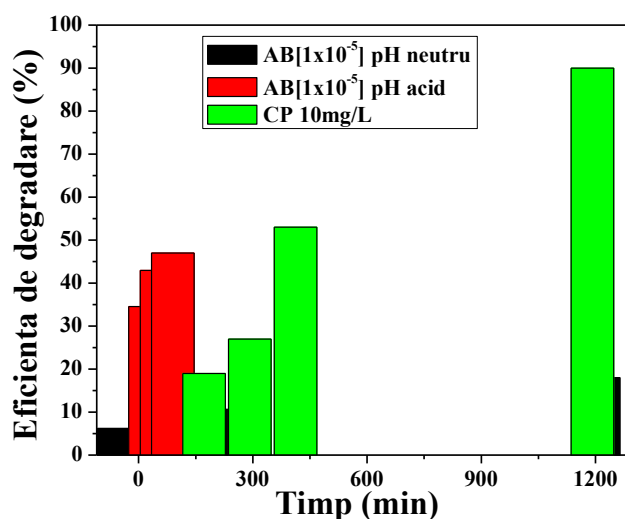


Figura 9. Degradarea colorantului AB = 1×10^{-5} M și CP = 10mg/L în prezența TBC-2Ag și a luminii laser (532nm)

În condiții de lumină UV rezultatele eficienței de degradare a colorantului au fost mai mari în timp ce în Vizibil eficiențele au fost mai mici.

S-au realizat măsurători de fotoluminescență (PL) pentru a confirma formarea radicalilor $\text{OH}^\bullet$ pe suprafața catalizatorilor în timpul reacțiilor fotocatalitice. În urma iradierii probelor de TiO_2 -Ag cu lumină UV intensitatea picului de emisie a crescut cu creșterea timpului de iradiere, rezultate care au fost în concordanță cu datele de activitate obținute.

Evaluarea stabilității acestor fotocatalizatori s-a realizat în 3 cicluri succesive de reacție, observându-se o stabilitate mai mare pentru proba TPBj-1Ag, deși nu a avut activitate maximă în primul ciclu de reacție. Scăderea eficienței de fotodegradare a fost mai semnificativă după al treilea ciclu de reacție și reprezintă aproximativ 20%.

Materialle compozite mezoporoase cu TiO_2 și cărbune activ, activarea cu Ag și aplicațiile fotocatalitice

Materialle compozite s-au obținut prin metoda sol-gel în prezența precursorului de titan, surfactantului Brij 58 și cărbunelui activ obținut din zațul de cafea și funcționalizat cu fosfor printr-o metodă originală [Cap.IV.7]. Pentru comparație s-au preparat de asemenea materiale compozite și în absența surfactantului sau prin amestecarea mecanică a oxidului de titan cu cărbune activ. Analiza difracției de raze X (Figura 10) indică faptul că toate probele conțin anatas TiO_2 ca fază predominantă, iar cărbunele activ nu a putut fi identificat datorită structurii sale amorfe.

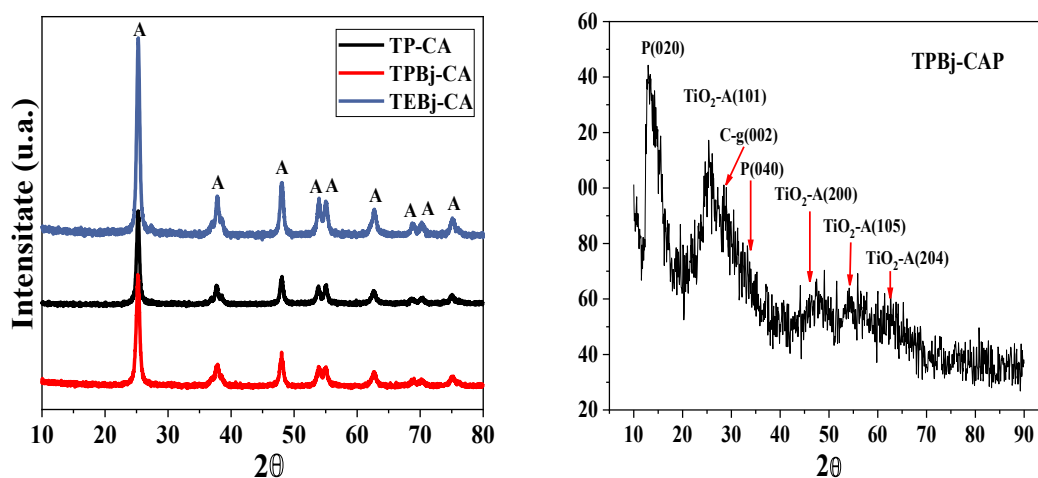


Figura 10. Difractogramele de raze X ale materialelor compozite TiO_2 -CA

Materialul compozit TiO_2 -CAP ce conține fosfor activ a avut cea mai semnificativă creștere a suprafeței specifice și a volumului de pori. Comparativ cu aceasta, proba fără surfactant are suprafața specifică cea mai mică, precum și cel mai mic volum de pori. Suprafața specifică a probei TEBj-CA, obținută prin amestecare mecanică, a scăzut față de cea a oxidului de titan notat TEBj, datorită depunerii de cărbune activ pe suprafața porilor. Se observă că folosirea surfactantului în sinteza sol-gel, este cea mai bună alegere pentru obținerea materialelor compozite TiO_2 -CA cu volum și diametru ridicat al porilor. Spectrele XPS de înaltă rezoluție pentru tranzițiile C1s, Ti2p și O1s ale probei TEBj-CA au pus în evidență prezența carbonului hibridizat sp^2 respectiv sp^3 precum și legătura acestuia cu oxigenul. În cazul titanului s-au identificat numai specii de Ti^{4+} .

Catalizatorii TiO_2 -CA au fost testați în reacțiile de fotodegradare a colorantului Albastru Brilliant FCF și antibioticului ciprofloxacina în soluții apoase sub iradiere cu lumină UV ($\lambda = 254$ nm) observându-se în Figura 11 o scădere semnificativă cu timpul de iradiere a concentrației de colorant în condițiile iradierii cu lumină UV.

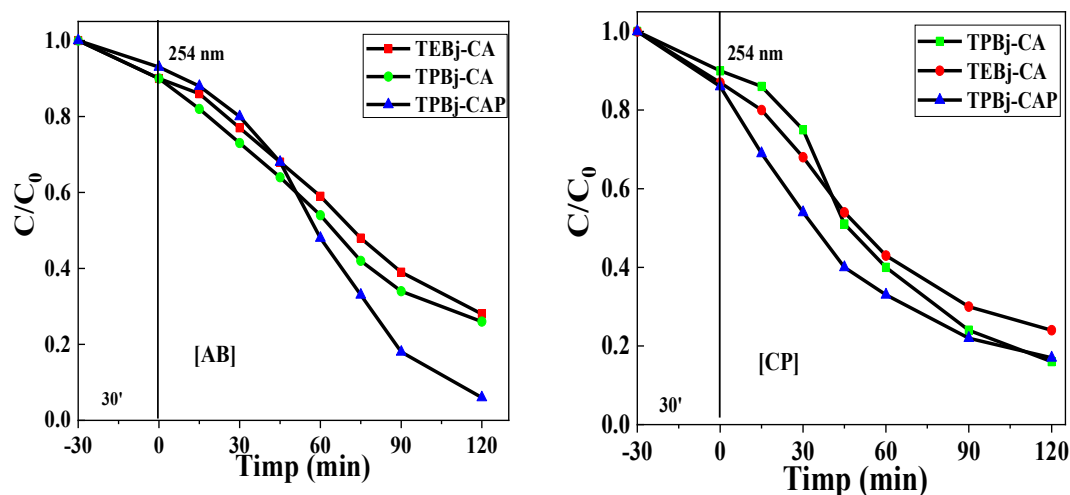


Figura 11. Variația în timp a eficienței fotocatalitice în prezența pulberilor compozite $\text{TiO}_2\text{-CA}$ în degradarea colorantului $\text{AB} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ și antibioticului $\text{CP} = 10 \text{ mg/L}$

Materialele compozite TPBj-CA și TPBj-CAP (obținute prin metoda sol-gel) și TEBj-CA (obținut prin amestecare mecanică) au fost funcționalizate prin impregnare cu o soluție de AgNO_3 . Difractograma probei TPBj-CAP-Ag obținută cu cărbune activ cu conținut mai ridicat de fosfor, prezintă o schimbare majoră a liniilor de profil. Intensitatea liniilor de difracție corespunzătoare fazei anatas a scăzut și, în consecință, cristalinitatea probei a scăzut. Morfologia materialelor obținute și structura lor poroasă ordonată au fost evidențiate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) respectiv de transmisie (TEM). Imaginile SEM din Figura 12, indică o morfologie sferică pentru toate probele.

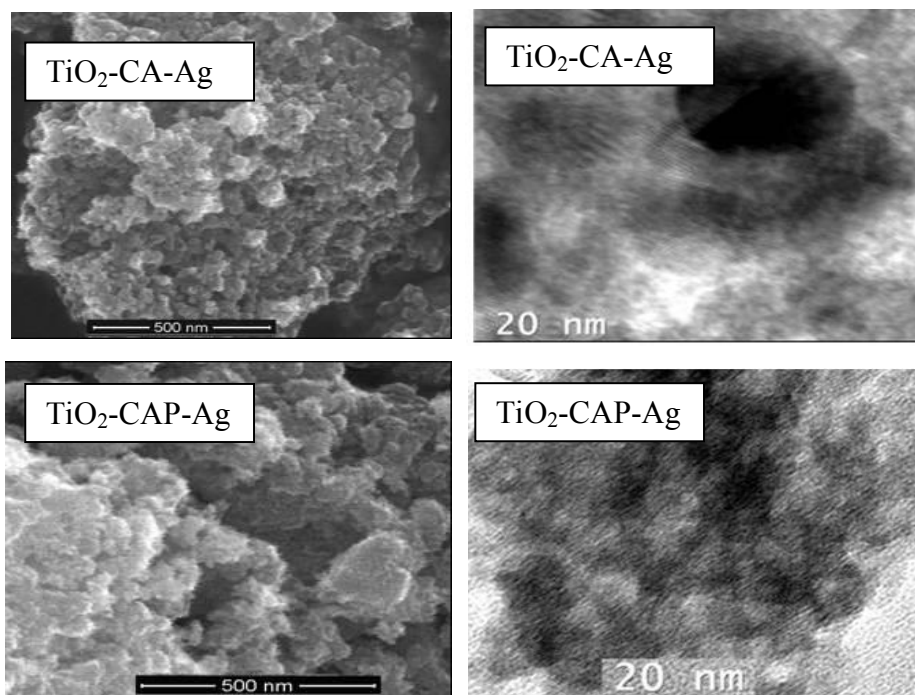


Figura 12. Imagini SEM și TEM ale materialelor compozite

Efectul cărbunelui activ asupra dimensiunilor nanoparticulelor și structurii cristaline a TiO_2 este mai bine pus în evidență de imaginile TEM (Figura 12). Este evidentă atât scăderea dimensiunilor particulelor de la 20-30 nm la 10-15 nm cât și amorfizarea structurii. Spectrele Raman (Figura 13) au pus în evidență, prezența anatasului, atât în proba obținută cu CA fără fosfor (TPBj-CA-Ag) cât și cea cu fosfor (TPBj-CAP-Ag), ceea ce confirmă formarea microcristalelor de anatas și în cea de-a doua probă, completându-se astfel rezultatele obținute prin difracție de raze X.

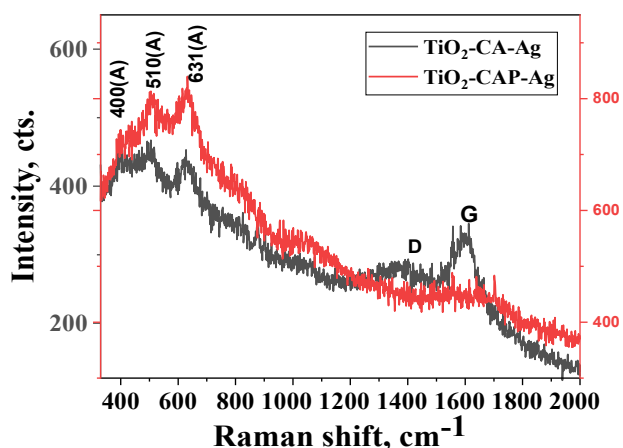


Figura 13. Spectrele UV Raman ale probelor TiO_2 -CA-Ag și TiO_2 -CAP-Ag cu linia de excitație la 325 nm

Spectrele UV-Vis au indicat pentru proba TEBj-CA-Ag o bandă de absorbție în vizibil, între 420-800 nm, datorată efectului de rezonanță plasmonică al nanoparticulelor de Ag. Prezența speciilor de Ag metalic a fost pusă în evidență prin spectroscopie XPS pentru toate probele obținute.

Aceste materiale compozite cu Ag au fost de asemenea testate în reacțiile de fotodegradare a colorantului Albastru Brilliant FCF și antibioticului ciprofloxacina din soluții apoase. Rezultatele obținute (Figura 14) nu indică un efect semnificativ al Ag comparativ cu cel al cărbunelui (Figura 11). Rezultatele prezentate în Figurile 11 și 14 sunt rezultatul efectului sinergic dintre proprietățile texturale (suprafață specifică ridicată), morfologia particulelor care oferă și o suprafață externă ridicată, prezența și dispersia ridicată a carbonului și fosforului printre fazele oxidice ale TiO_2 . În cazul degradării antibioticului ciprofloxacina prezența cărbunelui activ în TiO_2 a îmbunătățit rezultatul testului fotocatalitic. După cum se poate vedea în Figura 14, cea mai mare eficiență de degradare fotocatalitică a colorantului Albastru Brilliant FCF s-a obținut cu fotocatalizatorul TPBj-CAP-Ag (97,53%).

În finalul reacției fotocatalitice, diferențele între eficiențele de degradare obținute pentru catalizatorii testați sunt nesemnificative. Rezultatele degradării antibioticului ciprofloxacina în UV indică performanțe ridicate pentru toți fotocatalizatorii utilizați.

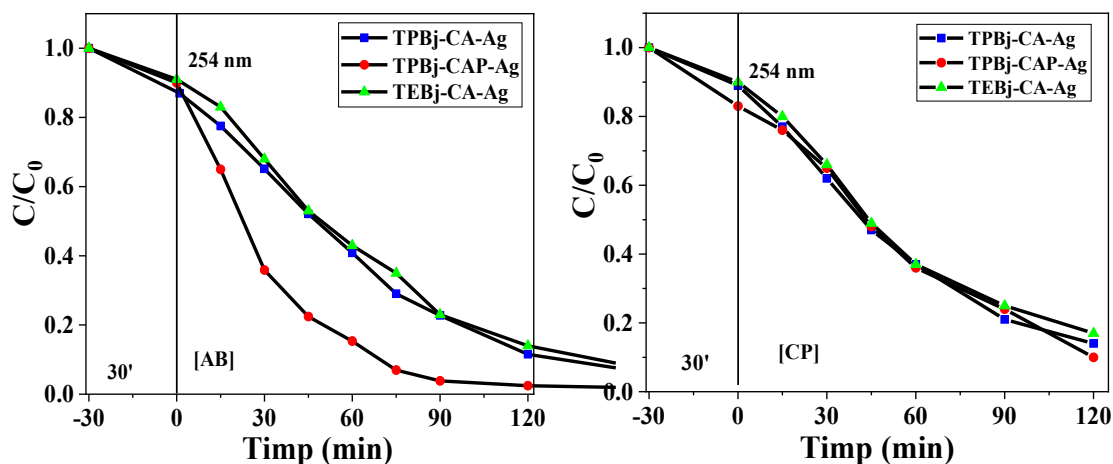


Figura. 14 Degradarea fotocatalitică a colorantului $AB = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ în prezența materialelor compozite cu Ag și antibioticului $CP = 10 \text{ mg/L}$

În Figura 15 se poate observa o scădere foarte mică, după 3 cicluri de reacție, a eficienței degradării pentru fotocatalizatorii TPBj-CAP și TPBj-Ag ceea ce indică o bună stabilitate a acestora.

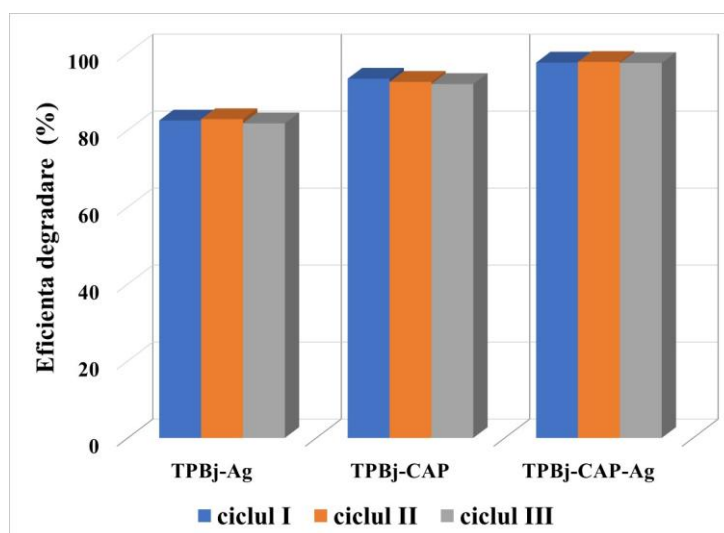


Figura 15. Test de reciclabilitate; degradarea $AB = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ sub iradiere cu lumină UV

Evaluarea activității antimicrobiene a pus în evidență degradarea avansată a antibioticului ciprofloxacina în prezența fotocatalizatorului compozit obținut cu cărbune activ CAP și Ag (proba TPBj-CAP-Ag). S-a observat o scădere semnificativă a gradului de inhibare a activității

antimicrobiene după 5 ore de reacție, iar aceasta a fost în acord cu datele cinetice. Reducerea la 0 a gradului de inhibare, observată în cazul utilizării fotocatalizatorului TPBj-CAP-Ag, este în acord cu datele de activitate obținute. Studiile cinetice au indicat pentru reacția de degradare fotocatalitică o cinetică aparentă de ordin 2, iar pentru adsorbția colorantului izotermele Freundlich și Dubinin-Radushkevitch au indicat faptul că are loc adsorbția fizică. Coeficientul de corelație cel mai bun a fost obținut pentru izoterma Dubinin-Radushkevitch.

CONCLUZII FINALE

☞ Activitatea de cercetare desfășurată în cadrul tezei de doctorat a contribuit la sinteza, caracterizarea și testarea de noi materiale cu proprietăți fotocatalitice, utile în aplicații pentru depoluarea mediului.

☞ Configurarea condițiilor de preparare pentru aceste materiale mezostructurate a permis stabilirea unor parametrii optimi obținerii unor proprietăți de interes aplicativ în procesele fotocatalitice precum suprafața specifică și porozitate ridicată, distribuție îngustă a dimensiunilor porilor, morfologie sferică, stabilitate ridicată.

☞ Studiile comparative atât pentru materialele cu Ti suportat pe o silice mezoporoasă (MCM-41, SBA-15) cât și pentru oxizii de titan mezoporoși sau materialele compozite obținute au pus în evidență efectele condițiilor de sinteză și ale compoziției asupra performanțelor fotocatalitice.

☞ Utilizarea colorantului Albastru Brilliant FCF în testarea tuturor materialelor obținute a generat multe elemente de noutate, acesta fiind mai puțin studiat în testarea unor materiale similare.

☞ Variația parametrilor reacțiilor fotocatalitice (pH, radiația luminoasă, timp de reacție, cantitate de catalizator) a oferit multe informații privind condițiile de optim. În majoritatea cazurilor reacția de degradare fotocatalitică a colorantului a fost avantajată de pH-ul acid, lumina UV, timpul de reacție.

☞ În majoritatea reacțiilor fotocatalizatorilor mono- sau bimetalici suportați s-a dovedit că imobilizarea titanului prin impregnare și concentrația mai mică de metal asociat (Eu, Pr) conduce la creșterea performanțelor fotocatalitice.

☞ Pulberile de TiO_2 , obținute prin metoda sol-gel cu ajutorul surfactanților anionici, cationici și ne-ionici și prin variația parametrilor de sinteză, s-au utilizat cu rol de fotocatalizatori și suport, în contextul îmbunătățirii performanțelor fotocatalitice.

☞ Fotocatalizatorii de TiO_2 -Ag obținuți prin doparea TiO_2 cu argint s-au dovedit activi în reacția de degradare a colorantului Albastru Brilliant FCF și antibioticelor ciprofloxacina și gentamicina în condiții de lumină din domeniul vizibil ($\lambda = 532 \text{ nm}$) și UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

☞ Metoda proprie utilizată în activarea cărbunelui a permis obținerea unui material cu conținut ridicat de fosfor care s-a dovedit a avea un efect semnificativ atât asupra structurii cristaline, texturii, dimensiunilor particulelor cât și activității fotocatalitice a compozitelor obținute.

☞ Materialele compozite TiO_2 -cărbune activ s-au preparat prin adăugare de surfactant și cărbune activ obținut din cafea. Adăugarea de cărbune activ la materialele de TiO_2 a indus un efect benefic asupra degradării fotocatalitice a colorantului Albastru Brilliant FCF și antibioticului ciprofloxacină.

☞ Materialele compozite de tipul TiO_2 -cărbune activ-Ag s-au dovedit active în reacția de degradare a colorantului Albastru Brilliant FCF și antibioticului ciprofloxacină în condiții de lumină UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

☞ Materialele obținute au dovedit proprietăți structurale, texturale, morfologice tipice nanomaterialelor mezoporoase. Acestea au favorizat formarea pe suprafață a nanoparticulelor de Ag cu un slab efect plasmonic în domeniul vizibil (400-600 nm).

☞ Testele de activitate au pus în evidență, atât la degradarea colorantului Albastru Brilliant FCF cât și a antibioticului ciprofloxacină performanțe mai ridicate pentru compozitul obținut cu cărbune activ și concentrație mai mare de P.

☞ Datele de activitate s-au corelat cu studiile cinetice, cele de determinare a radicalilor hidroxil și a activității antimicrobiene, susținând o creștere ușoară a activității oxidului de titan cu cărbune activ cu P printr-un proces sol-gel în prezență de surfactant (Brij 58).

☞ Fotocatalizatul $\text{TiO}_2\text{CAP-Ag}$ obținut a degradat total ciprofloxacină, soluția finală nemaiavând activitate antimicrobiană.

☞ Prin reciclarea fotocatalizatorilor s-a pus în evidență stabilitatea ridicată a acestora după trei cicluri succesive de utilizare.

☞ Studiul adsorbției colorantului Albastru Brilliant FCF în prezența cărbunelui activ, asociat sau nu cu oxidul de titan, izotermele Freundlich și Dubinin-Radushkevitch au indicat faptul că are loc adsorbția fizică. Cel mai ridicat coeficient de corelație a fost obținut pentru izoterma Dubinin-Radushkevitch.

Bibliografie selectivă

Capitolul II

1. D. Negoescu, D. C. Culita, I. Atkinson, V. Bratan, S. Petrescu, V. Parvulescu, Rev. Roum. Chim., 66 (2021) 287.
2. V. Parvulescu, B. L. Su, Catal. Today 69 (2001) 315.
3. Y. Shi, S.P. Wang, X.B. Ma, Chem. Eng. J. 166 (2011) 744.

4. K. Lin , P. P. Pescarmona, H. Vandepitte, D. Liang, G. V. Tendeloo, P. A. Jacobs, J. Catal., 254 (2008) 64.
5. M.K. Naskar, M. Eswaramoorthy, J. Chem. Sci. 120 (2008) 181.
6. L. A. Solovyov, Chem Soc. Rev. 42 (2013) 3708.
7. S. Wang, C. Ma, Y. Shi, X. Ma, Front. Chem. Sci. Eng. 8 (2014) 95.
8. V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant, Micropor. Mesopor. Mat. 125 (2009) 170.
9. G. N. Vassyllov, Catal. Rev. Sci. Eng., 39 (1997) 209.
10. A. Wroblewska, P. Miadlicki, J. S. Nazzal, M. Sadlowski, Z. C. Koren, B. Michalkiewicz, Micropor. Mesopor. Mater. 258 (2018) 72.
11. H. Chen, Y.P. Peng, K.F. Chen, C.H. Lai, Y.C. Lin, J. Environ. Sci. 44 (2016) 76.
12. X.N. Wei, H.L. Wang, Z.D. Li, Z.Q. Huang, H.P. Qi, W.F. Jiang, Appl. Surf. Sci. 372 (2016) 108.
13. R. Gilani, S. Joshi, V J S. Shankari, P.M. Joshna, V. Rao, IJMG 8 (1) (2017) 1.
14. D. Negoescu, P. Oancea, A. Raducan, M. Puiu, Rev. Roum. Chim., 65(2) (2021) 281.
15. C. Orbeci, R. Stanescu, D. Negoescu, V. Parvulescu, Environ. Eng. Manag. J. 16 (2017) 553.
16. R.I. Bickley, M.J. Slater, W.J. Wang, Process Saf. Environ. Prot. 83 (2005) 205.
17. M. Filip, G. Petcu, E. Anghel, S. Petrescu, B. Trica, P. Osiceanu, N. Stanica, I. Atkinson, C. Munteanu, M. Mureseanu, V. Parvulescu, Catal. Today, 366 (2021) 10-19.
18. L. Yang, Z. Jiang, S. Lai, C. Jiang, H. Zhong, Int. J. Chem. Eng. (2014) 1.
19. C. Lin, K. Tao, H. Yu, D. Hua, S. Zhou, Catal. Sci. Technol. 4 (2014) 4010.
20. T. Olejnik, S. P. Patkowska, A. Lesiuk, J. Ryczkowski, Pol. J. Chem. Technol., 18 (2016) 30.
21. T. Diaconu, M. Ciobanu, G. Petcu, D. Culita, S. Preda, J. P. Cusu, M. Mureseanu, V. Parvulescu, Rev. Roum. Chim., 63 (2018) 467.
22. M. Thommes, Chem. Ing. Technik. 82 (2010) 1059.
23. Y.J. A. Silva, R. Nava, V. H. Morales, S.A. M. Sanchez, M.L.G. Herrera, B. Pawelec, Appl. Catal. B: Environ. 110 (2011) 108
24. T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau, C. Marichal, Micropor. Mesopor. Mater., 153 (2012) 100.
25. K.M. Choi, T. Yokoi, T. Tatsumi, K. Kuroda, J. Mater. Chem. A, 1 (2013) 2485.
26. M.A. Malecka, L. Kepinski, J. Alloy Compd. 430 (2007) 282.
27. K. Naeem, O. Feng, J. Env. Sci., 21 (2009) 527.
28. J. Li, J. Fenga, W. Yan, Appl. Surf. Sci., 279 (2013) 400.

Capitolul III

1. F. Z. Haque, R.Nandanwar, P. Singh, Optik 128 (2017) 191.

2. J. H. Ku, H. S. Kim, M. H. Cho, J. Y. Ahn, S. H. Kim, *Chem. Phys. Lett.* 715 (2019) 134.
3. J. Zhou, B. Song, G. Zhao, G. Han, *Nano. Res. Lett.* 7 (2012) 7.
4. F. Sayilkan, M. Asilturk, H. Sayilkan, Y. Onal, M. Akarsu, E. Arpac, *Turk J. Chem* 29 (2005) 697.
5. M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari, D. D. Dionysiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 125 (2012) 331.
6. A. M. Sescu, L. Favier, D. Lutic, N. S. Donoso, G. Ciobanu, M. Harja, *Water* 13 (2021) 19.
7. Z. Sarteep, A. E. Pirbazari, M. A. Aroon, *J. Water Environ. Nano.* 1 (2016) 135.
8. M. K. Seery, R. George, P. Floris, S.C. Pillai, *J. Photochem. Photobiology A: Chem.*, 189 (2007) 258.
9. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure & App. Chem.* 57 (1985) 603.
10. E. T. Wahyuni, R. Roto, Silver Nanoparticle Incorporated Titanium Oxide for Bacterial Inactivation and Dye Degradation, *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, IntechOpen 2018.
11. K. H. Leong, B. L. Gan, S. Ibrahim, P. Saravanan, *Appl. Surf. Sci.* 319 (2014) 128.
12. F. Wu, X. Hu, J. Fan, E. Liu, T. Sun, L. Kang, W. Hou, C. Zhu, H. Liu, *Plasmonics* 8 (2013) 501.
13. V. Amendola, O.M. Bakr, F. Stellacci, *Plasmonics* 5 (2010) 85.
14. S. Linic, P. Christopher, D. B. Ingram *Nature Materials* 10 (2011) 911.
15. T. Handoko, N.G. Moustakas, T. Peppel, A. Springer, F.E. Oropeza, A. Huda, M. D. Bustan, B. Yudono, F. Gulo, J. Strunk, *Catalysts* 9 (2019) 323.
16. K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T. Watanabe. *J Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1676.
17. C. Chen, X. F. Leic, M. Z. Xue, *J. Chem. Res.* 41 (2017) 475.
18. G. Oliveiri, G. Ramis, V.S. Escibano, *J. Mater. Chem.* 12 (1993) 1239.
19. M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee, *Desalination* 276 (2011) 13.
20. N. Sobana, M. Muruganadham, M. Swaminathan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 258 (2006) 124.
21. A. R. Silva, P. M. Martins, S. Teixeira, S. A. C. Carabineiro, K. Kuehn, G. Cuniberti, M. M. Alves, S. Lanceros-Mendezagh, L. Pereira, *RSC Adv.* 6 (2016) 95494.
22. M. M. Baneshi, S. Jahanbin, A. Mousavizadeh, S. A. Sadat, A. R. Shirazi, H. Biglari, *Pol. J. Environ. Stud.* 27 (2018) 1433.
23. S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T Krause, M. Dezotti, *J. Haz. Mat.* 149 (2007)-631.

24. U. J. Rivera, G. J. Prados, M. Sánchezpolo, M. F. García, I. T. Bautista, J. Haz. Mat. 170 (2009) 298.
25. S. Kochuveedu, Y. H. Jang , D. H. Kim, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 8467.
26. M. Mureseanu, M. Filip, S. Somacescu, A. Baran, G. Carja, V. Parvulescu , Appl. Surf. Sci. 444 (2018) 235.

Capitolul IV

1. M. Munner, M. Qamar, M. Saquib, D.W. & Bahnemann, Chemosphere, 61 (2005) 457.
2. H. Chen, Z. Sun, W. Ni, K.C. Woo, H.Q.Lin, L. Sun, C. Yan, J. Wang, Small 5, (2009) 2111.
3. A. M. Aljeboree, A. N. Alshirifi, A. F. Alkaim, Arab. J. Chem. (2017) 10, S3381–S3393.
4. I. Matos, M. Bernardo, I. Fonseca, Catal. Today 285 (2017) 194.
5. M. Molina-Sabio, R. Reinoso F., Colloid. Surf., A 241 (2004) 15.
6. L. Giraldo, J. C. Moreno-Pirajan, J. Chem. 9 (2012) 938.
7. D. Negoescu, I. Atkinson, M. Gherendi, D. C. Culița, A. Baran, S. Petrescu, B. Trică, R. Ionescu, D. Pelinescu, V. Bratan, V. Parvulescu "Brij 58 assisted Ag/P/C/TiO₂ efficient photocatalysts for water organic pollutants" trimis la publicat J. Alloys Compounds.
8. S. M. Lamine, C. Ridha, H. M. Mahfoud, C. Mouad, B. Lotfi, A. H. Al-Dujaili, Energy Procedia 50 (2014) 393.
9. B. S. Girgis, Y. M. Temerk, M. M. Gadelrab, I. D. Abdullah, Carbon Sci. 8 (2007) 95.
10. J.M Rosas, J. Bedia, J. R. Mirasol, T. Cordero, Fuel 88 (2009) 19.
11. Y.J. Xu, Y. Zhuang, X. Fu, J. Phys. Chem. 114 (2010) 2669.
12. B. Xing, C. Shi, C. Zhang, G. Yi, L. Chen, H. Guo, G. Huang, J. Cao, J. Nanomater., 1- 10 (2016).
13. T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, J. Raman Spectrosc., 7 (6) (1978) 321.
14. S.C. Chan, M.A.Barteau, Langmuir, 21 (2005) 5588.
15. M. Tudose, E. Anghel, D.C. Culita, S. Somacescu, J. Calderon, V. Tecuceanu, F.D. Dumitrascu, O. Dracea, M. Popa, L. Marutescu, C. Bleotu, C. Curutiu, M.C. Chifiriuc, Appl. Surf. Sci. 471 (2019) 553.
16. S. A. Hassan, R. A. El-Salamony, Can. Chem. Trans., 2 (2014),
17. L. Han, Y. Gao, X. Gao, W. Gong, H. Wang, Web of Conferences 245, 02039 (2021).
18. A. Berez, G. Schäfer, F. Ayari, M. Trabelsi-Ayadi, Int. J. Environ. Sci. Technol. 13 (2016) 1625.
19. J. Bedia, M. P. Garzón , A. G. Avilés, J. J. Rodriguez, C. Belver, J. Carbon Research 4 (2018) 63.
20. H. A. AL-Aoh, R. Yahya, M. J. Maah, M. R. Bin Abas, Desal. Water Treat. (2013) 1.