

**“NANOMATERIALE OXIDICE CU PROPRIETĂȚI
FOTOCATALITICE APLICATE ÎN DEGRADAREA
AVANSATĂ A COMPUȘILOR XENOBIOTICI DIN
APĂ - NATIXEN-“**

PN-II-PT-PCCA-2011-3.1-0031

**INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ “ILIE MURGULESCU” AL ACADEMIEI
ROMÂNE – ICF- BUCUREȘTI**

**INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU ECOLOGIE
INDUSTRIALĂ – INCD-ECOIND-BUCUREȘTI**

UNIVERSITATEA BUCUREȘTI

UNIVERSITATEA POLITEHNICA BUCUREȘTI

BUCUREȘTI –ROMÂNIA

21 Octombrie 2016

CUPRINS

I	PREZENTAREA GENERALĂ A PROIECTULUI	5
II	STUDIUL SISTEMULUI TiO₂ NEDOPAT ȘI DOPAT	9
	II.1 Efectul fotocatalitic	9
	II.2 Dopanți	11
	II.3 Tehnici de sinteză a nanopulberilor pe bază de TiO₂	13
III	ANALIZA COMPARATIVĂ A PERFORMANȚELOR TEHNICILOR A OPS FOTOCATALITICE APLICATE ÎN DEGRADAREA NITRODERIVAȚILOR AROMATICI	17
	III.1 Caracteristicile catalizatorului și concentrația	19
	III.2 Natura poluantului și concentrația	20
	III.3 Intensitatea și lungimea de undă a luminii	21
	III.4 Oxigenul dizolvat	22
	III.5 Adiția de oxidant	22
	III.6 pH-ul	23
	III.7. Matricea de impurificare a apei destinată tratării	23
IV	CINETICA ȘI MECANISMUL DEGRADĂRII FOTOCATALITICE A NITRODERIVAȚILOR AROMATICI	24
	IV.1 Modelare cinetică	24
	IV.2 Mecanismul degradării nitroderivatilor aromatici	24
V	NANOPULBERI DE TiO₂ ȘI TiO₂ DOPAT	26
	V.1 Nanopulberi de TiO₂ dopat cu Ni	27
	V.1.1 Analiza termică	27
	V.1.2 Difracția de raze X (XRD)	29
	V.1.3 XPS	31
	V.1.4 TEM	34
	V.1.5 Măsurători magnetice	35
	V.1.6 Evaluarea proprietăților fotocatalitice	36
	V.2 Nanopulberi de TiO₂ dopat cu Co	36
	V.2.1 Analiza termică	36

	V.2.2	Difracția de raze X (XRD)	38
	V.2.3	XPS	41
	V.2.4	TEM	43
	V.2.5	Măsurători magnetice	43
	V.2.6	Evaluarea proprietăților fotocatalitice	44
	V.3	Studiul comparativ structural al pulberilor de TiO ₂ dopat cu Co și Ni .	44
	V.4	Nanopulberi de TiO ₂ dopat cu Fe	45
	V.4.1	Analiza termică	45
	V.4.2	Difracția de raze X (XRD)	47
	V.4.3	XPS	50
	V.4.4	TEM	54
	V.4.5	Măsurători magnetice	57
	V.4.6	Evaluarea proprietăților fotocatalitice	58
	V.5	Studiul comparativ structural al pulberilor de TiO ₂ dopat cu Fe, Co și Ni	58
VI	TESTAREA PRELIMINARĂ A CAPACITĂȚII FOTOCATALITICE A NANOPULBERILOR SINTETIZATE ÎN DEGRADAREA NITRO-DERIVAȚILOR AROMATICI DIN SOLUȚII SINTETICE ȘI SELECTARE FOTOCATALIZATOR		67
	VI.1	Influența naturii și concentrației dopantului	68
	VI.2	Influența temperaturii de calcinare	70
VII	STUDIUL INFLUENȚEI PARAMETRILOR DE OPERARE ASUPRA EFICIENȚEI DEGRADĂRII FOTOCATALITICE A NITRODERIVAȚILOR AROMATICI DIN SOLUȚII SINTETICE		72
	VII.1	Studiul influenței dozei de catalizator	72
	VII.2	Studiul influenței pH-ului	72
	VII.3	Studiul influenței structurii poluantului	74
	VII.4	Studiul influenței concentrației inițiale de poluant	75
VIII	STABILIREA PARAMETRILOR CINETICI AI DEGRADĂRII FOTO-CATALITICE A NITRODERIVAȚILOR AROMATICI ÎN DIVERSE CONDIȚII DE OPERARE PE SOLUȚII SINTETICE		77
IX	EVALUAREA PROCESULUI DE DEGRADARE DIN PUNCT DE VEDERE AL EFICIENȚEI ENERGETICE PE BAZA MODELĂRII PARAMETRILOR CINETICI		84
X	EVALUAREA NIVELULUI DE POLUARE CU NITRODERIVAȚI AROMATICI		86
XI	STABILIREA PARAMETRILOR DE OPERARE AI PROCESULUI DE DEPOLUARE A APELOR REZIDUALE PE INSTALAȚIE PILOT FOTO-		87

	CATALITICĂ SOLARĂ	
	XI.1 Influența dozei de fotocatalizator asupra degradării TNT	89
	XI.2 Influența concentrației inițiale de TNT asupra eficienței degradării	90
XII	EXPERIMENTE DE SEPARARE FOTOCATALIZATOR DIN EFLUENTUL POST-FOTOCATALIZĂ SOLARĂ CU EVALUAREA INFLUENȚEI PARAMETRILOR DE OPERARE ASUPRA PERFORMANȚEI PROCESULUI	93
XIII	EXPERIMENTE DE EVALUARE A INFLUENȚEI RECIRCULĂRII CATALIZATORULUI ASUPRA DEGRADĂRII FOTOCATALITICE A TNT	96
XIV	ELABORAREA TEHNOLOGIEI DE DEGRADARE AVANSATĂ A TNT DIN APE REZIDUALE	98
	CONCLUZII	100
	BIBLIOGRAFIE	101
	DISEMINAREA REZULTATELOR	107

I. PREZENTAREA GENERALA A PROIECTULUI

Fotochimia particulelor semiconductoare a constituit în ultimul timp una din ariile de cercetare cu cel mai crescut interes din domeniul chimiei fizice. Fotocatalizatorii au atras mult atenția ca fiind “catalizatori favorabili mediului” deoarece prezintă un potențial de oxidare a compușilor organici în produși netoxici ca CO_2 și H_2O , descompun NO_x și reduc CO_2 prin iradiere în lumină UV.

Poluarea resurselor de apă cauzată de prezența compușilor chimici de sinteză, generic denumiți substanțe xenobiotice, reprezintă o problemă importantă în ultimii ani, în special în cazul poluanților toxici și refractari ca nitroderivații aromatici. Varietatea lor (nitrobenzeni, nitrofenoli, nitrotolueni), toxicitatea și persistența acestora afectează direct sănătatea ființelor umane și ecosistemele prin contaminarea surselor de apă consumabile de suprafață și subterane.

Promovarea unor metode moderne, performante, economice și ecologice de tratare a apei cum sunt procedeele de oxidare avansată (AOPs) fotocatalitice asistate de semiconductori reprezintă una din tehnicile de reducere a poluării și implicit de protecția mediului. Metoda este considerată eficientă în degradarea compușilor xenobiotici, cum sunt compușii nitroaromatici, și poate fi aplicată pentru conversia poluanților toxici în intermediari biodegradabili sau pentru mineralizarea lor în cursul tratamentului de epurare al apelor uzate.

TiO_2 este cel mai utilizat fotocatalizator pentru decontaminarea mediului, datorită avantajelor pe care le prezintă: stabilitate chimică, termică și biologică ridicată, abilitatea de a fi activat de lumina solară în cazul TiO_2 dopat, sinteza printr-un procedeu simplu și economic și utilizarea fără riscuri de poluare secundară. TiO_2 este cunoscut ca un excelent fotocatalizator care permite degradarea și în final mineralizarea compușilor xenobiotici din apă.

Selecția tehnicilor de sinteză constituie un factor important pentru eficiența nanopulberilor în procese fotocatalitice. Toate proprietățile menționate sunt îmbunătățite în cazul TiO_2 nanostructurat obținut prin metoda sol-gel. Ea constituie acea metodă de procesare în care atât faza cristalină cât și dimensiunea și morfologia nanocristalelor de TiO_2 pot fi controlate. Metoda sol-gel relativ simplă este cel mai mult utilizată, fiind considerată ca o metodă fiabilă pentru obținerea de noi materiale catalitice și totodată un mijloc pentru înțelegerea proprietăților lor fizice și chimice. Doparea TiO_2 cu metale tranziționale constituie o cale de îmbunătățire a proprietăților fotocatalitice și de extindere a răspunsului în lumină vizibilă.

În acest context de preocupări se încadrează și prezentul proiect: *“Nanomateriale oxidice cu proprietăți fotocatalitice aplicate în degradarea avansată a compușilor xenobiotici din apă”* care și-a propus ca **obiectiv general**: utilizarea fotocatalizatorilor sub formă de nanopulberi sol-gel de TiO_2 pur și dopat, ca materiale favorabile mediului, în degradarea avansată a compușilor de nitroderivați aromatici din apele uzate rezultate din activități industriale.

Proiectul are un grad de complexitate distinct prin modalitatea sa de abordare care se referă la sinteza și caracterizarea fotocatalizatorilor dopați, procesele fotocatalitice și contextul fluctuant privind apele uzate cu diferite proveniențe.

Luând în considerare lipsa unui studiu sistematic privind degradarea avansată a unor compuși nitroaromatici utilizând fotocatalizatori de TiO_2 dopat cu metale grele, **noutatea proiectului a constat în următoarele:**

- sinteza unor nanopulberi oxidice cu proprietăți fotocatalitice și promovarea lor ca produse nepoluante și ecologice, cu aplicații în tratarea apelor uzate;
- dezvoltarea unei metode noi și moderne de tratament pentru apa impurificată cu compuși nitroaromatici care face parte din procedurile de avangardă de degradare avansată, care nu au fost aplicate în România .
- degradarea câtorva poluanți rezistenți chimic până la mineralizare totală.

Consortiul constituit pentru elaborarea proiectului este format din Institutul de Chimie Fizică “Îlie Murgulescu” al Academiei Române (ICF) în calitate de coordonator și Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Ecologie industrială (INCD-ECOIND), Universitatea din București (UB) și Universitatea Politehnica din București (UPB), în calitate de parteneri. **Considerând competența partenerilor care formează consorțiul în domenii de cercetare diferite dar complementare** (ca sinteza și caracterizarea nanopulberilor, depoluarea apei și evaluarea cinetică a procesului de degradare), obiectivul general al proiectului a fost atins. Cei patru parteneri în consorțiu au efectuat în perioada 2012-2016, activități de cercetare fundamentală, cercetare aplicativă și activități suport de diseminare a rezultatelor obținute. În Tabelul 1 sunt prezentate defalcăt, pe etape de cercetare, activitățile realizate de partenerii din consorțiu.

Tabelul 1. Prezentarea etapelor și activităților din planul de realizare a proiectului

Etapa	Activitatea	Partener realizator
Etapa 1 - Studiul critic privind nivelul cunoașterii în sinteza de nanopulberi pe bază de TiO ₂ și aplicarea acestora în degradarea avansată a nitroderivaților aromatici	1.1. Analiza critică a tehnicilor de sinteză a nanopulberilor pe baza de TiO ₂ . Bază de date referitoare la sinteza sol-gel a nanopulberilor de TiO ₂ dopat cu Fe, Co, Ni.	ICF
	1.2. Evaluarea tehnicilor specifice de caracterizare morfologică și structurală a nanopulberilor pe bază de TiO ₂ .	UB
		UPB
	1.3. Analiza comparativă a performanțelor tehnicilor AOPs de fotocataliză aplicate în degradarea nitroderivaților aromatici. Bază de date pentru fotocataliză.	INCD-ECOIND
	1.4 Considerații de natură cinetică privind degradarea avansată a nitroderivaților aromatici. Bază de date cinetice.	UB
Etapa 2 - Evaluarea capacității fotocatalitice a nanopulberilor oxidice în degradarea nitroderivaților aromatici din apă.	2.1. Stabilirea parametrilor de sinteză pentru obținerea nanopulberilor oxidice pe bază de TiO ₂ prin metoda sol-gel.	ICF
	2.2. Investigarea caracteristicilor morfologice și structurale ale nanopulberilor sintetizate. Caracterizarea nanopulberilor de fotocatalizatori.	ICF
		INCD
		UB
		UPB
	2.3. Testarea preliminară a capacității fotocatalitice a nanopulberilor sintetizate în degradarea nitrobenzenului din soluții sintetice și selectare fotocatalizator. Optimizarea fotocatalizatorului.	INCD-ECOIND
	2.4. Studiul influenței parametrilor de operare asupra eficienței degradării fotocatalitice a nitroderivaților aromatici din soluții sintetice. Parametrii operaționali.	INCD-ECOIND
Etapa 3 - Evaluarea capacității fotocatalitice a nanopulberilor oxidice în degradarea nitroderivaților aromatici din apă.	2.5. Stabilirea parametrilor cinetici ai degradării fotocatalitice a nitrobenzenului în diverse condiții de operare pe soluții sintetice. Model cinetic.	UB
	2.6. Evaluarea procesului de degradare a nitrobenzenului din punct de vedere al eficienței energetice pe baza modelării parametrilor cinetici.	UB
	3.1. Stabilirea parametrilor de sinteză pentru obținerea nanopulberilor oxidice pe bază de TiO ₂ prin metoda sol-gel. Sinteza de fotocatalizatori dopați.	ICF
	3.2. Investigarea caracteristicilor morfologice și structurale ale nanopulberilor sintetizate. Caracterizarea nanopulberilor de fotocatalizatori.	ICF
		INCD-ECOIND
		UB
	3.3. Testarea preliminară a capacității fotocatalitice a	UPB
		INCD-ECOIND

Evaluarea nivelului de poluare cu nitroderivați aromatici și teste de depoluare în context real de impurificare	nanopulberilor sintetizate în degradarea altor nitroderivați aromatici din soluții sintetice și selectare fotocatalizator. Optimizarea fotocatalizatorului.	
	3.4. Studiul influenței parametrilor de operare asupra eficienței degradării fotocatalitice a altor nitroderivați aromatici din soluții sintetice. Parametrii operaționali.	INCD-ECOIND
	3.5. Stabilirea parametrilor cinetici ai degradării fotocatalitice a altor nitroderivați aromatici în diverse condiții de operare pe soluții sintetice. Model cinetic.	UB
	3.6. Evaluarea procesului de degradare a altor nitroderivați aromatici din punct de vedere al eficienței energetice pe baza modelării parametrilor cinetici. Eficiența energetică, proces de degradare poluanți	UB
	3.7. Evaluarea nivelului de poluare cu nitroderivați aromatici din diferite surse de apă. Date privind nivelul poluării.	INCD-ECOIND
	3.8. Optimizarea parametrilor de sinteză în vederea obținerii fotocatalizatorilor dopați cu eficiență în procesele de depoluare. Fotocatalizatorul performant.	ICF
	3.9. Investigarea fizico-chimică și funcțională a fotocatalizatorului. Caracterizarea fotocatalizatorului.	ICF
		INCD-ECOIND
		UB
Etapa 4 - Elaborarea soluției tehnologice de depoluare a apelor cu conținut de nitroderivați aromatici pe instalație solară model.	3.10. Stabilirea parametrilor de operare ai procesului de depoluare a apelor reziduale pe instalație pilot fotocatalitică solară. Parametrii de operare.	UPB
	4.1. Selectarea condițiilor optime de sinteză în vederea obținerii fotocatalizatorului dopat performant cu eficiență maximă în procesele de depoluare.	INCD-ECOIND
		ICF
		UB
Etapa 5 - Promovarea și diseminarea rezultatelor proiectului.	4.2. Caracterizarea morfostructurală și fotocatalitică a catalizatorului performant.	UPB
		INCD-ECOIND
		ICF
	4.3. Elaborarea tehnologiei de degradare avansată a nitroderivaților aromatici din ape. Tehnologia de tratare a apei.	UB
		UPB
		INCD-ECOIND
		ICF
5.1. Identificarea și atribuirea drepturilor de proprietate intelectuală asupra rezultatelor proiectului.	5.2. Demonstrarea funcționalității soluției tehnologice propuse.	UB
		UPB
		INCD-ECOIND
		ICF
	5.2. Demonstrarea funcționalității soluției tehnologice propuse.	UB
		UPB

II. STUDIUL SISTEMULUI TiO₂ NEDOPAT ȘI DOPAT

Interesul față de fotocatalizatorii pe bază de TiO₂ a fost remarcabil încă de când Fujishima și Honda (1972) au raportat chimia redox a TiO₂, indusă de radiațiile UV. Recent, Fujishima și colab. (2008) au subliniat numărul uluitor de publicații referitoare la studii fotochimice heterogene (în general) și dedicate TiO₂, în particular. Din review-ul lor referitor la Rapoarte despre Știința Suprafeței rezultă că numărul de publicații a crescut enorm în ultima decadă, iar din ~2400 articole pe tema fotochimiei heterogene publicate în 2008, majoritatea de 80% se referă la materiale pe bază de TiO₂. Acest nivel remarcabil al activității de publicare reflectă potențialul pentru noi utilizări rezultat din cercetările în acest domeniu.

II.1. Efectul fotocatalitic

Dioxidul de titan este un semiconductor fotoactiv. Când este iluminat cu lumină UV, un electron din banda de valență avansează în banda de conducție, generând un deficit de electroni sau un gol în banda respectivă (de valență) și implicit, o supraîncărcare a benzii de conducție. În TiO₂ cristalin, banda de conducție este formată din orbitali liberi 3d de Ti, în timp ce banda de valență se formează prin umplerea orbitalilor 2p ai O. S-a confirmat faptul că vacanțele de oxigen pot fi tratate ca donori de electroni care determină conductivitatea de tip “n”. Adsorbția oxigenului are o mare influență asupra fotoconductivității în TiO₂ nanocristalin poros (Brajsa, et al. 2004). Perechile electron-gol generate reacționează cu apa sau cu oxigenul pentru a produce radicali (Ox) pe suprafața semiconductorului. Deoarece speciile organice se adsorb și se desorb de pe suprafața catalizatorului, radicalii formați reacționează ușor cu speciile adsorbite, oxidându-le, cu formare de CO₂, H₂O și specii parțial oxidate.

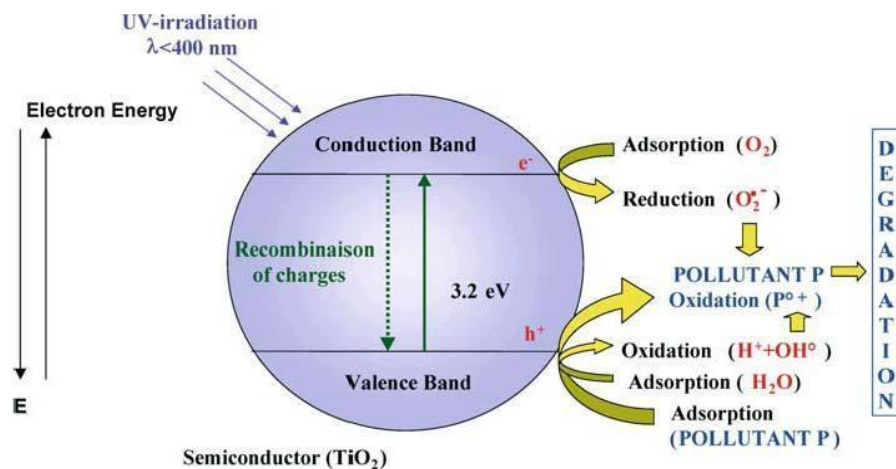
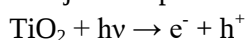
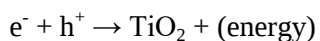


Figura 1. Mecanismul fotoactivării unui semiconductor catalizator

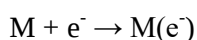
Mai jos este prezentat un model de mecanism fotocatalitic:



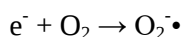
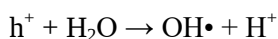
1. Fotogenerarea perechilor electron-gol



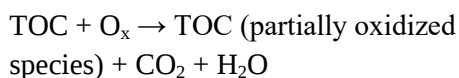
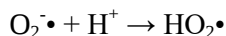
2. Recombinarea electron-gol



Metalul atrage electronul liber din banda de conducție a TiO₂, încetinește recombinarea și promovează formarea radicalilor

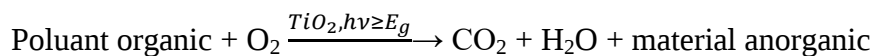


3. Formarea radicalilor (simbol O_x)



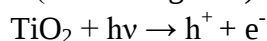
4. Oxidarea radicală a compușilor organici

Reacția de mai jos descrie procesul corespunzător fotocatalizei unui semiconductor folosit pentru degradarea poluanților organici:

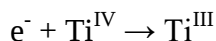
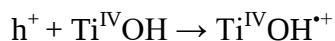


Studiind mecanismul acestei reacții, Philippopoulos și Nikolaki (2010) au prezentat cele mai importante etape ale procesului ca fiind următoarele:

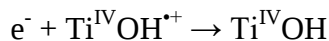
(a) Generarea purtătorilor de sarcini (electroni-goluri):



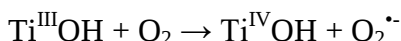
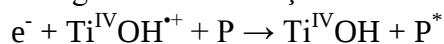
(b) Captarea purtătorilor de sarcini:



(c) Recombinarea sarcinilor:



(d) Transferul de sarcină către regiunea de interfață:



unde P este poluantul organic iar P^* reprezintă forma oxidată a lui P. Philippopoulos și Nikolaki (2010) menționează că atât mecanismul exact al acestui process, cât și rolul fiecăruia dintre componentii reacțiilor rămân, încă, un subiect de cercetat.

II.2. Dopanți

Degradarea fotocatalitică a agenților poluanți utilizând fotocatalizatori sol-gel pe bază de TiO_2 reprezintă o alternativă atractivă pentru utilizări în protecția mediului înconjurător în raport cu tehnologiile convenționale de tratare a apei.

În comparație cu alți fotocatalizatori, dioxidul de Ti este cel mai promițător dintre materiale, datorită proprietăților sale specifice:

- reactivitate mare la activare cu energia fotonului ($\lambda = 300-390$ nm);
- inerție chimică și biologică ridicată, în comparație cu alți catalizatori (CdS, GaP), care se degradează în compuși secundari toxici;
- stabilitate termică și proprietăți mecanice puternice;
- cost scăzut.

În ciuda faptului că TiO_2 este cel mai promițător fotocatalizator, el nu poate fi activat decât de lumină cu lungimea de undă ≤ 390 nm. Regiunea UV a spectrului (sub 390 nm) constituie numai circa 4% din energia disponibilă a spectrului solar. De aceea a devenit necesară o cercetare considerabilă, în scopul extinderii răspunsului acestui fotocatalizator, în direcția părții vizibile a spectrului solar. Un alt dezavantaj al dioxidului de Ti constă în faptul că recombinarea electron-gol (purtătorul de sarcini) are loc într-un intervalul de timp de ordinul nanosecundelor și în absența promotorilor (ex. Pt sau RuO_2) activitatea fotocatalitică scade. Depunerea sau

încorporarea ionilor metalici ca dopanți în particulele de TiO_2 poate influența performanțele acestor fotocatalizatori. Aceasta afectează dinamica recombinării electron-gol și transferul de sarcină interfacial. Doparea adecvată cu anioni sau cationi constituie una dintre variantele posibile de a reduce banda interzisă a TiO_2 și a permite activarea acestuia de către lumina solară. Astfel fotoreactivitatea probelor de TiO_2 dopat poate fi investigată prin experimente de fotodegradare a poluanților prin iradiere atât în ultraviolet cât și în vizibil. Cea mai eficientă îmbunătățire a fotoactivității prin dopare s-a constatat pentru particule cu dimensiuni de ordinul „nano”, în care ionii dopantului sunt localizați în primii 1-2 nm de la suprafață (Beydoun et al. 1999). Studii recente (Choi et al. 1994; Crișan et al. 2011, Gupta and Tripathi, 2011; Hashimoto et al. 2005; Herrmann 2005; Lu et al. 2012; Nie et al. 2009; Tan et al. 2011) au evidențiat faptul că procedura dopării reprezintă o posibilitate de a îmbunătăți eficiența proceselor fotocatalitice. Ionii dopantului pot acționa ca niște capcane, atât pentru goluri, cât și pentru electroni, sau pot media transferul de sarcină interfacială (Choi et al. 1994). Cunoscut și sub denumirea de „dopare cu impurități”, procedeul asigură extinderea răspunsului spectral al unui semiconductor cu bandă interzisă largă spre lumina vizibilă. Un avantaj al utilizării metodei sol-gel constă în abilitatea de a controla, într-o manieră simplă, concentrația dopantului în nanostructura TiO_2 . Îmbunătățirea activității fotocatalitice a TiO_2 modificat cu metale nobile (Pt, Pd, Au, Ag, etc) a fost explicată prin prisma unui mecanism fotoelectrochimic în care electronii generați în urma iradierii cu lumină UV a semiconductorului (TiO_2) se transferă particulelor metalice cu care este încărcat, în timp ce golurile rămân în semiconductor, ceea ce are ca rezultat o întârziere a recombinării electron-gol (Zhang et al. 2001). Joncțiunea semiconductor-metal este numită barieră Schottky. Ea poate servi ca o capcană eficientă de electroni prevenind recombinarea electron-gol (Linsebigler et al. 1995). Choi și colab. (1994) au efectuat un studiu aprofundat al efectului dopării TiO_2 nanocristalin cu 21 de tipuri de ioni ai metalelor tranziționale. Ei au stabilit dependența activității fotocatalitice de concentrația ionilor metalici dopanți. Există o concentrație optimă a dopantului care asigură cea mai bună performanță fotocatalitică a TiO_2 dopat. Peste această valoare, dopanții metalici pot acționa ca centrii de recombinare electroni-goluri, ceea ce este în detrimentul activității catalitice. Totuși, este dificil de introdus nanoparticule metalice în mesopori prin metodele tradiționale de impregnare, deoarece ele tind să se depună masiv pe partea din exterior a suprafeței materialelor mesoporoase. În plus, controlul încărcării, din punct de vedere cantitativ, este dificil, în cazul impregnării (Yuan et al. 2006). Metoda sol-gel permite

prepararea, cu ușurință, a materialelor nanocompozite, cum ar fi matricile anorganice conținând faze metalice înalt dispersate.

Datorită poziției diferite a dopantului în rețeaua gazdă, diferiți dopanți nu au același efect în ceea ce privește captarea electronilor și/sau a golurilor pe suprafață sau pe parcursul transferului de sarcini. În consecință, eficiența fotocatalitică diferă, de asemenea, în funcție de tipul dopanților (Shah et al. 2002). Selectarea dopanților depinde de reacția care interesează să aibă loc. Nu toți dopanții acționează eficient pentru toate reacțiile. De exemplu, Fe^{3+} acționează bine în cazul catalizei CHCl_3 , dar nu și în cazul 2-clorfenolului (Burns et al. 2002). Dopanții împiedică formarea structurii cristaline, conducând la densificare și la apariția structurilor non-cristaline, deoarece dopantul ocupă și completează legături mecanice și chimice nesatisfăcute.

II.3. Tehnici de sinteză a nanopulberilor pe bază de TiO_2

În aplicațiile sale, TiO_2 apare atât ca material amorf cât și ca material cristalin: anatas, brookite și rutil. Faza anatas (cu o structură tetragonală centrată) a TiO_2 este cunoscută pentru aplicațiile sale în fotocataliză, senzor de gaze, celule solare și sisteme electrochimice. Faza rutil a TiO_2 (tetragonal simplu) are aplicații în construcția condensatoarelor electrice, a filtrelor, a circuitelor de putere și capacitoarelor datorită constantei sale dielectrice mari. Astfel, comportamentul fotocatalitic al nanopulberilor pe bază de TiO_2 depinde de structura sa cristalină, parametrii rețelei, defectele rețelei, de tensiuni interne, suprafața specifică și de dimensiunea și morfologia particulelor. Creșterea suprafeței specifice sau micșorarea dimensiunii particulelor primare pot îmbunătăți performanțele în majoritatea aplicațiilor.

Selecția tehnicilor de sinteză constituie un factor important pentru eficiența nanopulberilor în procesul fotocatalitic. Pentru sinteza acestor materiale se pot folosi numeroase metode care au fost prezentate detaliat în review-ul publicat la Water Air Soil Pollution jurnal (Răileanu et al. 2013). Menționăm: *sinteza prin reacții în fază solidă, metoda hidrotermală, metoda solvotermală, metoda precipitării și co-precipitării, metoda prin micelii și micelii inverse, metoda combustiei, procesare termică în plasmă, piroliza cu pulverizare în flacără, imobilizarea nanopulberilor de TiO_2 în matrice polimeră, sinteza biologică, metoda sonochimică, metoda sol-gel.*

În ultimele trei decade s-au făcut progrese remarcabile în știința procesării materialelor ceramice ca rezultat al utilizării intense a “chimiei umede”.

Considerat unic și fascinant atât din punct de vedere științific cât și practic, *procesul sol-gel* a câștigat în ultimii ani din ce în ce mai multă importanță în domeniul științei materialelor, fiind unanim recunoscut pentru unicitatea avantajelor sale în prepararea unor materiale speciale și a unor biomateriale cu proprietăți remarcabile (electrice, magnetice, optice sau de senzor, etc).

Chimia soluțiilor oferă multe căi posibile pentru ‘manipulare chimică’ și permite variate combinații în sinteza solidelor de diverse structuri, compoziții și morfologii (Jolivet et al. 2000). Motivarea pentru procesarea sol-gel constă în primul rând în puritatea ridicată și omogenitate precum și în temperatura de procesare mai joasă asociată cu sol-gelurile, în comparație cu tradiționala metodă de topire a sticlei sau cu metoda de obținere a pulberilor ceramice (Hench and West, 1990).

Datorită posibilității de a conduce reacțiile chimice ce au loc în soluție prin procedeul sol-gel, obținerea de materiale nano-dimensionate cu proprietăți pre-determinate este o tehnologie relativ nouă. Unul dintre avantajele preparării materialelor oxidice prin metoda sol-gel este posibilitatea de a controla microstructura și omogenitatea acestora deoarece majoritatea aplicațiilor se concentrează pe materiale omogene.

Precursorii moleculari se transformă într-o rețea oxidică prin reacții de hidroliză și condensare. În mod curent se folosesc două căi, funcție de natura precursorilor moleculari: alcoxizi metalici în solvent organic sau săruri metalice în soluții apoase (Livage and Ganguli, 2001).

Ward și Ko (1995) consideră metoda sol-gel, o metodă fiabilă pentru obținerea de noi materiale catalitice și totodată un instrument experimental în înțelegerea proprietăților lor fizice și chimice. Datorită marelui interes tehnologic pentru produse de dioxid de titan utilizate în diverse domenii, s-a pus accentul pe metodele superioare de sinteză prin tehnici sol-gel.

Hidroliza alcoxizilor (metoda organică) reprezintă calea cea mai comună pentru prepararea particulelor de TiO₂. Reacțiile chimice pot fi schematic prezentate după cum urmează:



Descrierea foarte simplificată a chimiei sol-gel implică două idei cheie:

(1) formarea unui gel ca rezultat al condensării speciilor parțial hidrolizate într-o rețea polimerică tri-dimensională, și (2) orice factor care influențează aceste reacții poate avea impact asupra proprietăților gelurilor rezultate. Cum hidroliza și policondensarea au loc în același timp, fiind în concurență, există posibilitatea de a schimba într-un anumit fel vitezele lor relative. Există mulți factori care influențează procesul.

Ward și Ko (1995) consideră că tocmai controlul acestor factori (în general numiți ‘parametrii sol-gel’) face diferența între sol-gel și alte metode de preparare. O listă a parametrilor cei mai reprezentativi include: ambele tipuri de precursori și solventul, concentrația precursorului, conținutul de apă și catalizator (acid sau bază), pH-ul soluției, temperatura și prezența aditivilor. Aceștia toți influențează structura gelului inițial și ca o consecință proprietățile materialului în toate etapele de procesare ulterioare. Alți parametri importanți ai procesării sol-gel se referă la îmbătrânire (timpul între formarea gelului și uscarea sa) și la condițiile de uscare care pot influența mult produsul sol-gel. Căile de preparare și efectele diferiților parametri în timpul reacțiilor de hidroliză-condensare au fost prezentate în detaliu într-o lucrare recentă a autorilor (Crișan et al. 2011).

Diversitatea materialelor pe bază de TiO_2 obținut prin sol-gel este foarte mare datorită posibilității de a controla parametrii de hidroliză-policondensare și a procesului de densificare. Efectul variațiilor structural moleculare în gel, prin modificarea parametrilor de reacție poate fi evaluat în principiu prin stabilirea proprietăților materialelor oxidice rezultate.

În cazul pulberilor sol-gel, procesul sol-gel se referă la procesarea în soluție a unor materiale solide care nu depun, deci nu sunt precipitate. Ele pot fi soluri (compuse din unități discrete care rămân dispersate în lichid) sau geluri (constituite din rețele solide tri-dimensionale răspândite în întreaga matrice lichidă).

Rezultatul succesiunii de reacții prezentate mai sus, presupune următoarele transformări ale precursorilor în mediu apos: hidroliză $\rightarrow$ polimerizare $\rightarrow$ nucleație $\rightarrow$ creștere. În cazul unui precursor ne-ionizat, ca alcoxizii, reacțiile de hidroliză și polimerizare conduc la structuri polimerice lineare conținând legăturile M-O-M, favorizate de o hidroliză lentă în comparație cu polimerizarea (Pierre 1992).

Avantajul metodei sol-gel în prepararea materialelor mono-componente se referă la puritatea foarte mare datorată calității precursorilor disponibili și la posibilitatea de a crea

proprietăți texturale ale produsului, în special suprafața specifică și distribuția dimensiunii porilor. Pentru sistemele multi-componente se pot menționa următoarele avantaje specifice: abilitatea de a controla atât structura cât și compoziția la nivel molecular, posibilitatea de a introduce câțiva componenți într-o singură etapă și posibilitatea de a impune constrângeri cinetice unui sistem și prin aceasta de a stabiliza fazele metastabile. Mai mult, trebuie menționate controlul formei și al dimensiunii (de obicei, mono-disperse) ca și dimensiunea nanometrică a particulelor. Procesul sol-gel permite sintetizarea nanopulberilor cu structură mai elaborată din punct de vedere al compoziției, purității, dimensiunii și distribuției dimensionale

Caracteristicile promițătoare ale fotocatalizatorului dopat, în ceea ce privește înlocuirea surselor de lumină artificială UV cu lumina solară policromatică, reprezintă o provocare pentru cercetatorii din domeniul sintezei fotocatalizatorilor și a mediului. Un avantaj al utilizării metodei sol-gel este posibilitatea de a controla într-un mod simplu concentrația dopantului în nanostructura dioxidului de titan. Studiile noastre recente privind nanomaterialele de TiO_2 obținute prin sol-gel, dopate cu sulf (Crișan et al. 2007, Crișan et al. 2008; Răileanu et al. 2009], Ag (Răileanu et al. 2009), Pd (Crișan, Drăgan et al. 2008; Crișan, Brăileanu et al. 2008), Au (Crișan, Drăgan et al. 2011) au fost completate cu studiul prezent despre doparea cu metale tranzitionale (Fe, Co, Ni) amplu prezentat în review-ul: “ TiO_2 -based Nanomaterials with Photocatalytic Properties for the Advanced Degradation of Xenobiotic Compounds from Water. Literature Survey”, autori: Mălina Răileanu, Maria Crișan, Ines Nițoi, Adelina Ianculescu, Petruța Oancea, Dorel Crișan, Ligia Todan, publicat în *Water Air Soil Pollution (2013) 224:1548* (45 pg); DOI 10.1007/s11270-013-1548-7. Modificarea TiO_2 prin doparea cu metale tranziționale reprezintă o alternativă de succes prin care unii cercetători au realizat degradarea completă a unor coloranți organici în tratarea apelor reziduale (Han et al. 2009).

III. ANALIZA COMPARATIVĂ A PERFORMANTELOR TEHNICILOR AOPS FOTOCATALITICE APLICATE ÎN DEGRADAREA NITRODERIVAȚILOR AROMATICI

Analiza comparativă a performanțelor tehnicilor AOPs fotocatalitice aplicate în degradarea nitroderivaților aromatici a avut ca scop evaluarea influenței parametrilor de operare asupra eficienței și cineticii degradării poluantului în vederea implementării acestei metode în tratarea apelor.

Poluarea resurselor de apă cauzată de prezența compușilor chimici de sinteză, generic denumiți substanțe xenobiotice, reprezintă o problemă importantă în ultimii ani, în special în cazul poluanților toxici și refractari cum este și cazul nitroderivaților aromatici. În vederea asigurării unui management sustenabil al resurselor de apă, promovarea unor metode moderne, performante de tratare cum sunt procedeele de oxidare avansată (AOPs) fotocatalitice asistate de semiconductori, reprezintă una din tehnicile de reducere a poluării la sursa care permite protejarea calității receptorilor naturali și implicit protecția mediului.

În prezent, TiO_2 este cel mai utilizat fotocatalizator în decontaminarea mediului (Gaya and Abdullah, 2008), datorită avantajelor pe care le prezintă: stabilitate chimică și biologică ridicată, abilitatea de a fi activat de lumina solară, în cazul catalizatorilor dopați, sinteza printr-un procedeu relativ simplu și necostisitor, utilizarea fără riscuri de poluare secundară. Literatura de specialitate prezintă numeroase studii privind aplicarea fotocatalizei asistată de TiO_2 în degradarea diferitelor clase de poluanți toxici, printre care și nitroderivații aromatici –Tabelul 2-.

Tabelul 2. Aplicații ale fotocatalizei asistată de TiO_2 în degradarea poluanților nitroaromatici din apă

Poluant	Catalizator		Sursa de iradiere	Referința bibliografică
	Tip	Concentrație (g/L)		
2-, 3-, 4-nitrofenol	TiO_2 (Degussa P25)	0,4	lampă Hg (125W) $\lambda=254$ nm	Di Paola et al. 2003
2-nitrofenol	TiO_2 (Degussa P25)	2	lampă UV $\lambda=365$ nm	Wang et al. 1998
4-nitrofenol	TiO_2 (Degussa P25) Mo-TiO_2	0,2	lampă Hg (125W) $\lambda=254$ nm	Lopez and Gomez 2011
4-nitrofenol	TiO_2 (Degussa P25) Pt-TiO_2	1	lampă Hg (125W)	Facchim 2000

4-nitrofenol	TiO ₂ /M- TiO ₂ M: Mo, W, Fe, V, Cr, Cu, Co	1,4	lampă Hg (125W)	Di Paola et al. 2002
4-nitrofenol	TiO ₂	2,5	lampă Hg (450 W) $\lambda > 340$ nm	Dieckmann and Gray 1996
4-nitrofenol	TiO ₂ /Fe- TiO ₂	0,4	lampă UV $\lambda = 340$ nm	Zhao et al. 2010
trinitrofenol	TiO ₂ (Degussa P25)	1	lampă Xenon	Katsani et al. 2011
nitrobenzen	TiO ₂ ZnO	0,2 0,5	lampă Xenon (1500W)	Pelizzetti et al. 1993 Minero et al. 1994
nitrobenzen	TiO ₂ (Degussa P25)	0,05-0,4	lumină solară	Bhatkhande et al. 2003
nitrobenzen	TiO ₂ (Degussa P25/ Aldrich)	0,05-0,3	lampă UV $\lambda = 365$ nm $\lambda = 254$ nm	Bhatkhande et al. 2004
nitrobenzen	TiO ₂ (Degussa P25)	0,2	lampă Xenon (1500W) $\lambda = 340-400$ nm	Piccinini et al. 1997
nitrobenzen	TiO ₂ /M-TiO ₂ M:Li,Pd,Sr,Mg	0,2	lampă Hg (125W)	Tayade et al. 2011
2-, 3-, 4-nitrotoluen	TiO ₂ (FujititanTP-2) Pt- TiO ₂	4 3	lampă Hg de presiune înaltă (500W)	Vohra et al. 2002
trinitrotoluen	TiO ₂	0,2	lampă Hg de presiune medie (450W) $\lambda > 340$ nm	Schmelling and Gray 1995
trinitrotoluen	TiO ₂ (Degussa P25)	0,1	lampă Hg (200W)	Wang and Kutal. 1995
mono-, di-, tri- nitrobenzen mono-, di-, tri- nitrotoluen	TiO ₂ (Degussa P25)	1	lampă Xenon (150W)	Dillert et al. 1995
mono-, di-, tri- nitrofenol	TiO ₂ (FujititanTP-2)	0,075	lampă Hg (500W)	Tanaka et al. 1997
di-, tri-nitrobenzen trinitrotoluen	TiO ₂ (Degussa P25)	0,1	lampă Hg $\lambda = 254$ nm	Nahen et al. 1997
trinitrotoluen trinitrobenzen	TiO ₂ (Degussa P25)	1	lampă Xenon (150W)	Dillert et al. 1996

Se evidențiază că degradarea poluanților nitroaromatici prin fotocataliză se poate realiza cu catalizatori pe bază de TiO_2 nedopat sau dopat cu metale. ultimii prezentând în general caracteristici îmbunătățite care asigură degradarea avansată a poluanților.

Procesul de degradare a poluantului este complex și dependent de numeroși parametri, dintre care cei mai importanți sunt: caracteristicile și concentrația catalizatorului, natura și concentrația poluantului, intensitatea și lungimea de undă a luminii, concentrația oxigenului dizolvat, pH-ul și matricea de impurificare a sistemului apos. În continuare se vor prezenta date din literatură de specialitate privind influența acestor parametri asupra performanțelor procesului de degradare a nitroderivaților aromatici.

III.1. Caracteristicile catalizatorului și concentrația

Fotoactivitatea în raport cu poluantul este principala caracteristică care exprimă performanța de degradare a catalizatorului. **Prezența dopanților** poate genera diferite modificări ale eficienței de degradare a poluantului, respectiv fie creșterea, fie scăderea fotoactivității catalizatorului în raport cu poluantul țintă. Di Paolo și colab. (2002), evaluând fotodegradarea 4-nitrofenolului în prezență de TiO_2 dopat cu diferite metale tranziționale (Co, Cr, Cu, Fe, Mo, V, W) constată că viteza inițială de degradare a poluantului (r_0) este dependentă de constanta de viteză a procesului de recombinare a electronilor și golurilor (k_r) și de punctul de sarcină zero (PZC) al catalizatorului. Prezența metalului tranzițional în anumite zone pe suprafața catalizatorului, favorizează captarea prin reacții redox a electronilor fotogenerați prelungind timpul de viață al golurilor implicate în reacțiile de conversie a poluantului, ceea ce determină creșterea fotoactivității catalizatorului în raport cu degradarea acestuia.

În cazul dopării cu Fe a TiO_2 , datele prezentate în literatura de specialitate sunt controversate. Unii autori arată că Fe (III) poate fi considerat un centru de recombinare a electronilor cu golurile conducând la creșterea valorii constantei de viteză k_r (Navio et al.1999, Serpone et al. 1994), ceea ce defavorizează fotodegradarea poluantului. Alte studii demonstrează că doparea cu Fe în concentrații corespunzătoare poate produce creșterea semnificativă a timpului de viață al sarcinilor, care poate fi extins de la nanosecunde la minute și chiar ore (Gennari and Pasquevich 1998).

Concentrația de element dopant este un alt parametru de influență a fotoactivității catalizatorului. Zhao et al. (2010), utilizând catalizatorul dopat Fe-TiO₂ la degradarea 4-nitrofenolului, constată că fotoreactivitatea scade cu creșterea concentrației de metal în domeniul 1-8% la timp scurt de iradiere, dar la prelungirea iradierii peste 45 min se constată creșterea acesteia cu conținutul de metal, concentrația optimă de metal înregistrată este 1%. Efectul pozitiv al prezenței fierului asupra activității fotocatalitice a catalizatorului se datorează rolului de captator de electroni și goluri pe care îl au ionii de metal tranzițional, în special la concentrații scăzute (Ambrus et al. 2008, Yu et al. 2009). După cum am menționat anterior, ionii de fier pot acționa și ca centrii de recombinare ai electronilor cu golurile, în special la concentrații crescute de metal (Ambrus et al. 2008).

Concentrația de catalizator este direct proporțională cu viteza globală de degradare a poluantului, într-un sistem catalitic real. Aceasta dependență liniară se menține până când concentrația atinge o valoare limită peste care viteza de degradare devine independentă de concentrație (Gaya and Abdullah, 2008). Efectul limitativ al concentrației de catalizator este datorat agregării particulelor de catalizator cu creșterea concentrației acestuia, ceea ce determină reducerea numărului de situsuri active și opacizarea suspensiei de TiO₂. Ca urmare a apariției procesului de împrăștiere a luminii, numărul de fotoni care interacționează cu catalizatorul se reduce determinând încetinirea procesului de separare de sarcini și respectiv a degradării poluantului (Chan and Ray, 1998). Pe lângă geometria reactorului și sursa de iradiere aplicată, *utilizarea catalizatorului dopat cu fotoactivitate superioară comparativ cu a celui nedopat reprezintă unul din factorii care influențează semnificativ performanța procesului de degradare a poluantului* (Haque and Muneer, 2007; Saquib et al., 2008).

Se apreciază că în orice aplicație, reactorul fotocatalitic trebuie să funcționeze cu doza optimă de catalizator pentru a evita apariția fenomenelor nedorite specifice excesului acestuia, ceea ce va permite absorbția eficientă a fotonilor și degradarea avansată a poluantului.

III.2. Natura poluantului și concentrația

Printre proprietățile structurale care influențează degradabilitatea unui poluant aromatic se numără natura substituenților, numărul și poziția acestora (Parraa et al. 2003). Degradarea poluanților aromatici este favorizată de prezența ca substituenți a unor grupări donoare de

electroni de tipul hidroxil și respectiv defavorizată de grupările respingătoare de electroni de tipul nitro (Tanaka et al. 1997). Comportarea diferită la oxidare a celor doi nitroderivați este determinată de electronegativitatea diferită a grupărilor funcționale substituite la nucleul aromatic, care influențează densitatea de electroni a nucleului aromatic. Deoarece degradarea fotocatalitică a poluantului are la baza atacul electrofil al radicalilor hidroxil, existența unei densități mai mari de electroni la nivelul nucleului aromatic va favoriza oxidarea. În consecință, degradarea poluanților care prezintă ca substituenți grupări nitro se va realiza cu viteze mai mici, acest efect fiind mai accentuat cu cât numărul acestor grupări este mai mare.

Poziția substituenților în nucleul aromatic este o altă caracteristică structurală care influențează reactivitatea compușilor aromatici la oxidare fotocatalitică. În vederea evaluării influenței acestui parametru, Di Paola și colab. (2003) au efectuat experimente de degradare a 2-, 3-, și 4-nitrofenol ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) în suspensie de TiO_2 (0,4 g/L), utilizând o lampă de mercur de presiune medie (125W). Prezența grupării nitro în pozițiile orto și para influențează semnificativ atacul electrofil al radicalilor hidroxil comparativ cu poziția meta și izomerii 2-,4-nitrofenol sunt oxidați mai rapid decât 3-nitrofenol.

Concentrația de poluant. Având în vedere că valorile constantelor de viteză scad cu creșterea concentrației inițiale de poluant, procesul de degradare fotocatalitică a poluantului este descris de o cinetică de pseudo-ordinul unu (Di Paola et al. 2003).

III.3. Intensitatea și lungimea de undă a luminii.

În scopul asigurării unor viteze corespunzătoare de degradare a poluantului, este necesară o intensitate mare a luminii care să asigure suficiente situsuri active pe suprafața particulei de catalizator (Marugan et al. 2008; Pareek et al. 2008; Chong et al. 2010). În multe studii conversia compușilor organici, în prezența radiațiilor UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$), este direct proporțională cu fluxul radiant incident (Glatzmaier et al. 1990; Glatzmaier 1991). Eliminarea acestui dezavantaj (folosirea radiațiilor UV artificiale) se poate realiza prin utilizarea catalizatorilor pe bază de TiO_2 dopat cu metale tranziționale care prezintă fotoactivitate îmbunătățită în domeniul vizibil. Aceasta permite înlocuirea sursei artificiale de radiații UV (consumatoare de energie) cu lumină solară, conducând la reducerea semnificativă a consumurilor energetice și implicit a costurilor de tratare a apei.

III.4. Oxigenul dizolvat

Are un rol important în degradarea fotocatalitică a compușilor organici, în prezență de semiconductori, deoarece acesta contribuie la captarea electronilor din banda de conducție prevenind astfel recombinarea de sarcini (Chong et al. 2009), generarea altor specii reactive cu putere oxidantă de tipul radicalilor superoxid și hidroperoxil (Chong et al. 2010) și mecanismul de scindare oxidativă a nucleului aromatic cu mineralizarea carbonului organic la CO_2 . În condiții anaerobe nitroderivatul este degradat, dar nu și intermediarii săi, ceea ce confirmă implicarea oxigenului în procesul de scindare a nucleului aromatic (Wang and Kutal. 1995). O creștere foarte mare a nivelului de O_2 are însă efect inhibitor în adsorbția poluantului pe situsurile active ale catalizatorului ca urmare a hidroxilării suprafeței acestuia.

III.5. Adiția de oxidant.

Numeroase studii (Quamar et al. 2005; Saquib and Muner. 2002; Saquib et al. 2008a,b; Faisal et al. 2007; Haque and Muneer 2007) evidențiază că dozarea suplimentară de agenți oxidanți cum sunt H_2O_2 , KBrO_3 și $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ în suspensia de semiconductor, are în general un efect pozitiv asupra degradării fotocatalitice a poluanților. Aceasta se datorează implicării agentului oxidant în captarea electronului din banda de conducție (care inhibă recombinarea electron-gol), creșterea concentrației de radicali hidroxil, generarea altor specii oxidante, conducând la creșterea eficienței degradării poluantului părinte și compușilor intermediari.

Dintre agenții oxidați menționați, H_2O_2 este cel mai des utilizată pentru îmbunătățirea performanțelor degradării fotocatalitice a compușilor organici, deoarece prezintă cea mai mare capacitate de captare a electronilor, certificată de ordinea de îmbunătățire a procesului de degradare a poluantului semnalată de Jing și colab. (2011), respectiv $\text{UV/TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{UV/TiO}_2/\text{BrO}_3^- > \text{UV/TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ și nu generează poluare secundară la utilizare. Adaosul în exces de apă oxigenată determină scăderea vitezei de reacție, deoarece aceasta acționează drept captator de radicali hidroxil.

Deoarece, atât O_2 dizolvat cât și H_2O_2 au rol de acceptori de electroni în procesul de cataliză heterogenă, adaosul de agenți oxidanți este aplicat uzual în cazul unui nivel scăzut al conținutului de oxigen dizolvat; aceasta implică costuri suplimentare de operare.

III.6. pH-ul

Este unul dintre parametrii a carei variație poate afecta degradarea fotocatalitică a contaminanților organici, deoarece determină modificări la nivelul încărcării cu sarcini a suprafeței catalizatorului și hidrofobității acestuia, dimensiunii agregatelor, ionizării poluanților și concentrației de radicali hidroxil generați (Bahnemann et al. 2007).

Zhao și colab. (2010) utilizând un catalizator dopat 1% Fe-TiO₂ (0,1 g/L), arată că eficiența degradării aceluiși poluant (1,4x10⁻⁴M) scade rapid cu creșterea valorii pH-ului. Autorii atribuie această comportare a sistemului atât adsorbției reduse a poluantului la pH>8, cât și formării de CO₂ pe parcursul degradării poluantului și a intermediarilor săi, care în mediu puternic alcalin formează CO₃²⁻ și HCO₃⁻. Ambii anioni pot reacționa cu radicalii hidroxil generând anioni radicali carbonat, cu putere oxidantă mai scăzută decât a radicalilor hidroxil, determinând încetinirea procesului de degradare. Efectul complex al pH-ului în procesul de degradare impune stabilirea domeniului său optim de variație, specific sistemului de oxidare avansată studiat (catalizator/poluant țintă/ matrice de poluare) în scopul depoluării performante prin fotocataliză a efluentului supus tratării.

III.7. Matricea de impurificare a apei destinată tratării.

Crittenden și colab. (1996) au observat scăderea activității catalizatorului în raport cu poluantul țintă la aplicarea procedurii fotocatalitice în tratarea apelor care conțin în matricea de impurificare săruri dizolvate. Autorii evidențiază că degradarea poluantului care se produce pe suprafața catalizatorului este inhibată de prezența ionilor anorganici, deoarece adsorbția acestora pe situsurile active este în competiție cu adsorbția poluantului conducând la scăderea performanțelor procesului de degradare (Minero et al. 1992; Calza et al. 2001). În cazul unor ape reziduale cu salinitate ridicată se impune totuși aplicarea unor operații de pretratare (schimbul ionic, complexarea, precipitarea, coagularea-flocularea, decantarea) care să prevină dezactivarea fotocatalizatorului

IV. CINETICA ȘI MECANISMUL DEGRADĂRII FOTOCATALITICE A NITRODERIVAȚILOR AROMATICI.

IV.1. Modelare cinetică

Viteza reacției fotocatalitice (r) depinde de concentrația radicalilor $\bullet\text{OH}$, reacția dintre aceste specii și moleculele organice care are loc pe suprafața catalizatorului fiind considerată etapa determinantă de viteză (Kamble et al. 2004; Turchi and Ollis. 1990). În consecință, procesul poate fi descris de o cinetică Langmuir Hinshelwood (L-H), cel mai des aplicată în descrierea proceselor catalitice heterogene (Konstantinou and Albanis 2004). Ecuația de viteză pentru descompunerea nitrobenzenului poate fi scrisă în termenii ecuației cinetice L-H (De Heredia et al. 2001): $r = k_C(KC/1+KC) = k_{\text{obs}}C$, unde k_C este constanta de viteză a procesului de degradare poluant, dependentă de concentrațiile de radicali hidroxil și oxigen dizolvat; K este constanta de adsorbție de echilibru în raport cu nitrobenzen și k_{obs} este constanta aparentă de viteză de ordinul unu.

Prin liniarizarea ecuației de viteză de ordinul unu în raport cu concentrația de poluant, se obține expresia: $1/k_{\text{obs}} = 1/k_C K + C_0/k_C$ din care se pot calcula valorile k_C și K . A fost raportat că valoarea reală a lui K este mai mică decât cea obținută din liniarizarea $1/r$ funcție de $1/C$ (Malato et al. 2009). Această comportare a fost explicată prin diferențele înregistrate la nivelul fenomenului de adsorbție-desorbție, între perioada de întuneric și iradiere.

Când concentrația C_0 este scăzută, ecuația poate fi simplificată la o ecuație de viteză de ordin aparent unu: $\ln(C_0/C) = kKt = k_{\text{obs}}t$. Reprezentarea grafică a acestei ecuații reprezintă o dreaptă, a cărei pantă este constanta aparentă de viteză de ordin unu (k_{obs}).

IV.2. Mecanismul degradării nitroderivatilor aromatici.

Datele prezentate în literatura de specialitate evidențiază mecanismul complex al degradării fotocatalitice a nitroderivaților aromatici care implică atât reacții de oxidare cât și de reducere (Minero et al. 1994; Carp et al. 2004). Principala cale de degradare are la bază atacul radicalilor hidroxil care conduce la formarea de intermediari aromatici polihidroxilici (di și trihidroxibenzen) cu caracteristici de biodegradabilitate îmbunătățite comparativ cu poluantul țintă și produșii săi primari de degradare (nitrofenoli). Acizii și aldehydele alifactice au fost

identificați ca intermediari secundari de degradare, rezultați din scindarea oxidativă a polihidroxibenzenului. Producții finali de degradare sunt constituiți din CO_2 și ionii NO_3^- și NH_4^+ . Prezența ionilor amoniu în concentrații reduse este datorată hidrolizei aminoderivaților formați prin reducerea nitroderivaților de către electronii fotogenerați. Această reacție este favorizată de concentrații scăzute de O_2 dizolvat care nu asigură captarea în totalitate a electronilor și de mediu acid, deoarece formarea aminelor necesită prezența protonilor H^+ .

V. NANOPULBERI DE TiO_2 ȘI TiO_2 DOPAT

Cercetările au avut drept scop stabilirea condițiilor experimentale pentru obținerea prin metoda sol-gel, ruta alcoxid, a unor compoziții originale de materiale oxidice pe bază de TiO_2 nedopat și dopat cu metale tranziționale Fe, Co, Ni. Motivarea pentru procesarea sol-gel constă în primul rând în puritate și omogenitate ridicată, precum și în temperatura de procesare mai joasă asociată cu sol-gelurile. Selectarea metodei și rețetei pentru obținerea nanopulberilor s-a bazat pe rezultatele unor studii sistematice anterioare și pe experiența vastă a colectivului în domeniu. S-au optimizat condițiile de sinteză ale nanopulberilor menționate care prezintă o bună activitate fotocatalitică.

Au fost preparate nanopulberi pe bază de TiO_2 nedopat și dopat cu Fe, Co și Ni, cu concentrațiile 0,5, 1, 2 și 5 % masice, folosind ruta alcoxică a metodei sol-gel. Materialele au fost codificate: „T” pentru TiO_2 nedopat și „TF”, „TC” și „TN” respectiv, urmate de valoarea concentrației pentru pulberile dopate: Ex: „TF0.5”, „TC1”, „TN2” etc. Precursorul de TiO_2 a fost tetraetilortotitanatul $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ Merck (TEOT) iar dopanții au fost introduși ca azotați: azotatul de Fe(III) nanohidrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, azotatul de Co(II) hexahidratat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, azotatul de Ni(II) hexahidratat, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de proveniență Carl Roth GmbH. Solventul folosit pentru toți precursorii a fost alcoolul etilic absolut $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ provenit de la Riedel-de Haën (EtOH). Reacțiile sol-gel au avut loc în absența catalizatorului, la temperatura camerei, sub agitare continuă, în trei etape: dizolvarea tetraetilortotitanatului în cantitatea necesară de EtOH, urmată de adăugarea apei (în exces), în picături și a soluției alcoolice de azotați corespunzători, în cazul probelor dopate. Valoarea finală a pH-ului amestecului de reacție a fost 6. Gelurile rezultate au fost uscate la 80°C timp de 24 ore, apoi au fost tratate termic conform rezultatelor analizei termice, la trei temperaturi, respectiv la 300°C , 400°C și 500°C , cu palier de o oră în fiecare dintre cazuri.

Pulberile de TiO_2 nedopat au fost utilizate ca material standard, în scopul de a compara mai ușor contribuția fiecărui dopant la modificările structurale pentru fiecare temperatură de calcinare.

V.1. Nanopulberi de TiO₂ dopat cu Ni.

Rezultatele cercetării prezentate au făcut obiectul lucrării: “The influence of Ni dopant on the structure and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ nanopowders”, autori: Mălina Răileanu, Maria Crișan, Adelina Ianculescu, Dorel Crișan, Nicolae Drăgan, Petre Osiceanu, Simona Șomăcescu, Nicolae Stănică, Ligia Todan, Ines Nițoi, publicată în *Water Air Soil Pollut* (2013) 224:1773 (10 pg), DOI 10.1007/s11270-013-1773-0. Exemplificăm rezultatele pentru probele T, TN0.5 și TN2.

V.1.1. Analiza termică.

Figura 2 prezintă comportarea termică a pulberilor sol-gel pe bază de TiO₂ nedopat (a) și dopat cu 0,5 % (b), respectiv cu 2 % Ni (c). În absența dopantului (proba T), curba ATD prezintă un efect endoterm la 56°C, care corespunde îndepărtării moleculelor de apă slab adsorbită prezentă în rețeaua gelului. Acest efect este asociat cu o pierdere de masă de 19,45 % pe curba TG. Efectul exoterm larg în domeniul de temperatură 110–400°C este cel mai probabil rezultatul procesului termo-oxidativ al grupărilor Ti-OR (Ti-OH) aparținând precursorului de TiO₂ (Crișan și colab. 2007), evidențiat de picul centrat la 199°C, însoțit de o pierdere de masă de 4,9 %, și cristalizarea fazei anatas observată pe curba DTA ca un profil larg asimetric centrat la ~350°C. . Peste 400°C, curba ATD prezintă o concavitate largă ce poate fi asimilată cu un pic endoterm centrat între 600°C și 800°C, datorat îndepărtării grupelor OH structurale. Acesta este asociat cu o pierdere de masă de 4,86 % (Figura 2a).

Prezența Ni, ca dopant, în probele TN0.5 și TN2, modifică comportarea termică a TiO₂, atât din punct de vedere al efectelor termice, cât și al pierderilor de masă. Efectul endoterm de pe curba ATD este deplasat (de la 56°C) spre valori mai mari ale temperaturii (la 64°C pentru proba TN0.5 și la 83°C pentru TN2), fiind acompaniat de pierderi de masă de 19,35 %, respectiv de 12,1 %. Picul exoterm prezent în proba nedopată la 199°C, este, de asemenea, deplasat spre temperaturi mai ridicate, în cazul probelor dopate: el apare la 230°C în cazul TN0.5 și la 234°C, pentru TN2. Picul ascuțit de la 234°C (Figura 2c) poate fi considerat o consecință a descompunerii termice a azotatului de Ni utilizat ca precursor al Ni în sinteză, respectiv a acelei părți rămase nereacționate. Curbele ATD corespunzătoare pulberilor de TiO₂ dopat cu Ni

prezintă un efect exoterm suplimentar, la 378°C (Figura 2b) și la 416°C (Figura 2c). Acestea sunt atribuite transformării de fază TiO_2 amorf $\rightarrow$ anatas (Hermawan et al. 2011). In cazul probei TN2, în jurul temperaturii de 373°C, se poate observa un pic exotermic mic, care poate fi atribuit descompunerii azotatului (din sursa dopantului), precum și dehidroxilării speciilor Ti (Panpae et al. 2007).

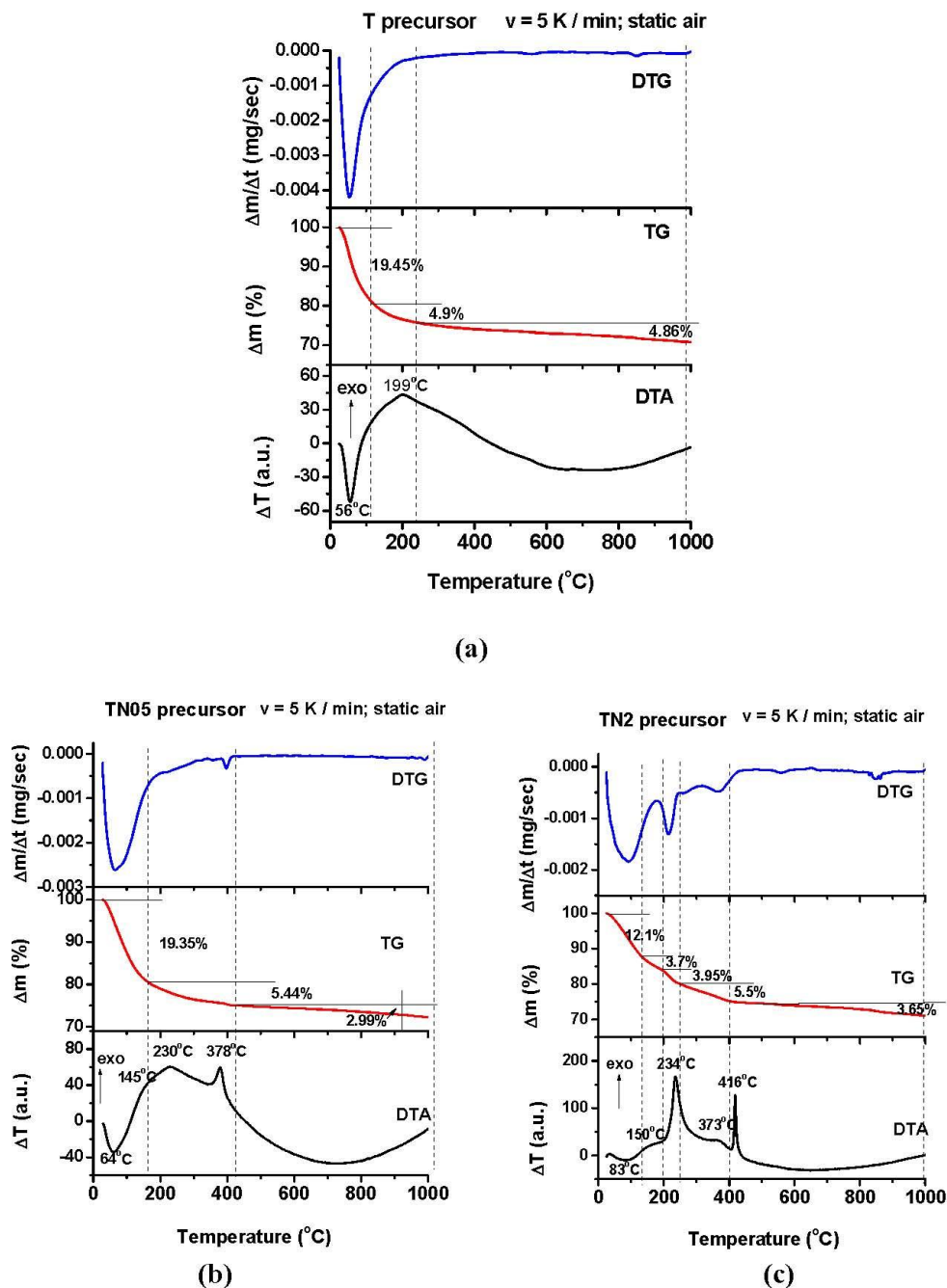


Figura 2. Comportarea termică a nanopulberilor sol-gel preparate T (a), TN0.5 (b) și TN2 (c).

V.1.2. Difrakția de raze X (XRD)

Din analiza spectrelor de difracție de raze X a pulberilor de TiO_2 nedopat și dopat cu Ni, a fost detectată numai faza tetragonală anatas a TiO_2 , indiferent de temperatura la care aceste materiale au fost tratate termic (300°C , 400°C și 500°C) sau de concentrația dopantului (0,5 % sau 2 %).

Tabelul 3 prezintă rezultatele cantitative obținute prin difracție de raze X pentru nanopulberile sol-gel preparate. Tabelul conține, de asemenea, valorile susceptibilităților magnetice determinate pentru probele menționate.

Tabelul 3. Variația cu temperatura a parametrilor structurali din datele XRD, și a susceptibilităților magnetice pentru proba de TiO_2 nedopat (T) și pentru probele de TiO_2 dopat cu Ni (TN).

Temperatura [°C]	Parametrii structurali	T	TN	
			TN0.5	TN2
300	a [Å]	3.7812	3.7803	Amorf
	c [Å]	9.5148	9.4995	
	UCV [Å ³]	136.04	135.75	
	<D> [Å]	138	66	
	<S> · 10 ³	0.06	0.45	
	$\chi \cdot 10^6$ [cm ³ /g]	-0.04	0.055	0.99
400	a [Å]	3.7809	3.7866	3.7878
	c [Å]	9.4993	9.4845	9.4959
	UCV [Å ³]	135.80	135.99	136.24
	<D> [Å]	166	219	226
	<S> · 10 ³	1.27	1.15	0.06
	$\chi \cdot 10^6$ [cm ³ /g]	-	0.37	1.19
500	a [Å]	3.7792	3.7826	3.7796
	c [Å]	9.4959	9.4973	9.5106
	UCV [Å ³]	135.62	135.88	135.86
	<D> [Å]	302	355	302
	<S> · 10 ³	0.54	0.92	0.11
	$\chi \cdot 10^6$ [cm ³ /g]	-	0.43	1.58

a, c – parametrii de rețea; UCV-volumul celulei elementare; <D>-dimensiunea de cristalit;
<S>- tensiunea de rețea; χ –susceptibilitatea magnetică

Din datele de difracție de raze X prezentate rezultă că:

- Atât pentru pulberile de TiO_2 nedopat (T), cât și pentru cele dopate cu Ni (TN0.5 și TN2), dimensiunea medie a cristalitelor $\langle D \rangle$ crește cu creșterea temperaturii, indiferent de concentrația dopantului;

- Cea mai mare valoare ($1,15 \cdot 10^{-3}$) a tensiunii interne medii a rețelei $\langle S \rangle$ a corespuns celei mai mici concentrații a dopantului (proba TN0.5) și temperaturii de 400°C . După cum va rezulta ulterior, acești parametrii au condus și la obținerea celor mai bune rezultate ale testelor fotocatalitice, comparativ cu proba TN2.

- Pentru concentrația de 2 % Ni, creșterea temperaturii a condus la scăderea volumului celulei elementare, ceea ce este valabil și în cazul probei nedopate. Acest lucru poate fi explicat prin eliminarea parțială a defectelor, datorită creșterii temperaturii;

- Diferențele mici dintre valorile volumelor celulelor elementare ale nanopulberilor nedopate și ale celor dopate cu Ni sugerează faptul că dopantul este prezent în starea de oxidare Ni^{3+} , a cărei rază ionică $0,56 \text{ \AA}$ (LS) și $0,6 \text{ \AA}$ (HS) este mai apropiată de raza ionică a Ti^{4+} ($0,61 \text{ \AA}$), în comparație cu raza ionică a Ni^{2+} ($0,69 \text{ \AA}$). Se poate presupune că dopantul poate, de asemenea, să ocupe și poziții interstițiale în rețeaua soluției solide a TiO_2 .

Un studiu extins privind rolul nichelului asupra structurii și aptitudinii fotocatalitice a nanopulberilor sol-gel de TiO_2 dopat cu Ni a făcut obiectul lucrării: “Comparative structural study of sol-gel cobalt and nickel doped TiO_2 nanopowders with photocatalytic properties” autori: D. Crișan, N. Drăgan, M. Răileanu, M. Crișan, A. Ianculescu, I. Nițoi, P. Oancea, S. Somăcescu, L. Todan, prezentată la 10th Int. Conf. on Physics of Advanced Materials (ICPAM-10), September 22-28, 2014, Iași, Romania.

Exemplificăm rezultatele analizei structurale pentru probele T; TN0.5; TN1 și TN2 prezentate în Figurile 3 și 4.

Nichelul, în starea de valență 3, este acceptat în rețeaua anatasului și se formează o soluție solidă de tipul $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. Variația valorilor $\langle D \rangle$ și $\langle S \rangle$ cu temperatura, calculată atât pentru probele de TiO_2 nedopat cât și dopat (Figura 4) indică faptul că cea mai ridicată stare de dezordine a fost evidențiată la 400°C . Probele cu concentrația 1 % Ni tratate termic la 400°C prezintă cea mai bună activitate fotocatalitică ($\sim 78,5 \%$) - Figura 3. Detalii privind activitatea fotocatalitică se regasesc în lucrarea: “UV-VIS photocatalytic degradation of nitrobenzene from water using heavy metal doped titania”, autori: Ines Nițoi, Petruța Oancea, Mălina Răileanu,

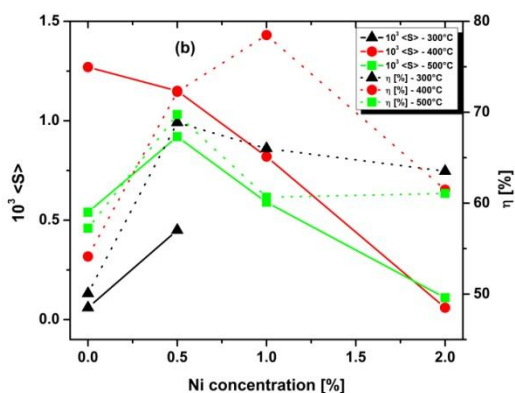


Figura 3. Evoluția tensiunii medii de rețea, $\langle S \rangle$ și a activității fotocatalitice, η_{NB} în funcție de concentrația Ni, la 300, 400 și 500°C.

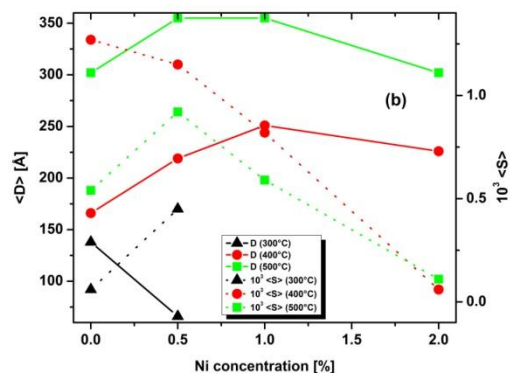


Figura 4. Evoluția dimensiunii medii de cristalit și a tensiunii medii de rețea, $\langle S \rangle$ în funcție de concentrația Ni, la 300, 400 și 500°C.

V.1.3. XPS

Analiza XPS a nanopulberilor de TiO₂ nedopat

Figura 5 prezintă spectrele suprapuse ale Ti2p (a) și O1s (b) pentru nanopulberea de TiO₂ nedopat tratată termic la diferite temperaturi. Spectrele Ti 2p cu energia de legătură a picului 2p_{3/2} BE = 458,6 eV și cu parametrul spin-orbită $\Delta = 6,2$ eV sunt atribuite titanului în starea de oxidare +4, respectiv TiO₂. Picurile O1s de la 529,9 eV sunt atribuite TiO₂ și asimetria prezentă pe partea de energii de legătură înalte sugerează prezența unei cantități mici de grupe OH adsorbite pe suprafață.

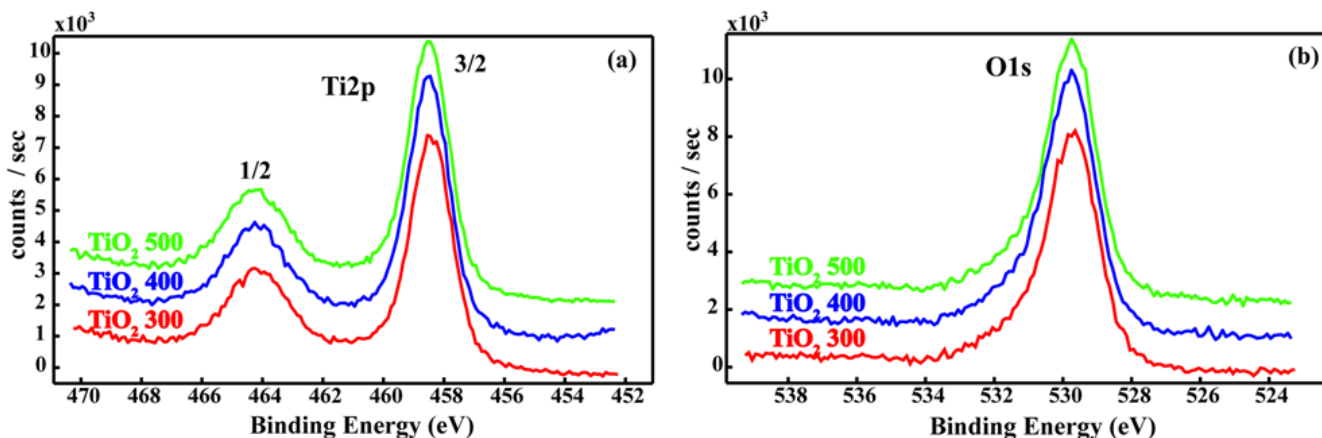


Figura 5. Spectrele XPS suprapuse Ti2p (a) și O1s (b) ale probei T tratată termic la 300°, 400° și 500°C.

Datele XPS din Tabelul 4 arată că modificarea temperaturii nu schimbă nici profilul liniilor, nici energiile de legătură. Prin urmare, se poate concluziona că TiO_2 este foarte stabil pe suprafața probelor pentru întregul domeniu de temperatură studiat.

Tabelul 4. Energiile de legătură și concentrațiile atomice relative pentru proba T, tratată termic la 300°, 400° și 500°C.

Proba	Energia de legătură, eV		Concentrația atomică relativă, %	
	O1s	Ti2p	O	Ti
T_300	529.8	458.5	72.69	27.31
T_400	529.9	458.6	72.13	27.87
T_500	529.8	458.5	71.84	28.16

Din Tabelul 4 se poate constata o valoare medie a raportului O/Ti de $\sim 2,6$ care, aparent, este mai mare decât raportul stoechiometric al TiO_2 . Aceasta se datorează prezenței grupelor OH și a apei adsorbite pe stratul exterior al suprafeței, precum și oxigenului legat de impuritățile inevitabile de C, sub formă de legături O-C and O=C.

Analiza XPS a nanopulberilor de TiO_2 dopat cu Ni (TN0.5 și TN2)

Spectrele înregistrate pe un domeniu larg de energii de legătură (0-1200 eV) au evidențiat detectarea tuturor elementelor pe suprafață. Toate datele au fost calibrate în raport cu picul standard C1s, la 284,8 eV. Energiile de legătură ale celor mai proeminente tranziții XPS (O1s, Ti2p, Ni2p) pentru probele cu diferite concentrații de Ni (0,5 și 2 %), tratate termic la diferite temperaturi (300°, 400° și 500°C) sunt prezentate în Tabelul 5, împreună cu concentrațiile atomice relative.

Tabelul 5. Energiile de legătură și concentrațiile atomice relative pentru nanopulberile TN0.5 și TN2, tratate termic la 300°, 400° și 500°C

Proba	Energia de legătură (BE), eV			Concentrația atomică relativă, %		
	O1s	Ti2p	Ni2p	O	Ti	Ni
TN0.5_300	530.1	458.7	855.9	73.4	26.1	0.5
TN0.5_400	529.7	458.6	855.8	71.4	28.0	0.6
TN0.5_500	529.8	458.7	855.8	71.8	27.5	0.7
TN2_300	530.2	458.6	856.0	71.2	27.6	1.2
TN2_400	529.8	458.5	855.9	70.3	28.0	1.7
TN2_500	529.8	458.5	855.8	69.6	28.3	2.1

Se poate observa că energiile de legătură și profilul liniilor rămân neschimbate cu modificarea temperaturii și a concentrației dopantului (vezi, de asemenea, Figura 5). Prin urmare, se poate trage concluzia că TiO_2 este foarte stabil pe suprafața probelor pentru întreg domeniul de temperatură studiat ($300^\circ\text{-}500^\circ\text{C}$).

Figura 6 prezintă spectrele XPS suprapuse ale probelor de TiO_2 dopat cu Ni, tratate termic la diferite temperaturi (a, c, d), precum și spectrul deconvolutat al $\text{O}1\text{s}$ pentru pulberea TN2 tratată termic la 500°C (b).

În Figura 6b, deconvoluția liniei $\text{O}1\text{s}$ arată că picul centrat la 529,8 eV este atribuit O^{2-} legat în rețeaua TiO_2 iar picurile centrate la 531,49 eV și 532,77 eV sunt atribuite grupelor OH și apei adsorbite pe suprafață.

Pentru probele cu o concentrație a dopantului de 0,5 % se poate constata o bună concordanță între valorile experimentale ale procentelor de Ni de la suprafață și concentrațiile relative nominale (ale masei probei), indiferent de temperatura tratamentului termic. Situația nu este aceeași și în cazul concentrației mai mari de dopant (2 %). Astfel, procentul de Ni atinge valoarea sa nominală (2,1 %) numai în cazul probei tratate termic la 500°C . Pulberile tratate la temperaturi mai mici prezintă un conținut mai scăzut de Ni în stratul exterior al suprafeței, atingând valoarea de 1,2 pentru proba calcinată la 300°C . Aceasta sugerează faptul că Ni difuzează de la suprafață spre regiunea aflată imediat dedesubt. De asemenea, nu poate fi exclusă prezența unor neomogenități ale suprafeței.

Chimia suprafeței Ni evidențiază prezența Ni în starea de oxidare +3 (Naumkin et al. 2012; Moulder et al. 1995) sub formă de Ni_2O_3 pentru toate probele și pentru toate tratamentele termice. Aceasta este dovedită prin energia de legătură a $\text{Ni}2p_{3/2}$, de 856,0 eV, precum și prin prezența satelitelui său caracteristic puternic, de la 861,9 eV.

Aceste rezultate sunt în bună concordanță cu cele de difracție de raze X, care arată, de asemenea, că Ni este în starea de oxidare +3 în toate nanopulberile preparate, nu numai la suprafață, ci și în volum.

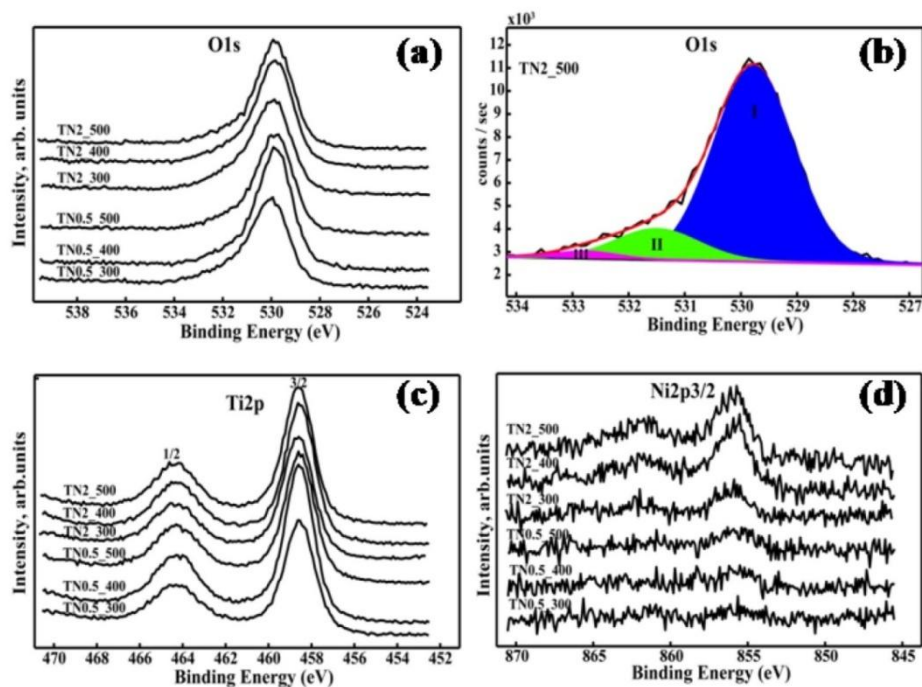


Figura 6. Spectrele XPS suprapuse O1s (a), Ti2p (c) Ni2p_{3/2} (d) ale probelor TN0.5 și TN2 tratate termic la 300°, 400°, and 500°C; spectrul deconvolutat al O1s (b) pentru proba TN2_500.

V.1.4. TEM

Rezultatele studiului de microscopie sunt prezentate în Figura 7. Aceasta prezintă cele mai semnificative imagini TEM și/sau HRTEM ale probelor T, TN0.5 și TN2, tratate termic la 500°C.

Atât nanopulberile de TiO₂ nedopat, cât și dopat cu Ni, prezintă nanoparticule poliedrice mici și aproape uniforme din punct de vedere al formei și al dimensiunii. Ele au tendința puternică de a forma agregate sferice, de dimensiuni submicronice. Dimensiunile particulelor, cuprinse între 20 și 40 nm (după cum pot fi estimate din micrografiile TEM) sunt în bună concordanță cu dimensiunea medie a cristalitelor, rezultată din datele de difracție de raze X, ceea ce dovedește natura de monocristale a particulelor. Această caracteristică este evidențiată și de transparența lor. Imaginea HRTEM din Figura 7 (b) prezintă foarte clar franjuri ordonate, spațiate la 0,35 nm, ceea ce corespunde din punct de vedere structural, planurilor cristaline (101) ale fazei anatas. Aceste rezultate sunt, de asemenea, în concordanță cu datele de difracție de raze X, care au detectat anatasul ca unică fază cristalină a TiO₂ în nanopulberile preparate (T, TN0.5 și TN2).

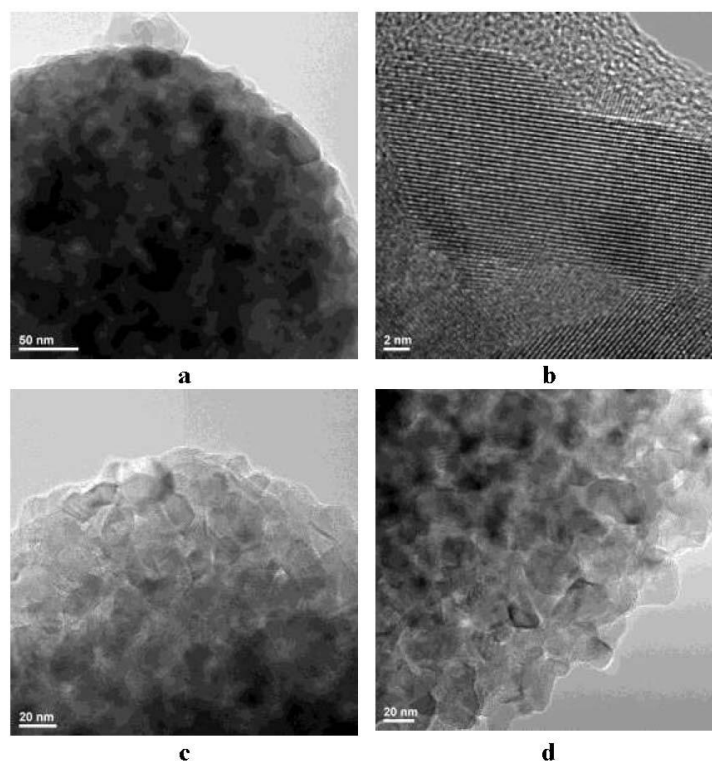


Figura 7. Imaginile TEM pentru probele: T_500 (a); TN0.5_500 (c); TN2_500 (d) și imaginea HRTEM pentru proba TN2_500 (b).

V.1.5. Măsurători magnetice

Valorile susceptibilităților magnetice ale probelor nedopate (T), precum și ale celor dopate (TN0.5 și TN2) sunt prezentate în Tabelul 3. În cazul nanopulberilor TN0.5 și TN2, indiferent de concentrația dopantului și de temperatura la care au fost tratate termic, se constată un comportament paramagnetic. Spre deosebire de probele dopate, proba nedopată (T) a fost diamagnetică ($\chi_T = -0.04 \cdot 10^{-6}$). Modificarea caracterului diamagnetic al TiO_2 nedopat în unul paramagnetic, prin introducerea dopantului (care înlocuiește parțial ionii de Ti și/sau ocupă poziții interstițiale în rețea) este confirmată de datele de literatură (Wang și colab. 2001).

Din Tabelul 3 se poate constata că susceptibilitatea magnetică crește cu concentrația dopantului, indiferent de temperatură. În același timp, valorile tensiunii interne și a randamentului de îndepărtare a nitrobenzenului, descresc cu concentrația dopantului. Acest lucru ar putea să sugereze faptul că un paramagnetism scăzut ar putea coexista cu unele defecte ce ar putea acționa ca centrii activi din punct de vedere fotocatalitic. Astfel, pentru nanopulberile dopate cu Ni, cele mai bune randamente de îndepărtare a nitrobenzenului s-au obținut în cazul

probelor TN0.5 și TN1 care au prezentat cea mai mici valori ale tensiunilor interne și ale susceptibilității magnetice, după cum se va arăta la evaluarea proprietăților fotocatalitice.

V.1.6. Evaluarea proprietăților fotocatalitice

Doparea cu Ni a TiO_2 a îmbunătățit proprietățile fotocatalitice ale nanopulberilor preparate, exprimate sub formă de randament de îndepărtare a nitrobenzenului (η_{NB}) din apă. Astfel, pentru nanopulberile tratate termic la 400°C , în condițiile experimentale deja menționate și după 2 ore de iradiere, s-a înregistrat o creștere semnificativă a activității fotocatalitice. Valoarea η_{NB} obținută pentru pulberea nedopată (T) a crescut de la 54,14 %, la 61,48 % (pentru proba TN2), respectiv la 72,25 % (pentru proba TN0.5) și 78,49% (pentru proba TN1). Obținerea unor rezultate fotocatalitice mai bune pentru valori mai mici ale concentrației Ni este în concordanță cu datele de literatură (Chen și colab. 2008).

Rezultatele fotocatalitice se corelează, de asemenea, bine și cu datele de difracție de raze X (vezi Tabelul 3), care evidențiază o valoare a tensiunii de rețea mai mare pentru proba TN0.5 ($1,15 \cdot 10^{-3}$), comparativ cu cea a probei TN2 ($0,06 \cdot 10^{-3}$), pentru nanopulberile tratate termic la 400°C . În același timp, valoarea dimensiunii cristalitelor $\langle D \rangle$ la 400°C , este medie în comparație cu valorile corespunzătoare tratamentelor termice de la 300° și respectiv 500°C .

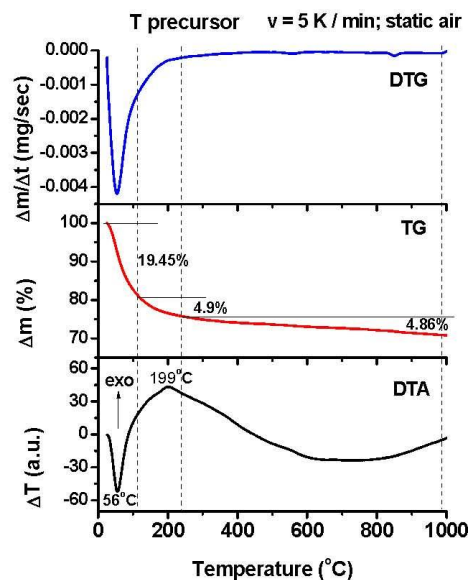
V.2. Nanopulberi de TiO_2 dopat cu Co

Rezultatele cercetării prezentate au făcut obiectul lucrării: „The effect of Co dopant on TiO_2 structure of sol-gel nanopowders”, autori: Nicolae Drăgan, Maria Crișan, Mălina Răileanu, Dorel Crișan, Adelina Ianculescu, Petruța Oancea, Simona Somăcescu, Ligia Todan, Nicolae Stănică, Bogdan Vasile, publicată în *Ceramics International* 40 (2014) 12273-12284.

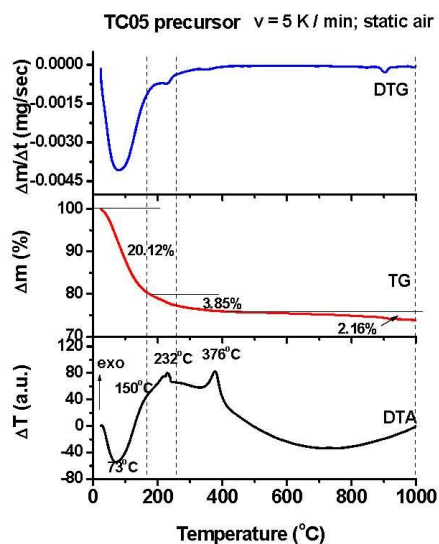
Exemplificăm rezultatele pentru probele T, TC0.5, TC1 și TC2.

V.2.1. Analiza termică

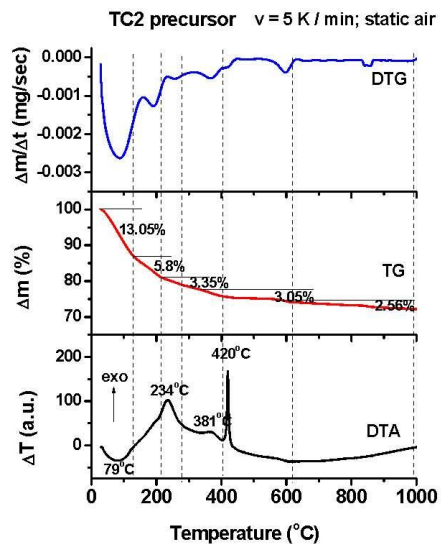
Figura 8 prezintă comportarea termică a pulberilor sol-gel pe bază de TiO_2 nedopat (a) și dopat cu 0,5 % (b), respectiv cu 2 % Co (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 8. Comportarea termică a nanopulberilor sol-gel preparate T (a), TC0.5 (b) și TC2 (c).

Curba ATD a probei de TiO_2 , în absența dopantului (proba T) (a) a fost discutată în secțiunea V.1.1. Prezența Co (probe TC0.5 (Fig. 1b) și TC2 (Fig. 1c)) modifică comportarea termică a TiO_2 care se poate observa atât în efectele termice, cât și în pierderile de greutate. Efectul endoterm din curba DTA este deplasat (de la 56°C) spre temperaturi mai mari (la 73°C pentru proba TC0.5 și la 79°C pentru proba TC2), fiind însoțit de pierderi de masă de 20,12 și 13,05% respectiv. Efectul exoterm prezent în proba T la 199°C este de asemenea deplasat spre

temperaturi mai mari pentru probele dopate: 232°C pentru TC0.5 și 234°C pentru TC2. Curbele DTA corespunzătoare probelor de TiO₂ dopat cu Co prezintă fiecare un effect exoterm suplimentar, la 376°C (Fig. 1b) și 420°C, respectiv (Fig. 8c). Ele sunt atribuite procesului de cristalizare care implică transformarea TiO₂ amorf în anatas. Un mic pic exoterm centrat la ~381°C poate fi de asemenea observat în cazul probei cu concentrația mai mare de dopant (Fig. 8c) care poate fi atribuit descompunerii azotatului (din sursa dopantului), precum și dehidroxilării speciilor Ti (Panpae et al. 2007). Curbele DTA, TG și DTG au confirmat același program de tratament termic ca și în cazul probelor dopate cu Ni.

V.2.2. Difracția de raze X (XRD)

Datele de difracție de raze X sunt prezentate în Tabelul 6.

Tabelul 6. Variația cu temperatura a parametrilor structurali din datele XRD, a susceptibilităților magnetice și a activităților fotocatalitice pentru proba de TiO₂ nedopat (T) și pentru probele de TiO₂ dopat cu Co (TC).

T [°C]	Parametrii structurali	TiO ₂ (T)	Co _x Ti _{1-x} O ₂		
			x=0,5% (TC0.5)	x=1% (TC1)	x=2% (TC2)
300	a [Å]	3.7812	3.7900	amorf	amorf
	c [Å]	9.5148	9.4572		
	UCV [Å ³]	136.04	135.84		
	<D> [Å]	138	111		
	<S> . 10 ³	0.06	1.17		
	η _{NB} %	50.07	63.97	76.01	69.48
	χ.10 ⁻⁶ [cm ³ /g]	- 0.04	0.62	1.17	2.53
400	a [Å]	3.7809	3.7862	3.7823	3.7856
	c [Å]	9.4993	9.4892	9.4759	9.4928
	UCV [Å ³]	135.80	136.03	135.56	136.04
	<D> [Å]	166	291	245	256
	<S> . 10 ³	1.27	1.36	1.15	0.17
	η _{NB} %	54.14	66.07	81.03	67.93
	χ.10 ⁻⁶ [cm ³ /g]	--	0.72	1.82	2.35
500	a [Å]	3.7792	3.7816	3.7800	3.7803
	c [Å]	9.4959	9.4950	9.4918	9.4802
	UCV [Å ³]	135.62	135.79	135.62	135.48
	<D> [Å]	302	332	372	359
	<S> . 10 ³	0.54	0.88	0.91	0.69
	η _{NB} %	57.24	64.76	47.81	67.17
	χ.10 ⁻⁶ [cm ³ /g]	--	0.68	1.48	2.57

a, c – parametrii de rețea; UCV-volumul celulei elementare; <D>-dimensiunea de cristalit; <S>-tensiunea de rețea; χ –susceptibilitatea magnetică; η_{NB} = activitatea fotocatalitică după 2 ore de iradiere.

Din datele de difracție de raze X prezentate rezultă că:

- Exceptând probele TC1_300 și TC2_300 care sunt amorfe, picurile de difracție corespund fazei tetragonale a anatasului pentru toate celelalte probe preparate. Valorile constantelor de rețea conduc la concluzia că a fost obținută o soluție solidă de forma $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$.

- Valorile dimensiunii medii de cristalit $\langle D \rangle$ cresc cu temperatura atât pentru proba T, cât și pentru probele TC indiferent de concentrația dopantului. Variația valorilor $\langle D \rangle$ și $\langle S \rangle$ cu temperatura, calculată în cazul nanopulberilor din TiO_2 nedopat indică faptul că cea mai ridicată stare de dezordine structurală a fost semnalată la 400°C . Aceasta sugerează că densitatea defectelor în structura locală, probabil vacanțe de oxygen, este cea mai ridicată în acest caz ($\langle S \rangle = 1,27 \times 10^{-3}$). Corelarea rezultatelor experimentale cu microstructura sugerează că defectele locale (deficit de oxygen) în rețeaua inițială reticulară a gazdei, și anume germeni cristalini de TiO_2 , par să influențeze decisiv comportarea acestor probe în aplicații. Când ionii de Co difuzează în rețea și se obține o soluție solidă $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, efectele acceptării ionilor străini se pot suprapune cu dezordinea existentă în rețeaua gazdă, ceea ce cauzează majoritatea schimbărilor structurale; de ex. în aproape toate cazurile pentru care $x > 0$ și indiferent de temperatură, dimensiunea medie de cristalit este aproape dublă (vezi Tabelul 6).

- Concentrația Co, care imprimă caracterul paramagnetic soluțiilor solide, influențează evoluțiile factorilor $\langle D \rangle$ și $\langle S \rangle$ prin competiția dintre: deficitul de oxygen „dobândit” de TiO_2 nedopat prin metoda sol-gel (influențat de temperatură), difuzia dopantului în rețeaua gazdă (influențată de razele ionice și valențe: $\text{Co}^{2+} = 0,65 \text{ \AA}$ (LS) și $0,745 \text{ \AA}$ (HS) și $\text{Co}^{3+} = 0,545 \text{ \AA}$ (LS) și $0,61 \text{ \AA}$ (HS) și interacțiile de superschimb dintre momentele magnetice ale moleculelor soluției solide (influențate de concentrația Co).

- Valorile cele mai ridicate pentru UCV ($= 136,04 \text{ \AA}^3$) au fost calculate pentru TiO_2 nedopat la 300°C (proba T_300) și proba de TiO_2 dopat cu Co (2%) la 400°C (proba TC2_400). În general, cu creșterea temperaturii de tratament termic a fost observată o mică tendință de descreștere a volumului celulei elementare (Tabelul 6). Astfel, comparativ cu faza anatas standard din fișa ASTM, în care $\text{UCV} = 136,31 \text{ \AA}^3$, valorile volumului celulei elementare au fost obținute cu maxim 0,6 % mai mici. În cazul TiO_2 nedopat, contracția ușoară și permanentă a volumului celulei, poate fi pusă mai curând pe seama unor deformări ușoare ale legăturilor dintre atomi la creșterea temperaturii de calcinare, decât pe modificarea densității de vacanțe (deficit de oxygen), când se schimbă numai densitatea materialului (Kittel, 1971). Fluctuațiile valorilor

UCV ale soluției solide $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ cu concentrația dopantului, pot fi puse în legătură mai curând cu fenomenele de difuzie și cu valența ionilor de Co participanți la schimbul ionic cu Ti.

Modificările structurale induse de tratamentul termic și concentrația dopantului, ca și activitatea fotocatalitică ca o rezultantă a lor sunt sugestiv reprezentate în Figurile 9 și 10.

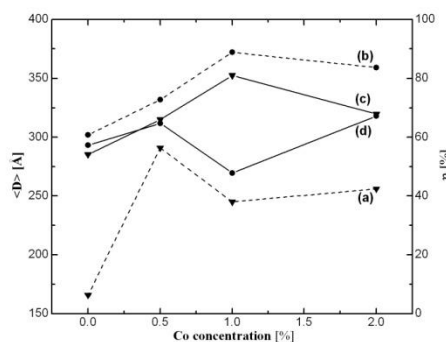


Figura 9. Evoluția dimensiunii medii de cristalit, $\langle D \rangle$ (a, b) și a activității fotocatalitice, η_{NB} (c, d) în funcție de concentrația Co, la 400 (▼) și 500°C (●).

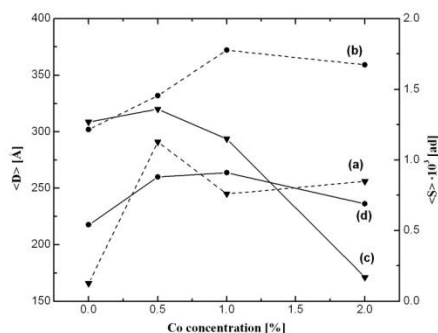


Figura 10. Evoluția dimensiunii medii de cristalit, $\langle D \rangle$ (a, b) și a tensiunii de rețea $\langle S \rangle$ (c, d) în funcție de concentrația Co, la 400 (▼) și 500°C (●).

Variația valorilor (D) și (S) cu temperatura, calculată atât pentru probele de TiO_2 nedopat cât și dopat (Figura 10) indică faptul că cea mai ridicată stare de dezordine a fost evidențiată la 400°C. Probele cu concentrația 1 % Co tratate termic la 400°C prezintă cea mai bună activitate fotocatalitică (81 %)- Figura 9.

Dacă temperatura crește cu 100°C și concentrația Co devine dublă față de precedenta, este realizată o nouă eficiență maximă (η_{NB}) a cărei valoare tinde să descrească comparativ cu prima ($\eta_{NB} = 67,17\%$). Dublând concentrația Co de la 1 la 2%, la 500°C, se reduce tensiunea de ~1,3 ori. Descreșterea ușoară a lui $\langle D \rangle$ este explicată prin înlocuirea unor ioni mai mari de Co^{2+} ($r = 0.65 \text{ \AA}$) cu alții mai mici Co^{3+} ($r = 0,545 \text{ \AA}$). Astfel simultan cu substituțiile majore $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, o alta de tipul $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ are loc. Diferența dintre razele ionice ale Co bi- și trivalent împreună cu spinii de cuplare ai moleculelor paramagnetice $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ pot reduce tensiunile exprimate prin factorul $\langle S \rangle$ determinat prin calcul. Prin urmare același mecanism dual de schimb ionic $\text{Co}^{2+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ poate explica comportarea. Diferența este aceea ca în acest caz analizele XRD de profil sugerează prezența unui număr mai mic de defecte structurale (deficit de oxigen), în stadiul inițial de nucleare al anatasului.

V.2.3. XPS

Măsurătorile XPS au completat datele structurale și au adus informații despre segregarea, concentrația relativă și valența ionului dopant (Co^{2+} , Co^{3+}) la suprafața TiO_2 .

Analiza XPS a nanopulberilor de TiO_2 nedopat este prezentată în secțiunea V.1.3.

Analiza XPS a nanopulberilor de TiO_2 dopat cu Co (TC)

Spectrele înregistrate pe un domeniu larg de energii de legătură (0-1200 eV) au evidențiat detectarea tuturor elementelor pe suprafață. Energiile de legătură ale celor mai proeminente tranziții XPS (O1s, Ti2p, Co2p) pentru probele cu diferite concentrații de Co (0,5 și 2 %), tratate termic la diferite temperaturi (300°, 400° și 500°C) sunt prezentate în Tabelul 7, împreună cu concentrațiile atomice relative.

Tabelul 7. Energiile de legătură și concentrațiile atomice relative pentru nanopulberile TC0.5 și TC2, tratate termic la 300°, 400° și 500°C

Proba	Energia de legătură (BE), eV			Concentrația atomică relativă, %		
	O1s	Ti2p	Co2p	O	Ti	Co
TC0.5_300	530.1	458.6	781.2	72.5	26.9	0.6
TC0.5_400	529.9	458.6	781.3	71.4	27.8	0.7
TC0.5_500	529.9	458.6	781.3	71.3	27.9	0.8
TC2_300	530.2	458.7	781.3	71.4	26.7	1.9
TC2_400	530.0	458.7	781.3	70.3	27.4	2.3
TC2_500	530.0	458.7	781.3	70.7	26.6	2.7

În scopul determinării stărilor de oxidare a Ti și Co pe suprafața probelor, au fost înregistrate spectrele XPS de înaltă rezoluție (Figurile 11 și 12). Energia de legătură pentru linia Ti2p ($\text{Ti}2p_{3/2} \sim 458.6$ eV) evidențiază clar starea de oxidare Ti^{4+} în TiO_2 , pentru toate probele calcinate la In Figura 12b, deconvoluția liniei O1s a probei TC2_500 arată că picul centrat la ~ 530 eV (I) este atribuit O^{2-} legat în rețeaua TiO_2 iar picurile centrate la 530,92 eV și 532,15 eV sunt atribuite grupelor OH (II) și H_2O adsorbite pe suprafață. O scădere procentuală a grupărilor OH a fost observată prin creșterea temperaturii de calcinare. Spectrele XPS de înaltă rezoluție ale dubletului Co 2p nu evidențiază o schimbare a chimiei Co indusă de conținutul de Co sau de tratamentul termic. Picurile principale $2p_{3/2}$ și $2p_{1/2}$ ale Co au fost semnalate la ~ 781.5 eV și 796.7 eV și picurile “satelit” caracteristice la 786.6 eV ($2p_{3/2}$) și 802.5 eV ($2p_{1/2}$) (Figura 12d).

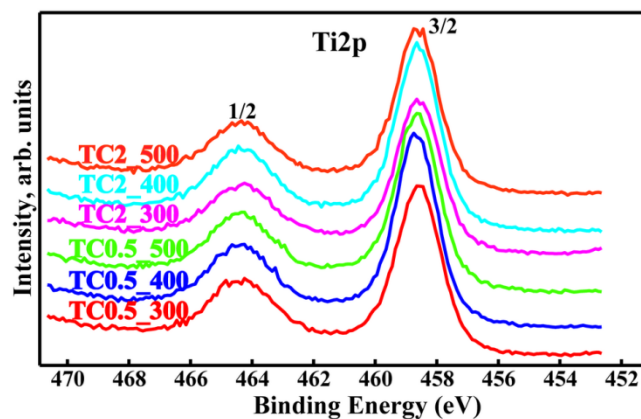


Figura 11. Spectrele XPS suprapuse $Ti2p$ pentru probele TC0.5 și TC2, tratate termic la 300, 400 și 500°C.

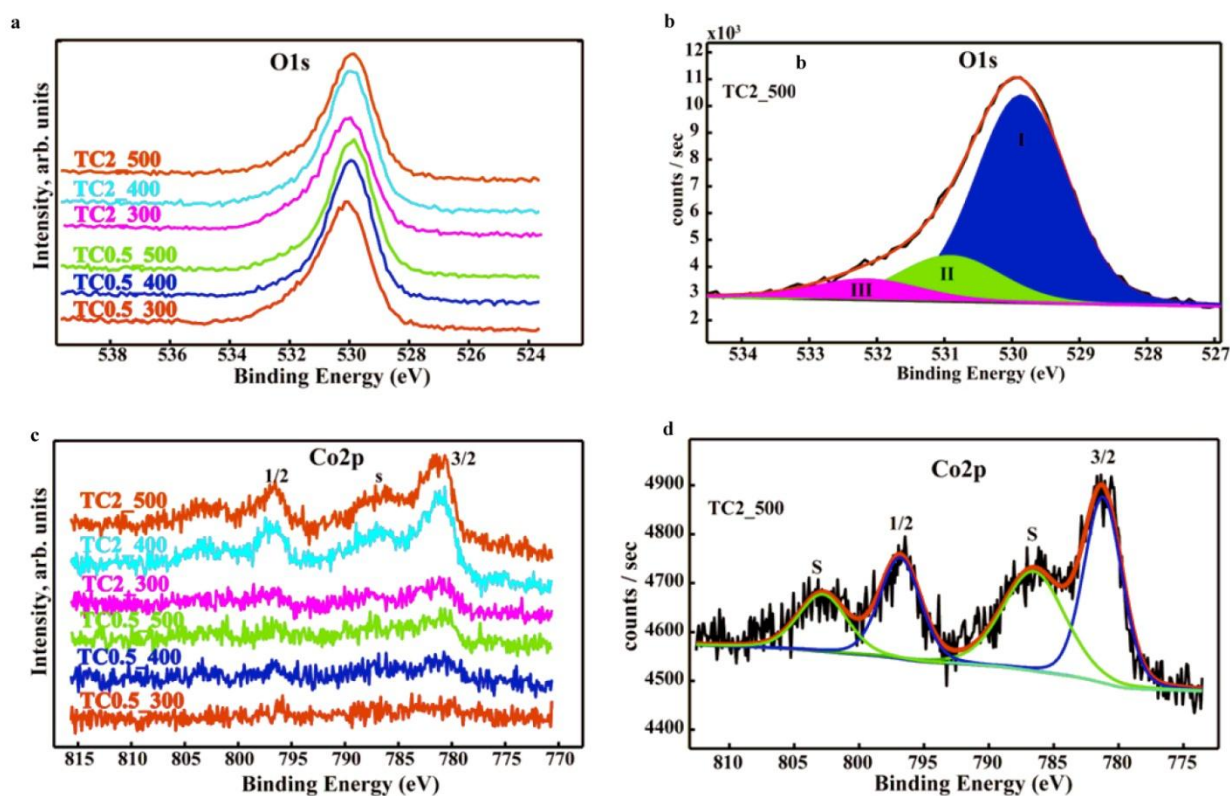


Figura 12. Spectrele XPS suprapuse O1s (a), Co2p (c) ale probelor de TiO_2 dopat cu Co, tratate termic la 300, 400 and 500°C, și spectrele deconvolvate O1s (b) și Co2p (d) pentru proba TC2 calcinată la 500° (TC2_500).

Aceste atribuiri duc la concluzia că un amestec de $Co(OH)_2$ și Co_2O_3 (Naumkin et al. 2012; Moulder et al. 1995) se găsește pe stratul de suprafață cu $Co(OH)_2$ limitat pe partea de sus

a stratului de suprafață. Deplasarea chimică spre valori ale BE mai mari sugerează că un strat mai gros de $\text{Co}(\text{OH})_2$ este format pe zona de suprafață, în timp ce contribuția Co_2O_3 arată o scădere bruscă în grosime.

O examinare atentă a spectrelor Co2p (Figura 12c) și Tabelul 7 relevă o tendință clară de segregare a Co din volum la stratul de suprafață subțire (~ 5 nm), mai pronunțată cu creșterea temperaturii. Acest proces este mai proeminent pentru probele cu un conținut mai mare de Co (2%). Astfel, la 500°C , concentrația relativă a Co este de 2,7 % atomi în comparație cu valoarea nominală de 2,0 % atomi, mult peste eroarea noastră în analiza cantitativă.

V.2.4. TEM

Micrografiile TEM și HRTEM prezentate în Figura 13 au confirmat prezența unor nanoparticule poliedrice uniforme cu tendință de formare a agregatelor submicronice sferice, cu structură de anatas.

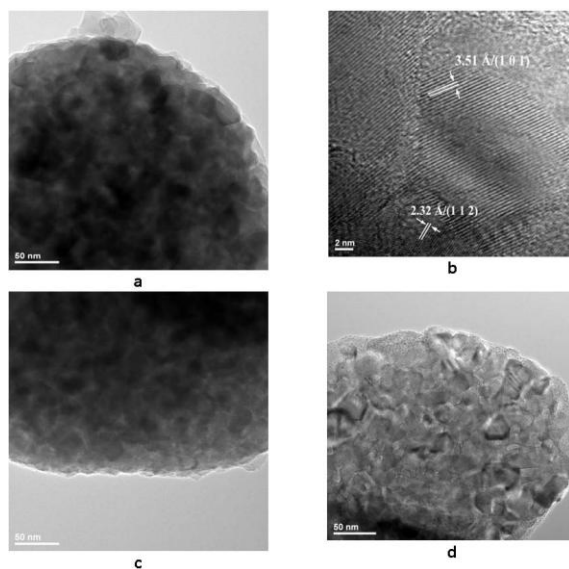


Figura 13. Imaginile TEM pentru probele: T_500 (a); TC0,5_500 (c); TC2_500 (d) și imaginea HRTEM pentru proba TC2_500 (b).

V.2.5. Măsurătorile magnetice.

Valorile susceptibilităților magnetice prezentate în Tabelul 6 confirmă comportarea diamagnetică a probei T ($\chi_T = -0,04 \cdot 10^{-6}$) și paramagnetică a probelor TC, indiferent de concentrația dopantului și temperatură. Susceptibilitatea magnetică, χ crește în aceeași proporție cu concentrația dopantului (aproximativ de 4 ori), raport care este păstrat indiferent de

temperatura de calcinare. Creșterea semnalului paramagnetic cu creșterea concentrației dopantului este urmată de o descreștere a tensiunilor interne, a numărului de defecte și a amplitudinii distorsiunilor din rețea. Când concentrația dopantului rămâne scăzută, $x = 0,5\%$, câmpul intracristalin are abilitatea de a ecrana interacțiunile dintre spinii moleculelor paramagnetice ai soluției solide $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ deoarece distanța dintre spini este încă mare. Susceptibilitatea și importanța interacțiunii momentelor magnetice cresc cu creșterea concentrației dopantului, caz în care efectul de ecranare datorat câmpului intracristalin slăbește. Efectul este că prin cuplarea spinilor, ordinea magnetică poate reduce treptat starea generală de dezordine din rețea. Un exemplu clar privind evoluția importanței acestui efect poate fi urmărit la 400°C , pentru concentrația Co de 1 și 2%. Aceste cuplaje între spinii magnetici ai moleculelor pot fi explicate prin tendința naturală a oricărui sistem de a se stabiliza într-o stare energetică cât mai favorabilă. La o concentrație a Co de 1%, interacțiunile magnetice devin semnificative și teoretic starea de dezordine scade. La 400°C , odată cu scăderea valorii lui $\langle D \rangle$ scade și valoarea lui $\langle S \rangle$ de la $1,36 \times 10^{-3}$ (pentru $x = 0,5\%$) la $1,15 \times 10^{-3}$ (pentru $x = 1\%$). Randamentul fotocatalitic măsurat după 2 ore de iradiere, are cea mai mare valoare ($\eta_{\text{NB}} = 81,03\%$), ceea ce sugerează prezența unui număr mare de centrii chimic activi. Simultan cu substituțiile majoritare $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^4$, pot avea loc și unele de tipul $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^4$. Diferența dintre razele ionice ale Co^{2+} ($0,65\text{\AA}$) și Co^{3+} ($0,545\text{\AA}$) împreună cu cuplarea spinilor moleculelor paramagnetice ai soluției solide $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, pot reduce tensiunea $\langle S \rangle$ determinată prin calcul.

V.2.6. Evaluarea proprietăților fotocatalitice.

Doparea cu Co a TiO_2 a îmbunătățit proprietățile fotocatalitice. Valoarea lui η_{NB} , după 2 ore de iradiere, obținută pentru proba nedopată, T_400, a crescut de la 54,14% la 66,07 % pentru proba TC0,5_400, la 81,03% pentru proba TC1_400 și la 67,93 % pentru proba TC2_400. (vezi Tabelul 6).

V.3. Studiul comparativ structural al pulberilor de TiO_2 dopat cu Co și Ni

Se observă că aceeași concentrație de dopant 1 % (Co sau Ni) la aceeași temperatură (400°C) determină mici diferențe ale valorii randamentului fotocatalitic. Comportamentul puțin diferit, ca randament fotocatalitic și ca variație a cristalinității (medii sau pe direcții cristalografice) poate fi pus pe seama participării Co bivalent și trivalent la schimburile ionice și

tot ce ar putea decurge de aici în perspectiva cineticii și termodinamicii defectelor (mobilități și dificultăți de migrație sau difuzie).

Tabelul 8 prezintă cristalinitățile relative medii (SS = soluție solidă) pe câteva direcții cristalografice, în funcție de natura dopantului și randamentele fotocatalitice măsurate la 400°C.

Tabelul 8. Cristalinități relative medii $\langle D_{SS} \rangle / \langle D_{TiO_2} \rangle$ pe câteva direcții cristalografice în funcție de natura dopantului și randamentele fotocatalitice măsurate la 400°C.

Soluție solidă Cristalinitate relativă medie pe direcții	SS= Ni_x Ti_{1-x}O₂/400°C (x = 1%, fază anatas) proba TN1	SS= Co_x Ti_{1-x}O₂/ 400°C (x = 1%, fază anatas) proba TC1
D_{SS} / D_{TiO_2} [001]	809 Å / 646 Å = 1.46	697 Å / 646 Å = 1.53
D_{SS} / D_{TiO_2} [h00]	708 Å / 506 Å = 1.40	777 Å / 506 Å = 1.54
D_{SS} / D_{TiO_2} [hh0]	668 Å / 457 Å = 1.25	1016 Å / 457 Å = 1.57
η_{NB} % (2 ore iradiere))	78.49 %	81.03 %

Valorile mai mari și distribuția omogenă a cristalinității relative medii pe direcțiile cristalografice în cazul Co, sugerează o tendință mai mare de migrare spre suprafața a defectelor structurale. În cazul Ni valorile sugerează mai multă dezordine pe direcțiile cristalografice.

V.4. Nanopulberi de TiO₂ dopat cu Fe

Rezultatele cercetării prezentate au făcut obiectul lucrării: „Sol-gel iron-doped TiO₂ nanopowders with photocatalytic activity”, autori: Maria Crișan, Mălina Răileanu, Nicolae Drăgan, Dorel Crișan, Adelina Ianculescu, Ines Nițoi, Petruța Oancea, Simona Somăcescu, Nicolae Stănică, Bogdan Vasile, Cristina Stan, publicată în Applied Catalysis A: General 504 (2015) 130-142.

Exemplificăm rezultatele pentru probele T, TF0.5, TF1, TF2 și TF5.

V.4.1. Analiza termică

Curba ATD a probei de TiO₂, în absența dopantului (proba T) (a) a fost discutată în secțiunea V.1.1. Prezența Fe dopant în probele TF0.5 (Fig. 14b), TF2 (Fig. 14c) and TF5 (Fig. 14d) modifică comportarea termică a TiO₂ atât din punct de vedere al efectelor termice cât și al pierderilor în greutate. Efectul endoterm din curba DTA este deplasat (de la 56°C) spre

temperaturi mai mari (la 86°C pentru proba TF0.5; 109°C pentru proba TF2; și 115°C pentru proba TF5), fiind acompaniat de pierderi de masă de 20.4, 14.3 și 14.9 %. Picul exoterm prezent în proba T la 199°C este de asemenea deplasat spre temperaturi mai mari pentru probele dopate: 208°C pentru TF0.5, unul foarte ascuțit la 211°C, pentru TF2 și 253°C, pentru TF5. Curbele

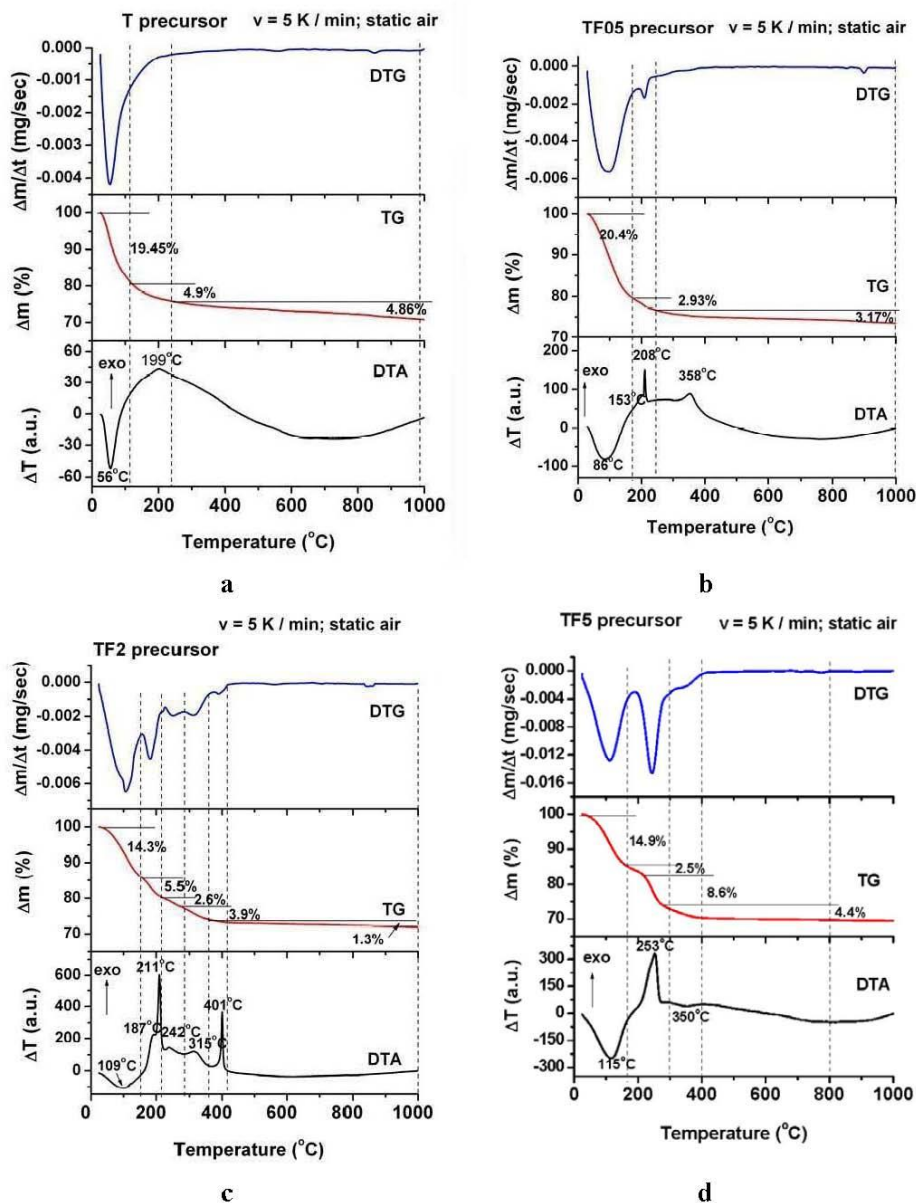


Figura 14. Comportarea termică a probelor de TiO_2 nedopat (proba T) (a) și a probelor de TiO_2 dopat cu Fe (probele TF0.5; TF2 și TF5) (b) (c) și (d) respectiv.

DTA corespunzătoare probelor TF0.5 și TF2 prezintă efecte exotermice bine definite, la 358°C (Fig. 14b) și 401°C, respectiv (Fig. 14c), atribuite transformării de fază de la TiO_2 amorf la

anatas. Două picuri mici exoterme centrate la ~ 242 și 315°C pot fi observate în cazul probei TF2 (Fig.14c) care pot fi atribuite descompunerii azotatului din sursa dopantului, precum și dehidroxilării speciilor de Ti (Panpae et al. 2007). Pentru proba TF5 (Fig. 14d) poate fi observat un efect slab endoterm centrat la a 350°C însoțit de o pierdere de masă de 8.6 %. El poate fi considerat ca un rezultat al suprapunerii a două efecte: de îndepărtare atât a grupelor hidroxil și azotat cât și cristalizării fazei anatas într-un interval mare de temperatură ($320 - 500^{\circ}\text{C}$). Ultimul pic poate fi explicat prin efectul dopantului în concentrația mai mare (5 %) care influențează puternic istoria termică a probelor de TiO_2 dopat cu Fe. Curbele DTA, TG și DTG au confirmat același program de tratament termic ca și în cazul probelor dopate cu Ni și Co.

V.4.2. Difracția de raze X (XRD)

Din datele de difracție de raze X prezentate în Tabelul 9 rezultă că:

- Picurile de difracție corespund fazei tetragonale a anatasului indiferent de concentrația dopantului și de temperatura de tratament termic ($300-500^{\circ}\text{C}$).
- Valorile dimensiunii medii de cristalit $\langle D \rangle$ cresc cu temperatura atât pentru probele T cât și pentru probele TF indiferent de concentrația dopantului.
- Creșterea concentrației dopantului conduce la descreșterea atât a dimensiunii de cristalit $\langle D \rangle$ cât și a tensiunii interne $\langle S \rangle$ indiferent de valoarea temperaturii.
- Cea mai mare valoare a tensiunii interne a rețelei $\langle S \rangle$ (1.19×10^{-3}) și a dimensiunii de cristalit $\langle D \rangle$ (236 Å) a prezentat-o proba cu cea mai mică concentrație de dopant, TF0.5 la 400°C . După cum se vede din Tabelul 9 acești parametri au condus la cea mai bună activitate fotocatalitică ($\eta_{\text{NB}} = 84,91\%$).

Pentru ambele concentrații de dopant, creșterea temperaturii nu influențează semnificativ volumul celulei elementare (UCV).

- Deoarece diferențele dintre valorile UCV are probei T și ale probelor TF sunt mici, se poate sugera că starea de oxidare a dopantului este Fe^{3+} (raza ionică a $\text{Fe}^{3+} = 0,55 \text{ Å}$ (LS) și $0,65 \text{ Å}$ (HS), mai apropiată de raza ionică a $\text{Ti}^{4+} = 0,61 \text{ Å}$ decât $\text{Fe}^{2+} = 0,61 \text{ Å}$ (LS) și $0,78 \text{ Å}$ HS). Se poate presupune ca dopantul poate ocupa pozițiile interstițiale ale soluției solide pe bază de TiO_2 .

Tabelul 9. Variația cu temperatura a parametrilor structurali din datele XRD, a susceptibilităților magnetice și a activităților fotocatalitice pentru proba de TiO₂ nedopat (T) și pentru probele de TiO₂ dopat cu Fe (TF).

Temperatura [°C]	Parametrii structurali	T	TF	
			TF0,5	TF2
300	a [Å]	3.7812	3.7858	3.7808
	c [Å]	9.5148	9.4572	9.4815
	UCV [Å ³]	136.04	135.75	135.53
	<D> [Å]	138	165	114
	<S> · 10 ³	0.06	0.75	0.53
	η _{NB} %	50.07	56.95	68.47
	χ · 10 ⁶ [cm ³ /g]	-0.04	1.07	4.44
400	a [Å]	3.7809	3.7811	3.7792
	c [Å]	9.4993	9.4786	9.5179
	UCV [Å ³]	135.80	135.51	135.93
	<D> [Å]	166	236	176
	<S> · 10 ³	1.27	1.19	0.67
	η _{NB} %	54.14	84.91	71.77
	χ · 10 ⁶ [cm ³ /g]	-	0.59	4.34
500	a [Å]	3.7792	3.7809	3.7833
	c [Å]	9.4959	9.4950	9.4973
	UCV [Å ³]	135.62	135.73	135.94
	<D> [Å]	302	368	245
	<S> · 10 ³	0.54	0.95	0.74
	η _{NB} %	57.24	82.34	63.66
	χ · 10 ⁶ [cm ³ /g]	-	0.80	3.39

a, c - parametrii de rețea; UCV-volumul celulei elementare; <D>-dimensiunea de cristalit; <S>-tensiunea de rețea; χ –susceptibilitatea magnetică; η_{NB} = activitatea fotocatalitică după 2 ore de iradiere.

Modificările structurale induse de tratamentul termic și concentrația dopantului, ca și activitatea fotocatalitică ca o rezultantă a lor sunt sugestiv reprezentate în Figurile 15 –17.

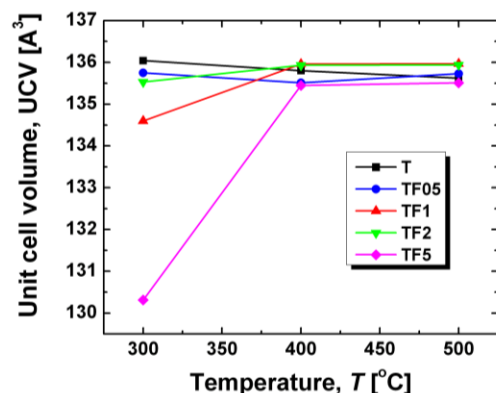


Figura 15. Variația volumului celulei elementare (UCV) cu temperatura și concentrația dopantului.

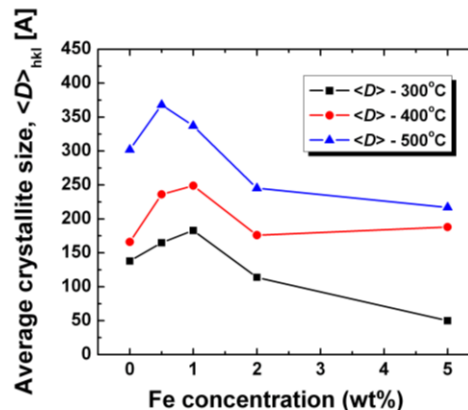


Figura 16. Evoluția dimensiunii medii de cristalit cu temperatura și concentrația dopantului.

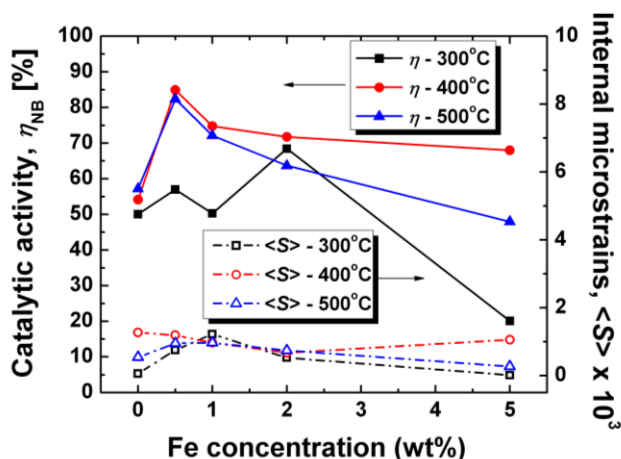


Figura 17. Variația activității fotocatalitice (η_{NB} – după 2 ore de iradiere) și a tensiunii medii de rețea (S) cu temperatura și concentrația dopantului.

Dopantul este acceptat în rețeaua anatasului și se formează o soluție solidă de tipul $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. Variația valorilor UCV cu concentrația dopantului (Figura 15) a fost explicată pe baza stării de spin a ionilor Fe^{3+} (joasă - LS în cazul probei TF0.5 și înaltă - HS pentru probele TF1-TF5). Această comportare este rezultatul creșterii dezordinii cu concentrația Fe datorită defectelor paramagnetice induse de dopant în rețea. Pentru concentrații în domeniul 0,5 - 5 % Fe, prezența dopantului determină în majoritatea cazurilor, creșteri suplimentare de cristalinitate comparativ cu acelea determinate de tratamentul termic. La aceeași temperatură, valorile (D) cresc în general pentru concentrații mici (0,5 și 1%) și scad lent spre concentrații mai mari (2 și

5%) (Figura 16). Comparativ cu proba nedopată, prezența unei concentrații scăzute de 0,5 % Fe, determină la 300°C, o creștere importantă de ~12,5 ori a tensiunii medii de rețea (Figura 17). Sursa tensiunilor poate fi atribuită cel mai probabil defectelor paramagnetice și se datorează ionilor de Fe. Calcinarea la 300°C creează foarte puține defecte punctuale mobile, în lipsa dopantului. Paramagnetismul nu poate recupera acest “deficit” astfel încât puține defecte vor fi stimulate pentru a ajunge la granițele nanocristalelor. Un indiciu indirect ar putea fi dat de valoarea activității fotocatalitice măsurată la 300°C; comparativ cu proba nedopată; ea crește în prezența Fe doar cu ~7%. După ce câteva defecte au migrat, în volumul nanocristalului tensiunea se reduce, dezordinea scade, astfel încât cristalinitatea crește ajungând la 165 Å. La 400°C numărul defectelor mobilizate de temperatură este ridicat. Ele sunt în plus stimulate de paramagnetism și probabil de prezența urmelor de Fe²⁺. Astfel ele reduc dezordinea în rețea prin părăsirea masivă a volumului și prin urmare (D) crește. Numărul mare de defecte de suprafață este responsabil de valoarea cea mai mare a activității fotocatalitice (~85%) a probei TF0.5_400, care este considerată **fotocatalizatorul performant**. Pentru concentrații $\geq 1\%$ Fe o contribuție prea mare a defectelor de natură paramagnetică poate inhiba migrația la suprafață a defectelor mai mobile (vacanțe/interstițiali de O). Titanul poate rămâne local în exces, unde ar putea forma aglomerări nestoichiometrice, care pot fi surse de tensiuni.

V.4.3. XPS

Măsurătorile XPS au completat datele structurale și au adus informații despre segregarea, concentrația relativă și valența ionului dopant (Fe³⁺) la suprafața TiO₂.

Analiza XPS a nanopulberilor de TiO₂ nedopat este prezentată în secțiunea V.1.3.

Analiza XPS a nanopulberilor de TiO₂ dopat cu Fe(TF)

Spectrele înregistrate pe un domeniu larg de energii de legătură (0-1200 eV) au evidențiat detectarea tuturor elementelor pe suprafață. Energiile de legătură (BEs) ale celor mai proeminente tranziții XPS (O1s, Ti2p, Fe2p) pentru probele de TiO₂ dopat cu Fe, tratate termic la diferite temperaturi (300°, 400° și 500°C), împreună cu concentrațiile atomice relative, sunt prezentate în Tabelul 10.

În scopul determinării stărilor de oxidare a Ti și Fe pe suprafața probelor, au fost înregistrate spectrele XPS de înaltă rezoluție (Figurile 18 și 20). Energia de legătură pentru linia

Ti2p (Ti2p_{3/2} ~ 458.6 eV) evidențiază clar starea de oxidare Ti⁴⁺ în TiO₂, pentru toate probele calcinate la 300, 400 și 500°C (Figura 18 a-d). În limita erorilor experimentale nu putem distinge faze cristaline diferite pe stratul de suprafață (< 10 nm). Urmărind procedura arătată în Figura 19 spectrul O1s manifestă după deconvoluția spectrală trei caracteristici, pentru toate probele: O²⁻ care este legat în rețea ca și OH⁻ și H₂O adsorbită pe suprafață. Cu creșterea temperaturii în domeniul 300-500°C procentul grupărilor OH este diminuat continuu pe suprafață, așa cum era de așteptat.

Tabelul 10. Energiile de legătură și concentrațiile atomice relative pentru nanopulberile TF0.5, TF1, TF2 și TF5, tratate termic la 300°, 400° și 500°C.

Proba	Energia de legătură (BE), eV			Concentrația atomică relativă, (%)		
	O1s	Ti2p	Fe2p	O	Ti	Fe
TF0.5_300	530.0	458.6	710.6	71.9	27.7	0.4
TF0.5_400	529.9	458.6	710.5	71.6	27.7	0.7
TF0.5_500	529.9	458.6	710.5	72.6	26.8	0.6
TF1_300	530.0	458.6	710.9	72.2	25.6	2.2
TF1_400	529.8	458.5	710.8	71.5	26.2	2.3
TF1_500	529.9	458.6	711.0	71.5	26.0	2.5
TF2_300	529.8	458.6	711.3	70.9	28.1	1.0
TF2_400	529.9	458.4	711.1	70.7	27.9	1.4
TF2_500	530.0	458.6	711.2	70.4	28.0	1.6
TF5_300	529.8	458.5	711.2	72.0	25.1	2.9
TF5_400	529.9	458.6	711.0	69.8	25.5	4.7
TF5_500	530.0	458.6	711.1	69.7	23.8	6.5

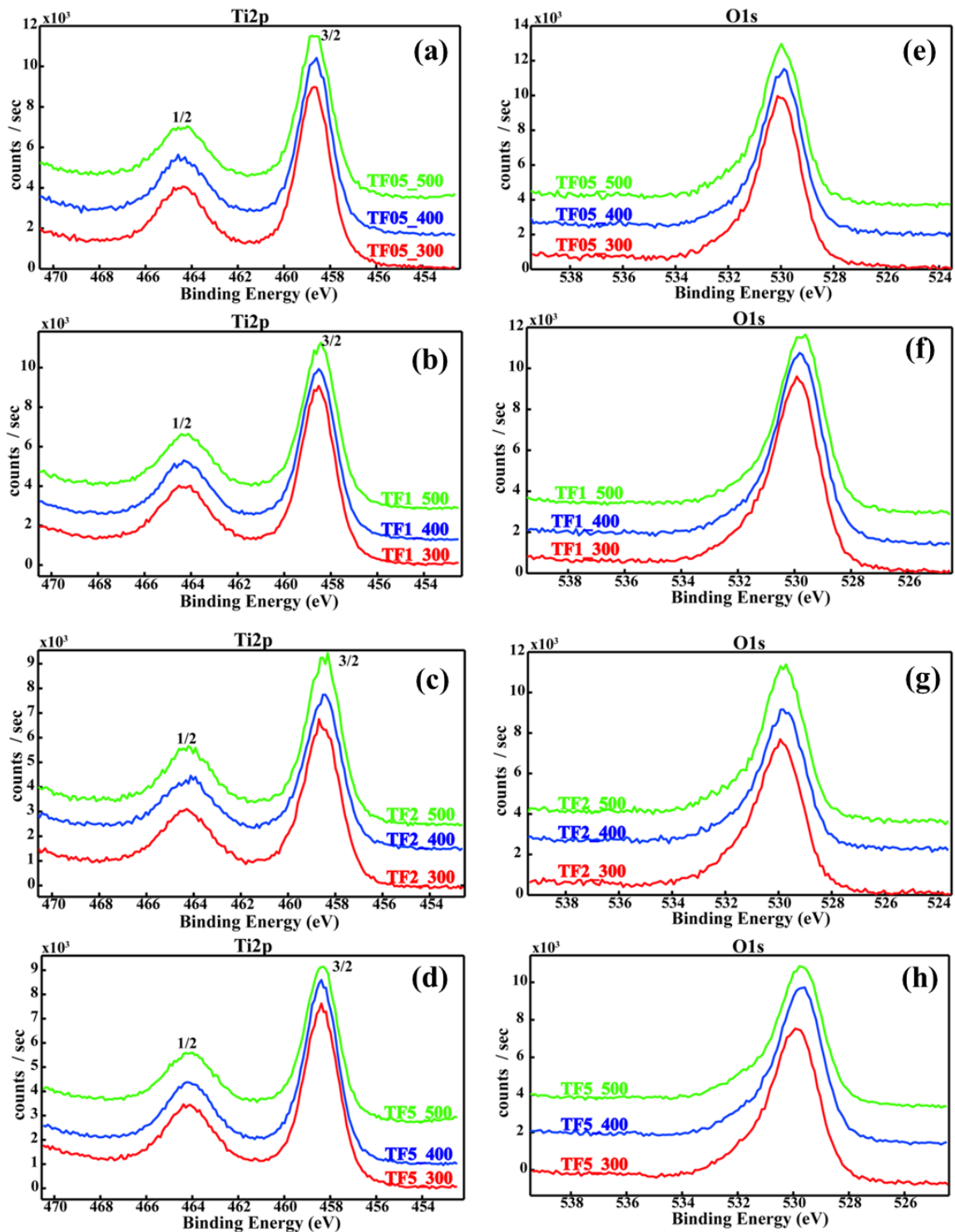


Figure 18. Spectrele XPS suprapuse Ti2p și O1s pentru probele TF0.5 (a, e); TF1 (b, f); TF2 (c, g); și TF5 (d, h) tratate termic la 300, 400 and 500°C.

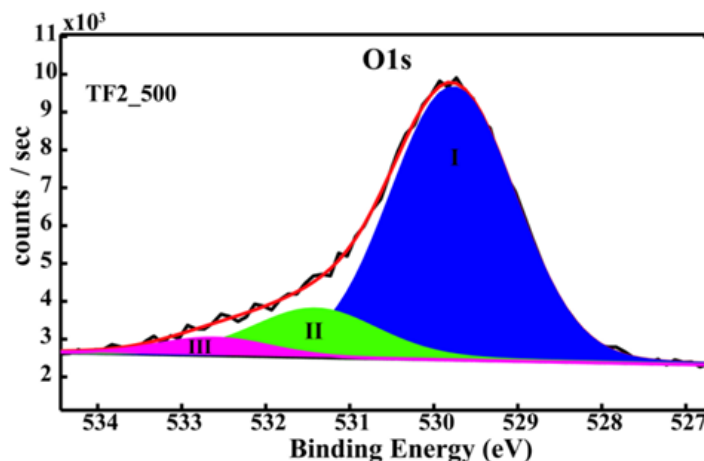


Figura 19. Spectrul deconvolutat O1s al probei TF2_500.

Dubletul Ti 2p este caracteristic TiO_2 . Cu toate acestea, în spectrele O1s și Ti2p apar câteva diferențe: pentru probele cu conținut mai scăzut de Fe, proba TF0.5 (Figura 18 a, e), spectrele sunt mai apropiate în comparație cu probele cu concentrație mai mare de Fe, proba TF5 (Figura 18 d, h). Cum nu are loc nici o modificare chimică a valorilor BE, aceste profile diferite sugerează poziții diferite ale cationilor de Fe în jurul ionilor de Ti conducând mai degrabă la interacțiuni slabe dintre cationii Fe și Ti, în cazul probelor cu conținut mai mare de Fe. În proba cu conținut mai scăzut de Fe (proba TF0.5) acesta este deja înglobat în matricea de TiO_2 fără nici o interacție.

Dubletul Fe 2p (Figure 20 a, c) manifestă ușoare schimbări ale valorilor BE în cazul probei TF0.5 comparativ cu proba TF2. Astfel, valoarea BE pentru linia $\text{Fe}2p_{3/2}$ (710.5 eV, Tabelul 10) corespundătoare probei cu cel mai scăzut conținut de Fe este deplasată spre valori BE mai mici cu ~ 0.6 eV dincolo de erorile noastre experimentale de ± 0.2 eV. Aceasta sugerează că un amestec de FeOOH și Fe_2O_3 (Naumkin et al. 2012; Moulder et al. 1995) se găsesc pe stratul de suprafață cu FeOOH limitat de partea superioară a stratului de suprafață și Fe_2O_3 prezent în stratul de sub suprafață. Această afirmație este susținută de evidența grupelor OH adsorbite pe suprafața stratului exterior precum și de lipsa sateliților caracteristici stării chimice Fe_2O_3 . Dacă o examinare mai atentă a acestor spectre pare să sugereze un umăr pe partea valorilor BE mai scăzute, prezența unor urme Fe^{2+} nu poate fi complet exclusă. Este de remarcat că, în ciuda prezenței unui zgomot mare în spectrul XPS Fe2p (cu procente foarte scăzute de Fe),

concordanța dintre concentrațiile relative experimentale la suprafață și cele în volum (nominale) este destul de bună.

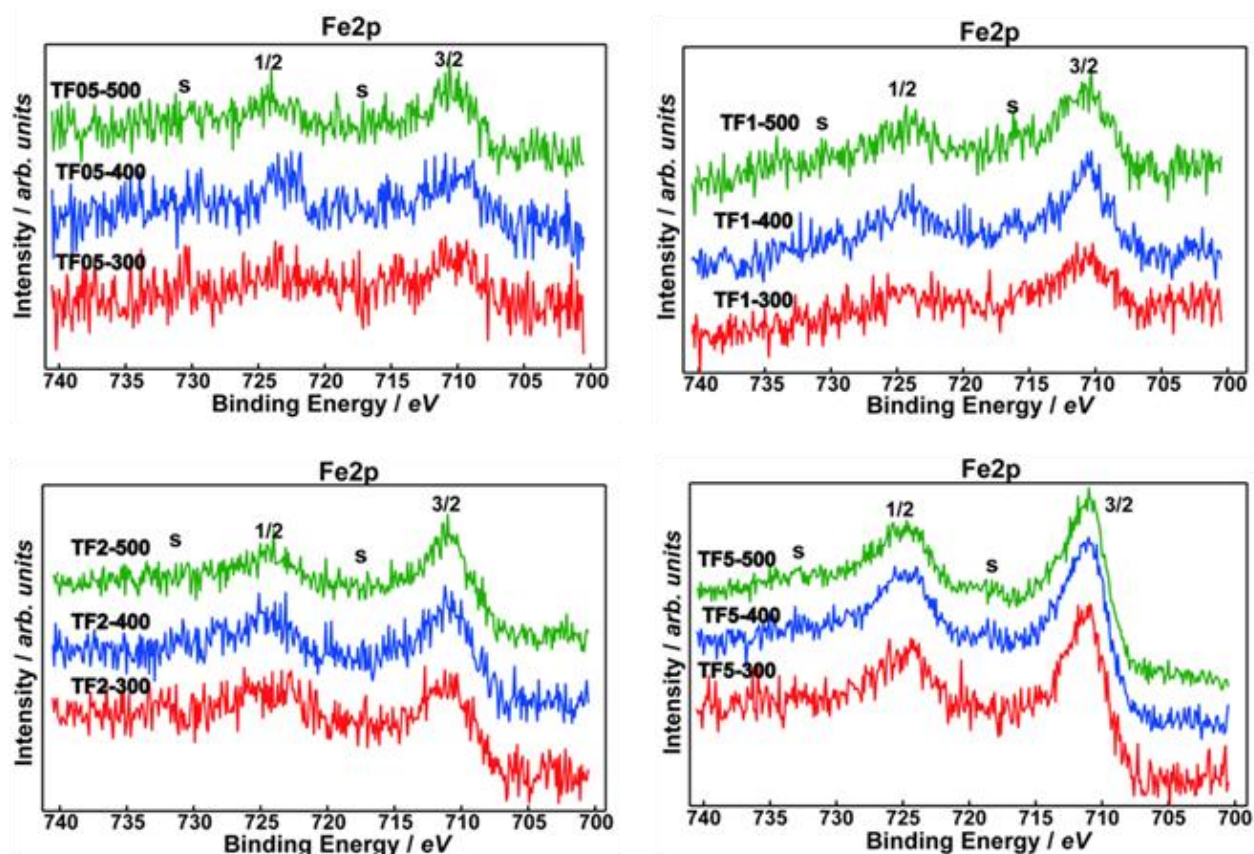


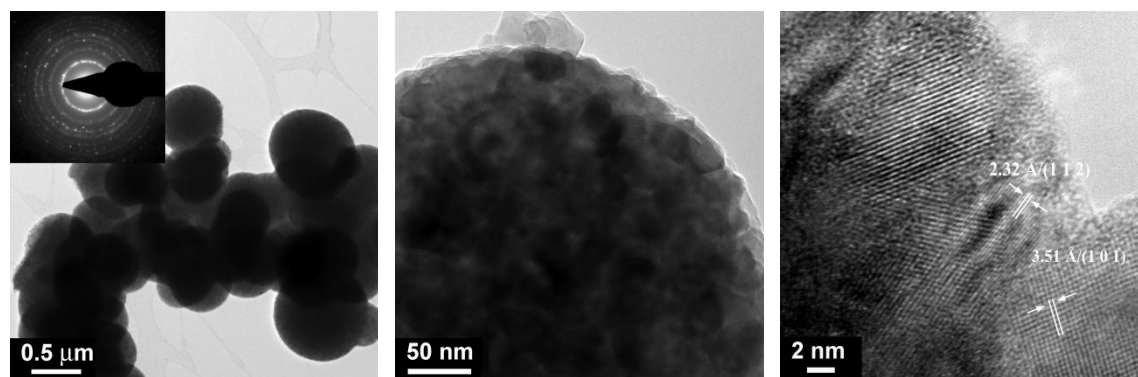
Figura 20. Spectrele XPS Fe2p suprapuse pentru probele TF0.5, TF1, TF2 și TF5 tratate termic la 300, 400 and 500°C.

V.4.4. TEM

Imaginile TEM și HRTEM pentru probele T, TF0.5 și TF5, tratate termic la 500°C sunt prezentate în Figura 21, ca exemplu.

Investigațiile TEM/HRTEM/SAED realizate pe pulberile de TiO₂ nedopat și dopat cu Fe, tratate termic la 500°C, indică formarea unor nanoparticule poliedrice, mici, bine cristalizate, uniforme ca formă și mărime. Aceste nanoparticule prezintă o tendință evidentă de auto-asamblare în agregate dense, sferice, submicronice în special în cazul pulberilor nedopate {Figura 21 (a)} (Crișan et al. 2003, Zaharescu et al.1998). Luând în considerare faptul că

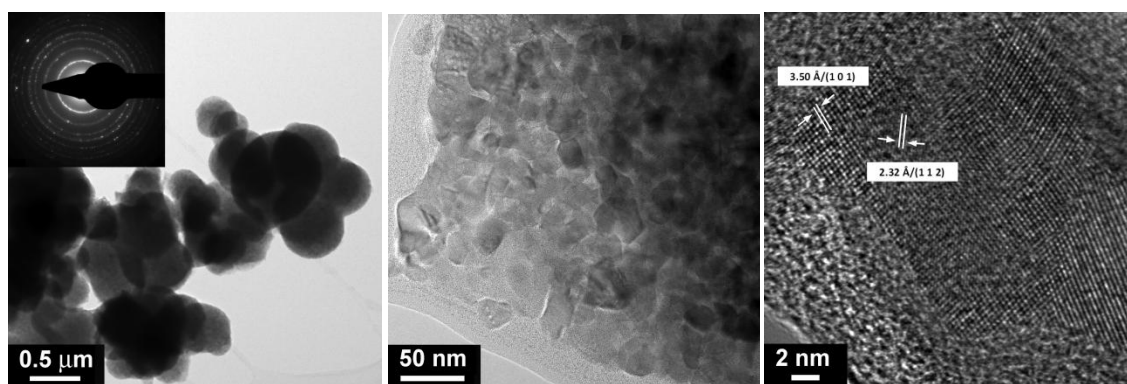
nanoparticulele primare pot fi distinse în mod clar doar la periferia agregatelor, determinarea



(a)

(b)

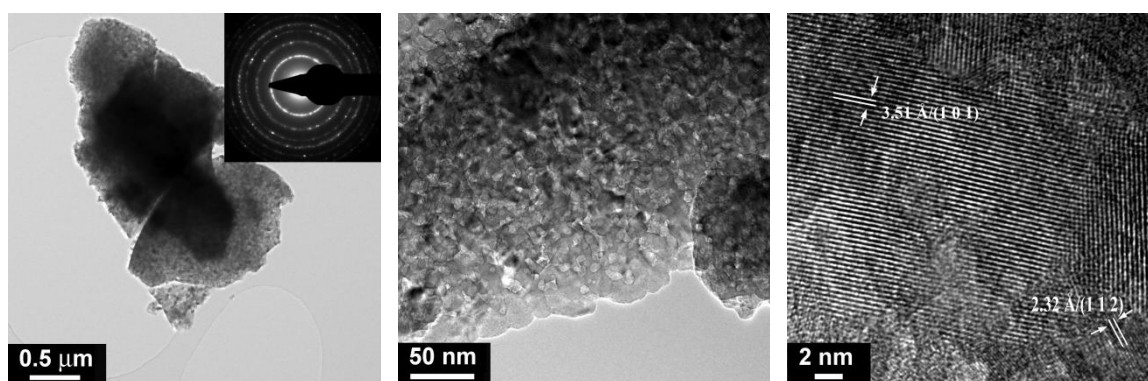
(c)



(d)

(e)

(f)



(g)

(h)

(i)

Figura 21. Imaginile TEM/HRTEM pentru: proba T_500 (a)-(c); proba T0.5_500 (d)-(f) și proba T5_500 (g)-(i) (imaginile SAED sunt prezente ca inserții în Figurile 21 (a), (d) și (g)).

dimensiunii medii a particulelor este dificil de realizat. Prin urmare, noi am estimat aproximativ dimensiunea particulelor la 38-40 nm. Prezența unor mici cantități de Fe ca dopant (0.5%) induce

reducerea dimensiunii medii a mezocristalelor sferice (Figura 21 (d)), în timp ce o creștere ulterioară a conținutului de dopant determină formarea aglomeratelor din ce în ce mai subțiri și în consecință „mai transparente” neuniform dimensionate și neregulate, plate, ca în cazul probei TF5_500 (Figura 21 (g)) (Babić et al. 2012, Medina-Ramírez et al. 2014, Seabra et al. 2011). Cu creșterea concentrației de Fe, poliedrele și particule primare relativ mai mari observate în cazul probei nedopate se modifică treptat la nanoparticule aproape sferice și mai mici, cu dimensiuni de 20-22 nm în proba TF5. Aceste observații sunt în concordanță cu datele raportate de Šjaković-Vujicic et al. 2004.

Este de menționat faptul că dimensiunile particulelor estimate din imaginile TEM de înaltă rezoluție sunt foarte apropiate de dimensiunea medie a cristalitelor calculate din datele de difracție de raze X, evidențiind structura cristalină a acestor particule (Fig.21 (b), (e) și (h)).

Gradul ridicat de cristalizare este evidențiat de spoturile luminoase care formează inele de difracție bine definite în imaginea SAED (inserțiile din Figurile 21(a), (d), (g)), ca și din imaginile HRTEM din Figurile 21 (c), (f) și (i) care arată clar franjuri spațiate bine ordonate la 0.351 nm și 0.232 nm, corespunzătoare planurilor cristaline (101) și (112) din structura anatasului.

Spectrele EDX din Figurile 22(a) și (b) evidențiază prezența Fe în probele de TiO₂ dopat (TF0.5_500, TF2_500 și TF5_500).

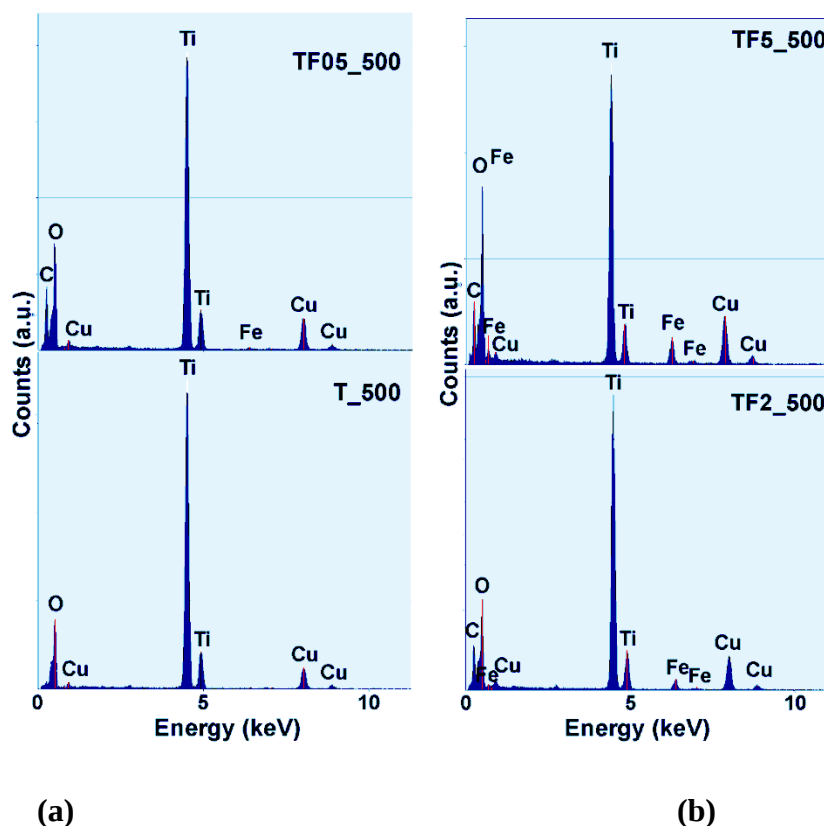


Figura 22. Spectrele EDX pentru probele tratate termic la 500°C: (a) T_500 și TF0.5_500 și (b) TF2_500 și TF5_500.

V.4.5. Măsurători magnetice

Valorile susceptibilităților magnetice prezentate în Tabelul 9 confirmă comportarea diamagnetică a probei T ($\chi_T = -0.04 \cdot 10^{-6}$) și paramagnetică a probelor TF, indiferent de concentrația dopantului și temperatură. Astfel, prezența dopantului care parțial înlocuiește ionii Ti și/sau ocupă pozițiile interstițiale conduce la un comportament paramagnetic al fazei anatas (Wang et al. 2001). Valorile susceptibilității magnetice cresc cu concentrația dopantului, indiferent de temperatură. În același timp valorile tensiunii de rețea $\langle S \rangle$ și a randamentului de îndepărtare a nitrobenzenului (η_{NB}) descresc cu creșterea concentrației dopantului. Aceasta poate sugera că un paramagnetism slab poate să coexiste cu câteva defecte care pot să devină centrii fotocatalitici activi. Pentru concentrații mai mici de dopant (0,5%), câmpul intracristalin probabil ecranează interacțiunea dintre centrii paramagnetici din rețeaua gazdă, favorizând astfel apariția

centrilor fotocatalitici activi. Astfel pentru probele dopate cu Fe, cea mai bună activitate fotocatalitică ($\eta_{NB} = 84,91 \%$) a fost obținută pentru proba TF0.5_400 cu tensiunea internă $\langle S \rangle = 1,19 \times 10^{-3}$ și susceptibilitatea magnetică $\chi = 0,59 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$.

V.4.6. Evaluarea activității fotocatalitice

Doparea cu Fe a TiO_2 a îmbunătățit proprietățile fotocatalitice. Valoarea lui η_{NB} , după 2 ore de iradiere, obținută pentru proba nedopată (T_400) a crescut de la 54,14 % la 71.77 % pentru proba TF2_400 și la 84,91 % pentru proba TF0,5_400.

V.5. Studiul comparativ structural al pulberilor de TiO_2 dopat cu Fe, Co și Ni

Comportarea fotocatalitică a nanopulberilor pe bază de TiO_2 depinde de structura lor cristalină, parametrii de rețea, defectele de rețea, tensiunile interne, suprafața specifică, dimensiunea și morfologia particulelor. Creșterea suprafeței specifice sau descreșterea dimensiunii particulelor primare poate îmbunătăți performanța TiO_2 în cele mai multe din aplicațiile sale. Aceste subiecte au fost extensiv studiate în lucrările noastre, raportate în proiect, pentru fiecare dopant utilizat: Ni (Răileanu et al. 2013a); Co (Drăgan et al. 2014); Fe (Crișan et al. 2015).

Pentru realizarea unui studiu structural comparativ al celor trei dopanți utilizați au fost selectate probele cu concentrația dopantului de 0,5 % masice, tratate termic la 400°C , având în vedere că cele mai bune rezultate au fost obținute utilizând fierul dopant cu această concentrație și la această temperatură. Pentru a evidenția rolul dopantului asupra proprietăților finale ale produșilor obținuți, toate probele dopate au fost comparate cu cele corespunzătoare în absența dopantului. S-a stabilit corelația structură-eficiența catalitică a probelor studiate. Rezultatele au făcut obiectul lucrării: „The effects of Fe, Co and Ni dopants on TiO_2 structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts for environmental protection: A comparative study“, autori: Maria Crișan, Nicolae Drăgan, Dorel Crișan, Adelina Ianculescu, Ines Nițoi, Petruța Oancea, Ligia Todan, Cristina Stan, Nicolae Stănică (2016) *Ceramics International* 42, 3088-3095. Analiza comparativă a rezultatelor difracției de raze X ale pulberilor sol-gel de TiO_2 nedopat și dopat cu Co/Ni/Fe (0,5%) calcinate la 400°C este prezentată în Tabelele 11-13 și Figurile 23-27.

Tabelul 11. Modificări microstructurale observate la nanopulberile sol-gel de TiO₂, nedopat/dopat cu **Co/Ni/Fe** (0.5 %), tratate termic 1 h la 400°C, determinate din analiza profilelor XRD, și variația proprietăților magnetice (susceptibilitate) și fotocatalitice .

Parametrii structurali calculați (a,c,UCV,D, S) și proprietățile măsurate (η_{NB} , χ)	TiO ₂ (anatas) ASTM 21-1272	TiO ₂ (T) (anatas) T=400°C	SS=Me _x Ti _{1-x} O _{2-δ} (anatas) Me=Co/Ni/Fe, x=0.5 %/400°C		
			TC0,5 (Co)	TN0,5 (Ni)	TF0,5 (Fe)
a [Å]	3.7852	3.7809(6)	3.7862(3)	3.7866(5)	3.7811(3)
c [Å]	9.5139	9.4993(21)	9.4892(9)	9.4845(17)	9.4786(10)
Tetragonalitate (c/a)	2.513	2.512	2.506	2.505	2.507
UCV [Å ³]	136.31	135.80(7)	136.03(3)	135.99(6)	135.51(4)
<D> [Å]	--	166(6)	291(27)	219(8)	236(6)
<S> . 10 ³	--	1.27(14)	1.36(36)	1.15(11)	1.19(7)
η_{NB} % (2 h)	--	54.14	66.07	72.25	84.91
$\chi \cdot 10^{-6}$ [cm ³ ·g ⁻¹]	--	(DM)	0.72 (PM)	0.37 (PM)	0.59 (PM)

DM: diamagnetic; PM: paramagnetic; a, c – parametrii de rețea; UCV – volumul celulei elementare; D – dimensiunea de cristalit; S – tensiunea de rețea; χ – susceptibilitatea magnetică; η_{NB} – activitatea fotocatalitică la nitrobenzen după 2 ore de iradiere; SS – soluție solidă.

D, S, c/a și UCV sunt factori microstructurali interni care sugerează starea de ordine/dezordine locală în interiorul structurii cristaline în timp ce proprietățile fotocatalitice (η) sunt influențate de numărul și repartitia defectelor aflate pe suprafață. Valorile acestor factori au fost calculate pentru toate liniile disponibile indexate și atribuite fazei anatas, după separarea fazelor prin fituri. Factorii D și S au fost determinați folosind atât “Integral Breadth Method” (IBM) și aproximația “double-Voigt” (Langford 1979, 1980, 1987, 1988) pentru funcții Pearson VII cât și metoda grafică Williamson–Hall (Williamson & Hall, 1953). Pentru aceasta s-a utilizat pachetul de programme X-ray 3.0 modificat (Drăgan & Crișan. D, 1993; Drăgan & Lepădatu, 2002). Modificarea condițiilor locale și mobilitatea defectelor de rețea fac ca acestea să migreze diferit, astfel încât variația factorilor D și S permite indirect evaluarea defectelor de suprafață.

Adiția dopantului este responsabilă pentru defectele suplimentare din rețeaua cristalină. Pe lângă defectele punctuale datorate tratamentului termic, dopantul induce defecte paramagnetice. Creșterea temperaturii nu influențează semnificativ volumul celulei elementare (UCV) (Răileanu et al. 2013); Drăgan et al. 2014, Crișan et al. 2015). Acest fapt poate fi

considerat ca o dovadă a acceptării dopantului în rețeaua anatasului; o soluție solidă (SS) de tip $\text{Me}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ fiind formată.

Corelarea rezultatelor experimentale cu microstructura sugerează faptul că defectele locale (deficitul de oxigen) în rețeaua reticulară a gazdei, și anume germenii cristalini de TiO_2 tratați termic la 400°C , par să influențeze decisiv comportarea acestor probe în aplicațiile lor. Densitatea defectelor în structura locală (vacanțe de oxigen) are valoarea cea mai ridicată în acest caz. Când ionii dopantului difuzează în rețea și o soluție solidă $\text{Me}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ este obținută, caracterul acceptor al ionilor străini se poate suprapune cu dezordinea existentă în rețeaua gazdă ceea ce cauzează schimbările majore structurale: de ex. în cele mai multe cazuri pentru probele de TiO_2 dopat dimensiunea medie de cristalit este mult mai mare decât valoarea corespunzătoare pentru TiO_2 pur (proba T, Tabelul 11).

Imaginea din Figura 23 este rezultatul separării fazelor prin fituri și a analizei profilurilor liniilor XRD pentru probele studiate și pune în evidență numai TiO_2 faza anatas.

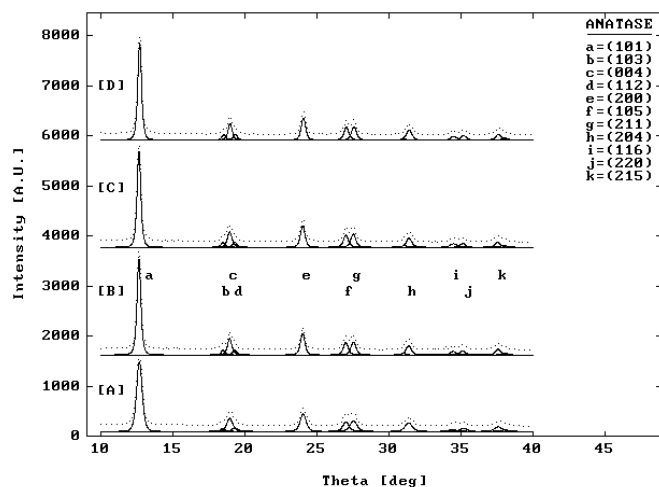


Figura 23. Liniile separate (fituri) atribuite fazei anatas pentru compușii $\text{SS} = \text{Me}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$ și Fe ($x = 0.5 \%$), după tratamentul termic la 400°C .

Pentru a facilita compararea efectului naturii dopantului asupra microtensiunilor locale interne din rețeaua cristalină, domeniile de variație ale valorilor reprezentate grafic, prin diagrame polare au fost toate identice – Figura 24, A-D.

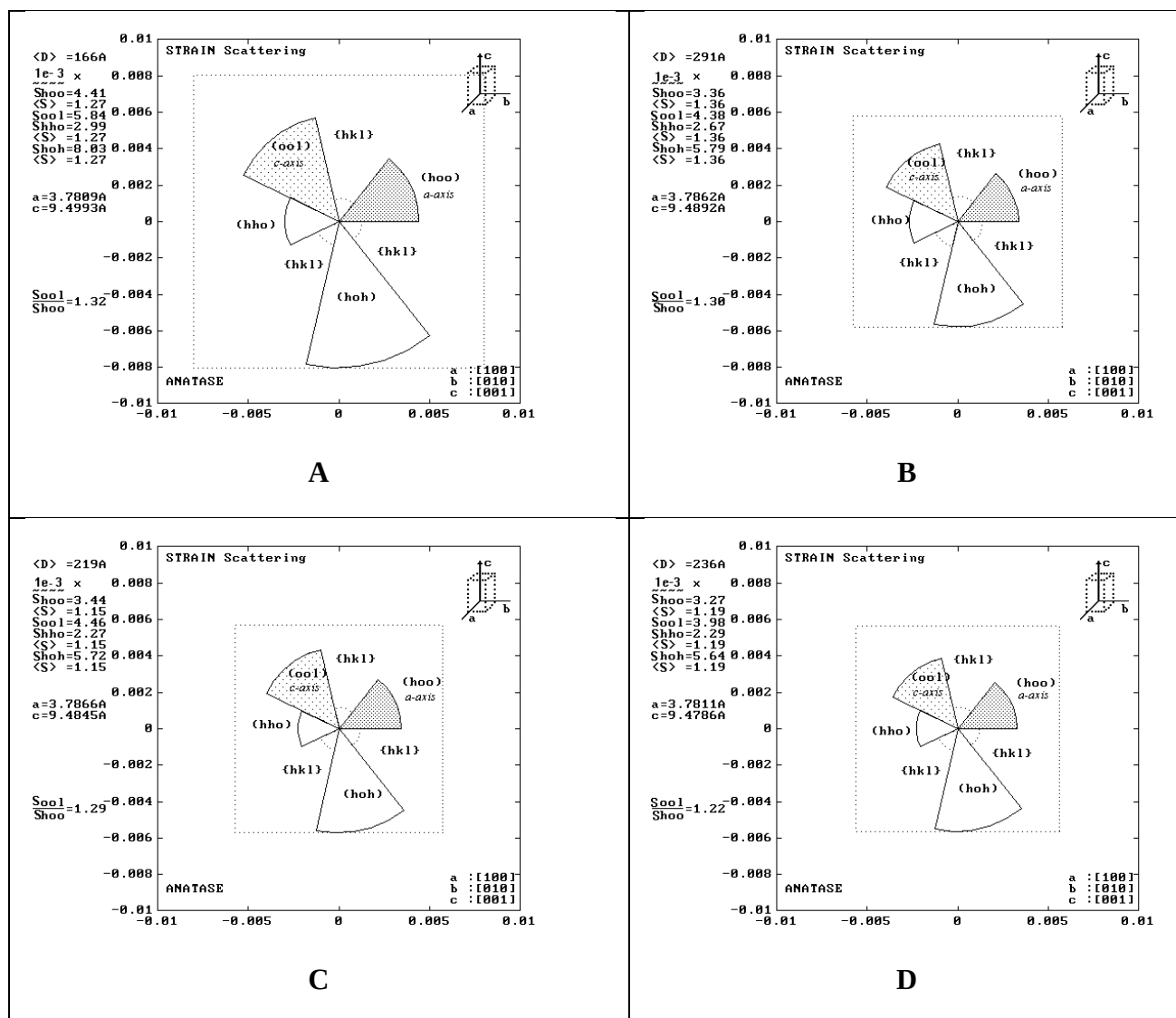


Figura 24. Distribuția microtensiunilor (calculate după formula Stokes-Wilson) pe câteva direcții cristalografice, în funcție de natura dopantului: [A]- TiO₂-nedopat; [B]-TC0,5; [C]-TN0,5 și [D]-TF0,5, după tratamentul termic la 400°C.

Lobii din imagine diferit hașurați se referă la axele – *a* și – *c*. Cu toate că nu au putut fi găsite linii multiple în nici una dintre probele discutate, se poate observa vizual că împrăștierea tensiunilor S_{hkl} pe câteva direcții tinde ușor să scadă în următoarea ordine: $T > TC0,5 > TN0,5 > TF0,5$.

Au fost calculate atât cristalinitățile relative pentru axele – *c* și – *a*, de tipul D_{004}/D_{200} , după formula Scherrer (Klug & Alexander, 1974) cât și rapoarte între microtensiuni de tipul S_{004}/S_{200} cu formula Stokes-Wilson (Stokes & Wilson, 1944) – Tabelul 12.

Tabelul 12. Cristalinitățile și tensiunile relative interne, între axele - *c* și - *a* , în funcție de natura dopantului și activitatea fotocatalitică măsurată după 2 ore de iradiere, pentru probele de TiO₂ nedopat și dopat cu Co/Ni/Fe 0,5 % tratate termic 1 h la 400°C.

<i>Compus</i> <i>Tensiuni relative & cristalinitate</i>	<i>SS=Me_{0.005}Ti_{0.995}O_{2-δ}/400° C (anatas)</i>			
	TiO ₂	Me=Co	Me=Ni	Me=Fe
<i>D₀₀₄/D₂₀₀</i> (Scherrer)	162/171 =0.95	217/225 =0.96	213/220 =0.97	238/231 =1.03
<i>S₀₀₄/S₂₀₀</i> (Stokes-Wilson)	5.84/4.41 =1.32	4.38/3.36 =1.30	4.46/3.44 =1.34	3.98/3.27 =1.22
<i>η_{NB} % (2h)</i>	54.14	66.07 (max=81.03/x=0.01)	72.25 (max=78.49/x=0.01)	84.91 (74.77/x=0.01)

De asemenea, au mai fost calculate în vederea comparării, rapoarte de forma **D_{SS}/D_{TiO₂}**, separat pe direcția axei $-c[00l]$, respectiv a axei $-a[h00]$ –Tabelul 13.

Tabelul 13. Modificarea cristalinității relative a soluției solide (SS) față de proba martor (TiO₂ nedopat), în funcție de natura dopantului, comparativ pentru axele -*a* (200) și -*c* (004), la 400°C și concentrația dopantului 0,5 %.

<i>Compus</i> <i>Cristalinitatea relativă</i>	<i>SS=Me_{0.005}Ti_{0.995}O_{2-δ}/400° C (anatas)</i>		
	Me=Co	Me=Ni	Me=Fe
<i>D_{SS}/D_{TiO₂} (200)</i> (Scherrer)	225/171 =1.32	220/171 =1.29	231/171 =1.35
<i>D_{SS}/D_{TiO₂} (004)</i> (Scherrer)	217/162 =1.34	213/162 =1.31	238/162 =1.47

Evoluția acestor rapoarte pe câteva direcții cristalografice ca și evoluția factorilor structurali interni D, S și UCV, mediați pe toate liniile disponibile și depinzând de natura dopantului este prezentată în Figurile 25-27. Analiza acestora a permis desprinderea câtorva corelații între unele modificări interne de natură structurală și altele de suprafață măsurabile, ca eficiența fotocatalitică (factor macroscopic, depinzând de structura suprafeței și morfologie). Prin S² (sau S^{^2}) au fost notate dispersiile datelor experimentale față de regresiile liniare corespunzătoare.

Panta dreptei **D₀₀₄/D₂₀₀** și a eficienței catalitice sunt ambele pozitive, în timp ce panta tensiunilor interne relative **S₀₀₄/S₂₀₀** este negativă – Figura 25. Cu alte cuvinte, în funcție de

natura dopantului și urmând ordinea menționată mai sus: $T > TC_{0,5} > TN_{0,5} > TF_{0,5}$, există o tendință vizibilă de ordonare a microstructurii locale, care este mai mare pe direcția axei $-c$, în timp ce eficiența catalitică tinde să crească.

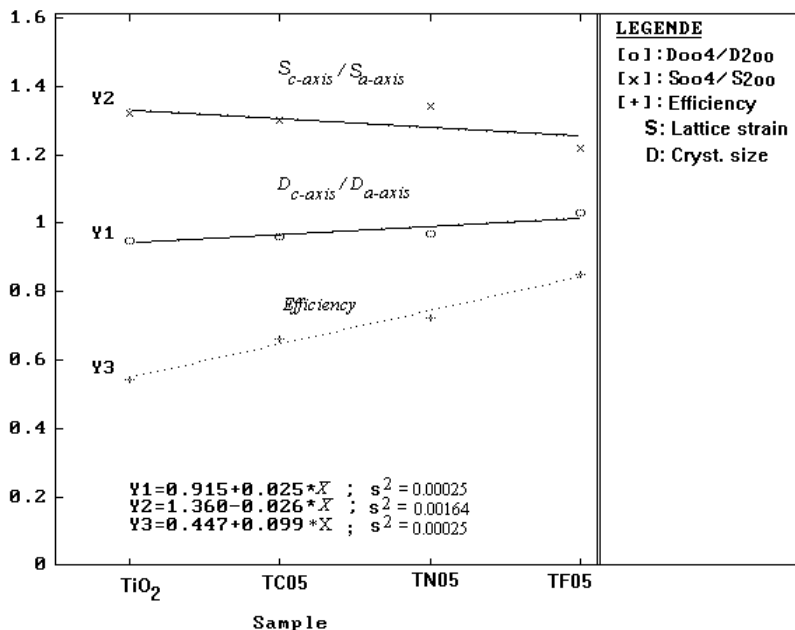


Figura 25. Modificările microstructurale pe direcția axelor cristalografice $-a$ (200) și $-c$ (004), observate din evoluția factorilor interni calculați $\langle D \rangle$ and $\langle S \rangle$, în corelație cu eficiența fotocatalitică, η , măsurată. .

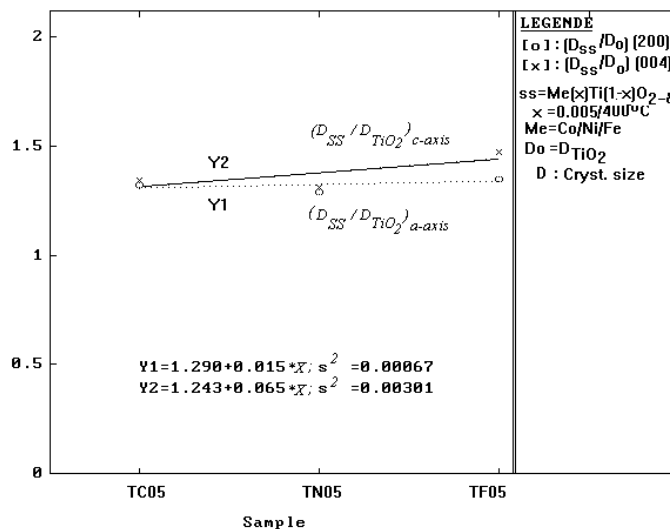


Figura 26. Tendința de migrare a defectelor locale pe direcția axelor cristalografice $-a$ (200) și $-c$ (004) în funcție de natura dopantului.

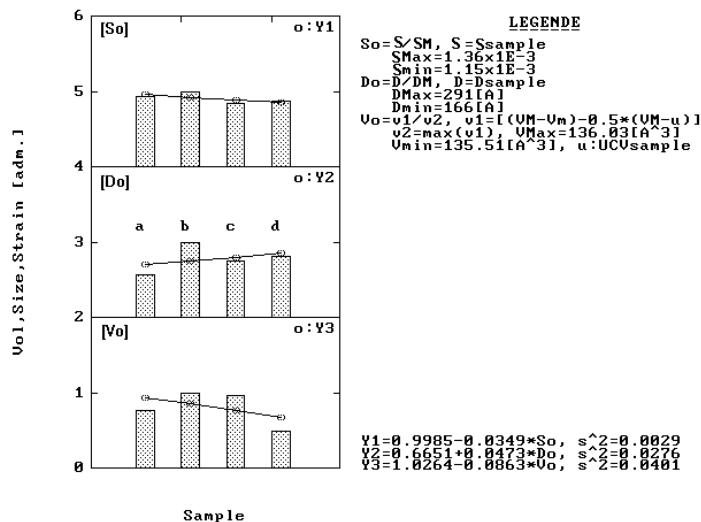


Figura 27. Tendința de evoluție a factorilor microstructurali interni; UCV, $\langle D \rangle$ și $\langle S \rangle$ pentru toate liniile XRD identificate și atribuite fazei anatas, în funcție de natura dopantului: [a]-T; [b]-TC0,5; [c]-TN0,5 și [d]-TF0,5, după tratamentul termic la 400°C.

Este însă cunoscut faptul că, ordinea din rețea se poate extinde, dacă se reduc sau dispar unele surse care generează microtensiuni locale. Care este atunci mecanismul care determină creșterea randamentului fotocatalitic?

Conform simulărilor efectuate mai recent pe TiO_2 (fazele rutil și anatas) (Uberuaga and Bai, 2011) principalele defecte punctuale din structura locală a TiO_2 , structură relativ ușor de perturbat din cauza legăturilor mai slabe dintre atomi, pot fi: vacanțe de O (de cea mai mare mobilitate) și Ti, atomi interstițiali de Ti, nestoichiometria Ti, aglomerări (clusteri) și anihilarea unor defecte punctuale. Cercetările autorilor menționați, asupra cineticii și termodinamicii defectelor punctuale ale anatasului, stabilesc că aceste defecte pot avea atât grade diferite de mobilitate în rețeaua anatasului, cât și șanse diferite ca acestea să ajungă la suprafața. Un mecanism asemănător ar putea explica și comportarea factorilor interni, D și S, în corelare cu creșterea eficienței (η) a catalizatorului, în cazul probelor prezentate aici. Ne putem deci aștepta ca natura dopanților: Co, Ni, Fe în acest caz, concentrația (0,5%), magnetismul și tratamentul termic al probelor (400°C) să influențeze diferit prezența și mobilitatea defectelor existente și induse în structura gazdă a anatasului. Anatasul are o structură metastabilă, cu legături interatomice slabe, diferite ca tărie pe diferite direcții (anizotropie), rețea unde pot fi introduse ușor diferite defecte. Din cauza labilității legăturilor și în prezența unor perturbări slabe în rețeaua anatasului defectele pot să primească o mobilitate suficientă încât unele să ajungă la

suprafață. Într-adevăr, Figura 24 (A-D) indică o tendință de scădere a împrăstierii câmpului microtensiunilor interne de la Fe la Co. În același timp, Figura 25 sugerează nu numai că ordinea, deci cristalinitățile tind să crească, dar și că mobilitățile defectelor pot fi semnificativ mai mari pe direcția axei $-c$ $[001]$ față de $-a$ $[h00]$, deoarece panta $D_{004}/D_{200} > 0$. Aceasta înseamnă, pe de o parte, că în cazul Fe mai multe defecte au șansa să părăsească local structura și să ajungă la suprafață, comparativ cu Co, migrația având loc mai ușor pe axa $-c$ decât pe axa $-a$. În consecință, în interior, ordinea structurală (cristalinitatea) se poate extinde anizotrop. Pe de altă parte, panta pozitivă a regresiei randamentelor fotocatalitice arată o eficiență fotocatalitică care crește în ordinea: TiO_2 nedopat < $\text{TiO}_2\text{-Co}$ < $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ < $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, sugerând că mai multe defecte pot fi găsite la suprafață în cazul probelor dopate cu Fe față de cele dopate cu Co. Comportarea valorilor medii de cristalinitate $\langle D \rangle$ și microtensiuni interne $\langle S \rangle$ (histogramele din Figura 27) sugerează același lucru, considerând toate liniile disponibile.

Regresiile din Figura 26, D_{SS}/D_{TiO_2} , compară tendința cristalinității relative pe direcția $[001]$ (axa $-c$) cu alta pe direcția $[h00]$ (axa $-a$) raportate la proba martor. Considerând faptul că extinderea ordinii structurale pe cele două direcții ar putea fi interpretată ca o măsură a migrării defectelor, dreptele din Figura 26 sugerează că mobilitatea defectelor, o valoare a parcursului liber mediu sau a inversului dificultăților de difuzie, ar putea fi mai mare pe $[001]$ decât pe $[h00]$. Deoarece panta $[001]$ este mai mare decât $[h00]$, se poate concluda că anizotropia se accentuează cu natura dopantului pe axa $-c$, față de axa $-a$, de la Co la Fe. Tendința poate fi direct corelată cu creșterea eficienței catalitice a soluției solide SS.

Cercetările noastre indică faptul că în timp ce pentru o concentrație de 0,5% Fe proba TF0.5, tratată termic la 400°C are activitatea fotocatalitică maximă (~85%), în cazul dopanților de Co și Ni, pentru aceeași temperatură, eficiențele lor devin maxime pentru concentrația de 1%, ordinea fiind inversată (78,5% pentru Ni și 81% pentru Co).

Unele abateri de la tendințele prezentate pot fi observate. Acestea sunt probabil determinate de natura dopanților și de comportarea lor specifică în timpul preparării fotocatalizatorului prin procedeul sol-gel. Dintre acestea un rol important poate fi atribuit valenței ($\text{Co}^{2,3+}$, Ni^{3+} , Fe^{3+}) și razei ionice a dopanților cu care aceștia participă în procesele de schimb, configurația electronică a stratului de valență, tendințe specifice de a forma aglomerate, etc.

Concluzii

A fost realizat un studiu comparativ al efectelor dopanților fier, cobalt și nichel asupra structurii și proprietăților fotocatalitice ale nanopulberilor sol-gel de TiO_2 .

Impraștierea tensiunilor de rețea pe câteva direcții cristalografice are o ușoară tendință de descreștere în următoarea ordine: TiO_2 nedopat > $\text{TiO}_2\text{-Co}$ > $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ > $\text{TiO}_2\text{-Fe}$.

Panta liniei drepte D_{004}/D_{200} și a eficienței catalitice sunt ambele pozitive, în timp ce panta tensiunilor interne relative S_{004}/S_{200} este negativă. Cu alte cuvinte, în funcție de natura dopanților și urmărind ordinea: TiO_2 nedopat - Co- Ni -Fe, există o tendință clară de ordonare a microtensiunilor locale, care este mai pronunțată pe direcția axei $-c$, în timp ce eficiența catalitică tinde să crească.

Proba dopată cu Fe 0,5 %, tratată termic la 400°C , manifestă cea mai bună activitate fotocatalitică la degradarea avansată a nitrobenzenului din apă.

VI. TESTAREA PRELIMINARĂ A CAPACITĂȚII FOTOCATALITICE A NANOPULBERILOR SINTETIZATE ÎN DEGRADAREA NITRODERIVAȚILOR AROMATICI DIN SOLUȚII SINTETICE ȘI SELECTARE FOTOCATALIZATOR.

Printre tehnicile moderne aplicate cu succes în tratarea apelor cu conținut de poluanți toxici, refractari, cum este și cazul nitronenzenului (NB), se numără și procedeele de oxidare avansată (AOPs), care se bazează în principal pe degradarea poluantului prin intermediul speciilor oxidante generate *in-situ*. Generarea acestor specii are la bază excitarea cu radiații luminoase a oxidului metallic (TiO_2) care induce separarea de sarcini (electroni și goluri) prin transferul electronilor din banda de valență (BV) în banda de conducție (BC). Sarcinile separate migrează la suprafața catalizatorului unde interacționează cu speciile adsorbite (H_2O , OH^- , O_2 , poluant organic) prin reacții de oxido-reducere. Recombinarea golurilor h^+ cu electronii e^- care poate avea loc în cazul folosirii TiO_2 ca fotocatalizator, determină utilizarea inefficientă a luminii și implicit scăderea eficienței de conversie a poluanților. Doparea este astfel imperios necesară.

Studii în domeniu, evidențiază că dintre parametrii care influențează semnificativ activitatea fotocatalitică a semiconductorilor dopați cei mai importanți sunt: tipul dopantului metallic și concentrația acestuia, precum și temperatura de calcinare a catalizatorului dopat (Litter and Navio 1994; Chatterjee and Dasgupta 2009; Nikam 2012; Tayade 2011). În consecință în vederea selectării fotocatalizatorului care asigură degradarea avansată a NB din soluții sintetice ne-am propus să studiem influența acestor parametrii asupra eficienței și constantei de viteză a conversiei poluantului. În acest sens au fost testați catalizatori pe bază de TiO_2 dopat cu Fe, Co, Ni în diferite concentrații cuprinse între 0,5-5% (raportat la masa TiO_2), calcinați la trei temperaturi, respectiv 300; 400; 500°C. Experimente de degradare fotocatalitică au fost realizate pe soluție sintetică unicompnent ($[\text{NB}]_0 = 2,52 \times 10^{-4} \text{M}$) în care a fost barbotat aer (50 L/h), în următoarele condiții de lucru: pH=7; doză catalizator = 100 mg/L; timp iradiere = 30 -240 min. Pentru realizarea experimentelor s-a utilizat reactorul UV-VIZ Heraeus dotat cu lampă cu mercur, de presiune medie, imersată (TQ150-Z₁), care emite în domeniul UVA-VIZ ($\lambda = 320-600 \text{ nm}$), cu o intensitate incidentă a fluxului de fotoni, $I_0 = 5,8 \times 10^{-6} \text{ einstein s}^{-1}$ (Calvert and Pitts 1966). Pentru evaluarea cineticii și eficienței degradării în diferite condiții experimentale, probele inițiale și cele iradiate au fost supuse controlului analitic la indicatorul NB prin metoda gaz-cromatografică (GC).

VI.1. Influența naturii și concentrației dopantului.

Experimentele de degradare NB s-au realizat cu probe de TiO_2 nedopat și TiO_2 dopat cu 0,5-5% Fe, Co, Ni calcinate la 400°C . Analiza comparativă a rezultatelor obținute relevă următoarele aspecte:

- în prezența dopantului, indiferent de tipul și concentrația acestuia se asigură îmbunătățirea eficienței de degradare a poluantului, valorile randamentelor de conversie NB la timp de iradiere de 240 min. fiind superioare celui înregistrat la utilizarea TiO_2 nedopat (79%);

- la același conținut de dopant, constanta de viteză a degradării poluantului variază funcție de natura dopantului, activitatea fotocatalitică a catalizatorilor descrescând în general în ordinea $\text{Fe-TiO}_2 > \text{Co-TiO}_2 > \text{Ni-TiO}_2$, fapt confirmat și de valorile constantelor de viteză care descresc, de exemplu la un conținut de 2% dopant, de la $1,76 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Fe) la $1,35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Ni); diferența de fotoactivitate înregistrată este determinată în principal de configurația electronică specifică a ionilor diferiților dopanți, aceștia fiind prezenți în aceeași stare de oxidare M^{3+} , fapt confirmat de valorile apropiate ale razelor lor ionice cu cea a Ti^{4+} (Răileanu et al. 2013);

- dintre dopanți, Fe^{3+} care prezintă cel mai mare număr de orbitali d semivacanți disponibili pentru captarea de electroni fotogenerați va induce cel mai puternic efect inhibitor asupra recombinării de sarcini cu influență pozitivă asupra capacității fotocatalitice a catalizatorului, confirmată de valoarea superioară a eficienței de degradare poluant (97,4%) înregistrată la 240 min. iradiere pentru 0,5% conținut de dopant comparativ cu Co^{3+} și Ni^{3+} pentru care s-au obținut eficiențe de degradare $\leq 93\%$;

- fiecare dopant prezintă o concentrație optimă care asigură eficiență maximă de degradare: 0,5% pentru Fe și respectiv 1% pentru Co și Ni corespunzătoare unor valori ale k_{NB} de $2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Fe) și respectiv $2,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Co, Ni);

- în cazul TiO_2 dopat cu Fe, concentrația de 0,5% stabilită ca optimă este confirmată și de alți autori, care evidențiază creșterea drastică a timpului de viață a sarcinilor la nivelul minutelor sau chiar orelor comparativ cu TiO_2 nedopat pentru care timpul mediu de viață al cuplului e^-/h^+ este de ordinul ns (Cordischi 1988; Bally 1998; Gennari and Pasquevich 1998);

- creșterea conținutului de dopant până la nivelul celui optim determină îmbunătățirea fotoactivității catalizatorului ca în cazul dopanților Co și Ni; astfel, dublarea concentrației

dopantului de la 0,5 la 1% asigură creșterea valorilor constantelor de viteză în raport cu degradarea NB cu 45% și respectiv 21%;

- când conținutul de dopant este mai mare decât cel optim se înregistrează scăderea valorilor k_{NB} ; astfel pentru concentrații de dopant de două ori mai mari decât nivelul optim valorile constantelor de viteză în raport cu poluantul scad cu 18% (Fe), 24% (Co) și 38% (Ni);

- doparea cu metale grele a TiO_2 asigură pe lângă îmbunătățirea procesului de separare de sarcini și creșterea absorbției catalizatorului în domeniul vizibil datorită scăderii nivelului energetic al benzii interzise. Spectrele de absorbție în domeniul UV-VIZ ale celor trei catalizatori dopați cu concentrațiile optime de Fe, Co, Ni stabilite experimental, comparativ cu spectrul TiO_2 nedopat, prezentate în Figura 28 evidențiază că absorbția în domeniul vizibil ($\lambda = 400-600$ nm) descrește în ordinea 0,5% Fe- TiO_2 > 1% Co- TiO_2 > 1% Ni- TiO_2 ceea ce confirmă activitatea fotocatalitică superioară a catalizatorului dopat cu 0,5% Fe și posibilitatea aplicării eficiente a acestuia în instalații solare de depoluare a apelor reziduale.

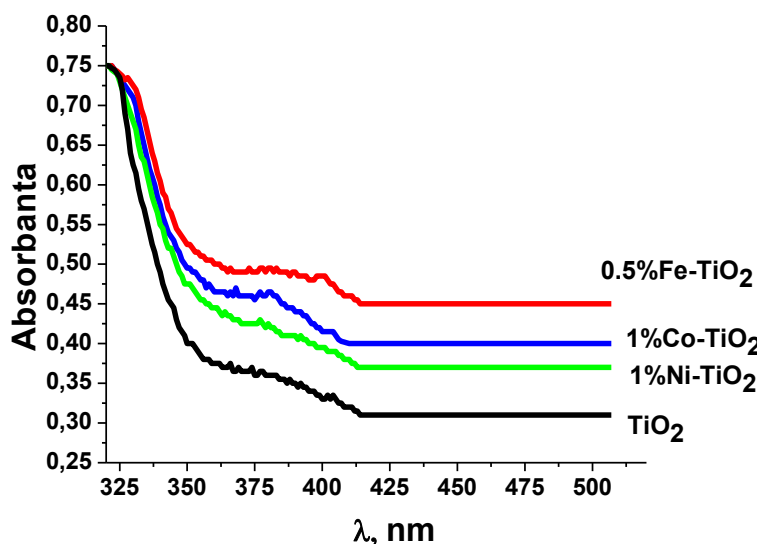


Figura 28. Spectrele de absorbție UV-VIZ pentru catalizatorii de TiO_2 și TiO_2 dopat cu 0,5% Fe, 1% Co și 1% Ni

S-a testat și capacitatea fotocatalitică a acestor catalizatori în raport cu *alti nitroderivați aromatici* și anume: 1,3-dinitrobenzen (DNB); 4-nitrotoluen (NT); 2,4-dinitrotoluen (DNT) și 2,4,6-trinitrotoluen (TNT). Experimente de degradare fotocatalitică realizate pe soluție sintetică unicompnent de nitroderivat (cca. 3×10^{-4} M), în următoarele condiții de lucru: pH = 7; doză

catalizator = 200 mg/L; timp iradiere = 120 min; $\lambda = 320-600$ nm; $I_0 = 3,9 \times 10^{-6}$ einstein s^{-1} ; debit aer barbotat, $Q = 50$ L/h, au evidențiat următoarele aspecte:

–dintre cei trei catalizatori testați cel dopat cu Fe^{3+} prezintă fotoactivitate superioară, pentru oricare dintre poluanții testați; de exemplu în cazul DNT, utilizarea catalizatorului dopat cu 0,5 % Fe asigură degradarea poluantului cu randament de 77,2 %, față de catalizatorii dopați cu Co^{3+} și Ni^{3+} pentru care randamentele nu depășesc 73 %; aceasta comportare este datorată numărului mai mare de orbitali d semivacanți, disponibili pentru captarea de electroni fotogenerați în cazul Fe, comparativ cu Co sau Ni;

–eficiențe de degradare superioare se obțin în cazul TNT ($\geq 90,5$ %), iar randamentele cele mai scăzute în cazul NB ($\leq 51,2$ %), comportament care se înregistrează pentru oricare dintre catalizatorii studiați și care se datorează influenței structurii poluantului asupra eficienței degradării;

–având în vedere activitatea fotocatalitică superioară a catalizatorului 0,5 %-Fe-TiO₂, acesta a fost selectat pentru experimentele ulterioare.

VI.2. Influența temperaturii de calcinare

Variația acestui parametru poate influența proprietățile structurale ale catalizatorului cu efect semnificativ asupra fotoactivității acestuia.

Rezultatele experimentelor de fotodegradare NB obținute prin testarea catalizatorilor de TiO₂ dopat cu 0,5 și 2% Fe, 1% și 2% Co și 1% și 2% Ni, calcinați la 300, 400, 500°C au evidențiat următoarele concluzii:

- independent de natura dopantului și concentrația acestuia (0,5-2%) creșterea temperaturii de calcinare pe intervalul 300-400°C are un efect pozitiv asupra eficienței degradării NB; astfel, la 240 min. iradiere și temperatură de calcinare de 400°C randamentele de degradare poluant prezintă în general valori $\geq 93\%$ comparativ cu cele înregistrate la 300°C care scad până la 74% ca în cazul catalizatorului dopat cu 0,5% Fe;

- un efect opus al creșterii temperaturii se înregistrează pentru intervalul 400-500°C, care este mai accentuat cu creșterea concentrației de dopant; astfel, la 240 min. și concentrații de dopant de 1-2 % se observă scăderea eficienței de degradare catalitică a NB până la 75-88 % la temperatura de calcinare de 500°C; această comportare este determinată de aglomerarea particulelor favorizată de valori ridicate ale temperaturii de calcinare, care conduc la scăderea

suprafeței specifice și implicit a adsorbției poluantului la interfața solid/lichid cu implicații negative asupra eficienței degradării acestuia și respectiv a fotoactivității catalizatorului;

- deoarece la concentrația de NB testată ($2,52 \times 10^{-4} \text{M}$) și timp de iradiere de 240 min., utilizarea catalizatorului 0,5% Fe-TiO₂ calcinat la 400°C asigură degradarea eficientă a poluantului (97% pentru 240 min. timp de iradiere) și valoarea maximă a constantei de viteză ($2,54 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$) s-a selectat ca optim acest tip de fotocatalizator care a fost aplicat în toate experimentele ulterioare.

VII. STUDIUL INFLUENȚEI PARAMETRILOR DE OPERARE ASUPRA EFICIENȚEI DEGRADĂRII FOTOCATALITICE A NITRODERIVAȚILOR AROMATICI DIN SOLUȚII SINTETICE.

Studiul a constatat în evaluarea performanțelor procesului fotocatalitic în raport cu poluanți cu structură diferită. S-a urmărit stabilirea condițiilor optime (doză catalizator, pH, concentrație inițială nitroderivat) care asigură îndepărtarea avansată a poluantului. Experimentele de fotooxidare a NB au fost realizate pe soluții cu conținut de poluant cuprins între $(0,37 - 8,45) \times 10^{-4} \text{M}$, la diferite valori ale pH-ului (4, 7, 10), doze de fotocatalizator de 50-500 mg/L și timpi de iradiere 60-240 min.

VII.1. Studiul influenței dozei de catalizator

Variația acestui parametru asupra eficienței degradării a relevat următoarele concluzii:

- creșterea dozei de catalizator în intervalul 50-250 mg/L asigură îmbunătățirea eficienței de degradare de la 86% la 99% pentru un timp de iradiere de 240 min.; această comportare este datorată creșterii suprafeței specifice disponibile pentru adsorbția poluantului cu efect pozitiv asupra degradării acestuia, fapt evidențiat și de creșterea de 2,3 ori a valorii constantei de viteză (de la $1,35 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ la $3,05 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$);
- majorarea dozei de catalizator peste 250 mg/L determină scăderea eficienței de degradare a poluantului astfel la o doză de 500 mg/L se înregistrează un randament de degradare de 79% și o valoare $k_{\text{NB}} = 1,08 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$; efectul negativ al utilizării catalizatorului în exces este datorat creșterii turbidității soluției care determină reducerea distanței de pătrundere a radiației incidente și implicit a eficienței procesului de degradare (Robert et al. 2003, Daneshvar et al. 2004).

-

VII.2. Studiul influenței pH-ului

S-a realizat pe domeniul 4-10 la doza optimă de fotocatalizator (250 mg/L). Eficiența de degradare a poluantului la un timp de iradiere de 240 min. crește de la 94,4% la 99% concomitent cu creșterea pH-ului în intervalul 4-7. Creșterea ulterioară a pH-ului în domeniul alcalin (pH=10) determină scăderea eficienței de degradare la 88%. Comportarea se datorează

efectelor complexe asupra reacției de oxidare fotocatalitică a substratului induse de variația pH-ului soluției, care sunt dependente de natura poluantului și de punctul de sarcină zero (pH_{ZPC}) al catalizatorului. Acesta este cca. 7 în cazul catalizatorului TiO_2 dopat cu Fe (Di Paola et al. 2002). La dispersia pulberii de catalizator în apă, într-o primă etapă are loc hidratarea suprafeței acesteia urmată de protonarea ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$) sau deprotonarea ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$) ei în funcție de pH-ul soluției. În acest context degradarea compușilor organici ionizabili va fi puternic influențată de pH datorită interacțiilor dintre aceștia și suprafața catalizatorului încărcată electric. Compușii nepolari sau mai puțin polari, cum este și cazul NB vor fi mai bine adsorbiți pe suprafața neîncărcată a catalizatorului și viteza de degradare a substratului va atinge o valoare maximă la $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ZPC}}$ (Safari et al. 2013). Rezultatele experimentale au evidențiat că valoarea maximă a constantei de viteză în raport cu degradarea NB ($k_{\text{NB}} = 3,05 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$) se obține la $\text{pH}=7$, selectat ca optim, similar cu cel raportat și de alți autori (Bathkande et al. 2004).

Variația pH-ului în domeniul 5-9 are efecte diferite asupra eficiențelor de degradare ale poluanților studiați, acestea sunt mai accentuate în cazul mononitroderivaților aromatici comparativ cu cele specifice polinitroderivaților; astfel, la timp de iradiere de 240 min., pentru NB se înregistrează randamente de degradare cuprinse în intervalul 60-76 %, în timp ce pentru DNB randamentele variază de la 84 la 89 %; o situație similară se observă și în cazul derivaților nitrotoluenului, valorile randamentelor de degradare variază de la 69 % la 84 % pentru NT iar pentru DNT și TNT acestea sunt cuprinse în intervalele 93-95 % și respectiv 99,8-99,99 %;

Urmărind variația eficienței degradării mononitroderivaților în funcție de pH-ul inițial al probelor, se constată ca aceasta este favorizată în domeniul neutru pentru NB și respectiv în mediul alcalin pentru NT, ceea ce sugerează o modificare a mecanismului degradării datorată prezenței grupării metil substituită la nucleul aromatic; astfel, în mediu alcalin prezența grupării metil mărește densitatea de electroni la nivelul nucleului aromatic ceea ce face posibil atacul radicalilor $\cdot\text{OH}$ la nucleu cu formarea de hidroxi nitroderivați de toluen ce determină creșterea randamentului de degradare comparativ cu al nitrobenzenului;

Pentru nitrobenzen, se înregistrează o creștere a eficienței degradării la pH neutru datorată apariției unei noi rute de degradare prin fotoexcitarea poluantului la starea de triplet; acesta se dezactivează cu formarea unui radical cation, care reacționează rapid cu radicalii hidroxil cu formarea de fenol și eliberarea de anioni NO_2^- ;

Evoluția eficiențelor de mineralizare a N organic, păstrează în general, o tendință similară cu cea înregistrată în raport cu degradarea poluanților la diferite pH-uri; astfel pentru derivații de nitrobenzen se înregistrează valori superioare ale randamentelor, cuprinse între 38 % (NB) și 44 % (DNB), la pH=7, iar pentru derivații de nitrotoluen valorile superioare, situate între 42 % (NT) și 67% (TNT) sunt specifice domeniului slab alcalin;

Rapoartele dintre concentrațiile de N-NH_4^+ și suma concentrațiilor de N-NO_2^- și N-NO_3^- , prezintă valori superioare în domeniul acid, în consecință degradarea nitroderivaților are loc preponderent prin reacții de reducere în mediu acid și respectiv prin reacții de oxidare în mediu bazic;

În concluzie, atingerea unor eficiențe superioare de degradare a poluanților se realizează la pH neutru în cazul nitroderivaților de benzen și în domeniul slab alcalin pentru nitroderivații de toluen.

VII. 3. Studiul influenței structurii poluantului.

Influența structurii poluantului, stabilită pe baza experimentelor efectuate pe soluții sintetice de mono și polinitroderivați de benzen și toluen, în condiții similare de operare (pH, doză fotocatalizator, concentrație inițială poluant, timp de iradiere) relevă următoarele concluzii:

- funcție de natura grupărilor substituie la nucleu, nitroderivații aromatici se degradează cu randamente diferite;
- prezența grupării metil favorizează conversia derivaților nitroaromatici fapt datorat efectului ei inductiv (+I) care conduce la slabirea legăturii C-H din catena laterala ceea ce permite atacul radicalilor $\cdot\text{OH}$; în acest context nitroderivații de toluen se degradează mai ușor decât nitroderivații de benzen corespunzători, așa cum se observă de exemplu în cazul DNT și DNB care prezintă randamente de degradare de 94 % și respectiv 89 %, pentru 240 min. iradiere;
- atât în cazul nitroderivaților benzenului cât și ai toluenului, creșterea numărului de grupări nitro conduce la îmbunătățirea eficienței degradării, astfel randamentele de degradare la 240 min. cresc de la 76 % la 89 % în cazul mono și dinitrobenzen și respectiv de la 83 % la 99,9 % în cazul mono, di, trinitrotoluen; modificarea reactivității acestor compuși este determinată de influența pozitivă pe care o exercită creșterea numărului de grupări nitro asupra adsorbției poluantului la nivelul catalizatorului, cunoscut fiind faptul că fotocataliza heterogenă este un

proces de suprafață. Numeroase studii în domeniu au aratat ca prezența în structura poluanților a unor grupări funcționale cu conținut de atomi de oxigen, azot sau sulf care prezintă dublete de electroni neparticipanți îmbunătățește adsorbția acestora. În cazul nitroderivaților interacția cu fotocatalizatorul are loc prin intermediul atomilor de oxigen ai grupării nitro și nu prin intermediul electronilor π ai inelului aromatic, iar creșterea numărului de grupări nitro va favoriza adsorbția și implicit degradarea poluantului;

- concomitent cu degradarea poluantului, se înregistrează creșterea concentrațiilor de NO_2^- , NO_3^- și NH_4^+ ca urmare a mineralizării N organic; pentru oricare din nitroderivații studiați, randamentele de mineralizare sunt mai scăzute decât cele de degradare poluant datorită formării unor intermediari de degradare care mai conțin N organic în moleculă; la timpul maxim de iradiere testat (240 min), randamentele de mineralizare N organic nu depășesc 59,4 %, valori superioare fiind specifice polinitroderivaților toluenului comparativ cu cei ai benzenului;

- concentrațiile formelor de N anorganic rezultate prin mineralizarea N organic sunt diferite funcție de structura nitroderivatului aromatic, totuși pentru toți poluanții proporția acestora din N anorganic total scade în ordinea $\text{N-NO}_3^- > \text{N-NH}_4^+ > \text{N-NO}_2^-$; aceasta sugerează că mecanismele degradării mono și polinitroderivaților de benzen și toluen au la bază atât reacții de oxidare (prin intermediul speciilor radicalice oxidante formate *in-situ*: hidroxil, hidroperoxid, superoxid) cât și de reducere (prin intermediul electronilor generați prin excitarea fotocatalizatorului cu radiații UV-VIS);

- se poate concluziona că randamentele de degradare a nitroderivaților aromatici scad în ordinea $\text{TNT} > \text{DNT} > \text{DNB} > \text{NT} > \text{NB}$, care în general este în concordanță cu reducerea valorilor constantelor lor de echilibru de adsorbție K_d .

VII. 4. Studiul influenței concentrației inițiale de poluant.

Experimentele efectuate pe soluții cu conținut de NB situat între $(0,37 - 8,45) \times 10^{-4} \text{M}$, la pH-ul și doza de fotocatalizator optime, timp de iradiere 60-240 min. au evidențiat următoarele aspecte:

- creșterea concentrației inițiale de NB cu un ordin de mărime determină reducerea de 4,5 ori a constantelor de viteză (de la $4,1 \times 10^{-4}$ la $0,92 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$), randamentul de degradare poluant scăzând de la 99,7% la 74% la timp de iradiere de 240 min. Considerăm ca aceasta se datorează

competiției existente între poluant și produșii săi de degradare pentru consumarea speciilor radicalice implicate în reacțiile de fotooxidare;

- formarea produșilor intermediari de degradare ai NB este susținută și de eficiența de mineralizare a azotului organic care este în permanență mai mică decât cea de degradare a poluantului; astfel, la un conținut inițial de NB de $2,52 \times 10^{-4} \text{M}$ și un timp de iradiere de 240 min. valorile randamentelor în raport cu degradarea poluantului și mineralizarea azotului organic sunt de 99% și respectiv 85%.

- pentru concentrații de poluant de ordinul mg/L ($0,37 \times 10^{-4} \text{M}$), specifice efluenților industriali, aplicarea oxidării heterogene în prezență de catalizator 0,5% Fe-TiO₂ calcinat la 400°C, în condiții optime de operare (pH=7, doză catalizator = 250 mg/L, timp iradiere = 240 min.) asigură degradarea avansată a NB (99,7%) și mineralizarea azotului organic (97%).

VIII. STABILIREA PARAMETRIILOR KINETICI AI DEGRADĂRII FOTOCATALITICE A NITRODERIVAȚILOR AROMATICI ÎN DIVERSE CONDIȚII DE OPERARE PE SOLUȚII SINTETICE.

Modelarea rezultatelor experimentale a condus la următoarele concluzii:

- conversia poluantului și mineralizarea azotului organic sub formă de ioni NO_3^- și NH_4^+ , decurg după cinetici de pseudo-ordinul I, fapt evidențiat de profilul ecuațiilor de viteză obținute prin linearizarea curbelor cinetice în raport cu degradarea poluantului și eliberarea ionilor NO_3^- și NH_4^+ pentru timpi de iradiere situați între 60-240 min., la diferite concentrații inițiale de poluant cuprinse între $(0,37-8,45) \times 10^{-4}\text{M}$, în condițiile de operare stabilite ca optime;
- rezultatele experimentale obținute la degradarea NB prin fotocataliză, verifică modelul Langmuir-Hinshelwood (Figura 29), care descrie cinetica proceselor catalitice heterogene; în consecință oxidarea poluantului ($k_r = 1,23 \times 10^{-7} \text{ Ms}^{-1}$) are loc la suprafața catalizatorului pe care este adsorbit substratul ($K_{\text{ad}} = 2022 \text{ M}^{-1}$) care interacționează cu speciile radicalice generate la iradierea fotocatalizatorului;

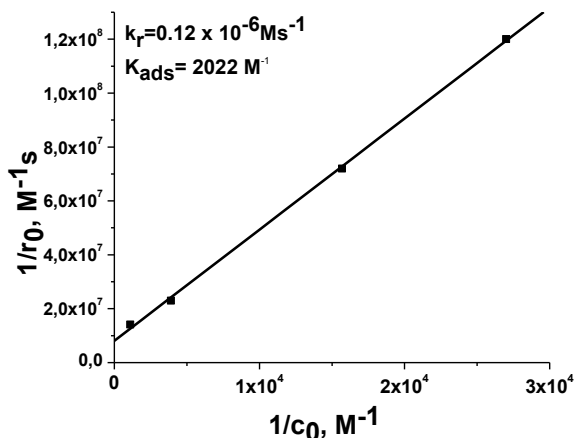


Figura 29. Linearizarea ecuației Langmuir-Hinshelwood pentru degradarea NB

- valorile timpilor de înjumătățire estimați în conformitate cu ecuația Langmuir-Hinshelwood ($t_{1/2}^*$) mai mari decât valorile celor determinați experimental ($t_{1/2}$) atestă că pentru domeniul concentrațiilor mici $(0,37-5,30) \times 10^{-4}\text{M}$, poluantul nu este în competiție cu intermediarii săi de degradare în consumarea radicalilor $\bullet\text{OH}$ implicați în procesele de oxidare,

suprafața fotocatalizatorului prezentând un număr suficient de mare de situsuri active; la concentrații de NB mai mari $(5,30-8,45) \times 10^{-4} \text{M}$ se constată că $t_{1/2} > t_{1/2}^*$ datorită apariției competiției între poluantul părinte și produșii sai de degradare aceștia din urma acționând drept captori de radicali $\bullet\text{OH}$, comportare care este în concordanță cu scăderea valorilor k_{NB} la creșterea concentrației inițiale de poluant (cap. VII).

Degradarea nitroderivaților studiați descrisă printr-o cinetică de tip Langmuir-Hinshelwood, specifică reacțiilor de suprafață este simplificată în cazul concentrațiilor inițiale mici de poluant la o ecuație aparentă de ordinul unu: $-\ln(C_t/C_0) = k_t K t = k_t t$, unde k_t este constanta aparentă de viteză și t este timpul de iradiere.

Prezența metalului dopant asigură îmbunătățirea activității fotocatalitice datorită faptului că modificarea activității catalitice determinată de tipul dopantului este rezultatul schimbărilor care au loc în: transferul interfacial de sarcini, capacitatea TiO_2 de absorbție a luminii și capacitatea catalizatorului de adsorbție a moleculelor de poluant.

Probe de NB ($31,31 \text{ mgL}^{-1}$) într-o suspensie apoasă de 0,5-2% masice de nanopulberi de **TiO_2 dopat cu Co**, sub iradiere UV-VIS, au fost analizate din punct de vedere al concentrației de poluant în diferite momente de iradiere. Rezultatele au fost comparate cu proba de TiO_2 nedopat (proba T). Curbele cinetice sunt prezentate în Figura 30.

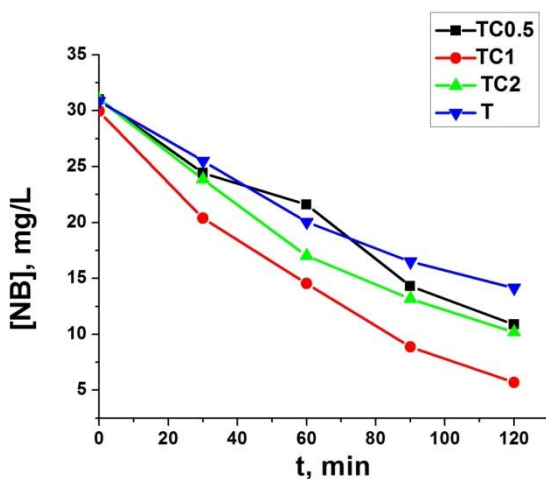


Figura 30, Curbele cinetice ale degradării NB pentru probele T și TC tratate termic la 400°C.

Aceste curbe cinetice au fost liniarizate prin ecuația cinetică de pseudo-ordinul I a reacției model a degradării NB, conform expresiei:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{obs} t$$

unde C_0 este concentrația inițială a NB, C_t este concentrația NB la timpul de reacție t , k_{obs} reprezintă constanta cinetică aparentă de viteză a reacției model de pseudo-ordinul I și t este timpul de reacție.

S-au calculat următoarele valori ale constantei de viteză de pseudo-ordinul I, k_{obs} : $k_{TC0.5} = 1.48 \times 10^{-4} s^{-1}$; $k_{TC1} = 2.24 \times 10^{-4} s^{-1}$ și $k_{TC2} = 1.61 \times 10^{-4} s^{-1}$. Concentrația optimă care asigură nivelul de degradare cel mai ridicat al poluantului pentru dopantul Co este 1 %.

Efectul temperaturii de calcinare asupra degradării NB a fost evaluat în domeniul 300-500°C, într-o soluție cu 31 mgL^{-1} NB, la concentrația optimă de Co (1%) și 120 minute timp de iradiere. Curbele cinetice obținute în aceste condiții sunt prezentate în Figura 31.

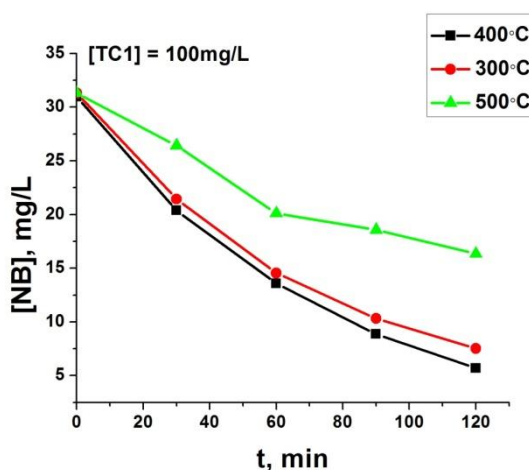


Figura 31. Curbele cinetice ale degradării NB pentru proba TC1 la diferite temperaturi de calcinare.

Din pantele graficelor liniare prezentate în Figura 32, au fost calculate constantele de viteză, k_{obs} , ale cineticii de pseudo-ordinul I. Ele sunt prezentate în Tabelul 14.

Tabelul 14. Efectul temperaturii de calcinare asupra eficienței degradării NB ($\tau_{irr} = 120 \text{ min}$) și constanta de viteză, pentru proba TC1.

Temperatura de calcinare (°C)	$k_{obs} \times 10^4, s^{-1}$	$\eta_{NB}, \%$
300	2.06	76.01
400	2.24	81.03
500	0.96	47.81

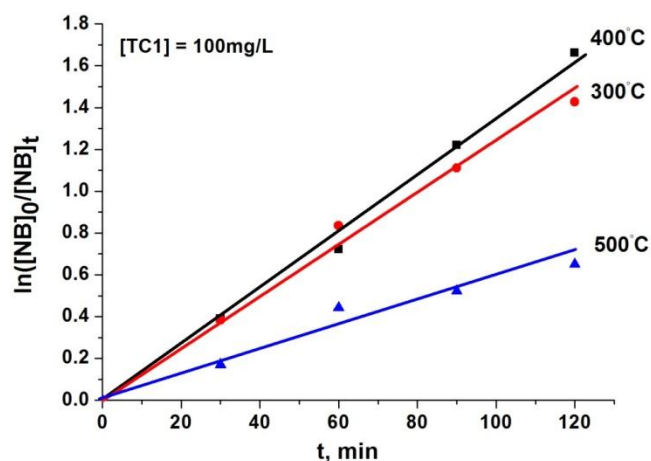


Figura 32. Cinetica de pseudo-ordinul I a degradării fotocatalitice a NB pentru proba TC1 la diferite temperaturi de calcinare.

Rezultatele arată că, atât constanta de viteză cât și eficiența de degradare cresc cu creșterea temperaturii de calcinare de la 300 la 400°C. La o temperatură de calcinare >400°C, eficiența catalitică a NB a fost diminuată. Această comportare este determinată de creșterea dimensiunii de cristalit a probelor cu temperatura (cap. V.2.2.) și poate conduce la descreșterea adsorbției poluantului la interfața solid/lichid. Pentru utilizarea Co ca dopant, în experimentele noastre, probele TC, tratate termic la 400°C și după 2 ore de iradiere, a fost menționată o creștere a activității catalitice. Valoarea η_{NB} obținută pentru proba nedopată (T) a crescut de la 54,14 % la 66,07 % pentru proba TC0.5 la 81,03% pentru TC1 și 67,93 % pentru TC2 (vezi Tabelul 6 și Figura 9).

Probe de NB ($31,31 \text{ mgL}^{-1}$) într-o suspensie apoasă de 0,5-5% masice de nanopulberi de **TiO₂ dopat cu Fe**, sub iradiere UV-VIS, au fost analizate din punct de vedere al concentrației de poluant în diferite momente de iradiere. Rezultatele au fost comparate cu proba de TiO₂ nedopat (proba T). Curbele cinetice sunt prezentate în Figura 33.

A fost menționată o creștere a activității fotocatalitice pentru toate probele TF calcinate la 400°C. S-au calculat următoarele valori ale constantei de viteză de pseudo-ordinul I, k_{obs} : $k_{TF0.5} = 2,54 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $k_{TF1} = 2,09 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ și $k_{TF2} = 1,76 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ și $k_{TF5} = 1,69 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Concentrația optimă care asigură nivelul de degradare cel mai ridicat al poluantului pentru dopantul Fe este 0,5 %.

Efectul temperaturii de calcinare asupra degradării NB a fost evaluat în domeniul 300-500°C, într-o soluție cu 31 mgL⁻¹ NB, la concentrația optimă de Fe (0,5 %) și 240 minute timp de iradiere. Curbele cinetice obținute în aceste condiții sunt prezentate în Figura 34.

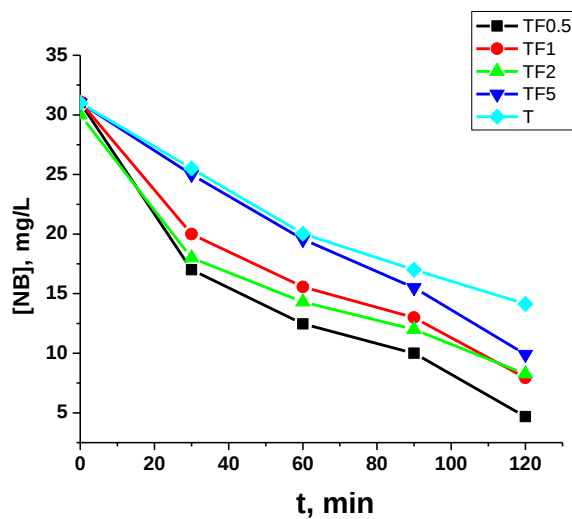


Figura 33. Curbele cinetice ale degradării NB pentru probele T și TF la 400°C.

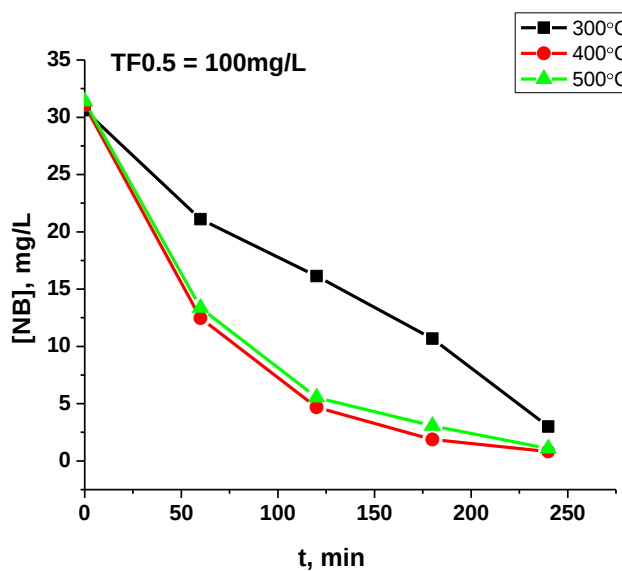


Figura 34. Curbele cinetice ale degradării NB pentru proba TF0.5 la temperaturi de calcinare diferite

Din pantele graficelor liniare prezentate în Figura 35, au fost calculate constantele de viteză, k_{obs} , ale cineticii de pseudo-ordinul I. Ele sunt prezentate în Tabelul 15.

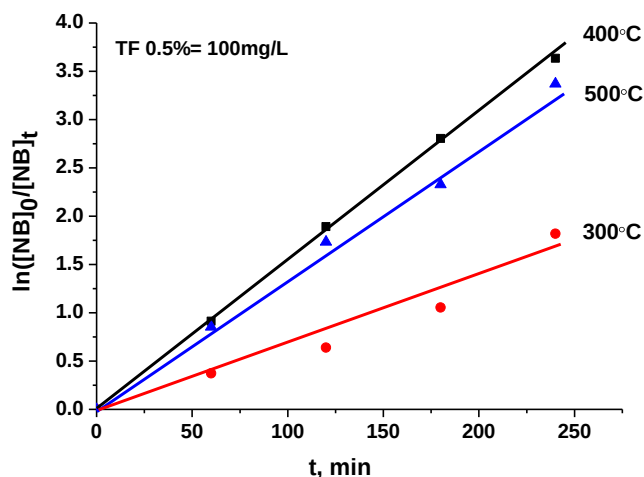


Figura 35. Cinetica de pseudo-ordinul I a degradării fotocatalitice a NB pentru proba TF0.5 la diferite temperaturi de calcinare.

Tabelul 15. Efectul temperaturii de calcinare asupra eficienței degradării NB ($\tau_{irr} = 120$ și 240 min.) și constanta de viteză, pentru proba TF0.5.

Temperatura de calcinare (°C)	$k_{obs} \times 10^4, s^{-1}$	$\eta_{NB}, \%$ (120 min. irad.)	$\eta_{NB}, \%$ (240 min. irad.)
300	0.95	56.95	90.16
400	2.54	84.91	97.35
500	2.29	82.34	96.55

Ca și în cazul Co, atât constanta de viteză cât și eficiența de degradare cresc cu creșterea temperaturii de calcinare de la 300 la 400°C. La 500°C, eficiența catalitică a NB a fost diminuată. Această comportare este determinată de creșterea dimensiunii de cristalit a probelor cu temperatura (cap. V.4.2.) și poate conduce la descreșterea adsorbției poluantului la interfața solid/lichid.

Nitroderivații toluenului se degradează mai ușor decât cei corespunzători ai benzenului, de exemplu $k_I^{DNT} (1,93 \times 10^{-4} M) > k_I^{DNB} (1,45 \times 10^{-4} M)$. O situație similară se înregistrează și în raport cu mineralizarea N organic, astfel de exemplu pentru DNT și DNB valorile constantelor de viteză sunt $0,37 \times 10^{-4} M$ și respectiv $0,32 \times 10^{-4} M$.

Creșterea numărului de grupări nitro substituite la nucleul aromatic favorizează adsorbția poluantului pe suprafața catalizatorului și implicit creșterea vitezelor de degradare și mineralizare a N organic atât pentru nitroderivații de benzen cât și pentru cei de toluen. De exemplu în cazul mono și trinitroderivaților de toluen valorile constantelor de degradare poluant cresc de la $0,74 \times 10^{-4} \text{M}$ (NT) la $4,46 \times 10^{-4} \text{M}$ (TNT) și cele de mineralizare N organic de la $0,26 \times 10^{-4} \text{M}$ (NT) la $0,52 \times 10^{-4} \text{M}$ (TNT).

Pentru nitroderivații benzenici (NB și DNB) constantele de viteză prezintă valori superioare la pH-ul neutru, iar nitroderivații toluenului (NT, DNT și TNT) se degradează mai rapid la pH-ul alcalin, în concordanță cu evoluția eficiențelor de degradare și mineralizare obținute la diverse valori ale pH-ului inițial;

Vitezele de mineralizare a N organic sunt permanent mai scăzute decât cele de degradare poluant, indiferent de structura nitroderivaților și de pH-ul inițial, fapt datorat formării de intermediari organici de degradare cu conținut de azot în moleculă.

IX. EVALUAREA PROCESULUI DE DEGRADARE DIN PUNCT DE VEDERE AL EFICIENȚEI ENERGETICE PE BAZA MODELĂRII PARAMETRILOR CINETICI.

Aplicarea sistemelor de oxidare avansată, inclusiv a celor fotocatalitice, în tratarea apelor implică, prin specificul lor utilizarea de surse de iradiere (lămpi) consumatoare de energie electrică. În consecință, o evaluare corespunzătoare a performanțelor unui sistem de oxidare trebuie să includă și acest aspect. Un parametru practic, ușor de calculat este eficiența energetică (E_{EO}) care reprezintă numărul de kW necesari pentru scăderea concentrației poluantului cu un ordin de mărime într-un volum de 1000 L (m^3) de apă uzată. Pentru reacțiile de ordinul I, cazul degradării fotocatalitice a NB, eficiența energetică ($kWh/m^3/ordin$), este definită de relația $E_{EO} = P \times 1000 / 60 \times \log(c_i/c_f)$, unde c_i , c_f reprezintă concentrațiile inițială și finală de poluant iar P este puterea lămpii de Hg (kW). Valorile E_{EO} pentru sistemele de oxidare avansată testate în degradarea NB din soluția cu conținut de poluant de $2,52 \times 10^{-4}M$, calculate pentru catalizatorii sintetizați de TiO_2 dopat cu Fe, Co, Ni în concentrațiile optime, în diverse condiții de operare au evidențiat următoarele concluzii:

- creșterea cu 22 % și respectiv 45% a consumurilor energetice necesare degradării poluantului pentru dopanții Co și Ni comparativ cu Fe, ceea ce confirmă capacitatea fotocatalitică superioară a catalizatorului 0,5 % Fe- TiO_2 ;
- aplicarea procesului fotocatalitic de degradare în condițiile de operare stabilite ca optime se realizează cu consumuri energetice de 4,6 $kWh/m^3/ordin$, ceea ce atestă performanțele sistemului UV-VIZ/Fe- TiO_2 aplicat pentru îndepărtarea avansată din apă a NB, poluant cu caracter toxic pronunțat.

Având în vedere că prin doparea cu Fe a TiO_2 se asigură îmbunătățirea fotoactivității catalizatorului în domeniul vizibil, se apreciază ca procesul de degradare NB se poate optimiza prin utilizarea luminii solare ca sursă de iradiere, ceea ce ar conduce la reducerea semnificativă a costurilor de operare, testarea sistemului de oxidare avansată în instalație solară pe ape reziduale reale fiind realizată în cadrul proiectului.

Valorile E_{EO} calculate pentru degradarea fotocatalitică a nitroderivaților aromatici studiați, din soluție cu conținut de poluant de cca. $3 \times 10^{-4}M$, în condiții optime de operare au evidențiat că cele mai scăzute valori ale eficienței energetice înregistrate pentru nitroderivații de benzen (9,3 -

15 kWh/m³/ordin) sunt superioare celor rezultate pentru nitroderivații de toluen (2,8-10,3 kWh/m³/ordin). Aceasta arată că deși fotocatalizatorul utilizat, respectiv 0,5 % Fe-TiO₂ este performant, nivelul costurilor de tratare a apelor care conțin poluanți de acest tip vor fi dependente de rezistența lor la degradare, în concordanță cu structura chimică.

X. EVALUAREA NIVELULUI DE POLUARE CU NITRODERIVAȚI AROMATICI

Evaluarea nivelului de poluare cu nitroderivați aromatici s-a realizat pentru surse de ape reziduale provenite din industria de armament. Menționăm că alte unități industriale de interes, cum ar fi cele de sinteză pesticide, coloranți și explozibili nu au putut fi investigate din punct de vedere al deversărilor de nitroderivați aromatici datorită sistării/modificării activităților de producție, în urma privatizării. În acest scop au fost prelevate (pe parcursul a trei campanii în lunile mai, iulie, august 2014) și caracterizate ape reziduale provenite din cadrul SC UPS DRAGOMIREȘTI SA, Secția încărcare muniție, care utilizează ca materie primă TNT. Rezultatele caracterizării fizico-chimice au evidențiat următoarele aspecte:

- apele reziduale prezintă caracter slab alcalin și un nivel al suspensiilor relativ scăzut ($<100\text{mg/L}$);
- concentrația TNT situată între 31-60 mg/L corespunde nivelului de încărcare raportat în literatura de specialitate pentru apele reziduale evacuate din procesele de fabricare a muniției, depășind cu mult nivelul maxim admis la evacuarea în ape de suprafață ($10\text{ }\mu\text{g/L}$) pentru poluanți de acest tip;
- nivelul încărcării organice globale, exprimată prin indicatorul CCOCr, de ordinul sutelor de mg O_2/L , nu este justificat doar de concentrațiile de TNT determinate, sugerând că în matricea de impurificare a probelor mai sunt prezenți și alți compuși organici sau anorganici susceptibili la oxidare;
- valorile raportului $\text{CBO}_5/\text{CCOCr}$ situate între 0,19-0,24 indică un nivel de biodegradabilitate scăzut datorat prezenței TNT, compus cu caracter toxic;
- concentrația indicatorului azot Kjeldahl (6-12 mg/L), care reprezintă suma dintre N-NH_4^+ și N organic, evidențiază că, în limita de eroare a metodei de analiză, principalul aport de azot organic este datorat prezenței TNT;
- azotul anorganic (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+) este prezent în concentrații $< 4\text{ mg/L}$.

XI. STABILIREA PARAMETRILOR DE OPERARE AI PROCESULUI DE DEPOLUARE A APELOR REZIDUALE PE INSTALAȚIE PILOT FOTOCATALITICĂ SOLARĂ.

Printre tehnicile moderne aplicate cu succes în tratarea apelor cu conținut de poluanți toxici, cum este și cazul nitroderivaților aromatici, se numără și fotocataliza solară în prezența catalizatorilor de tip TiO_2 . Deoarece aceștia absorb în domeniul UV (200-380 nm), iar nivelul acestor radiații în lumina solară este scăzut (maxim 8 %), pentru îmbunătățirea performanțelor procesului de degradare se practică doparea TiO_2 . Astfel, prin utilizarea metalelor grele ca dopanți, de exemplu Fe, se asigură creșterea absorbției catalizatorului în domeniul UV precum și deplasarea spectrului său de absorbție spre lungimi de undă mai mari, respectiv în domeniul vizibil (400-700 nm), care reprezintă o componentă importantă a luminii solare. Experimentele de tratare a apelor reziduale s-au realizat pe o **instalație pilot fotocatalitică solară** prezentată în Figurile 36 și 37.



Figura 36. Instalație pilot fotocatalitică solară – reactor solar



Figura 37. Instalație pilot fotocatalitică solară – vedere de ansamblu

Instalația pilot fotocatalitică solară, $V_{\text{total}} = 6,2 \text{ L}$ și aria suprafeței iradiate $A_{\text{ir}} = 1,50 \text{ m}^2$, care funcționează în regim continuu cu recirculare, cuprinde:

- **reactor solar** constituit din *colector baterie* (format din 26 de tuburi confecționate din sticlă borosilicătică, transparentă la radiații UV și vizibil), *reflector plan* din folie de aluminiu (material ieftin cu reflectivitate superioară în domeniul UV);
- **schimbătoare de caldură**, tip țevă în țevă cu o trecere, confecționate din sticlă și izolate cu folie de aluminiu, care asigură menținerea unei temperaturi $\leq 40^\circ\text{C}$ a efluentului în instalație; agentul de răcire utilizat a fost apa de rețea;
- **vas de alimentare/recirculare**, tip coloană de sticlă acoperit cu folie de aluminiu;
- **debitmetru**;
- **pompa centrifugă**, pentru recircularea efluentului în instalație; reglarea debitului se realizează prin modificarea tensiunii de alimentare a sursei de curent la care este conectată pompa;
- **radiometru PMA 2100**, prevăzut cu senzor UVA pentru monitorizarea iradianței luminii solare (W), definită ca densitatea de energie furnizată de o sursă de lumină și utilizată pentru calculul energiei acumulate pe parcursul experimentului.

Alimentarea instalației s-a realizat cu efluent în care s-a dozat fotocatalizatorul pulbere de tip 0,5 % Fe-TiO₂ în diversele doze testate.

Pentru stabilirea condițiilor optime de operare care asigură degradarea avansată a TNT din ape reziduale s-a urmărit influența parametrilor de operare (doză fotocatalizator, concentrație inițială poluant) asupra eficienței procesului, în următoarele **condiții de lucru**:

- debit, $Q=150$ L/h;
- pH = 7,7-7,9
- $[TNT]_0 = 31-60$ mg/L
- iradianța medie zilnică, $W_{med} = 31,5 - 36$ W/m²;
- doză de fotocatalizator (0,5 % Fe-TiO₂) = 100 - 700 mg/L;
- timp iradiere, $t_{ir} = 60 - 480$ min.
-

XI.1. Influența dozei de fotocatalizator asupra degradării TNT

Influența dozei de fotocatalizator asupra degradării TNT s-a evaluat pe baza rezultatelor experimentelor efectuate pe ape reziduale cu conținut inițial de TNT de 30,73 mg/L. Pentru fiecare doză de fotocatalizator testată, cuprinsă între 100-700 mg/L s-a urmărit nivelul concentrațiilor de poluant și a formelor de azot anorganic rezultate prin mineralizarea N organic, pentru timpi de iradiere cuprinși între 60-360 min. Rezultatele obținute evidențiază următoarele concluzii:

- creșterea concentrației de fotocatalizator până la o valoare limită a acesteia de 200 mg/L asigură îmbunătățirea randamentelor de degradare poluant și mineralizare N organic, având în vedere că aceasta conduce la mărirea numărului de situsuri active disponibile pentru adsorbția TNT;
- la doze mai mari de fotocatalizator (400-700 mg/L) se produce creșterea turbidității soluției, care reduce transmisia luminii și scade randamentul de fotoexcitare a catalizatorului cu efect negativ asupra eficienței procesului de degradare, fapt confirmat și de evoluția vitezelor de degradare poluant și mineralizare N organic *versus* doza de catalizator, ilustrată în Figura 38:

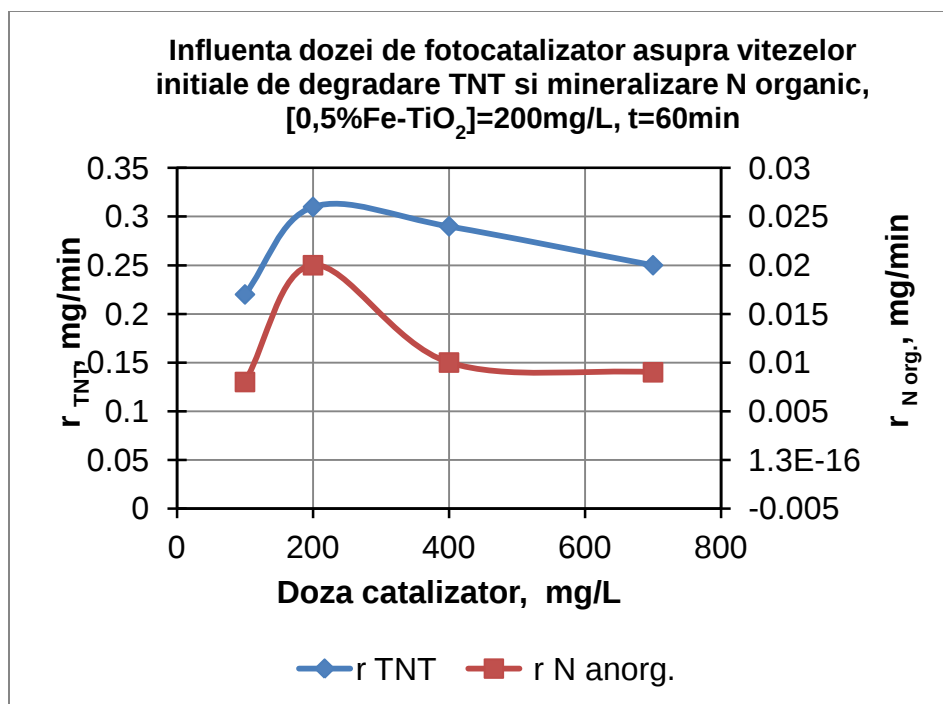


Figura 38. Influența dozei de fotocatalizator, 0.5% Fe-TiO₂ asupra vitezelor de degradare TNT și mineralizare N organic

- în conformitate cu rezultatele obținute s-a selectat ca optimă, doza de catalizator de 200 mg/L la care se înregistrează randamente de degradare TNT și mineralizare N organic de 99,98 % și respectiv 81 %.

XI. 2. Influența concentrației inițiale de TNT asupra eficienței degradării

Influența concentrației inițiale de TNT asupra eficienței degradării acestuia, s-a evaluat pe baza rezultatelor experimentale efectuate pe probe de apă reziduală cu conținut de poluant cuprinse între 30,73 mg/L (sursa S1) – 59,99 mg/L (sursa S3), la timpi de iradiere de 60-480 min. și doza de catalizator stabilită ca optimă (200 mg/L). Analiza rezultatelor obținute a condus la următoarele concluzii:

– creșterea concentrației inițiale de TNT determină reducerea eficienței de degradare poluant, în consecință nivelul concentrației remanente de poluant crește de la < 0,01mg/L (S1) la 0,49 mg/L (S3) pentru un timp de iradiere de 360 min., după cum este ilustrat în Figura 39.

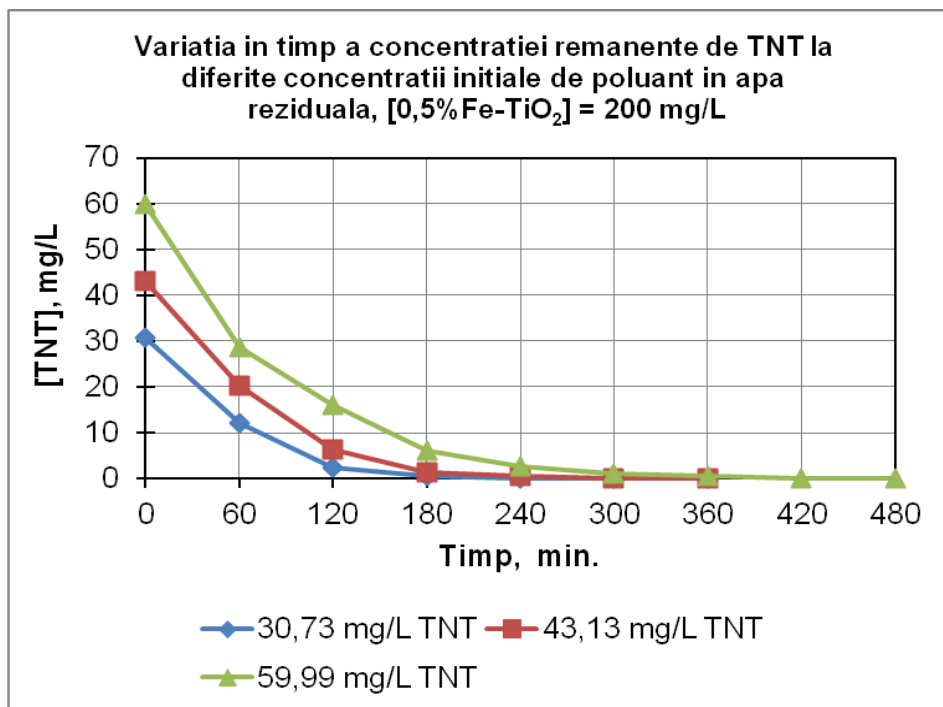


Figura 39. Variația în timp a concentrației remanente de TNT la diferite concentrații inițiale de poluant în apă reziduală, utilizând fotocatalizatorul 0,5 % Fe-TiO₂.

- același efect este înregistrat și în raport cu mineralizarea N organic, randamentele scad de la 81 % (S1) la 57 % (S3);
- efectul negativ al creșterii concentrației inițiale de poluant asupra performanțelor procesului se datorează competiției existente între poluant și produșii săi de degradare pentru consumarea speciilor active (electroni, radicali hidroxil) implicate în conversia acestora prin reacții de oxido-reducere;
- o situație similară se înregistrează și în raport cu randamentele de reducere a încărcării organice globale exprimată prin indicatorul CCOCr, valorile acestora scad de la 65 % (S1) la 41 % (S3);
- în cazul probei S3 cu cel mai ridicat conținut de TNT, asigurarea conținutului remanent de poluant egal cu limita impusă la evacuare se poate realiza prin majorarea timpului de iradiere la 480 min., randamentele de degradare și mineralizare N organic prezentând valori de 99,98 % și respectiv 70,5 %;

– pe baza rezultatelor obținute s-au selectat condițiile optime de tratare prin fotocataliza solară a apelor reziduale cu conținut inițial de TNT de ordinal zecilor de mg/L, care asigură o degradare avansată a nitroderivatului aromatic ($\text{TNT}_{\text{remanent}} \leq 0,01 \text{ mg/L}$), și anume:

- $\text{pH} = 7,7-7,9$;
- $W_{\text{med.}} = 31,5 - 36 \text{ W/m}^2$;
- $Q = 150 \text{ L/h}$;
- $[0,5 \% \text{ Fe-TiO}_2] = 200 \text{ mg/L}$;
- timp iradiere = 360-480 min.

Pentru definitivarea tehnologiei de tratare a apelor reziduale cu conținut de nitroderivați aromatici, se va urmări separarea și recircularea fotocatalizatorului din efluentul tratat în scopul reducerii costurilor de operare.

XII. EXPERIMENTE DE SEPARARE FOTOCATALIZATOR DIN EFLUENTUL POST-FOTOCATALIZĂ SOLARĂ CU EVALUAREA INFLUENȚEI PARAMETRILOR DE OPERARE ASUPRA PERFORMANȚEI PROCESULUI.

Realizarea fotocatalizei în sistem cu catalizator în suspensie, care asigură performanțe superioare în raport cu degradarea poluantului, impune separarea catalizatorului uzat din efluentul tratat în vederea evacuării acestuia. Catalizatorul uzat poate fi recirculat la un nou ciclu de fotocataliză sau poate fi destinat recondiționării. Pentru separarea catalizatorului s-a selectat centrifugarea, având în vedere că separarea prin decantare se realizează cu randament de 70 % la timp de sedimentare de 2h. La aplicarea centrifugării, viteza de sedimentare a particulei aflată în mișcarea de rotație este dependentă atât de caracteristicile celor două faze destinate separării dar și de parametri de operare (turația centrifugii și timpul de operare), care determină eficiența procesului.

Experimentele de separare s-au efectuat pe centrifuga de laborator HETICH BOECO U320, prezentată în Figura 40, a cărei turație, n , poate fi modificată până la o valoare maximă de 5000 rot/min, care asigură atingerea unei valori maxime a factorului de eficiență al separării prin centrifugare, $G = 4000$. Efluentul post-fotocataliză supus separării a prezentat un conținut de materii în suspensie, $MTS = 220 \text{ mg/L}$, din care catalizatorul uzat reprezintă peste 90%.



Figura 40. Centrifugă de laborator HETICH BOECO U320

Condițiile de lucru aplicate au fost următoarele:

- turație = 1500-5000 rot/min;
- timp de operare = 5-15 min.

Pentru evaluarea performanței procesului de separare catalizator prin centrifugare, în diverse condiții de operare, s-a urmărit calitatea fazei lichide separate, din punct de vedere al:

- conținutului remanent de catalizator, exprimat prin indicatorul MTS (determinat prin metoda gravimetrică);
- dimensiunii particulelor remanente de catalizator (determinată prin metoda difracției cu laser pe un echipament MALVER MASTERSIZER 2000), Figura 41.



Figura 41. Echipament de măsurare a dimensiunii de particule MALVER MASTERSIZER 2000

Selectarea turației centrifugii de 3000 rot/min, pentru care factorul de eficiență prin centrifugare, $G = 1500$, la un timp de operare $t = 15$ min. asigură o separare cu un randament de 89% a particulelor de catalizator cu dimensiuni $\geq 74 \mu\text{m}$, nivelul remanent al indicatorului MTS = 25 mg/L.

Distribuția de dimensiuni de particule ale catalizatorului din faza lichidă separată prin centrifugare la parametrii selectați, este prezentată în Figura 42.

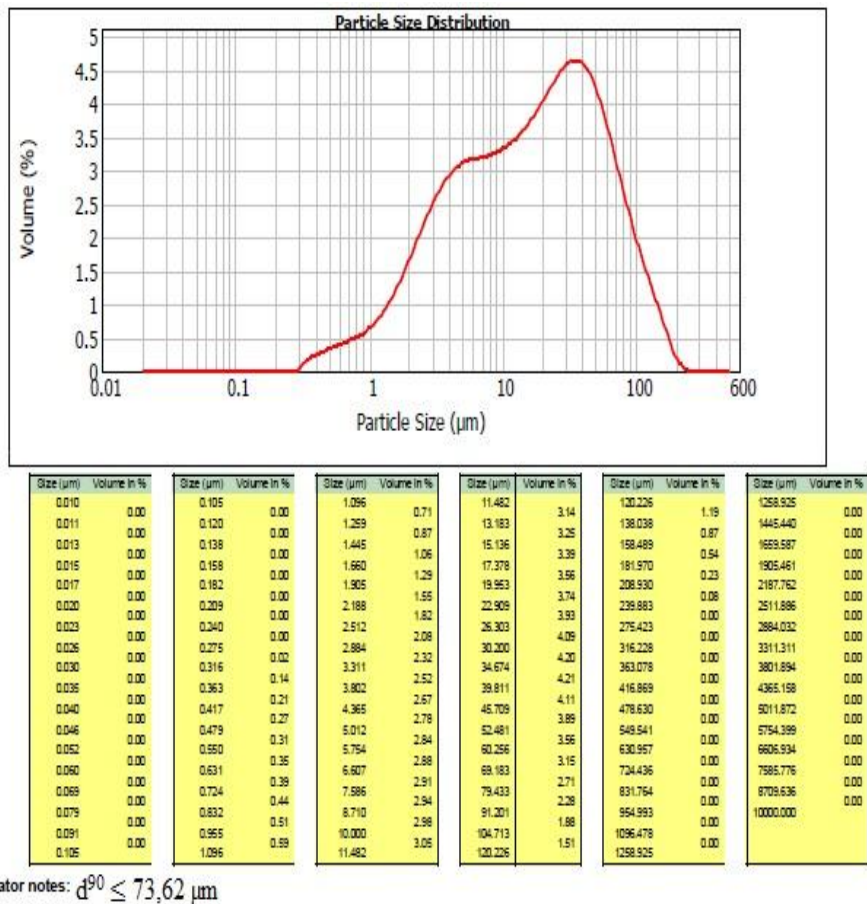


Figura 42. Distribuția dimensiunii particulelor de catalizator din faza lichidă separată prin centrifugare, $n=3000 \text{ rot/min}$, $t = 15 \text{ min}$

XIII. EXPERIMENTE DE EVALUARE A INFLUENȚEI RECIRCULĂRII CATALIZATORULUI ASUPRA DEGRADĂRII FOTOCATALITICE A TNT.

În vederea reducerii costurilor de operare aferente procesului de tratare s-a urmărit posibilitatea reutilizării catalizatorului uzat în mai multe cicluri de degradare fotocatalitică solară. În acest scop s-a evaluat influența gradului de recirculare a catalizatorului uzat asupra eficienței procesului de degradare TNT. Experimentele de tratare ape reziduale s-au realizat în instalația pilot fotocatalitică solară cu recirculare ($V_{\text{total}} = 6,2 \text{ L}$, $A_{\text{ir}} = 1,50 \text{ m}^2$, $Q = 150 \text{ L/h}$) pe efluent cu conținut inițial de TNT = 56,8 mg/L. Catalizatorul tip 0,5 % Fe-TiO₂ uzat, separat prin centrifugare în condițiile optime stabilite experimental, a fost utilizat ca atare în 4 cicluri succesive de degradare. Pentru compensarea pierderilor rezultate la centrifugarea și manipularea catalizatorului uzat, în fiecare ciclu de reutilizare s-a folosit și catalizator proaspăt reprezentând 10% din doza acestuia. Experimentele de fotocataliză în prezență de catalizator uzat, efectuate în următoarele condiții de lucru: $W_{\text{med}} = 29,3 - 34,7 \text{ W/m}^2$; [0,5 % Fe-TiO₂] = 200 mg/L (90% catalizator uzat + 10% catalizator proaspăt); $t_{\text{ir}} = 480-540 \text{ min}$; $\text{pH}_0 = 7,8$, au condus la următoarele concluzii:

- în condiții similare de operare, creșterea numărului de cicluri de reutilizare a catalizatorului uzat determină scăderea eficienței procesului de degradare poluant, comparativ cu cea înregistrată la utilizarea catalizatorului proaspăt, fapt evidențiat de creșterea în efluentul tratat a conținutului remanent de TNT cu un ordin de mărime, respectiv de la 0,005 la 0,049 mg/L, la un timp de iradiere de 480 min. (Figura 43); această comportare este datorată reducerii fotoactivității catalizatorului prin adsorbția la suprafața sa a unor produși secundari de degradare, fapt evidențiat și de scăderea randamentelor de îndepărtare a încărcării organice globale de la 53% (catalizator proaspăt) la 37% (catalizator reutilizat în 4 cicluri);

- procesul de mineralizare a azotului organic este de asemenea influențat negativ de creșterea numărului de cicluri de reutilizare catalizator, randamentele de conversie a N legat organic în N anorganic (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻) scad de la 73 % (catalizator proaspăt) la 67 % (catalizator reutilizat în 4 cicluri);

- în cazul reutilizării catalizatorului în 2 cicluri, majorarea timpului de iradiere cu 12,5 % permite degradarea TNT cu eficiență de degradare comparabilă cu cea înregistrată pe catalizator proaspăt ($Rdt_{TNT} = 99,98 \%$), iar efluentul tratat prezintă caracteristici de biodegradabilitate similare cu cele înregistrate la utilizarea catalizatorului proaspăt ($CBO5/CCOCr = 0,28$);

- pe baza analizei comparative a rezultatelor obținute, se consideră că reutilizarea catalizatorului în 2 cicluri succesive de fotocataliză, în care aportul de catalizator proaspăt/ciclu reprezintă 10 % din doza acestuia, asigură atingerea unei calități corespunzătoare a efluentului tratat din punct de vedere al conținutului de TNT ($0,01\text{mg/L}$) și caracteristicilor de biodegradabilitate, la timpi de iradiere de 540 min., ceea ce permite o reducere globală a consumului de catalizator proaspăt cu 60%.

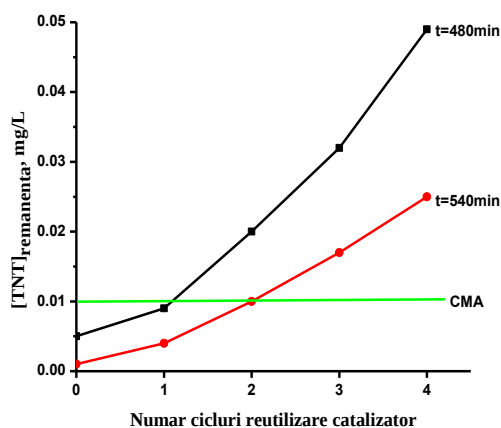


Figura 43. Influența numărului ciclurilor de reutilizare al catalizatorului asupra calității efluentului tratat prin fotocataliză solară, $[0,5 \text{ \% Fe-TiO}_2] = 200 \text{ mg/L}$, $[TNT]_0 = 56,8 \text{ mg/L}$

XIV. ELABORAREA TEHNOLOGIEI DE DEGRADARE AVANSATĂ A TNT DIN APE REZIDUALE.

Schema fluxului tehnologic este prezentată în Figura 44 și constă într-o treaptă fizico-chimică care cuprinde următoarele faze:

- **fotocataliza solară cu catalizator în suspensie** - degradarea TNT are la bază atacul speciilor radicalice generate *in-situ* la fotoexcitarea cu lumină solară a **catalizatorului tip 0,5 % Fe-TiO₂** caracterizat prin fotoactivitate superioară în domeniul UV-VIS ($\lambda = 320-650$ nm). Procesul fotocatalitic se poate realiza atât cu catalizator proaspăt cât și recirculat în maxim 2 cicluri succesive de fotocataliză (aportul de catalizator proaspăt/ciclu = 10 % din doză). Prin aplicarea fazei de tratare pe ape reziduale cu conținut de TNT = 56,8 mg/L, în condițiile optime de operare ($pH_0 = 7,8$; doză catalizator = 0,20 kg/m³; $W = 29,3-34,7$ W/m²; timp de iradiere pentru îndepărtarea 1 mg TNT ≤ 10 min.) stabilite pe instalație pilot cu recirculare ($V_{total} = 6,2$ L, $A_{ir} = 1,50$ m², $Q = 150$ L/h), se asigură degradarea TNT cu randamente $\geq 99,98$ % și conversia acestuia în produși secundari de degradare cu caracter mai puțin toxic evidențiată de creșterea valorii raportului de biodegradabilitate CBO5/CCOCr a efluentului de la 0,18 la 0,28. Concomitent se înregistrează mineralizarea N organic și reducerea încărcării organice globale (CCOCr) cu randamente $\geq 73\%$, și respectiv $\geq 50\%$;

- **separarea catalizatorului** - se realizează prin centrifugare, în condițiile optime de operare (turație = 3000 rpm, $G = 1500$, $t = 15$ min) stabilite pe efluentul post-fotocataliză (MTS = 220 mg/L) și asigură separarea particulelor catalizatorului (diametru > 74 μ m) cu randament de 89 %. Având în vedere că **fluxul de tratare propus asigură degradarea avansată a TNT de la zeci de mg/L până la zeci de μ g/L, acesta poate fi aplicat pentru tratarea locală, la sursă, a apelor reziduale cu conținut de compuși xenobiotici, toxici de tipul nitroderivaților aromatici.**

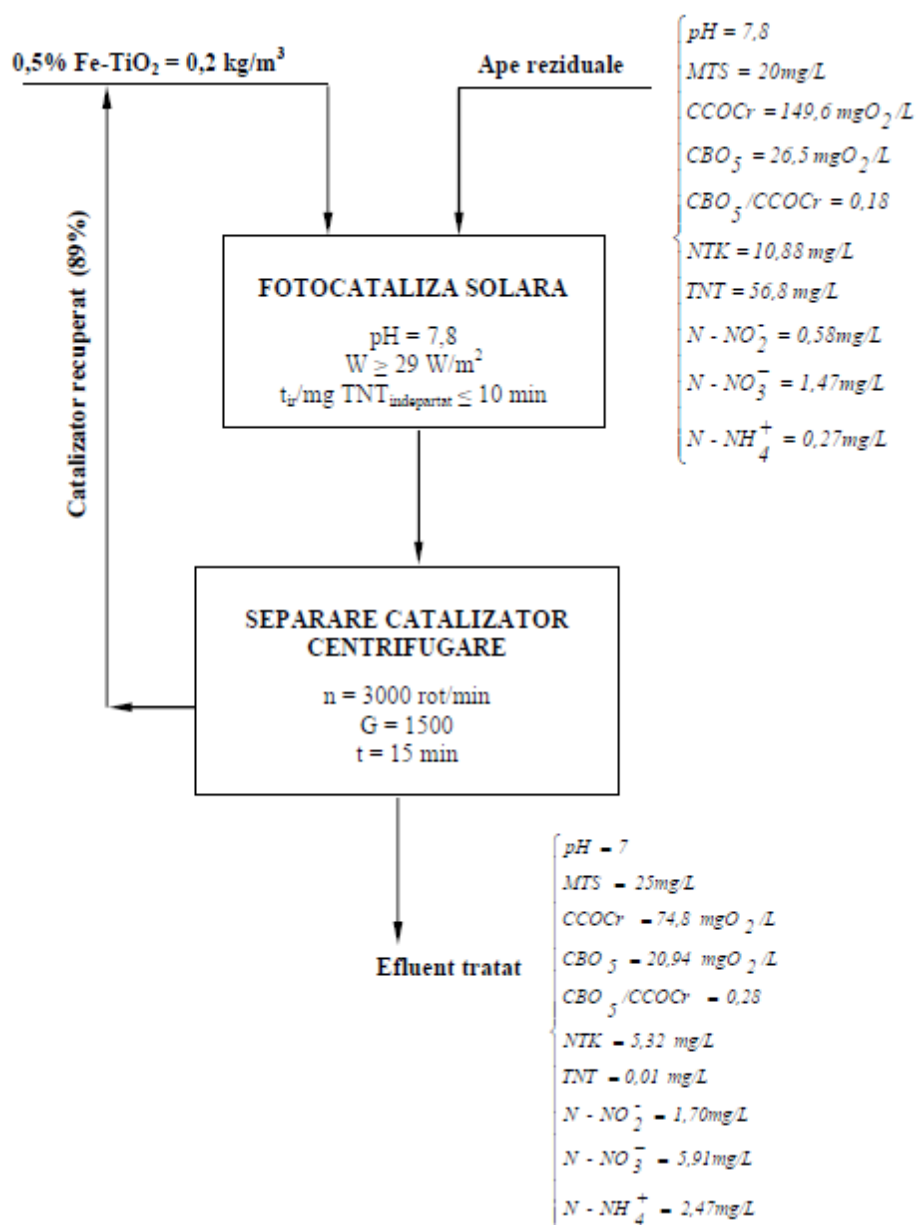


Figura 44. Schema fluxului de degradare avansată a TNT din ape reziduale prin fotocataliză solară

Efluentul rezultat, care prezintă concentrații ale formelor de azot anorganic situate în general peste CMA de deversare ($\text{N-NO}_3^- \leq 5,7$; $\text{N-NO}_2^- \leq 0,3 \text{ mg/L}$, $\text{N-NH}_4^+ \leq 2$) dar și caracter biodegradabil, poate fi dirijat la stația finală de epurare biologică a unității pentru confirmarea calității lui la acești indicatori, în scopul evacuării în ape de suprafață

CONCLUZII

Fotocataliza asistată de TiO_2 este o metodă de degradare eficientă a compușilor nitroaromatici din apele reziduale care poate fi aplicată pentru conversia poluanților toxici în intermediari biodegradabili sau pentru mineralizarea acestora.

Rezultatele obținute se încadrează într-un studiu exhaustiv al sintezei și caracterizării nanopulberilor sol-gel de TiO_2 pur și dopat cu Fe, Co, Ni și al parametrilor operaționali ai tehnicii AOPs de degradare fotocatalitică a nitroderivaților aromatici.

A fost realizat un studiu comparativ al efectelor dopanților fier, cobalt și nichel asupra structurii și proprietăților fotocatalitice ale nanopulberilor sol-gel pe bază de TiO_2 .

Din punct de vedere structural, împrăștierea tensiunilor de rețea pe câteva direcții cristalografice are o ușoară tendință de descreștere în următoarea ordine: TiO_2 nedopat > TiO_2 -Co > TiO_2 -Ni > TiO_2 -Fe punându-se în evidență o tendință clară de ordonare a microtensiunilor locale, care este mai pronunțată pe direcția axei $-c$, în timp ce eficiența catalitică tinde să crească.

Utilizarea pe o *instalație pilot fotocatalitică solară* a catalizatorului selectat 0,5_400 Fe- TiO_2 , asigură reducerea semnificativă a consumurilor energetice și implicit a costurilor de operare.

S-a elaborat tehnologia procesului de degradare avansată a TNT din ape reziduale urmărind separarea și recircularea fotocatalizatorului din efluentul tratat. Reutilizarea catalizatorului uzat în două cicluri succesive de fotocataliză cu aport de 10 % catalizator proaspăt/ciclu conduce la reducerea cu 60 % a consumului de catalizator proaspăt, ceea ce constituie o sursă suplimentară de reducere a costurilor de operare.

BIBLIOGRAFIE

- Ambrus, Z., Balasz, N., Alapi, T., Wittmann, G., Sipos, P., Dombi, A., & Mogyoros, K. (2008). *Appl. Catal. B: Environ.*, 81, 23
- Babić, B., J. Gulikovski, J., Dohčević-Mitrović, Z., Bučevac, D., Prekajski, M., Zagorac, & J., Matović, B. (2012) *Ceram. Int.* 38 , 635.
- Bahnemann, W., Muneer, M., & Haque, M. M. (2007). *Catal. Today*, 124, 133.
- Bally A.R., Korobeinikova E.N., Schmid P.E., Levi F., & Bussy F. (1998). *J. Phys. D Appl. Phys.* 31, 1149.
- Beydoun, D., Amal, R., Low, G., & McEvoy, S. (1999). *J. Nanopart. Res.* 1, 439.
- Bhatkhande, D., Pangarkar, V., & Beenackers, A. (2003). *Water Res.*, 37, 1223
- Bhatkhande, D., Kamble, P., Sawant, S., & Pangarkar, V. (2004). *Chem. Eng. J.*, 102, 283.
- Brajsa, A., Szaniawska, K., Barczyński, R. J., Murawski, L., Kościelska, B., Vomvas, A., & Pomoni, K. (2004). *Opt. Mater.* 26, 151.
- Burns, A., Li, W., Baker, C., & Shah, S. I. (2002). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 703, V.5.2.1.
- Calvert, J.G., & Pitts, J.N. (1966). *Photochemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Calza, P., & Pelizzetti, E. (2001). *Pure Appl. Chem.*, 73, 1839.
- Carp, O, Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). *Progress Solid State Chem.*, 32, 33.
- Chatterjee D., & Dasgupta S. (2009). *J. Photochem. Photobiol.C.* 6, 186.
- Chan, D., & Ray, A. K. (1998). *Water Res.*, 32, 3223.
- Chen, J., Yao, M., & Wang, X. (2008). *J. Nanopart. Res.* 10, 163.
- Choi, W. Y., Termin, A., & Hoffmann, M. R. (1994). *J. Phys. Chem.* 98, 13669.
- Chong, M. N., Jin, B., Chaw, C. W. K., & Saint, C. (2010). *Water Res.*, 44, 2997.
- Chong, M. N., Lei, S., Jin, B., Saint, C., & Chaw, C. W. K. (2009). *Sep. Purif. Technol.*, 67, 355.
- Cordischi D., Burriesci N., D'Alba F., Petrera M., Polizzetti G., & Schiavello M. (1988). *Solid State Chem.* 56, 182.
- Crişan, D., Drăgan, N., Crişan, M., Răileanu, M., Brăileanu, A., Anastasescu, M., Ianculescu, A., Mardare, D., Luca, D., Marinescu, V., & Moldovan, A. (2008) *J. Phys. Chem. Solids* 69, 2548.
- Crişan, D., Drăgan, N., Răileanu, M., Crişan, M., Ianculescu, A., Luca, D., Năstută, A., & Mardare, D. (2011). *Appl. Surf. Sci.* 257, 4227.

- Crișan, M., Brăileanu, A., Răileanu, M., Crișan, D., Teodorescu, V. S., Bîrjega, R., Marinescu, V. E., Madarász, J., & Pokol, G. (2007). *J. Therm. Anal. Calorim.* 88, 171.
- Crișan, M., Brăileanu, A., Răileanu, M., Zaharescu, M., Crișan, D., Drăgan, N., Anastasescu, M., Ianculescu, A., Nițoi, I., Marinescu, V. E., & Hodorogea, S. M. (2008). *J. Non-Cryst. Solids* 354, 705.
- Crișan, M., Brăileanu, A., Crișan, D., Răileanu, M., Drăgan, N., Mardare, D., Teodorescu, V., Ianculescu, A., Bîrjega, R., & Dumitru, M. (2008). *J. Therm. Anal. Calorim.* 92, 7.
- Crișan, M., Drăgan, N., Crișan, D., Ianculescu, A., Nițoi, I., Oancea, P., Todan, L., Stan, C., & Stănică, N. (2016) *Ceramics International* 42, 3088
- Crișan, M., Jitianu, A., Zaharescu, M., Mizukami, F., & Niwa, Shu-ichi. (2003). *J. Dispersion Sci. Technol.* 24, 129.
- Crișan, M., Răileanu, M., Ianculescu, A., Crișan, D., & Drăgan, N. (2011). Sol-gel TiO₂-based oxide systems. In R. E. Morris (Ed.), *The sol-gel process: Uniformity, polymers and applications* (pp. 1-135). New York: Nova Science Publishers, Inc.
- Crișan, M., Răileanu, M., Drăgan, N., Crișan, D., Ianculescu, A., Nițoi, I., Oancea, P., Șomărescu, S., Stănică, N., Vasile, B., & Stan, C. (2015). *Applied Catalysis A: General* 504, 130.
- Crittenden, J. C., Zhang, Y., Hand, D. W., Perram, D. I., & Marchand, E. G. (1996). *Water Environ. Res.*, 68, 270.
- Daneshvar N., Salari D., & Khataee A.R.(2004). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 162, 317.
- De Heredia, J.B., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., & Peres, J.A. (2001). *J. Hazard. Mater.*, B83, 255.
- Dieckmann, M. & Gray, K. (1996). *Water Res.*, 30, 1169.
- Dillert, R., Brandt. M., Fornefett, I., Siebers, U., & Bahnemann, D. (1995). *Chemosphere*, 12, 2333.
- Dillert, R., Fornefett, I., Siebers, U., & Bahnemann, D. (1996). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 94, 231.
- Di Paola, A., Marci, G., Palmisano, L., Schiovello, M., Uosaki, K., Ikeda, S., & Ohtani, B. (2002). *J. Phys. Chem. B*, 106, 637.
- Di Paola, A., Augugliaro, V., Palmisano, L., Pantaleo, G., & Savinov, E. (2003). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 155, 207.

- Drăgan, N.; & Crișan, D. (1993). *Romanian J. Mater.* 23, 146-150.
- Drăgan, N.; & Lepădatu, C. (2002). *Romanian J. Mater.* 32, 282-295.
- Drăgan, N., Crișan, M., Răileanu, M., Crișan, D., Ianculescu, A., Oancea, P., Șomăcescu, S., Stănică, N., Todan, L., Stănică, N., & Vasile, B. (2014). *Ceramics International* 40, 12273.
- Facchim, G. (2000). *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 18, 29.
- Faisal, M., Tariq, M. A., & Muneer, M. (2007). *Dyes and Pigments*, 72, 233.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). *Nature*, 238, 37.
- Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2008). *Surf. Sci. Rep.* 63, 515.
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). *J. Photochem. Photobiol. C: Review*, 9, 1.
- Gennari, F. C., & Pasquevich, D. M. (1998). *J. Mat. Sci.*, 3, 1571.
- Glazmaier, G. C. (1991). *Solar Energ. Mat.*, 24, 672.
- Glazmaier, G. C., Nix, R. G., & Mehos, M. S. (1990). *J. Environ. Sci. Health A*, 25, 571.
- Gupta, S. M.; & Tripathi, M. (2011). *Chin. Sci. Bull.* 56 (16), 1639.
- Han, F., Kambala, V. S. R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D., & Naidu, R. (2009). *Appl. Catal., A* 359, 25.
- Haque, M., & Muneer, M. (2007). *Dyes and Pigments*, 75, 443.
- Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). *Jap. J. Appl. Phys.* 44, 8269.
- Hench, L. L., & West, J. K. (1990). *Chem. Rev.* 90, 33.
- Hermawan, P., Pranowo, H.D., & Kartini, I. (2011). *Indonesian J. Chem.*, 11, 135-139.
- Herrmann, J. M. (2005). *Top. Catal.* 34, 49.
- Jing, J., Liu, M., Calvin, V., Li, W., & Yu, W. (2011). *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 351, 17
- Jolivet, J.P., Henry, M., & Livage, J. (2000). *Metal oxide chemistry and synthesis-From solution to solid state*. England: Rowe, A: John Wiley & Sons Ltd.
- Kamble, S. P., Sawant, S. B., & Pangarkar V. G. (2004). *American Inst. Chem. Eng.*, 50, 1648.
- Katsani, A., Gomes, H., Pastrana-Martinez, L., Faria, J., Figueiredo, J., Mantzavinos, D., & Silva, A. (2011). *Chem. Eng. J.*, 172, 634.
- Kittel, Ch., Introduction to Solid State Physics, fourth ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto, 1971.
- Klug, H.P. & Alexander, L.E. (1974). *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, 2nd edition, John Wiley, New York.

- Konstantinou, I. & Albanis, T. (2004). *Appl. Catal.*, 49, 1.
- Langford, J.I. (1978). *J. Appl. Cryst.* 11, 10.
- Langford, J.I. (1979). Accuracy of crystallite size and strain determined from the integral breadth of powder diffraction lines, National Bureau of Standards Special Publication 567. NBS Gaithersburg, MD, June 11-15, p.255
- Langford, J.I. (1987). *Prog. Cryst. Growth Charact.* 14, 185.
- Langford, J.I., Delhez, R., Keijser, Th. H., & E.J. Mittemeijer, E. J. (1988). *Aust. J. Phys.* 41, 173.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates, J. T. Jr. (1995). *Chem. Rev.* 95, 735.
- Litter M.I., & Navio J.A.(1994) *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 84, 183.
- Livage, J., & Ganguli, D. (2001). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 68, 365.
- Lopez, R., & Gomez, R. (2011). *Topics in Catal.*, 54, 504.
- Lu, J., Jin, H., Dai, Y., Yang, K., & Huang, B. (2012). *Int. J. Photoenerg.* 2012, Article ID 928503, 8 pages, doi:10.1155/2012/928503.
- Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). *Catal. Today*, 147, 1.
- Marugan, J., Grieken, R.V., Cassano, A. E.,& Alfano, O. M.(2008). *Appl.Catal. B: Environ.*, 85, 48.
- Medina-Ramírez, I., Liu, J.L., Hernández-Ramírez, A., Romo-Bernal, C., Pedroza-Herrera, G., Jáuregui-Rincón, J., & Gracia-Pinilla, M.A. (2014). *J. Mater.Sci.* 49, 5309.
- Minero, C., Catozzo, F., & Pelizzetti, E. (1992). *Langmuir*, 8, 481.
- Minero, C., Pelizzetti, E., Piccinini, P., & Vincenti, M. (1994). *Chemosphere*, 28, 1229.
- Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., & Bomben, K.D. (1995) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics USA Inc., Minnesota 55317, 1995.
- Nahen, M., Bahnemann, D., Dillert, R., & Fels, G. (1997). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 110, 191.
- Naumkin, A.V., Kraut-Vass, A., Gaarenstroom, S.W., & Powell, C.J. (2012) *NIST X-ray photoelectron spectroscopy data-base*. NIST standard reference database 20. Version 4.1 U.S. Secretary of Commerce on behalf of the U.S.A.
- Navio, J. A., Testa, J. J., Djejdeian, P., Padron, J. R., Rodriguez, D., & Litter, M. I. (1999). *Appl. Catal. A: General*, 178, 191.

- Nikam V.S., Nakhate G.G., & Kanade K.G. (2012). *J. Photocatal. Sci.* 3, 71.
- Nie, X., Zhuo, S., Maeng, G., & Sohlberg, K. (2009). *Int. J. Photoenerg.* 2009, Article ID 294042, 22 pages, doi:10.1155/2009/294042.
- Panpae, K., Angkaew, S., Sritara, C., & Ngernsuttichaiporn, C., *Kasetsart J (Natural Science*, 41, 178).
- Parraa, S., Oliverbo, J., Pachecob, I., & Pulgarina, C. (2003). *Appl. Catal. Today*, 43, 293.
- Pareek, V., Chong, S., Tade, M., & Adesina, A. A. (2008). *J. Chem. Eng.*, 3, 171.
- Pelizzetti, E., Piccinini, P., & Vincenti, M. (1993). *Coord. Chem. Rev.*, 125, 183.
- Pierre, A. C. (1992). *Introduction aux procedes sol-gel*. Paris, Editions SEPTIMA
- Philippopoulos, C. J., & Nikolaki, M. D. (2010). Photocatalytic processes on the oxidation of organic compounds in water. In B. Šramová (Ed.), *New Trends in Technologies* (pp. 89-107). Croatia: In-Teh.
- Piccinini, P., Minero, C., Vincenti, M., & Pelizzetti, E. (1997). *Catal. Today*, 39, 187.
- Quamar, M., Saquib, M., & Muneer, M. (2005). *Desalination*, 186, 255.
- Răileanu, M., Crișan, M., Drăgan, N., Crișan, D., Galtayres, A., Brăileanu, A., Ianculescu, A., Teodorescu, V. S., Nițoi, I., & Anastasescu, M. (2009). *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 51, 315.
- Răileanu, M., Crișan, M., Nițoi, I., Ianculescu, A., Oancea, P., Crișan, D., & Todan, L. (2013). *Water Air Soil Pollut.* 224, 1548, 45 pages, DOI 10.1007/s11270-013-1548-7.
- Răileanu, M., Crișan, M., Ianculescu, A., Crișan, D., Drăgan, N., Osiceanu, P., Șomăcescu, S., Stănică, N., Todan, L., & Nițoi, I. (2013 a). *Water Air Soil Pollut.* 224, 1773, 10 pages, DOI 10.1007/s11270-013-1773-0.
- Robert, D., Dongui, B., & Weber, J.V. (2003). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 156, 195.
- Safari, M., Nikazar, M., & Dadvar, M. (2013). *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 1697.
- Saquib, M., & Muneer, M. (2002). *Dyes and Pigments*, 53, 237.
- Saquib, M., Tariq, M. A., Faisal, M., & Muneer, M. (2008a). *Desalination*, 219, 301.
- Saquib, M., Tariq, M. A., Faisal, M., & Muneer, M. (2008b). *J. Environ. Manage.*, 88, 300.
- Schmelling, D., & Gray, K. (1995). *Water Res.*, 29, 2651.
- Seabra, M.P., Miranda Salvado, I.M., & Labrincha, J. A. (2011). *Ceram. Int.* 37, 3317.
- Serpone, N., Lawless, D., Disdier, J., & Herrmann, J. M. (1994). *Langmuir*, 10, 643.
- Shah, S. I., Li, W., Huang, C. P., Jung, O., & Ni, C. (2002). *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)*, 99, 6482.

- Šijaković-Vujičić, N., Gotić, M., Musić, S., Ivanda, M., & Popović, S. (2004). *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 30, 5.
- Stokes, A. R. & Wilson, A.J.C. (1944). *Proc. Phys. Soc. London* 56, 174.
- Tan, Y. N., Wong, C. L.; & Mohamed, A. R. (2011). *ISRN Mater. Sci.* 2011, Article ID 261219, 18 pages, doi:10.5402/2011/261219.
- Tanaka, K., Luesaiwong, W., & Hisanaga, T. (1997). *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 122, 67.
- Tayade, R.J., Bajaj, H.C., & Jasra, R.V. (2011). *Desalination.*, 275, 160.
- Turchi, C. S. & Ollis, D. F. (1990). *J. Catal.*, 122, 178.
- Uberuaga, B.P. & Bai, X-M. (2011). *J. Phys.: Condens. Mater.* 23, 435004, 11 pages, DOI:10.1088/0953-8984/23/43/435004.
- Vohra, M. S., & Tanaka, K. (2002). *Water Res.*, 36, 59.
- Wang, K. H., Hsick, Y. H., & Chan, L. J., (1998). *J. Hazard. Mater.*, 59, 251.
- Wang, Z., & Kutal, C. (1995). *Chemosphere*, 30, 1125.
- Wang, J.A., Limas-Ballesteros,R., López, T., Moreno, A., Gómez, R., Novaro, O., & Bokhimi, X. (2001) *J. Phys. Chem. B*, 105, 9692.
- Ward, D. A., & Ko, E. I. (1995). *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 421.
- Williamson, G. K. & Hall, W. H. (1953). *Acta Metall.* 1, 22.
- Yu, J., Xiang, Q., & Zhao, M. (2009). *Appl. Catal. B: Environ.*, 90, 595.
- Yuan, S., Sheng, Q., Zhang, J., Chen, F., Anpo, M., & Dai, W. (2006). *Catal. Lett.* 107, 19.
- Zaharescu, M., Crişan, M., Crişan, D., Drăgan, N., Jitianu, A., & Preda, M. (1998). *J. Eur. Ceram. Soc.* 18, 1257-1264.
- Zhang, Y; Xiong, G; Yao, N; Yang, W; & Fu, X. (2001). *Catal. Today* 68, 89.
- Zhao, B., Mele, G., Pio, I., Li, J., Palmisano, L., & Vasapollo, G. (2010). *J. Hazard. Mater.*, 176, 569.

DISEMINARE REZULTATE

1. Articole publicate

Nr crt	Autori, titlu, revista	IF
1.1	Mălina Răileanu, Maria Crișan, Ines Nițoi, Adelina Ianculescu, Petruța Oancea, Dorel Crișan, Ligia Todan “TiO ₂ -based Nanomaterials with Photocatalytic Properties for the Advanced Degradation of Xenobiotic Compounds from Water. Literature Survey” Water Air Soil Pollution (2013) 224:1548 (45 pg); DOI 10.1007/s11270-013-1548-7.	1,685 (2013)
1.2	Mălina Răileanu, Maria Crișan, Adelina Ianculescu, Dorel Crișan, Nicolae Drăgan, Petre Osiceanu, Simona Șomăcescu, Nicolae Stănică, Ligia Todan, Ines Nițoi “The influence of Ni dopant on the structure and photocatalytic properties of sol-gel TiO ₂ nanopowders” Water Air Soil Pollut (2013) 224:1773 (10 pg), DOI 10.1007/s11270-013-1773-0.	1,685 (2013)
1.3	Nicolae Drăgan, Maria Crișan, Mălina Răileanu, Dorel Crișan, Adelina Ianculescu, Petruța Oancea, Simona Șomăcescu, Ligia Todan, Nicolae Stănică, Bogdan Vasile. “The effect of Co dopant on TiO ₂ structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts” Ceramics International 40 (2014) 12273-12284.	2,605 (2014)
1.4	Maria Crișan, Mălina Răileanu, Nicolae Drăgan, Dorel Crișan, Adelina Ianculescu, Ines Nițoi, Petruța Oancea, Simona Șomăcescu, Nicolae Stănică, Bogdan Vasile, Cristina Stan “Sol-gel iron-doped TiO ₂ nanopowders with photocatalytic activity” Applied Catalysis A: General 504 (2015) 130-142.	4,012 (2015)

1.5	Ines Nițoi, Petruța Oancea, Mălina Răileanu, Maria Crișan, Lucian Constantin, Ionuț Cristea “UV-VIS photocatalytic degradation of Nitrobenzene from water using heavy metal doped titania” Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21 (2015) 677-682.	4,179 (2015)
1.6	Ines Nițoi, Lucian Alexandru Constantin, Petruța Oancea, Ionuț Cristea, Maria Crișan „TiO₂ solar light photocatalysis a promising treatment method for wastewater with trinitrotoluene content“ ISI Proceedings of 15th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM „The world sources of geosciences“, 18-24 June, 2015, Albena, Bulgaria, Vol.I, Ecology & Environmental Protection, p. 969-976.	
1.7	Maria Crișan, Nicolae Drăgan, Dorel Crișan, Adelina Ianculescu, Ines Nițoi, Petruța Oancea, Ligia Todan, Cristina Stan, Nicolae Stănică; „The effects of Fe, Co and Ni dopants on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts for environmental protection: A comparative study“; Ceramics International 42 (2016) 3088-3095	2,758 (2015)
1.8	Ines Nițoi, Petruța Oancea, Lucian Constantin, Mălina Răileanu, Maria Crișan, Ionuț Cristea, Cristiana Cosma „Relationship between structure of some nitroaromatic pollutants and their degradation kinetic parameters in UV-VIS/TiO₂ system” Journal of Environmental Protection and Ecology 17, 1 (2016), 315-322.	0,734 (2015)
1.9	Ines Nitoi, Petruta Oancea, Lucian Alexandru Constantin, Maria Crisan, Dorel, Crisan, Ionut Cristea, Mirela Alina Constantin Photocatalytic degradation of TNT from water in UV-VIS/Fe-TiO₂ system INCD ECOIND – INTERNATIONAL SYMPOSIUM – SIMI 2016 “THE ENVIRONMENT AND INDUSTRY”, PROCEEDINGS BOOK, 2016, – pg 285-291	

2. **Cerere de brevet nr. A/00693/03.10.2016** - *Procedeu de epurare avansată a apelor reziduale impurificate cu 2,4,6-trinitrotoluen*, Nițoi Ines, Cosma Cristiana, Dinu Laurențiu Răzvan, Crișan Maria, Oancea Petruța, Ianculescu Adelina Carmen, Constantin Lucian Alexandru, Cristea Nicolae Ionuț

3. Conferințe interne și internaționale

3.1	Maria Crișan, Mălina Răileanu, Adelina Ianculescu, Dorel Crișan, Nicolae Drăgan, Ligia Todan, Cristina Stan, Bogdan Vasile “Structural changes of sol-gel TiO ₂ based nanomaterials induced by dopants” XXXII-nd Romanian Chemistry Conference, October 3-5, 2012, Călimănești-Căciulata, Vâlcea, Romania.
3.2	3.2. Petruța Oancea, Ines Nițoi “ Degradation of xenobiotics using heavy metals doped- TiO ₂ photocatalyst” XXXII-nd Romanian Chemistry Conference, October 3-5, 2012, Călimănești-Căciulata, Vâlcea, Romania.
3.3	Dorel Crișan, Nicolae Drăgan, Mălina Răileanu, Maria Crișan, Adelina Ianculescu, Petre Osiceanu, Simona Șomăcescu, Nicolae Stănică, Cristina Stan “Structural study of sol-gel iron doped TiO ₂ nanopowders with photocatalytic activity” Fourth International Conference on Semiconductor Photochemistry, 23rd-27th June 2013, Prague, Czech Republic
3.4	Maria Crișan, Adelina Ianculescu, Dorel Crișan, Mălina Răileanu, Nicolae Drăgan, Petre Osiceanu, Simona Șomăcescu, Nicolae Stănică, Ligia Todan “Structural study of sol-gel cobalt doped TiO ₂ nanopowders with photocatalytic activity”, Fourth International Conference on Semiconductor Photochemistry, 23rd-27th June 2013, Prague, Czech Republic
3.5	Mălina Răileanu, Maria Crișan, Adelina Ianculescu, Dorel Crișan, Nicolae Drăgan, Petre Osiceanu, Simona Șomăcescu, Nicolae Stănică, Ligia Todan “Structural study of sol-gel nickel doped TiO ₂ nanopowders with photocatalytic activity”, Fourth International Conference on Semiconductor Photochemistry, 23rd-27th June

	2013, Prague, Czech Republic
3.6	Dorel Crișan, Nicolae Drăgan, Maria Crișan, Mălina Răileanu, Adelina Ianculescu, Petre Osiceanu, Simona Șomăcescu, Nicolae Stănică, Cristina Stan “The role of Fe dopant on TiO ₂ structure of sol-gel nanopowders” 15 th International Conference of Physical Chemistry, ROMPHYSICHEM 15, September 11-13, 2013, Bucharest, Romania
3.7	Maria Crișan, Adelina Ianculescu, Mălina Răileanu, Dorel Crișan, Nicolae Drăgan, Simona Șomăcescu, Petre Osiceanu, Nicolae Stănică, Ligia Todan “The influence of Co dopant on TiO ₂ structure of sol-gel nanopowders” 15 th International Conference of Physical Chemistry, ROMPHYSICHEM 15, September 11-13, 2013, Bucharest, Romania
3.8	Mălina Răileanu, Maria Crișan, Adelina Ianculescu, Dorel Crișan, Nicolae Drăgan, Ligia Todan, Petre Osiceanu, Simona Șomăcescu, Nicolae Stănică “Effects of Ni dopant on TiO ₂ structure of sol-gel nanopowders” 15 th International Conference of Physical Chemistry, ROMPHYSICHEM 15, September 11-13, 2013, Bucharest, Romania
3.9	Petruța Oancea, Ines Nițoi, Ionuț Cristea, Nicolae Drăgan, Dorel Crișan, Mălina Răileanu, Maria Crișan “Light-induced advanced degradation of nitrobenzene by metal doped TiO ₂ photocatalyst” 15 th International Conference of Physical Chemistry, ROMPHYSICHEM 15, September 11-13, 2013, Bucharest, Romania
3.10	Ines Nițoi, Petruța Oancea, Mălina Răileanu, Maria Crișan, Ionuț Cristea “Application of TiO ₂ - based photocatalysts for xenobiotics degradation from water: nitrobenzene case study” International Symposium “Mediul și Industria”, București, 28-29.10.2013
3.11	Maria Crișan, Mălina Răileanu, Nicolae Drăgan, Dorel Crișan, Adelina Ianculescu, Ines Nițoi, Petruța Oancea, Simona Șomăcescu, Nicolae Stănică, Cristina Stan “The influence of iron dopant on TiO ₂ structure of sol-gel nanopowders with photocatalytic properties”

	10 th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-10) September 22-28, 2014, Iasi, Romania
3.12	Dorel Crișan, Nicolae Drăgan, Mălina Răileanu, Maria Crișan, Adelina Ianculescu, Ines Nițoi, Petruța Oancea, Simona Șomăcescu, Ligia Todan “Comparative structural study of sol-gel cobalt and nickel doped TiO ₂ nanopowders with photocatalytic properties” 10 th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-10) September 22-28, 2014, Iasi, Romania
3.13	Ines Nițoi, Petruța Oancea, Maria Crișan „Aplicarea fotocatalizatorilor pe bază de TiO ₂ dopați cu metale grele (Fe, Co, Ni) în degradarea nitroderivatilor aromatici” Salonul Cercetării Românești, București, 15-18 Octombrie 2014
3.14	Maria Crișan, Mălina Răileanu, Dorel Crișan, Nicolae Drăgan, Adelina Ianculescu, Ines Nițoi, Petruța Oancea, Simona Somăcescu, Ligia Todan, Cristina Stan “The effect of Fe, Co and Ni dopant on TiO ₂ structure of sol-gel nanopowders with photocatalytic properties: a comparative study” 14 th International Conference of the European Ceramic Society, ECerS 2015, 21-25 June, 2015, Toledo, Spain
3.15	Ines Nițoi, Lucian Alexandru Constantin, Petruța Oancea, Ionuț Cristea, Maria Crișan „TiO ₂ solar light photocatalysis a promising treatment method of wastewater with trinitrotoluene content“. 15 th International Multidisciplinary Scientific Geoconference, SGEM 2015, 18-24 June, 2015, Albena, Bulgaria.
3.16	Ines Nițoi, Petruța Oancea, Lucian Constantin, Mălina Răileanu, Maria Crișan, Ionuț Cristea, „Relationship between structure of some nitroaromatic pollutants and their degradation kinetic parameters in UV-VIS/TiO ₂ system”. INCD-ECOIND International Symposium SIMI 2015 „The Environment and Industry“, 29-30.10.2015, București, Romania.
3.17	Petruța Oancea, Ines Nițoi, Maria Crișan, Lucian Constantin, Ionuț Cristea, Mihai Ștefănescu

	„Photocatalytic degradation of nitroaromatic pollutants and their kinetic parameters in UV-VIS/TiO₂ system” 3rd International Congress water, waste and energy management, EWWM, Rome, Italy, 18th-20th July 2016.
3.18	Ines Nițoi, Petruța Oancea, Lucian Constantin, Maria Crișan, Ionuț Cristea, Laurențiu Dinu „Fe-TiO₂ assisted photocatalytic degradation of TNT in aqueous media under UV-VIS irradiation” 3rd International Congress Water, Waste and Energy Management, EWWM, Rome, Italy, 18th-20th July 2016.
3.19	Petruța Oancea, Ines Nițoi, Maria Crișan, Lucian Constantin, Ionuț Cristea, Mihai Ștefanescu “Study on the photocatalytic degradation of nitrotoluene from water using heavy metal doped titania” 9th International Conference on Interfaces against Pollution (IAP), Lleida, Lleida, Spain, 4th-7th September, 2016.
3.20	Adina Răducan, Mihaela Puiu, Petruța Oancea, Claudiu Colbea, Andrei Velea “Efficiency of the bicarbonate activated peroxide system in the mild oxidation of phenolic dyes in aqueous and micellar solutions” 9th International Conference on Interfaces against Pollution (IAP), Lleida, Spain, 4th-7th September, 2016.
3.21	Maria Crișan, Diana Mardare, Ines Nițoi, Cătălin Adomniței, Petruța Oancea, Nicolae Drăgan, Adelina Ianculescu, Dorel Crișan, Margarita Gabrovska, Ligia Todan “Iron doped TiO₂ films and nanopowders and their photoactivity in nitrobenzene removal from water”. 16th International Conference of Physical Chemistry, ROMPHYSICHEM 16, September 21-23, 2016, Galați, Romania
3.22	Dorel Crișan, Nicolae Drăgan, Maria Crișan, Adelina Ianculescu, Ines Nițoi, Petruța Oancea, Ligia Todan, Margarita Gabrovska, Cristina Stan “Sol-gel doped TiO₂ nanopowders with photocatalytic activity – The influence of dopants on titania structure”

	16 th International Conference of Physical Chemistry, ROMPHYSCHEM 16, September 21-23, 2016, Galați, Romania
3.23	Ines Nițoi, Petruța Oancea, Lucian Constantin, Maria Crișan, Dorel Crișan, Ionuț Cristea, Mirela Alina Constantin “Photocatalytic degradation of TNT from water in UV-VIS/Fe-TiO ₂ system” 19 th International Symposium “The Environment and Industry”, București, 13 th -14 th October, 2016.

Anexăm lista citărilor la articolele publicate în cadrul proiectului.

1. Mălina Răileanu, Maria Crișan, Ines Nițoi, Adelina Ianculescu, Petruța Oancea, Dorel Crișan, Ligia Todan “TiO ₂ -based Nanomaterials with Photocatalytic Properties for the Advanced Degradation of Xenobiotic Compounds from Water. Literature Survey” Water Air Soil Pollution (2013) 224:1548 (45 pg); DOI 10.1007/s11270-013-1548-7. Citat de 19 ori.	
Nr. crt.	Articole care citează
1	G. Qiu, M. J. Au, Y. P. Ting Impacts of nano-TiO ₂ on system performance and bacterial community and their removal during biological treatment of wastewater. Water, Air, & Soil Pollution, 227, 2016, 386
2	E. M. Samsudin, S. B. A. Hamid, J. C. Juan, W. J. Basirun, G. Centi Enhancement of the intrinsic photocatalytic activity of TiO ₂ in the degradation of 1,3,5-triazine herbicides by doping with N,F. Chemical Engineering Journal, 280, 2015, 330-343
3	I. Medina-Ramírez, J. L. Liu, A. Hernández-Ramírez, C. Romo-Bernal, G. Pedroza-Herrera, J. Jáuregui-Rincón, M. A. Gracia-Pinilla Synthesis, characterization, photocatalytic evaluation, and toxicity studies of TiO ₂ -Fe ³⁺ nanocatalyst. Journal of Materials Science, 49, 2014, 5309
4	C. Wan, Y. Lu, C. Jin, Q. Sun, J. Li A facile low-temperature hydrothermal method to prepare anatase titania/cellulose aerogels with strong photocatalytic activities for rhodamine B and methyl orange degradations. Journal of Nanomaterials, 2015, 2015, Article ID 717016

5	D. Mardare, C. Mita, N. Cornei, S. Tascu, D. Luca, M. Dobromir and C. Adomnitei Platinum role in hydrophilicity enhancement of Cr-doped TiO ₂ thin films. Philosophical Magazine, 2016, Page 1 ; DOI: 10.1080/14786435.2016.1222085
6	L. Havlíková, D. Šatínský, P. Solich Aspects of decontamination of ivermectin and praziquantel from environmental waters using advanced oxidation technology. Chemosphere, 2016, Volume 144, Page 21-28
7	Y. Guo, J. Chen, Z. Ding, T. Guo, J. Wei, X. Ye, W. Xu, Z. Zhou Simple synthesis of lithium-doped sulfated titania nanoparticles and their high visible light photocatalytic activity under negative bias electrostatic field. RSC Adv., 6, 2016, 101714
8	B. Babić, A. Zarubica, T. M. Arsić, J. Pantić, B. Jokić, N. Abazović, B. Matović Iron doped anatase for application in photocatalysis. Journal of the European Ceramic Society, 36, 2016, 2991–2996
9	E. Guevara-Almaraz, L. Hinojosa-Reyes, A. Caballero-Quintero, E. Ruiz-Ruiz, A. Hernández-Ramírez and J.L. Guzmán-Mar Potential of multisyringe chromatography for the on-line monitoring of the photocatalytic degradation of antituberculosis drugs in aqueous solution. Journal: Chemosphere, 121, 2015, 68-75
10	T. Han, D. Zhou, H. Wang, X. Zheng The study on preparation and photocatalytic activities of Cu ₂ O/TiO ₂ nanoparticles. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 2015, 2453–2462
11	J. Zhang, Y. Jiang, W. Gao, H. Hao Synthesis and visible photocatalytic activity of new photocatalyst MBi ₂ O ₄ (M = Cu, Zn). Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26, 2015, 1866
12	Y. An, D. J. de Ridder, C. Zhao, K. Schoutteten, J. V. Bussche, H. Zheng, G. Chen, L. Vanhaecke Adsorption and photocatalytic degradation of pharmaceuticals and pesticides by carbon doped-TiO ₂ coated on zeolites under solar light irradiation. Water Science and Technology, 2016 - DOI: 10.2166/wst.2016.146
13	E. M. Bayan, T. G. Lupeiko, L. E. Pustovaya, A. G. Fedorenko Synthesis of Titanium Dioxide: The Influence of Process Parameters on the Structural, Size and Photocatalytic Properties. Chapter Advanced Materials, Volume 175 of the series Springer Proceedings in Physics pp 51-60, Date: 15 December 2015 Book: Springer Proceedings in Physics , Volume 175, 2016

	Advanced Materials - Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications Ed. I. A. Parinov, S. H. Chang, V. Yu. Topolov
14	M. Alsawat, T. Altalhi, J. G. Shapter, Dusan Losic Influence of dimensions, inter-distance and crystallinity of titania nanotubes (TNTs) on their photocatalytic activity. Catal. Sci. Technol., 2014, 4, 2091-2098
15	J. J. Macías-Sánchez, L. Hinojosa-Reyes, A. Caballero-Quintero, W. de la Cruz, E. Ruiz-Ruiz, A. Hernández-Ramírez, J. L. Guzmán-Mar Synthesis of nitrogen-doped ZnO by sol–gel method: characterization and its application on visible photocatalytic degradation of 2,4-D and picloram herbicides. Photochem. Photobiol. Sci., 2015, 14, 536-542
16	S. Zhou, D. Wang, H. Sun, J. Chen, S. Wu, P. Na Synthesis, characterization, and adsorptive properties of magnetic cellulose nanocomposites for arsenic removal. Water, Air, & Soil Pollution, 225, 2014, 1945
17	H. Tavakkoli, A. Ghaemi, M. Mostofizadeh. Synthesis and evaluation catalytic efficiency of perovskite-type oxide nanopowders in removal of bromocresol purple from aqueous solution. International Journal of Scientific Research in Knowledge, 2, 2014, 340-351.
18	O. Oprea, C. D. Ghitulica, G. Voicu, Georgeta; B. S. Vasile, A. Oprea Sinteza si proprietatile fotocatalitice ale TiO ₂ dopat cu Fe(III) preparat prin metoda sol-gel/Synthesis and photocatalytic properties of Fe(III) - doped TiO ₂ prepared by sol-gel method. Revista Romana de Materiale, 43, (2013), 408-416.
19	H. Tavakkoli, N. Gandomi Fabrication of nanoperovskite type oxides and its efficient usage on removal of Trypan Blue dye. Journal of Chemical Research, 38, 2014, 737-744

2. Mălina Răileanu, Maria Crișan, Adelina Ianculescu, Dorel Crișan, Nicolae Drăgan, Petre Osiceanu, Simona Șomăcescu, Nicolae Stănică, Ligia Todan, Ines Nițoi “The influence of Ni dopant on the structure and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ nanopowders” Water Air Soil Pollut (2013) 224:1773 (10 pg), DOI 10.1007/s11270-013-1773-0. Citat de 3 ori.	
Nr. crt.	Articole care citează
1	I. Nitoi, P. Oancea, M. Raileanu, M. Crisan, L. Constantin, I. Cristea UV–VIS photocatalytic degradation of nitrobenzene from water using heavy metal doped titania Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21, 2015, 677–682
2	X. Yue, X. Jin, R. Wang, L. Ni, S. Jiang, S. Qiu, Z. Zhang Facile synthesis of metal-doped titania nanospheres with tunable size exhibiting highly efficient photoactivity for degradation. Materials Chemistry and Physics, 171, 2016, 162–170
3	M. Covei, L. Predoana, P. Osiceanu, J. M. Calderon-Moreno, M. Anastasescu, S. Preda, M. Nicolescu, M. Gartner, M. Zaharescu Niobium/Vanadium doped TiO₂ multilayered sol-gel films: Structure, surface chemistry and optical properties. Ceramics International, 42, 2016, 13805–13811

3. Nicolae Drăgan, Maria Crișan, Mălina Răileanu, Dorel Crișan, Adelina Ianculescu, Petruța Oancea, Simona Șomăcescu, Ligia Todan, Nicolae Stănică, Bogdan Vasile. “The effect of Co dopant on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts” Ceramics International 40 (2014) 12273-12284. Citata de 4 ori.	
Nr. crt.	Articole care citează
1	J. Zhang, X. Wang, X. Wang, J. Song, J. Huang, B. Louangsouphom, J. Zhao Floating photocatalysts based on loading Bi/N-doped TiO₂ on expanded graphite C/C (EGC) composites for the visible light degradation of diesel RSC Adv., 2015, 5, 71922-71931
2	K. Esquivel-Escalante, R. Nava-Mendoza, R. Velázquez-Castillo Crystal structure determination of the S/TiO₂ system and the correlation with its photocatalytic properties. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 16, 2016, 967-972
3	M. Covei, L. Predoana, P. Osiceanu, J. M. Calderon-Moreno, M. Anastasescu, S.

	Preda, M. Nicolescu, M. Gartner, M. Zaharescu Niobium/Vanadium doped TiO ₂ multilayered sol-gel films: Structure, surface chemistry and optical properties. Ceramics International, 42, 2016, 13805–13811
4	J. Zhang, X. Wang, P. Xia, X. Wang, J. Huang, J. Chen, B. Louangsouphom, J. Zhao Enhanced sunlight photocatalytic activity and recycled Ag–N co-doped TiO ₂ supported by expanded graphite C/C composites for degradation of organic pollutants. Research on Chemical Intermediates, 42, 2016, 5541–5557

4. Maria Crișan, Mălina Răileanu, Nicolae Drăgan, Dorel Crișan, Adelina Ianculescu, Ines Nițoi, Petruța Oancea, Simona Șomăcescu, Nicolae Stănică, Bogdan Vasile, Cristina Stan “Sol-gel iron-doped TiO ₂ nanopowders with photocatalytic activity” Applied Catalysis A: General 504 (2015) 130-142. Citata de 3 ori.	
Nr. crt.	Articole care citează
1	F. Akhlaghian, S. Sohrabi Fe/TiO ₂ catalyst for photodegradation of Phenol in Water IJE TRANSACTIONS - International Journal of Engineering A: Basics, 28, 2015, 499-506
2	A. Sharma, B. K. Lee Structure and activity of TiO ₂ /FeO ₂ co-doped carbon spheres for adsorptive-photocatalytic performance of complete toluene removal from aquatic environment. Applied Catalysis A: General, 523, 2016, 272–282
3	J. Rao, H. Xue, W. Zhang, X. Li, X. You, Z. Xing Synthesis of Yttrium Doped TiO ₂ Nanotubes by a Microwave Refluxing Method and Their Photoluminescence Properties and Photocatalytic Properties. Int. J. Electrochem. Sci., 11 (2016) 2408 -2418

5. Ines Nițoi, Petruța Oancea, Mălina Răileanu, Maria Crișan, Lucian Constantin, Ionuț Cristea “UV-VIS photocatalytic degradation of Nitrobenzene from water using heavy metal doped titania” Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21 (2015) 677-682. Citat de 14 ori.	
Nr. crt.	Articole care citează
1	M. Dai, H. X. Li, J. P. Lang New approaches to the degradation of organic dyes, and nitro- and chloroaromatics using coordination polymers as photocatalysts

	CrystEngComm, 17, 2015, 4741-4753
2	H. X. Qi, J. F. Wang, Z. G. Ren, J. J. Ning, J. P. Lang Syntheses and structures of two gold(I) coordination compounds derived from P–S hybrid ligands and their efficient catalytic performance in the photodegradation of nitroaromatics in water Dalton Trans., 2015, 44, 5662-5671
3	D. Maruthamani, D. Divakar, M. Kumaravel Enhanced photocatalytic activity of TiO ₂ by reduced graphene oxide in mineralization of Rhodamine B dye. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 30, 2015, 33–43
4	A. M. Umabala Effective visible light photo degradation of nitrobenzene using BiVO ₄ Prepared by room temperature solid-state metathesis. International Journal of Science and Research (IJSR), 4, 2015, 1521-1524
5	J. Zhang, X. Wang, X. Wang, J. Song, J. Huang, B. Louangsouphom, J. Zhao Floating photocatalysts based on loading Bi/N-doped TiO ₂ on expanded graphite C/C (EGC) composites for the visible light degradation of diesel. RSC Adv., 2015, 5, 71922-71931
6	S. Chakma, V. S. Moholkar Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 37, 2016, 84–89 Synthesis of bi-metallic oxides nanotubes for fast removal of dye using adsorption and sonocatalysis process.
7	M. E. Borges, M. Sierra, J. Méndez-Ramos, P. Acosta-Mora, J.C. Ruiz-Morales, P. Esparza Solar degradation of contaminants in water: TiO ₂ solar photocatalysis assisted by up-conversion luminescent materials. Solar Energy Materials and Solar Cells, 155, 2016, 194–201
8	D. W Skaf, A. Grannas, D. Colotti, E. Bowes The effects of photocatalyst and solution co-contaminants on photocatalytic oxidation of 1,3- dinitrobenzene in aqueous semiconductor oxide suspensions. J Chem Eng Process Technol, 7, 2016, 1
9	L. G. Bach, X. T. Cao, V. T. T. Ho, M. R. Islam, K. T. Lim A facile route towards the synthesis of nanocomposites for the application as solid electrolytes via grafting polymer from TiO ₂ nanoparticles. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 618, 2015, 120-128
10	P. A. K. Reddy, P. V. L. Reddy, E. Kwon, K. H. Kim, T. Akter, S. Kalagara Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media.

	Environment International 91 (2016) 94–103
11	C. Srilakshmi, R. Saraf, C. Shivakumara Effective degradation of aqueous nitrobenzene using the $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ photocatalyst under UV illumination and its kinetics and mechanistic studies. Ind. Eng. Chem. Res., 54, 2015, 7800–7810
12	Y. M. Dai, C. Y. Lu, Y. T. Pan Evaluating the photocatalytic activity of Pt/TNT film catalyst. Ceramics International, 42, 2016, 7993–7999
13	T. Sugiyama, A. H. A. Dabwan, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco Optimization of conditions for the photocatalytic degradation of EDTA in aqueous solution with Fe-doped titanium dioxide. Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials, 4, 2014, ID:47975
14	S. A. Hosseini, M. Akbari ZnO/Mg-Al layered double hydroxides as a photocatalytic bleaching of methylene orange - A black box modeling by artificial neural network. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11, 2016, 299-315

7. Maria Crișan, Nicolae Drăgan, Dorel Crișan, Adelina Ianculescu, Ines Nițoi, Petruța Oancea, Ligia Todan, Cristina Stan, Nicolae Stănică „The effects of Fe, Co and Ni dopants on TiO_2 structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts for environmental protection: A comparative study“ Ceramics International 42 (2016) 3088-3095 Citat de 6 ori:	
Nr. crt.	Articole care citează
1	Y. Liu, M. Li; C. He Photocatalytic activity of π -conjugated conducting polymer microspheres from ultrasonic spray pyrolysis. High Performance Polymers July 4, 2016, 0954008316656744
2	S. Sankar, Sanjeev K. Sharma, Namhyun An, Hwauk Lee, Deuk Young Kim, Young Bin Im, Yung Duk Cho, R. Sankar Ganesh, S. Ponnusamy, P. Raji, L.P. Purohit Photocatalytic properties of Mn-doped NiO spherical nanoparticles synthesized from sol-gel method. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 127, 2016, 10727–10734
3	J. G. Mahy, S. D. Lambert, G. L. M. Léonard, A. Zubiaur, P. Y. Olu, A. Mahmoud, F. Boschini, B. Heinrichs Towards a large scale aqueous sol-gel synthesis of doped TiO_2 : Study of various metallic dopings for the photocatalytic degradation of p-nitrophenol

	Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 329, 2016, 189–202
4	A. J. Albrbar, V. Djokić, A. Bjelajac, J. Kovač, J. Čirković, M. Mitrić, D. Janačković, R. Petrović Visible-light active mesoporous, nanocrystalline N,S-doped and co-doped titania photocatalysts synthesized by non-hydrolytic sol-gel route. Ceramics International, 42, 2016, 16718–16728
5	T. Jiang, J. Li, Z. Sun, X. Liu, T. Lu, L. Pan Reduced graphene oxide as co-catalyst for enhanced visible light photocatalytic activity of BiOBr Ceramics International, 42, 2016, 16463–16468
6	L. Graziani, E. Quagliarini, M. D'Orazio TiO₂-treated different fired brick surfaces for biofouling prevention: Experimental and modelling results Ceramics International, 42, 2016, 4002–4010