

NANOMATERIALE OXIDICE CU PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE APPLICATE ÎN DEGRADAREA AVANSATĂ A COMPUȘILOR XENOBIOTICI DIN APĂ – NATIXEN-.

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

Raport științific și tehnic final - Contract de finanțare nr. 139/2012-2016

1. PREZENTAREA GENERALA A PROIECTULUI SI REZULTATELE OBTINUTE

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

nanostrutturat 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 “Ilie 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.

Se prezintă în continuare rezultatele obținute conform obiectivelor prevăzute în planul de realizare pentru fiecare etapă:

Scopul prezentului proiect, în cadrul **Etapei a I-a, 2012** a constat într-un studiu exhaustiv privind nivelul cunoașterii în sinteza nanopulberilor pe bază de TiO_2 și aplicarea acestora în degradarea avansată a nitrocompușilor aromatici. Obiectivele sunt legate de: analiza critică a tehnicilor de sinteză a nanopulberilor pe bază de TiO_2 subliniind importanța utilizării metodei sol-gel, evaluarea tehnicilor specifice de caracterizare morfologică și structurală a acestora și analiza comparativă a performanțelor tehnicilor AOPs fotocatalitice aplicate în degradarea nitroderivaților aromatici, prin evaluarea parametrilor operaționali. S-au efectuat de asemenea experimentări preliminare privind sinteza sol-gel a TiO_2 pur și dopat cu 2% gravimetrice Fe, Co și Ni și caracterizarea structurală a acestora. Etapa a fost finalizată prin publicarea unui review în jurnal ISI și participarea cu 2 comunicări prezentate la o conferință națională.

Etapa a II-a, 2013 s-a axat pe evaluarea capacității fotocatalitice a nanopulberilor oxidice în degradarea nitrobenzenului din apă. S-au stabilit parametrii de sinteză pentru obținerea a 4 serii de nanopulberi oxidice pe bază de TiO_2 prin metoda sol-gel (TiO_2 pur și dopat cu 0.5, 1, 2 și 5% Fe, Co, Ni). S-au investigat caracteristicile morfologice și structurale ale nanopulberilor sintetizate. S-a efectuat testarea preliminară a capacității fotocatalitice a nanomaterialelor menționate și s-a stabilit influența parametrilor de operare asupra eficienței degradării fotocatalitice a nitrobenzenului din soluții sintetice. S-au stabilit parametrii cinetici și s-a evaluat procesul de degradare din punct de vedere al eficienței energetice pe baza modelării parametrilor cinetici. Etapa a fost finalizată prin 2 articole publicate în jurnale ISI și participarea cu 8 comunicări la 3 conferințe internaționale.

Etapa a III-a, 2014 a avut drept scop evaluarea capacității fotocatalitice a nanopulberilor oxidice în degradarea altor derivați nitroaromatici din apă: 1,3-dinitrobenzen (DNB); 4-nitrotoluen (NT); 2,4-dinitrotoluen (DNT) și 2,4,6-trinitrotoluen (TNT). S-au stabilit parametrii optimi de sinteză pentru obținerea nanopulberilor sol-gel de TiO_2 nedopat și dopat. S-au caracterizat morfo-structural nanopulberile obținute. S-a efectuat testarea preliminară a capacității fotocatalitice a nanopulberilor sintetizate în degradarea nitroderivaților aromatici din soluții sintetice pe instalație pilot fotocatalitică solară și s-a stabilit influența parametrilor de operare în procesul de depoluare. S-a selectat fotocatalizatorul performant. S-au stabilit parametrii cinetici și s-a evaluat procesul de degradare a nitroderivaților aromatici din punct de vedere al eficienței energetice. S-a stabilit nivelul de poluare cu nitroderivați aromatici din diferite surse de ape și s-au efectuat teste de depoluare în context real de impurificare. Etapa a fost finalizată prin 2 articole publicate în jurnale ISI și participarea cu 3 comunicări la 2 conferințe internaționale.

Etapa a IV-a, 2015 a avut ca obiectiv elaborarea soluției tehnologice de depoluare a apelor cu conținut de nitroderivați aromatici pe instalație solară model. S-au optimizat parametrii de sinteză

în vederea obținerii fotocatalizatorilor dopați cu eficiență în procesele de depoluare. S-a investigat fotocatalizatorul performant din punct de vedere fizico-chimic și funcțional. S-au stabilit parametrii de operare ai procesului de depoluare a apelor reziduale pe instalație pilot fotocatalitică solară și s-a elaborat tehnologia de degradare avansată a nitroderivaților aromatici din ape. Etapa a fost finalizată prin 1 articol publicat în jurnal ISI, 1 articol publicat în jurnal non-ISI și participarea cu 3 comunicări la 3 conferințe internaționale.

Etapa a V-a, 2016 a constat în promovarea și diseminarea rezultatelor proiectului, precum și în identificarea și atribuirea drepturilor de proprietate intelectuală a tuturor partenerilor asupra rezultatelor. De asemenea demonstrarea funcționalității soluției tehnologice propuse a constituit o altă activitate inclusă în această etapă. Etapa a fost finalizată prin 1 articol publicat în jurnal ISI, 1 articol non-ISI, o cerere de brevet, participarea cu 7 comunicări la 4 conferințe internaționale, organizare workshop.

2. PROMOVAREA ȘI DISEMINAREA REZULTATELOR PROIECTULUI

Rezultatele obținute pe întreaga perioadă de desfășurare a proiectului (2012-2016) au fost diseminate prin publicații în reviste cotate ISI (7 articole), non-ISI (2 articole), o cerere de brevet și prin participări la 13 Conferințe interne și internaționale (cu 23 comunicări), care sunt prezentate în continuare.

DISEMINARE REZULTATE (2012-2016)

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	1,685 (2013)

	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.	
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 TiO₂ 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 TiO₂ 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-TiO ₂ 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	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 TiO₂ structure of sol-gel nanopowders” 15th 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 TiO₂ structure of sol-gel nanopowders” 15th 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 TiO₂ structure of sol-gel nanopowders” 15th 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 TiO₂ photocatalyst” 15th 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 TiO₂ - 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 TiO₂ structure of sol-gel nanopowders with photocatalytic properties” 10th 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 TiO₂ nanopowders with photocatalytic properties” 10th 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 TiO₂ 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 Șomăcescu, Ligia Todan, Cristina Stan

	“The effect of Fe, Co and Ni dopant on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders with photocatalytic properties: a comparative study” 14th 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 „TiO₂ solar light photocatalysis a promising treatment method of wastewater with trinitrotoluene content“. 15th 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/TiO₂ 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 Ștefănescu “Study on the photocatalytic degradation of nitrotoluene from water using heavy metal doped titania” 9th International Conference on Interfaces against Pollution (IAP), 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, Cristian 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” 16th International Conference of Physical Chemistry, ROMPHYSICHEM 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-TiO₂ system” 19th International Symposium “The Environment and Industry”, București, 13th-14th 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 “TiO₂-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-TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂-Fe³⁺ 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 Șomărescu, 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 TiO ₂ 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 TiO ₂ 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/TiO ₂ 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 TiO₂ 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 SrFeO _{3-δ} 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 TiO₂ 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 TiO₂: 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. Ćirković, 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

In data de 21 Octombrie 2016 a fost organizat la ICF un workshop în care s-au prezentat rezultatele obținute în cadrul contractului PN-II-PT-PCCA-2011-3.1-0031 (contract nr.139/2012) intitulat: “Nanomateriale oxidice cu proprietăți fotocatalitice aplicate în degradarea avansată a compușilor xenobiotici din apă – NATIXEN-“

Prezentările au fost făcute de: Dr. Maria Crișan, Dr. Petruța Oancea și Dr. Ines Nițoi.

Rezultatele obținute au fost cuprinse într-un volum conținând 120 pagini, care cuprinde XIV capitole, concluzii, bibliografie și diseminarea rezultatelor. Materialul se află depus pe site-ul contractului (adresa: http://www.icf.ro/pr_2011/MC/MC.html).

O sinteză a diseminării rezultatelor este prezentată în Tabelul de mai jos:

	Planificat	Realizat
Articole ISI	3	7
Articole non-ISI	-	2
Comunicări	12	23
Cereri brevet	1	1
Workshop	1	1

3. 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 > $\text{TiO}_2\text{-Co}$ > $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ > $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ 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.

- Obiectivele proiectului au fost realizate. Diseminarea rezultatelor pe întreaga perioadă de desfășurare a contractului (2012-2016) a constat în 7 articole publicate ISI, 2 articole non-ISI, o cerere de brevet și 23 comunicări prezentate la 13 Conferințe interne și internaționale, un workshop. Au fost menționate de asemenea citările la articole.