

Nanomateriale oxidice cu proprietăți fotocatalitice aplicate în degradarea avansată a compușilor xenobiotici din apă – NATIXEN- PN-II-PT-PCCA-2011-3.1-0031

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

Etapă I-2012. Studiul critic privind nivelul cunoașterii în sinteza de nanopulberi pe bază de TiO_2 și aplicarea acestora în degradarea avansată a nitroderivaților aromatici.

Rezumat: Fotochimia nanoparticulelor semiconductoare a constituit în ultimul timp una din ariile de cercetare cu cel mai crescut interes din domeniul chimiei fizice. TiO_2 este considerat cel mai investigat semiconductor în literatură datorită activității lui fotocatalitice, excelenței funcționalități, stabilității termice și netoxicității. El pare a fi cel mai promițător pentru distrugerea fotocatalitică a poluanților organici. Preocuparea științifică în domeniul materialelor este de a găsi o metodă de procesare în care atât faza cristalină cât și dimensiunea și morfologia nanocristalelor de TiO_2 să poată fi controlate. Scopul prezentului proiect constă 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 și importanța utilizării metodei sol-gel, evaluarea tehnicilor specifice de caracterizare morfologică și structurală a acestora și studiul parametrilor operaționali ai tehnicii AOPs de degradare fotocatalitică a nitroderivaților aromatici. 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. În scopul de a îmbunătăți fotocatalizatorii de TiO_2 și de a extinde răspunsul în domeniul vizibil, dioxidul de titan a fost dopat cu metale, ne-metale și componenți ionici. Date recente de literatură privind doparea nanopulberilor de TiO_2 cu unele metale tranzitionale (Fe, Co și Ni) prin metoda sol-gel au fost de asemenea incluse în review-ul realizat în cadrul etapei și trimis spre publicare la revista Water Air Soil Pollution.

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.

1. Introducere

1.1. Considerații generale

La începutul secolului 20, producerea negrului de fum și a silicei fumigene (obținută prin hidroliza în flacără a tetraclorurii de siliciu) a exemplificat tehnologia obținerii nanoparticulelor mult mai devreme decât aceasta să devină “curentul nanotech” actualmente în vogă. Aceasta deoarece nanotehnologia “timpurie” a fost urmărită empiric - materialele au fost descoperite, și nu proiectate. Recent, nanomaterialele au focalizat nanoștiința și nanotehnologia care constituie un domeniu de studiu multidisciplinar de interes uriaș atrăgând investiții și efort în cercetare și dezvoltare pe plan mondial. Nanoscala este fascinantă deoarece la această scală atomii și moleculele interacționează și se asamblează în structuri care posedă proprietăți unice, dependente de dimensiunea particulelor. La această scală interacțiile moleculare, procesele și fenomenele pot fi controlate și direcționate pentru a construi materiale bloc cu geometriile și proprietățile dorite.

Ceea ce este interesant la “blocurile” construite la nanoscală este că prin controlul dimensiunilor în domeniul 1-100 nm și prin asamblarea unor astfel de constituenți, se pot modifica și prescrie proprietățile nanostructurilor asamblate. Se poate considera nanoscala ca fiind ultima “dimensiune” la limita științei materialelor, după cum Prof. Roald Hoffmann, laureat al premiului Nobel în Chimie afirmă: *“Nanotehnologia este modul de a controla ingenios construirea unor structuri mici și mari, cu proprietăți complicate; este calea viitorului, cu structuri proiectate favorabile mediului”* (Lu and Zhao, 2004).

Materialele nanostructurate pot avea cristalite cu dimensiuni la nanoscală, structuri ordonate la mare distanță, structuri dezordonate sau spații de pori. Nanomaterialele pot fi proiectate și realizate la nivel molecular pentru a avea funcționalitățile și proprietățile dorite. Manipularea materiei la o astfel de scala mică cu un control precis al proprietăților este un avantaj major al nanotehnologiei.

Majoritatea cercetărilor în domeniul larg al nanoștiinței este dedicată dezvoltării rutelor de sinteză ale nanoparticulelor și nanostructurilor. Aceste eforturi permit obținerea de nanomateriale cu un domeniu larg de compoziții, dimensiuni de cristalite monodisperse, forme de cristalite fără precedent și cu un ansamblu de proprietăți complexe (Djerdj et al. 2008). Dezvoltarea programelor de calcul și de modelare, a tehnicilor avansate de caracterizare (ca microscopia de forță atomică și microscopia de baleiaj prin tunelare) și a rutelor de sinteză (ca procedeul sol-gel) au făcut posibilă proiectarea materialelor cu proprietăți predeterminate. Nanoparticulele și nanomaterialele reprezintă o tehnologie evoluată al cărui potențial are un impact incredibil asupra unui mare număr de industrii și piețe. Există multe proprietăți noi și aplicații demonstrate ale nanoparticulelor de la cataliză, protejarea mediului, cercetări biomedicale la informatică și electronică. Este evident că evoluția nanotehnologiei este legată și de implicațiile semnificative în domeniul de cercetare al fotocatalizei. Materialele nanostructurate și proprietățile lor remarcabile își vor dovedi valoarea în dezvoltarea de noi fotocatalizatori sau în îmbunătățirea celor existenți.

Este bine cunoscut că în gama foarte variată de fotocatalizatori, dioxidul de titan ocupă un loc foarte important, datorită activității fotocatalitice ridicate, funcționalității excelente, stabilității chimice ridicate, stabilității termice, netoxicității și prețului scăzut. Aplicațiile lui pot fi în linii mari divizate în categorii de “energie” și de “mediu”, multe dintre ele depinzând și de proprietățile de interacțiune ale materialelor pe bază de TiO_2 cu mediul înconjurător (Chen and Mao, 2007). Toate proprietățile menționate sunt îmbunătățite în cazul TiO_2 nanostructurat, care poate fi obținut prin metoda sol-gel. Un avantaj al materialelor cu dimensiuni nanometrice rezultă din modificările potențialelor electrochimice ale purtătorilor de sarcini fotogenerați care însoțesc descreșterea dimensiunii particulelor. Metoda sol-gel facilitează prepararea fotocatalizatorului în diferite forme (pulberi și filme). Pe lângă aceasta, ea este foarte convenabilă pentru producerea materialelor nanocompozite în care diferite faze pot fi bine dispersate într-o matrice anorganică, cum este doparea dioxidului de titan cu diferiți ioni de metale sau nemetale.

Recent, dioxidul de titan a fost folosit intens ca fotocatalizator pentru descompunerea poluanților mediului ca o alternativă posibilă la tehnologiile convenționale de tratare a apei. În scopul decontaminării apei de compuși organici sintetici stabili din punct de vedere chimic, au fost dezvoltate așa numitele Procese de Oxidare Avansată (AOPs). Philippopoulos și Nikolaki (2010) consideră procesele AOPs ca o tehnologie promițătoare pentru tratarea apelor uzate care conțin compuși organici dificil de îndepărtat. 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. Deci, sistemul fotocatalitic este adesea reprezentat ca “o fotosinteză artificială” (Takeuchi et al. 2012). Fotocataliza TiO_2 aparține proceselor AOPs care utilizează energie luminoasă pentru a produce intermediari foarte reactivi cu un potențial de oxidare sau reducere ridicat, ce elimină compușii țintă (Černigoj et al. 2006; Sobczyński and Dobosz 2001). Motivul pentru interesul crescut al acestei metode este că procesul poate fi realizat în condiții ambiante și poate conduce la mineralizarea totală a carbonului organic la CO_2 (Kiriakidou et al. 1999). Compușii organici, care pot fi găsiți ca poluanți în apele uzate reziduale din sursele industriale sau de consum casnic, trebuie să fie îndepărtați sau distruși înainte de a ajunge în mediu. Astfel de poluanți pot adesea fi găsiți în apele subterane și suprafață care necesită, de asemenea, tratament pentru a se obține o apă potabilă de calitate acceptabilă. Preocuparea crescută față de poluanții de mediu a sugerat necesitatea dezvoltării unor metode noi de tratament în care fotocatalizatorii și-au câștigat atenția în domeniul degradării poluanților (Beydoun et al. 1999). Compușii xenobiotici (compușii nitroaromatici) au fost identificați în apele uzate rezultate din activități industriale ca: obținerea substanțelor chimice organice și anorganice, a maselor plastice, a substanțelor explozive, tăbăcirea pieilor, rafinarea petrolului, industria metalelor neferoase, industria hârtiei, spălătoriile industriale, obținerea pesticidelor (Contreras et al. 2001; Lei et al. 2006; Rodriguez et al. 2002).

1.2. Obiective

Scopul prezentului proiect, în cadrul Etapei I, constă 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.

2. Studiul sistemului TiO_2 nedopat și dopat

TiO_2 reprezintă unul dintre cei mai studiați compuși anorganici din chimie. Prepararea lui, proprietățile fizice și chimice, precum și utilizările au reprezentat obiectul a numeroase studii, pentru toate formele sale cristalografice (anatas, rutil și brookit). Literatura furnizează mii de articole dedicate TiO_2 . Vom menționa doar câteva review-uri (Akpan and Hameed 2010; Chen and Mao 2007; Diebold 2003; Fujishima et al. 2000; Han et al. 2009; Hashimoto et al. 2005; Herrmann 2005; Hoffmann et al. 1995; Linsebigler et al. 1995; Litter 2005; Nakata and Fujishima 2012; Yoshida and Watanabe 2005) și cărți (Fujishima et al. 1999; Herrmann 1999; Kaneko and Okura 2003; Ollis et al. 1989; Watanabe et al. 1993). Astfel se explică importanța acordată studiului acestui material.

Interesul față de fotocatalizatorii pe bază de TiO_2 a fost remarcabil încă de când Fujishima și Honda (1972) au raportat chimia redox a TiO_2 , indusă de radiațiile UV. Recent, Fujishima și colab. (2008) au subliniat numărul uluitor de publicații referitoare la studii fotochimice heterogene (în general) și dedicate TiO_2 , 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 TiO_2 . Acest nivel remarcabil al activității de publicare reflectă potențialul pentru noi utilizări rezultat din cercetările în acest domeniu. Există numeroase review-uri pe tema perspectivelor TiO_2 din punct de vedere al: fotochimiei heterogene, fotochimiei întrepătrunse cu chimia, fizicii și ingineriei acestui material. Există și review-uri care abordează rolul materialelor pe bază de TiO_2 în domenii ca: scindarea fotocatalitică a apei și obținerea hidrogenului, fotoelectrochimia, sensibilizarea coloranților și conversia energiei solare, proiectarea reactoarelor și procesele cinetice, precum și tratamentele fotochimice ale aerului și ale apei (Fujishima et al. 2000; Henderson 2011; Pelaez et al. 2012).

2.1. Efectul fotocatalitic

La iradierea TiO_2 cu raze UV, se creează perechi sarcini electrice-goluri în banda de valență și sarcini electrice-electroni în banda de conducție. Golurile reacționează cu molecule de apă sau cu ioni hidroxil și se formează radicali hidroxil, care sunt oxidanți foarte puternici ai moleculelor organice (Trapalis et al. 2003). S-a arătat că activitatea fotocatalitică a TiO_2 este influențată de structura cristalină (anatas, rutil), suprafața specifică, distribuția dimensiunii particulelor, porozitate, densitatea grupelor hidroxil de suprafață, etc. (Lee et al. 1993). Aceste caracteristici influențează producerea perechilor electron-gol, suprafața de adsorbție-desorbție și procesul redox. Activitatea fotocatalitică a TiO_2 va fi îmbunătățită prin întârzierea recombinației electron-gol. Metoda principală de încetinire constă în încărcarea cu metale a suprafeței particulelor de TiO_2 .

Mecanismele fotocatalizei sunt discutate în review-uri recente (Bhatkhande et al. 2001; Fox and Dulay 1993; Herrmann 2005; Hoffmann et al. 1995; Litter 1999; Mills et al. 1993; Mills and Le Hunte 1997; Stasinakis 2008). Un mecanism simplificat pentru fotoactivarea unui catalizator semiconductor este prezentat în Figura 1 (Herrmann 2005).

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 TiO_2 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 TiO_2 nanocristalin poros (Brajša, 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.

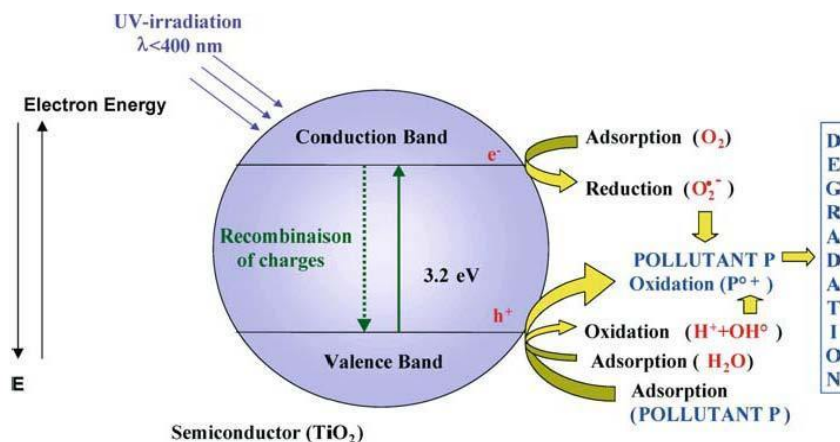
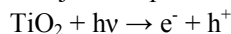


Figura 1. Mecanismul fotoactivării unui semiconductor catalizator

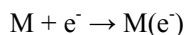
Mai jos este prezentat un model de mecanism fotocatalitic:



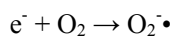
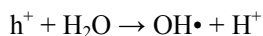
1. Fotogenerarea perechilor electron-gol



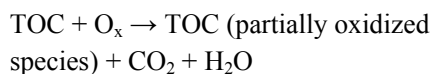
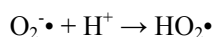
2. Recombinarea electron-gol



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

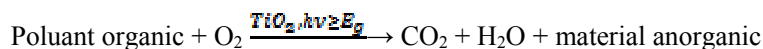


3. Formarea radicalilor (simbol O_x)



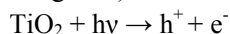
4. Oxidarea radicală a compușilor organici

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

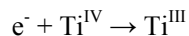
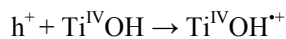


Studiind mecanismul acestei reacții, Philippopoulos și Nikolaki (2010) au prezentat cele mai importante etape ale procesului ca fiind următoarele:

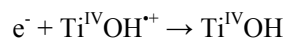
(a) Generarea purtătorilor de sarcini (electroni-goluri):

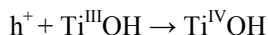


(b) Captarea purtătorilor de sarcini:

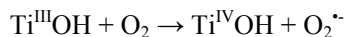
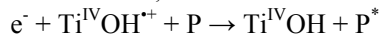


(c) Recombinarea sarcinilor:





(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 componenții reacțiilor rămân, încă, un subiect de cercetat.

2.2. Dopanți

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 (purătorul 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 recombinației electron-gol și transferul de sarcină interfacial. 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). În plus, este foarte convenabil de obținut materiale nanocompozite în care diferitele faze să fie bine dispersate într-o matrice anorganică, respectiv să se dopeze TiO_2 cu diferiți ioni metalici sau nemetalici. Studii recente (Choi et al. 1994; 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 recombinației electron-gol (Zhang et al. 2001). 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 recombinație electroni-goluri, ceea ce este în detrimentul activității catalitice. Nanoparticulele metalelor nobile, cum ar fi Pt, Pd, Rh, Ru și Au, înalt dispersate în suporti ca TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , sunt foarte des folosite sub formă de catalizatori în sinteze organice, petrochimie, etc. Într-un studiu referitor la activitatea fotocatalitică a TiO_2 dopat cu metale nobile, Ranjit și colab. (1996) sugerează formarea unui contact ohmic între metal și semiconductor. Prin urmare, electronii pot ajunge ușor la metal în momentul iradierii TiO_2 și metalul acționează ca un captator al lor, ceea ce are ca urmare îmbunătățirea activității. 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.

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 trimis spre publicare la Water Air Soil Pollution jurnal. 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. Gelurile de TiO_2 se cunosc de multă vreme. Ele pot fi obținute sau prin dizolvarea

titanatului de sodiu în HCl concentrat urmată de adăugarea unei baze slabe ca K_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$ sau Na_2CO_3 pentru a evita variațiile de pH, sau prin termoliza $TiCl_4$ sau $TiO(NO_3)_2$ în condiții acide. Particulele coloidale sunt cristaline și au structură de anatas sau rutil, funcție de pH și de natura contra-ionului (Livage et al. 1988).

Studiile cele mai recente se bazează pe procesele sol-gel ce folosesc precursori alcoxidici $Ti(OR)_4$. Gelurile monolitice de TiO_2 pot fi sintetizate din $Ti(OR)_4$ în care R este un radical organic, ca: etil (Et), propil (n-Pr), izopropil(i-Pr), n-butil (n-Bu), butil secundar (s-Bu) etc., folosind rapoarte de hidroliză substoichiometrice ($1 < h < 4$) și catalizatori anorganici (HCl, HNO_3). 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).

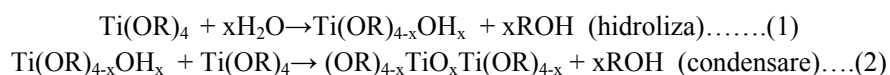
Dintre metalele tranzitionale, titanul ca oxid de Ti și-a găsit aplicații în tehnologia sol-gel. Aceasta datorită indicelui de refracție ridicat, bunei transmisii optice în regiunile VIS și NIR, bunei stabilități fizice și chimice, rezistenței electrice și constantei dielectrice mari, aptitudinilor catalitice și fotocatalitice și proprietăților semiconductoare. În aplicațiile sale, TiO_2 rezultat din procesele sol-gel este prezent atât ca gel amorf cât și ca material cristalin, ca anatas, brookit și rutil.

Temperatura la care anatasul se transformă complet în rutil depinde de mulți factori ca metoda de preparare, impuritățile prezente în anatas, coordonarea oxigen-metal din precursor, lungimea legăturii oxigen-metal în gelul precursor și textura și dimensiunea particulelor primare de anatas (Kumar et al. 1993). Ambele aceste faze au simetrie tetragonală (anatasul are o structură tetragonală centrată în timp ce rutilul are o structură simplă tetragonală). Faza anatas a TiO_2 este cunoscută pentru aplicațiile sale ca fotocatalizator, senzor de gaze, celule solare și sisteme electrochimice. Faza rutil a TiO_2 este utilizată în condensatoare, filtre, circuite de curent de putere și condensatoare.

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.

Procesul sol-gel poate furniza pulberi TiO_2 monodisperse submicronice, indiferent de precursorul utilizat (organic sau anorganic). Metodele anorganice presupun termohidroliza sulfatului de titanil ($TiOSO_4$) sau a clorurii de titan ($TiCl_4$) în prezența sulfatului de sodiu (Na_2SO_4) (Duncan et al. 1976; Santacesaria et al. 1986) sau a acidului tartric (Dhage et al. 2004). În ambele cazuri, se obțin sfere monodisperse cu diametru de aproximativ 0,4 nm.

Hidroliza alcozilor (metoda organică) reprezintă calea cea mai comună pentru prepararea particulelor de TiO_2 . 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.

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 → polimerizare → nucleație → 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.

Un studiu sistematic și exhaustiv al datelor de literatură despre nanomateriale TiO_2 sol-gel a fost prezentat într-o lucrare recentă a autorilor (Crișan et al. 2011). De aceea menționăm doar cele mai recente articole din domeniu: Ahmed (2012); Ahmed et al. (2011); Akpan and Hameed (2010); Fröschl et al. (2012); He (2011); Ho et al. (2012); Khataee and Mansoori (2012); Lopes et al. (2012); Macwan et al. (2011); Tseng et al. (2010).

Caracteristicile promițătoare ale fotocatalizatorului dopat, în ceea ce privește înlocuirea surselor de lumină artificială UV cu lumina solară policromatică, reprezintă o provocare pentru cercetătorii 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) vor fi completate cu cel prezent despre doparea cu metale tranzitionale (Fe, Co, Ni) amplu prezentat în review. Modificarea TiO_2 prin doparea cu metale tranzitionale 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).

4. Tehnici de caracterizare morfologică și structurală

Procesul sol-gel permite sintetizarea nanopulberilor cu structură mai elaborată din punct de vedere al compoziției, purității, dimensiunii și distribuției dimensionale. Utilizarea acestora necesită în prealabil, caracterizarea lor complexă. Este cunoscut faptul că utilizarea unei singure metode nu poate da informații relevante despre caracteristicile acestor materiale. S-a abordat studiul și caracterizarea nanopulberilor oxidice pe bază de TiO_2 obținute prin metoda sol-gel în funcție de principalii factori care influențează structura și textura acestora. Metode de caracterizare precum: analiza termică (TG, DTA, DSC), difracția de raze X, spectroscopia IR, microscopia electronică (TEM, HRTEM, SEM) determinarea suprafeței specifice BET și a distribuției porilor, porozimetria cu mercur, se completează și sunt absolut necesare. Ele au fost prezentate detaliat în review-ul trimis spre publicare.

5. Analiza comparativă a performanțelor 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 1-.

Tabelul 1. 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) $\lambda=254 \text{ nm}$	Di Paola et al. 2003
2-nitrofenol	TiO_2 (Degussa P25)	2	lampă UV $\lambda=365 \text{ nm}$	Wang et al. 1998
4-nitrofenol	TiO_2 (Degussa P25) Mo-TiO_2	0,2	lampă Hg (125W) $\lambda=254 \text{ nm}$	Lopez and Gomez 2011
4-nitrofenol	TiO_2 (Degussa P25) Pt-TiO_2	1	lampă Hg (125W)	Facchim 2000
4-nitrofenol	$\text{TiO}_2/\text{M-TiO}_2$ M: Mo, W, Fe, V, Cr, Cu, Co	1,4	lampă Hg (125W)	Di Paola et al. 2002a
4-nitrofenol	TiO_2	2,5	lampă Hg (450 W) $\lambda>340 \text{ nm}$	Dieckmann and Gray 1996
4-nitrofenol	$\text{TiO}_2/\text{Fe-TiO}_2$	0,4	lampă UV $\lambda=340 \text{ nm}$	Zhao et al. 2010
trinitrofenol	TiO_2 (Degussa P25)	1	lampă Xenon	Katsone 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 $\lambda=365 \text{ nm}$ $\lambda=254 \text{ nm}$	Bhatkhande et al. 2004
nitrobenzen	TiO_2 (Degussa P25)	0,2	lampă Xenon (1500W) $\lambda=340-400 \text{ nm}$	Piccinini et al. 1997
nitrobenzen	$\text{TiO}_2/\text{M-TiO}_2$ M:Li,Pd,Sr,Mg	0,2	lampă Hg (125W)	Rajesh 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) $\lambda>340 \text{ nm}$	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	Hahen et al. 1997
trinitrotoluen trinitrobenzen	TiO ₂ (Degussa P25)	1	lampă Xenon (150W)	Dillert et al. 1996

Se evidenziază că degradarea poluanților nitroaromatici prin fotocataliză se poate realiza cu catalizatori pe bază de TiO₂ 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.

5.1. 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. (2002a), evaluând fotodegradarea 4-nitrofenolului în prezență de TiO₂ 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. Autorii evidențiază scăderea vitezei inițiale de degradare poluant în următoarea ordine: W-TiO₂>Mo-TiO₂>Cu-TiO₂>Co-TiO₂>Fe-TiO₂>Cr-TiO₂>V-TiO₂, care este în concordanță cu creșterea constantei de viteză a procesului de recombinare electroni-goluri pentru catalizatorii dopați cu diferite metale tranziționale. Această comportare este atribuită competiției existente între procesul de migrare la suprafață a sarcinilor și recombinarea acestora care conduce la dispariția lor. 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. Dintre dopanții prezentați, în cazul utilizării W se înregistrează fotoreactivitatea maximă, deoarece valoarea PZC = 7 asigură o bună adsorbție a poluantului, iar k_r are cea mai scăzută valoare, defavorizând procesul de dispariție a sarcinilor. Aceasta se datorează formării speciilor W(V) prin transferul electronului fotogenerat de la TiO₂ la W(VI). Ulterior W(V) poate fi oxidat la W(VI) prin captarea electronilor de către O₂ adsorbit pe suprafața catalizatorului (Di Paolo et al. 2002b).

În cazul dopării cu Fe a TiO₂, 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 și colab. (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%. Utilizând acest tip de fotocatalizator (1%Fe-TiO₂), s-a obținut degradarea totală a 4-nitrofenolului și îndepărtarea carbonului organic total (TOC) cu randament de 67,5% la timp de iradiere de 60 min. 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).

Dupa 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).

Un alt efect pe care *doparea cu fier îl poate induce este deplasarea absorbției catalizatorului spre lungimi de undă mai mari, respectiv în domeniul vizibil*. Acest efect denumit bato-crom, datorat reducerii nivelului energetic al benzii interzise a catalizatorului în prezența dopantului, permite diminuarea costurilor de operare la aplicarea în tratarea apei a fotocatalizei, prin înlocuirea sursei de iradiere artificială (lampi UV) cu lumina solară. Avantajul este însă limitat de nivelul concentrației de dopant, deoarece o concentrație prea mare a acestuia poate conduce la formarea $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, specie cu absorbantă mare în domeniul UV-Viz care competiționează cu TiO_2 în absorbția fotonilor, determinând reducerea numărului de sarcini generate și scăderea fotoactivității (Qi et al.2005).

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 TiO_2 . 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). Zhao și. colab. (2010) au studiat degradarea 4-nitrofenolului utilizând catalizator dopat 1%Fe- TiO_2 în concentrații cuprinse între 0,1-0,4g/l. Autorii constată ca la 60 min. de iradiere, valoarea maximă a randamentului de degradare poluant de 95% se înregistrează pentru doza de catalizator de 0,1g/L și că o creștere ulterioară a acesteia la 0,4g/L nu produce nici o modificare a randamentului. La doze de catalizator >0,4g/L, se înregistrează scăderea randamentului de degradare poluant la 75%. Datele prezentate evidențiază că pentru concentrația de 4-nitrofenol studiată ($1,4 \times 10^{-4}$ M) este necesară o doză scăzută de catalizator dopat care asigură degradarea avansată a poluantului. Pentru degradarea aceluiași poluant, Chan și Ray (1998) au utilizat TiO_2 nedopat Degussa P25 în doze cuprinse între 0,2-4 g/L, stabilind ca optimă doza de 2 g/L. Aceste rezultate demonstrează că 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.

5.2. 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).

În cadrul studiului privind degradarea fotocatalitică a mono, di, și trinitrofenolilor, comparativ cu a fenolului (2×10^{-4} M), utilizând suspensie de TiO_2 (3 g/L) și o lampă de mercur de presiune înaltă (500W) Tanaka și colab. (1997) au observat ca toți poluanții studiați sunt complet degradați în 90 min după cinetici de pseudo-ordinul unu. Vitezele de degradare descresc în ordinea fenol > 4-nitrofenol > 2,4-dinitrofenol > 2,4,6-trinitrofenol, după cum indică valorile constantelor de viteză (k_1) care scad de la $15,5 \times 10^{-3}$ la $3,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Aceasta comportare este confirmată și de rezultatele altor studii, care arată că *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*. În concordanță cu datele prezentate sunt și rezultatele studiilor efectuate de Minero și colab.(1994) care au evidențiat că 2-nitrofenolul este mai ușor oxidat fotocatalitic decât nitrobenzenul, după cum arată și valorile constantelor de viteză ale celor doi compuși care sunt 0,27 și respectiv $0,17 \text{ min}^{-1}$. 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.

*Influența naturii substituenților asupra degradării compușilor aromatici poate fi evaluată cantitativ prin constanta Hammett (σ), aplicată de D'Oliveira și colab. (1993) în cadrul studiilor referitoare la degradabilitatea fotocatalitică a clorfenolilor. Această constantă, care cuantifică efectul pe care diferiți substituenți îl induc asupra caracteristicilor electronice ale unui sistem aromatic, poate prezenta valori: $\sigma > 0$, care indică prezența unei grupe atrăgătoare de electroni cu efect de dezactivare a nucleului aromatic pentru atacul electrofil; $\sigma < 0$, care indică prezența unei grupe respingătoare de electroni cu efect de activare a nucleului aromatic pentru atacul electrofil. În cazul fenolului, mono, di, și trinitrofenolului, valorile σ cresc de la 0 la 2,34 în concordanță cu scăderea valorilor constantei de viteză de pseudo-ordinul unu stabilită de Tanaka și colab. (1997), ceea ce evidențiază efectul negativ al prezenței grupei nitro în degradarea fotocatalitică a poluanților aromatici. Același efect negativ a fost observat și de Dillert și colab. (1995) în cadrul studiilor privind degradarea unor derivați de nitrobenzen și nitrotoluen (1×10^{-4} M) în suspensie apoasă de TiO_2 (1 g/L), utilizând o lampă de xenon (150W) echipată cu un filtru care permite iradierea cu $\lambda > 320$ nm. Autorii au constatat ca reactivitatea compușilor studiați scade în ordinea: nitrotoluen > nitrobenzen > dinitrotoluen > dinitrobenzen > trinitrotoluen > trinitrobenzen, ceea ce confirmă inhibarea degradării poluanților care prezintă un număr mai mare de grupe nitro substituite la nucleul aromatic. De asemenea, se remarcă efectul activator al grupării metil față de atacul electrofil al radicalilor hidroxil. Alte studii ale aceluiași autori (Dillert et al., 1996) cu privire la degradarea fotocatalitică a 2,4,6-trinitrotoluen și 1,3,5-trinitrobenzen, efectuate în condiții de operare similare, evidențiază viteza de degradare superioară a primului compus ($r_0 = 1,3 \times 10^{-4}$ M min⁻¹) comparativ cu a celui al doilea ($r_0 = 2,2 \times 10^{-5}$ M min⁻¹) confirmând *influența pozitivă a prezenței grupării metil asupra reactivității la oxidare.**

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 (1×10^{-3} M) în suspensie de TiO_2 (0,4 g/L), utilizând o lampă de mercur de presiune medie (125W). Cei trei izomeri au prezentat reactivități diferite, cu valori ale constantelor de viteză situate între $2,5 \times 10^{-3}$ min⁻¹ și $4,4 \times 10^{-3}$ min⁻¹, care descresc în ordinea 4-nitrofenol > 2-nitrofenol > 3-nitrofenol, în concordanță și cu rezultatele obținute de Dieckmann și colab. (1992). O explicație furnizată de Vohra și Tanaka (2002) este legată de structurile de rezonanță pe care le prezintă 2- și 4-nitrofenolul, comparativ cu 3-nitrofenolul, care datorită poziției grupării nitro nu poate delocaliza sarcini. În consecință, *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.

Bhatkhande și colab. (2003) în cadrul studiilor efectuate privind degradarea nitrobenzenului în suspensie de TiO_2 (3g/L) au observat că îndepărtarea totală a poluantului prezent în concentrații de $(0,8-1,6) \times 10^{-3}$ M se realizează prin iradiere timp de 2 ore, în timp ce în cazul unor concentrații mai mari de poluant ($2,4 \times 10^{-3}$ - 4×10^{-3} M) este necesară dublarea timpului de iradiere. Tanaka și colab. (1997) constată o comportare asemănătoare în cazul degradării 4-nitrofenolului, utilizând o doză de catalizator de 2,3 g/L. Eficiențele de degradare înregistrate scad de la 64 la 24%, cu creșterea concentrației de poluant de la 2×10^{-4} M la 1×10^{-3} M pentru 30 min. iradiere.

În cadrul studiilor efectuate de Chen și Ray (1998), cu privire la influența concentrației asupra cineticii degradării, autorii constată ca profilele variației de concentrație în funcție de timp pentru diferite concentrații inițiale de poluant se pot corela după ecuația exponențială: $C = C_0 \exp(-k_{\text{obs}}t)$, unde C este concentrația de poluant la timpul de iradiere t, C_0 este concentrația inițială de poluant și k_{obs} este constanta aparentă de viteză a degradării poluantului (min⁻¹). 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*, după cum au evidențiat și Di Paolo și colab. (2003) în cazul studiilor de degradare a izomerilor nitrofenol. Astfel, pentru 2-nitrofenol autorii au stabilit că valorile constantelor de viteză scad de la 1×10^{-2} la $2,7 \times 10^{-3}$ min⁻¹ cu creșterea concentrației inițiale de poluant de la $0,3 \times 10^{-3}$ la 1×10^{-3} M. Această dependență inversă a constantelor de viteză, funcție de concentrația inițială de poluant, poate fi cel mai ușor descrisă printr-o cinetică de tip Langmuir-Hinshelwood, specifică proceselor de suprafață (Carp et al. 2004).

5.3. 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 ($\lambda < 400$ nm), *este direct proporțională cu fluxul radiant incident* (Glatzmaier et al. 1990; Glatzmaier 1991). Pentru evaluarea influenței acestui parametru asupra vitezei de degradare a unor nitroderivați aromatici de tipul trinitrobenzen și trinitrotoluen, Dillert și colab. (1995) investighează fotooxidarea poluanților în suspensie apoasă de TiO_2 iradiată, variind intensitatea luminii. Autorii constată că *vitezele de degradare* ale celor doi poluanți, descrise de cinetici de ordinul unu, *sunt influențate pozitiv de creșterea intensității luminii*. Astfel, în cazul 1,3,5-trinitrobenzen majorarea intensității fotonice în intervalul $(2,9 - 3,9) \times 10^{-6}$ mol. fotoni $\times \text{min}^{-1}$ determină creșterea vitezei de degradare a poluantului cu 12%, respectiv de la $0,35 \times 10^{-6}$ la $0,39 \text{ M} \times \text{min}^{-1}$, datorită îmbunătățirii procesului de generare a radicalilor hidroxil. Același efect asupra vitezei inițiale de reacție a fost observat și în cazul degradării fotocatalitice a 2,4,6-trinitrotoluen prin iradierea cu lumină de intensități diferite, cuprinse în domeniul $(0,8 - 4,0) \times 10^{-6}$ mol fotoni $\times \text{min}^{-1}$.

Bhatkhande și colab. (2004), comparând *viteza de degradare a nitrobenzenului* în prezența catalizatorului Aldrich- TiO_2 iradiat cu surse diferite, care emit lumina cu $\lambda = 253$ nm și respectiv $\lambda = 365$ nm obțin o degradare *mai rapidă* în cazul aplicării primei surse. Această comportare *este datorată promovării în banda de conducție a electronilor cu energie cinetică mai mare la $\lambda = 253$ nm*, care permite o mai ușoară migrare a acestora la interfața solid-lichid, împiedicând recombinarea lor cu golurile *comparativ cu $\lambda = 365$ nm* (Jing et al. 2011). O comportare similară a fost observată la degradarea fotocatalitică a aceluiași poluant în condiții similare de operare, utilizând catalizatorul Degusa P25 (Bhatkhande et al. 2004).

Bhatkhande și colab. (2003) au efectuat și studii comparative de degradare a nitrobenzenului utilizând concentratoare solare și radiații artificiale UV, în același tip de reactor. Rezultatele au arătat că poluantul a fost degradat complet în 4 ore prin iradiere solară și în mai puțin de 1 oră când s-au folosit radiații UV artificiale. Această comportare este datorată faptului că lumina emisă de sursa artificială conține un procent mai mare de radiații UV (domeniul de absorbție al particulei de TiO_2) comparativ cu lumina solară. Eliminarea acestui dezavantaj 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*.

5.4. 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 . Wang și Kutal (1995) au studiat efectul oxigenului asupra degradării fotocatalitice a 2,4,6-trinitrotoluen ($2,2 \times 10^{-4} \text{ M}$) în prezența catalizatorului Degusa P25 ($0,1 \text{ g/L}$). Iradierea timp de 6 ore a soluției de poluant în care s-a barbotat N_2 , conduce la degradarea totală a compusului nitroaromatic, dar TOC este convertit la CO_2 doar în proporție de 6%. În prezența O_2 , după 4 ore de iradiere mineralizarea TOC se realizează cu randament de 60%. Aceste date demonstrează că *în condiții anaerobe nitroderivatul este degradat, dar nu și intermediarii sai, ceea ce confirmă implicarea oxigenului în procesul de scindare a nucleului aromatic*. În cadrul studiilor de degradare a 4-nitrofenolului, Dieckmann și Gray (1996) observă ca în prezența O_2 , viteza de pseudo-ordinul unu a conversiei poluantului este de $3,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, iar în absența acestuia scade la $6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Menționăm că 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.

5.5. Adiția de oxidant.

Numeroase studii (Qamar et al. 2005a; 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.

Zhao și colab. (2010) au studiat degradarea fotocatalitică a 4-nitrofenolului în suspensie de catalizator dopat (1%Fe-TiO₂) în prezență de H_2O_2 în concentrații cuprinse între $(0,98-7,9) \times 10^{-3} \text{ M}$. Autorii semnalează că *eficiența degradării poluantului crește cu concentrația de apă oxigenată până la o valoare de $5,9 \times 10^{-3} \text{ M}$* . Acest efect poate fi atribuit creșterii concentrației de radicali hidroxil generați prin fotoliza H_2O_2 . O creștere ulterioară a concentrației de agent oxidant nu aduce modificări semnificative ale eficienței procesului de degradare. *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.*

5.6. pH-ul

Este unul dintre parametrii a cărei variație poate afecta degradarea fotocatalitică a contaminanților organici, deoarece determină modificări la nivelul încărcării cu sarcini a suprafeței catalizatorului și hidrofobicității acestuia, dimensiunii agregatelor, ionizării poluanților și concentrației de radicali hidroxil generați (Bahnmann et al. 2007). Valoarea pH-ului modifică încărcarea cu sarcini a catalizatorului TiO_2 (Rincon și Pulgarin. 2004), astfel $\text{pH} < \text{PZC}$: $\text{TiOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{TiOH}_2^+$ și respectiv $\text{pH} > \text{PZC}$: $\text{TiOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}^- + \text{H}_2\text{O}$. Valoarea PZC pentru TiO_2 (Degusa P25) a fost raportată la $\text{pH} \sim 6.25$ (Zhu et al. 2005).

Efectul variației de pH este mai accentuat pentru nitroderivații care prezintă în structura lor grupări ușor ionizabile. Astfel, eficiența degradării 4-nitrofenolului la $\text{pH}=5$ este mai mare decât la $\text{pH}=9$, datorită creșterii în mediu acid a gradului de adsorbție a 4-nitrofenolului pe suprafața particulei de TiO_2 (Venkatachalam et al. 2007). În plus, reducerea gradului de recombinație electron-gol în soluție acidă este un alt factor de îmbunătățire a eficienței de degradare (Jing et al. 2011). Bhatkhande și colab.(2003) observă variații scăzute ale eficiențelor de degradare în raport cu nitrobenzen (95-98,5%) și cele de mineralizare carbon organic total (88-92%), atât în mediu acid cât și în mediu alcalin, la o concentrație inițială de poluant de $2,4 \times 10^{-3} \text{ M}$ și o doză de catalizator de 3 g/L. Totuși, valorile maxime ale randamentelor au fost înregistrate în domeniul de pH neutru (6,5-7), apropiat de valoarea PZC a TiO_2 în care poluantul și intermediarii săi principali de degradare (derivați fenolici), precum și catalizatorul sunt neutri și nu au loc respingeri electrostatice, iar capacitatea de adsorbție este maxima, favorizând reacțiile de degradare/ mineralizare.

Zhao și colab.(2010) utilizând un catalizator dopat 1% Fe-TiO₂ (0,1 g/L), arată că eficiența degradării aceluiși poluant ($1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$) scade rapid cu creșterea valorii pH-ului. Autorii atribuie această comportare a sistemului atât adsorbției reduse a poluantului la $\text{pH}>8$, cât și formării de CO_2 pe parcursul degradării poluantului și a intermediarilor săi, care în mediu puternic alcalin formează CO_3^{2-} și HCO_3^- . 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 incriminat (catalizator/poluant țintă/ matrice de poluare) în scopul depoluării performante prin fotocataliză a efluentului supus tratării.

5.7. 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).

Deoarece la aceeași valoare a pH-ului, *capacitatea de adsorbție a catalizatorului, în raport cu diferiți anioni, este dependentă de natura acestora* și reacțiile de schimb cu grupările hidroxil de la suprafața catalizatorului, se apreciază că *efectul prezenței lor asupra degradării poluantului va fi diferit*. Pentru stabilirea influenței naturii unor anioni prezenți uzual în ape, de tipul: clorură, carbonat, bicarbonat, sulfat și azotat asupra performanței degradării nitrobenzenului ($2,4 \times 10^{-3} \text{M}$), Bhatkhande și colab. (2003) au efectuat experimente de oxidare fotocatalitică în suspensie de TiO_2 (3 g/L), în prezența sărurilor de sodiu ale anionilor menționați (0,1M), utilizând o lampa UV. Rezultatele obținute evidențiază că *efectul defavorabil asupra eficienței degradării scade în ordinea $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$* . Aceasta se datorează în principal adsorbției pe suprafața catalizatorului a anionilor clorură și respectiv abilității anionilor carbonat și bicarbonat de a acționa drept captator de radical hidroxil. Efecte similare ale prezenței anionilor carbonat, bicarbonat și azotat au fost raportate și de Daniel și colab. (1996) în cazul degradării fotocatalitice a trinitrotoluenului ($2,2 \times 10^{-4} \text{M}$) în suspensie de TiO_2 (0,25g/L), la pH=8,5, utilizând ca sursă de iradiere o lampă UV care emite în domeniul $\lambda > 340 \text{ nm}$. În prezența unor concentrații de carbonat/bicarbonat de $1 \times 10^{-2} \text{M}$, constanta de viteză de pseudo-ordinul unu a degradării poluantului este de $8,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, comparativ cu valoarea de $8,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ înregistrată în absența acestora. *Efectul inhibitor al prezenței carbonatului este mai accentuat la creșterea concentrației de anioni la 0,1M* după cum ilustrează și scăderea constantei de viteză la $6,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Comparând *efectul inhibitor al anionilor asupra degradării diferiților compuși aromatici*, și anume: nitrobenzen, nitrotoluen, fenol, acid benzoic, acid hidroxibenzoic se constată că acesta *este scăzut în cazul nitroderivaților datorită adsorbției avansate a acestor poluanți pe catalizator* (Yamalkar et al.2002; Ajmera et al.2002; Subramaniam et al.2000).

Printre celelalte specii care se regăsesc ca impurificatori în apele reziduale se numără și *ionii metalici*, *efectul prezenței lor asupra performanțelor procesului fotocatalitic este benefic sau inhibitor, funcție de natura și concentrația acestora* (Litter, 1999).

Este general recunoscut ca *prezența cationilor Cu^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} în anumite concentrații poate conduce la scăderea vitezei reacției de degradare a poluantului*, în timp ce în cazul altor cationi cum sunt Ca^{2+} , Mg^{2+} și Zn^{2+} nu se înregistrează nici-o modificare din punct de vedere cinetic (Chong et al.2010).

În literatura de specialitate, efectul prezenței Cu^{2+} asupra vitezei de degradare a poluantului este controversat. Astfel, San și colab. (2002) reclamă ca *un nivel al concentrației de $\text{Cu}^{2+} < 10^{-4} \text{M}$ poate îmbunătăți viteza de degradare a 4-nitrofenolului*, în timp ce *o creștere a concentrației peste acest nivel conduce la reducerea vitezei de oxidare a poluantului*.

Sclafani și colab. (1991) relevă efectul inhibitor al prezenței cationilor Fe^{2+} asupra degradării unor compuși aromatici, care se datorează competiției dintre aceștia și substratul organic în consumarea speciilor oxidante existente în sistemul fotocatalitic. Un alt efect nedorit generat de prezența Fe^{2+} este depunerea de hidroxid metalic pe suprafața catalizatorului, care cauzează scăderea semnificativă a fotoactivității acestuia prin blocarea accesului fotonilor și poluantului la situsurile active determinând scăderea vitezei de degradare (Choi et al.,1994). Studii efectuate de Bhatkhande și colab. (2003) privind influența concentrației de Fe^{2+} (0,01-0,1M) asupra degradării fotocatalitice a nitrobenzenului au aratat ca îndepărtarea poluantului și TOC nu se modifică semnificativ la creșterea concentrației de metal în intervalul studiat. Cu toate acestea, *la un nivel al concentrației de $\text{Fe}^{2+} = 0,01 \text{M}$ se constată o ușoară îmbunătățire a eficienței conversiei poluantului și intermediarilor săi de degradare*. Aceasta

comportare este în concordanță cu rezultatele raportate de Sclafani și colab. (1990), care arată îmbunătățirea degradării poluanților aromatici în prezența unor concentrații scăzute de FeSO_4 .

Cu toate că, în general, prezența compușilor anorganici nu produce efecte negative semnificative asupra vitezei de degradare a poluanților aromatici sau chiar are rol benefic asupra acesteia, ca în cazul prezenței unor cationi în concentrații reduse, se impune totuși aplicarea unor operații de pretratare (schimbul ionic, complexarea, precipitarea, coagularea-flocularea, decantarea) care să prevină dezactivarea fotocatalizatorului în cazul unor ape reziduale cu salinitate ridicată.

6. Cinetica și mecanismul degradării fotocatalitice a nitroderivaților aromatici.

6.1. Modelare cinetică

Viteza reacției fotocatalitice (r) depinde de concentrația radicalilor $\cdot\text{OH}$, 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 (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: $1/k_{\text{obs}} = 1/k_cK + C_0/k_c$ 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}).

6.2. 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. Produșii 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^+ .

Datele prezentate evidențiază că fotocataliza asistată de TiO_2 constituie o metodă performantă de degradare a nitroderivaților aromatici. Utilizarea unor catalizatori cu fotoactivitate îmbunătățită de tipul celor pe bază de TiO_2 dopat cu metale grele și aplicarea unor condiții de operare corespunzătoare (doză catalizator, concentrație oxigen dizolvat, pH, timp de iradiere, etc) asigură degradarea avansată a nitroderivaților aromatici. Eficiența ridicată de îndepărtare a poluantului semnalată de numeroase referințe bibliografice crează premisele aprofundării studiilor de aplicare a fotocatalizei ca etapă în fluxul de tratare a apelor reziduale, în vederea conversiei nitroderivaților toxici în intermediari biodegradabili sau pentru mineralizarea lor. Un avantaj important al utilizării catalizatorilor dopați la implementarea fotocatalizei în tratarea apelor îl constituie extinderea absorbției acestora în domeniul vizibil. Aceasta face posibilă utilizarea luminii solare ca sursă de iradiere și înlocuirea lămpilor UV consumatoare de energie, cu implicații majore în reducerea costurilor de epurare.

7. Concluzii

Lucrarea reprezintă un studiu exhaustiv al sintezei și caracterizării nanopulberilor pe bază de TiO_2 și al parametrilor operaționali ai tehnicii AOPs de degradare fotocatalitică a nitroderivaților aromatici. Au fost incluse date recente de literatură care subliniază importanța procedurii sol-gel pentru prepararea nanopulberilor de TiO_2 pur și dopat. 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.

Bibliografie

- Ahmed, S. (2012). *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 42, 601.
- Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R., & Hashib, M. A. (2011). *Water, Air, Soil Pollut.* 215, 3.
- Ajmera, A.A., Pangaskov, V. G., & Beenackers, A.A.C.M. (2002). *J. Chem. Eng. Technol.*, 25, 173.
- Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2010). *Appl. Catal. A* 375, 1.
- Ambrus, Z., Balasz, N., Alapi, T., Wittmann, G., Sipos, P., Dombi, A., & Mogyrosi, K. (2008). *Appl. Catal. B: Environ.*, 81, 23.
- Bahnmann, W., Muneer, M., & Haque, M. M. (2007). *Catal. Today*, 124, 133.
- Behnajady, M. A., Modirshahla, N., & Hamzavi, R. (2006). *J. Hazard. Mat.*, 33, 226.
- Beydoun, D., Amal, R., Low, G., & McEvoy, S. (1999). *J. Nanopart. Res.* 1, 439.
- Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., & Beenackers, A. A. C. M. (2001). *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 102.
- Bhatkhande, D., Kamble, P., Sawant, S., & Pangarkar, V. (2004). *Chem. Eng. J.*, 102, 283.
- Bhatkhande, D., Pangarkar, V., & Beenackers, A. (2003). *Water Res.*, 37, 1223.
- 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.
- Calza, P., & Pelizzetti, E. (2001). *Pure Appl. Chem.*, 73, 1839.
- Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). *Progress Solid State Chem.*, 32, 33.
- Černigoj, U., Štangar, U. L., Trebše, P., & Ribič, R. (2006). *Acta Chim. Slov.* 53, 29.
- Chan, D., & Ray, A. K. (1998). *Water Res.*, 32, 3223.
- Chen, X., & Mao, S. S. (2007). *Chem. Rev.* 107, 2891.
- 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.
- Contreras, S., Rodriguez, M., Chamarro, E., & Esplugas, S. (2001). *J. Photochem. Photobiol., A* 142, 79.
- Crișan, D., Drăgan, N., Crișan, M., Răileanu, M., Brăileanu, A., Anastasescu, M., Ianculescu, A., Mardare, D., Luca, D., Marinescu, V., & Moldovan, A. (2008) *J. Phys. Chem. Solids* 69, 2548.
- Crișan, D., Drăgan, N., Răileanu, M., Crișan, M., Ianculescu, A., Luca, D., Năstuță, A., & Mardare, D. (2011). *Appl. Surf. Sci.* 257, 4227.
- 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., 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.
- Crittenden, J. C., Zhang, Y., Hand, D. W., Perram, D. I., & Marchand, E. G. (1996). *Water Environ. Res.*, 68, 270.
- D'Oliveira, J. C., Minero, C., Pelizzetti, E., & Pichat, P. (1993). *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 72, 261.
- Dhage, S. R., Gaikwad, S. P., & Ravi, V. (2004). *Bull. Mater. Sci.* 27 (6), 487.
- Di Paola, A., Augugliaro, V., Palmisano, L., Pantaleo, G., & Savinov, E. (2003). *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 155, 207.
- Di Paola, A., Marci, G., Palmisano, L., Schiavello, M., Uosaki, K., Ikeda, S., & Ohtani, B. (2002). *J. Phys. Chem. B*, 106, 637.
- Diebold, U. (2003). *Surf. Sci. Rep.* 48, 53.
- Dieckmann, K. A., Gray, P., & Kamat, P. V., (1992). *Water Sci. Technol.*, 25, 277.

- 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.
- Djerdj, I., Arčon, D., Jagličić, Z., & Niederberger, M. (2008). *J. Solid State Chem.* 181, 1571.
- Duncan, J. F., & Richards, R. G. (1976). *New Zealand J. Sci.* 19, 179.
- Facchim, G. (2000). *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 18, 29.
- Faisal, M., Tariq, M. A., & Muneer, M. (2007). *Dyes and Pigments*, 72, 233.
- Fox, M. A., & Dulay, M. T. (1993). *Chem. Rev.* 93, 341.
- Fröschl, T., Hörmann, U., Kubiak, P., Kučerová, G., Pfanzelt, M., Weiss, C. K., Behm, R. J., Hüsing, N., Kaiser, U., Landfester, K., & Wohlfahrt-Mehrens, M. (2012). *Chem. Soc. Rev.* 41, 5313.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). *Nature*, 238, 37.
- Fujishima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T. (1999). *TiO₂ photocatalysis: fundamental and applications*. Tokyo: Bkc. Inc.
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). *J. Photochem. Photobiol., C 1*, 1.
- 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.
- He, H. Y. (2011). *Micro and Nanosystems*, 3, 14.
- Hench, L. L., & West, J. K. (1990). *Chem. Rev.* 90, 33.
- Henderson, M. A. (2011). *Surf. Sci. Rep.* 66, 185.
- Herrmann, J. M. (1999). Catalytic science series, vol.1: *Environmental Catalysis*. London: Imperial College Press.
- Herrmann, J. M. (2005). *Top. Catal.* 34, 49.
- Ho, Li-N., Ong, S-An., See, & Y. L. (2012). *Water, Air, Soil Pollut.* doi: 10.1007/s11270-012-1207-4
- Hoffmann, M. R, Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). *Chem. Rev.* 95, 69.
- 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.
- Kaneko, M., & Okura, I. (2003). *Photocatalysis - Science and Technology*. ISBN 3-540-43473-9. Verlag, Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
- Katsani, A., Gomes, H., Pastrana-Martinez, L., Faria, J., Figueiredo, J., Mantzavinos, D., & Silva, A. (2011). *Chem. Eng. J.*, 172, 634.
- Khataee, A., & Mansoori, G. A. (2012). *Nanostructured titanium dioxide materials. Properties, preparation and applications*. 204 pp. ISBN: 978-981-4374-72-9. New Jersey, London, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Kiriakidou, F., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (1999). *Catal. Today* 54, 119.
- Konstantinou, I. & Albanis, T. (2004). *Appl. Catal.*, 49, 1.
- Kumar, K. N. P., Keizer, K., & Burggraaf, J. A. (1993). *J. Mater. Chem.* 3, 1141.
- Lee, W., Shen, H. S., Dwight, K., & Wold, A. (1993). *J. Solid State Chem.* 106, 288.
- Lei, Y., Shen, Z., Chen, X., Jia, J., & Wang, W. (2006). *Water South African J.* 32, 205.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates, J. T. Jr. (1995). *Chem. Rev.* 95, 735.
- Litter, M. I. (1999). *Appl. Catal. B: Environ.*, 23, 88.
- Litter, M. I. (2005). Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. In: P. Boule; D. Bahnemann; P. J. K. Robertson (Eds), *Environmental Chemistry part II (The Handbook of Environmental Chemistry) vol. 2M* (pp. 325 – 366), Berlin: Springer.
- Livage, J., & Ganguli, D. (2001). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 68, 365.
- Livage, J., Henry, M., & Sanchez, C. (1988). *Prog. Solid State Chem.* 18, 259.
- Lopes, P. R. M., Montagnoli, R. N., & Bidoia, E.D. (2012). *Water, Air, Soil Pollut.* doi: 10.1007/s11270-012-1140-6
- Lopez, R., & Gomez, R. (2011). *Topics in Catal.*, 54, 504.
- Lu, G. Q., & Zhao, X. S. (2004). *Nanoporous materials: Science and engineering*, Series on Chemical engineering, Vol. 4, Imperial Coll. Press, 897 pp.

- 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.
- Macwan, D. P., Dave, P. N., & Chaturvedi, S. (2011). *J. Mater. Sci.* 46, 3669.
- 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.
- Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). *J. Photochem. Photobiol., A* 108, 1.
- Mills, A., Davies, R. H., & Worsley, D. (1993). *Chem. Soc. Rev.* 22, 417.
- Minero, C., Catozzo, F., & Pelizzetti, E. (1992). *Langmuir*, 8, 481.
- Minero, C., Pelizzetti, E., Piccinini, P., & Vincenti, M. (1994). *Chemosphere*, 28, 1229.
- Nahem, M., Bahnmann, D., Dillert, R., & Fels, G. (1997). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 110, 191.
- Nakata, K., & Fujishima, A. (2012). *J. Photochem. Photobiol., C* 13, 169.
- Navio, J. A., Testa, J. J., Djedjeian, P., Padron, J. R., Rodriguez, D., & Litter, M. I. (1999). *Appl. Catal. A: General*, 178, 191.
- Nie, X., Zhuo, S., Maeng, G., & Sohlberg, K. (2009). *Int. J. Photoenerg.* 2009, Article ID 294042, 22 pages, doi:10.1155/2009/294042.
- Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Tanaka, M., & Itaya, A. (1985). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58, 2015.
- Ollis, D. F., Pelizzetti, E., & Serpone, N. (1989). Heterogeneous photocatalysis in the environment: Application to water purification. In: N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds), *Photocatalysis fundamentals and applications* (pp. 603-638). New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons.
- Pareek, V., Chong, S., Tade, M., & Adesina, A. A. (2008). *J. Chem. Eng.*, 3, 171.
- Parraa, S., Oliverbo, J., Pachecob, I., & Pulgarina, C. (2003). *Appl. Catal. Today*, 43, 293.
- Pelaez, M., Nolan, N., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dulop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Birne, J. A., O'Shea, K., Entezari, M. H., & Dionysion, D. D. (2012). *Appl. Catal., B* 125, 331.
- Pelizzetti, E., Piccinini, P., & Vincenti, M. (1993). *Coord. Chem. Rev.*, 125, 183.
- 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.
- Pierre, A. C. (1992). *Introduction aux procedes sol-gel*. Paris, Editions SEPTIMA.
- Qi, Y. H., Wang, Z. H., Zhuang, Y. Y., Yu, Y., & Li, J. I. (2005). *J. Hazard. Mat*, 118, 219.
- Quamar, M., Saquib, M., & Muneer, M. (2005a). *Desalination*, 186, 255.
- Quamar, M., Saquib, M., & Muneer, M. (2005b). *Dyes and Pigments*, 6, 1.
- 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.
- Ranjit, K. T., Varadarajan, T. K., & Viswanathan, B. (1996). *J. Photochem. Photobiol., A* 96A, 181.
- Rincon, A. G., & Pulgarin, C. (2004). *Appl. Catal. B: Environ.*, 51, 283.
- Rodriguez, M., Timokhin, V., Michl, F., Contreras, S., Gimenez, J., & Esplugas, S. (2002). *Catal. Today* 76, 291.
- San, N., Hatipoglu, A., Kosturk, G., & Cinar, Z. (2002). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 146, 189.
- Santacesaria, E., Tonello, M., Storti, G., Pace, R. C., & Carra, S. (1986) *J. Colloid Interface Sci.* 111, 44.
- 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.
- Sclafani, A., Palmisano, L., & David, E. (1991). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 56, 113.
- Sclafani, A., Palmisano, L., & Schiavello, M. (1990). *J. Phys. Chem.*, 94, 829.
- 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, 6482-6486.
- Shen, X-Z., Liu, Z-C., Xie, S-M., & Guo, J. (2009). *J. Hazard. Mater.*, 162, 1193.
- Sobczyński, A., & Dobosz, A. (2001). *Pol. J. Environ. Stud.* 10, 195.
- Stasinakis, A. S. (2008). *Global NEST J.* 10, 376.
- Subramaniam, V., Pangarkar, V. G., & Beenackers, A.A.C.M. (2000). *Clean Prod. Process*, 2, 149.
- Takeuchi, M., Matsuo, M., & Anpo, M. (2012) *Res. Chem. Intermed.* 38, 1261.
- 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., Bajaj, H. C., & Jasra, R. V. (2011). *Desalination*, 275, 160.

- Trapalis, C. C., Keivanidis, P., Kordas, G., Zaharescu, M., Crişan, M., Szatvanyi, A., & Gartner, M. (2003). *Thin Solid Films* 433, 186.
- Tseng, T. K., Lin, Y. S., Chen, Y. J., & Chu, H. (2010). *Int. J. Molec. Sci.* 11, 2336.
- Turchi, C. S. & Ollis, D. F. (1990). *J. Catal.*, 122, 178.
- Venkatachalam, N., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2007). *J.Molec.Catal. A: Chem.*, 273, 177.
- 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.
- Ward, D. A., & Ko, E. I. (1995). *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 421.
- Watanabe, T., Kitamura, A., Kojima, E., Nakayama, C., Hashimoto, K., & Fujishima, A. (1993). Photocatalytic activity of TiO₂ thin film under room light. In: D. F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds), *Photocatalytic purification and treatment of water and air* (pp. 747-751). Amsterdam: Elsevier.
- Yamalkav, A. A., Bhatkhande, D. S., Pangarkov, V.G., & Beenackers, A. A. C. M. (2001). *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 363.
- Yoshida, N., & Watanabe, T. (2005). Sol-gel processed photocatalytic titania films. In S. Sakka (Ed.), *Handbook of sol-gel science and technology – Processing characterization and applications*. Vol. 3. Applications of sol-gel technology (pp. 355-383). New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers.
- 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.
- 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.
- Zhu, X., Yuan, C., Bao, Y., Yang, J., & Wu, Y. (2005). *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 229, 95.

Dr.Maria Crişan – ICF – CO

Dr.Ines Niţoi – ECOIND – P1

Dr. Petruţa Oancea – Univ Buc – P2

Prof.Dr. Adelina Inaculescu – Univ Politehnica Buc – P3