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. 139/2013

Etapa IIa-2013. Evaluarea capacității fotocatalitice a nanopulberilor oxidice în degradarea nitroderivaților aromatici din apă.

Rezumat: Este bine cunoscut că în gama variată de fotocatalizatori, dioxidul de titan ocupă un loc foarte important, datorită activității fotocatalitice ridicate, funcționalității excelente, stabilității chimice ridicate, stabilității termice, netoxicității și pretului scăzut. Fotocatalizatorii au atras mult atenția ca fiind "catalizatori favorabili mediului" deoarece prezintă un potential de oxidare a compusilor organici în produsi netoxici ca CO₂ si H_2O_1 , descompun NO_x si reduc CO_2 prin iradiere în lumină UV. Ti O_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 TiO₂ nanostructurat obținut prin metoda sol-gel. Ea constituie acea metodă de procesare în care atât faza cristalină cât și dimensiunea și morfologia nanocristalelor de TiO₂ pot fi controlate. Doparea TiO₂ cu metale tranziționale constituie o cale de îmbunătățire a proprietăților fotocatalitice și de extindere a răspunsului în lumină vizibilă. Scopul prezentului proiect, în cadrul etapei IIa-2013, constă în evaluarea capacității fotocatalitice a nanopulberilor oxidice pe bază de TiO₂ în degradarea nitroderivaților aromatici din apă. Obiectivele sunt legate de: stabilirea parametrilor de sinteză pentru obținerea nanopulberilor pe bază de TiO₂ (TiO₂ pur și dopat cu Fe, Co, Ni) prin metoda sol-gel, caracterizarea morfostructurală a nanopulberilor sintetizate și testarea preliminară a capacității fotocatalitice a nanomaterialelor obtinute în degradarea nitrobenzenului din soluții sintetice. În urma testării a fost selectat fotocatalizatorul, s-a efectuat studiul influentei parametrilor de operare asupra eficientei degradării fotocatalitice a nitrobenzenului din soluții sintetice, s-au stabilit parametrii cinetici ai degradării nitrobenzenului în diverse condiții de operare pe soluții sintetice și s-a evaluat procesul de degradare a nitrobenzenului din punct de vedere al eficientei energetice pe baza modelării parametrilor cinetici.

1. Introducere

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 și colab. 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 facut posibilă proiectarea materialelor cu proprietăți predeterminate. Chimia soluțiilor oferă multe căi posibile pentru "manipulare chimică" și permite variate combinații în sinteza solidelor de diverse structuri, compoziții și morfologii (Jolivet și colab. 2000), constituind în special o rută atractivă pentru nanomaterialele pe bază de TiO₂, recunoscute pentru proprietățile lor fotocatalitice. Motivarea pentru procesarea sol-gel constă în primul rând în puritate și omogenitate ridicată, precum și în temperatura de procesare mai joasă asociată cu sol-gelurile.

 TiO_2 este bine cunoscut ca un excelent fotocatalizator care permite degradarea și în final mineralizarea compușilor xenobiotici din apă. Aplicațiile lui pot fi în linii mari divizate în categorii de "energie" și de "mediu", multe dintre ele depinzând și de propretățile de interacțiune ale materialelor pe bază de TiO_2 cu mediul înconjurător (Chen și Mao, 2007). Un studiu sistematic al sistemelor oxidice pe bază de TiO_2 obținute prin metoda sol-gel a constituit obiectul unei lucrări ample și recente a autorilor (Crișan și colab. 2011).

Doparea adecvată cu anioni sau cationi constituie una dintre variantele posibile de a reduce banda interzisă a TiO_2 și a permite activarea acestuia prin expunere la lumina solară. Astfel fotoreactivitatea probelor de TiO_2 dopat poate fi investigată prin experimente de fotodegradare a poluanților prin iradiere atât în ultraviolet

cât și în vizibil. Un avantaj al utilizării metodei sol-gel constă în abilitatea de a controla, într-o manieră simplă, concentrația dopantului în nanostructuraTiO₂. Doparea cu metale (Pt, Pd, Au, Ag) și ne-metale (C, N, S) îmbunătățesc proprietățile fotooxidante ale TiO₂ datorită abilității mai mari a catalizatorului de TiO₂ dopat de a separa perechile de electron-gol și de a asigura o viteză mai mare de transfer a electronului la O₂ adsorbit (Ahmed și colab. 2011; Malato și colab. 2009). 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. In consecință, eficiența fotocatalitică diferă, de asemenea, în funcție de tipul dopanților (Shah și colab. 2002). Selectarea dopanților depinde de reacția care interesează să aibă loc. Dopanții împiedică formarea structurii cristaline, conducând la densificare și la apariția structurilor non-cristaline, deoarece dopantul ocupă și completează legături mecanice și chimice nesatisfăcute. Choi și colab. (1994) au efectuat un studiu aprofundat al efectului dopării TiO₂ 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 TiO₂ dopat.

Un studiu exhaustiv al celor mai recente date de literatură referitoare la doparea TiO_2 cu unele metale tranziționale (Fe, Co și Ni) privind compozițiile chimice, condițiile experimentale de preparare și câteva caracteristici fizice ale nanopulberilor sol-gel pe bază de TiO_2 au fost prezentate în review-ul realizat în cadrul etapei I-2012 și publicat în 2013 (Răileanu și colab. 2013a).

2. Objective

Scopul prezentului proiect, în cadrul Etapei IIa, constă în evaluarea capacității fotocatalitice a nanopulberilor oxidice în degradarea derivaților nitroaromatici din apă. Obiectivele sunt legate de: stabilirea parametrilor de sinteză pentru obținerea nanopulberilor pe bază de TiO_2 (TiO_2 pur și dopat cu Fe, Co, Ni) prin metoda sol-gel, caracterizarea morfo-structurală a nanopulberilor sintetizate și testarea preliminară a capacității fotocatalitice a nanomaterialelor obținute în degradarea nitrobenzenului din soluții sintetice. In urma testării a fost selectat fotocatalizatorul, s-a efectuat studiul influenței parametrilor de operare asupra eficienței degradării fotocatalitice a nitrobenzenului din soluții sintetice, s-au stabilit parametrii cinetici ai degradării nitrobenzenului în diverse condiții de operare pe soluții sintetice și s-a evaluat procesul de degradare al nitrobenzenului din punct de vedere al eficienței energetice pe baza modelării parametrilor cinetici.

3. Nanopulberi de TiO₂ și TiO₂ dopat 3.1. Obținere

Cercetările au avut drept scop stabilirea condițiilor experimentale pentru obținerea prin metoda sol-gel, ruta alcoxid, a unor compoziții originale de materiale oxidice pe bază de TiO₂ nedopat si dopat cu metale tranziționale Fe, Co, Ni. Selectarea metodei și rețetei pentru obținerea nanopulberilor s-a bazat pe rezultatele unor studii sistematice anterioare și pe experiența vastă a colectivului în domeniu. S-au optimizat condițiile de sinteză ale nanopulberilor menționate care prezintă o bună activitate fotocatalitică.

Au fost preparate nanopulberi pe bază de TiO₂ nedopat și dopat cu Fe, Co și Ni, cu concentrațiile 0,5, 1, 2 și 5 %, folosind ruta alcoxidică a metodei sol-gel. Materialele au fost codificate: "T" pentru TiO₂ nedopat și "TF", "TC" și "TN" respectiv, urmate de valoarea concentrației pentru pulberile dopate: Ex: "TF0,5" "TC1", "TN2" etc. Precursorul de TiO₂ a fost tetraetilortotitanatul Ti(OC₂H₅)₄ Merck (TEOT) iar dopanții au fost introduși ca azotați: azotatul de Fe(III) nanohidrat Fe(NO₃)₃·9H₂O, azotatul de Co(II) hexahidratat, Co(NO₃)₂·6H₂O, azotatul de Ni(II) hexahidratat, Ni(NO₃)₂·6H₂O, de proveniență Carl Roth GmbH. Solventul folosit pentru toți precursorii a fost alcoolul etilic absolut C₂H₅OH provenit de la Riedel-de Haën (EtOH). Reacțiile sol-gel au avut loc în absența catalizatorului, la temperatura camerei, sub agitare continuă, în trei etape: dizolvarea tetraetilortotitanatului în cantitatea necesară de EtOH, urmată de adăugarea apei (în exces), în picături și a soluției alcoolice de azotați corespunzători, în cazul probelor dopate. Valoarea finală a pH-ului amestecului de reacție a fost 6. Gelurile rezultate au fost uscate la 80°C timp de 24 ore, apoi au fost tratate termic conform rezultatelor analizei termice, la trei temperaturi, respectiv la 300°C, 400°C și 500°C, cu palier de o oră în fiecare dintre cazuri.

3.2. Caracterizare

Transformările morfo-structurale ale nanopulberilor obținute datorită tratamentului termic și prezenței dopantului au fost evidențiate prin:

• Analiza termică, efectuată pe probele uscate, pentru monitorizarea proceselor de descompunere ale gelului precursor, în aer, în atmosferă statică, până la 1000°C, cu o viteză de încălzire de 5°C min⁻¹, utilizând un aparat de analiză termică tip SHIMADZU DTG-TA-51H.

• Difracția de raze X (XRD) pentru stabilirea compozițiilor fazale și parametrilor structurali ai pulberilor tratate termic, a efectuată cu un difractometru SHIMADZU XRD 6000, utilizând radiația CuK α filtrată prin Ni, cu un pas de scanare de 0,02° și cu un timp de numărare de 1 s / pas, pentru un domeniu 20 cuprins între 20 și 80°. Pentru interpretarea matematică a datelor de raze X a fost utilizat un program de calcul propriu.

• Spectroscopia de raze X cu fotoelectroni (XPS) pentru analizele de suprafață, efectuată cu un echipament tip PHI Quantera cu o presiune de bază în camera de analiză de 10^{-9} Torr. Sursa de raze X a fost radiația Al K α monocromatizată (1486,6 eV) și energia totală de rezoluție a fost estimată la 0,65 eV, pe baza lărgimii totale la jumătatea maximului liniei fotoelectronului corespunzător Au4f7/2(84 eV). Deși efectul de încărcare a fost minimalizat utilizând un fascicul dublu (electroni și ioni de Ar) ca neutralizator, spectrele au fost calibrate, utilizând linia C1s (energia de legătură, BE = 284,8 eV) a hidrocarburilor adsorbite pe suprafața probelor (legături C-C or (CH)n). Deoarece acest spectru a fost înregistrat la începutul și la sfârșitul fiecărui experiment, se poate considera că energia de calibrare a fost determinată corect pe parcursul experimentelor.

• Microscopia de transmisie electronică (TEM) și microscopia de transmisie electronică de înaltă rezoluție (HRTEM), cuplată cu difracția de electroni pe suprafețe selectate (SAED) au fost tehnicile folosite în scopul estimării morfologiei pulberilor, precum și a gradului lor de cristalinitate. Investigațiile au fost efectuate cu ajutorul unui microscop electronic de transmisie cu înaltă rezoluție de tip TECNAI F30 S-Twin.

• *Măsurători magnetice. Susceptibilitatea magnetică* la temperatura camerei a fost măsurată cu o balanță tip Faraday (FB) și cu un magnetometru tip VSM sistem 7404. Pentru intercalibrarea FB-VSM s-a folosit CoHg(SCN)₄ iar pentru calibrarea VSM s-au utilizat SRM 2853/NIST și sfere de Ni SRM 772a/NIST.

• Activitatea fotocatalitică a fost evaluată prin degradarea avansată a nitrobenzenului din apă și a fost exprimată prin randamentul de nitrobenzen îndepărtat (η_{NB}). Experimentele de fotodegradare au fost efectuate la scală de laborator, într-un reactor UV-sistem Heraeus. S-a utilizat o lampă de mercur, de presiune medie, emițând în domeniul UV-VIS ($\lambda = 300-500$ nm). Lampa, echipată cu o manta de cuarț, de răcire cu apă, a fost imersată în centrul reactorului conținând soluția poluantului. Fluxul de fotoni ai radiațiilor emise a fost determinat prin metoda actinometriei ferioxalatului (Calvert și Pitts 1966), ceea ce a condus la o valoare a radiației incidente I₀ = 6x10⁻⁶einstein s⁻¹. Soluția conținând 2,5 x 10⁻⁴ M nitrobenzen (NB) a fost foto-oxidată în următoarele condiții de lucru: pH = 6-7; concentrația probelor T, TF(0,5..5), TC(0,5..5), TN (0,5...5) = 100 mg/L; debitul de aer Q_{air} = 50 L/h; timpul de iradiere τ_{irr} = 30-120 minute. Concentrația de nitrobenzen a fost determinată prin cromatografie de gaz cuplată cu spectroscopie de masă (GC-MS), folosind un cromatograf de gaze tip Agilent 7890A.

3.3. Rezultate și discuții

3.3.1. Pulberi de TiO₂ dopat cu Ni

Rezultatele cercetării prezentate au făcut obiectul lucrării publicate în Water Air Soil Pollut. (Răileanu et al. 2013b). Exemplificăm rezultatele pentru probele T, TN0,5 și TN2. *Analiza termică*

Nanopulberile pe bază de TiO_2 obținute, au fost supuse, după uscare, analizei termice în scopul de a stabili temperaturile de tratament termic pentru investigațiile ulterioare.

Figura 1 prezintă comportarea termică a pulberilor sol-gel pe bază de TiO₂ nedopat (a) și dopat cu 0,5 % (b), respectiv cu 2 % Ni (c). În absența dopantului (proba T), curba ATD a probei de TiO₂ prezintă un efect endotermic la 56°C, care corespunde îndepărtării moleculelor de apă slab adsorbită prezentă în rețeaua gelului. Acest efect este asociat cu o pierdere de masă de 19,45 % pe curba TG. Picul exoterm de la 199°C, însoțit de o pierdere de masă de 4,9 %, poate fi atribuit efectului combinat al dehidroxilării cu îndepărtarea reziduurilor organice încorporate în matrice. Peste 400°C, curba ATD prezintă o concavitate largă ce poate fi asimilată cu un

pic endotermic centrat între 600°C și 800°C, datorat îndepărtării grupelor OH structurale. Acesta este asociat cu o pierdere de masă de 4,86 %.

Prezența Ni, ca dopant, în probele TN0,5 și TN2, modifică comportarea termică a TiO₂, atât din punct de vedere al efectelor termice, cât și al pierderilor de masă. Efectul endotermic de pe curba ATD este deplasat (de la 56°C) spre valori mai mari ale temperaturii (la 64°C pentru proba TN0,5 și la 83°C pentru TN2), fiind acompaniat de pierderi de masă de 19,35 %, respectiv de 12,1 %. Picul exoterm prezent în proba nedopată la 199°C, este, de asemenea, deplasat spre temperaturi mai ridicate, în cazul probelor dopate: el apare la 230°C în cazul TN0,5 și la 234°C, pentru TN2. Picul ascuțit de la 234°C (Figura 1c) poate fi considerat o consecință a descompunerii termice a azotatului de Ni utilizat ca precursor al Ni în sinteză, respectiv a acelei părți rămase nereacționate. Curbele ATD corespunzătoare pulberilor de TiO₂ dopate cu Ni prezintă un efect exoterm suplimentar, la 378°C (Figura 1b) și la 416°C (Figura 1c). Acestea sunt atribuite transformării de fază TiO₂ amorf \rightarrow anatas (Hermawan și colab. 2011). In cazul probei TN2, în jurul temperaturii de 373°C, se poate observa un pic exotermic mic, care poate fi atribuit descompunerii azotatului (din sursa dopantului), precum și dehidroxilării speciilor Ti (Panpae și colab. 2007).



Figura 1. Comportarea termică a nanopulberilor sol-gel preparate T (a), TN0,5 (b) și TN2 (c).

Difracția de raze X (XRD)

Atât pentru pulberile pe bază de TiO_2 nedopat cât și pentru cele dopate cu Ni, indiferent de concentrație (0,5 % și/sau 2 %), din analiza spectrelor de difracție de raze X rezultă că numai faza tetragonală anatas a TiO_2 a fost detectată, indiferent de temperatura la care aceste materiale au fost tratate termic (300°C, 400°C și/sau 500°C).

Tabelul 1 prezintă rezultatele cantitative obținute prin difracție de raze X pentru nanopulberile sol-gel preparate. Tabelul conține, de asemenea, valorile susceptibilităților magnetice determinate pentru probele menționate.

Din datele de difracție de raze X prezentate rezultă că:

• Atât pentru pulberile de TiO₂ nedopat (T), cât și pentru cele dopate cu Ni (TN0,5 și TN2), dimensiunea medie a cristalitelor $\langle D \rangle$ crește cu creșterea temperaturii, indiferent de concentrația dopantului;

• Cea mai mare valoare $(1,15\cdot10^{-3})$ a tensiunii interne medii a rețelei $\langle S \rangle$ a corespuns celei mai mici concentrații a dopantului (proba TN0,5) și temperaturii de 400°C. După cum va rezulta ulterior, acești parametri au condus și la obținerea celor mai bune rezultate ale testelor fotocatalitice;

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

• Diferențele mici dintre valorile volumelor celulelor elementare ale nanopulberilor nedopate și ale celor dopate cu Ni sugerează faptul că dopantul este prezent în starea de oxidare Ni³⁺, a cărei rază ionică (0,63 Å) este mai apropiată de raza ionică a Ti⁴⁺ (0,68 Å), în comparație cu raza ionică a Ni²⁺ (0,74 Å). Se poate presupune că dopantul poate, de asemenea, să ocupe și poziții interstițiale în rețeaua soluției solide a TiO₂.

Tabelul 1. Variația cu temperatura a parametrilor structurali din datele XRD, și a susceptibilităților magnetice pentru proba de TiO_2 nedopat (T) și pentru probele de TiO_2 dopat cu Ni (TN).

Temperatura	Parametrii	т	TN		
[°C]	structurali	1	TN0,5	TN2	
300	a [Å]	3.7812	3.7803		
	c [Å]	9.5148	9.4995		
	UCV [Å ³]	136.04	135.75	Amorf	
	<d>[Å]</d>	138	66		
	$ \cdot 10^{3}$	0.06	0.45		
	$\chi \cdot 10^6 [\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}]$	-0.04	0.055	0.99	
100	a [Å]	3.7809	3.7866	3.7878	
	c [Å]	9.4993	9.4845	9.4959	
	UCV [Å ³]	135.80	135.99	136.24	
400	<d>[Å]</d>	166	219	226	
	$ \cdot 10^{3}$	1.27	1.15	0.06	
	$\chi \cdot 10^6 [\text{cm}^3/\text{g}]$	-	0.37	1.19	
500	a [Å]	3.7792	3.7826	3.7796	
	c [Å]	9.4959	9.4973	9.5106	
	UCV [Å ³]	135.62	135.88	135.86	
	<d>[Å]</d>	302	355	302	
	$\langle S \rangle \cdot 10^3$	0.54	0.92	0.11	
	$\chi \cdot 10^6 [\text{cm}^3/\text{g}]$	-	0.43	1.58	

a, c – parametrii de rețea; UCV-volumul celulei elementare; $\langle D \rangle$ -dimensiunea de cristalit; $\langle S \rangle$ -tensiunea de rețea; χ -susceptibilitatea magnetică.

XPS

Analiza XPS a nanopulberilor de TiO₂ nedopat

Figura 2 prezintă spectrele suprapuse ale Ti2p (a) și O1s (b) pentru nanopulberea nedopată de TiO₂ tratată termic la diferite temperaturi. Spectrele Ti 2p cu energia de legătură a picului 2p3/2 BE = 458,6 eV și cu parametrul spin-orbită $\Delta = 6,2$ eV sunt atribuite titanului în starea de oxidare +4, respectiv TiO₂. Picurile O1s de la 529,9 eV sunt atribuite TiO₂ și asimetria prezentă pe partea de energii de legătură înalte sugerează prezența unei cantități mici de grupe OH adsorbite pe suprafață.



Figura 2. Spectrele XPS suprapuse Ti2p (a) și O1s (b) ale probei T tratată termic la 300°, 400° și 500°C.

Datele XPS din Tabelul 2 arată că modificarea temperaturii nu schimbă nici profilul liniilor, nici energiile de legătură. Prin urmare, se poate concluziona că TiO_2 este foarte stabil pe suprafața probelor pentru întregul domeniu de temperatură studiat.

500,400 Şi 500 C.					
	Energia de legătură,		Concentrația atomică relativă,		
Proba	eV		%		
	Ols	Ti2p	0	Ti	
T_300	529.8	458.5	72.69	27.31	
T_400	529.9	458.6	72.13	27.87	
T_500	529.8	458.5	71.84	28.16	

Tabelul 2. Energiile de legătură și concentrațiile atomice relative pentru proba T, tratată termic la 300°, 400° si 500°C.

Din Tabelul 2 se poate constata o valoare medie a raportului O/Ti de ~ 2,6 care, aparent, este mai mare decât raportul stoechiometric al TiO₂. Aceasta se datorează prezenței grupelor OH și a apei adsorbite pe stratul exterior al suprafeței, precum și oxigenului legat de impuritățile inevitabile de C, sub formă de legături O-C and O=C.

Analiza XPS a nanopulberilor de TiO₂ dopat cu Ni (TN0,5 and TN2)

Spectrele înregistrate pe un domeniu larg de energii de legătură (0-1200 eV) au evidențiat detectarea tuturor elementelor pe suprafață. Toate datele au fost calibrate în raport cu picul standard al C1*s*, la 284,8 eV. Energiile de legătură ale celor mai proeminente tranziții XPS (O1*s*, Ti2*p*, Ni2*p*) pentru probele cu diferite concentrații de Ni (0,5 și 2 %), tratate termic la diferite temperaturi (300°, 400° și 500°C) sunt prezentate în Tabelul 3, împreună cu concentrațiile atomice relative.

Tabelul 3. Energiile de legătură și concentrațiile atomice relative pentru nanopulberile TN0,5 și TN2, tratate termic la 300°, 400° si 500°C

······································						
Proba	Energia de legătură (BE), eV		Concentr	Concentrația atomică relativă, %		
	O1s	Ti2p	Ni2p	0	Ti	Ni
TN0.5_300	530.1	458.7	855.9	73.4	26.1	0.5
TN0.5_400	529.7	458.6	855.8	71.4	28.0	0.6
TN0.5_500	529.8	458.7	855.8	71.8	27.5	0.7
TN2_300	530.2	458.6	856.0	71.2	27.6	1.2
TN2_400	529.8	458.5	855.9	70.3	28.0	1.7
TN2_500	529.8	458.5	855.8	69.6	28.3	2.1

Se poate observa că energiile de legătură și profilul liniilor rămân neschimbate cu modificarea temperaturii și a concentrației dopantului (vezi, de asemenea, Figura 3). Prin urmare, se poate trage concluzia că TiO₂ este foarte stabil pe suprafața probelor pentru întreg domeniul de temperatură studiat (300°-500°C).

Figura 3 prezintă spectrele XPS suprapuse ale probelor de TiO_2 dopat cu Ni, tratate termic la diferite temperaturi (a, c, d), precum și spectrul deconvolutat al O1*s* pentru pulberea TN2 tratată termic la 500°C (b).

In Figura 3b, deconvoluția liniei O1*s* arată că picul centrat la 529,8 eV este atribuit O^{2-} legat în rețeaua TiO₂ iar picurile centrate la 531,49 eV și 532,77 eV sunt atribuite grupelor OH și apei adsorbite pe suprafață.

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



Figura 3. Spectrele XPS suprapuse O1s (a), Ti2p (c) Ni2 $p_{3/2}$ (d) ale probelor TN0,5 și TN2 tratate termic la 300°, 400°, and 500°C; spectrul deconvolutat al O1s (b) pentru proba TN2_500.

Chimia suprafeței Ni evidențiază prezența Ni în starea de oxidare +3 (Naumkin și colab. 2012; Moulder și colab. 1995) sub formă de Ni₂O₃ pentru toate probele și pentru toate tratamentele termice. Aceasta este dovedită prin energia de legătură a Ni2 $p_{3/2}$, de 856,0 eV, precum și prin prezența satelitului său caracteristic puternic, de la 861,9 eV.

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

TEM

Rezultatele studiului de microscopie sunt prezentate în Figura 4. Aceasta prezintă cele mai semnificative imagini TEM și/sau HRTEM ale probelor T, TN0,5 și TN2, tratate termic la 500°C.

Atât nanopulberile de TiO₂ nedopate, cât și cele dopate cu Ni, prezintă nanoparticule poliedrice mici și aproape uniforme din punct de vedere al formei și al dimensiunii. Ele au tendința puternică de a forma agregate sferice, de dimensiuni submicronice. Dimensiunile particulelor, cuprinse între 20 și 40 nm (după cum pot fi estimate din micrografiile TEM) sunt în bună concordanță cu dimensiunea medie a cristalitelor, rezultată din datele de difracție de raze X, ceea ce dovedește natura de monocristale a particulelor. Această caracteristică este evidențiată și de transparența lor. Imaginea HRTEM din Figura 4 (b) prezintă foarte clar franjuri ordonate, spațiate la 0,35 nm, ceea ce corespunde din punct de vedere structural, planurilor cristaline (101) ale fazei anatas. Aceste rezultate sunt, de asemenea, în concordanță cu datele de difracție de raze X, care au detectat anatasul ca unică fază cristalină a TiO_2 în nanopulberile preparate (T, TN0,5 și TN2).



Figura 4. Imaginile TEM pentru probele: T_500 (a); TN0,5_500 (c); TN2_500 (d) şi imaginea HRTEM pentru proba TN2 500 (b).

Măsurătorile magnetice

Valorile susceptibilităților magnetice ale probelor nedopate (T), precum și ale celor dopate (TN0,5 și TN2) sunt prezentate în Tabelul 1. În cazul nanopulberilor TN0,5 și TN2, indiferent de concentrația dopantului și de temperatura la care au fost tratate termic, se constată un comportament paramagnetic. Spre deosebire de probele dopate, proba nedopată (T) a fost diamagnetică ($\chi_T = -0.04 \cdot 10^{-6}$). Modificarea caracterului diamagnetic al TiO₂ nedopat în unul paramagnetic, prin introducerea dopantului (care înlocuiește parțial ionii de Ti și/sau ocupă poziții interstițiale în rețea) este confirmată de datele de literatură (Wang și colab. 2001).

Din Tabelul 1 se poate constata că susceptibilitatea magnetică crește cu concentrația dopantului, indiferent de temperatură. În același timp, valorile tensiunii interne și a randamentului de îndepărtare a nitrobenzenului, descresc cu concentrația dopantului. Acest lucru ar putea să sugereze faptul că un paramagnetism scăzut ar putea coexista cu unele defecte ce ar putea acționa ca centri activi din punct de vedere fotocatalitic. Astfel, pentru nanopulberile dopate cu Ni, cel mai bun randament de îndepărtare a nitrobenzenului a fost obținut în cazul probei TN0,5, care a prezentat cea mai mare tensiune internă $\langle S \rangle = 1,15 \cdot 10^{-3}$ și cea mai mică susceptibilitate magnetică $\chi = 0,37 \cdot 10^{-6}$ cm³/g, după cum se va arăta la evaluarea proprietăților fotocatalitice.

Evaluarea proprietăților fotocatalitice

Doparea cu Ni a TiO₂ a îmbunătății proprietățile fotocatalitice ale nanopulberilor preparate, exprimată sub formă de randament de îndepărtare a nitrobenzenului (η_{NB}) din apă. Astfel, pentru nanopulberile tratate termic la 400°C, în condițiile experimentale deja menționate și după 2 ore de iradiere, s-a înregistrat o creștere semnificativă a activității fotocatalitice. Valoarea η_{NB} obținută pentru pulberea nedopată (T) a crescut de la 54,14 %, la 61,48 % (pentru proba TN2), respectiv la 72,25 % (pentru proba TN0,5). Obținerea unor rezultate fotocatalitice mai bune pentru valori mai mici ale concentrației Ni este în concordanță cu datele de literatură (Chen și colab. 2008).

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

3.3.2. Pulberi de TiO₂ dopat cu Fe

Rezultatele cercetării prezentate au făcut obiectul lucrării: "Sol-gel iron doped nanopowders: synthesis, structural characterization and applications" (Crișan și colab. 2013), trimisă la publicat la Powder Technology, aflată la referenți. Exemplificăm rezultatele pentru probele T, TF0,5 și TF2.

Analiza termică

Comportarea termică a evidențiat transformarea de la TiO_2 amorf la anatas la 358°C pentru proba TF0,5 și la 401°C pentru proba TF2. Curbele DTA, TG și DTG au confirmat același program de tratament termic ca și în cazul probelor dopate cu Ni.

Difracția de raze X (XRD)

Din datele de difracție de raze X prezentate în Tabelul 4 rezultă că:

• Picurile de difracție corespund fazei tetragonale a anatasului indiferent de concentrația dopantului și de temperatura de tratament termic (300-500°C).

• Valorile dimensiunii medii de cristalit <D> cresc cu temperatura atât pentru probele T cât și pentru probele TF indiferent de concentrația dopantului.

• Creșterea concentrației dopantului conduce la descreșterea atât a dimensiunii de cristalit <D> cât și a tensiunii interne <S> indiferent de valoarea temperaturii.

• Cea mai mare valoare a tensiunii interne a rețelei $\langle S \rangle$ (1.19 x 10⁻³) și a dimensiunii de cristalit $\langle D \rangle$ (236 Å) a prezentat-o proba cu cea mai mică concentrație de dopant, TF0,5 la 400°C. După cum se vede din Tabelul 4 acești parametri au condus la cea mai bună activitate fotocatalitică ($\eta_{NB}=84,91\%$).

Tabelul 4. Variația cu temperatura a parametrilor structurali din datele XRD, a susceptibilităților magnetice și a activităților fotocatalitice pentru proba de TiO_2 nedopat (T) și pentru probele de TiO_2 dopat cu Fe (TF).

Temperatura	Parametrii	т	TF	
[°C]	structurali	1	TF0,5	TF2
	a [Å]	3.7812	3.7858	3.7808
	c [Å]	9.5148	9.4572	9.4815
	UCV [Å ³]	136.04	135.75	135.53
300	<d>[Å]</d>	138	165	114
	$\langle S \rangle \cdot 10^3$	0.06	0.75	0.53
	$\eta_{NB}\%$	50.07	56.95	68.47
	$\chi \cdot 10^{6} [\text{cm}^{3}/\text{g}]$	-0.04	1.07	4.44
	a [Å]	3.7809	3.7811	3.7792
	c [Å]	9.4993	9.4786	9.5179
	UCV [Å ³]	135.80	135.51	135.93
400	<d>[Å]</d>	166	236	176
	$ \cdot 10^{3}$	1.27	1.19	0.67
	η_{NB} %	54.14	84.91	71.77
	$\chi \cdot 10^6 [\text{cm}^3/\text{g}]$	-	0.59	4.34
500	a [Å]	3.7792	3.7809	3.7833
	c [Å]	9.4959	9.4950	9.4973
	UCV [Å ³]	135.62	135.73	135.94
	<d>[Å]</d>	302	368	245
	$ \cdot 10^{3}$	0.54	0.95	0.74
	$\eta_{\rm NB}$ %	57.24	82.34	63.66
	$\chi \cdot 10^6 [\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}]$	-	0.80	3.39

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

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

• Deoarece diferențele dintre valorile UCV are probei T și ale probelor TF sunt mici, se poate sugera că starea de oxidare a dopantului este Fe^{3+} (raza ionică a $\text{Fe}^{3+} = 0,64$ Å, mai apropiată de raza ionică a $\text{Ti}^{4+} = 0,68$ Å decât $\text{Fe}^{2+} = 0,76$ Å). Se poate presupune ca dopantul poate ocupa pozițiile interstițiale ale soluției solide pe bază de TiO₂.

Datelele XPS au confirmat starea de oxidare a dopantului Fe³⁺.

Micrografiile TEM și HRTEM prezentate în Figura 5 au confirmat prezența unor nanoparticule poliedrice uniforme cu tendință de formare a agregatelor submicronice sferice, cu structură de anatas.



Figura 5. Imaginile TEM pentru probele: T_500 (a); TF0,5_500 (c); TF2_500 (d) şi imaginea HRTEM pentru proba TF2_500 (b).

Măsurătorile magnetice.

Valorile susceptibilităților magnetice prezentate în Tabelul 4 confirmă comportarea diamagnetică a probei T ($\chi_T = -0.04 \cdot 10^{-6}$) și paramagnetică a probelor TF, indiferent de concentrația dopantului și temperatură. Valorile susceptibilității magnetice cresc cu concentrața dopantului, indiferent de temperatură. În același timp valorile tensiunii de rețea $\langle S \rangle$ și a randamentului de îndepărtare a nitrobenzenului (η_{NB}) descresc cu creșterea concentrației dopantului. Aceasta poate sugera că un paramagnetism slab poate să coexiste cu câteva defecte care pot să devină centrii fotocatalitici activi. Pentru concentrații mai mici de dopant (0,5%), câmpul intracristalin probabil ecranează interacțiunea dintre centrii paramagnetici din rețeaua gazdă, favorizând astfel apariția centrilor fotocatalitici activi. Astfel pentru probele dopate cu Fe, cea mai bună activitate fotocatalitică ($\eta_{NB}=84,91\%$) a fost obținută pentru proba TF0,5_400 cu tensiunea internă $\langle S \rangle =1,19x10^{-3}$ și susceptibilitatea magnetică $\chi=0,59x10^{-6}$ cm³/g.

Activitatea fotocatalitică

Doparea cu Fe a TiO₂ a îmbunătățit proprietățile fotocatalitice. Valoarea lui η_{NB} , după 2 ore de iradiere, obținută pentru proba nedopată (T_400) a crescut de la 54,14% la 71.77% pentru proba TF2_400 și la 84,91% pentru proba TF0,5 400.

3.3.3. Pulberi de TiO₂ dopat cu Co

Rezultatele cercetării prezentate au făcut obiectul lucrării: ""The effect of Co dopant on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders" (Drăgan și colab. 2013), trimisă la publicat la Materials Chemistry and Physics. Exemplificăm rezultatele pentru probele T, TC0,5, TC1 și TC2.

Analiza termică

Comportarea termică a evidentiat transformarea de la TiO₂ amorf la anatas la 376°C pentru proba TC0,5 si la 420°C pentru proba TC2. Curbele DTA, TG si DTG au confirmat acelasi program de tratament termic ca si în cazul probelor dopate cu Ni și Fe.

Datele de *difracție de raze X* sunt prezentate în Tabelul 5.

Tabelul 5. Variatia cu temperatura a parametrilor structurali din datele XRD, a susceptibilitătilor magnetice și a activităților fotocatalitice pentru proba de TiO_2 nedopat (T) și pentru probele de TiO_2 dopat cu Fe (TF).

Т	Parametrii			Co _x Ti _{1-x} O ₂	
[°C]	structurali	$110_{2}(1)$	x=0,5% (TC0,5)	x=1% (TC1)	x=2% (TC2)
300	a [Å]	3.7812	3.7900		amorf
	c [Å]	9.5148	9.4572		
	UCV [Å ³]	136.04	135.84	amorf	
	<d>[Å]</d>	138	111		
	$.10^{3}$	0.06	1.17		
	η_{NB} %	50.07	63.97	76.01	69.48
	$\chi .10^{-6} [cm^{3}/g]$	- 0.04	0.62	1.17	2.53
	a [Å]	3.7809	3.7862	3.7823	3.7856
	c [Å]	9.4993	9.4892	9.4759	9.4928
	UCV [Å ³]	135.80	136.03	135.56	136.04
400	<d>[Å]</d>	166	291	245	256
	$.10^{3}$	1.27	1.36	1.15	0.17
	η_{NB} %	54.14	66.07	81.03	67.93
	$\chi .10^{-6} [\text{cm}^{3}/\text{g}]$		0.72	1.82	2.35
500	a [Å]	3.7792	3.7816	3.7800	3.7803
	c [Å]	9.4959	9.4950	9.4918	9.4802
	UCV [Å ³]	135.62	135.79	135.62	135.48
	<d>[Å]</d>	302	332	372	359
	$.10^{3}$	0.54	0.88	0.91	0.69
	$\eta_{\rm NB}$ %	57.24	64.76	47.81	67.17
	$\chi .10^{-6} [cm^{3}/g]$		0.68	1.48	2.57

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

Din datele de difracție de raze X prezentate rezultă că:

• Exceptând probele TC1 300 și TC2 300 care sunt amorfe, picurile de difracție corespund fazei tetragonale a anatasului pentru toate celelalte probe preparate.Valorile constantelor de rețea conduc la concluzia că a fost obtinută o solutie solidă de forma $Co_v Ti_{1,v}O_2$.

• Valorile dimensiunii medii de cristalit <D> cresc cu temperatura atât pentru proba T, cât și pentru probele TC indiferent de concentrația dopantului. Variația valorilor <D> și <S> cu temperatura, calculată în cazul nanopulberilor din TiO₂ nedopat indică faptul că cea mai ridicată stare de dezordine structurală a fost semnalată la 400°C. Aceasta sugerează că densitatea defectelor în structura locală, probabil vacanțe de oxygen, este cea mai ridicată în acest caz (<S>=1,27 x 10⁻³). Corelarea rezultatelor experimentale cu microstructura sugerează că defectele locale (deficit de oxygen) în rețeaua inițială rețiculară a gazdei, și anume germeni cristalini de TiO₂, par să influenteze decisiv comportarea acestor probe în aplicatii. Când ionii de Co difuzează în

rețea și se obține o soluție solidă $Co_x Ti_{1-x}O_2$, efectele acceptării ionilor străini se pot suprapune cu dezordinea existentă în rețeaua gazdă, ceea ce cauzează majoritatea schimbărilor structurale; de ex. în aproapte toate cazurile pentru care x>0 și indifferent de temperatură, dimensiunea medie de cristalit este aproape dublă (vezi Tab.5).

• Concentrația Co, care imprimă caracterul paramagnetic soluțiilor solide, influențează evoluțiile factorilor $\langle D \rangle$ și $\langle S \rangle$ prin competiția dintre: deficitul de oxigen "dobândit" de TiO₂ nedopat prin metoda sol-gel (influențat de temperatură), difuzia dopantului în rețeaua gazdă (influențată de razele ionice și valențe: Co²⁺=0,74 Å și Co³⁺= 0,63 Å) și interacțiile de superschimb dintre momentele magnetice ale moleculelor soluției solide (influențate de concentrația Co).

• Valorile cele mai ridicate pentru UCV (=136,04 Å³) au fost calculate pentru TiO₂ nedopat la 300°C (proba T_300) și proba de TiO₂ dopat cu Co (2%) la 400°C (proba TC2_400). In general, cu creșterea temperaturii de tratament termic a fost observată o mică tendință de descreștere a volumului celulei elementare (Tab.5). Astfel, comparativ cu faza anatas standard din fișa ASTM, în care UCV=136,31 Å³, valorile volumului celulei elementare au fost găsite cu maxim 0,6 % mai mici. In cazul TiO₂ nedopat, contracția ușoară și permanentă a volumului celulei, poate fi pusă mai curând pe seama unor deformări ușoare ale legăturilor dintre atomi la creșterea temperaturii de calcinare, decât pe modificarea densității de vacanțe (deficit de oxygen), când se schimbă numai densitatea materialului (Kittel, 1971). Fluctuațiile valorilor UCV ale soluției solide Co_xTi_{1-x}O₂ cu concentrația doapntului, pot fi puse în legătură mai curând cu fenomenele de difuzie și cu valența ionilor de Co participanți la schimbul ionic cu Ti.

Datelele XPS au confirmat starea de oxidare a dopantului Co^{2+} și Co^{3+} .

Micrografiile TEM și HRTEM prezentate în Figura 6 au confirmat prezența unor nanoparticule poliedrice uniforme cu tendință de formare a agregatelor submicronice sferice, cu structură de anatas.



Figura 6. Imaginile TEM pentru probele: T_500 (a); TC0,5_500 (c); TC2_500 (d) şi imaginea HRTEM pentru proba TC2 500 (b).

Măsurătorile magnetice.

Valorile susceptibilităților magnetice prezentate în Tabelul 5 confirmă comportarea diamagnetică a probei T ($\chi_T = -0.04 \cdot 10^{-6}$) și paramagnetică a probelor TC, indiferent de concentrația dopantului și temperatură. Susceptibilitatea magnetică, χ crește în aceeași proporție cu concentrația dopantului (aproximativ de 4 ori), raport care este păstrat indifferent de temperatura de calcinare. Creșterea semnalului paramagnetic cu creșterea concentrației dopantului este urmată de o descreștere a tensiunilor interne, a numărului de defecte și a

amplitudinii distorsiunilor din rețea. Când concentrația dopantului rămâne scăzută, x=0,5%, câmpul intracristalin are abilitatea de a ecrana interacțiunile dintre spinii moleculelor paramagnetice ai soluției solide $Co_xTi_{1-x}O_2$ deoarece distanța dintre spini este încă mare. Susceptibilitatea și importanța interacțiunii momentelor magnetice cresc cu creșterea concentrației dopantului, caz în care efectul de ecranare datorat câmpului intracristalin slăbește. Efectul este că prin cuplarea spinilor, ordinea magnetică poate reduce treptat starea generală de dezordine din rețea. Un exemplu clar privind evoluția importanței acestui efect poate fi urmărit la 400°C, pentru concentrația Co de 1 și 2%. Aceste cuplaje între spinii magnetici ai moleculelor pot fi explicate prin tendința naturală a oricărui sistem de a se stabiliza într-o stare energetică cât mai favorabilă. La o concentrație a Co de 1%, interacțiunile magnetice devin semnificative și teoretic starea de dezordine scade. La 400°C, odată cu scăderea valoarii lui <D> scade și valoarea lui <S> de la 1,36 x10⁻³ (pentru x=0,5%) la 1.15 x 10⁻³ (pentru x=1%). Randamentul fotocatalitic măsurat după 2 ore de iradiere, are cea mai mare valoare (η_{NB} =81,03%), ceea ce sugerează prezența unui număr mare de centrii chimic activi. Simultan cu substituțiile majoritare Co²⁺ \rightarrow Ti⁴, pot avea loc și unele de tipul Co³⁺ \rightarrow Ti⁴. Diferența dintre razele ionice ale Co²⁺ (0,74 Å) și Co³⁺ (0,63 Å) împreună cu cuplarea spinilor moleculelor paramagnetice ai soluției solide Co_xTi_{1-x}O₂, pot reduce tensiunea ,<S> determinată prin calcul.

Activitatea fotocatalitică

Doparea cu Co a TiO₂ a îmbunătățit proprietățile fotocatalitice. Valoarea lui η_{NB} , după 2 ore de iradiere, obținută pentru proba nedopată, T_400, a crescut de la 54,14% la 66,07 % pentru proba TC0,5_400, la 81,03% pentru proba TC1 400 și la 67,93 % pentru proba TC2 400. (vezi Tabelul 5).

4. Testarea preliminară a capacității fotocatalitice a nanopulberilor sintetizate în degradarea nitrobenzenului din soluții sintetice și selectare fotocatalizator

Printre tehnicile moderne aplicate cu succes în tratarea apelor cu continut de poluanti toxici, refractari, cum este si cazul nitronenzenului (NB), se numără și procedeele de oxidare avansată (AOPs), care se bazează în principal pe degradarea poluantului prin intermediul speciilor oxidante generate *in-situ*. În cazul fotocatalizei heterogene bazată pe utilizarea de catalizatori de tipul semiconductorilor, de exemplu TiO₂ (Bathtkande 2001, Kazhukharov 2001, Ohno 2004, Hashimoto 2005, Rejnders 2008), generarea acestor specii are la bază excitarea cu radiatii luminoase a oxidului metalic, care induce separarea de sarcini (electroni si goluri) prin transferul electronilor din banda de valentă (BV) în banda de conductie (BC). Sarcinile separate migrează la suprafata catalizatorului unde interacționează cu speciile adsorbite (H₂O, OH⁻, O₂, poluant organic) prin reacții de oxidoreducere. Cu toate că fotocataliza heterogenă reprezintă o metodă eficientă de degradare, una dintre problemele practice care apare în cazul utilizarii TiO₂ ca fotocatalizator este recombinarea golurilor h^+ cu electronii e⁻ care determină utilizarea ineficientă a luminii și implicit scăderea eficienței de conversie a poluanților. În acest context, cercetările în domeniul proiectării și sintezei de catalizatori au ca obiective inhibarea sau încetinirea procesului de recombinare de sarcini (Lee și Park 2013). Una din modalitățile de inhibare a recombinarii sarcinilor o constitue doparea semiconductorului cu metale sau nemetale (Xu 2002; Anpo și Takeuchi 2003; Shen 2009). În cazul doparii cu metale principalele tehnici aplicate sunt impregnarea, coprecipitarea și metoda sol-gel, ultima fiind cel mai des aplicată (Carp și Huisman 2004, Crisan și colab. 2011).

Studii în domeniu, evidențiază că dintre parametrii carea influențează semnificativ activitatea fotocatalitică a semiconductorilor dopați cei mai importanți sunt : tipul dopantului metalic și concentrația acestuia, precum și temperatura de calcinare a catalizatorului dopat (Litter și Navio 1994; Chatterjee și Dasgupta 2009; Nikam 2012; Tayade 2012). În consecință în vederea selectării fotocatalizatorului care asigură degradarea avansată a NB din soluții sintetice ne-am propus să studiem influența acestor parametrii asupra eficienței și constantei de viteză a conversiei poluantului. În acest sens au fost testați catalizatori pe bază de TiO₂ dopați cu Fe, Co, Ni în diferite concentrații cuprinse între 0,5-5% (raportat la masa TiO₂), calcinați la trei temperaturi, respectiv 300;400;500°C. Experimente de degradare fotocatalitică au fost realizate pe soluție sintetică unicompnent ([NB]₀ = 2,52 x 10⁻⁴M) în care a fost barbotat aer (50 L/h), în urmatoarele condiții de lucru: pH=7; doză catalizator = 100 mg/L; timp iradiere = 30 -240 min. Pentru realizarea experimentelor s-a utilizat reactorul UV-VIZ Heraeus dotat cu lampă cu mercur, de presiune medie, imersată (TQ150-Z₁), care emite în domeniul UVA-VIZ (λ =320-600nm), cu o intensitate incidentă a fluxului de fotoni, I₀=5,8x10⁻⁶ einstein s⁻¹ (Calvert și Pitts

1966). Pentru evaluarea cineticii și eficienței degradarii în diferite condiții experimentale, probele inițiale și cele iradiate au fost supuse controlului analitic la indicatorul NB prin metoda gaz-cromatografică (GC).

Influența naturii și concentrației dopantului. În funcție de natura lor dopanții metalici pot fi prezenți în matricea TiO_2 în stării de oxidare diferite, cu raze ionice caracteristice, care vor interacționa specific cu perechile de electroni/goluri fotogenerați prin iradierea catalizatorilor, determinând variații ale vitezei de recombinare a sarcinilor, cu implicații directe asupra activității fotocatalitice a catalizatorilor dopați. În plus, dopanții metalici în funcție de nivelul concentrației lor pot acționa atât ca centrii activatori cât și ca centrii inhibitori ai procesului de recombinare de sarcini, nivelul conținutului de dopant având un rol determinant asupra îmbunătățirii caracteristicilor fotocatalitice ale catalizatorului. Experimentele de degradare NB s-au realizat cu TiO₂ nedopat și respectiv cu TiO₂ dopat cu 0,5-5% Fe, Co, Ni calcinați la 400°C. Analiza comparativă a rezultatelor obținute relevă următoarele aspecte:

- în prezența dopantului, indiferent de tipul și concentrația acestuia se asigură îmbunătățirea eficienței de degradare a poluantului, valorile randamentelor de conversie NB la timp de iradiere de 240 min. fiind superioare celui înregistrat la utilizarea TiO₂ nedopat (79%);

- la același conținut de dopant, constanta de viteză a degradării poluantului variază funcție de natura dopantului, activitatea fotocatalitică a catalizatorilor descrescând în general în ordinea Fe-TiO₂> Co-TiO₂ > Ni-TiO₂, fapt confirmat și de valorile constantelor de viteză care descresc, de exemplu la un conținut de 2% dopant, de la 1,76 x10⁻⁴ s⁻¹ (Fe) la 1,35 x10⁻⁴ s⁻¹ (Ni); diferența de fotoactivitate înregistrată este determinată în principal de configurația electronică specifică a ionilor diferiților dopanți, aceștia fiind prezenți în aceeași stare de oxidare M³⁺, fapt confirmat de valorile apropiate ale razelor lor ionice cu cea a Ti⁴⁺ (Răileanu și colab.2013);

- dintre dopanți, Fe^{3+} care prezintă cel mai mare numar de orbitali *d* semivacanți disponibili pentru captarea de electroni fotogenerați va induce cel mai puternic efect inhibitor asupra recombinării de sarcini cu influență pozitivă asupra capacității fotocatalitice a catalizatorului, confirmată de valoarea superioară a eficienței de degradare poluant (97,4%) înregistrată la 240 min. iradiere pentru 0,5% conținut de dopant comparativ cu Co^{3+} si Ni³⁺ pentru care s-au obținut eficiențe de degradare $\leq 93\%$;

- fiecare dopant prezintă o concentrație optimă care asigură eficiență maximă de degradare: 0,5% pentru Fe și respectiv 1% pentru Co si Ni corespunzător unor valori ale k_{NB} de 2,5x10⁻⁴s⁻¹(Fe) și respectiv 2,2x10⁻⁴s⁻¹ (Co, Ni);

- în cazul TiO₂ dopat cu Fe, concentrația de 0,5% stabilită ca optimă este confirmată și de alți autori, care evidențiază creșterea drastică a timpului de viață a sarcinilor la nivelul minutelor sau chiar orelor comparativ cu TiO₂ nedopat pentru care timpul mediu de viață al cuplului e^{-}/h^{+} este de ordinul ns (Cordischi 1988; Bally 1998; Gennari și Pasquevich 1998);

- creșterea conținutului de dopant pâna la nivelul celui optim determină îmbunătățirea fotoactivității catalizatorului ca în cazul dopanților Co și Ni; astfel, dublarea concentrației dopantului de la 0,5 la 1% asigură creșterea valorilor constantelor de viteză în raport cu degradarea NB cu 45% și reapectiv 21%;

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

- doparea cu metale grele a TiO₂ asigură pe lânga îmbunătățirea procesului de separare de sarcini și creșterea absorbanței catalizatorului în domeniul vizibil datorită scăderii nivelului energetic al benzii interzise. Spectrele de absorbție în domeniul UV-VIZ ale celor trei catalizatori dopați cu concentrațiile optime de Fe, Co, Ni stabilite experimental, comparativ cu spectrul TiO₂ nedopat, prezentate în figura 7 evidențiază că absorbanța în domeniul vizibil (λ =400-600 nm) descrește în ordinea 0,5% Fe-TiO₂> 1% Co-TiO₂> 1% Ni-TiO₂ ceea ce confirmă activitatea fotocatalitică superioară a catalizatorului dopat cu 0,5% Fe și posibilitatea aplicării eficiente a acestuia în instalații solare de depoluare a apelor reziduale.

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

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

- independent de natura dopantului și concentrația acestuia (0,5-2%) creșterea temperaturii de calcinare pe intervalul 300-400°C are un efect pozitiv asupra eficienței degradarii NB; astfel, la 240 min. iradiere și

temperatură de calcinare de 400°C randamentele de degradare poluant prezintă în general valori \ge 93% comparativ cu cele înregistrate la 300°C care scad până la 74% ca în cazul catalizatorului dopat cu 0,5% Fe;



Figura 7. Spectrele de absorbție UV-VIZ pentru catalizatorii de TiO₂ și TiO₂ dopat cu 0,5%Fe, 1%Co și 1%Ni

- un efect opus al creșterii temperaturii se înregistrează pentru intervalul 400-500°C, care este mai accentuat cu creșterea concentrației de dopant; astfel, la 240 min. și concentrații de dopant de 1-2% se observă scăderea eficienței de degradare catalitică a NB până la 75-88% la temperatura de calcinare de 500°C; această comportare este determinată de aglomerarea particulelor favorizată de valori ridicate ale temperaturii de calcinare, care conduc la scăderea suprafeței specifice și implicit a adsorbției poluantului la interfața solid/lichid cu implicații negative asupra eficienței degradării acestuia și respectiv a fotoactivității catalizatorului;

- deoarece la concentrația de NB testată $(2,52x10^{-4}M)$ și timp de iradiere de 240 min., utilizarea catalizatorului 0,5% Fe-TiO₂ calcinat la 400°C asigură degradarea eficientă a poluantului (97% pentru 240 min. timp de iradiere) și valoarea maximă a constantei de viteză $(2,54x10^{-4} \text{ s}^{-1})$ s-a selectat ca optim acest tip de fotocatalizator care a fost aplicat în toate experimentele ulterioare.

5. Studiul influenței parametrilor de operare asupra eficienței degradării fotocatalitice a nitrobenzenului din soluții sintetice

S-a urmărit stabilirea condițiilor optime (doză catalizator, pH, concentrație inițială NB) care asigură îndepărtarea avansată a poluantului. Experimentele de de fotooxidare a NB au fost realizate pe soluții cu conținut de poluant cuprins între (0,37 - 8,45) x 10^{-4} M, la diferite valori ale pH-ului (4, 7, 10), doze de fotocatalizator de 50-500 mg/L și timpi de iradiere 60-240 min.

Studiul influenței dozei de catalizator asupra eficienței degradării a relevat următoarele concluzii:

- creșterea dozei de catalizator în intervalul 50-250 mg/L asigură îmbunătățirea eficienței de degradare de la 86% la 99% pentru un timp de iradiere de 240 min.; această comportare este datorată creșterii suprafeței specifice disponibile pentru adsorbția poluantului cu efect pozitiv asupra degradării acestuia, fapt evidențiat și de creșterea de 2,3 ori a valorii constantei de viteză (de la 1,35 x $10^{-4}s^{-1}$ la 3,05 x $10^{-4}s^{-1}$);

- majorarea dozei de catalizator peste 250 mg/L determină scăderea eficienței de degradare a poluantului astfel la o doză de 500 mg/L se înregistrează un randament de degradare de 79% si o valoare k_{NB} =1,08 x 10⁻⁴s⁻¹; efectul negativ al utilizării catalizatorului în exces este datorat creșterii turbidității soluției care determină reducerea distanței de pătrundere a radiației incidente și implicit a eficienței procesului de degradare (Robert 2003, Daneshvar 2004);

Studiul influenței pH-ului s-a realizat pe domeniul 4-10 la doza optimă de fotocatalizator (250 mg/L). Eficiența de degradare a poluantului la un timp de iradiere de 240 min. crește de la 94,4% la 99% concomitent cu creșterea pH-ului în intervalul 4-7. Creșterea ulterioară a pH-ului în domeniul alcalin (pH=10) determină scăderea eficienței de degradare la 88%. Comportarea se datorează efectelor complexe asupra reacției de oxidare fotocatalitică a substratului induse de variația pH-ului soluției, care sunt dependente de natura poluantului și de punctul de sarcină zero (pH_{ZPC}) al catalizatorului Acesta este cca. 7 în cazul catalizatorului TiO₂ dopat cu Fe (Di

Paola 2002). La dispersia pulberii de catalizator în apă, într-o primă etapă are loc hidratarea suprafeței acestuia urmată de protonarea (pH < pH_{ZPC}) sau deprotonarea (pH > pH_{ZPC}) ei în funcție de pH-ul soluției. În acest context degradarea compușilor organici ionizabili va fi puternic influențată de pH datorită interacțiilor dintre aceștia și suprafața catalizatorului încarcată electric. Compușii nepolari sau mai puțin polari, cum este și cazul NB vor fi mai bine adsorbiți pe suprafața neîncărcată a catalizatorului și viteza de degradare a substratului va atinge o valoare maximă la pH = pH_{ZPC} (Safari 2013). Rezultatele experimentale au evidențiat că valoarea maximă a constantei de viteză în raport cu degradarea NB (k_{NB} = 3,05 x 10⁻⁴s⁻¹) se obține la pH=7, selectat ca optim, similar cu cel raportat și de alți autori (Bathtkande 2004).

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

– creșterea concentrației initiale de NB cu un ordin de mărime determină reducerea de 4,5 ori a constantelor de viteză (de la 4,1 x 10^{-4} la 0,92 x 10^{-4} s⁻¹), randamentul de degradare poluant scăzând de la 99,7% la 74% la timp de iradiere de 240 min. Consideram ca aceasta se datoreaza competiției existente între poluant și produșii sai de degradare pentru consumarea speciilor radicalice implicate in reacțiile de fotooxidare;

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

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

6. Stabilirea parametrilor cinetici ai degradarii fotocatalitice a nitrobenzenului în diverse condiții de operare pe soluții sintetice.

Modelarea rezultatelor experimentale a condus la următoarele concluzii:

– conversia poluantului și mineralizarea azotului organic sub formă de ioni NO_3^- și NH_4^+ , decurg după cinetici de pseudo-ordinul I, fapt evidențiat de profilul ecuațiilor de viteză, obtinute prin linearizarea curbelor cientice în raport cu degradarea poluantului și eliberarea ionilor NO_3^- și NH_4^+ pentru timpi de iradiere situați între 60-240 min., la diferite concentrații inițiale de poluant cuprinse între (0,37-8,45) x 10⁻⁴M, în condițiile de operare stabilite ca optime;

– rezultatele experimentale obținute la degradarea NB prin fotocataliză, verifică modelul Langmuir-Hinshelwood (Fig. 8), care descrie cinetica proceselor catalitice heterogene; în consecință oxidarea poluantului $(k_r = 1,23 \times 10^{-7} \text{ Ms}^{-1})$ are loc la suprafața catalizatorului pe care este adsorbit substratul ($K_{ad} = 2022 \text{ M}^{-1}$) care interacționează cu speciile radicalice generate la iradierea fotocatalizatorului;



Figura 8. Linearizarea ecuației Langmuir-Hinshelwood pentru degradarea NB

– valorile timpilor de injumatățire estimați în conformitate cu ecuația Langmuir-Hinshelwood $(t_{1/2}^*)$ mai mari decat valorile celor determinați experimental $(t_{1/2})$ atestă că pentru domeniul concentrațiilor mici (0,37-5,30) x 10⁻⁴M, poluantul nu este în competiție cu intermediarii săi de degradare în consumarea radicalilor •OH implicați în procesele de oxidare, suprafața fotocatalizatorul prezentând un număr suficient de mare de situsuri active; la concentrații de NB mai mari (5,30-8,45) x 10⁻⁴M se constată că $t_{1/2} > t_{1/2}^*$ datorită apariției competiției între poluantul parinte și produșii sai de degradare aceștia din urma acționând drept captori de radicali •OH, comportare care este în concordanță cu scăderea valorilor k_{NB} la creșterea concentrației inițiale de poluant (cap. 5).

7. Evaluarea procesului de degradare din punct de vedere al eficienței energetice pe baza modelării parametrilor cinetici.

Aplicarea sistemelor de oxidare avansată, inclusiv a celor fotocatalitice, în tratarea apelor implică, prin specificul lor utilizarea de surse de iradiere (lămpi) consumatoare de energie electrică. În consecință, o evaluare corespunzătoare a performanțelor unui sistem de oxidare trebuie să includă și acest aspect. Un parametru practic, ușor de calculat este eficiența energetică (E_{EO}) care reprezintă numărul de kW necesari pentru scăderea concentrației poluantului cu un ordin de mărime într-un volum de 1000 L (m³) de apă uzată. Pentru reacțiile de ordinul I, cazul degradării fotocatalitice a NB, eficiența energetică ($kWh/m^3/ordin$), este definită de relația E_{EO} = Px1000/60xlog(c_i/c_f), unde c_i , c_f reprezintă concentrațiile inițială și finală de poluant iar P este puterea lămpii de Hg (kW). Valorile E_{EO} pentru sistemele de oxidare avansată testate în degradarea NB din soluția cu conținut de poluant de 2,52x10⁻⁴M, calculate pentru catalizatorii sintetizați de TiO₂ dopați cu Fe, Co, Ni în concentrațiile optime, în diverse condiții de operare au evidențiat următoarele concluzii:

 creșterea cu 22 % și respectiv 45% a consumurilor enegetice necesare degradării poluantului pentru dopanții Co și Ni comparativ cu Fe, ceea ce confirmă capacitatea fotocatalitică superioară a catalizatorului 0,5% Fe-TiO₂;

aplicarea procesului fotocatalitic de degradare în condițiile de operare stabilite ca optime se realizează cu consumuri energetice de 4,6 kWh/m³/ordin, ceea ce atestă performantele sistemului UV-VIZ/Fe-TiO₂ aplicat pentru îndepartarea avansată din apă a NB, poluant cu caracter toxic pronunțat.

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

Bibliografie

Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R., & Hashib, M. A. (2011). *Water, Air, Soil Pollut. 215,* 3-29 Anpo M., & Takeuchi M., (2003). *J. Catal. 216,* 505-516.

- Bally A.R., Korobeinikova E.N., Schmid P.E., Levi F., &.Bussy F.(1998). J. Phys. D Appl. Phys. 31, 1149-1154.
- Bathtkande D.S., Pangakar V.G., & Beenackers A.A.C.M (2001). J.Chem. Technol. Biotechnol. 77,102-116.

Bathtkande D.S., Kamble S.P., Sawant S.B., & Pangakar V.G. (2004) J. Chem. Eng. 102, 283-290.

Calvert, J.G., & Pitts, J.N. (1966). Photochemistry, John Wiley & Sons, New York.

Carp O., & Huisman C.L. (2004). Prog. Solid State Chem. 3, 233-177.

Chatterjee D., & Dasgupta S.(2009). J.Photochem. Photobiol.C. 6, 186-205.

Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Chem. Rev. 107, 2891-2959.

Chen, J., Yao, M., & Wang, X. (2008). J. Nanopart. Res. 10, 163-171.

Choi, W. Y., Termin, A., & Hoffmann, M. R. (1994). J. Phys. Chem. 98, 13669-13679.

Cordischi D., Burriesci N., DAlba F., Petrera M., Polizzetti G., & Schiavello M.(1988). Solid State Chem. 56, 182-186.

- Crișan, M., Răileanu, M., Ianculescu., Crișan, D., & Drăgan, N., Sol-gel TiO₂ based oxide systems. In R.E. Morris (Ed), *The sol-gel process: uniformity, polymers and applications* (pp.1-135). New York: Nova Science Publishers, Inc.
- Daneshvar N., Salari D., & Khataee A.R.(2004). J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 162, 317-322.
- Di Paola A., Garcia-Lopez E., Ikeda S., Marci G., Ohtani B., & Palmisano L.(2002) Catal.Today 759, 87-93.
- Djerdj, I., Arčon, D., Jagličić, Z., & Niederberger, M. (2008). J. Solid State Chem. 181, 1571-1581.
- Gennari F.C., & Pasquevich D.M.(1998). J. Mater. Sci. 33, 1571-1578.
- Hashimoto K., Irie H., & Fujishima A.(2005). J.Appl. Phys. 448, 269-8285.
- Hermawan, P., Pranowo, H.D., & Kartini, I. (2011). Indonesian J. Chem., 11, 135-139.
- 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.
- Kazhukharov V., Vitanov P., Stefchev P., Kabasanova E., Machkova M., Blaskov V., Simeonov D., & Tzanev G. (2001). J. Environ.Prot.Ecol. 2, 107-111.
- Kittel, Ch. (1971). *Introduction to Solid State Physics,* fourth ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto.
- Lee S.-Y., & Park S.-J.(2013). J. Ind. Eng. Chem. 19, 1761–1769.
- Litter M.I., & Navio J.A.(1994) J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 84, 183-193.
- Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Catal. Today, 147, 1-59.
- Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., & Bomben, K.D. (1995) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics USA Inc., Minnesota 55317, 1995.
- Naumkin, A.V., Kraut-Vass, A., Gaarenstroom, S.W., & Powell, C.J. (2012) NIST X-ray photoelectron spectroscopy data-base. NIST standard reference database 20. Version 4.1 U.S. Secretary of Commerce on behalf of the U.S.A.
- Nikam V.S., Nakhate G.G., & Kanade K.G.(2012). J.Photocatal. Sci. 3, 71-79.
- Ohno T., Akiyoshi M., Umebayashi T., Asai K., Mitsui T., & Matsumura M.(2004). Appl. Catal. A, 265, 115-121.
- Panpae, K., Angkaew, S., Sritara, C., & Ngernsuttichaiporn, C., Kasetsart J (Natural Science, 41, 178-185.)
- Răileanu, M., Crişan, M., Niţoi, I., Ianculescu, A., Oancea, P., Crişan, D., & Todan, L.(2013a). Water Air Soil Pollut. 224, 1548, 45 pages, DOI 10.1007/s11270-013-1548-7.
- Răileanu, M., Crişan, M., Ianculescu, A., Crişan, D., Drăgan, N., Osiceanu, P., Şomăcescu, S., Stănică, N., Todan, L., & Niţoi, I.(2013b). Water Air Soil Pollut. 224, 1773, 10 pages, DOI 10.1007/s11270-013-1773-0.
- Rejnders L.(2008). J.Hazard. Mater. 152, 440-445.
- Robert D., Dongui B., & Weber J.V.(2003). J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 156, 195-200.
- Safari M., Nikazar M., & Dadvar M.(2013). J. Ind. Eng. Chem. 19, 1697-1702.
- 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., & Guouo J.(2009). J. Hazard. Mater. 162, 1193-1198.
- Tayade R.J., Bajaj H.C., & Jasra R.V., (2012). Desalination, 225, 160-165.
- Wang, J.A., Limas-Ballesteros, R., López, T., Moreno, A., Gómez, R., Novaro, O., & Bokhimi, X. J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 9692-9698.
- Xu A.W., Gao Y., & Liu H.Q.(2002). J. Catal. 207,151-157.