

STUDIUL PROCESULUI DE OBȚINERE, CARACTERIZARE ȘI TESTARE A EFECTULUI BACTERICID A UNOR MATERIALE ZEOLITICE FUNCȚIONALIZATE CU DIOXID DE TITAN

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor
la

Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Fizician PAULA SFÎRLOAGĂ

Conducător științific:	Prof.dr.ing Nicolae Vaszilczin
Referenți științifici:	Prof.dr.ing. Ioan Lazău CS I dr.fiz. Ioan Grozescu Prof.dr.ing. Nicolae Doca

Ziua susținerii tezei: 15.10.2010

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității în cadrul stagiului de doctorat cu frecvență la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului a Universității "Politehnica" din Timișoara. Doresc să mulțumesc tuturor celor care m-au susținut și m-au încurajat în realizarea ei.

Pentru realizarea acestei teze doresc să-i adresez mulțumiri deosebite conducătorului științific **Prof. dr. ing. Nicolae Vaszilcsin**, pentru îndrumarea și sprijinul acordat pe parcursul întregii perioade de stagiu.

Îmi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat, domnul președinte al comisiei **Prof. dr. ing. Lucian Mircea Rusnac**, decanul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria mediului din Timișoara și domniile **Prof. dr. ing. Ioan Lazău** de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara și **Prof. dr. ing. Nicolae Doca** de la Universitatea de Vest din Timișoara, care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei și pentru timpul acordat lucrării.

De asemenea, doresc să aduc alege mulțumiri domnului **CS I dr. fiz. Ioan Grozescu** pentru sprijinul permanent și îndrumarea continuă pe care mi le-a acordat pe parcursul întregii activități științifice.

Doresc să-i mulțumesc în mod deosebit doamnei **CS III dr. biochimist Carmen Lăzău** care, cu profesionalism, răbdare și înțelegere, m-a sprijinit necondiționat în întreaga mea activitate științifică și în realizarea acestei teze.

Mulțumesc colegilor mei de la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată, Timișoara, Departamentul de Materie Condensată pentru tot ajutorul și sprijinul acordat de-a lungul timpului.

Mulțumesc doamnei **CS I dr. ing. Cecilia Savii** de la Institutul de Chimie Timișoara al Academiei Române pentru analizele BET, doamnei **Șef lucrări dr. Corina Mișcă** de la Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară a Banatului Timișoara pentru sprijinul acordat în realizarea testărilor experimentale și doamnei **Dr. ing. Ana Pană** de la Universitatea „Politehnica” Timișoara pentru analizele FT-IR.

Mulțumesc în mod special părinților mei, fiicei mele și soțului meu, care pe parcursul acestor ani au fost alături de mine cu multă înțelegere și dragoste.

Dedic această teză cu multă dragoste fiicei mele Alexia Maria, soțului meu Alexandru și părinților mei.

Timișoara, octombrie 2010

Fizician Paula Sfîrloagă

Sfirloagă, Paula

STUDIUL PROCESULUI DE OBȚINERE, CARACTERIZARE ȘI TESTARE A EFECTULUI BACTERICID A UNOR MATERIALE ZEOLITICE FUNCȚIONALIZATE CU DIOXID DE TITAN

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 44, Editura Politehnica, 2010, 170 pagini, 95 figuri, 30 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN:978-606-554-177-1

Cuvinte cheie: TiO₂ nedopat și dopat, Zeolit funcționalizat cu TiO₂, Bactericid, Enterococi, Dezinfecție.

Rezumat,

Accesul la o apă potabilă sigură este o problemă esențială pentru sănătate, un drept fundamental al omului și o componentă a politicii reale pentru protecția sănătății. Problema majoră care se impune este evitarea poluării și limitarea efectelor ei. Acțiunile de prevenire a poluării apelor și combaterea efectelor acesteia sunt coordonate, în general, în toate țările, având la bază o legislație menită să protejeze resursele de apă ale țărilor respective. Procesele convenționale de dezinfecție a apei sunt deseori ineficiente sau prezintă unele dezavantaje (compuși secundari toxici, costuri ridicate, compuși care dau gust și miros apei). Dezvoltarea unor tehnologii eficiente pentru un mediu înconjurător curat, în scopul îndepărtării rapide și economice a microorganismelor din apă, a devenit obiectivul principal al multor organizații guvernamentale și industriale, precum și a multor domenii de cercetare.

Principalul scop al acestui studiu îl constituie obținerea unor noi materiale zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat și dopat cu ioni metalici sau nemetalici, care să prezinte activitate bactericidă cu aplicații în procesele de dezinfecție a apei, în vederea potabilizării acesteia. Pentru a evita unul din dezavantajele utilizării TiO₂ sub formă de pulbere, catalizator bine cunoscut pentru calitățile sale bactericide, s-a încercat fixarea acestuia într-o matrice zeolitică.

Obținerea și aplicarea materialelor zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat și dopat poate fi privită ca un instrument promițător de îmbunătățire a managementului durabil al resurselor de apă. De asemenea, caracterul netoxic, stabilitatea sa și ușurința obținerii sale îl prezintă ca material catalitic adecvat diverselor utilizări în protecția mediului

CUPRINS

CUPRINS

Listă de abrevieri	i
Listă de figuri	v
Listă de tabele	ix
Introducere	11
<i>Partea I</i>	
Capitolul I. Considerații generale asupra materialelor zeolitice și ale dioxidului de titan	12
1.1. Caracteristici generale ale zeoliților	12
1.1.1. Structura zeoliților	12
1.1.2. Clasificarea zeoliților	14
1.1.3. Nomenclatura zeoliților	14
1.1.4. Proprietățile zeoliților	15
1.1.5. Zeoliți sintetici	17
1.2. Caracteristici generale ale dioxidului de titan	18
1.2.1. Proprietăți ale dioxidului de titan	18
1.2.1.1. Caracteristici structurale	18
1.2.1.2. Proprietăți termodinamice	20
1.2.1.3. Proprietăți optice	21
1.2.1.4. Proprietăți electrice	21
1.2.1.5. Efecte fotocatalitice	23
Capitolul II. Obținerea și caracterizarea morfologică și structurală a materialelor catalitice	27
2.1. Metode de obținere a dioxidului de titan	27
2.1.1. Metoda sol-gel	27
2.1.2. Metoda hidrotermală clasică	28
2.1.3. Metoda hidrotermală în câmp de microunde	30
2.1.4. Sinteza prin microemulsie	32
2.1.5. Sinteza prin combustie	32
2.1.6. Sinteza electrochimică	32
2.2. Metode de obținere a materialelor zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan	33
2.3 Metode de caracterizare a materialelor	35
2.3.1. Difracție de raze X (XRD)	36
2.3.2. Spectroscopie UV-VIS	37
2.3.3. Microscopie electronica de baleiaj / spectrometru cu dispersie după energie (SEM / EDAX)	38
2.3.4. Microscopie de forță atomică (AFM)	39
2.3.5. Metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller)	40
2.3.6. Spectroscopia FT-IR	41
Capitolul III. Aplicațiile zeoliților și ale dioxidului de titan	42
3.1. Aplicațiile zeoliților	42
3.1.1. Activitatea bactericidă a zeolitelor funcționalizate	43

3.1.2. Utilizarea zeoliților în procese catalitice și ne-catalitice	45
3.1.2.1. Procese catalitice	45
3.1.2.2. Procese necatalitice	47
3.2. Aplicații ale dioxidului de titan	49
3.2.1. Decontaminarea apei	50
3.2.2. Decontaminarea aerului	51
3.2.3. Sensoristică	52
3.2.4. Suprafețe anti-aburire	52
3.2.5. Suprafețe cu proprietatea de auto-dezinfecție	53
3.2.6. Protecție anticorozivă	54

Partea II

Capitolul IV. Sinteza și caracterizarea dioxidului de titan 55

4.1. Motivația, scopul și principalele obiective ale tezei	55
4.2. Metoda sol-gel	56
4.2.1. Considerații generale	56
4.2.2. Modul de lucru	58
4.2.3. Sinteza TiO ₂ nedopat	59
4.2.4. Sinteza TiO ₂ dopat cu Ag	59
4.2.5. Sinteza TiO ₂ dopat cu N	60
4.3. Metoda hidrotermală	60
4.3.1. Generalități	62
4.3.2. Modul de lucru	62
4.3.3. Obținerea TiO ₂ nedopat și dopat cu Ag sau N prin MHMW	64
4.3.3.1. Sinteza TiO ₂ nedopat	64
4.3.3.2. Sinteza TiO ₂ dopat cu Ag	65
4.3.3.3. Sinteza TiO ₂ dopat cu N	65
4.3.4. Obținerea TiO ₂ nedopat și dopat cu Ag sau N prin FH	66
4.3.4.1. Sinteza TiO ₂ nedopat	66
4.3.4.2. Sinteza TiO ₂ dopat cu Ag	67
4.3.4.3. Sinteza TiO ₂ dopat cu N	67
4.4. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor sintetizate	68
4.4.1. Difracție de raze X	68
4.4.1.1. Difracție de raze X pentru materialele sintetizate prin metoda SG	69
4.4.1.2. Difracție de raze X pentru materialele sintetizate prin MHMW	71
4.4.1.3. Difracție de raze X pentru materialele sintetizate prin metoda FH	75
4.4.2. Spectroscopie UV-VIS	80
4.4.2.1. Spectroscopie UV-VIS pentru materialele sintetizate prin metoda SG	80
4.4.2.2. Spectroscopie UV-VIS pentru materialele sintetizate prin metoda MHMW	82
4.4.2.3. Spectroscopie UV-VIS pentru materialele sintetizate prin metoda FH	83
4.4.3. Microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectrometrie cu energie dispersată cu raze X	84
4.4.3.1. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin metoda SG	85

4.4.3.2. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin MHMW	87
4.4.3.3. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin metoda FH	89
4.5. Concluzii	91
Capitolul V. Sinteza și caracterizarea materialelor zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan	94
5.1. Considerații generale	94
5.2. Modul de lucru și materiale utilizate	95
5.3. Sinteza zeolitului funcționalizat cu TiO ₂ nedopat și dopat cu Ag sau N	97
5.3.1. Funcționalizarea zeolitului cu TiO ₂ nedopat și dopat prin metoda calcinării	97
5.3.2. Funcționalizarea zeolitului cu TiO ₂ nedopat și dopat prin metoda hidrotermală	97
5.4. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor sintetizate	98
5.4.1. Difracție de raze X	98
5.4.1.1. Difracție de raze X pentru materialele sintetizate prin metoda calcinării	98
5.4.1.2. Difracție de raze X pentru materialele sintetizate prin MHMW	100
5.4.1.3. Difracție de raze X pentru materialele sintetizate prin metoda FH	102
5.4.2. Spectroscopie UV-Vis	104
5.4.2.1. Spectroscopie UV-Vis pentru materialele sintetizate prin metoda calcinării	104
5.4.2.2. Spectroscopie UV-Vis pentru materialele sintetizate prin MHMW	107
5.4.2.3. Spectroscopie UV-Vis pentru materialele sintetizate prin metoda FH	108
5.4.3. Spectroscopie FT-IR	109
5.4.3.1. Spectroscopie FT-IR pentru materialele sintetizate prin metoda calcinării	109
5.4.3.2. Spectroscopie FT-IR pentru materialele sintetizate prin MHMW	112
5.4.3.3. Spectroscopie FT-IR pentru materialele sintetizate prin metoda FH	114
5.4.4. Determinarea suprafeței specifice S _{BET}	117
5.4.5. Microscopie electronică de baleiaj/EDAX	119
5.4.5.1. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin metoda calcinării	119
5.4.5.2. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin MHMW	122
5.4.5.3. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin metoda FH	125
5.5. Concluzii parțiale	128

Capitolul VI. Aplicații ale zeoliților funcționalizați cu dioxid de titan în dezinfecția apei	131
6.1. Considerații generale	131
6.2. Testarea efectului bactericid al materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristalelor de TiO ₂	132
6.2.1. Modul de lucru	133
6.3. Evaluarea efectului bactericid	135
6.3.1. Evaluarea efectului bactericid al materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristalelor de TiO ₂ nedopate/dopate cu Ag sau N obținute prin metoda calcinării	135
6.3.2. Evaluarea efectului bactericid al materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristalelor de TiO ₂ nedopate/dopate cu Ag sau N, sintetizate prin metoda hidrotermală în câmp de microunde	141
6.3.3. Evaluarea efectului bactericid al materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristalelor de TiO ₂ nedopate/dopate cu Ag sau N, sintetizate prin metoda <i>fast</i> hidrotermal	146
6.4. Concluzii parțiale	151
Capitolul VII. Concluzii finale	152
Bibliografie	159

INTRODUCERE

Protecția mediului și a populației au devenit obiective majore ale oamenilor de știință și un număr din ce în ce mai mare dintre aceștia caută noi sisteme fotocatalitice. Cercetarea unui fotocatalizator activat în domeniul vizibil are în vedere o creștere exponențială a numărului de aplicații ale acestuia.

Ultimele descoperiri în domeniul nanoștiinței și nanoingineriei sugerează că multe din problemele care implică calitatea apei ar putea fi rezolvate sau în mare parte ameliorate utilizând nanomateriale de tipul nanoadsorbantă, nanocatalizatori, nanoparticule bioactive, membrane catalitice nanostructurate și nanoparticule care îmbunătățesc filtrarea, descompunerea și inactivarea contaminanților din apă, alături de alte produse și procese rezultate în urma dezvoltării nanotehnologiei.

Nanoparticulele au un mare potențial ca și catalizatori și agenți redox activi pentru purificarea apei datorită ariilor de suprafață mari. În timpul ultimilor ani, nanoparticulele de dioxid de titan (TiO_2) s-au dovedit un fotocatalizator promițător, servind atât ca și catalizator oxidant cât și reductor pentru poluanții organici și anorganici în prezența luminii ultraviolete. Acest material a îndeplinit cel mai bine condițiile impuse fiind fotoactiv chimic și biologic inert, fotostabil și ieftin. Unii cercetători au redeschis subiectul utilizării fotocatalizatorilor în tratarea apelor contaminate cu poluanți organici și anorganici arătând succesul utilizării nanoparticulelor de TiO_2 pentru: degradarea compușilor organici (alcani și benzeni clorinați, dioxine, bifenili policlorurați) și reducerea ionilor toxici metalici [Cr (VI), Ag (I) și Pt (II)] în soluțiile apoase sub acțiunea luminii ultraviolete (UV).

În tehnologia de purificare a apei potabile se folosesc atât materiale cu proprietăți adsorbante cum sunt nanoparticule cu conținut metalic, nanomateriale cu carbon, zeoliți și dendrimeri, care au un domeniu larg de proprietăți fizico-chimice care le fac speciale, dar și materiale cu proprietăți dezinfectante cum sunt dioxidul de titan, argintul, etc.

Pentru a îmbunătăți caracteristicile materialelor zeolitice se recurge la funcționalizarea acestora cu nanomateriale. Funcționalizarea este o metodă foarte promițătoare în domeniul științei materialelor datorită proprietăților noi conferite materialelor funcționalizate.

Listă de abrevieri

AFM - Microscopie de forță atomică

BET - Metodă denumită după numele autorilor S. Brauner, P. H. Emmett, E. Teller

COV - Compuși Organici Volatili

EDAX - Spectrometru cu dispersie după energie

EDC - endocrine disruptor chemicals

FH-150-15 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin FH, autoclavat la 150⁰C, timp de 15 minute

FH-150-30 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin FH, autoclavat la 150⁰C, timp de 30 minute

FH-200-15 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin FH, autoclavat la 200⁰C, timp de 15 minute

FH-200-30 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin FH, autoclavat la 200⁰C, timp de 30 minute

FH150-Ag₂-15 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin FH, autoclavat la 150⁰C, timp de 15 minute

FH150-Ag₂-30 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin FH, autoclavat la 150⁰C, timp de 30 minute

FH200-Ag₂-15 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin FH, autoclavat la 200⁰C, timp de 15 minute

FH200-Ag₂-30 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin FH, autoclavat la 200⁰C, timp de 30 minute

FH150-Ag₃-15 - TiO₂ dopat cu 3% Ag, sintetizat prin FH, autoclavat la 150⁰C, timp de 15 minute

FH150-Ag₃-30 - TiO₂ dopat cu 3% Ag, sintetizat prin FH, autoclavat la 150⁰C, timp de 30 minute

FH200-Ag₃-15 - TiO₂ dopat cu 3% Ag, sintetizat prin FH, autoclavat la 200⁰C, timp de 15 minute

FH200-Ag₃-30 - TiO₂ dopat cu 3% Ag, sintetizat prin FH, autoclavat la 200⁰C, timp de 30 minute

FH150-N₂-15 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin FH, autoclavat la 150⁰C, timp de 15 minute

FH150-N₂-30 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin FH, autoclavat la 150⁰C, timp de 30 minute

FH200-N₂-15 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin FH, autoclavat la 200⁰C, timp de 15 minute

FH200-N₂-30 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin FH, autoclavat la 200⁰C, timp de 30 minute

FH150-N₃-15 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin FH, autoclavat la 150⁰C, timp de 15 minute

FH150-N₃-30 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin FH, autoclavat la 150⁰C, timp de 30 minute

FH200-N₃-15 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin FH, autoclavat la 200⁰C, timp de 15 minute

FH200-N₃-30 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin FH, autoclavat la 200⁰C, timp de 30 minute

ii Listă de abrevieri

FT-IR - Infraroșu cu transformată Fourier
HEU - Heulanditului
IR - Infraroșu
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA - Asociația Internațională a Zeoliților
MHMW - Metoda hidrotermală în câmp de microunde
FH - *Fast hydrothermal*
MHMW-150-15 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150°C, timp de 15 minute
MHMW-150-30 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150°C, timp de 30 minute
MHMW-200-15 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200°C, timp de 15 minute
MHMW-200-30 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200°C, timp de 30 minute
MHMW150-Ag₂-15 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150°C, timp de 15 minute
MHMW150-Ag₂-30 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150°C, timp de 30 minute
MHMW200-Ag₂-15 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200°C, timp de 15 minute
MHMW200-Ag₂-30 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200°C, timp de 30 minute
MHMW150-Ag₃-15 - TiO₂ dopat cu 3% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150°C, timp de 15 minute
MHMW150-Ag₃-30 - TiO₂ dopat cu 3% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150°C, timp de 30 minute
MHMW200-Ag₃-15 - TiO₂ dopat cu 3% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200°C, timp de 15 minute
MHMW200-Ag₃-30 - TiO₂ dopat cu 3% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200°C, timp de 30 minute
MHMW150-N₂-15 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150°C, timp de 15 minute
MHMW150-N₂-30 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150°C, timp de 30 minute
MHMW200-N₂-15 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200°C, timp de 15 minute
MHMW200-N₂-30 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200°C, timp de 30 minute
MHMW150-N₃-15 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150°C, timp de 15 minute
MHMW150-N₃-30 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150°C, timp de 30 minute
MHMW200-N₃-15 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200°C, timp de 15 minute
MHMW200-N₃-30 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200°C, timp de 30 minute
SBU - Unitate secundară de construcție a rețelei
SDA - Agenți conducători de structură
SEM - Microscop electronic de baleiaj
SFM - Microscopie de forță de scanare

SG – Metoda sol-gel

SG-1 – TiO₂ nedopat, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 250°C

SG-2 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 350°C

SG-500Ag₂ - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 500°C

SG-600Ag₂ - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 600°C

SG-500Ag₃ - TiO₂ dopat cu 3% Ag, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 500°C

SG-600Ag₃ - TiO₂ dopat cu 3% Ag, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 600°C

SG-500N₂ - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 500°C

SG-600N₂ - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 600°C

SG-500N₃ - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 500°C

SG-600N₃ - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 600°C

TI - Timp iradiere

UFC – Unități formatoare de colonii

UV-VIS - Ultraviolet- vizibil

VRE - Enterococi rezistenți la vancomicină

XRD - Difracție de raze X

Z-TiO₂-SG – Zeolit funcționalizat cu SG-1, sintetizat prin metoda calcinării, la temperatura de 400°C, timp de 60 minute

Z-TiO₂SG-Ag₂ - Zeolit funcționalizat cu SG-500Ag₂, sintetizat prin metoda calcinării, la temperatura de 400°C, timp de 60 minute

Z-TiO₂SG-Ag₃ - Zeolit funcționalizat cu SG-500Ag₃, sintetizat prin metoda calcinării, la temperatura de 400°C, timp de 60 minute

Z-TiO₂SG-N₂ - Zeolit funcționalizat cu SG-500N₂, sintetizat prin metoda calcinării, la temperatura de 400°C, timp de 60 minute

Z-TiO₂SG-N₃ - Zeolit funcționalizat cu SG-500N₃, sintetizat prin metoda calcinării, la temperatura de 400°C, timp de 60 minute

Z-TiO₂MHMW - Zeolit funcționalizat cu MHMW-150-15, sintetizat prin metoda MHMW

Z-TiO₂MHMW-Ag₂ - Zeolit funcționalizat cu MHMW150-Ag₂-15, sintetizat prin metoda MHMW, la temperatura de 150°C, timp de 15 minute

Z-TiO₂MHMW-Ag₃ - Zeolit funcționalizat cu MHMW150-Ag₃-15, sintetizat prin metoda MHMW, la temperatura de 150°C, timp de 15 minute

Z-TiO₂MHMW-N₂ - Zeolit funcționalizat cu MHMW150-N₂-15, sintetizat prin metoda MHMW, la temperatura de 150°C, timp de 15 minute

Z-TiO₂MHMW-N₃ - Zeolit funcționalizat cu MHMW150-N₃-15, sintetizat prin metoda MHMW, la temperatura de 150°C, timp de 15 minute

Z-TiO₂FH - Zeolit funcționalizat cu FH-200-30, sintetizat prin metoda FH, la temperatura de 150°C, timp de 15 minute

Z-TiO₂FH-Ag₂ - Zeolit funcționalizat cu FH200-Ag₂-30, sintetizat prin metoda FH, la temperatura de 150°C, timp de 15 minute

Z-TiO₂FH-Ag₃ - Zeolit funcționalizat cu FH200-Ag₃-30, sintetizat prin metoda FH, la temperatura de 150°C, timp de 15 minute

iv Listă de abrevieri

Z-TiO₂FH-N₂ - Zeolit funcționalizat cu FH200-N₂-30, sintetizat prin metoda FH, la temperatura de 150°C, timp de 15 minute

Z-TiO₂FH-N₃ - Zeolit funcționalizat cu FH200-N₃-30, sintetizat prin metoda FH, la temperatura de 150°C, timp de 15 minute

Listă de figuri

- Figura 1.1.** Coordinarea tetraedrică a atomilor T cu atomii O
- Figura 1.2.** Nivele energetice ale limitelor de bandă la câțiva fotocatalizatori uzuali
- Figura 2.1.** Încorporarea TiO_2 în Y-zeolit
- Figura 2.2.** Reprezentarea schematică a diverselor tipuri de interacțiuni ale unui fascicul electronic
- Figura 2.3.** Microscop de forță atomică și indicatorul optic: (a) consolă atingând o probă; (b) indicator optic
- Figura 4.1.** Cuptorul cu microunde utilizat în sinteza TiO_2 prin MHMW (a); autoclave utilizate în sinteza TiO_2 prin MHMW (b)
- Figura 4.2.** Instalație utilizată în sinteza TiO_2 prin metoda FH
- Figura 4.3.** Imagine difractometru de raze X PANalytical X'Pert PRO
- Figura 4.4.** Spectre de difracție cu raze X pentru SG_1 (a) și SG_2 (b), sintetizate prin metoda SG
- Figura 4.5.** Spectre de difracție de raze X pentru SG_500Ag₂ (a), SG_500Ag₃ (b), SG_600Ag₃ (c) și SG_600Ag₂ (d), sintetizate prin metoda SG
- Figura 4.6.** Spectre de difracție de raze X pentru SG_500N₃ (a), SG_500N₂ (b), SG_600N₂ (c) și SG_600N₃ (d), sintetizate prin metoda SG
- Figura 4.7.** Spectre de difracție de raze X pentru MHMW-200-30 (a) și MHMW-200-15 (b), sintetizate prin MHMW
- Figura 4.8.** Spectre de difracție de raze X pentru MHMW-150-15 (a) și MHMW-150-30 (b), sintetizate prin MHMW
- Figura 4.9.** Spectre de difracție de raze X pentru MHMW200-Ag₂-15 (a), MHMW200-Ag₃-15 (b), MHMW200-Ag₂-30 (c) și MHMW200-Ag₂-30 (d), sintetizate prin MHMW
- Figura 4.10.** Spectre de difracție de raze X MHMW150-Ag₂-15 (a), MHMW150-Ag₃-15 (b), MHMW150-Ag₂-30 (c) și MHMW150-Ag₂-30 (d), sintetizate prin MHMW
- Figura 4.11.** Spectre de difracție de raze X MHMW150-N₃-15 (a), MHMW150-N₂-15 (b), MHMW150-N₂-30 (c) și MHMW150-N₃-30 (d), sintetizate prin MHMW
- Figura 4.12.** Spectre de difracție de raze X MHMW200-N₂-30 (a), MHMW200-N₃-15 (b), MHMW200-N₂-15 (c) și MHMW200-N₃-30 (d), sintetizate prin MHMW
- Figura 4.13.** Spectre de difracție de raze X pentru FH-150-15 (a) și FH-150-30 (b), sintetizate prin FH
- Figura 4.14.** Spectre de difracție de raze X pentru FH-200-15 (a) și FH-200-30 (b), sintetizate prin FH
- Figura 4.15.** Spectre de difracție de raze X pentru FH150-Ag₂-15 (a), FH150-Ag₃-15 (b), FH150-Ag₂-30 (c) și FH150-Ag₃-30 (d), sintetizate prin FH
- Figura 4.16.** Spectre de difracție de raze X pentru FH200-Ag₂-15 (a), FH200-Ag₃-15 (b), FH200-Ag₂-30 (c) și FH200-Ag₃-30 (d), sintetizate prin FH
- Figura 4.17.** Spectre de difracție de raze X pentru FH150-N₃-15 (a), FH150-N₂-15 (b), FH150-N₂-30 (c) și FH150-N₃-30 (d), sintetizate prin FH
- Figura 4.18.** Spectre de difracție de raze X pentru FH200-N₂-15 (a), FH200-N₃-15 (b), FH200-N₂-30 (c) și FH200-N₃-30 (d), sintetizate prin FH
- Figura 4.19.** Imagine spectrofotometru UV-Vis-NIR de tip Lambda 950
- Figura 4.20.** Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru SG-1 (a), SG-500Ag₂ (b) și SG-500Ag₃ (c), sintetizat prin metoda SG

- Figura 4.21.** Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru SG-1 (a), SG-500N₂ (b) și SG-500N₃ (c), sintetizate prin metoda SG
- Figura 4.22.** Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru MHMW-150-15 (a), MHMW150-Ag₂-15 (b) și MHMW150-Ag₃-15 (c), sintetizate prin MHMW
- Figura 4.23.** Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru MHMW-150-15 (a), MHMW150-N₂-15 (b) și MHMW150-N₃-15 (c), sintetizate prin MHMW
- Figura 4.24.** Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru FH-200-30 (a), FH200-Ag₂-30 (b) și FH200-Ag₃-30 (c), sintetizate prin metoda FH
- Figura 4.25.** Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru FH-200-30 (a), FH200-N₂-30 (b) și FH200-N₃-30 (c), sintetizate prin metoda FH
- Figura 4.26.** Imaginea microscopului electronic de baleiaj *Inspect S*
- Figura 4.27.** Morfologia suprafeței prin SEM(a) și spectrul EDAX (b), pentru SG-500TiO₂, sintetizat prin metoda SG
- Figura 4.28.** Morfologia suprafeței prin SEM pentru SG-500Ag₂ (a) și SG-500Ag₃ (b) și spectrul EDAX pentru SG-500Ag₂ (c) și SG-500Ag₃ (d)
- Figura 4.29.** Morfologia suprafeței prin SEM pentru SG-500N₂ (a) și SG-500N₃ (b) și spectrul EDAX pentru SG-500N₂ (a) și SG-500N₃ sintetizate prin metoda SG
- Figura 4.30.** Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru MHMW-200-30 sintetizat prin metoda MHMW
- Figura 4.31.** Morfologia suprafeței prin SEM pentru MHMW200-Ag₂-30 (a) și MHMW200-Ag₃-30 (b) și spectrul EDAX pentru MHMW200-Ag₂-30 (c) și MHMW200-Ag₃-30 (d) sintetizate prin MHMW
- Figura 4.32.** Morfologia suprafeței prin SEM pentru MHMW200-N₂-30 (a) și MHMW200-N₃-30 (b) și spectrul EDAX pentru MHMW200-N₂-30 (a) și MHMW200-N₃-30 sintetizate prin MHMW
- Figura 4.33.** Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru FH-200-30 sintetizat prin metoda FH
- Figura 4.34.** Morfologia suprafeței prin SEM pentru FH200-Ag₂-30 (a) și FH200-Ag₃-30 (b) și spectrul EDAX pentru FH200-Ag₂-30 (c) și FH200-Ag₃-30 (d) sintetizate prin metoda FH
- Figura 4.35.** Morfologia suprafeței prin SEM pentru FH200-N₂-30 (a) și FH200-N₃-30 (b) și spectrul EDAX pentru FH200-N₂-30 (a) și FH200-N₃-30 sintetizate prin metoda FH
- Figura 5.1.** Schema de lucru pentru sinteza zeolitului funcționalizat cu dioxid de titan
- Figura 5.2.** Spectre de difracție cu raze X pentru Z-Na (a), Z-TiO₂-SG (b), sintetizat prin metoda calcinării
- Figura 5.3.** Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a), Z-TiO₂SG-Ag₃ (b), Z-TiO₂SG-Ag₂ (c), sintetizat prin metoda calcinării
- Figura 5.4.** Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a), Z-TiO₂SG-N₃ (b), Z-TiO₂SG-N₂ (c), sintetizat prin metoda calcinării
- Figura 5.5.** Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a), Z-TiO₂MHMW (b), sintetizat prin MHMW
- Figura 5.6.** Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a), Z-TiO₂MHMW-Ag₂, sintetizate prin MHMW
- Figura 5.7.** Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a), Z-TiO₂MHMW-N₂ (b), Z-TiO₂MHMW-N₃ (c), sintetizate prin metoda MHMW
- Figura 5.8.** Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a) și Z-TiO₂FH (b), sintetizat prin FH
- Figura 5.9.** Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a), Z-TiO₂FH-Ag₂ (b), Z-TiO₂FH-Ag₃ (c), sintetizate prin metoda FH

- Figura 5.10.** Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a), Z-TiO₂FH-N₂ (c), Z-TiO₂FH-N₃ (d), sintetizate prin metoda FH
- Figura 5.11.** Spectrele UV-VIS pentru probele: Z-Na și Z-TiO₂-SG (a), Z-TiO₂SG-Ag₂, Z-TiO₂SG-Ag₃ (b) și Z-TiO₂SG-N₂, Z-TiO₂SG-N₃ (c), sintetizate prin metoda calcinării
- Figura 5.12.** Spectrele UV-VIS pentru probele: Z-Na și Z-TiO₂MHMW (a), Z-TiO₂MHMW-Ag₂, Z-TiO₂MHMW-Ag₃ (b) și Z-TiO₂MHMW-N₂, Z-TiO₂MHMW-N₃ (c), sintetizate prin MHMW
- Figura 5.13.** Spectrele UV-VIS pentru probele: Z-Na și Z-TiO₂FH (a), Z-TiO₂FH-Ag₂, Z-TiO₂FH-Ag₃ (b) și Z-TiO₂FH-N₂, Z-TiO₂FH-N₃ (c), sintetizate prin metoda FH
- Figura 5.14.** Spectrul FT-IR pentru Z-Na, Z-TiO₂-SG și Z-TiO₂SG-Ag₂, Z-TiO₂SG-Ag₃, sintetizate prin metoda calcinării
- Figura 5.15.** Spectrul FT-IR pentru zeolitul Z-Na, Z-TiO₂-SG și Z-TiO₂SG-N₂, Z-TiO₂SG-N₃, sintetizate prin metoda calcinării
- Figura 5.16.** Spectrul FT-IR pentru Z-Na, Z-TiO₂MHMW și Z-TiO₂MHMW-Ag₂, Z-TiO₂MHMW-Ag₃, sintetizat prin metoda MHMW
- Figura 5.17.** Spectrul FT-IR pentru Z-Na, Z-TiO₂MHMW și Z-TiO₂MHMW-N₂, Z-TiO₂MHMW-N₃, sintetizat prin metoda MHMW
- Figura 5.18.** Spectrul FT-IR pentru Z-Na, Z-TiO₂FH și Z-TiO₂FH-Ag₂, Z-TiO₂FH-Ag₃, sintetizat prin metoda FH
- Figura 5.19.** Spectrul FT-IR pentru Z-Na, Z-TiO₂FH și Z-TiO₂FH-N₂, Z-TiO₂FH-N₃, sintetizat prin metoda FH
- Figura 5.20.** Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru Z-Na prin metoda calcinării
- Figura 5.21.** Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectru EDAX (b) pentru Z-TiO₂SG prin metoda calcinării
- Figura 5.22.** Morfologia suprafeței prin SEM pentru Z-TiO₂SG-Ag₂ (a) și Z-TiO₂SG-Ag₃ (b), spectrul EDAX pentru Z-TiO₂SG-Ag₂ (c) și Z-TiO₂SG-Ag₃ (d)
- Figura 5.23.** Morfologia suprafeței prin SEM pentru Z-TiO₂SG-N₂ (a) și Z-TiO₂SG-N₃ (b), spectrele EDAX pentru Z-TiO₂SG-N₂ (c) și Z-TiO₂SG-N₃ (d), sintetizate prin metoda calcinării
- Figura 5.24.** Morfologia suprafeței prin SEM Z-Na (a), spectrul EDAX pentru Z-Na (b), sintetizat prin metoda MHMW
- Figura 5.25.** Morfologia suprafeței prin SEM Z-TiO₂MHMW (a), spectrul EDAX pentru Z-TiO₂MHMW (b), sintetizat prin metoda MHMW
- Figura 5.26.** Morfologia suprafeței prin SEM pentru Z-TiO₂MHMW-Ag₂ (a) și Z-TiO₂MHMW-Ag₃ (b), spectrele EDAX pentru Z-TiO₂MHMW-Ag₂ (c) și Z-TiO₂MHMW-Ag₃ (d), sintetizat prin metoda MHMW
- Figura 5.27.** Morfologia suprafeței prin SEM pentru Z-TiO₂MHMW-N₂ (a) și Z-TiO₂MHMW-N₃ (b), spectrele EDAX pentru Z-TiO₂MHMW-N₂ (c) și Z-TiO₂MHMW-N₃ (d), sintetizate prin metoda MHMW
- Figura 5.28.** Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru Z-Na, sintetizat prin metoda FH
- Figura 5.29.** Morfologia suprafeței prin SEM pentru Z-Na (a) și Z-TiO₂FH (b), spectrele EDAX pentru Z-Na (c) și Z-TiO₂FH (d), sintetizat prin metoda FH
- Figura 5.30.** Morfologia suprafeței prin SEM pentru Z-TiO₂FH-Ag₂ (a) și Z-TiO₂FH-Ag₃ (b), spectrele EDAX pentru Z-TiO₂FH-Ag₂ (c) și Z-TiO₂FH-Ag₃ (d), sintetizat prin metoda FH
- Figura 5.31.** Morfologia suprafeței prin SEM pentru Z-TiO₂FH-N₂ (a) și Z-TiO₂FH-N₃ (b), spectrele EDAX pentru Z-TiO₂FH-N₂ (c) și Z-TiO₂FH-N₃ (d), sintetizat prin metoda FH

- Figura 6.1.** Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂SG asupra streptococilor fecali
- Figura 6.2.** Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,1g Z-TiO₂SG la TI 60 minute
- Figura 6.3.** Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂SG-Ag₂ asupra streptococilor fecali
- Figura 6.4.** Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂SG-Ag₃ asupra streptococilor fecali
- Figura 6.5.** Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,05g Z-TiO₂SG-Ag₂ (a) și 0,05g Z-TiO₂SG-Ag₃ (b) la TI 120 minute
- Figura 6.6.** Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂SG-N₂ asupra streptococilor fecali
- Figura 6.7.** Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂SG-N₃ asupra streptococilor fecali
- Figura 6.8.** Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,05g Z-TiO₂SG-N₂ (a) la TI 60 minute și 0,05g Z-TiO₂SG-N₃ (b) la TI 120 minute
- Figura 6.9.** Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂MHMW asupra streptococilor fecali
- Figura 6.10.** Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,1g Z-TiO₂MHMW la TI 180 minute
- Figura 6.11.** Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂MHMW-Ag₂ asupra streptococilor fecali
- Figura 6.12.** Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂MHMW-Ag₃ asupra streptococilor fecali
- Figura 6.13.** Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,05g Z-TiO₂MHMW-Ag₂ (a) și 0,05g TiO₂MHMW-Ag₃ (b) la TI 60 minute
- Figura 6.14.** Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂MHMW-N₂ asupra streptococilor fecali
- Figura 6.15.** Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂MHMW-N₃ asupra streptococilor fecali
- Figura 6.16.** Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,05g Z-TiO₂MHMW-N₂ (a) și 0,05g Z-TiO₂MHMW-N₃ (b) la TI 60 minute
- Figura 6.17.** Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂FH asupra streptococilor fecali
- Figura 6.18.** Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide 0,05g pentru Z-TiO₂FH la TI 60 minute
- Figura 6.19.** Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂FH-Ag₂ asupra streptococilor fecali
- Figura 6.20.** Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂FH-Ag₃ asupra streptococilor fecali
- Figura 6.21.** Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,05g Z-TiO₂FH-Ag₃ la TI 60 minute (a) și 0,05g Z-TiO₂FH-Ag₃ la TI 180 minute (b)
- Figura 6.22.** Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂FH-N₂ asupra streptococilor fecali
- Figura 6.23.** Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂FH-N₃ asupra streptococilor fecali
- Figura 6.24.** Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,05 g Z-TiO₂FH-N₂ la TI 60 minute (a) și 0,05 g Z-TiO₂FH-N₃ la TI 120 minute (b)

Listă de tabele

Tabelul 3.1. Proprietățile antibacteriene ale zeolitului funcționalizat cu argint (315-500 μm) și eficiența de îndepărtare a bacteriilor

Tabelul 3.2. Proprietățile antibacteriene ale zeolitului funcționalizat cu argint (800-1200 μm) și eficiența de îndepărtare a bacteriilor

Tabelul 4.1. Reactivi utilizați în metoda SG

Tabelul 4.2. Aparatura de laborator utilizată în sinteza sol-gel

Tabelul 4.3. Parametri de sinteză ai probelor de TiO_2 nedopat sintetizate prin metoda SG

Tabelul 4.4. Parametri de sinteză ai probelor de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin metoda SG

Tabelul 4.5. Parametri de sinteză ai probelor de TiO_2 dopate cu N sintetizate prin metoda SG

Tabelul 4.6. Reactivii utilizați în sinteza TiO_2 prin MHMW și FH

Tabelul 4.7. Aparatura de laborator utilizată pentru sinteza TiO_2 prin MHMW și FH

Tabelul 4.8. Parametri de sinteză ai probelor de TiO_2 nedopat sintetizate prin MHMW

Tabelul 4.9. Parametri de sinteză ai probelor de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin MHMW

Tabelul 4.10. Parametri de sinteză ai probelor de TiO_2 dopate cu N sintetizate prin MHMW

Tabelul 4.11. Parametri de sinteză ai probelor de TiO_2 nedopat sintetizate prin FH

Tabelul 4.12. Parametri de sinteză ai probelor de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin FH

Tabelul 4.13. Parametri de sinteză ai probelor de TiO_2 dopate cu N sintetizate prin metoda (FH)

Tabelul 4.14. Dimensiuni medii ale particulelor

Tabelul 4.15. Dimensiuni medii ale particulelor

Tabelul 4.16. Dimensiuni medii ale particulelor

Tabelul 5.1. Denumirea probelor de TiO_2 utilizate în funcționalizarea zeolitului natural

Tabelul 5.2. Denumirea probelor de zeolit funcționalizat cu TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N prin calcinare

Tabelul 5.3. Denumirea probelor de zeolit funcționalizat cu TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N prin MHMW și FH

Tabelul 5.4. Valorile suprafeței specifice pentru zeolitul sodic și pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N, sintetizate prin metoda calcinării

Tabelul 5.5. Valorile suprafeței specifice pentru zeolitul sodic și pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N, sintetizate prin MHMW

Tabelul 5.6. Valorile suprafeței specifice pentru zeolitul sodic și pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N, sintetizate prin metoda FH

Tabelul 6.1. Materialele utilizate în testările experimentale

Tabelul 6.2. Reactivi și medii de cultură

Tabelul 6.3. Aparatura de laborator utilizată în experimentele bacteriologice

Tabelul 6.4. Eficiența bactericidă a materialelor funcționalizate cu nanocristalelor de TiO_2 nedopate/dopate cu Ag sau N, sintetizate prin metoda calcinării

Tabelul 6.5. Eficiența bacterică a materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristalelor de TiO_2 nedopate/dopate cu Ag sau N, sintetizate prin metoda hidrotermală în câmp de microunde

Tabelul 6.6. Eficiența bacterică a materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristalelor de TiO_2 nedopate/dopate cu Ag sau N, sintetizate prin metoda *fast hydrothermal*

CAPITOLUL I

CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA

MATERIALELOR ZEOLITICE ȘI ALE DIOXIDULUI

DE TITAN

1.1. Caracteristici generale ale zeoliților

Mineralogul suedez Alex F. Cronsted a descoperit primul grup de minerale zeolitice în anul 1756. Acesta le-a denumit în limba greacă „zeos” și „lithos”, care prin traducere înseamnă „piatră în fierbere”, datorită proprietății acestuia de a pierde apa de constituție, prin încălzire, cu un aspect asemănător fierberii (la aproximativ 200°C) [1].

1.1.1. Structura zeoliților

Zeoliții sunt aluminosilicați hidratați alcătuiți din rețele tridimensionale extinse de AlO_4 și SiO_4 legate între ele prin atomi de oxigen, ce alcătuiesc un schelet rigid, deschis, incluzând în general cationii care neutralizează sarcina negativă excedentară a tetraedrelor de aluminiu și molecule de apă [2]. Fiecare tetraedru de AlO_4 din rețea susține o încărcare negativă netă care este echilibrată de un cation, de obicei din grupa metalelor IA (alcaline) sau IIA (alcalino-pământoase). Acești ioni nu fac parte din rețeaua zeolitică și pot fi schimbați de către alți cationi. Astfel, un asemenea schimb are un efect minor asupra structurii cristaline, care depinde de tetraedrul de bază TO_4 . Elementul T, aflat în centrul tetraedrelor, este în principal Si^{4+} și Al^{3+} , dar este posibilă și substituția lor izomorfă cu unele metale cum ar fi Ga^{3+} , Ge^{4+} , As^{3+} , Fe^{3+} sau Cr^{3+} . Ca rezultat al unirii tetraedrelor prin vârfuri, fiecare atom de oxigen aparține în egală măsură la două tetraedre vecine (oxigen de legătură), cu excepția celor aflați în exteriorul cristalului, care sunt legați de protoni, raportul atomilor $\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})$ fiind egal cu 2. Din punct de vedere al satisfacerii sarcinilor electrice, fiecare tetraedru $[\text{SiO}_4]$ este neutru, iar fiecare tetraedru $[\text{AlO}_4]$ conține câte o sarcină negativă excedentară, care este compensată în mod obișnuit de cationi mono (M) sau bivalenți (D): Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} sau Ba^{2+} . Zeoliții pot fi descriși prin formula generală de tipul: $\text{M}^{x+}_{n/x}[(\text{SiO}_2)_m(\text{AlO}_2)_n] \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$. Raportul Si/Al în zeoliți variază considerabil, de la 1 (raport mic pentru zeolit X) la aproape infinit (în cazul silicaților).

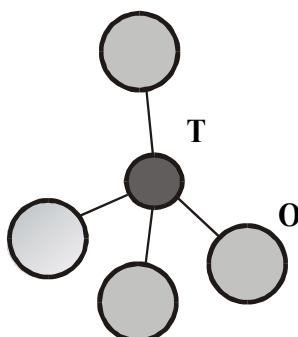


Figura 1.1. Coordinarea tetraedrică a atomilor T cu atomii O

Unirea tridimensională a tetraedrelor $[TO_4]$ conduce la un număr nelimitat de rețele. Practic însă, au fost identificate în zeoliți 35 de tipuri de rețele, iar pentru un număr de peste 20 zeoliți cristalini sintetizați nu se cunoaște încă tipul structural. Cunoașterea structurii zeoliților naturali și sintetici a permis clasificarea lor din punct de vedere structural în 7 grupe. În fiecare grupă, zeoliții conțin o unitate comună de structură, constituită dintr-un aranjament special de tetraedre $[SiO_4]$ și $[AlO_4]$, pe care *Meier* o denumește unitate secundară de construcție a rețelei (SBU – secondary building unit) [3].

În aceste unități secundare sunt reprezentați numai atomii T, respectiv cationii de Si^{4+} și Al^{3+} care ocupă centrele tetraedrelor. Se obțin astfel poligoanele și poliedrele simple, care constituie unitățile secundare de construcție ale rețelelor zeolitice. Prin unirea tridimensională a unităților secundare se formează, la majoritatea zeoliților, cavități poliedrice, având anumite forme și dimensiuni. Structura silicaților cristalini rezultă din asamblarea diferită în spațiu a tetraedrelor $[SiO_4]$ și anume:

- asamblarea într-o singură direcție, cu formare de lanțuri liniare infinite de tetraedre, cristalele fiind aciculare fibroase;
- asamblare în două direcții cu formare de straturi de tetraedre (rețele plane), ca de exemplu în mică și în mineralele înrudite sau în mineralele argiloase; cristalele sunt sub formă de lamele (foițe), sunt lipsite de stabilitate tridimensională, suferind o „gonflare” sub influența apei, a ionilor sau a altor molecule;
- asamblare în trei direcții, cu formare de rețele continue de tetraedre (tectosilicați), ca de exemplu în zeoliți, în care toți cei 4 atomi de oxigen ai tetraedrelor sunt puși în comun [4].

Rețeaua zeolitică conține canale și goluri interconectate ce sunt ocupate de cationi sau molecule de apă, cationii fiind mobili pot fi ușor schimbați cu alți cationi. Moleculele de apă din majoritatea zeoliților se comportă precum o soluție vâscoasă, își schimbă locul cu o frecvență de ordinul 10^7 s^{-1} , fără însă a ocupa toate pozițiile posibile și de aceea poate fi îndepărtată reversibil treptat, fără a distruge rețeaua cristalină [5].

1.1.2. Clasificarea zeoliților

Zeoliții pot fi clasificați în funcție de compoziția lor chimică, în funcție de raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sau de natura cationului care poate fi substituit. Zeoliții cu raport mare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sunt zeoliți "silicioși", cu o bună rezistență la medii acide, iar zeoliții cu raport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mic, sunt zeoliții „aluminioși” mai puțin stabili. Clasificarea zeoliților naturali și sintetici pe baza structurii lor cuprinde 7 grupe, notate cu cifre sau cu numele zeolitului cel mai reprezentativ [6]. Deoarece este posibil ca doi sau mai mulți zeoliți să aibă exact aceeași topologie în cadrul unei grupe, este preferabilă notarea grupelor cu cifre. Clasificarea industrială a zeoliților ține seama de diametrul efectiv al ferestrelor de acces în canale și cavități, care determină astfel dimensiunea maximă a moleculei ce poate fi adsorbită.

Prin diferite metode au fost obținuți numeroși zeoliți sintetici. Astfel, sinteza hidrotermală, în funcție de compoziția oxidică inițială, de agenții de complexare și de agenții de dirijare a cristalizării, precum și de condițiile de lucru a condus la peste 150 de zeoliți sintetici cristalini [7,8]. În acest fel au fost obținuți majoritatea zeoliților naturali, zeoliți înrudiți cu aceștia, precum și un număr însemnat de zeoliți noi. Dintre zeoliții noi, pentru un număr relativ mic se cunoaște în detaliu structura rețelei, restul fiind cunoscuți din punct de vedere al compoziției, al proprietăților fizice și chimice și al sistemului de cristalizare [5].

Zeolitul de tip clinoptilolit este unul dintre speciile autigene cele mai reprezentative ale tufurilor vulcanice din țara noastră și din alte țări precum: Japonia, Bulgaria, Ungaria, Iugoslavia. Depozite mari de tufuri bogate în clinoptilolit se găsesc în toată lumea, în special în Europa de Est, cum ar fi Bulgaria, Grecia, Ungaria, Italia, România, Slovacia, Turcia, precum și în câteva state ale fostei Uniuni Sovietice, China, Japonia și în multe țări din America cum ar fi Argentina, Cuba, Mexic și Statele Unite. Clinoptilolitul cu formula simplificată $(\text{Na},\text{K})_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_{72}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ este cel mai comun zeolit din rocile sedimentare. Asemenea depozite provoacă puternice interese comerciale, deoarece zeolitul clinoptilolit se găsește adesea în stare pură putând fi exploatat cu ajutorul tehnicilor simple. În urmă cu 25 de ani au fost exploatare aproximativ 300.000 tone de tuf zeolitic/an, iar în 1997 circa 3,6 mii tone zeolit natural (în special clinoptilolit și chabazit) au fost produse în întreaga lume, iar circa 2/3 au fost produse în China. Cererea pentru zeoliții naturali a crescut foarte repede în ultimul deceniu, în special în aplicațiile din agricultură, iar rata de creștere este prevăzută a fi de 10% pe an [9,10].

1.1.3. Nomenclatura zeoliților

Nomenclatura zeoliților poate fi deosebit de complexă, astfel încât fiecare zeolit nou sintetizat să poată fi denumit în funcție de grupul de cercetare, de compoziție, topologie, etc. Zeoliților naturali li se atribuie nume de minerale tipice cum ar fi ferrierit, mordenite, barrerit, etc., care nu sunt de obicei denumite pe baza structurii sau compoziției lor, ci mai degrabă în funcție de locul unde au fost găsite sau de cercetătorul care le-a descoperit. Zeoliții minerali nu ar trebui clasificați doar pe baza raportului Si/Al din rețeaua zeolitică, excepție făcându-se în cazul heulanditului și clinoptilolitolului, heulanditul făcând parte din categoria zeoliților minerali având topologia structurală specifică heulanditului (HEU) și raportul Si/Al <

4,0, iar clinoptilolitul este definit cu aceeași topologie structurală, însă raportul Si/Al $\geq 4,0$. Excepția se bazează pe utilizarea mai veche a numelor de heulandit și clinoptilolit și ușurința pentru identificarea caracteristicilor chimice importante.

În cazul în care un zeolit sintetizat este izostructural cu un zeolit natural, i se atribuie numele pe baza acestuia sau poate fi modificat în funcție de condițiile de sinteză. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), Comisia de Nomenclatură a Zeoliților și Asociația Internațională a Zeoliților (IZA) au dezvoltat o serie de norme în ceea ce privește numirea structurii zeolitice cu ajutorul a trei litere (coduri), astfel toți zeoliții naturali sau sintetici pot fi descriși în termeni de topologia lor utilizând aceste coduri. IZA a recunoscut 191 topologii de zeoliți, multe cu o varietate de rețele [11]. De exemplu, codul „LTA” se bazează pe numele comercial „Linde tip A” și provine dintr-o varietate de compoziții: aluminosilicat, silicat și germanosilicat. Totuși, în literatura de specialitate, zeoliții cu structura LTA pot fi notați ca și zeoliți A, NaA (pentru cationul Na), 5A (pentru mărimea porilor), siliciu-pur zeolit A, ITQ-29 (pentru universitățile care sintetizează compoziții de silicați și germanosilicați), etc., fiecare definind ceva diferit în funcție de condițiile de sinteză și compoziție. Proprietățile fizico-chimice ale zeolitului cu compoziția și arhitectura porilor definită, pot fi modificate prin substituția scheletului zeolitic, dealuminare/realuminare, schimbul ionic al cationilor, inserarea moleculelor catalitic active, cum ar fi ionii metalelor de tranziție, metale complexe, metale alcaline și clustere de oxizi metalici, prin interacția „musafir-gazdă” și funcționalizarea suprafeței zeolitice în interior și/sau exterior [12].

Cercetările anterioare au constatat o diferență între clinoptilolit și heulandit în ceea ce privește stabilitatea termică, aceasta fiind o proprietate derivativă, un ajutor în identificare, însă nu este convenabilă ca bază a definirii tipului de zeolit. Speciile individuale dintr-o grupă zeolitică minerală cu un conținut variat de cationi prezenți în rețeaua zeolitică sunt denumiți prin atașare la numele grupei a unui sufix indicat prin simbolul chimic al elementului din rețeaua zeolitică care este predominant în proprietățile atomice, de exemplu: heulandit-Ca, heulandit-Na, clinoptilolite-K, clinoptilolite-Ca [13,14].

1.1.4. Proprietățile zeoliților

Utilizările comerciale ale zeoliților necesită o siguranță în exploatare, în sensul menținerii structurii și proprietăților acestora în decursul formării, exploatării și regenerării. Stabilitatea zeoliților îmbracă mai multe aspecte printre care amintim: stabilitatea în mediu bazic, în special în mediul de sinteză hidrotermală, stabilitatea în mediu acid, stabilitatea mecanică, stabilitatea termică, stabilitatea hidrotermală și stabilitatea funcțională.

Stabilitatea în mediul acid

Una dintre limitările, cele mai severe, care intervine în multiplele utilizări ale zeoliților este degradarea lor în mediu acid, datorită solubilizării aluminiului din rețeaua anionică.

După comportarea lor în mediu acid, se deosebesc următoarele categorii:

- zeoliți instabili în mediu acid, care trecând în forma H-zeolit nu își păstrează structura cristalină, degradându-se, cum este cazul zeoliților de tip A, X, L;

- zeoliți rezistenți în mediu acid care prin schimb ionic în soluție acidă, se transformă în forma H-zeolit fără schimbări remarcabile ale structurii. Acesta este cazul zeoliților de tip mordenit, erionit, clinoptilolit, heulandit, ferrierit;
- zeoliții care nefiind rezistenți în mediu acid pot fi trecuți în forma acidă, printr-o metodă indirectă de schimb ionic, care implică în cele mai frecvente cazuri, forma amoniu prin descompunerea căreia ia naștere forma H-zeolit, așa cum este cazul zeoliților de tip Y, faujasitic, chabazitic, gmelinitic.

Stabilitatea mecanică a pulberilor zeolitice

În general, în sistemele cu particule de mărimi mici, de ordinul micronilor, mărimea acestora joacă un rol deosebit de important datorită cantității mari de energie asociată cu suprafața [3,15,16].

Structura pulberilor microcristaline zeolitice poate fi prejudiciată printr-un tratament mecanic intens. Cercetările efectuate au arătat că particulele cristaline de zeolit pot fi distruse prin operații mecanice de măcinare, de exemplu, în moara cu bile, când datorită localizării căldurii de fricțiune, pulberea microcristalină devine complet amorfă după 10 ore de măcinare.

Stabilitatea termică

Stabilitatea termică a zeoliților este măsurată prin rezistența acestora la temperaturi înalte până la prăbușirea edificiului cristalin, fiind una dintre proprietățile zeoliților care a fost investigată prin analiza termică diferențială, prin metoda difracției razelor X care urmărește variația cristalinității probelor tratate, într-un interval de timp constant, la diverse temperaturi sau prin alte metode care vizează schimbări în mărimea suprafeței specifice, a volumului, a conductivității electrice sau schimbări în spectrul IR al produselor.

Stabilitatea funcțională

Stabilitatea funcțională se referă la multiplele funcții pe care le au zeoliții în cadrul utilizărilor clasice: adsorbție selectivă, schimb ionic, cataliză și este adesea dependentă de durata serviciului cerut, iar factorii care o determină adesea interferă.

Se știe că, proprietățile de adsorbție selectivă sunt dependente de natura și cantitatea de cationi schimbată, mărimea efectivă a porilor fiind dependentă și de localizarea ionilor în structura internă a zeoliților [17].

Aplicațiile zeoliților se bazează în principal pe trei proprietăți fundamentale:

- capacitate de adsorbție – desorbție;
- capacitatea de schimb ionic;
- proprietăți catalitice.

Aceste uimitoare proprietăți ale zeoliților sunt date de structura lor cristalină în care carcasa de tetraedri, TO_4 , formează cavități relativ mari ce comunică între ele prin pori de intrare mai mici (în formă de faguri). Prin unirea lor se obțin spații moleculare capabile să rețină molecule de apă, ioni sau molecule de compuși chimici ce pot fi eliminate sau reținute fără modificarea edificiului cristalin. În acest fel, zeoliții funcționează ca site moleculare de înaltă eficiență folosite în procesul de filtrare sau epurare.

Procese de difuzie în zeoliți

Difuzia poate fi definită ca o mișcare aleatoare [18], datorată agitației termice a moleculelor dintr-un sistem închis. Se pot distinge două tipuri de difuzii: difuzia de transport, care este inițiată datorită gradientului de concentrație și auto-difuzia, care are loc într-un sistem care este la echilibru [18,19]. Difuzia moleculelor prin porii zeoliților este diferită față de difuzia la fluide sau solidele poroase. Având în vedere că moleculele trebuie să se miște, prin canalele de dimensiuni moleculare există o interacțiune constantă între rețeaua zeoliților și moleculele difuzate [19]. Prin urmare, mișcarea moleculară este puternic influențată atât de dimensiunea cât și de forma canalelor, și nu doar de temperatură și de concentrație [18]. Fenomenul de difuzie depinde de:

- diametrul porilor;
- structura peretelui porilor;
- interacțiunea dintre atomii de suprafață și moleculele difuzate;
- forma moleculelor difuzate;
- modul în care aceste molecule sunt conectate [19].

La zeoliți, difuzia poate fi clasificată diferit în funcție de diametrul porilor. Pentru diametre ale porilor mari, de ordinul $1\mu\text{m}$ sau mai mare, numiți de obicei macropori, ciocnirile între molecule apar mult mai frecvent decât ciocnirile cu pereții [20]. Pe măsură ce dimensiunea porilor scade, numărul de coeziuni cu pereții cresc, până când, în final, acestea devin mai mici decât drumul liber mijlociu (distanța medie parcursă de o moleculă între ciocniri). La dimensiuni mici ale porilor, în domeniul 20 \AA interacțiunea dintre molecule și pereți este constantă. Difuzia în microporii zeoliților este denumită difuzie configurațională [20].

1.1.5. Zeoliți sintetici

Cererea în continuă creștere de zeoliți de înaltă puritate și cu caracteristici constante, a generat cercetări privind obținerea zeoliților prin sinteză.

Zeoliții sintetici se obțin din cristalizarea gelurilor de aluminosilicați hidratați, preparate în general din soluții apoase de aluminat și silicat sau din faze solide reactive, în diverse condiții de temperatură și presiune, precum și prin zeolitizarea artificială a unor materii prime naturale.

Materialele zeolitice sunt sintetizate dintr-un gel conținând precursori ai siliciului, compuși heteroatomici cum sunt Al, B, Zn, Ga, Ge, cationii organici și anorganici, agenți de mineralizare și apă. Faza cristalină a zeolitului obținut depinde cel mai mult de compoziția gelului. Prin modificarea cationilor organici și anorganici, heteroatomi, agenți de mineralizare și raportul acestor compuși, pot fi sintetizate diferite structuri cristaline cu structuri și mărimi poroase diferite. Până în prezent au fost descoperite 161 structuri cristaline conform Asociației Internaționale a Zeoliților (IZA). IZA recomandă utilizarea a trei coduri literare cum ar fi ABW, ACO, etc. pentru zeoliții cu structuri diferite. Adesea noi structuri zeolitice sunt descoperite prin utilizarea formelor noi de cationi organici. Deși forma porilor produși nu este asemănătoare cu forma compusului organic, utilizarea compusului organic particular conduce la formarea unei structuri poroase cristaline specifice. Acești compuși organici sunt denumiți „agenți conducători de structură” abreviat SDA. Deoarece relația dintre porii anorganici și compușii organici nu este pe deplin ajustată, termenul „șablon” este nepotrivit în acest caz. Cationii alcalini cum sunt sodiu și

potasiu sunt de asemenea compuși principali ai amestecului reactant. Ei sunt cunoscuți ca și acceleratori ai creșterii germenilor de cristalizare a zeoliților afectând probabil polimerizarea și depolimerizarea speciilor de silicați din gel [21-26].

Interesul în cunoașterea mecanismului reacției de formare a zeoliților sintetici crește odată cu importanța utilizării lor industriale.

Printre principalii parametri care concură la direcția de desfășurare a procesului cristalizării hidrotermale se numără: natura și puritatea materiilor prime folosite, viteza și ordinea de adăugare a reactanților, compoziția chimică a fazei solide și a lichidului intermicelar din compoziția gelului, gradul de omogenizare a gelului obținut prin coprecipitare, concentrația alcalină a mediului, diluția, timpul de reacție și temperatura la care se desfășoară sinteza.

1.2 Caracteristici generale ale dioxidului de titan

La începutul secolului XX a început producția industrială a TiO_2 pentru a înlocui pigmenții toxici de Pb în vopselele albe. TiO_2 poate fi obținut sub formă de pulbere, cristale sau filme subțiri prin diferite metode. Atât pulberile cât și filmele pot fi obținute din particule cu dimensiuni cuprinse între câțiva nanometri și mai mulți micrometri.

Dioxidul de titan face parte din familia oxizilor metalelor de tranziție [27] și prezintă un interes din ce în ce mai mare datorită calităților sale: stabilitate chimică, lipsa de toxicitate, costul redus de producție, biocompatibilitate, etc. Domeniile în care se utilizează TiO_2 ca pigment sunt industria vopselelor (51% din producția totală), materiale plastice (19%) și hârtie (17%). Consumul de TiO_2 ca pigment a crescut de câțiva ani într-un număr de sectoare industriale ca producția de textile, de alimente (este aprobat contactul cu alimentele și colorant alimentar E-171 de către legislația UE în ceea ce privește siguranța aditivilor alimentari [28]), tăbăcărie, produse farmaceutice (încapsularea tabletelor, paste de dinți, absorbanți UV în cremele de piele [29-31] și alte produse cosmetice), și diverși pigmenți pe bază de tianați (oxizi mixti ca ZnTiO_3 [32], ZrTiO_4 [33,34], etc).

1.2.1. Proprietăți ale dioxidului de titan

1.2.1.1. Caracteristici structurale

În afară de cele patru forme de TiO_2 găsite în formă naturală : *anatas* (tetragonal), *brookit* (ortorombic), *rutil* (tetragonal) și TiO_2 -B (monoclinic) au fost sintetizate alte două forme la presiune înaltă, pornind de la rutil: TiO_2 -II [35], care are structura PbO_2 , și TiO_2 -H cu structura holanditei [36]. Formele rutil, anatas și brookit prezintă structură octaedrică de tip $[\text{TiO}_6]$. Cele trei structuri cristaline prezentate schematic în figura 1.1, diferă prin tipul distorsiunii fiecăruia dintre octaedri și prin structura de ansamblu a lanțurilor octaedrice. Anatasul poate fi privit ca fiind construit din octaedri care sunt conectați pe axele verticale, în cazul rutilului sunt conectați prin intermediul muchiilor, iar brookit-ul prin muchii după axe verticale. Calculele termodinamice, bazate pe date calorimetrice, au stabilit că rutilul

este faza cea mai stabilă la toate temperaturile și la presiuni de până la 60 kBari [37]. Diferențele mici dintre energiile libere Gibbs (4-10 kJ/mol) între cele trei faze sugerează că formele polimorfe sunt aproape la fel de stabile ca rutilul la temperaturi și presiuni normale. Datele experimentale au scos în evidență faptul că stabilitatea fazelor cristaline poate varia în funcție de dimensiunile particulelor. Anatasul este stabil din punct de vedere cinetic, transformarea sa în rutil la temperatura camerei este atât de lentă încât, practic, tranziția nu are loc. La scară macroscopică, tranziția de fază ajunge la o viteză măsurabilă la temperaturi mai mari de 600°C [38]. În timpul transformării, planurile de oxigen pseudo-împachetate devin planuri strâns împachetate tipice rutilului și are loc un rearanjament cooperativ între ionii de Ti și cei de O spre această configurație. Mecanismul propus implică o modificare a rețelei formate din ionii de O cu o rupere minimă a legăturilor Ti-O ca rezultat al nucleației la suprafață, urmată de creșterea particulelor. Procesul de nucleație este influențat foarte mult de contactul interfacial în materialele nanocristaline și, odată inițiat, se desfășoară rapid fiind urmat de procesul de creștere [39]. Conversia monotropică anatas / rutil a fost studiată în special pentru aplicații, deoarece faza cristalină în care se află TiO_2 (anatas sau rutil) este unul dintre parametri critici care determină utilizarea ca (foto-) catalizator, sau material pentru membranele ceramice [40]. Această transformare, obținută la temperatură și presiune înaltă este influențată de numeroși factori, dintre care pot fi amintiți concentrația defectelor în rețea, dimensiunea particulelor sau presiunea aplicată mediului de creștere.

Concentrația defectelor în rețea și la suprafață depind în principal de metoda de sinteză și de prezența dopanților. O creștere a numărului defectelor de suprafață duce la creșterea vitezei de transformare de fază anatas în rutil deoarece dopanții acționează ca centri de nucleație. Pe de altă parte, întrucât transformarea implică o contracție de ansamblu sau o contracție a structurii de oxigen (o contracție volumică de aproximativ 8%) și o deplasare corelată a ionilor, pierderea ionilor de oxigen (formarea vacanțelor de oxigen) accelerează tranziția de fază. Stoichiometria TiO_2 și concentrația vacanțelor de O poate fi controlată prin natura, cantitatea și poziția adoptată de impurități în rețea. Ionii interstițiali descresc concentrația vacanțelor de oxigen și inhibă transformarea, iar cationii substituționali, funcție de starea lor de oxidare, pot inhiba ori accelera tranziția [41].

Ioni cu valență mai mică de 4 și rază mică, aflați în poziție substituțională (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Li^+ , Fe^{3+} , Mn^{2+}), chiar la o concentrație milimolară de 1% provoacă creșterea concentrației vacanțelor de oxigen, care, prezumtiv, reduce tensiunea internă care trebuie evitată înainte să aibă loc rearanjarea structurală [42]. În schimb, ionii cu valență mai mare de 4 (P(V), S(VI)) pot reduce concentrația vacanțelor de oxigen și viteza de transformare. Similar, substituția unui ion de oxigen cu doi ioni de F^- sau Cl^- vor reduce numărul de vacante anionice, inhibând transformarea. Recent, s-a raportat faptul că brookit-ul poate însoți formarea fazei anatas în câteva tehnici de sinteză, favorizând tranziția anatas/rutil. Se crede că valoarea mare a energiei de interfață între brookit și anatas este cauza apariției unor centri de nucleație potențiali ai acestei transformări [43].

Din punct de vedere fizic, temperatura de conversie și viteza tranziției de fază depind de cât de repede cristalizează particulele în faza anatas pentru a ajunge la dimensiunea critică. Din dovezi circumstanțiale rezultă că este de așteptat ca dimensiunea critică a nucleelor cristalitelor de rutil să fie de cel puțin trei ori mai mare decât cele de anatas [44]. Aceasta înseamnă că dacă sinterizarea particulelor de anatas este întârziată prin tehnici adecvate (metode de sinteză, dispersia pe un suport sau adăugarea unor compuși ca Ln_2O_3 , ZrO_2 , sau SiO_2 utilizați în

preîntâmpinarea aglomerării particulelor de anatas) probabilitatea formării unor nuclee de dimensiune critică este micșorată, transformarea este întârziată și stabilizarea fazei anatas este posibilă până la temperatura de 1000°C [38].

Pe de altă parte, o dimensiune redusă a particulelor este de regulă asociată cu o suprafață specifică mai mare. În aceste condiții, valoarea energiei totale de suprafață a TiO₂ crește, forțele care duc la formarea rutilului cresc și se produce transformarea anatas/rutil. Odată ce dimensiunea critică a particulelor este atinsă folosind anatas nanodimensional ca material de start, transformarea atinge o viteză măsurabilă la temperaturi mai mici de 400°C [45].

Prin aplicarea unei presiuni, care apare ca parametru variabil în sinteza hidrotermală, atât energia liberă de suprafață, cât și energia potențială de suprafață pot fi reglate cu suficientă acuratețe. O creștere a presiunii de la 1 la 23 kbari scade temperatura de transformare cu 500°C oferind posibilitatea sintetizării la temperatură scăzută [46].

1.2.1.2. Proprietăți termodinamice

În procesul de tratare termică pot avea loc următoarele transformări de fază: anatas - brookit și/sau rutil, brookit - anatas și/sau rutil, anatas - rutil și brookit - rutil. Aceste transformări de fază cristalină implică un strâns echilibru energetic în funcție de dimensiunea particulelor. Entalpiile de suprafață ale celor trei forme polimorfe sunt diferite, astfel încât intersectarea stabilității termodinamice poate apărea în condiții premergătoare macrogranulării, anatas și/sau brookite fiind stabile la dimensiuni mici ale particulelor [47,48]. Cu toate acestea, ocazional, au fost observate comportamente anormale și rezultatele sunt inconsecvente. Hwu și colaboratorii au demonstrat că structura nanoparticulelor de TiO₂ depinde în mare măsură de metoda de sinteză [49]. Pentru particule de TiO₂ mai mici de 50 nm, anatasul este mai stabil, iar tranziția în rutil are loc la temperaturi mai mici de 973 K. Odată ce a fost format rutilul, acesta a crescut mult mai repede decât anatasul. Banfield și colaboratorii au descoperit că rutilul devine mai stabil decât anatasul pentru particule cu dimensiunea de ~ 14 nm [50]. Ye și colaboratorii au observat o tranziție de fază lentă a brookit-ului și o creștere a particulelor la temperaturi mai mici de 1053 K. De asemenea, au observat că au loc transformări rapide din brookit în anatas și din anatas în rutil în intervalul de temperatură 1053-1123 K, precum și o creștere rapidă a dimensiunii particulelor cristalizate în forma rutil la temperatura de 1123 K.[51]. Ei au ajuns la concluzia că nu are loc transformarea directă a brookit-ului în rutil, ci înainte trebuie să se transforme în anatas. Totuși, s-a observat că pot avea loc transformări directe ale nanocristalelor de brookit în rutil la temperatura de 973 K [52]. Într-un studiu ulterior s-a arătat că succesiunea transformărilor și stabilitatea termodinamică a fazelor cristaline depind de dimensiunea inițială a particulelor anatas și brookit. Astfel, a fost studiat comportamentul transformărilor de fază a agregatelor nanocristaline în timpul procesului de creștere pentru reacțiile izotermice și izocronice [48].

În urma studiilor, a rezultat că anatasul este stabil termodinamic pentru dimensiuni ale particulelor de 11nm, forma brookit între 11 și 35 nm, iar rutilul la dimensiuni de peste 35 nm [53]. Dimensiunea particulelor de anatas și rutil crește cu creșterea temperaturii, dar rata de creștere este diferită, rutilul având o rată mult mai mare de creștere decât anatasul. Particulele de rutil cresc rapid după procesul

de nucleație, în timp ce dimensiunea particulelor de anatas rămâne practic neschimbată. Valoarea energiei de activare obținută este de 299, 236, și 180 kJ/mol pentru nanoparticulele de TiO₂ cu dimensiuni de 23, 17, și 12 nm [54]. Descreșterea stabilității termice în nanoparticulele de granulație mai mică s-a datorat energiei de activare reduse.

1.2.1.3. Proprietăți optice

Mecanismul principal de absorbție a luminii în semiconductori puri este tranziția directă a electronilor între benzile energetice. Această absorbție este mică în semiconductorii indirecti, de exemplu, dioxidul de titan, unde tranzițiile electronice între centri de bandă sunt interzise prin simetria cristalului. Braginsky și Shklover au arătat intensificarea absorbției luminii în cristalele mici de TiO₂ ca urmare a tranzițiilor indirecte de electroni [55]. Tranzițiile indirecte sunt permise datorită elementelor mari din matricea dipol și a densității mari, pentru electronii din banda de valență. O intensificare considerabilă a absorbției are loc la nanocristalele de TiO₂ cu dimensiuni mici, la fel ca în semiconductorii microcristalini și poroși.

O creștere rapidă a absorbției are loc la energii fotonice mici când : $h\nu < E_g + W_c$, unde E_g este energia benzii interzise, iar W_c este lărgimea benzii de conducție. Tranzițiile electronice în fiecare punct din banda de conducție devin posibile când $h\nu = E_g + W_c$. O intensificare a absorbției are loc datorită creșterii densității electronice, numai în banda de valență. Absorbția la interfață devine cel mai important mecanism al absorbției luminii pentru cristale care au dimensiuni mai mici de 20nm. Sato și Sakai au arătat prin calcule și măsurători că banda interzisă a nanoparticulelor de TiO₂ este mai mare decât banda interzisă a materialului monolit, datorită dimensiunilor mici, de ex., tranzițiile electronice între straturile 3d și 2d [56,57].

Astfel, prin măsurători, s-a constatat că marginea inferioară a benzii de conducție pentru nanoparticulele de TiO₂ a fost cu aproximativ 0,1 V mai mare, în timp ce marginea superioară a benzii de valență a fost cu 0,5 V mai mică decât cea a dioxidului de titan în forma cristalină anatas [56]. Bavykin și colaboratorii au studiat absorbția optică și fotoluminescența nanotuburilor de TiO₂ cu diametrul în intervalul 2,5-5 nm, și au găsit că, deși diametrele nanotuburilor erau diferite, acestea aveau aceleași proprietăți optice [58]. În plus, față de cercetările anterioare cu privire la structurile electronice pe monoliți, s-au făcut studii și pe diferite nanocristale de TiO₂. Mora-Sero și Bisquert au investigat nivelul Fermi al stărilor în nanoparticulele de TiO₂ prin statisticile stării stabile ale electronilor [59]. Ei au demonstrat că, capcanele electronice de pe suprafață nu echilibrează electronii.

1.2.1.4. Proprietăți electrice

În anul 1942 Earle a observat faptul că dioxidul de titan sub formă cristalină rutil sau anatas este semiconductor de tip „n”, iar conductivitatea scade odată cu creșterea presiunii parțiale a O₂ la o temperatură de aproximativ 600°C [60]. Efectul oxigenului a fost explicat pe baza unui echilibru ce implică eliberarea termică a O₂

din rețeaua cristalină. Aceasta conduce la formarea ionilor de Ti^{3+} responsabili de conductivitatea electrică. Energia de activare pentru conductivitatea electrică este de 1,75 eV pentru faza cristalină rutil nesinterizată și de 1,7 eV pentru pulberea rutil sinterizată. În anul 1951, Cronemeyer și Gilleo au observat că banda interzisă a monocristalelor de rutil este în jurul valorii de 3,05 eV [61]. În anul următor, Cronemeyer a publicat un studiu foarte extins cu referire la proprietățile electrice ale monocristalelor de rutil și au fost realizate măsurători fotocatalitice detaliate [62]. Măsurătorile conductivității în prezența și respectiv în absența luminii au fost de asemenea realizate pe probe ușor reduse (reducerea s-a realizat în mediu de H_2 la temperatura de 600°C). Conductivitatea la întuneric s-a dovedit a fi de mare interes în momentul în care temperatura probei a fost crescută de la 25°C la 250°C și apoi răcită la temperatura camerei. În urma răcirii, culoarea albastră a fost mai concentrată la electrodul negativ, acest fenomen fiind posibil datorită migrării atomilor de oxigen liberi. Reduceri puternice ale diferitelor tipuri de probe au fost studiate, la diferite temperaturi cuprinse între 300°C și 1150°C. Reducerile puternice transformă culoarea probelor din albastru în negru. Energia de activare pentru conductivitatea electrică este de 0,07 eV la temperatura camerei pentru a produce o conductivitate de circa $1\Omega^{-1}cm^{-1}$, iar conductivitatea crește o dată cu creșterea timpului de reducere. Breckenridge și Hosler au publicat de asemenea o lucrare extinsă cu privire la proprietățile electrice ale rutilului [63]. Masa efectivă a purtătorilor de sarcini electrice a fost descoperită a fi foarte mare, de 30-100 de ori mai mare decât cea a electronilor liberi. Acești autori prezintă argumente convingătoare cu privire la faptul că sursa conductivității electrice în rutil este ionul de Ti^{3+} , care rezultă din pierderea oxigenului și care produce atomi liberi de oxigen O_L . S-a presupus că acești atomi liberi (cu valența +2) să aibă 0, 1 sau 2 electroni asociați lor, cu energii distincte.

Proprietățile electrice ale filmelor subțiri de rutil și anatas au fost studiate de Tang și colaboratorii [64]. Au existat diferențe mari ale conductivității electrice a celor două tipuri de filme în urma reducerii prin încălzire sub vid chiar și la 400-450°C. Filmele de anatas au avut aspect metalic cu nici o schimbare în conductivitate, în schimb filmele de rutil au prezentat diferențe măsurabile ale energiilor de activare: 0,076 eV pentru 400°C și 0,06 eV pentru 450°C. Diferența de comportament a fost considerată a fi cauzată de următoarele proprietăți ale rutilului: media constantei dielectrice statice de cca. 10, masa electronică efectivă de 20 m_0 și raza stării de donor de cca 2,6 Å. Din studiile efectuate a reieșit că anatasul prezintă următoarele proprietăți: coeficientul dielectric static de cca 30 și masa efectivă de reducere de aproximativ 1 m_0 și raza stării de donor de cca 15 Å. Pe baza unui spectru de absorbție optică, banda de energie interzisă a fost estimată a fi 3,0 eV pentru rutil și 3,2 eV pentru anatas. Forro și colaboratorii au studiat proprietățile electrice ale monocristalului de anatas de puritate ridicată și au măsurat o energie de activare pentru conductivitatea electrică de 0,004 eV [65]. Recent, Hendry și colaboratorii au atras atenția asupra problemei de transport a electronilor, existând un domeniu foarte larg între valorile mobilității Hall ($0,01-10cm^2V^{-1}s^{-1}$) și polaron [66]. O parte din problemă poate fi datorată prezenței sau absenței dopantului care poate scădea mobilitatea electronilor.

1.2.1.5. Efecte fotocatalitice

Fotocatalizatorii pe bază de semiconductori au atras tot mai multă atenție, deoarece pot fi utilizați pentru purificarea aerului, tratarea apelor, agenți antibacterieni, materiale cu proprietăți de auto-curățare, etc. Dintre varietatea de materiale fotocatalitice, dioxidul de titan (TiO_2) a fost cel mai adesea utilizat și investigat [67-69], deoarece prezintă avantaje în ceea ce privește costurile, stabilitatea chimică, non-toxicitate precum și proprietățile sale optoelectronice. În scopul îmbunătățirii activității fotocatalitice a dioxidului de titan, au fost investigați diferiți dopanți.

Procesul fotocatalitic în sine nu se va schimba, se caută însă noi generații de fotocatalizatori sensibili la radiațiile din spectrul vizibil. Acesta este un obiectiv relativ recent al ultimului deceniu, fapt demonstrat de numărul de publicații, cărți și conferințe. Chiar dacă succesul dioxidului de titan ca fotocatalizator este limitat, se au în vedere și alte aplicații, pe termen lung sau scurt, toate având dioxidul de titan în rol primar în cadrul sistemului [70]. Cercetarea unui fotocatalizator activat în domeniul vizibil are în vedere o creștere exponențială a numărului de aplicații ale acestuia. Deși TiO_2 modificat poate fi activat de lumină cu lungimi de undă mai mici, există numeroase neajunsuri care împiedică acești catalizatori să domine piața. Lumina vizibilă ideală care activează fotocatalizatorul trebuie să îndeplinească mai multe criterii de bază, fiecare dintre ele completând cu succes calitățile materialelor. Lumina vizibilă este acea parte a spectrului electromagnetic cu lungimi de undă cuprinse între 400 și 700 nm (uneori definită ceva mai larg : 380 – 780nm). Pentru aplicațiile în domeniul vizibil al luminii, TiO_2 în stare pură are o fotoactivitate scăzută, deoarece 3,5% din radiația solară corespunde domeniului UV-A între 300 – 380 nm. Dacă banda interzisă a TiO_2 sau a altui fotocatalizator ar putea fi redusă, ar putea fi absorbiți fotonii cu energie mai scăzută, iar fotoactivitatea catalizatorului ar crește direct proporțional. Totuși, există limitarea impusă de potențialele redox de care depinde menținerea eficienței fotocatalitice [71]. De exemplu, marginea benzii de valență a fotocatalizatorului semiconductor trebuie să aibă suficientă energie pentru a stimula reacția de oxidare necesară generării de radicali. Dacă banda interzisă scade sub un anumit nivel specific, cerința energetică pentru reacția fotocatalitică nu este îndeplinită, deși semiconductorul absoarbe radiația vizibilă. În consecință, banda interzisă a unui fotocatalizator ideal ar trebui să fie atât de îngustă cât permit cerințele minime legate de poziția marginilor de bandă [72].

Stabilitatea chimică este un alt factor critic în reacțiile fotocatalitice. De exemplu, sulfurile metalice, semiconductoare, deși au o lărgime de bandă favorabilă, sunt susceptibile de coroziunea fotoanodică datorită poziției dezavantajoase energetic a marginii benzii de valență. Timpul de viață al acestor semiconductori este, de aceea, extrem de scurt, depinzând de mediul de reacție. Alți catalizatori, ca ZnO , sunt adecvați pentru diverse aplicații în UV, deși acest semiconductor este supus coroziunii fotoanodice în mediul apos. Fotocatalizatorul ideal ar trebui să fie stabil fotochimic și de aceea nesusceptibil la orice tip de coroziune în toate mediile de reacție. Întrucât prin natura lor reacțiile fotocatalitice sunt implicate în unele forme de purificare a mediului (aer, apă), se consideră anacronică folosirea unor materiale fotocatalitice cu potențial cancerigen. Cel mai mare impact în problema toxicității este legat, în domeniul activării cu lumină vizibilă, de CdS , care este cunoscut ca agent cancerigen, mutagen și iritant. CdS , deși nefavorabil datorită timpului de recombinare electron-gol foarte mic, este considerat ideal din punctul de vedere al poziționării marginilor benzilor. Banda sa

interzisă (2,5 eV) este suficient de îngustă pentru a absorbi la lungimea de undă corespunzătoare luminii verzi, având totodată o lărgime de bandă nefavorabilă coroziunii. Pe de altă parte, TiO_2 , a fost considerat netoxic, ca un argument suplimentar pentru folosirea sa ca fotocatalizator. A fost utilizat în aplicații care au presupus contactul uman direct sau indirect [73].

Fotocataliza activată în domeniul vizibil

Mai multe grupuri de cercetători, care au în vedere viitorul fotocatalizei, consideră că este mai ușor să se modifice sau să se înlăture anumite proprietăți nefavorabile ale TiO_2 , decât să se studieze alți semiconductori cu proprietăți fotocatalitice similare cu cele ale dioxidului de titan.

Parametri de bază care stabilesc activitatea fotocatalitică a semiconductoarelor sunt: proprietățile absorbante (coeficientul și spectrul de absorbție), viteza reacțiilor de oxidare și de reducere care au loc la suprafață și viteza de recombinare a speciilor electron/gol. În căutarea unui fotocatalizator eficient în lumina vizibilă, toți acești parametri trebuie luați în considerare, iar primii doi trebuie în mod direct modificați. Este important de notat că, spre deosebire de fotocataliza activată în domeniul UV, în care scopul este creșterea randamentului cuantic a reacției fotocatalitice, cercetarea fotocatalizei activate în lumina vizibilă urmărește lărgirea fotoactivității catalizatorului spre lungimi de undă mai mari de 390 nm [74].

Fotocataliza activată în domeniul ultraviolet (UV)

Cataliza poate asimila, într-un termen, toate procesele în care, prin interacțiunile intime cu reactanții, pe o rută energetică coborâtă, o substanță accelerează o reacție posibilă din punct de vedere termodinamic, dar cu o cinetică lentă [75]. În 1920, ZnO (un material semiconductor) a început să suscite interesul ca material sensibilizator pentru fotoreacțiile de descompunere a substanțelor organice și anorganice, iar TiO_2 a fost curând studiat pentru caracteristicile sale favorabile reacțiilor de fotodescompunere [76]. Cele mai multe din lucrările de început în fotochimia semiconductorilor au fost publicate în 1960, rezultatele ducând la celulele fotochimice de descompunere a apei, folosind dioxid de titan și electrod acoperit cu Pt la începutul anilor '70 [77]. La începutul anilor '80 TiO_2 a fost folosit pentru prima dată pentru a sensibiliza reacțiile de fotomineralizare a unor compuși organici. De atunci, cercetarea în domeniul fotocatalizei a fost dominată de studiile de oxidare fotocatalitică a compușilor organici din apă, deși s-a manifestat un interes în creștere pentru oxidarea COV (Compuși Organici Volatili) sau distrugerea bacteriilor în scopul purificării aerului și apei. Peste ani, au fost investigați mulți semiconductori cu proprietăți fotocatalitice, cum ar fi: TiO_2 (3,2 eV), SrTiO_3 (3,4 eV), Fe_2O_3 (2,2 eV), CdS (2,5 eV), ZnS (3,6 eV), FeTiO_3 (2,8 eV), ZrO_2 (5 eV), V_2O_5 (2,8 eV), Nb_2O_5 (3,4 eV), SnO_2 (3,5 eV), și altele [78]. În figura 1. sunt reprezentate pozițiile limitelor de bandă a câtorva fotocatalizatori uzuali relaționați cu potențialele de oxidare și de reducere ale apei. Se poate observa că, deși structura electronică a semiconductorilor voluminoși se schimbă nesemnificativ cu presiunea și temperatura, pH-ul electrolitului folosit în timpul studiului are un efect direct asupra potențialelor de bandă, proporțional cu pozițiile marginilor de bandă. În consecință, potențialele arătate în figura 1.2. pot varia ușor.

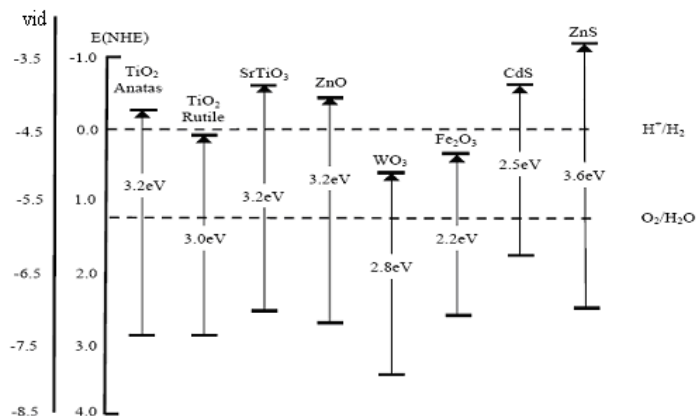


Figura 1.2. Nivele energetice ale limitelor de bandă la câțiva fotocatalizatori uzuali [79]

În cele din urmă, TiO_2 s-a impus în domeniul fotocatalizei ca subiect de cercetare, caracterizare și aplicații. Motivul utilizării în diferite domenii se datorează benzii sale interzisă moderată, netoxicitate, aria suprafeței mari, cost redus, reciclabilitate, fotoactivitate înaltă, un domeniu larg de procedee de sintetizare, stabilitate chimică și fotochimică. TiO_2 are o fază stabilă, rutil (forma de cristalizare tetragonal) și două faze metastabile anatas (tetragonal) și brukit (ortorombic). Deși rutilul are o varietate largă de aplicații în primul rând în industria pigmentilor, forma anatas, cu o bandă interzisă de 3,2 eV, s-a dovedit a fi cea mai activă structură cristalină, datorită poziției favorabile a benzii de energie și a suprafeței specifice mari. Cu o bandă interzisă de 3,2 eV, un foton are nevoie de o lungime de undă egală sau mai mică decât 385 nm pentru a excita electronic semiconductorul, adică în domeniul UV- A sau mai înalt. Banda interzisă de această valoare, deși favorabilă fotocatalizei în UV, conferă un randament coborât în aplicațiile cu lumină solară (cu cea mai largă piață), deoarece mai puțin de 5% din energia soarelui este emisă sub lungimea de undă de 385 nm. De aceea, având în vedere că forma anatas este un fotocatalizator ideal pentru aplicațiile în UV, în forma sa nemodificată este cu totul ineficient pentru aplicațiile cu lumină vizibilă [80]. TiO_2 comercial folosit în aplicațiile practice este activat cu radiație UV, și nenumărate laboratoare fac cercetări pentru a modifica TiO_2 pentru a lărgi lista aplicațiilor de mediu care pot fi soluționate prin fotocataliză. Un mare număr de companii, incluzând Degussa, Aldrich și Merck comercializează TiO_2 atât pur cât și modificat pentru cercetări specifice ale diverselor grupuri. Dintre aceste companii, Degussa a produs un catalizator numit Degussa P-25 TiO_2 , care este folosit pe scară largă ca un catalizator ideal pentru aplicațiile stimulate cu UV și ca material de referință pentru laboratoarele de cercetare din întreaga lume [81]. Degussa P-25 este sintetizat sub formă de pulbere prin hidroliza la flacăra a TiCl_4 la temperaturi mai mari de 1200°C în prezența H_2 și O_2 , tratat în flux pentru înlăturarea HCl rezidual. Produsul final are o puritate minimă de 99,5 % cu mici cantități de impurități de SiO_2 , Al_2O_3 și Fe_2O_3 . Raportul anatas-rutil este de 70:30 cu o suprafață medie de 50 m^2/g și o dimensiune medie a particulelor de 21 nm [82]. Deși Degussa P-25 și-a găsit aplicații în multe domenii datorită fotoactivității remarcabile atribuită cristalinității sale, a suprafeței specifice și purității moderate, grupuri de cercetători continuă să sintetizeze catalizatori

26 Considerații generale asupra materialelor zeolitice și ale dioxidului de titan - 1

modificați cu proprietăți fotocatalitice sporite sub acțiunea luminii UV. Cercetarea actuală se concentrează în primul rând pe creșterea randamentului cuantic a procesului fotocatalitic, care poate fi obținut folosind una dintre cele două metode generale (ori o combinație a lor). Prima metodă constă în optimizarea structurii TiO_2 pur, iar a doua se referă la modificarea suprafeței specifice, de obicei prin dopare.

CAPITOLUL II

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI STRUCTURALĂ A MATERIALELOR CATALITICE

2.1. Metode de obținere a dioxidului de titan

2.1.1. Metoda sol-gel

În anul 1939, Geffcken a elaborat primul patent ce demonstrează posibilitatea utilizării metodei sol-gel în realizarea unor filme pe bază de SiO_2 și TiO_2 , iar în anul 1953 au fost introduse pe piață primele dispozitive acoperite cu aceste materiale [83].

Metoda de sinteză sol-gel se bazează pe reacțiile de hidroliză și condensare ale unor precursori adecvați; caracteristic pentru aceștia este prezența unui cation metalic înconjurat de diferiți liganzi. Succesul procesului sol-gel este datorat numeroaselor posibilități chimice pe care le oferă în domeniul obținerii de sticle [84], fibre ceramice [85], filme [86], materiale dielectrice [87], membrane [88], pulberi ceramice [89], fotocatalizatori [90] sau pigmenți [91]. Etapele sintezei TiO_2 prin metoda sol-gel sunt următoarele:

a. Formarea gelului

În urma reacției de hidroliză se obțin „soli” (de la latinescul „solutio” – soluție coloidală), care sunt sisteme coloidale cu grad mare de dispersie, în care faza dispersată este formată din particule solide cu dimensiuni cuprinse între 1 și 1000 nm. În funcție de natura mediului de dispersie se deosebesc: hidrosoli, organosoli sau aerosoli [92,93]. Reacția de hidroliză poate fi totală sau parțială în funcție de cantitatea de apă utilizată. Pentru ca reacția de condensare să se desfășoare cu o viteză mai mică decât hidroliza, se realizează solubilizarea alcoxidului cu alcool.

Reacțiile de condensare rezultă într-un proces de gelifiere, adică în formarea unui agregat macroscopic unitar care înglobează faza lichidă preexistentă sau rezultată din reacții, ce poartă denumirea de gel.

b. Uscarea

Uscarea constă în evaporarea superficială a umidității, urmată de transportul vaporilor formați, cu ajutorul unui agent purtător de căldură, cum ar fi aerul sau gazele calde (proces termic) și, concomitent, difuzia umidității din interiorul materialelor spre suprafața (proces de transfer de masă). Datorită transferului de căldură și de masă, se realizează la un moment dat o stare de echilibru, astfel că umiditatea materialului și a agentului de uscare rămân constante, în condițiile unei temperaturi constante în sistem [94].

c. Sinterizarea

Sinterizarea este procesul prin care un material aflat sub formă de pulbere aglomerată (compactizată), supus activării termice, trece în starea de material consolidat, cu proprietăți apropiate sau chiar egale cu cele ale materialului în stare cristalină compactă. În aplicațiile sale, TiO_2 rezultat prin procedeul sol-gel se prezintă atât ca gel amorf, cât și ca material cristalin, sub formă de anatas, brookit sau rutil. Temperatura la care anatasul se transformă în rutil depinde de mai mulți factori: coordinarea metalului în precursor, lungimea legăturii metal-oxigen în gelul precursor, metoda de preparare, prezența sau absența impurităților, precum și textura și dimensiunea particulelor primare ale anatasului [95].

Această metodă implică formarea TiO_2 sub formă de precipitat, sol sau gel prin hidrolizarea și condensarea (cu formare de polimeri) alcoxizilor de titan. Pentru un control mai bun al evoluției microstructurale, se urmărește separarea și temporizarea vitezei de formare a fazelor. Acest lucru se poate realiza dacă se modifică alcoxizii prin complexare cu agenți de coordinare cum ar fi carboxilați, sau derivați ai beta-dicetonelor care hidrolizează mai lent decât liganzii alcoxizi. În plus, modul de coordonare preferat al acestor liganzi poate fi utilizat pentru a controla evoluția structurii. În general, liganzii beta-dicetonați formează chelați metalici care pot acoperi suprafața structurii [96]. Liganzii carboxilați au o puternică tendință de a lega centrele metalice urmând a fi prinse în materialul monolit și pe suprafața particulelor [97]. Cataliza acido-bazică poate fi de asemenea utilizată pentru a permite separarea fazelor de hidrolizare și condensare. A fost demonstrat faptul că în cataliza acidă crește viteza de hidrolizare, iar precursorii sunt total hidrolizați. Cataliza bazică accelerează condensarea, iar pulberile amorfe obținute conțin liganzii alcoxizilor nehidrolizați. Pe de altă parte, acidul acetic poate fi utilizat cu scopul de a iniția hidroliza prin reacția de esterificare; soluțiile alcoolice preparate din alcoxid de titan utilizând amino alcooli au demonstrat stabilizarea solului, reducerea sau prevenirea condensării și precipitării titanului [98]. Aceste reacții sunt urmate de un tratament termic (450-600°C) pentru a îndepărta compușii organici și de a cristaliza forma anatas sau rutil a TiO_2 . Procesul de calcinare va produce inevitabil o scădere a suprafeței specifice, pierderea grupelor hidroxil de la suprafața și chiar transformări de fază [99]. Curățarea particulelor este de obicei realizată prin spălarea suprafeței cu un solvent, urmată de centrifugare. Solventul poate afecta compoziția chimică și procesul de cristalizare. A fost, de asemenea, demonstrat faptul că spălarea particulelor poate afecta încărcarea suprafeței cu particule prin legarea la suprafață. O metodă alternativă de spălare este separarea particulelor cu apă bidistilată, care poate fi o metodă eficientă în îndepărtarea impurităților solubile fără introducerea unor noi specii [100].

Metoda sol-gel prezintă multe avantaje față de alte tehnici de sinteză cum ar fi puritatea, omogenitatea și flexibilitatea în introducerea dopantului în concentrații ridicate, control stoechiometric, ușurința în procesare, control asupra compoziției, abilitate de a acoperi arii extinse și complexe.

2.1.2. Metoda hidrotermală clasică

Metoda hidrotermală de creștere a cristalelor, mono sau policristaline (ca structură), respectiv macro-, micro- sau nanocristaline (ca dimensiuni) are deja o vechime și tradiție respectabilă. Numeroase procedee și tehnici valoroase au fost

elaborate de-a lungul anilor pentru creșterea de monocristale și policristale de cele mai variate tipuri, de la cuarț la safir și rubin, de la ferite până la materiale piezoelectrice.

În ultimii ani, un deosebit avânt l-a luat studiul materialelor cristaline de dimensiuni submicronice, așa numitele nanocristale (1-100 nm). Dimensiunile reduse, care adaugă proprietăți noi substanței cristaline nanodimensionate în raport cu cea macroscopică, fac din aceste materiale elemente de neînlocuit în fizica și chimia catalizatorilor, a celulelor fotovoltaice, a pilelor de combustie, etc. [101].

În general, sinteza hidrotermală a materialelor nanocristaline constă în introducerea într-un recipient închis rezistent la temperatură și presiune (numit autoclavă) a precursorilor și încălzirea acestora, până când temperatura și presiunea generată de încălzire duc la cristalizarea substanțelor aflate în soluție. Controlul judicios al temperaturii, presiunii, duratei procesului, al gradului de umplere al autoclavei, al concentrației precursorilor, permit obținerea de nanocristale cu dimensiunile și tipurile de cristalizare dorite [102].

Există un interes din ce în ce mai mare în ceea ce privește realizarea de catalizatori suport, fotocatalizatori, catalizatori ai oxidării și electrocatalizatori, având la bază oxizi semiconductori. Dintre oxizii semiconductori, TiO_2 este cel mai studiat material în ultimii ani datorită proprietăților sale unice (bun fotocatalizator, netoxic, biocompatibil etc.) [103]. Există câteva căi de obținere a particulelor de TiO_2 , iar una dintre acestea este metoda hidrotermală.

Această metodă prezintă multe avantaje, ca de exemplu obținerea unui produs cristalin omogen, ce poate fi obținut în mod direct la o temperatură de reacție relativ scăzută (mai mică de 150°C). Caracteristica cea mai importantă a metodei constă în faptul că favorizează diminuarea gradului de aglomerare a particulelor, distribuție dimensională redusă, omogenitatea fazei și controlul asupra morfologiei particulelor.

Metoda hidrotermală s-a dovedit a fi una din cele mai bune metode de obținere a particulelor de TiO_2 de mărimi și forme dorite, prezentând omogenitate în compoziție și un grad ridicat de cristalinitate [104].

Creșterea cristalelor sau procesarea materialelor în condiții hidrotermale necesită un vas de presiune capabil să reziste la temperatură și presiune înaltă și la acțiunea unui solvent corosiv. S-a studiat detaliat obținerea hidrotermală în condiții de temperatură și presiune redusă a particulelor de TiO_2 , și influența diferiților parametri, ca de exemplu temperatura, timpul în care se realizează experimentul, presiunea, gradul de umplere, tipul solventului, pH-ul și cantitatea inițială a produsului rezultat [105].

Presiunea, temperatura și rezistența la coroziune sunt cei mai importanți parametri de care trebuie ținut cont în alegerea unei autoclave. Dacă reacția are loc direct în vas, rezistența la coroziune reprezintă primul factor ce determină alegerea materialului autoclavei. Materialele cele mai adecvate sunt aliajele fiabile din punct de vedere mecanic, care prezintă rezistență mare la coroziune, cum ar fi oțelurile inoxidabile austenitice, superaliaje bazate pe fier, nichel, cobalt precum și titanul și aliajele sale. Proprietatea critică pentru materialul folosit în autoclava hidrotermală este rezistența la rupere de fluaj, care măsoară timpul după care are loc ruperea materialului tensionat la o temperatură dată. De asemenea, trebuie luate în considerare rezistența la rupere și întinderea. Superaliajele sunt, de regulă, mai rezistente decât oțelul inoxidabil, chiar și la temperaturi mari. Titanul pur este puțin rezistent și greu de utilizat, dar unele aliaje ale titanului au rezistență comparabilă cu oțelul inoxidabil. Titanul pur, datorită rezistenței sale superioare la coroziune, poate fi folosit ca autoclavă până la 300°C [106].

În majoritatea experimentelor hidrotermale, mineralizatorul folosit este puternic coroziv și poate ataca vasul, ceea ce este dăunător pentru obținerea materialelor cu puritate ridicată. Acest lucru impune acoperirea peretelui interior al autoclavei sau plasarea unei căptușeli separate în autoclavă. Căptușelile, capsulele din metale nobile sunt folosite cu succes în cazul mediilor alcaline și neutre. Titanul este mult mai rezistent la coroziune, dar este foarte greu de manevrat. Folosirea tubului din sticlă drept căptușeală a fost aplicată prima dată de Tanaka [107], iar Qian a introdus prima dată metoda balansului presiunii între tuburile de sticlă ce conțin precursorul și tuburile din oțel care conțin tubul de sticlă [108]. Cheng și colaboratorii au îmbunătățit metoda folosind sticlă pyrex și apă ca transmițător de presiune [109]. Curând, utilizarea autoclavelor din oțel și a căptușelilor din metale nobile a devenit foarte utilizată, permițând obținerea condițiilor de presiune și temperatură mai înalte [110].

Obținerea TiO_2 este realizată de obicei în autoclave mici de tip Morey, prevăzute cu căptușeală de teflon. Sinteza hidrotermală a particulelor de TiO_2 se realizează de obicei la temperaturi mai mici de $200^\circ C$ și presiuni sub 100 bari. Acești parametri fizici facilitează folosirea autoclavelor simple ca model, prevăzute cu căptușeală de teflon [110].

Sinteza hidrotermală a nanocristalitelor de TiO_2 pornește în general de la geluri amorfe de $TiO_2 \cdot nH_2O$, fie în apă distilată pură, fie în prezența diferiților mineralizatori ca hidroxizi, cloruri și floruri ale metalelor alcaline, la diferite valori de pH. [112]. Ca precursori pentru titan pot fi utilizați atât compuși alcoxidici [113] cât și non alcoxidici [114] în sinteza hidrotermală a TiO_2 , în mediu acid sau bazic în funcție de caracteristicile morfostructurale dorite [115]. Metoda hidrotermală a fost utilizată și pentru obținerea de straturi de TiO_2 depuse pe suprafețe de Ti sau diferite aliaje ale acestuia [116-119].

2.1.3. Metoda hidrotermală în câmp de microunde

O metodă nouă pentru sinteza nanomaterialelor este metoda hidrotermală cu încălzire în câmp de microunde, care are la bază o serie de mecanisme fizice noi care contribuie la reducerea consumului de energie prin înlăturarea pierderilor și durata mult mai mică a sintezei, precum și la un control mult mai riguros al câmpului termic din mediul de sinteză, prin înlăturarea cauzelor inerției termice și posibilitatea controlului temperaturii prin generatorul de microunde [120-122].

În cazul metodei hidrotermale clasice, încălzirea autoclavei se realizează în cuptoare încălzite rezistiv. Creșterea temperaturii se realizează pe baza unui program prestabilit pentru fiecare sinteză. Este posibil ca până la atingerea temperaturii de lucru să apară faze staționare care pot afecta procesul de creștere și tranziție a cristalelor [123,124].

Utilizarea microundelor presupune un proces complex și multidisciplinar din punct de vedere al echipamentului și însușirilor materialelor, multe dintre ele depinzând semnificativ de temperatura de lucru. Sunt necesare cunoștințe tehnice și economice, pentru a ști cum, când și unde este eficientă utilizarea microundelor în sinteza de materiale. În principiu, trebuie avute în vedere două criterii majore de apreciere:

a. Caracteristicile de performanță ale utilizării microundelor:

- putere mare de penetrare a radiației;
- controlul riguros al distribuției câmpului electric;
- încălzirea rapidă;
- auto-limitarea reacțiilor;

b. Caracteristicile economice ale utilizării microundelor:

- controlul dimensiunii materialului;
- valoarea de piață crescută a materialului obținut;
- îmbunătățirea caracteristicilor fizice ale materialului;
- micșorarea dimensiunii spațiului fizic ocupat;
- consum redus de energie electrică consumată;
- costuri scăzute de operare și ale echipamentului (specializarea personalului).

Unul dintre cei mai dificili parametri de măsurat în procesarea cu microunde este temperatura. Măsurarea temperaturii probei este cea mai comună operație în controlul procesului de încălzire. Inacuratețea măsurării temperaturii sau perturbarea câmpului cu microunde datorită senzorilor de temperatură poate duce la indicații eronate asupra câmpului termic. Măsurătorile de temperatură într-un mediu cu microunde prezintă numeroase dificultăți. Măsurarea temperaturii trebuie făcută direct în interiorul probei și nu în vecinătatea sa; microundele încălzesc proba însăși (din interior). Gradientii termici ce apar în timpul încălzirii cu microunde fac dificil controlul temperaturii probei folosind un singur punct de măsurare. Este dificilă menținerea unui contact bun cu proba datorită modificării dimensiunii acesteia sau datorită mișcării probei. Procedurile convenționale de măsurare a temperaturii folosind termocuple nu sunt potrivite deoarece prezența unor metale în mediul cu microunde poate cauza interferențe electromagnetice, ducând la distorsionarea câmpului electric, cu concentrări locale mărite ale liniilor de câmp, având drept consecință încălzirea locală suplimentară mergând până la ambalarea termică. Măsurările optice presupun cunoașterea curbei emisie - temperatură pentru probă. În funcție de proprietățile optice și dimensiunea probei, emitanța sa poate face sensibilă radiația optică la mediul înconjurător mai rece din jurul probei [125].

Creșterea rapidă cu temperatura a factorului de pierderi în dielectric este principala cauză a instabilității termice și a neuniformității temperaturii. De aceea, deși încălzirea uniformă în câmp de microunde este argumentul cel mai des folosit în favoarea metodei, încălzirea neuniformă este adesea o realitate în cazul multor materiale, adesea la viteze nominale de încălzire. S-au făcut câteva încercări pentru a stabili condițiile în care are loc ambalarea termică și cum poate fi aceasta controlată [126].

Regimul de stabilitate a fost exprimat luând în discuție pierderea de căldură și accelerarea puterii absorbite odată cu creșterea temperaturii. Regimul stabil a fost posibil în condițiile unei disipări termice rapide sau a unei dependențe scăzute cu temperatura a factorului de pierderi dielectrice [127,128].

În conductorii, electronii se mișcă liber în câmpul electric, rezultând un curent. În afară de cazul supraconductorilor, fluxul de electroni încălzește materialul prin încălzire rezistivă. În dielectrici, electronii nu circulă liber, dar reorientarea electronică sau distorsiunea dipolilor permanenți sau induși poate duce la încălzirea materialului. Permitivitatea complexă este o măsură a abilității unui dielectric de a absorbi și a înmagazina energia electrică, cu partea reală caracterizând penetrarea microundelor în material, iar partea imaginară indicând abilitatea materialului de a stoca energia. Materialele care sunt adecvate încălzirii în câmp cu microunde sunt

cele polarizabile sau au dipoli care se reorientează rapid. Totuși trebuie studiate consecințele conductivității termice scăzute și pierderile dielectrice care măresc dramatic temperatura "punctelor fierbinți" precum și ale instabilității termice [129].

Interacțiunea dintre microunde și material poate fi descrisă prin trei procese: încărcarea spațială cu sarcină datorată conducției electronice, polarizarea ionică datorată vibrațiilor în IR-îndepărtat și rotația dipolilor electrici [130].

2.1.4. Sinteza prin microemulsie

Apa în microemulsie de ulei a fost utilizată cu succes pentru sinteza nanoparticulelor. Microemulsiile pot fi definite ca fiind stabile termodinamic, soluții optic izotopice a două lichide nemiscibile constând în microdomenii ale unuia sau ambelor lichide, stabilizate de un film sau surfactant interfacial. Moleculele surfactantului în general au o extremitate polară (hidrofilică) și o alta alifatică (hidrofobică). Asemenea molecule își optimizează interacțiile prin înlocuire la interfața a două lichide, ceea ce înseamnă reducerea considerabilă a tensiunii interfaciale. Au fost raportate puține studii cu privire la sinteza controlată a oxidului de titan din aceste microemulsii [131]. În particular, hidroliza alcoxidului de titan în microemulsie bazată pe metodele sol-gel produce agregarea și floclularea necontrolată excepție făcând cele la concentrații foarte mici [132]. Recent, o metodă îmbunătățită, utilizând dioxid de carbon în locul uleiului, a fost aplicată în prepararea nanoparticulelor de TiO_2 [133].

2.1.5. Sinteza prin combustie

Sinteza cu combustie (reacție hiperbolică) conduce la formarea particulelor cristaline cu aria suprefeței mare [134]. Procesele de sinteză implică încălzirea rapidă a soluției sau compusului conținând amestecuri redox sau grupări redox. În timpul combustiei, temperatura ajunge aproximativ $650^{\circ}C$ pentru o perioadă scurtă de timp (1-2 min), formându-se materiale cristaline. Deoarece timpul de sinteză este prea scurt, creșterea particulelor de TiO_2 și tranziția fazei anatas în rutil este întreruptă [135].

2.1.6. Sinteza electrochimică

Sinteza electrochimică poate fi utilizată pentru a prepara filme subțiri cum ar fi: epitaxial, super-rețele, puncte cuantice și nanopori. Astfel, parametrii variabili ca potențialul, densitatea de curent, temperatura și pH-ul pot controla ușor proprietățile caracteristice ale filmelor. Deși electrodepunerea filmelor de TiO_2 din precursori ai titanului sub formă de $TiCl_3$ [136], $TiO(SO_4)$ [137] și $(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2$ [138] este des întâlnită, utilizarea sărurilor anorganice de titan în soluție apoasă este adesea însoțită de dificultăți datorită tendinței ridicate a sărurilor de a hidroliza. Deci, electroliza necesită atât un mediu acid cât și un mediu fără oxigen liber, soluțiile neapoase reprezintă o oportunitate pentru a evita aceste probleme [139].

2.2. Metode de obținere a materialelor zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan

Odată cu încapsularea dioxidului de titan în zeolit, descoperită de către Krueger și colaboratorii [140] și de către Liu și colaboratorii [141, 142], s-au făcut cercetări privind inițierea unor noi metode de încapsulare [143,144] pentru producerea unor particule cu dimensiuni mici și pentru îmbunătățirea proprietăților fotocatalitice ale materialelor.

Noi cercetări și-au îndreptat atenția asupra zeoliților sintetici, și anume zeolitul Y, pentru funcționalizarea cu TiO₂ [145]. Încapsularea TiO₂ în aria suprafeței ridicate a zeolitului este eficientă datorită creșterii numărului pozițiilor active ale suprafeței din nanostructura TiO₂. Zhang și colaboratorii [146] și Liu și colaboratorii [147,148] au preparat TiO₂ încapsulat în Y-zeolit în formă Na⁺ și NH₄⁺ prin schimbul ionic în soluție de oxalat de amoniu titanil ((NH₄)₂TiO(C₂O₄)₂) urmată de calcinarea materialului hibrid. În compozitul pe bază de TiO₂ și zeolit au loc modificări în structura microporoasă. Așadar, atât controlul stării de dispersie a TiO₂ cât și porozitatea zeolitului sunt la fel de importante în scopul îmbunătățirii activităților de adsorbție și cataliză [149,150].

De asemenea, metoda funcționalizării zeolitului Y cu dioxid de titan prin schimb ionic a fost aplicată și prin amestecarea zeolitului în soluție apoasă cu precursor IUPAC [151,152]. Astfel, procesul de schimb ionic este controlat de dimensiunea speciilor de Ti. Un aspect important pentru a îmbunătăți adsorbția și activitatea catalitică a materialului hibrid constă în controlul ambelor faze dispersate ale TiO₂ și porozitatea zeolitului. S-a experimentat de asemenea și funcționalizarea zeolitului Y cu dioxid de titan prin metoda sol-gel utilizând tetraizopropil-ortotitanat [153].

Pe de altă parte, conform lui Chen și a colaboratorilor săi [154] dispersia TiO₂ în zeolit se poate realiza prin oxidarea la TiO²⁺, care va fi introdusă în zeolit prin procesul de schimb ionic; cantitatea de TiO₂ poate fi afectată de capacitatea de schimb ionic al zeolitului (Figura 2.1.).

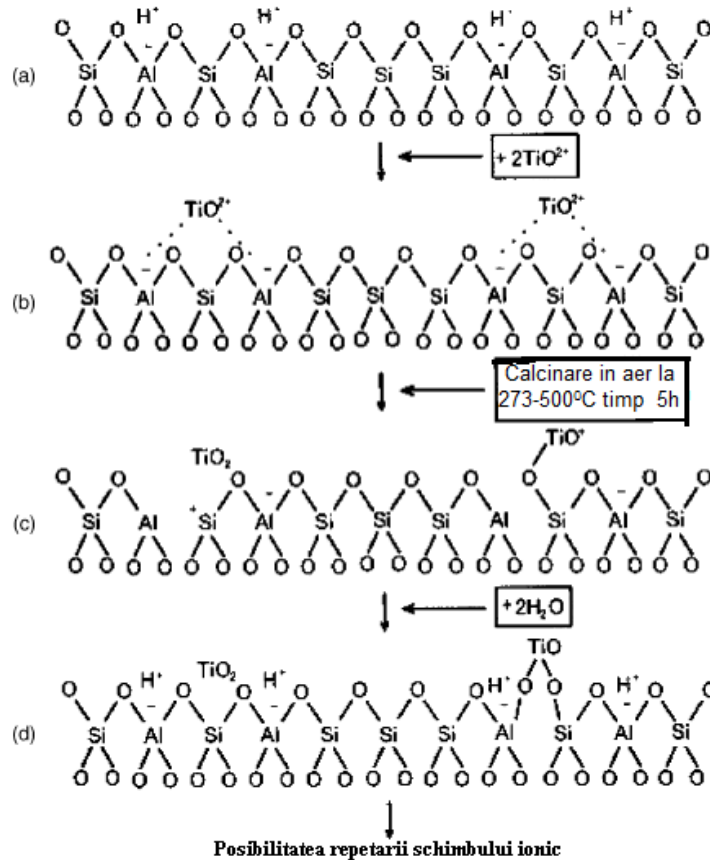


Figura 2.1. Încorporarea TiO_2 în Y-zeolit

O altă direcție a cercetărilor s-a îndreptat asupra funcționalizării zeoliților Y prin metoda impregnării, utilizând ca și sursă de titan precursorul de tetraetil-orto-titanat [155].

Un alt zeolit sintetic îndelung studiat ca și material suport pentru funcționalizarea cu dioxid de titan a fost ZSM-5. Funcționalizarea acestuia s-a realizat prin utilizarea ca și sursă de Ti a soluției de sulfat de titan ($TiOSO_4 \cdot nH_2O$) [156]. Totodată, funcționalizarea acestui tip de zeolit ZSM-5 cu TiO_2 s-a realizat și prin metoda dispersiei în stare solidă („solid state dispersion”) [157], metodă ce implică amestecarea dioxidului de titan, în stare pudră, cu ZSM-5 utilizând etanol într-un mojar; după amestecare solventul a fost îndepărtat prin evaporare. Același grup de cercetători au experimentat și amestecarea mecanică a zeolitului ZSM-5 în forma H, cu o anumită cantitate de TiO_2 pudră pentru obținerea materialului hibrid funcționalizat [158].

O altă tehnică de funcționalizare a zeolitului ZSM-5 este tehnica sintezei hidrotermale. Aceasta presupune două etape importante: hidrolizarea în izopropanol a precursorului de tetra-butil-titanat (precursor pentru Ti), în condiții ambientale și introducerea soluției rezultate într-o autoclavă, urmată de cristalizarea hidrotermală a acestuia [159].

2.2. Metode de obținere a materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO₂ 35

Sinteza zeoliților naturali funcționalizați cu TiO₂ utilizând diferiți precursori se realizează după metoda descrisă de Xu și Langford [160]. Precursorii utilizați ca și sursă de Ti pentru funcționalizarea zeolitului natural cu TiO₂ pot fi diferiți, și anume: butoxidul de titan (Ti(OC₄H₉)₄), tetraizopropoxidul de titan (IV) (TTIP) [161-164], tetra-n-butil titanatul, etc [165].

R.M. Mohamed și colaboratorii săi au experimentat funcționalizarea zeolitului natural cu TiO₂ prin două metode, și anume metoda impregnării și interacțiunea solid-solid. Metoda impregnării presupune aducerea zeolitului în formă Na și amestecarea acestuia cu soluție de tetraclorură de titan (TiCl₄). Metoda interacțiunii solid-solid presupune degazarea zeolitului la 300°C pentru îndepărtarea moleculelor de apă prioritară a fi mecanic amestecate cu TiO₂ în formă anatas, la temperatura camerei într-o cameră izolată plină cu azot (99% puritate) unde probele sunt amestecate mecanic timp de câteva ore. Probele sunt încălzite la 300°C sub o presiune de 10⁻⁵ Torr timp de 4 ore, după care sunt calcinate la 550°C, în aer timp de 6 ore [165]. De asemenea s-a studiat și metoda solid-solid în soluție apoasă prin amestecarea zeolitului natural în forma Na cu dioxid de titan dopat cu Fe sau N cristalin. Soluția a fost filtrată, spălată și uscată la 60°C, și apoi tratată termic la 150°C [166].

S-a experimentat și funcționalizarea zeolitului natural cu TiO₂ dopat cu Pt, atât prin metoda clasică sol-gel cât și prin metoda depuneri fotoreductive. Soluția de precursor a fost preparată pe bază de tetra-n-butil titanat, alcool n-butilic, acid hexacloroplatinic și acid azotic. Acidul azotic a fost folosit pentru controlarea procesului de hidroliză [167].

Metoda sol-gel presupune amestecarea unei cantități de tetrabutil titanat cu etanol pur, raport volumic 1:3, la pH 4. Metoda depunerii fotochimice [168] constă în: o anumită cantitate de acid cloroplatinic a fost dizolvat într-un amestec de soluție pe bază de metanol și apă distilată, și apoi o cantitate măsurată de TiO₂-zeolit a fost adăugată în soluție. Amestecul a fost iradiat cu lumina UV timp de 5 ore, iar apoi spălat și uscat la 80°C, timp 6 ore.

Sinteza rapidă cu microunde a atras în ultimii ani o atenție deosebită, datorită îmbunătățirii considerabile a vitezelor de reacție, mai ales în domeniul sintezelor organice [169]. Recent, Kim și colaboratorii săi au demonstrat că prin sinteza hidrotermală asistată în câmp de microunde folosind NH₄F ca și agent de mineralizare, se obține zeolit Beta puternic cristalin (91% cristalinitate) după 8 ore la 150°C [170]. Cuplarea încălzirii în microunde cu sinteza hidrotermală necesită utilizarea unor materiale speciale nepolare, cum sunt cuarțul, oxidul de aluminiu pur, diferite tipuri de sticlă și materiale plastice speciale.

Avantajul utilizării încălzirii în microunde pentru sinteza zeoliților este atribuită reducerii timpului de cristalizare comparativ cu metoda hidrotermală convențională, datorită dizolvării rapide a gelului și a încălzirii uniforme a amestecului de sinteză conducând la o mai bună nucleație. De asemenea, mai multe studii au fost publicate privind aplicarea încălzirii în microunde pentru sinteza zeolitului A [171].

2.3 Metode de caracterizare ale materialelor

Analiza morfologică și compozițională a materialelor catalitice poate fi realizată prin metodele: difracției de raze X (XRD), spectroscopia UV-VIS, spectroscopia în infraroșu (FT-IR), analiza suprafeței specifice prin metoda BET, microscopiei electronice de baleiaj (SEM/ EDAX) și Microscopie de forță atomică (AFM).

2.3.1. Difracție de raze X (XRD)

Difracția de raze X este o metodă nedistructivă folosită pentru caracterizarea materialelor cristaline. Această metodă oferă informații despre structura, faza, orientarea cristalelor (textura) și alți parametri structurali, precum dimensiunea medie a grăunților, cristalinitatea și defectele din cristal. Peak-urile de difracție se obțin datorită interferenței constructive a unei monocromatice de raze X împrăștiată sub unghiuri specifice fiecărui set de plane din rețeaua probei. Intensitatea peak-urilor este determinată de aranjamentul atomic în cadrul planelor de rețea. Spectrul etalon de difracție de radiații X reprezintă amprenta unui aranjament atomic periodic a unui material dat. O căutare rapidă în baza de date standard pentru spectrele de difracție etalon permite identificarea rapidă a unei game largi de probe cristaline.

Difracția de radiație X se aplică, în special, pentru identificarea sau cuantificarea fazelor cristaline, măsurarea dimensiunii medii a cristalitelor, cuantificarea orientării preferențiale (textura) în filmele subțiri, în multistraturi și în părți fabricate, determinarea parametrilor de rețea pentru a cuantifica compoziția soluțiilor solide (aliajelor). Radiațiile X au o serie de aplicații cu importanță analitică bazate pe fenomenul de emisie, absorbție și difracție. Sursa de radiație o constituie tubul de raze X. În funcție de modul de operare (tensiunea aplicată) se poate obține spectrul continuu sau spectrul caracteristic de linii. În analiza difractometrică se utilizează fie radiații X cu spectru continuu numite și radiații albe, fie radiații X care au un spectru caracteristic.

Principiul de bază a acestei metode este studiul legăturii dintre împrăștierea radiației X și așezarea în spațiu a atomilor. Dacă trimitem un fascicul de radiații X pe un ansamblu de atomi, norii lor electronici vor interacționa cu unda incidentă, împrăștiind-o. La împrăștierea radiației pe un corp dat se produce atât împrăștierea elastică, care are loc fără pierdere de energie și fără modificarea lungimii de undă λ , cât și împrăștierea neelastică. Rolul principal este jucat de împrăștierea elastică și aceasta din cauză că, anume ea determină figura de difracție, a cărei analiză permite stabilirea plasării atomilor în material. Difracția pe cristale poate fi interpretată ca o "reflexie" a radiațiilor X pe planele rețelei cristaline. "Reflexia" se produce numai atunci când undele, împrăștiate de planele paralele, se află în fază și se amplifică una de alta, adică dacă diferența de drum rezultată prin împrăștiere de pe planele vecine este egală cu un număr întreg n de lungimi de undă:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.1)$$

Ecuția 2.1. reprezintă formula lui Wulf-Bragg, care face legătura între direcția de propagare a fasciculelor împrăștiate (unghiurile θ) și distanțele dintre planele d_{hkl} din rețea, n fiind ordinal reflexiei. Dacă această condiție nu se realizează atunci, datorită existenței în cristal a unui număr foarte mare de plane, diferențele de fază, care fac să apară reflexia pe ele, duc la stingerea totală a fasciculelor împrăștiate sub orice alte unghiuri, diferite de cel dat de condiția lui Wulf-Bragg.

Dezavantajele analizei de difracție de raze X constau în imposibilitatea identificării materialelor amorfe, nu se pot furniza informații despre adâncime iar dimensiunea spotului minim este de $\sim 50 \mu\text{m}$.

Avantajele metodei de analiză prin difracție de raze X:

- este nedistructivă;
- permite determinarea cantitativă a conținutului fazelor și a orientării preferențiale;

- probele necesită o pregătire minimă sau chiar deloc;
- analizele se fac în condiții ambientale.

Tehnicile de difracție a radiațiilor X oferă cea mai bogată informație despre structura substanțelor. Proba însă trebuie să fie uniformă din punct de vedere chimic și obținută în stare cristalină [172].

2.3.2. Spectroscopie UV-VIS

Spectroscopia este o tehnică analitică axată pe măsurarea interacțiunilor energiei radiante cu materia (uzual absorbția, transmisia sau emisia), utilizând aparatură adecvată. Interpretarea spectrelor ne furnizează informații fundamentale despre nivelele energetice moleculare și atomice, distribuția speciilor între aceste nivele, natura proceselor care implică schimbarea de la un nivel la altul, geometria moleculară, legătura chimică și interacțiunea moleculelor în soluție. Din punct de vedere practic compararea spectrelor furnizează informații de bază calitative despre compoziția și structura chimică precum și analize chimice cantitative. Spectrul unei radiații electromagnetice se obține prin descompunerea ei într-un aparat spectral (spectroscop, spectrograf cu prismă/rețea, etc.) și constă dintr-o succesiune de imagini ale fantei de intrare, formată de diferitele radiații monocromatice ale luminii incidente [173].

Prin spectroscopie se măsoară absorbția, transmisia, împrăștierea sau emisia radiației electromagnetice prin interacțiunea cu atomi sau molecule. Absorbția reprezintă transferul energiei electromagnetice de la sursă, la atom sau moleculă, prin împrăștiere lumina este redirectionată ca rezultat al interacțiunii acesteia cu material, iar emisia constă în schimbarea energiei electromagnetice de la un nivel energetic la altul.

Spectrele pot fi:

- *de emisie* - se obțin în urma trecerii particulelor probei în stări cu energie mai mare, stări excitate (de exemplu prin excitare termică), stări de pe care revin la cea cu energie mai mică, starea fundamentală, prin emisie de radiații. Aceste radiații sunt analizate.
- *de absorbție* - se obțin la iradierea probei cu radiații a căror frecvență (sau lungime de undă) variază continuu, din care, în urma trecerii particulelor respective în stări excitate, vor fi absorbite anumite porțiuni caracteristice [174].

Probele analizate cu ajutorul spectrofotometriei UV-VIS pot fi: materiale solide, probe lichide, cristale, plăcuțe metalizate sau depuse. Analiza probelor solide se face cu modulul de reflectanță difuză, iar cele lichide cu modulul de absorbție/transmisie.

Spectroscopia UV-VIS este folosită ca metodă analitică din două motive. Primul motiv este acela că poate fi folosită la identificarea unor grupuri funcționale din molecule, iar al doilea motiv este acela că poate fi folosită pentru verificarea acestor grupuri funcționale [175].

Interpretarea spectrelor ne furnizează informații fundamentale despre nivelele energetice moleculare și atomice, distribuția speciilor între aceste nivele, natura proceselor care implică schimbarea de la un nivel la altul, geometria moleculară, legătura chimică și interacțiunea moleculelor în soluție. Din punct de vedere practic compararea spectrelor furnizează informații de bază calitative despre compoziția și structura chimică precum și analize chimice cantitative.

2.3.3. Microscopie electronică de baleiaj / spectrometru cu dispersie după energie (SEM / EDAX)

Microscopiele electronice de baleiaj sunt folosite la studiul ultramorfologiei suprafețelor cu ajutorul electronilor secundari sau reflectanți. Acest tip de microscopie dă posibilitatea examinării unor preparate cu o grosime ce variază între câțiva centimetri și 1 cm înălțime, cu suprafețe neregulate, furnizând imagini tridimensionale ale obiectelor cercetate.

Formarea imaginii se realizează cu ajutorul electronilor secundari sau reflectanți, care apar în urma bombardării preparatului cu fasciculul primar de electroni. Fasciculul de electroni, produs de tunul electronic, este micșorat la maximum prin intermediul a 2 sau 3 lentile electromagnetice, urmărindu-se astfel obținerea unui fascicul extrem de îngust, cu diametrul sub 100\AA , care este proiectat pe preparat. Cu ajutorul a două bobine de deflexiune, plasate în interiorul ultimei lentile electromagnetice, activate de un curent produs de un curent de baleiaj, fasciculul primar de electroni astfel focalizat este determinat să efectueze o mișcare în zig-zag peste preparat, realizându-se o baleiere a suprafeței acestuia.

Dimensiunea zeoliților care poate fi studiată cu ajutorul microscopelor de tip SEM este cuprinsă între 20 nm și 20 μm . În ceea ce privește analiza probei de zeolit sunt posibile două aproximări: aproximarea imaginii finale și aproximarea „explorării” rapide [176].

Informațiile care pot fi relatate cu ajutorul microscopelor de tip SEM sunt:

- forma cristalului: tipul de zeolit; aspectul proporțiilor; influența în creșterea cristalului; fenomenul de distribuție a mărimii cristalului;
- suprafața externă: indicarea cristalelor singure; rugozitatea relativă; efecte nucleare secundare;
- puritatea fazelor: alte tipuri de zeoliți; material amorf;
- specii necunoscute [177].

O reprezentare schematică a diverselor tipuri de interacțiuni ale unui fascicul electronic cu o probă solidă este reprezentată în figura 2.2., unde sunt evidențiate mecanismele de interacțiune utilizabile în diversele moduri de lucru specifice microscopiei electronice.

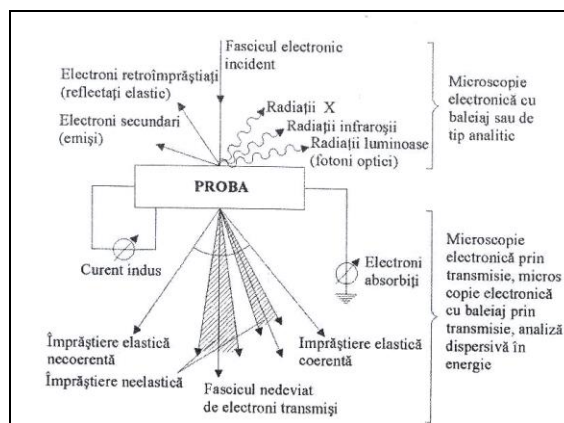


Figura 2.2. Reprezentarea schematică a diverselor tipuri de interacțiuni ale unui fascicul electronic [176]

Baleierea se poate realiza prin două metode:

- prin deviația fasciculului de electroni cu ajutorul unor câmpuri electrostatice sau electromagnetice variabile pe două direcții reciproc perpendiculare;
- prin deplasarea mecanică a probei în fasciculul electronic menținut fix.

Un detector utilizat pe scară largă este detectorul cu semiconductori, în care electronii incidenți care lovesc detectorul produc perechi electron-gol, care determină apariția unui curent electric în circuitul exterior.

2.3.4. Microscopie de forță atomică (AFM)

Microscopul de forță atomică sau microscopul de forță de scanare (SFM) a fost descoperit în anul 1986 de către Binnig, Quate și Gerber. La fel ca și alte microscopie de scanare a probelor, microscopul de forță atomică (AFM) utilizează o sondă ascuțită plimbată deasupra suprafeței unei probe aflate pe suprafața de scanare. În cazul microscopelor de forță atomică, sonda se află în extremitatea unei console care se înclină ca răspuns la forța dintre extremitate și probă [178].

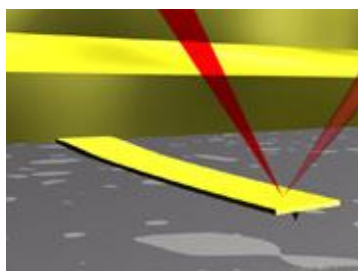
AFM poate funcționa în două moduri principale:

- cu răspuns de control;
- fără răspuns de control.

AFM acționează prin măsurarea forțelor de atracție sau respingere dintre extremitate și probă. În cazul respingerii, raza instrumentului atinge o extremitate la capătul arcului sau cantileverul probei.

Microscopul de forță atomică pot atinge o rezoluție de 10 pm și față de celelalte microscopie electronice, permițând analizarea probei atât în aer, cât și în medii lichide.

AFM înglobează un număr de tehnici capabile să producă rezoluția scalei atomice: detecție sensibilă, console flexibile, extremități sensibile, rezoluție înaltă.



a)b)
b)

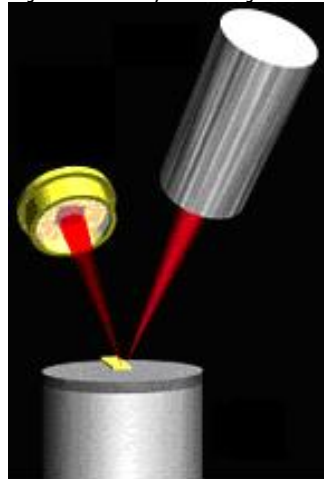


Figura.2.3. Microscop de forță atomică și indicatorul optic: (a) consolă atingând o probă; (b) indicator optic.

Microscopul de Forță Atomică (AFM) de tip NanoSurf EasyScan 2.0 este unul dintre microscopie utilizate în studiu pentru a determina prezența oligoelementelor în rețeaua zeolitică. Prezența unui element se determină prin

comparație cu o probă martor care conține elementul urmărit așezat foarte aproape de proba de analizat. Față de celelalte microscopie, în cazul microscopelor de forță atomică nu sunt folosite lentilele, astfel mărimea sondei mai aproape de efectele difracției limitează rezoluția. Aplicațiile generale ale acestor microscopie includ: rugozitatea suprafeței, coroziunea, tensiunea suprafeței, etc. Imaginile unui microscop de forță atomică și a unei probe văzută la microscop sunt prezentate în figura 2.3.(a și b).

2.3.5. Metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Suprafața specifică și porozitatea sunt caracteristici foarte importante, capabile să determine calitatea și utilitatea a numeroase materiale [179].

Metoda cea mai utilizată pentru estimarea suprafeței specifice este așa-numita metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller) [180].

Conceptul acestei teorii este o extensie a teoriei Langmuir, care introduce ideea că adsorbția fizică a gazelor la suprafața unui solid se realizează în straturi monomoleculare suprapuse, introducând următoarele simplificări:

a) nu există interacțiuni între straturile mononucleare suprapuse; b) numărul de straturi suprapuse este nelimitat; c) pentru fiecare strat monomolecular adsorbită se aplică teoria Langmuir; d) se neglijează interacțiunile laterale între moleculele adsorbite ale aceluiași strat; e) numai moleculele din ultimul strat adsorbit sunt în echilibru cu vaporii de gaz; f) căldura de adsorbție a straturilor superioare este egală cu căldura de lichefiere.

Pentru caracterizarea proprietăților texturale ale unui material solid sub formă de pulbere prin metoda BET, acesta se tratează cu un volum cunoscut de N_2 lichid, într-un vas ermetic, la presiuni crescânde. La temperatura de lichefiere atracția dintre moleculele de N_2 este foarte slabă, astfel că acestea se vor adsorbi fizic la suprafață și în porii materialului solid. Înregistrând presiunea aplicată azotului, respectiv presiunea parțială a acestuia, se poate determina, pe baza legii gazelor ideale, volumul de N_2 adsorbit. Dependența volumului de gaz adsorbit funcție de presiunea parțială a azotului, reprezintă izoterma de adsorbție. La scăderea presiunii aplicată gazului, are loc fenomenul de desorbție a acestuia de la suprafața materialului, când se înregistrează izoterma de desorbție.

Procesul de adsorbție este considerat complet reversibil, dar în anumite condiții concrete izoterma evoluează diferit în timpul desorbției, generând un ciclu de histerezis. Forma ciclului de histerezis oferă informații asupra structurii și dimensiunii porilor adsorbantului. Conform acestei metode, suprafața specifică a materialelor solide în formă de pulbere poate fi calculată din izotermele de adsorbție-desorbție ale N_2 , la temperatura azotului lichid.

Din izotermele BET se pot evalua cu o precizie satisfăcătoare datele experimentale în cazul multor sisteme și într-un domeniu larg de presiune, dar cu toate acestea modelul BET a fost adesea criticat ca fiind nerealist din următoarele motive:

- suprafața unui material solid nu este uniformă datorită dislocațiilor, fisurilor și altor defecte, respectiv atomi impuritate la suprafață, astfel încât o energie de adsorbție uniformă nu este probabilă;
- moleculele de azot adsorbite interacționează cel mai probabil și formează clustere înainte de adsorbția unui al doilea strat;
- căldura de adsorbție se schimbă, probabil gradual odată cu creșterea numărului de straturi adsorbite;

- suprafețele adsorbantului nu sunt în realitate plane, ci conțin pori de dimensiuni diferite, unii dintre ei fiind suficient de mici încât să limiteze numărul de straturi adsorbite posibile.

Dezavantajul major este că în timpul determinărilor, proba vine în contact cu azotul lichid aflat la temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, ceea ce poate duce la distrugerea acesteia.

Deși metoda prezintă o serie de dezavantaje și se bazează pe o serie de aproximații și neconcordanțe în special cu forma porilor, analiza porozimetrică prin metoda BET rămâne o metodă foarte utilă în determinarea suprafeței specifice, a volumului și distribuției porilor pentru o serie de materiale solide poroase sub formă de pulberi, granule, pastile sau bulk. Ea permite analiza oricărui tip de material solid: sticle poroase, adezivi, aliaje, abrazivi, aditivi alimentari, rășini, materiale minerale, ceramice, de construcții pe bază de cimenturi, farmaceutice, cosmetice, polimerice, pe bază de cărbune activ, catalizatori, membrane poroase, pulberi de orice tip, etc.

2.3.6. Spectroscopia FT-IR

Este o tehnică analitică bazată pe principiul absorbției electromagnetice a radiațiilor de către materie. Spectroscopia FT-IR acționează asupra energiei de vibrație a legăturilor moleculare. Când lungimea de undă (energia) adusă de lumină este apropiată de energia vibrației moleculare, va absorbi radiația și se va înregistra o reducere a intensității reflectate sau transmise.

Radiația IR măsoară o secțiune a spectrului electromagnetic cu numere de undă cuprinse între $13,000$ și 10 cm^{-1} sau lungimi de undă între $0,78$ și $1000\text{ }\mu\text{m}$. Spectrele fac legătura între roșu al regiunii vizibile la frecvență ridicată și regiunea de microundă la frecvență scăzută.

Pozițiile absorbției IR sunt în general prezentate fie ca și numere de undă (ν) sau lungimi de undă (λ). Numărul de undă definește numărul unei unde per lungime. Astfel, numerele de undă sunt direct proporționale cu frecvența și cu energia de absorbție IR. Unitatea de măsură (cm^{-1}) este cel mai des utilizată în ultimul timp. Lungimile de undă sunt invers proporționale cu frecvențele și energia asociată lor. În prezent unitatea de măsură recomandată este micrometrul (μm). Domeniul IR este divizat în trei arii: IR apropiat, de mijloc și îndepărtat [181].

CAPITOLUL III.

APLICAȚIILE ZEOLIȚILOR ȘI ALE DIOXIDULUI DE TITAN

3.1. Aplicațiile zeoliților

Generalități

Apariția zeoliților naturali în rocile sedimentare este legată în majoritatea cazurilor de rocile piroclastice ca rezultat al interacțiunilor chimice dintre sticlele vulcanice și sărurile dizolvate în apele interstițiale. Cristalele de zeoliți de mărimi micronice și submicronice, căptușesc vacuolele acestor roci. Zeolitul reprezentativ este clinoptilolitul, mai rar heulanditul, iar în mod subordonat mordenitul, laumontitul și analcimul. Depozitele de tufuri vulcanice din țara noastră sunt ușor accesibile, cu posibilități de exploatare în carieră. La aceste avantaje se adaugă multiplele posibilități de valorificare a produselor rezultate din tehnologia de preparare: înlocuirea de import, produse indigene deficitare și produse noi. [182].

Compoziția mineralogică este variabilă mai ales în ceea ce privește conținutul de zeoliți, între care predominant este clinoptilolitul, iar ca și mineral însoțitor al acestuia este zeolitul de tip heulandit. Conținutul de zeoliți este de 20-80%, dar s-au înregistrat carote cu 5 și 10% zeoliți [183].

Zeoliții naturali, considerați recent „buni la orice”, cunosc o paletă largă de utilizări, extrăgându-se anual peste 300000 t tufuri zeolitice în SUA, Japonia, Italia, Ungaria, Bulgaria, România, Mexic, Coreea și Germania. În prezent și în țara noastră se acordă o importanță din ce în ce mai mare tufurilor vulcanice. Mineralele zeolitice și-au găsit o aplicație crescândă în domeniul reducerii poluării mediului înconjurător, bazată pe selectivitatea remarcabilă a acestora în adsorbție și schimb ionic [183-185].

Încă din 1968 se folosește la scară industrială metoda de purificare a gazelor naturale de compuși precum: H_2S , H_2O , CO_2 , cu ajutorul zeoliților naturali, competitivă cu cea bazată pe adsorbție cu monoetanolamină, dar cu largi avantaje economice [184].

În agricultură și zootehnie, zeoliții naturali se utilizează pentru obținerea fertilizanților, capabili să asigure o retenție mai bună a azotatului și o eliberare, lentă și controlată, a ionilor NH_4^+ [182].

În industria celulozei și hârtiei, clinoptilolitul se adaugă în proporție de 28% în pasta de celuloză, conducând la sporirea gradului de alb și a rezistenței în mediu acid a hârtiei. Clinoptilolitul și mordenitul stau la baza obținerii hârtiei utilizate în reproducerea electrostatică [185].

Înglobarea zeoliților naturali în compoziția materialelor de construcție, a cimentului, a materialelor poroase de mică densitate, conduce la obținerea unor produse cu rezistență mecanică și chimică sporită [186].

Atât clinoptilolitul și phillipsitul, cât și alți zeoliți naturali își găsesc utilizări și în condiționarea pastei de dinți, a produselor cosmetice, a detergentilor precum și în multe procese biochimice.

Tufurile vulcanice din țara noastră, în special cele de la Mirșid (jud. Cluj), care conțin 60% clinoptilolit, cunosc importante valorificări economice. În agricultură, tufurile vulcanice se folosesc cu bune rezultate la cultura viței de vie și

legumelor, obținându-se o îmbogățire în zahăr, o reducere a conținutului de acizi și o coacere mai timpurie a strugurilor. În cultura butașilor floricoli, tufurile vulcanice înlocuiesc perlitul deficitar și energofag. În urma administrării zeoliților, plantele se vor dezvolta mai viguros, iar producția la hectar crește la toate speciile.

De asemenea, tufurile vulcanice din țara noastră se utilizează în zootehnie, la hrana animalelor și ca suport pentru condiționarea pesticidelor. Totodată se întreprind ample cercetări pentru utilizarea acestora la purificarea apelor reziduale municipale la prevenirea poluării atmosferei cu gaze reziduale.

Impactul zeoliților naturali cu tehnologia modernă este comparat, în literatura de specialitate cu cel al catalizatorilor de polimerizare stereospecifică [185].

3.1.1. Activitatea bactericidă a zeolitului funcționalizat

Zeolitul natural funcționalizat cu argint și cupru prezintă activitate antibacteriană pentru îndepărtarea coliformilor totali, coliformilor fecali și a streptococilor fecali. Acțiunea antibacteriană a zeolitului funcționalizat depinde de anumiți parametri cum ar fi: granulația zeolitului, timpul de contact și tipul (natura) ionilor (Ag, Cu) care determină activitatea antibacteriană și influențează capacitatea de reținere. Utilizarea argintului și a compușilor de argint ca agenți antimicrobieni a fost cunoscută încă din antichitate, argintul fiind încorporat în multe produse care au fost folosite ca agenți antimicrobieni. Aceste produse includ nitratul de argint (AgNO_3), sulfadiazina de argint (SSD), sulfadiazina/clorhexidina de argint și proteine de argint [187].

În tabelul 3.1. sunt prezentate numărul de celule bacteriene coliforme viabile, bacterii coliforme termotolerante (coliformi totali) și streptococi fecali prezente în apă în urma contactului cu 1,00 gram zeolit funcționalizat cu argint de granulație 315-500 μm .

Tabelul 3.1. Proprietățile antibacteriene ale zeolitului funcționalizat cu argint (315-500 μm) și eficiența de îndepărtare a bacteriilor [188].

Timp de contact [zile]	Număr probabil de bacterii coliforme/100 ml	Eficiența de îndepărtare a bacteriilor coliforme [%]	Număr probabil de bacterii coliforme termotolerante (coliformi fecali)/100 ml	Eficiența de îndepărtare a bacteriilor termotolerante [%]	Număr probabil de enterococi (streptococi fecali)/100 ml	Eficiența de îndepărtare a enterococilor [%]
0	>1690	0	>1690	0	7	0
7	240	85,79	5	99,70	0	100
31	2	99,88	0	100	0	100
45	0	100	0	100	0	100

În tabelul 3.2. sunt prezentate numărul de celule viabile de bacterii coliforme, bacterii coliforme termotolerante (coliformi totali) și streptococi fecali prezente în apă în urma contactului cu 1,00 g de zeolit funcționalizat cu argint de granulație 800-1200 μm .

Tabelul 3.2. Proprietățile antibacteriene ale zeolitului funcționalizat cu argint (800-1200 μ m) și eficiența de îndepărtare a bacteriilor [188].

Timp de contact [zile]	Număr probabil de bacterii coliforme/100 ml	Eficiența de îndepărtare a bacteriilor coliforme [%]	Număr probabil de bacterii coliforme termotolerante (coliformi fecali)/100 ml	Eficiența de îndepărtare a bacteriilor coliforme termotolerante [%]	Număr probabil de enterococi (streptococi fecali)/100 ml	Eficiența de îndepărtare a enterococilor [%]
0	>1690	0	>1690	0	7	0
7	1609	0	33	98,04	0	100
31	12	99,28	2	99,88	0	100
45	0	100	0	100	0	100

În cazul zeolitului natural funcționalizat cu argint s-a observat o eficiență de 100% pentru zeolitului de granulație 315-500 μ m după un timp de contact de 31 de zile pentru coliformi fecali, iar în cazul coliformilor totali după 45 de zile, numărul acestora a ajuns la zero. Zeolitul funcționalizat cu argint de granulație 800-1200 μ m prezintă și el o eficiență de 100% la ambele tipuri de microorganisme, dar doar după 45 de zile. În ceea ce privește îndepărtarea streptococilor fecali s-a observat îndepărtarea lor totală în cazul ambelor granulații de zeolit, dar trebuie să se țină cont și de numărul scăzut al acestora în apa brută.

Zeolitul natural funcționalizat cu cupru a prezentat o eficiență mai scăzută de îndepărtare a microorganismelor din proba de apă analizată și în cazul coliformilor totali și al coliformilor fecali, 45 de zile nu sunt suficiente pentru distrugerea lor în totalitate. În ceea ce privește eficiența de îndepărtare a microorganismelor din apă în cazul zeolitului natural funcționalizat cu cupru se poate observa că zeolitul de granulație 315-500 μ m este ușor mai eficient decât cel de granulație 800-1200 μ m [189].

Ionii de argint cuplați cu ionii de zinc s-au dovedit a fi mai eficienți decât ionii de argint. Bright și colaboratorii au demonstrat că un strat de argint de 2,5% și 14% zinc a avut proprietăți semnificative împotriva *S. aureus* după o oră de expunere [190]. Oricum, argintul a avut cel mai mare nivel de adsorbție pe materialul zeolitic. Ionii de argint din materialul zeolitic sunt cei care dau activitatea bactericidă, în timp ce mineralele zeolitice fără modificare nu au proprietăți antibactericide. American Food și Administrația Medicamentelor au fost de acord pentru folosirea ionilor de argint în toate tipurile de polimeri care intră în contact cu produsele alimentare. Acești polimeri au un strat subțire de zeolit laminat modificat cu argint pe suprafața de contact cu produsele alimentare. Ionii de argint sunt eliberați de pe stratul laminat, fiind un agent antimicrobian cu flux continuu în timpul contactului direct. Acest lucru minimizează șansa de contaminare microbiană pe parcursul depozitării și transportării alimentelor. Din păcate, multe teste și investigații au fost efectuate în interiorul mediului de laborator, folosindu-se parametri controlați. Rivera-Garza și colaboratorii au demonstrat activitatea antimicrobiană a zeolitului modificat cu argint [191]. Cercetările despre tehnologia zeolitului sintetic în forma X modificat cu argint sunt în desfășurare.

Activitatea antimicrobiană a matricei zeolitice care conține un amestec de argint și zinc a fost testată pe o suprafață de oțel inoxidabil [192]. S-a demonstrat că acesta prezintă o puternică activitate antimicrobiană prin inactivarea celulelor vegetative a trei specii de *Bacillus*. De asemenea, s-a observat efectul bactericid

asupra *P. Aeruginosa*, care prezintă o rezistență naturală mai ridicată față de mulți agenți microbieni cunoscuți.

Activitatea antimicrobiană a zeoliților sintetici în forma X modificați cu argint a fost investigată prin expunerea la *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* și *Pseudomonas aeruginosa* suspendate în medii de cultură specifice [192].

3.1.2 UTILIZAREA ZEOLIȚILOR ÎN PROCESE CATALITICE ȘI NE-CATALITICE

3.1.2.1. Procese catalitice

O direcție foarte importantă a utilizării zeoliților este cataliza. În domeniul aplicării catalitice, mai mult din 90% dintre zeoliți sunt utilizați pentru reacția de cracare catalitică în fază fluidă și în industria petrochimică. Zeoliții pot de asemenea fi utilizați ca și catalizatori de oxidare sau reducere, adesea după ce metalele au fost introduse în rețeaua zeolitică. Un exemplu în acest caz ar fi utilizarea titanului-ZSM-5 în producția caprolactamei și zeolit-cupru în descompunerea NO_x. În detergenți, zeoliții înlocuiesc compușii fosfatici, la ora actuală interziși în multe părți ale lumii datorită riscurilor de poluare ale apei.

Din punct de vedere catalitic, pot fi utilizați următorii factori:

- aciditatea zeoliților (pentru câteva reacții și bazicitatea),
- proprietățile redox (zeoliții conțin metale potrivite),
- caracterul multifuncțional al formelor de zeoliți modificați,
- selectivitatea formei a zeoliților.

Ariile de utilizare catalitică a zeoliților sunt : reacțiile acid-catalizator în procesul de rafinare al petrolului, în petrochimie și în tehnologia organică. Cea mai mare utilizare a proprietăților acide ale zeoliților este întâlnită în procesele de rafinare a petrolului și în petrochimie. Aciditatea, împreună cu selectivitatea formei zeoliților pot fi de perspectivă în multe aplicații în procesele de sinteze chimice și intermediare. Zeoliții pot înlocui catalizatorii acizi necorespunzători, de exemplu, AlCl₃, H₂SO₄, ceea ce duce la deșeuri ecologice problematice, coroziune și la multe alte probleme tehnice. Catalizatorii pot fi separați din amestecul de reacție și regenerați [193].

Din punct de vedere al selectivității formei și al evitării reacțiilor secundare nedorite este necesară o structură corespunzătoare a porilor, concentrație mare a golurilor acide din porii zeoliților și concentrația mică de goluri acide pe suprafața exterioară. Un interes deosebit îl prezintă proprietățile redox ale zeoliților care conțin metale de tranziție. Aceste forme zeolitice active pot fi obținute prin sinteză directă, prin schimb de ioni sau prin impregnarea zeoliților cu soluție a formelor potrivite de metale (Pd, Pt). Proprietățile redox ale zeoliților pot fi folosite independent sau împreună cu proprietățile acide, exemplu, zeolitul în forma H (activitate de isomerizare), forme de metal (activitate de hidrogenizare), și mai mult decât atât, poate fi folosită și selectivitatea formei zeoliților.

Selectivitatea formei este una din cele mai importante proprietăți ale zeoliților. Aceasta este conectată cu dimensiunile și forma sistemului microporos și cu dimensiunile și forma reactanților, a stărilor de tranziție și a produselor. Selectivitatea formei este folosită pentru obținerea de intermediari organici, care nu pot fi preparați selectiv cu catalizatori clasici. Utilizarea acestuia din urmă duce la echilibru amestecul de izomeri.

Rafinarea petrolului

Prima utilizare catalitică a zeoliților sintetici (zeolitul de tip X) în industria de rafinare a petrolului, datează de 40 de ani. Acest zeolit a fost înlocuit mai târziu cu zeolitul de tip Y, care a fost folosit de asemenea ca și catalizator de izomerizare. Zeolit Y are cea mai importantă utilizare de până în prezent (95% din piața mondială de zeoliți), în principal în procesele de rafinare. Mai târziu, a fost introdus un alt zeolit sintetic, și anume zeolitul ZSM-5. Acest zeolit și-a găsit numeroase aplicații în procesele de rafinare și petrochimice. ZSM-5 are o structură unică și dimensiuni ale porilor potrivite pentru transformările hidrocarburilor aromatice, având o mare importanță industrială.

Zeolitul Beta este un alt zeolit sintetic folosit în alchilarea hidrocarburilor aromatice. Alți zeoliți sintetici care joacă un rol important în diferitele transformări ale hidrocarburilor sunt: L, MCM-22 SAPO-11 și SAPO-34 [194].

Zeoliții sunt foarte mult utilizați ca și agenți de uscare, în procesele de separare (de exemplu n-parafinele din parafine ramificate și p-xilen din izomerii acestuia), în detergenții de rufe ca și catalizatori sau suport pentru cataliză (de exemplu, rafinarea petrolului), în tratarea apelor reziduale, tratarea efluenților nucleari, etc. [194].

Tehnologie organică și petrochimie

Există un mare potențial de utilizare a proprietăților catalitice ale zeoliților în numeroase procese ale tehnologiilor organice. Cele mai importante proprietăți ale zeoliților sunt: sistemele unice de pori, aciditatea (de asemenea și bazicitatea), hidrofilicitatea și hidrofobicitatea și selectivitatea formei. Există tendința de a înlocui catalizatorii ecologic inacceptabili și procedurile în sinteza organică industrială, și în special producția de produși chimici intermediari. Dar, zeoliții ca mediu catalitic acceptat, este doar un grup de catalizatori heterogeni, iar aplicarea lor trebuie să vizeze utilizarea selectivității formei. Utilizarea unor catalizatori ieftini nu este eficientă.

Avantaje ale utilizării zeoliților ca mediu catalizator în reacțiile organice:

- utilizarea selectivității formei și prepararea unor izomeri, opertie ce nu este posibilă prin sintetiza cu catalizatori clasici (de exemplu, cu $AlCl_3$),
- utilizarea simultană a selectivității formei și a altor proprietăți ale zeoliților, cum ar fi aciditatea și proprietățile redox,
- mulți zeoliți pot fi folosiți la temperatură de reacție mare datorită stabilității lor termice, ca de exemplu, în unele procese de rafinare și petrochimie.

Unele limitări ale utilizării zeoliților ca mediu catalizator în reacțiile organice:

- majoritatea zeoliților au diametrul porilor în intervalul 0,3-0,8 nm și acest lucru le permite utilizarea ca molecule organice (unii intermediari ai produșilor chimici). În unele cazuri, pot fi folosiți ca soluții pentru materialele mezoporoase cu diametrul porilor de ordinul nanometrilor;
- Unele grupuri funcționale foarte reactive ale compușilor organici pot dezactiva rapid catalizatorii pe bază de zeolit prin cocsificare, dar aceștia pot fi reactivați.

În comparație cu utilizarea zeoliților în procesele de rafinare, utilizarea lor în sinteza produșilor intermediari organici și a materialelor chimice fine este într-o stare de dezvoltare relativ timpurie. Dar, în ultimii ani utilizarea catalitică a zeoliților în chimia și tehnologia organică este întâlnită pentru multe reacții organice. Alte exemple de utilizare ale zeoliților în cataliză, în realizarea și dezvoltarea

proceselor organice sunt următoarele: substituția electrofilică în procesul de alchilare aromatică a arenelor [195-198], izomerizare și transpoziție [199,200], substituție și aditie nucleofilică [202], reacții de oxidare selectivă [203].

Ca și catalizatori redox și adsorbanti, zeoliții pot îndepărta poluanții atmosferici, cum ar fi gazele evacuate de către motoare precum și emisiile de clorofluorocarbon.

3.1.2.2. Procese necatalitice

Există trei proprietăți mai importante ale zeoliților care îi fac importanți din punct de vedere tehnologic și anume: sunt adsorbanti puternici și selectivi, buni schimbători de ioni și sunt foarte activi din punct de vedere catalitic.

Zeoliții sunt folosiți pentru a adsorbi o varietate de materiale. Acest lucru include aplicații în procese de uscare, purificare și separare. Ei sunt utilizați ca agenți deshidratanți pentru îndepărtarea apei la presiuni parțial scăzute. De asemenea, zeoliții pot fi folosiți pentru îndepărtarea substanțelor organice volatile și în separarea gazelor. Structura poroasă a zeoliților poate fi folosită ca „site” moleculare, având anumite dimensiuni, care permit intrarea acestora în pori. Alte aplicații care pot să aibă loc în interiorul porilor includ polimerizare materialelor semiconductoră și a polimerilor, având atribuții fizice și electrice.

Tufurile vulcanice zeolitice sunt folosite în agricultură ca adaos la soluri pentru aerisirea lor, dar și ca neutralizatori ai solurilor acide. Datorită capacității de schimb ionic, aceștia controlează efectiv eliberarea amoniului, azotului și a potasiului din îngrășăminte. Ponderea cea mai mare de zeoliți sintetici produși aparține zeolitului de tip A. Acest tip de zeolit prezintă utilizări în obținerea de detergenți, procesele de adsorbție și de separare [204-207].

Procese de separare și adsorbție

Structura poroasă unică și capacitatea interioară mare sunt cei mai importanți factori pentru multe aplicații în procesele de cataliză și adsorbție. Dimensiunile definite și constante ale porilor prezintă utilizări în separarea selectivă a moleculelor cu diferite dimensiuni și forme [204,206]. Caracterul hidrofil al zeoliților cu conținut ridicat de siliciu poate fi utilizat pentru separarea selectivă a moleculelor organice din soluție gazoasă. Zeoliții cu caracter hidrofil cu conținut scăzut de siliciu sunt folosite pentru uscarea gazelor și a lichidelor. Echilibrul chimic al diferitelor reacții organice ex. esterificare, transesterificare poate fi deplasat prin sorbția moleculelor mici (apă, metanol) în zeoliți. Proprietățile de adsorbție ale zeoliților sunt utilizate în procesele industriale, agricultură și ingineria mediului.

Producerea detergenților

Zeolitul de tip LTA (NaA) este utilizat în producerea detergenților moderni pentru a înlocui tripolifosfat de sodiu în scopul dedurizării apei. O concentrație mai mare de polifosfați în apă (lacuri și râuri) conduce la eutrofizarea apei. Consumul mondial de zeoliți în producerea detergenților este de aproximativ 800000 tone/an zeolit de tip A. Acest zeolit este mai eficient pentru schimbul calciului decât pentru cel al magneziului. Zeolitul de tip A poate fi combinat cu zeolitul de tip X care este util pentru îndepărtarea magneziului [207].

Unele proprietăți ale zeoliților naturali, ca de exemplu schimbul ionic și adsorbția, sunt utilizate în agricultură, zeoliții îmbunătățind proprietățile fizice și chimice ale solurilor, tipic pentru solurile uscate, deoarece zeoliții ameliorează regimul de apă (de depozitare și utilizare mai bună a apei). După 2 și 3 ani de acțiune a zeolitului în sol, acesta este folosit ca îngrășământ azotat. S-a arătat că, pentru îmbunătățirea culturilor, este foarte eficient amestecul de zeolit și îngrășământ natural [208]. Aplicarea zeoliților pe solurile contaminate cu metale grele sau radionuclizi poate fi eficientă [209].

Clinoptilolitul bogat în potasiu este cunoscut ca și un excelent amendament pentru sol. Prin aplicarea directă asupra solului clinoptilolitul bogat în potasiu are capacitatea de a elibera potasiul în timp. În cazul în care încărcarea zeolitului este cu amoniu, acesta poate avea o funcție similară prin eliberarea în timp a azotului. Studiile cercetătorilor cubanezi din domeniul zeoponilor sugerează faptul că unele culturi pot crește în totalitate în zeolit sau în amestec de zeoliți în care acesta este încărcat sau acoperit anterior cu fertilizator sau micronutrienți. Dintre avantajele utilizării zeoliților în agricultură sunt amintite: mecanismul de cedare treptată a cationilor de potasiu și azot, abilitatea de a fi încărcat cu fertilizatori, schimbul și eliberarea potasiului, cost relativ scăzut, proprietăți hidrofile. Deoarece zeoliți se comportă precum sitele moleculare, ei sunt utilizați în purificarea sau dezodorizarea gazelor prin îndepărtarea impurităților cum ar fi dioxidul de carbon, dioxidul de sulf și apa. De asemenea, zeoliții naturali pot fi adăugați ca aditivi dietetici pentru hrana animalelor și poate fi folosit în tratarea animalelor [210,211].

Purificarea apelor reziduale și agricultură

Pentru unii cercetători, zeoliții naturali reprezintă importante descoperiri pentru controlul poluării mediului și tehnologia separării. De exemplu, amoniacul constituie o mare problemă în tratarea apelor reziduale municipale. Concentrația amoniacului în apele reziduale municipale poate fi redusă la 10-15 ppm prin tratamente primare și secundare tradiționale. Zeoliții micșorează concentrația amoniacului până la un nivel acceptabil non-toxic, putând fi regenerat și reciclat indefinit. Clinoptilolitul este utilizat pentru a controla amoniacul din sistemele de filtrare a multor ferme, în acvarii precum și în transporturile de pește viu. Zeoliții funcționează atât ca și filtru chimic prin schimb ionic cât și ca substrat de filtrare biologică. Ca și bio-filtru, încărcarea zeolitică furnizează o sursă concentrată de amoniu pe care bacteriile reducătoare o pot folosi drept hrană [212].

Proprietățile care fac ca zeoliții să fie importanți în tratarea apelor reziduale sunt: capacitate de schimb cationic ridicat, selectivitate pentru cationii de amoniu și posibilitate de regenerare. Prin aceste proprietăți, zeoliții pot fi definiți ca site moleculare cu capacitate de schimb ionic, având o largă aplicabilitate în industrie. Una din primele aplicații ale zeoliților a fost epurarea apelor reziduale datorită afinității lor pentru ionii de amoniu. Inițial au fost folosite rășini schimbătoare de ioni, ce au însă o slabă selectivitate pentru ionii de amoniu. Zeoliții naturali tratați pot îndepărta ionii de amoniu în proporție de circa 95%. Zeoliții au o proprietate de reținere selectivă ridicată pentru o varietate de cationi metalici care pot fi îndepărtați din efluenții lichizi prin procesul de schimb ionic. Din clasa acestor metale fac parte: fierul, argintul, cadmiu, cobalt, zinc, cupru, mercur, magneziu, plumb, aluminiu, crom și alții. Proprietățile specifice includ: selectivitate pentru multe metale, costuri relativ scăzute, capacitate de regenerare [213-217].

Efluenții proceselor ce utilizează izotopi radioactivi pot fi tratați cu ajutorul coloanelor echipate cu zeoliți naturali. Zeoliții îndepărtează selectiv izotopii de cesiu

(Cs¹³⁴, Cs¹³⁷) și stronțiu (Sr⁹⁰) prin procesul de schimb ionic. Efluenții lichizi ce conțin izotopi radioactivi sunt reținuți în interiorul structurilor zeolitice și purificați la limite acceptabile pentru deversare. Depozitarea și dispunerea permanentă a deșeurilor este facilitată de structura anorganică și stabilă a zeolitului. Proprietățile specifice ale zeoliților în acest domeniu includ următoarele: capacitate de schimb cationic ridicată, selectivitate pentru cesiu și stronțiu, stabilitate la radiații, rezistență la uzura mecanică, costuri relativ reale față de alte metode.

Zeoliții au fost folosiți și în procesele de dedurizare a apei și în fabricarea detergentilor. Datorită capacității lor de schimb ionic, zeoliții rețin ionii de calciu și carbonat din apă, înlocuind cu succes sărurile polifosfatice ce sunt toxice pentru organism și mediu. De asemenea, zeoliții sunt utilizați pentru îndepărtarea nucleizilor radioactivi din apele tehnologice din stațiile nucleare [218]. Contaminarea mediului acvatic poate fi destul de mare datorită producției de amoniac chiar de către pești. Aceasta duce la poluarea apei și la o creștere a concentrațiilor de substanțe toxice. Datorită capacității mare de schimb de cationi, zeoliții sunt folosiți pentru a adsorbi amoniacul din acvarii.

Produsele chimice, cum ar fi clorul, algicidele și agenții de floclurare schimbă pH-ul apei din piscină. În plus, factorii de mediu, precum și calitatea apei pot crea schimbări în pH-ul dintr-o piscină. Zeoliții sunt în măsură să filtreze particule mai mici 3 μm. De asemenea, zeolitul reduce nevoia spălării cu 50% mai mult și astfel economisește timp și apă și poate fi regenerat folosind sare obișnuită. De asemenea, zeoliții absorb amoniu și compuși acestora reducând și prevenind formarea acestora [219].

3.2. Aplicații ale dioxidului de titan

Generalități

Dioxidul de titan prezintă un interes din ce în ce mai mare datorită stabilității sale chimice, netoxicității, costului redus și a altor proprietăți avantajoase pe care le are. Datorită valorii mari a indicelui de refracție este folosit ca strat antireflex pentru celulele solare pe bază de Si și ca filme subțiri în cazul multor dispozitive optice. TiO₂ este folosit cu succes în construcția senzorilor de gaze (datorită dependenței conductivității electrice de compoziția gazelor ambientale), la determinarea concentrațiilor de O₂ și CO la temperaturi mai mari de 600°C și la determinarea simultane a concentrațiilor de CO/O₂ și CO/CH₄ [220]. Datorită hemocompatibilității cu corpul uman, TiO₂ este folosit ca biomaterial [221-223].

TiO₂ este de asemenea folosit în reacțiile catalitice ca promotor, suport pentru metale și oxizii metalici, sau catalizator. Reacțiile care se desfășoară în prezența TiO₂ drept catalizator includ: reducerea selectivă a NO_x la N₂ [224], descompunerea COV (compuși organici volatili) [225], compușilor clorului [226], producerea hidrogenului [227], oxidarea CO [228], oxidarea H₂S la S [229] și stocarea de NO₂ [230].

Faza cristalină rutil a dioxidului de titan este investigată ca material dielectric datorită valorii mari a constantei dielectrice ($\epsilon > 100$), iar filmele de anatas dopat (folosind dopant Co) pot fi folosite ca materiale feromagnetice în electronica de spin [231]. Anatasul este folosit și în baterii ca material anodic în care ionii de Li se pot intercala reversibil [232]. În aplicațiile cu celule solare este preferată structura cristalină anatas celei rutil deoarece anatasul permite o

mobilitate mai mare a electronilor, constanta dielectrică este mai mică, densitatea mai mică și temperatura de depunere mai scăzută. Alte aplicații fotochimice și fotofizice includ fotoliza apei, descompunerea poluanților organici în prezența luminii, reacții catalitice specifice și superhidrofilicitatea indusă de lumină. Această listă de aplicații este departe de a fi completă, iar idei noi privind posibile aplicații ale TiO_2 apar cu regularitate [230].

3.2.1. Decontaminarea apei

După cum a fost menționat în literatura de specialitate, cu privire la proprietățile fotocatalitice ale TiO_2 , în 1977 Frank și Bard au constatat faptul că prin adăugarea unei suspensii formată din pulbere de TiO_2 în apa contaminată cu cianură are loc conversia acesteia în cianat. Unul dintre avantajele utilizării TiO_2 pentru decontaminarea apei este aceea că este nevoie doar de TiO_2 ca și fotocatalizator (imobilizat pe un suport solid sau sub formă de suspensie) și lumina UV sau VIS, atât artificială cât și solară, ceea ce presupune un cost mai scăzut comparativ cu alte tehnici avansate de oxidare. Mai mult, în urma procesului de decontaminare fotocatalitică nu se generează produși secundari, ceea ce îl face atractiv pentru procesele de epurare, chiar potabilizare a apei [233]. Totuși, se acceptă fotocataliza TiO_2 doar pentru tratarea apelor reziduale cu conținut mic sau mediu de poluant datorită eficienței relativ scăzute și fluxului limitat de fotoni UV [234]. A fost studiată decontaminarea apelor infestate cu aminofenoli, agricole [235] și apelor municipale la scară pilot utilizând fotoreactoare compuse din colectoare parabolice (CPC) și TiO_2 drept fotocatalizator pentru namoluri și s-a observat o mineralizare completă a substanțelor organice la concentrații de circa 50 mg/L în câteva ore la lumina soarelui. Herrmann și colaboratorii au realizat proiectarea unui fotoreactor solar bazat pe principiul cascadei în mai mulți pași pentru a asigura o expunere solară cât mai bună și o bună oxigenare a efluentului care urmează a fi tratat [236]. Acești cercetători au utilizat ca și fotocatalizator TiO_2 sub formă de film depus pe suport solid pentru a evita procedura de filtrare a apei în vederea îndepărtării materialului fotocatalizator. Acest tip de fotoreactor a fost la fel de eficient ca și fotoreactorul pentru nămol CPC pentru degradarea totală a 4-clorfenolului și amestecurilor de pesticide.

O aplicație interesantă a fotocatalizatorului de TiO_2 este îndepărtarea complexilor chimici EDC (endocrine disruptor chemicals) din mediul apos. Acești compuși chimici includ hormoni naturali, dioxine, bifenol-A, iar în mediul acvatic reprezintă un risc atât pentru sănătatea umană, cât și animală, ele perturbând funcționarea normală a funcțiilor endocrine prin interacțiunea cu receptorii hormonilor steroizi, chiar și la concentrații foarte mici. Metodele biologice convenționale de îndepărtare a acestor materiale necesită perioade foarte lungi, iar metodele chimice de oxidare sunt în general neeconomice, datorită concentrațiilor mici de EDC. Nakashima și colaboratorii au proiectat un reactor fotocatalitic utilizând straturi de teflon modificat cu TiO_2 ca și catalizator, utilizându-l la tratarea apei [237]. Concentrația de estron în apă a fost de 140 ng/L, iar sub acțiunea razelor UV, aproximativ 90% din cantitatea de estron inițial a fost descompusă într-un timp foarte scurt. Astfel, TiO_2 ca fotocatalizator poate fi aplicat în tratarea efluenților reziduali ca metodă sigură pentru îndepărtarea estrogenilor naturali și sintetici. Această metodă ar trebui să fie posibilă și pentru îndepărtarea altor EDC-uri în concentrații mici din mediul acvatic. Hashimoto și colaboratorii au publicat un studiu cu privire la aplicarea fotocatalizei în culturile hidroponice de roșii [238]. În culturile hidroponice convenționale, roșiile sunt plantate într-un mediu organic, soluția pentru

cultura cu conținut de azotați, fosfați, potasiu, etc. curge peste mediul de cultură într-un mod circular furnizând plantelor nutrienții necesari. Astfel substanțele organice sunt eliberate în mediul de cultura în timpul circuitului și ca rezultat organismele patogene pot fi propagate în sistem și cauzează diferite boli plantelor. Cercetătorii au conectat un rezervor pentru tratarea fotocatalitică a apei în sistemul de circulație și utilizează lumina solară pentru a descompune substanțele organice în soluție. Metoda este eficientă, fiind evidentă scăderea concentrației de carbon organic total în soluție și creșterea producției de roșii.

Dezinfecția fotocatalitică cu activare în vizibil pare a fi un proces promițător pentru producerea de apă potabilă, ceea ce poate ajuta la îmbunătățirea sănătății publice. Rincón și colaboratorii au evidențiat posibilitatea dezinfecției unei ape reale contaminate cu E.Coli K12 la o concentrație de 10^6 UFC/mL (Unități formatoare de colonii) într-un timp de 3 ore într-o zi senină de vară utilizând un catalizator pe bază de TiO_2 [239]. Numeroși compuși pe bază de oxigen, cum ar fi radicalii hidroxil, superoxizi, apa oxigenată, pot participa în procesul de dezinfecție, însă acțiunea de refacere a microbilor poate fi un impediment serios.

3.2.2. Decontaminarea aerului

Una dintre cele mai importante aplicații ale TiO_2 ca și fotocatalizator este decontaminarea, odorizarea, dezinfecția aerului din spații închise. Concentrații mici de compuși organici volatili, cum sunt formaldehidele și toluenul, emise din materialele de construcție și mobilier sau microorganisme patogene, pot conduce la numeroase afecțiuni cum ar fi: insuficiența respiratorie, alergii, edem pulmonar, insuficiențe renale și câteodată chiar moartea. În afară de acestea, aerul din interiorul unităților publice, spitale, mijloacele de transport în comun, școli, grădinițe este adesea contaminat cu diferite bacterii sau ciuperci care pun în pericol sănătatea umană. Sistemelor convenționale de purificare a aerului trebuie să li se adapteze filtre (de exemplu filtre HEPA – High Efficiency Particulate Absorbing) pentru curățarea aerului poluat. Poluanții se acumulează în filtrele de carbon activ, acesta devine saturat de substanțele absorbite pierzându-și astfel funcțiile după o anumită perioadă de utilizare. Folosirea filtrelor de aer poate cauza riscul apariției unei poluări secundare. Filtrele de decontaminare fotocatalitică a aerului pot descompune substanțele organice, în loc să le acumuleze și, ca rezultat, prezintă o performanță mult mai bună decât aparatele convenționale [240]. Mai mult, filtrele care conțin materiale fotocatalitice pot distruge bacteriile din aerul de interior sau cele care se dezvoltă în aparatele de aer condiționat, ceea ce este foarte important în procesul de purificare a aerului [241]. Filtrele fotocatalitice de curățare a aerului pot descompune substanțele organice în locul acumulării acestora, fiind mai performante decât cele convenționale. Mai mult, filtrele fotocatalitice pot ucide bacteriile din aerul încăperilor închise, care este de asemenea important pentru purificarea aerului [242].

Oxizii de azot NO_x eliminați de către automobile în zonele urbane au devenit o importantă sursă de poluare a aerului. TiO_2 fotocatalitic prezintă capacitatea de a îndepărta acești oxizi A fost sugerată ideea că monoxidul de azot (NO) din aer poate fi oxidat în momentul în care fotocatalizatorul este expus la lumina solară, intermediar se obține dioxidului de azot, care în final este convertit la acid azotic care trebuie depozitat [243]. În stadiul de dioxid de azot, o parte din gaz poate scăpa de pe suprafața fotocatalizatorului, dar cu ajutorul unui adsorbant, cum ar fi carbonul activ amestecat cu catalizatorul, acest gaz poate fi captat în mod eficient [244].

3.2.3. Senzoristică

Filmele de TiO_2 au fost pe larg studiate ca senzori pentru diferite gaze. Grimes și colaboratorii au efectuat o serie de studii pe detecție utilizând nanotuburi de TiO_2 [245-249]. Ei au descoperit că nanotuburile de TiO_2 pot fi folosite ca senzori de hidrogen la temperatura camerei cu o sensibilitate ridicată de 10^4 , dar și cu o capacitatea a fotoactivării (*selfcleaning*) după ce mediul a fost contaminat [246].

Birkefeld și colaboartorii au constatat că rezistența TiO_2 în forma anatas variază în prezența CO și H_2 la temperaturi de peste 500°C , dar prin cuplarea cu alumina 10% devine selectiv pentru hidrogen [250]. Carney și colaboratorii au constatat că senzorii bazați pe $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ cu aria suprafeței mare au fost mai sensibili la H_2 în prezența O_2 , prin măsurarea modificării rezistenței electrice a senzorului prin expunerea la diferite concentrații de hidrogen în cadrul unui debit constant de gaz pe bază de hidrogen [251]. Devi a descoperit că senzorii pe bază de dioxid de titan mezoporos sunt mai sensibili decât senzorii pe bază de pulberi de TiO_2 și că sensibilitatea lor poate fi îmbunătățită prin adăugarea la senzor a 0,5 mol % Nb_2O_5 [252].

Senzorii de oxigen pe bază de naomateriale de TiO_2 includ TiO_{2-x} , $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, [253], $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, [254] și Ta- , [255], Nb- , Cr- , [256] și TiO_2 dopat cu platină [257]. Senzorii cu TiO_2 dopat cu platină prezintă o sensibilitate la gaze, temperatură scăzută de funcționare ($350\text{-}800^\circ\text{C}$), precum și un timp scurt de răspuns (<0.1 s) [258].

În senzorii cu TiO_2 dopat cu Ta, vacantele de oxigen formate prin fotoiradiere acționează ca site-uri de detectare a oxigenului [255], nanomaterialele de TiO_2 dopat cu Nb sunt bune materiale pentru senzorii de oxigen. Filmele de dioxid de titan dopate cu Cr și Nb prezintă o sensibilitate mai mare la oxigen decât filmele cu TiO_2 pur, în care TiO_2 dopat cu Nb prezintă o sensibilitate de 65 de ori mai mare decât materialele de TiO_2 nedopat, la o temperatură de funcționare mai mică [259].

Dioxidul de titan este un material promițător pentru senzorii de CO [260,261] și pentru senzorii de metanol și etanol [262,263]. Ruiz și colaboratorii au demonstrat că nanoparticulele de TiO_2 dopate cu La sunt materiale potrivite pentru senzorii de etanol [264], în timp ce nanoparticulele de TiO_2 dopate cu Co și Cr sunt potrivite pentru senzorii de CO [265]; pentru senzorii de etanol se folosește dioxid de titan dopat cu W, iar cel dopat cu Ta și Nb a fost utilizat în detecția CO [266] și NO_2 [267].

3.2.4. Suprafețe anti-aburire

Aburirea suprafețelor de sticlă și a oglinzilor apare atunci când aerul umed se răcește pe aceste suprafețe, formând picături de apă. Aceste picături, cu dimensiuni cuprinse între câțiva micrometri și un milimetru, au tendința de a împrăști lumina sau pur și simplu, reflectă sau refractă la întâmplare. În ambele cazuri, claritatea vizuală este afectată în mod drastic. Într-unul dintre studii, lucrătorii Watanabe și colaboratorii au constatat că suprafețele de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ar putea deveni extrem de hidrofile sub iluminare UV [272,273]. Rezultatul acestei proprietăți este faptul că apa se răspândește uniform pe suprafață. În cazul în care cantitatea de apă este relativ mică, stratul de apă devine foarte subțire și se evaporă rapid. În cazul în care cantitatea de apă este mai mare, se formează o peliculă, care, de asemenea, are claritate vizuală mare. Prima aplicație comercială a acestui fenomen a fost pentru oglinzile retrovizoare ale automobilelor. Au fost făcute studii privind

unele suprafețe hidrofile, în care a fost comparat comportamentul unei oglinzi superhidrofilice și o oglindă normală atunci când ambele sunt expuse la abur. Oglindă normală se aburește rapid, în timp ce oglinda superhidrofilică își păstrează claritatea. Oglinzile cu straturi de protecție superhidrofilice își păstrează capacitatea lor de umezire fotoindusă permanent, cel puțin pentru câțiva ani. Această nouă tehnologie cu funcții anti-aburire, cu prelucrare simplă și la costuri reduse, poate fi folosită la diverse produse din sticlă, cum ar fi oglinzile și ochelarii de vedere [274], Oricum, utilizarea tehnologiei anti-aburire nu este limitată doar la oglinzi și sticlă, ea putând fi aplicată și la aparatul de aer condiționat. Atunci când un aparat de aer condiționat este folosit pentru răcire, aerul care este răcit are adesea umiditate mare, cu excepția unui climat extrem de uscat. Pentru un schimbător de căldură cu placă obișnuită, picăturile de apă condensată pot reduce eficiența schimbului de căldură și de creștere a rezistenței fluxului de aer. Takata și colaboratorii au arătat că prin acoperirea suprafeței schimbătorului de căldură cu dioxid de titan superhidrofilic poate împiedica aburirea și formarea picăturilor de apă, eliminarea apei condensate fiind mai eficientă [275]. Datorită faptului că proprietățile filmelor superhidrofilice pot fi îmbunătățite, vor exista multe alte aplicații posibile ale fenomenului anti-aburire. Activitățile de cercetare au fost axate pe: (1) creșterea ratei de conversie superhidrofilice [276,277]; (2) prelungirea stărilor superhidrofilice ale filmelor [277-279] și (3) activarea filmelor la lungimi de undă mai mari [280-281]. Filmele mixte de TiO_2 și SiO_2 (sau Al_2O_3), dar cu un raport $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ excesiv, pot avea un efect negativ asupra ratei de conversie superhidrofilice. Este de dorit, ca pentru un film anti-aburire cu randament mare, să existe un echilibru între compoziția de film și rugozitatea suprafeței [282]

3.2.5. Suprafețe cu proprietatea de auto-dezinfectie

Dioxidul de titan aplicat sub formă de pelicule subțiri și transparente poate descompune contaminanții organici sub incidența luminii ultraviolete. Această observație sugerează aplicația fotocatalizatorului de TiO_2 ca și o nouă tehnică de auto-curățare, prin care o suprafață pe care este depus un strat de TiO_2 poate să se mențină curată sub acțiunea luminii ultraviolete [268]. Eficacitatea suprafețelor cu proprietate „*self-cleaning*” este dependentă de raportul relativ dintre decontaminare în funcție de contaminare. Fotocatalizatorul TiO_2 poate păstra suprafața curată doar atunci când raportul decontaminării fotocatalitice este mai mare decât cel al contaminării. Totuși, s-a observat că efectul de auto-curățare al suprafețelor acoperite cu TiO_2 poate fi crescut atunci când fluxul de apă, de exemplu o aversă de precipitații, este trecut peste suprafață [270]. Așadar, se poate sugera că suprafețele de TiO_2 auto-dezinfectante ar fi cele mai folositoare în exterior, în materialele de construcții, deoarece aceste materiale sunt expuse din abundență luminii solare și precipitațiilor.

Dioxidul de titan cu proprietăți fotocatalitice poate distruge bacteriile de pe suprafață, așadar pot fi obținute suprafețe cu auto-dezinfectie [283]. Aceste materiale sunt deosebit de utile pentru spitale, unde controlul asupra suprafețelor cu bacteriile și virusii din aer este important. Fujishima și colaboratorii au dezvoltat un tip de faianță antibacteriană, realizate prin acoperirea unor plăci ordinare cu un strat de compozit pe bază de $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ [284]. În cadrul unui studiu experimental, bacteriile de pe aceste faianțe au fost distruse complet într-o oră sub acțiunea unei iradiere egală cu luminozitatea unei suprafețe dintr-un birou. Pe baza acestor rezultate, astfel de faianțe au fost testate și pe podeaua și pereții unui bloc operator dintr-un spital, unde condițiile sterile sunt obligatorii [285]. După montarea acestora,

numărul bacteriilor de pe pereți a scăzut până la valori neglijabile după o perioadă de o oră. Surprinzător, numărul bacteriilor în aerul înconjurător a scăzut de asemenea semnificativ. Unul din avantajele suprafețelor auto-dezinfectante fotocatalitice este acela că funcționează cu costuri scăzute, nu necesită energie electrică sau reactivi chimici, fiind suficiente doar lumina și oxigenul. Spre deosebire de agenții chimici antibacterieni, suprafețele de TiO_2 nu sunt toxice și nu determină poluarea mediului înconjurător. Astfel, este de așteptat ca în viitorul apropiat, materialele de TiO_2 auto-dezinfectante să poată avea numeroase aplicații medicale. Cel puțin, pereții camerelor de spital, instrumentele și uniformele medicale pot fi acoperite cu aceste material pe bază de TiO_2 .

S-au studiat noi aplicații ale tehnologiei de auto-curățare, astfel au fost experimentate straturi de TiO_2 - SiO_2 antireflective cu proprietăți „self-cleaning” care pot fi aplicate în construcția celulelor solare [271]. Straturile pe bază de TiO_2 convențional sunt puternic reflective datorită indicelui de reflexie foarte mare a materialului, și astfel pierderea transitanței de către TiO_2 poate fi mai mare decât cea cauzată de către straturile contaminate.

3.2.6. Protecție anticorozivă

În general, metalele sunt protejate de coroziune prin mai multe moduri, de exemplu printr-un strat al unui metal pasiv corespunzător, printr-un strat de vopsea sau printr-un strat al unui metal de sacrificiu (cu un potențial de coroziune mai puțin pozitiv). Au fost studiate efectele anticorozive ale stratului de TiO_2 pentru oțelul inoxidabil de tipul 304 (Z7CN18-09). Sub acțiunea luminii UV, TiO_2 injectează electroni în oțel și ca rezultat îl protejează împotriva coroziunii, în timp ce electron-golurile fotogenerate descompun contaminanții organici pentru a furniza o suprafață *self-cleaning*. Dacă TiO_2 este cuplat cu WO_3 se poate menține efectul anticoroziv chiar și în întuneric pentru o perioadă de timp, imediat după ce iradierea UV a încetat [284]. Acest fenomen poate fi explicat prin capacitatea WO_3 de a stoca energie. Sub acțiunea iradierii UV, electronii cu banda de valență a TiO_2 sunt excitați în banda de conducție. Electronii excitați sunt injectați în metal, astfel că este menținut potențialul mai negativ decât potențialul de coroziune. Activitățile de cercetare au continuat în scopul prelungirii perioadei anticorozive a straturilor pe bază de TiO_2 cât mai mult în întuneric.

Sinteza și modificările nanomaterialelor de TiO_2 au adus proprietăți și aplicații noi, cu performanțe îmbunătățite. Prin sinteza nanoparticulelor de TiO_2 s-au realizat noi descoperiri în ceea ce privește forma acestora: nanotuburi, nanofire, precum și structurile mezoporoase și fotonice. Aceste materiale au continuat să fie mai active în aplicațiile fotocatalitice și fotovoltaice, având noi aplicații în electrocromică, detecție și stocare de hidrogen. Acest progres constant a demonstrat că nanomaterialele de TiO_2 joacă și vor continua să joace un rol important în măsurile de protecție a mediului și în căutarea de tehnologii de energie regenerabilă și curată.

CAPITOLUL IV

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA DIOXIDULUI DE TITAN

4.1. Motivația, scopul și principalele obiective

Accesul la o apă potabilă sigură este o problemă esențială pentru sănătate, un drept fundamental al omului și o componentă a politicii reale pentru protecția sănătății. Problema majoră care se impune este evitarea poluării și limitarea efectelor ei. Acțiunile de prevenire a poluării apelor și combaterea efectelor acesteia sunt coordonate, în general, în toate țările, având la bază o legislație menită să protejeze resursele de apă ale țărilor respective.

În statele membre ale UE, standardele care normează calitatea apei potabile se bazează pe Directiva 80/778/EEC - apa destinată consumului uman. Această Directivă a stabilit pentru prima dată standarde obligatorii pentru calitatea apei potabile în țările comunitare. Directiva include 64 parametri, 44 dintre ei fiind obligatorii și necesitând monitorizarea regulată a conformității lor [286].

Prin potabilizarea apei se înțelege eliminarea majorității componentelor anorganice, organice și biologice prezente în apă, astfel încât să corespundă normelor naționale și internaționale referitoare la apa potabilă. Una dintre operațiile cele mai importante în procesul tehnologic de potabilizare a apei este dezinfectia. Așadar, dezinfectia reprezintă procesul de tratare a surselor de apă în vederea obținerii unei apei potabile, prin inactivarea microorganismelor. Scopul dezinfectiei este de a produce o apă potabilă care să prezinte siguranță din punct de vedere biologic, acest scop fiind atins prin eliminarea pericolului pentru sănătate cauzat de germenii patogeni prezenți în apă.

Procesele convenționale de dezinfectie a apei sunt deseori ineficiente sau prezintă unele dezavantaje (compuși secundari toxici, costuri ridicate, compuși care dau gust și miros apei). Dezvoltarea unor tehnologii efective pentru un mediu înconjurător curat, în scopul îndepărtării rapide și economice a microorganismelor din apă, a devenit obiectivul principal al multor organizații guvernamentale și industriale, precum și a multor domenii de cercetare.

Principalul scop al acestui studiu îl constituie obținerea unor noi materiale zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat și dopat cu ioni metalici sau nemetalici, care să prezinte activitate bactericidă cu aplicații în procesele de dezinfectie a apei, în vederea potabilizării acesteia. Pentru a evita unul din dezavantajele utilizării TiO_2 sub formă de pulbere, catalizator bine cunoscut pentru calitățile sale bactericide, s-a încercat fixarea acestuia într-o matrice zeolitică. În cadrul acestor studii, zeolitul utilizat a fost cel natural provenit din zona Mirșid, România.

Pentru atingerea acestui deziderat, principalele obiective ale tezei au fost următoarele:

- Dezvoltarea unor metode de sinteză neconvenționale pentru obținerea, atât a dioxidului de titan, cât și a materialelor zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan;

- Sinteza (sol-gel, hidrotermal în câmp de microunde și *fast hydrothermal*) și caracterizarea morfologică (microscopie electronică de baleiaj / spectrometrie cu energie dispersată cu raze X) și structurală (difracție de raze X, spectroscopie de reflectanță difuză) a materialelor pe bază de TiO₂ nedopat și dopat cu ioni metalici sau nemetalici;
- Sintetizarea (calcinare, hidrotermal în câmp de microunde și *fast hydrothermal*) și caracterizarea morfologică (microscopie electronică de baleiaj / spectrometrie cu energie dispersată cu raze X, determinarea suprafeței specifice) și structurală (difracție de raze X, spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier, spectroscopie de reflectanță difuză) a materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat cu ioni metalici sau nemetalici;
- Testarea bactericidă comparativă de noi materiale zeolitice funcționalizate cu TiO₂ dezvoltate în laborator, pentru distrugerea streptococilor fecali, bacterii reprezentative pentru apa potabilă.

Datorită complexității problematicei propuse pentru acest studiu, aceasta a fost concepută și abordată ca o etapă necesară și obligatorie care să preceadă aplicarea efectivă și implementarea la nivel industrial.

4.2. Metoda sol-gel

4.2.1. Considerații generale

Interesul pentru prepararea materialelor oxidice ceramice și vitroase cu structură omogenă și temperaturi de densificare joase, prin așa numită rută a "gelurilor" a devenit după anii '80, de-a dreptul exploziv. Pornind de la precursori moleculari de tip alcoxizi, se obțin rețele macromoleculare de oxizi metalici prin reacții de hidroliză-condensare. Aceste reacții au loc în soluție și termenul de "procedeu sol-gel" reprezintă o denumire consacrată pentru obținerea oxizilor anorganici prin metodele "chimiei umede". O proprietate unică a procesului sol-gel este abilitatea de trecere de la precursor molecular la produs, permițând un control mai bun al întregului proces și posibilitatea obținerii unor materiale cu structură predeterminată (geluri monolitice, fibre, filme, pulberi) prin reglarea condițiilor experimentale încă din faza de obținere a gelului. Astfel, solurile și gelurile, ale căror proprietăți reologice pot fi modelate prin vitezele de hidroliză, permit obținerea acoperirilor, fibrelor și a materialelor monolit prin tehnici ca "spinning", acoperirea prin imersare, injectarea, impregnarea sau simpla amestecare și turnare.

De o deosebită importanță pentru procedeul sol-gel este faptul că prin controlul cineticii reacțiilor de hidroliză-condensare se poate modifica structura gelurilor în cadrul aceleiași compoziții chimice. Efectul acestei variații a structurii moleculare în gel se menține și în materialele oxidice derivate din geluri permițând obținerea de proprietăți diferite fără modificarea compoziției chimice. Toate acestea explică atenția care i s-a acordat în ultima decadă procesului sol-gel și din punct de vedere tehnologic.

Metoda sol-gel (SG) s-a impus datorită multiplelor avantaje pe care le prezintă, cele mai importante fiind:

- posibilitatea obținerii unor materiale pure și omogene, cât și a unor compoziții ce nu pot fi preparate prin metode convenționale;
- posibilitatea de a induce din condițiile de sinteză o porozitate uniformă, prestabilită, precum și forme și dimensiuni controlate ale particulelor produsului finit;
- eliminarea unor operații costisitoare pe care le implică metoda ceramică tradițională cum sunt măcinarea sau omogenizarea [287].

Dioxidul de titan prezintă trei faze cristaline: o fază stabilă, rutilul (forma de cristalizare tetragonal) și două faze metastabile anatasul (tetragonal) și brookitul (ortorombic). Deși rutilul are o varietate largă de aplicații (ex. industria pigmentilor, decontaminarea aerului, apei, industria farmaceutică, energetica solară, etc.), forma cristalină anatas, care are valoarea benzii interzise de 3,2 eV este cea mai activă structură cristalină, datorită poziției favorabile a benzii de energie. Datorită valorii benzii interzise de 3,2 eV, un foton are nevoie de o lungime de undă egală sau mai mică decât 385 nm pentru a excita electronic semiconductorul, adică în domeniul UV-A sau mai înalt. Dacă se utilizează nanocristale de TiO_2 în diferite aplicații care necesită activarea cu lumină solară, eficiența materialului este foarte mică deoarece doar 5% din energia soarelui este emisă sub lungimea de undă de 385 eV [288].

Forma anatas este un fotocatalizator ideal pentru aplicațiile în UV, dar în forma sa pură este cu totul ineficient pentru aplicațiile cu iradiere în spectrul vizibil. Pentru obținerea unui randament fotocatalitic eficient, atunci când se utilizează lumina solară ca activator, este necesară doparea TiO_2 (forma anatas) cu ioni metalici sau nemetalici. Cei mai utilizați precursori pentru titan în sinteza sol-gel sunt tetraclorura de titan și izopropoxidul de titan. TiO_2 dopat cu ioni metalici și nemetalici a fost obținut prin această metodă, iar activitatea fotocatalitică a materialelor a fost îmbunătățită.

Pornind de la aceste premise, nanocristalele de TiO_2 sintetizate prin metodele care urmează a fi utilizate, vor fi dopate cu ioni de Ag, respectiv de N, iar forma cristalină de interes va fi anatas. Se va obține și forma nedopată a TiO_2 pentru realizarea studiilor comparative în experimentele aplicative.

4.2.2. Modul de lucru

Pentru sinteza dioxidului de titan nedopat/dopat prin metoda sol-gel au fost urmate următoarele etape de lucru:

a. Obținerea soluțiilor de precursori

În sinteza sol-gel toate operațiunile de obținere a gelului se efectuează sub agitare continuă.

b. Măsurarea și ajustarea pH-ului

După adăugarea și agitarea precursorilor se măsoară pH-ul soluției, ajustarea se poate realiza cu soluții al cărui pH poate fi acid sau bazic în funcție de condițiile de sinteză și de natura dopantului.

b. Filtrarea, spălarea și uscarea produsului

Prin filtrare și spălare se îndepărtează compușii secundari de reacție, și anume resturile de compuși organici și/sau anumiți ioni proveniți din precursorii de

dopare sau ajustare de pH. Spălarea se realizează cu apă distilată, iar uscarea (în etuvă) este necesară pentru îndepărtarea urmelor de apă.

d. Tratarea termică

Materialele obținute prin metoda sol-gel sunt amorfe, în mod natural necesitând o tratare termică suplimentară pentru a fi indusă cristalizarea. Procesul de calcinare, în general, duce la intensificarea aglomerării particulelor, creșterea grăunților și poate determina transformarea fazei cristaline. Temperatura de calcinare trebuie aleasă cu mare grijă pentru a obține faza cristalină dorită. Tratarea termică se realizează în cuptorul de calcinare.

e. Caracterizare

O ultimă etapă în sinteză este caracterizarea fizico-chimică a materialelor obținute, acesta realizându-se prin metodele de caracterizare specifice (XRD, UV-VIS, SEM/EDAX).

Reactivii utilizați în sinteza materialelor pe bază de dioxid de titan nedopate sau dopate prin metoda sol-gel sunt prezentați în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Reactivi utilizați în metoda SG

Denumire reactiv	Firma producătoare / Puritate
Izopropoxid de titan	ALDRICH / 99%
Alcool etilic absolut	SC PAM CORPORATION SRL / 99,2%
Amoniac	CHIMOPAR SA / 25%
Acid azotic	SC CHIMREACTIV SRL / 67%
Azotat de Ag*	SC CHIMREACTIV SRL / 99,5%
Uree**	SC ATOCHIM PRODUCT SRL / 98%

* Pentru sinteza TiO_2 dopat cu Ag

** Pentru sinteza TiO_2 dopat cu N

Aparatura utilizată în cadrul metodelor de laborator este prezentată tabelul 4.2.

Tabelul.4.2. Aparatura de laborator utilizată în sinteza sol-gel

Denumire aparat	Firma producătoare
Cuptor de calcinare	Naberthem
Agitator magnetic	VELP Scientifica
pH-metru tip pH/Ion 340I	WTW
Etuvă	HERAEUS 6060 UT
Baie ultrasonică	BRANSON 2510

4.2.3. Sinteza TiO_2 nedopat

Materialele utilizate în sinteza dioxidului de titan nedopat, utilizând un precursor alcoxic, au fost precizate în tabelul 4.1. Procedura de obținere a TiO_2 nedopat este descrisă mai jos.

Într-un pahar Berzelius s-au adăugat 40 mL de alcool etilic absolut peste care s-au adăugat în picătură 10 mL de izopropoxid de titan sub agitare continuă. După câteva minute de agitare continuă pe agitatorul magnetic s-au adăugat 45 mL de apă dublu distilată. PH-ul inițial al soluției a fost 5,5, iar ajustarea până la pH-ul final 2 s-a realizat cu soluție de acid azotic. În momentul adăugării izopropoxidului de titan peste alcoolul etilic, soluția precipită, obținându-se un precipitat alb. Înainte de tratarea termică a precipitatului, acesta a fost spălat cu apă distilată, filtrat și uscat la temperatura de 60°C, timp de 10 ore. Calcinarea celor două probe s-a realizat în cuptorul de calcinare, în creuzete ceramice la temperatura de 250°C, respectiv 350°C, timp de 3 ore. După calcinare, probele au fost mojarate și păstrate la întuneric în fiole etanș închise.

În tabelul 4.3. sunt prezentate codurile de identificare pentru fiecare probă de TiO₂ nedopat sintetizat la diferite temperaturi de calcinare.

Tabelul 4.3. Temperatura de sinteză ai probelor de TiO₂ nedopat sintetizate prin metoda SG

Probă	Temperatura de calcinare (°C)
SG.1	250
SG.2	350

4.2.4. Sinteza TiO₂ dopat cu Ag

În procesul de sinteză a dioxidului de titan dopat cu Ag prin metoda sol-gel au fost urmate aceleași etape și utilizate aceleași cantități de reactivi ca și în cazul obținerii dioxidului de titan nedopat (precizate în subcapitolul 4.2.3). Singura diferență a fost adăugarea soluției de dopant, azotatul de argint. Pentru doparea dioxidului de titan cu Ag au fost alese două concentrații: 2%, respectiv 3%. Dopantul a fost adăugat după ajustarea pH-ului (2,5) cu soluție de acid azotic [289].

În tabelul 4.4. sunt prezentate probele de TiO₂ dopate cu Ag sintetizate, temperaturile de calcinare și codurile de identificare pentru fiecare probă.

Tabelul 4.4. Temperatura de sinteză a probelor de TiO₂ dopate cu Ag sintetizate prin metoda SG

Probă	Temperatura de calcinare (°C)
SG.500Ag ₂	500
SG.600Ag ₂	600
SG.500Ag ₃	500
SG.600Ag ₃	600

4.2.5. Sinteza TiO₂ dopat cu N

În procesul de sinteză a dioxidului de titan dopat cu N prin metoda sol-gel au fost utilizate aceleași cantități de reactivi și aceleași etape ca la sinteza dioxidului de titan nedopat (precizate în subcapitolul 4.2.3). Soluția de dopant utilizată a fost

ureea. Pentru doparea dioxidului de titan au fost alese două concentrații de 2% N, respectiv 3% N. Dopantul a fost adăugat după ajustarea pH-ului (8) cu soluție de amoniac [290].

În tabelul 4.5. sunt prezentate probele de TiO_2 dopate cu N în diferite condiții, temperaturi de calcinare variabile și codurile de identificare pentru fiecare probă .

Tabelul 4.5. Temperatura de sinteză a probelor de TiO_2 dopate cu N sintetizate prin metoda SG

Probă	Temperatura de calcinare ($^{\circ}C$)
SG-500N ₂	500
SG-600N ₂	600
SG-500N ₃	500
SG-600N ₃	600

Materialele obținute prin metoda SG au fost caracterizate prin metodele: Difracție de Raze X (XRD), Spectroscopie de Absorbție UV-VIS și Microscopie Electronică de Baleiaj (SEM/EDAX),

4.3. Metoda hidrotermală

4.3.1. Generalități

Pe lângă metodele de obținere a nanocristalelor: sol-gel, spray-piroliză, precipitare, solvotermală, electrochimică, prin combustie, etc, există o metodă care prezintă numeroase avantaje, și anume metoda hidrotermală de obținere a substanțelor nanocristaline.

În metoda hidrotermală clasică, incinta închisă este o autoclavă fabricată din materiale rezistente atât la presiuni și temperaturi mari, cât și la acțiunea corozivă a mediului de reacție. Autoclava umplută cu materialul precursor este introdusă într-un cuptor cu încălzire de regulă rezistivă, este menținut la o temperatură bine stabilită timp de câteva ore și apoi se răcește lent, în atmosferă, înainte de a fi deschisă.

Avantajele metodei hidrotermale sunt:

- permite sinteze la temperaturi mai joase decât în incinte deschise, datorită presiunii ridicate;
- timpii de cristalizare sunt considerabil reduși;
- condițiile de sinteză pot fi reproduse cu ușurință, influența factorilor de mediu fiind considerabil redusă;
- incinta fiind închisă, se elimină cu desăvârșire posibilitatea degajării în atmosferă/mediul înconjurător a substanțelor potențial toxice;
- consumurile energetice sunt doar o fracțiune din consumurile în incinte deschise.

Dezavantajele metodei hidrotermale sunt:

- viteza reacției de cristalizare este destul de lentă, lipsește o agitare eficace a soluției care să alimenteze germeii de cristalizare cu nutrient proaspăt din soluție;
- căldura este transmisă mediului de creștere de la cuptor prin intermediul pereților autoclavei, inerția termică a sistemului este foarte mare, deci și procesul de încălzire este lent, ca și cel de răcire, rezultând astfel timpi totali de sinteză relativ mari;
- încălzirea realizându-se lent, este inevitabilă apariția unor regimuri tranzitorii nedorite, soluția „rămâne” suficient de mult la anumite temperaturi intermediare, încât pot apărea cristalizări premature, omogenitatea fazei cristaline și a dimensiunilor cristalelor neputând fi controlată riguros.

O bună parte a acestor neajunsuri poate fi înlăturată folosind o metodă alternativă, și anume încălzirea conținutului autoclavei în câmp de microunde. Realizând autoclava din materiale transparente la microunde (radiație electromagnetică, de regula cu frecvența de cca 2,45 GHz) și neabsorbante în acest domeniu de lungimi de undă, cum ar fi teflonul, sticla Pyrex sau cuarțul, solvenții conductori din soluție vor absorbi energie, încălzindu-se rapid dinspre interior. Încălzirea este rapidă și uniformă, dacă autoclava este rotită prin incinta cuptorului, sau dacă se amplasează o paletă metalică rotitoare în incintă, pentru a evita formarea de unde staționare.

Astfel, procesele tranzitorii sunt complet eliminate datorită încălzirii rapide, iar temperatura de lucru poate fi atinsă în intervale de timp de ordinul minutelor și poate fi menținută constantă prin controlul adecvat al puterii de emisie a magnetronului care generează radiația. Se evită și apariția gradientilor de temperatură în soluție, o uniformizare a temperaturii în autoclavă fiind mai ușor de obținut decât la încălzirea în cuptoare electrice convenționale. Agitația termică și activarea chimică indusă de radiația electromagnetică cresc spectaculos viteza de reacție, numărul de centri de nucleație este mult mai mare, iar curenții de convecție formați alimentează eficace nucleii cu nutrient proaspăt. Se vor obține nanocristale cu o dispersie dimensională mică, iar prin modificarea temperaturii (deci implicit și a presiunii autogenerate) și a timpilor de cristalizare, se pot controla atât fazele cristaline dorite, cât și dimensiunile nanoparticulelor.

Dimensiunile mai mici ale nanoparticulelor obținute (suprafețele specifice mai mari ale pulberilor) pot fi puse pe seama vitezei foarte mari de recristalizare, un număr foarte mare de nanocristale crescând rapid și simultan, epuizând rapid cantitatea de nutrient din soluție și împiedicând astfel formarea de granule mai mari.

Astfel, metoda hidrotermală de obținere a nanocristalelor în câmp de microunde se dovedește a fi o metodă foarte eficientă și economică de producere a nanopulberilor, dar prezintă același neajuns întâlnit în toate metodele de sinteză, și anume particulele sunt foarte aglomerate necesitând o etapă suplimentară de dispersare.

În cazul metodei hidrotermale clasice, în mod uzual, precursorii sunt introduși în autoclave de teflon sau în autoclave de teflon căptușite cu oțel. Autoclava este încălzită într-un cuptor electric, iar procesul de încălzire este foarte lent, deoarece căldura este transferată prin autoclavă, care are o conductivitate termică scăzută. Prin urmare, la temperaturi ridicate în interiorul autoclavei de 150-220°C, timpul necesar cristalizării este de zeci de minute, poate ore. Aceasta înseamnă că o mare

parte din energia electrică este risipită și poate avea loc cristalizarea prematură, înainte de a ajunge la temperatura țintă.

Metoda *fast hydrothermal* (FH) folosește o autoclavă cu cuarț, cu o cămașă protectoare de oțel. Aceasta are câteva perforații, care permit un transfer de căldură mai bun și mai rapid de la ulei la autoclava de cuarț. Tot ansamblul este scufundat într-o baie termostatăă cu ulei silionic. Deoarece conductivitatea termică a uleiului silionic și a cuarțului este mult mai mare față de cea a aerului și teflonului, procesul de încălzire este mult mai rapid, iar temperatura necesară în interiorul autoclavei se realizează în doar 1-2 minute.

În acest fel este evitată nucleația prematură, iar cristalizare poate avea loc în condiții izotermeale. Prin urmare, procesele tranzitorii sunt aproape în totalitate evitate și, de asemenea, se poate economisi energie electrică. Pot fi utilizate multiple autoclave la diferiți timpi de cristalizare. După ce cristalizarea este finalizată, autoclava este scoasă din baia de ulei, iar după 3-4 minute este introdusă într-o baie de apă cu răcire rapidă. Această nouă metodă are avantajul că reduce în mod semnificativ timpul de sinteză de la 6-8 ore la 30-90 de minute.

Astfel, metoda *fast hydrothermal* prezintă avantajul că se obține o mai bună cristalizare, omogenitate mare a nanocristalelor, iar datorită încălzirii rapide se elimină cristalizarea prematură nedorită. De asemenea, răcirea rapidă permite un control riguros al timpului de cristalizare, evitând-se formarea conglomeratelor.

4.3.2. Modul de lucru

Pentru sinteza dioxidul de titan nedopat/dopat prin metoda hidrotermală au fost următoarele etape de lucru:

a. Obținerea soluțiilor de precursori

În sinteza hidrotermală toate operațiunile de obținere a soluțiilor precursoroare se efectuează sub agitare continuă.

b. Măsurarea și ajustarea pH-ului

După adăugarea precursorilor se măsoară pH-ul soluției și se procedează la ajustarea cu acizi sau baze în funcție de pH-ul stabilit în protocolul de lucru.

c. Tratare termică

Materialele obținute în prima fază sunt amorfe, în mod natural necesitând o tratare termică suplimentară pentru a fi indusă cristalizarea. Procesul de tratare termică s-a realizat prin două metode:

1. metoda hidrotermală în câmp de microunde, care s-a realizat în cuptorul cu microunde Anton Paar (prezentat în figura 4.1.a).
2. metoda *fast hydrothermal*, în care materialul precursor a fost introdus într-o autoclavă de cuarț (prezentată în figura 4.2.) prevăzută cu o căptușeală metalică cu orificii, iar tratarea termică s-a realizat într-o baie termostatăă umplută cu ulei silionic.

d. Gradul de umplere

Presiunea din incinta autoclavei este autogenerată și depinde de gradul de umplere al incintei și de temperatura de lucru, dar poate depinde și de natura reacțiilor chimice care au loc la sinteza materialului. Gradul de umplere al autoclavelor în cazul ambelor metode de sinteză a fost de 50%.

e. Filtrare, spălare și uscare

Filtrarea și spălarea precipitatului este o etapă foarte importantă. Prin filtrare și spălare se îndepărtează compușii secundari de reacție, cum sunt resturile de compuși organici și/sau anumiți ioni proveniți din precursorii de dopare sau ajustare a pH-ului. Având în vedere că produșii de reacție sunt de dimensiuni nanometrice, se impune folosirea unor filtre cu porozitate foarte mică. Spălarea s-a realizat cu apă distilată, iar uscarea se realizează în etuvă, această etapă fiind necesară pentru îndepărtarea urmelor de apă.



Figura 4.1. Cuptorul cu microunde utilizat în sinteza TiO_2 prin MHMW (a); autoclave utilizate în sinteza TiO_2 prin MHMW (b)



Figura 4.2. Instalație utilizată în sinteza TiO_2 prin metoda FH

Sinteza nanocristalelor prin metoda hidrotermală s-a realizat prin două modalități:

- metoda hidrotermală în câmp de microunde (**MHMW**);
- *fast hydrothermal* (**FH**).

Reactivii utilizați în sinteza materialelor prin metodele HMW și FH sunt prezentați în tabelul 4.6.

Tabelul 4.6. Reactivii utilizați în sinteza TiO_2 prin MHMW și FH

Denumire reactiv	Puritate/Firma producătoare
Izopropoxid de titan	ALDRICH / 99%
Acid azotic	SC CHIMREACTIV SRL / 67%
Hidroxid de amoniu	Merck
Azotat de Ag*	SC CHIMREACTIV SRL / 99,5%
Uree**	SC ATOCHIM PRODUCT SRL / 98%

* Pentru sinteza TiO_2 dopat cu Ag** Pentru sinteza TiO_2 dopat cu N

Aparatura utilizată în cadrul metodelor de laborator este prezentată în tabelul 4.7.

Tabelul 4.7. Aparatura de laborator utilizată pentru sinteza TiO_2 prin MHMW și FH

Denumire aparat	Firma producătoare
Cuptor cu microunde	ANTON PAAR
Agitator magnetic	VELP Scientifica
Baie termostată	ThermoHake
pH-metru tip pH/Ion 340I	WTW
Etuvă 6060 UT	HERAEUS
Baie ultrasonică	BRANSON 2510

4.3.3. Obținerea TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N prin MHMW

4.3.3.1. Sinteza TiO_2 nedopat

Etapele, reactivii, cantitățile utilizate în sinteza dioxidului de titan au fost descrise la subcapitolul 4.2.2. Soluțiile obținute au fost introduse în autoclavele din teflon ale cuptorului cu microunde, la gradul de umplere 50%, instrucțiunile de utilizare ale cuptorului nepermițând grade de umplere mai mari de această valoare. Temperatura a fost măsurată cu senzori IR încorporați în cuptorul cu microunde. Ritmul de creștere al temperaturii până la valorile stabilite în experimente a fost de 3 minute.

Puterea cuptorului a variat între 800 și 1000 W, în mod automat, în funcție de temperatura și timpul de autoclavare.

În tabelul 4.8 sunt prezentate codurile, timpii și temperaturile de autoclavare a nanocristalelor de TiO_2 nedopat sintetizat prin MHMW.

Tabelul 4.8. Parametri de sinteză ai probelor de TiO_2 nedopat sintetizate prin MHMW

Probă	Timp autoclavare (minute)	Temperatura de autoclavare ($^{\circ}\text{C}$)	Puterea cuptorului cu microunde [W]
MHMW-150-15	15	150	800
MHMW-150-30	30		
MHMW-200-15	15	200	1000

MHMW-200-30	30		
-------------	----	--	--

4.3.3.2. Sinteza TiO_2 dopat cu Ag

În procesul de sinteză a dioxidului de titan dopat cu Ag prin MHMW utilizând precursor alcoxidic au fost utilizate aceleași cantități de reactivi și urmate aceleași etape ca la sinteza dioxidului de titan dopat cu Ag prin SG (precizate în subcapitolul 4.2.4.) diferența constând în metoda de tratare termică, care s-a realizat în cuptorul cu microunde.

Pentru doparea dioxidului de titan au fost alese două concentrații de 2% respectiv 3% . Dopantul a fost adăugat după ajustarea pH-ului (2,5) cu soluție de acid azotic.

Probele de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate, temperaturile de autoclavare precum și codurile de identificare pentru fiecare probă sunt prezentate în tabelul 4.9.

Tabelul 4.9. Parametri de sinteză ai probelor de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin MHMW

Probă	Timp autoclavare (minute)	Temperatura de autoclavare ($^{\circ}C$)	Puterea cuptorului cu microunde [W]
MHMW150-Ag ₂ -15	15	150	800
MHMW150-Ag ₂ -30	30		
MHMW200-Ag ₂ -15	15	200	1000
MHMW200-Ag ₂ -30	30		
MHMW150-Ag ₃ -15	15	150	800
MHMW150-Ag ₃ -30	30		
MHMW200-Ag ₃ -15	15	200	1000
MHMW200-Ag ₃ -30	30		

În urma autoclavării în câmp de microunde a dioxidului de titan dopat cu Ag, materialele au fost filtrate și spălate intens cu apă distilată în vederea îndepărtării produșilor secundari de reacție. Uscarea filtratului s-a realizat în etuvă timp de 6 ore la temperatura de 60 $^{\circ}C$. Verificarea prezenței ionilor de argint în soluția de spălare s-a realizat cu clorură de calciu. Nu s-a observat formarea precipitatului de AgCl, ceea ce înseamnă că toată cantitatea de Ag a reacționat.

4.3.3.3. Sinteza TiO_2 dopat cu N

În procesul de sinteză a dioxidului de titan dopat cu N prin MHMW utilizând precursor alcoxidic au fost utilizate aceleași cantități de reactivi și urmate aceleași etape ca la sinteza dioxidului de titan nedopat cu Ag. Singura diferență a fost a fost adăugarea soluției de dopant, ureea. Pentru doparea dioxidului de titan au fost alese două concentrații de 2% respectiv 3% . Dopantul a fost adăugat după ajustarea pH-ului (8) cu soluție de hidroxid de amoniu.

Probele de TiO_2 dopate cu N sintetizate, temperaturile de autoclavare precum și codurile de identificare pentru fiecare probă sunt prezentate în tabelul 4.10.

Tabelul 4.10. Parametri de sinteză ai probelor de TiO₂ dopate cu N sintetizate prin MHMW

Probă	Timp autoclavare (minute)	Temperatura de autoclavare (°C)	Puterea cuptorului cu microunde [W]
MHMW150-N ₂ -15	15	150	800
MHMW150-N ₂ -30	30		
MHMW200-N ₂ -15	15	200	1000
MHMW200-N ₂ -30	30		
MHMW150-N ₃ -15	15	150	800
MHMW150-N ₃ -30	30		
MHMW200-N ₃ -15	15	200	1000
MHMW200-N ₃ -30	30		

În urma autoclavării în câmp de microunde materialele obținute au fost filtrate și spălate intens cu apă distilată în vederea îndepărtării produșilor secundari de reacție. Uscarea filtratului s-a realizat în etuvă timp de 6 ore la temperatura de 60°C.

4.3.4. Obținerea TiO₂ nedopat și dopat cu Ag sau N prin FH

4.3.4.1. Sinteza TiO₂ nedopat

Într-un pahar Berzelius s-au adăugat 44 mL de apă bidistilată peste care s-au adăugat în picătură 6 mL de izopropoxid de titan sub agitare continuă pe agitatorul magnetic. După câteva minute de agitare s-a realizat ajustarea pH-ului până la valoarea finală 3, cu acid azotic. Precipitatul obținut s-a introdus în autoclavă de cuarț, la gradul de umplere de 50%. Tratarea termică s-a realizat în baia termostată umplută cu ulei silionic la temperatura de 150°C respectiv 200°C, timp de 15 respectiv 30 minute. Trebuie precizat faptul că înainte de introducerea autoclavei în uleiul din baia termostată, acesta a fost încălzit în prealabil la temperatura de 150°C, respectiv 200°C.

În tabelul 4.11. sunt prezentate codurile, timpul și temperaturile de autoclavare a nanocristalelor de TiO₂ nedopat sintetizat prin FH.

Tabelul 4.11. Parametri de sinteză ai probelor de TiO₂ nedopat, sintetizat prin metoda FH

Probă	Timp autoclavare (minute)	Temperatura de autoclavare (°C)
FH-150-15	15	150
FH-150-30	30	
FH-200-15	15	200
FH-200-30	30	

Procesarea postautoclavare a constat în filtrarea, spălarea cu apă distilată pentru îndepărtarea compuşilor secundari de reacție și uscarea în etuvă timp de 6 ore la temperatura de 60°C.

4.3.4.2. Sinteza TiO_2 dopat cu Ag

În procesul de sinteză a dioxidului de titan dopat cu Ag prin FH utilizând precursor alcoxicidic au fost folosite aceleași cantități de reactivi și etape ca la sinteza dioxidului de titan nedopat. Singura diferență a fost adăugarea azotatului de argint ca soluție de dopant. Pentru doparea dioxidului de titan au fost alese două concentrații, și anume 2% respectiv 3%. Dopantul a fost adăugat după ajustarea pH-ului (2,5) cu soluție de acid azotic. Tratarea termică s-a realizat prin imersarea autoclavei în ulei siliconic încălzit în prealabil la 150°C, respectiv 200°C, timp de 15, respectiv 30 minute.

Probele de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate, temperaturile de autoclavare precum și codurile de identificare pentru fiecare probă sunt prezentate în tabelul 4.12.

Tabelul 4.12. Parametri de sinteză ai probelor de TiO_2 dopat cu Ag, sintetizat prin metoda FH

Probă	Timp autoclavare (minute)	Temperatura de autoclavare (°C)
FH150-Ag ₂ -15	15	150
FH150-Ag ₂ -30	30	
FH200-Ag ₂ -15	15	200
FH200-Ag ₂ -30	30	
FH150-Ag ₃ -15	15	150
FH150-Ag ₃ -30	30	
FH200-Ag ₃ -15	15	200
FH200-Ag ₃ -30	30	

Materialele obținute au fost filtrate, spălate intens cu apă distilată în vederea îndepărtării produşilor secundari de reacție. Uscarea filtratului s-a realizat în etuvă timp de 6 ore la temperatura de 60°C. Verificarea prezenței ionilor de argint în soluția de spălare s-a realizat cu clorură de calciu. Nu s-a observat formarea precipitatului de AgCl, ceea ce înseamnă că toată cantitatea de Ag a reacționat.

4.3.4.3. Sinteza TiO_2 dopat cu N

În procesul de sinteză a dioxidului de titan dopat cu N prin FH utilizând precursor nonalcoxicid au fost utilizate aceleași cantități de reactivi și urmate aceleași etape ca la sinteza dioxidului de titan nedopat (precizate în subcapitolul 4.3.4.1). Singura diferență a fost adăugarea soluției de dopant, ureea. Pentru doparea dioxidului de titan au fost alese concentrațiile de 2%, respectiv 3%. Dopantul a fost adăugat după ajustarea pH-ului (8) cu soluție de hidroxid de amoniu. Tratarea termică s-a realizat prin imersarea autoclavei în ulei siliconic încălzit în prealabil la 150°C respectiv 200°C, timp de 15, respectiv 30 minute.

În tabelul 4.13. sunt prezentate probele de TiO₂ dopate cu N sintetizate, temperaturile de autoclavare precum și codurile de identificare pentru fiecare probă.

Tabelul 4.13. Parametri de sinteză ai probelor de TiO₂ dopat cu N, sintetizat prin metoda FH

Probă	Timp autoclavare (minute)	Temperatura de autoclavare (°C)
FH150-N ₂ -15	15	150
FH150-N ₂ -30	30	
FH200-N ₂ -15	15	200
FH200-N ₂ -30	30	
FH150-N ₃ -15	15	150
FH150-N ₃ -30	30	
FH200-N ₃ -15	15	200
FH200-N ₃ -30	30	

După autoclavare, materialele obținute au fost filtrate și spălate intens cu apă distilată în vederea îndepărtării produșilor secundari de reacție. Uscarea filtratului s-a realizat în etuvă timp de 6 ore la temperatura de 60°C.

4.4. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor sintetizate

4.4.1. Difracție de raze X

Studiul structurii cristaline al materialelor sintetizate prin metoda S-G, MHMW și FH s-a realizat cu difractometrul PANalytical X'Pert Pro MPD, cu tub anodic de cupru și detector PixCEL. Parametrii de lucru utilizați au fost: tensiune de 45 KV, curent 30 mA, dimensiune pas=0,016°2θ, timp de 50/pas, iar viteza de rotație a suportului cu proba de 16sec/rot. Prelucrarea datelor în vederea determinării structurii materialului și identificării fazelor cristaline a fost efectuată cu programele *X'pert HighScore Plus*, *FullProf Suite (WinPLOTR)* și *OriginPro 7.5*.

Pregătirea probelor pentru analiza prin difracție de raze X a constat în mojararea unei cantități mici de probă și dispersarea pe suport în alcool etilic. Suporturile de probă utilizate sunt suporturi standard din siliciu monocristalin cu fond zero.

Dimensiunile medii ale particulelor au fost calculate utilizând ecuația Scherrer (ecuația 4.1.) [291].

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta \quad (4.1.)$$

unde:

λ - lungimea de undă a radiației X (λ = 0.15406 nm),

K - constanta lui Scherrer (K = 0,89),

θ - unghiul de difracție,

β – lățimea (bandă) la jumătatea înălțimii pentru diferitele vârfuri din difractogramă.



Figura 4.3 Imagine difractometru de raze X PANalytical X'Pert PRO

4.4.1.1. Spectrele de difracție de raze X pentru materialele sintetizate prin metoda SG

Spectrele de difracție cu raze X pentru TiO_2 nedopat sintetizat prin metoda SG, la temperatura de 250°C (a), respectiv 350°C (b), sunt prezentate în figura 4.4. Din analiza spectrelor rezultă că proba SG_1 (a) a cristalizat sub forma anatas, pe când în proba SG_2 (b) s-a obținut amestec de faze, anatas și rutil. Peak-urile specifice formei cristaline anatas corespund la valori ale unghiului $2\theta \sim 25,2^\circ$, $37,87^\circ$, $48,01^\circ$, $53,81^\circ$ [292-294], iar pentru rutil valorile unghiului 2θ sunt: $27,5^\circ$, $30,8^\circ$ și $36,4^\circ$ [295].

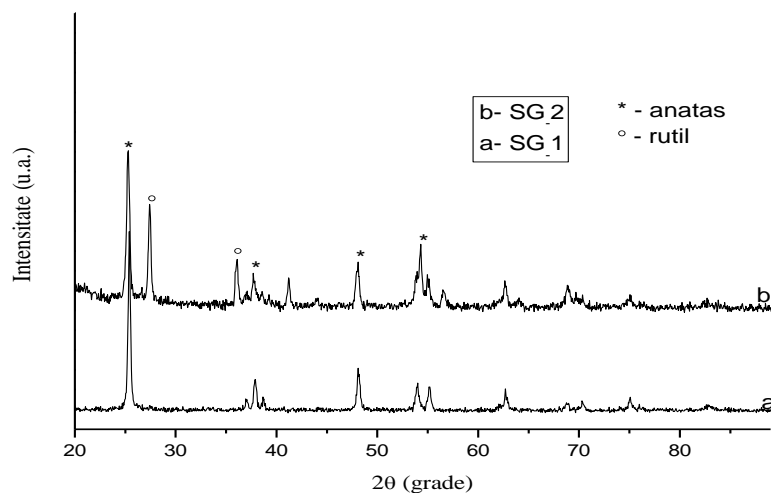


Figura 4.4. Spectre de difracție cu raze X pentru SG_1 (a) și SG_2 (b), sintetizate prin metoda SG

În figura 4.5. sunt prezentate comparativ spectrele de difracție pentru TiO_2 dopat cu Ag 2%, respectiv 3%, sintetizate prin SG. Din analiza spectrelor rezultă că materialul sintetizat la 500°C (figura 4.5.a și b) a cristalizat sub forma anatas. O dată cu creșterea temperaturii la 600°C se obține amestec de faze (anatas și rutil), astfel că pentru SG_600Ag₂ faza predominantă este rutilul. Acest fenomen este posibil datorită temperaturii mai mari de calcinare, atunci când faza metastabilă, anatas, trece progresiv în fază stabilă termodinamic, rutil [296,297].

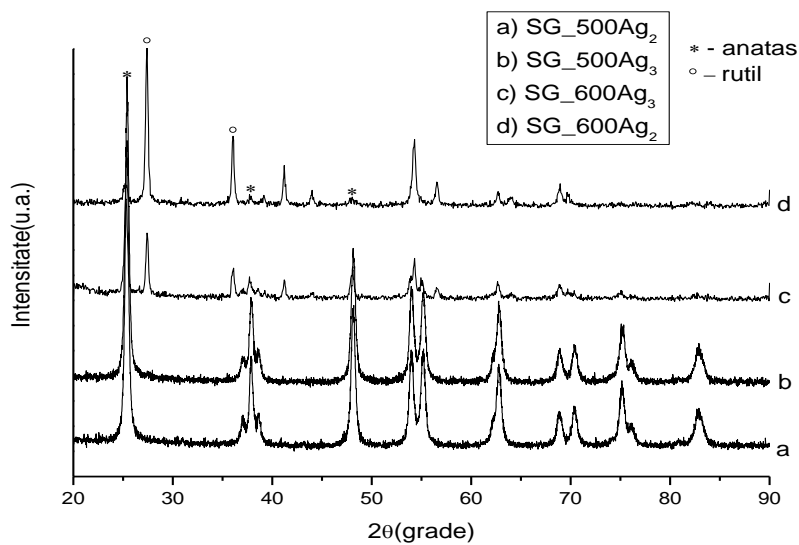


Figura 4.5. Spectre de difracție de raze X pentru SG_500Ag₂ (a), SG_500Ag₃ (b), SG_600Ag₃ (c) și SG_600Ag₂ (d), sintetizate prin metoda SG

Spectrele de difracție pentru dioxidul de titan dopat cu 2%, respectiv 3% N sunt prezentate în figura 4.6. Din analiza spectrelor rezultă că probele SG_500N₃ (figura 4.6., a) și SG_500N₂ (figura 4.6., b), tratate termic la temperatura de 500°C au cristalizat sub formă anatas, iar la probele SG_600N₂ (figura 4.6, c) și SG_600N₃ (figura 4.6., d), calcinate la 600°C , s-a obținut amestec de faze, anatas și rutil, forma anatas având o pondere mai mare în cazul ambelor materiale.

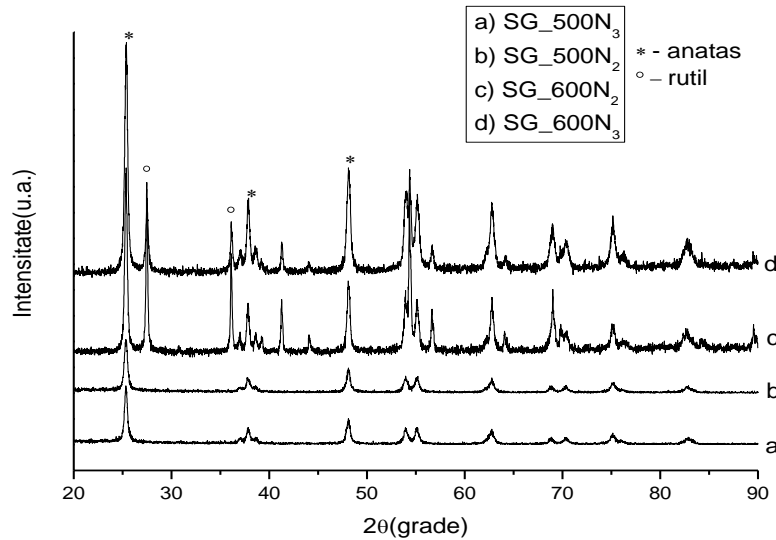


Figura 4.6. Spectre de difracție de raze X pentru SG_500N₃ (a), SG_500N₂ (b), SG_600N₂ (c) și SG_600N₃ (d), sintetizate prin metoda SG

Pe baza rezultatelor obținute se poate spune că doparea cu N (2% și 3%) sau Ag (2% și 3%) nu influențează structura cristalină a materialelor. S-au obținut aceleași forme cristaline (anatase sau/și rutil) ca și în cazul TiO₂ nedopat, ponderea acestora fiind dictată de temperatura de calcinare. După cum era de așteptat, N sau Ag nu au prezentat peak-uri separate, datorită gradului mic de dopare.

În tabelul 4.14. sunt prezentate dimensiunile medii ale cristalitelor pentru materialele care au cristalizat sub formă anatase, sintetizate prin metoda SG. Calculul dimensiunilor medii s-a realizat cu ecuația Scherrer, iar rezultatele au arătat că dimensiunile medii ale particulelor sunt de aproximativ 21-31 nm.

Tabelul 4.14. Dimensiunile medii ale particulelor

Tip material	Dimensiune particule (nm)
SG.1	25,4
SG.500Ag ₂	23
SG.500Ag ₃	21,4
SG.500N ₂	31,9
SG.500N ₃	26,7

4.4.1.2. Spectrele de difracție de raze X pentru materialele sintetizate prin MHMW

În figura 4.7 sunt prezentate comparativ spectrele de difracție pentru dioxidul de titan nedopat tratat la temperatura de 200°C, timp de 15 minute (figura 4.7.,a), respectiv 30 minute (figura 4.7.,b), sintetizat prin metoda hidrotermală în câmp de microunde. Se poate observa că la temperatura de 200°C, la timpul de autoclavare

de 15 minute, s-a obținut o singură fază cristalină, anatas (figura 4.7.,b). Crescând timpul la 30 de minute se constată că apare și faza rutil (figura 4.7.,a).

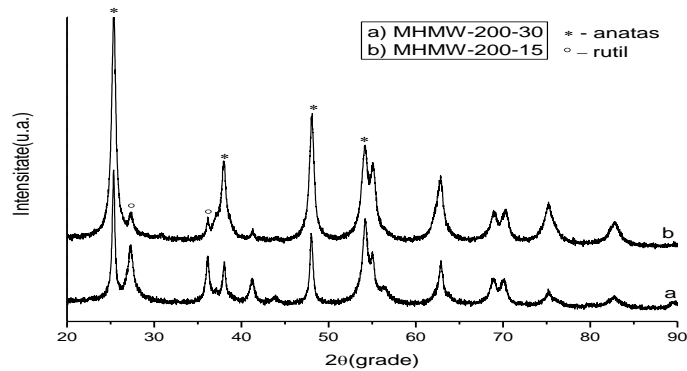


Figura 4.7. Spectre de difracție de raze X pentru MHMW-200-30 (a) și MHMW-200-15 (b), sintetizate prin MHMW

Spectrele de difracție pentru dioxidul de titan nedopat, tratat la temperatura de 150°C, timp de 15 minute (figura 4.8.,a), respectiv 30 minute (figura 4.8.,b) sunt prezentate în figura 4.8. Din analiza spectrelor se observă că apare o singură fază cristalină (anatas), indiferent de timpul de autoclavare.

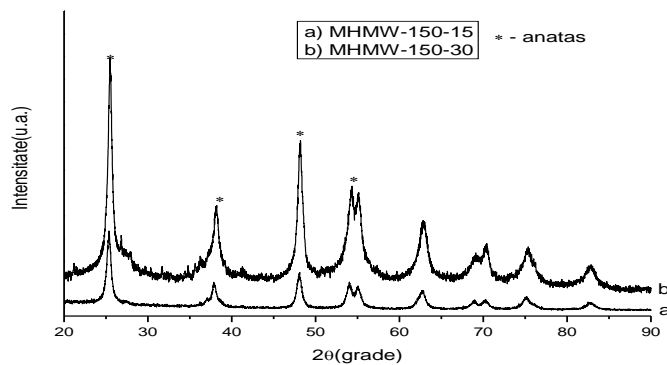


Figura 4.8. Spectre de difracție de raze X pentru MHMW-150-15 (a) și MHMW-150-30 (b), sintetizate prin MHMW

Spectrele de difracție cu raze X pentru TiO_2 dopat cu Ag, autoclavat la temperaturile de 150°C sau 200°C, timp de 15, respectiv 30 de minute, sintetizat prin metoda hidrotermală în câmp de microunde, sunt prezentate în figurile 4.9. și 4.10. La o temperatură de autoclavare de 200°C, timp de 15 minute, are loc tranziția de fază, atât pentru doparea TiO_2 cu 2% Ag (figura 4.9., a) cât și cu 3% Ag (figura 4.9., b), obținându-se amestec de faze anatas și rutil. Mărinđ timpul de

autoclavare, la 30 minute, se poate observa că anatasul devine mai instabil și tranziția de fază este mai pronunțată (figura 4.9.,c și 4.9.,d).

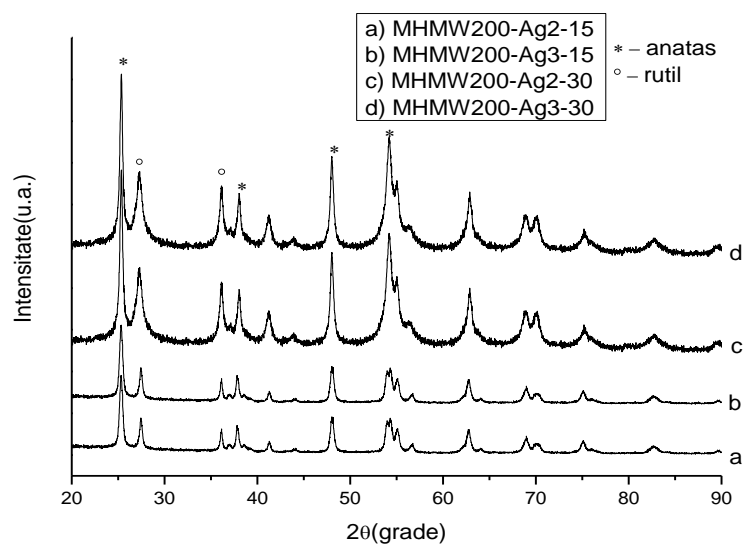


Figura 4.9. Spectre de difracție de raze X pentru MHMW200-Ag₂-15 (a), MHMW200-Ag₃-15 (b), MHMW200-Ag₂-30 (c) și MHMW200-Ag₃-30 (d), sintetizate prin MHMW

La temperatura de autoclavare de 150°C, timp de 15 minute, atât pentru doparea TiO₂ cu 2% Ag (figura 4.10.,a) cât și cu 3% Ag (figura 4.10.,b) se obține o singură fază cristalină, anatas. În urma autoclavării la 30 minute, la aceeași temperatură (150°C), faza anatas trece progresiv în rutil (figura 4.10.,c și 4.10.,d). Din analiza spectrelor se observă că nu apar modificări semnificative în raportul fazelor cristaline în funcție de cantitatea de dopant.

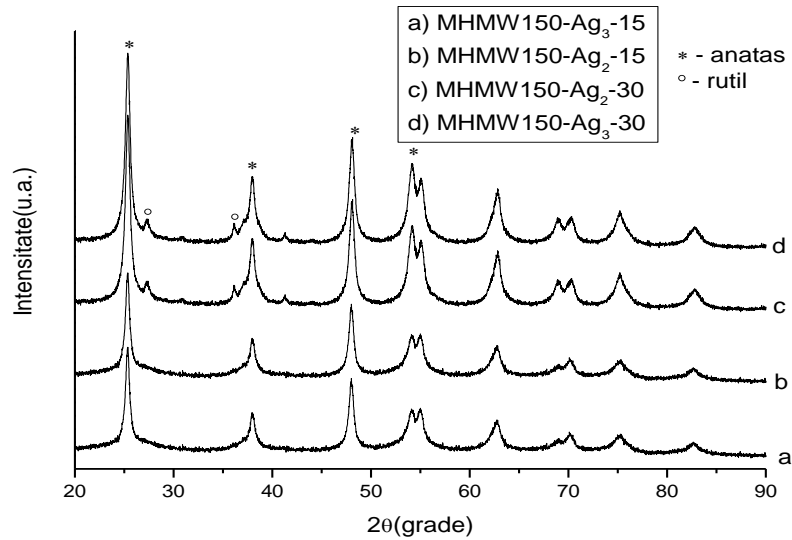


Figura 4.10. Spectre de difracție de raze X MHMW150-Ag₂-15 (a), MHMW150-Ag₃-15 (b), MHMW150-Ag₂-30 (c) și MHMW150-Ag₃-30 (d), sintetizate prin MHMW

Pentru dioxidul de titan dopat cu 2%, respectiv 3% N, prin metoda hidrotermală în câmp de microunde, spectrele de difracție sunt prezentate în figurile 4.11. și 4.12. Din analiza spectrelor de difracție pentru TiO₂ dopat cu N, tratat termic la temperatura de 150°C, timp de 15 minute se observă că apare o singură fază cristalină (anatas). Pe măsură ce crește timpul de autoclavare, se obțin două faze cristaline, faza anatas fiind cea predominantă.

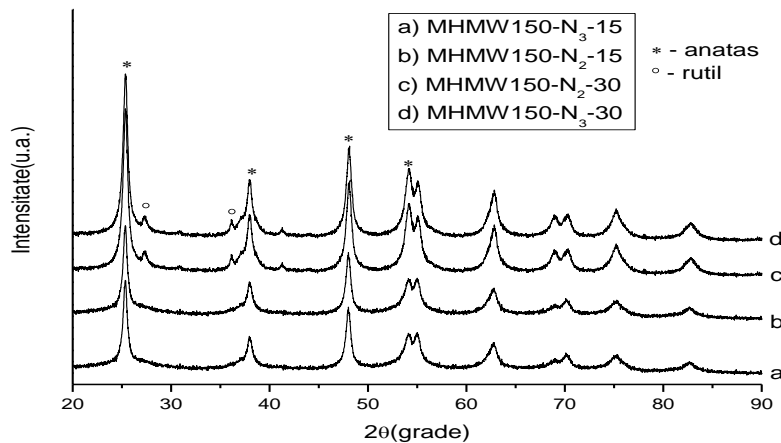


Figura 4.11. Spectre de difracție de raze X MHMW150-N₃-15 (a), MHMW150-N₂-15 (b), MHMW150-N₂-30 (c) și MHMW150-N₃-30 (d), sintetizate prin MHMW

Pe măsură ce temperatura de autoclavare crește la 30 minute, apare un amestec de faze (anatas și rutil), peak-ul atribuit rutilului fiind mai intens decât în cazul autoclavării la 150°C.

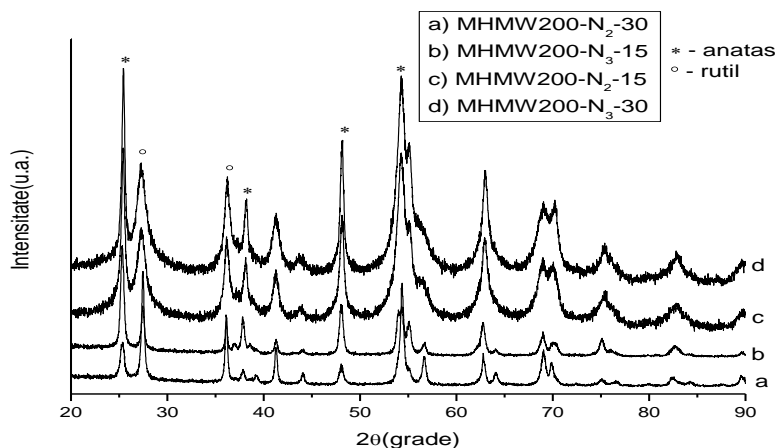


Figura 4.12. Spectre de difracție de raze X MHMW200-N₂-30 (a), MHMW200-N₃-15 (b), MHMW200-N₂-15 (c) și MHMW200-N₃-30 (d), sintetizate prin MHMW

Pe baza rezultatelor obținute se poate concluziona că structura și formele cristaline ale cristalelor de TiO₂ nedopate și dopate cu 2% și 3% Ag, respectiv 2% și 3% N, sintetizate prin metoda MHMW, nu sunt influențate de cantitatea de dopant, ci doar de tratamentul termic.

În tabelul 4.15. sunt prezentate dimensiunile medii ale cristalitelor pentru materialele care au cristalizat sub formă anatase, sintetizate prin MHMW.

Calculul dimensiunilor medii s-a realizat cu ecuația Scherrer, iar rezultatele au arătat că dimensiunile medii ale particulelor sunt de aproximativ 4-10 nm.

Tabelul 4.15. Dimensiunile medii ale particulelor

Tip material	Dimensiune particule (nm)
MHMW-200-30	9,4
MHMW200-Ag ₂ -30	8,4
MHMW200-Ag ₃ -30	8,2
MHMW200-N ₂ -30	4,5
MHMW200-N ₃ -30	4,6

4.4.1.3. Spectrele de difracție de raze X pentru materialele sintetizate prin metoda FH

Spectrele de difracție pentru dioxidul de titan nedopat, autoclavat la temperatura de 150°C, timp de 15, respectiv 30 minute, sunt prezentate în figura 4.13. Din analiza spectrelor se observă că apare amestec de faze (anatas și brookit), peak-ul specific formei cristaline brookit corespunzând la valoarea unghiului 2θ egal cu 30,9°[298]. Brookit-ul poate însoți formarea fazei anatase (în unele metode de sinteză), favorizând astfel tranziția anatase/rutil. Conform datelor

din literatura de specialitate, este posibil ca valoarea mare a energiei de interfață între brookit și anatas să constituie motivul apariției unor centri de nucleație potențiali ai acestei transformări [299].

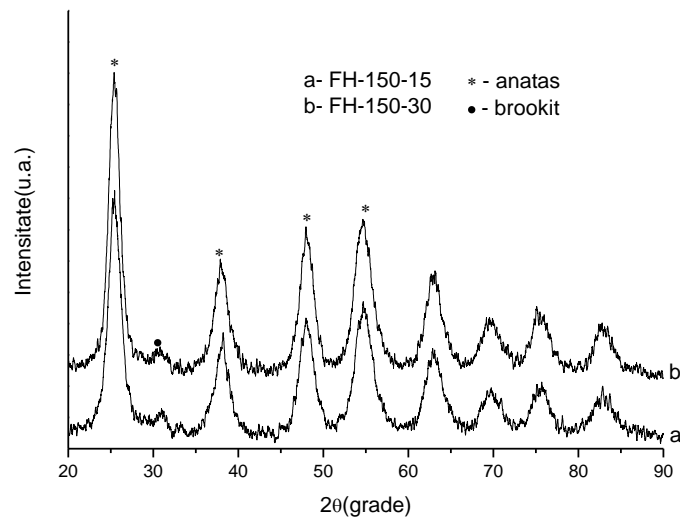


Figura 4.13. Spectre de difracție de raze X pentru FH-150-15 (a) și FH-150-30 (b), sintetizate prin FH

În figura 4.14. sunt prezentate spectrele de difracție pentru dioxidul de titan nedopat, autoclavat la temperatura de 200°C, timp de 15, respectiv 30 minute, prin metoda FH. Din analiza spectrelor de difracție se poate observa că indiferent de timpul de autoclavare se obțin două faze cristaline, anatas și brookit, faza anatas fiind predominantă. Unii cercetători au atribuit prezența brookitului pe baza concentrației scăzute de precursori sau a pH-ului scăzut [300].

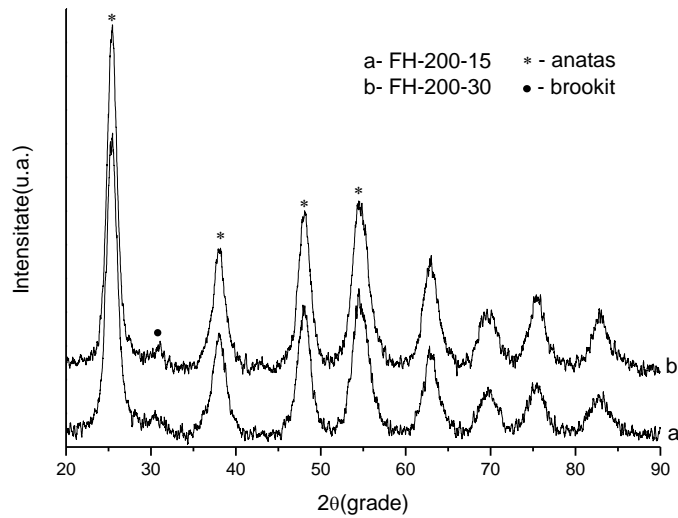


Figura 4.14. Spectre de difracție de raze X pentru FH-200-15 (a) și FH-200-30 (b), sintetizate prin FH

Spectrele de difracție pentru dioxidul de titan dopat cu 2%, respectiv 3% Ag, autoclavat la temperatura de 150°C, timp de 15, respectiv 30 minute sunt prezentate în figura 4.15. Din analiza spectrelor de difracție se observă că la toate materialele sintetizate la temperatura de 150°C apare amestec de faze (anatas-brookit), indiferent de timpul de autoclavare.

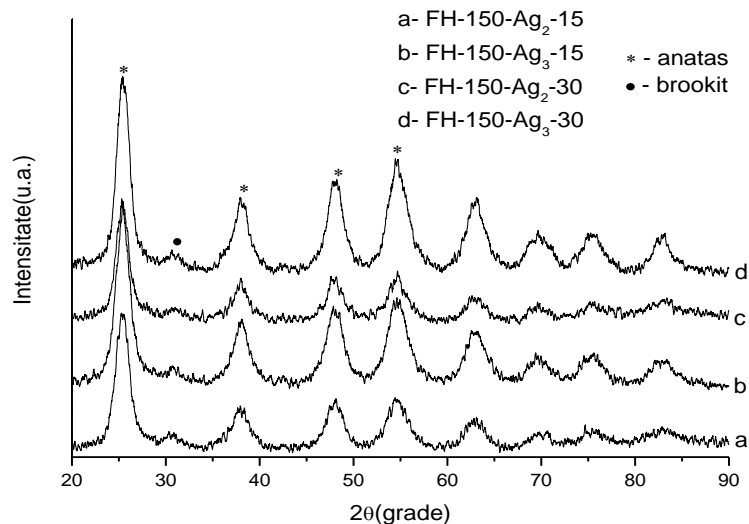


Figura 4.15. Spectre de difracție de raze X pentru FH150-Ag₂-15 (a), FH150-Ag₃-15 (b), FH150-Ag₂-30 (c) și FH150-Ag₃-30 (d), sintetizate prin FH

Spectrele de difracție pentru dioxidul de titan dopat cu 2%, respectiv 3% Ag, autoclavat la temperatura de 200°C, timp de 15, respectiv 30 minute sunt prezentate în figura 4.16. și în cazul acestor materiale se observă un amestec de faze anatas-brookit, intensitatea peak-ului atribuit brookit-ului fiind foarte scăzută. Astfel, se poate spune că temperatura și timpul de autoclavare influențează foarte puțin cristalinitatea materialelor. De asemenea, se observă că probele sintetizate la temperatura de 200°C prezintă cristalinitate mai bună la ambii timpi de autoclavare, în comparație cu materialele sintetizate la temperatura 150°C.

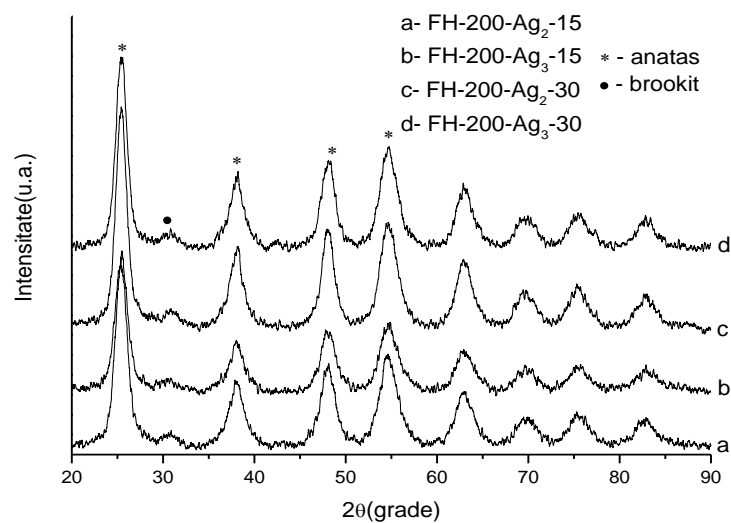


Figura 4.16. Spectre de difracție de raze X pentru FH200-Ag₂-15 (a), FH200-Ag₃-15 (b), FH200-Ag₂-30 (c) și FH200-Ag₃-30 (d), sintetizate prin FH

În figura 4.17 sunt prezentate spectrele de difracție pentru TiO₂ dopat cu 2%, respectiv 3% N, sintetizat prin metoda FH, la temperatura de 150°C, timp de 15, respectiv 30 minute. Din analiza spectrelor se observă că în cazul materialelor sintetizate timp de 15 minute apare o singură fază cristalină (anatas). Măriind timpul la 30 minute, din analiza spectrelor se observă un amestec de faze anatas-brookit, faza cristalină anatas fiind cea predominantă.

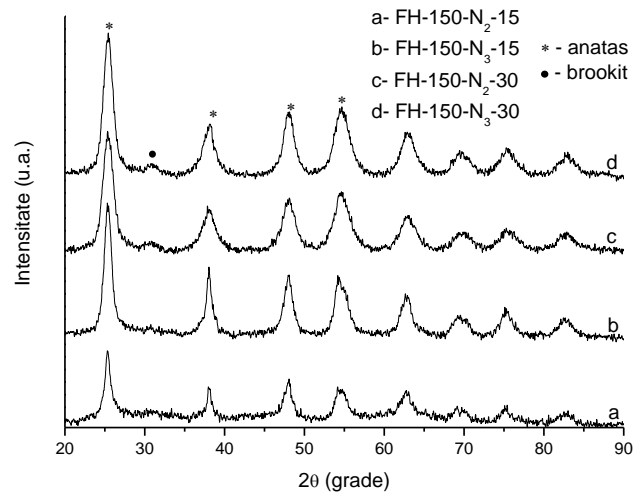


Figura 4.17. Spectre de difracție de raze X pentru FH150-N₃-15 (a), FH150-N₂-15 (b), FH150-N₂-30 (c) și FH150-N₃-30 (d), sintetizate prin FH

Spectrele de difracție pentru dioxidul de titan dopat cu 2%, respectiv 3% N sintetizat la 200°C, timp de 15, respectiv 30 minute, sunt prezentate în figura 4.18. Din analiza spectrelor de difracție se observă că mărind temperatura de autoclavare la 200°C, faza brookit dispăre, singura fază cristalină fiind anatasul, indiferent de timpul de tratare termică. De asemenea, se observă că materialele tratate timp de 30 minute prezintă o cristalinitate mai bună decât cele tratate 15 minute, la aceeași temperatură.

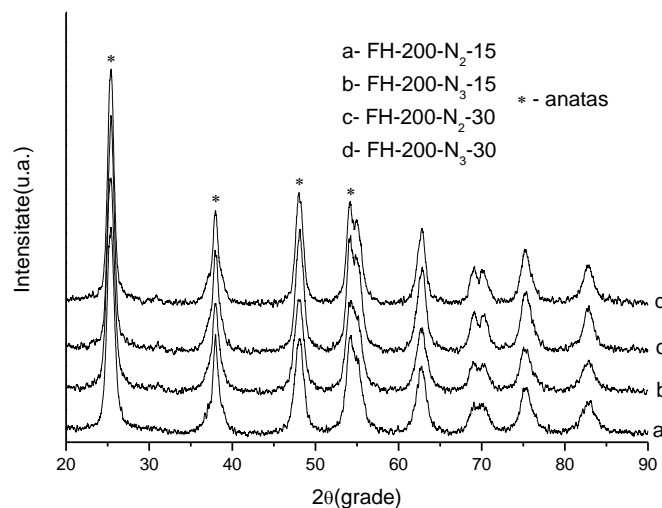


Figura 4.18. Spectre de difracție de raze X pentru FH200-N₂-15 (a), FH200-N₃-15 (b), FH200-N₂-30 (c) și FH200-N₃-30 (d), sintetizate prin FH

În tabelul 4.16. sunt prezentate dimensiunile medii ale cristalitelor pentru materialele care au cristalizat sub formă anatas, sintetizate prin metoda FH.

Calculul dimensiunilor medii s-a realizat cu ecuația Scherrer, iar rezultatele au arătat că dimensiunile medii ale particulelor sunt de aproximativ 4-8 nm.

Tabelul 4.16. Dimensiunile medii ale particulelor

Tip material	Dimensiune particule (nm)
FH-200-30	4,3
FH200-Ag ₂ -30	4,4
FH200-Ag ₃ -30	4,3
FH200-N ₂ -30	7,9
FH200-N ₃ -30	8,4

4.4.2. Spectroscopie UV-VIS

Spectrele de reflectanță difuză au fost măsurate cu ajutorul unui spectrometru UV-Vis-NIR de tip Lambda 950, echipat cu sferă integratoare, pentru reflectanță difuză, prezentat în figura 4.19. Înainte de analiza prin spectroscopie UV-VIS, probele au fost mojarate și pastilate. Măsurătorile s-au realizat la temperatura camerei. Spectrele obținute au fost convertite din reflexie în absorbantă prin ecuația Kubelka-Munk (ecuația 4.2.) [301].

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4.2.)$$

unde R este reflectanța.



Figura 4.19. Imagine spectrofotometru UV-Vis-NIR de tip Lambda 950

4.4.2.1. Spectroscopie UV-VIS pentru materialele sintetizate prin metoda SG

În figura 4.20. sunt prezentate spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru nanomaterialele de TiO₂ nedopat (figura 4.20.a) și TiO₂ dopat cu Ag în concentrație de 2% (figura 4.20.b), respectiv 3% (figura 4.20.c), calcinate la temperatura de

500°C, sintetizate prin metoda SG. Din analiza spectrelor reiese că dioxidul de titan nedopat absoarbe doar în domeniul UV cu lungimea de undă mai mică de 390 nm. În literatura de specialitate este precizat faptul că forma anatas a dioxidului de titan nedopat are o bandă interzisă în jurul valorii de 3,2 eV, ceea ce înseamnă că pentru a excita electronic semiconductorul este nevoie de o expunere la o radiație cu lungimea de undă mai mică sau egală cu 385 nm, adică în domeniul UV [302]. În cazul dioxidului de titan dopat cu 2% (SG-500Ag₂), respectiv 3% Ag (SG-500Ag₃) se poate observa o deplasare a absorbției în spectrul vizibil în domeniul lungimii de undă de 390–450 nm. Cantitatea de dopant a influențat deplasarea spectrului de absorbție în domeniul vizibil.

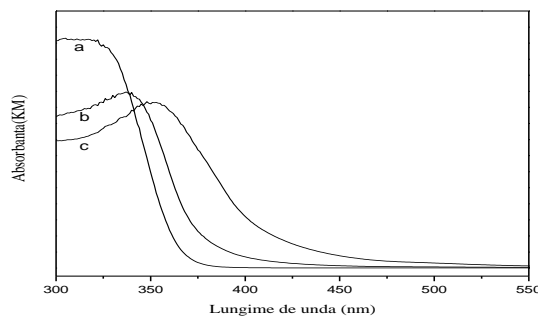


Figura 4.20. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru SG-1 (a), SG-500Ag₂ (b) și SG-500Ag₃ (c), sintetizat prin metoda SG

Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru dioxidul de titan nedopat (figura 4.21.a) și dioxidul de titan dopat cu 2% N (figura 4.21.b), respectiv 3% N (figura 4.21.c), sintetizate prin metoda SG, la temperatura de calcinare de 500°C sunt prezentate în figura 4.21. Din analiza spectrelor reiese că TiO₂ nedopat absoarbe doar în domeniul UV cu lungimea de undă mai mică de 390 nm. În cazul dioxidului de titan dopat cu N se poate observa că doar în cazul dopării cu 3% spectrul de absorbție este ușor deplasat către lungimea de undă de 400 nm, iar în cazul dopării cu 2% banda de absorbție este sub 400 nm.

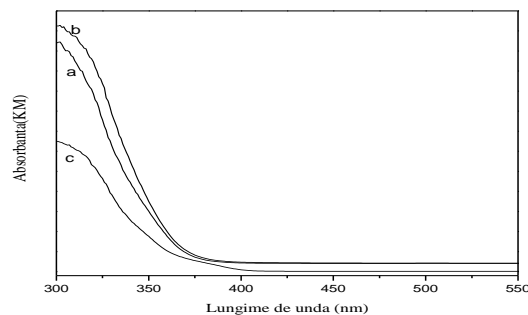


Figura 4.21. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru SG.1 (a), SG.500N₂ (b), și SG.500N₃ (c), sintetizate prin metoda SG

4.4.2.2. Spectroscopie UV-VIS pentru materialele sintetizate prin metoda MHMW

În figura 4.22. sunt prezentate spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru dioxidul de titan nedopat (figura 4.22.a) și dioxidul de titan dopat cu 2% Ag (figura 4.22.b), respectiv 3% Ag (figura 4.22.c), autoclavat la temperatura de 150°C, timp de 15 minute, sintetizat prin metoda hidrotermală în câmp de microunde. Din analiza spectrelor de reflectanță difuză se observă că TiO_2 nedopat (figura 4.22.a) prezintă un maxim de absorbție la lungimea de undă de 350 nm, iar pentru dioxidul de titan dopat, banda de absorbție este puțin deplasată, atât pentru doparea cu 2% cât și pentru 3%, spre o bandă maximă de absorbție la lungimea de undă de 390 nm.

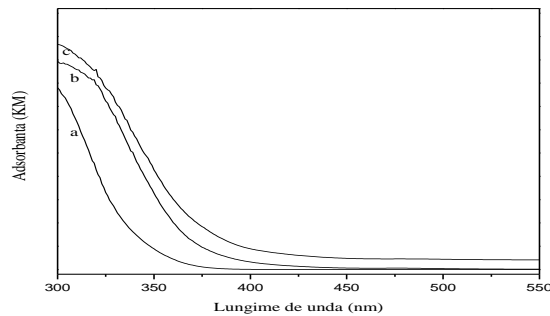


Figura 4.22. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru MHMW-150-15 (a), MHMW150-Ag₂-15 (b) și MHMW150-Ag₃-15 (c), sintetizate prin MHMW

Spectrele de reflectanță difuză pentru dioxidul de titan nedopat (figura 4.23.a) și dioxidul de titan dopat cu 2% N (figura 4.23.b), respectiv 3% N (figura 4.23.c), autoclavat la temperatura de 150°C, timp de 15 minute, sintetizat prin MHMW sunt prezentate în figura 4.22. Din spectrele de reflectanță difuză se observă că banda de absorbție a dioxidului de titan nedopat prezintă un maxim la 350 nm, iar banda de absorbție a dioxidului de titan dopat cu 2, respectiv 3% N este deplasată, prezentând un maxim de absorbție la 380 nm.

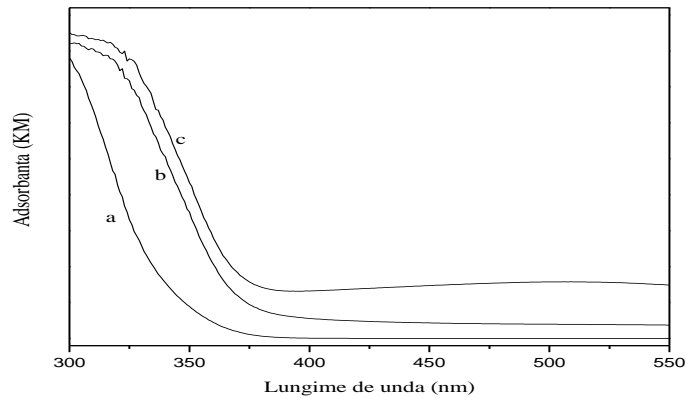


Figura 4.23 Spectrele de reflectanță difuza UV-VIS pentru MHMW-150-15 (a), MHMW150-N₂-15 (b) și MHMW150-N₃-15 (c), sintetizate prin MHMW

4.4.2.3. Spectroscopie UV-VIS pentru materialele sintetizate prin metoda FH

În figura 4.24. sunt prezentate spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru dioxidul de titan nedopat (figura 4.24.a) și dioxidul de titan dopat cu 2% Ag (figura 4.24.b), respectiv 3% Ag (figura 4.24.c), autoclavat la temperatura de 200°C, timp de 30 minute, sintetizat prin metoda FH. Dioxidul de titan nedopat (FH-200-30) prezintă un maxim de absorbție la 360 nm, iar nanomaterialele de dioxid de titan dopate prezintă banda de absorbție deplasată către lungimea de undă de 380 nm.

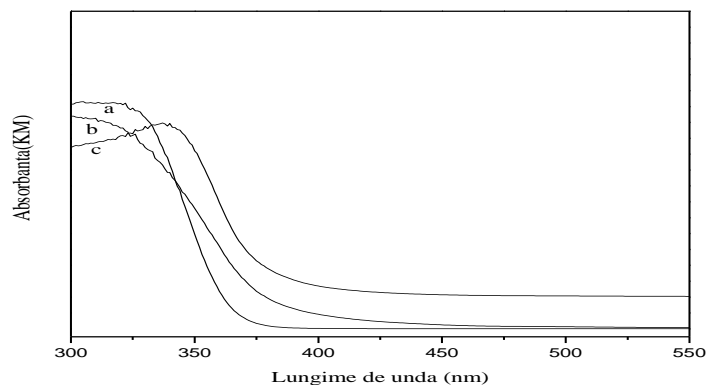


Figura 4.24. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru FH-200-30 (a), FH200-Ag₂-30 (b) și FH200-Ag₃-30 (c), sintetizate prin metoda FH

Spectrele de reflectanță difuză pentru dioxidul de titan nedopat (figura 4.25.a) și dioxidul de titan dopat cu 2% N (figura 4.25.b), respectiv 3% N (figura 4.25.c), autoclavat la temperatura de 200°C, timp de 30 minute, sintetizat prin metoda FH sunt prezentate în figura 4.25. Din analiza spectrelor de reflectanță difuză se poate observa că TiO_2 nedopat prezintă un maxim de absorbție la lungimea de undă de 360 nm, iar dioxidul de titan dopat cu N (2% și 3%) prezintă o deplasare a benzilor de absorbție spre valori mai mari ale lungimii de undă (390 nm). De asemenea, se poate observa că gradul de dopare nu influențează semnificativ deplasarea spectrului de absorbție în domeniul vizibil.

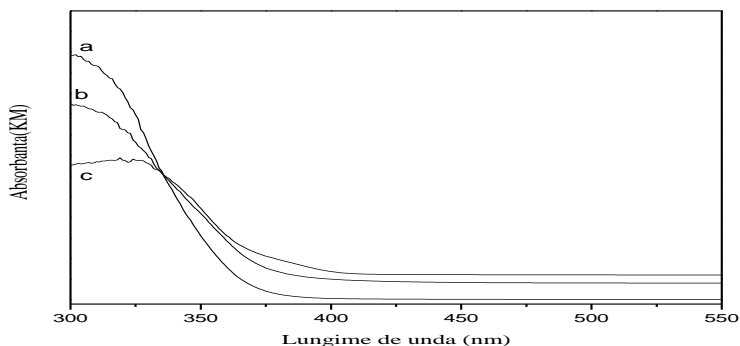


Figura 4.25. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru FH-200-30 (a), FH200-N₂-30 (b) și FH200-N₃-30 (c), sintetizate prin metoda FH

Din analiza spectrometrică prin reflectanță difuză pentru nanomaterialele de dioxid de titan nedopat și dopat cu Ag sau N, sintetizate prin metodele: SG, MHMW și FH, se poate concluziona că pentru TiO_2 nedopat nu se observa o deplasare a benzii de absorbție spre domeniul vizibil. Este cunoscut faptul că TiO_2 nedopat absoarbe doar în spectrul UV. Datorită acestui mic neajuns care limitează utilizarea sa în diferite aplicații, se impune doparea cu diferiți anioni sau cationi, fapt care permite deplasarea benzii de absorbție către domeniul vizibil, implicit scăderea benzii interzise, care îi atribuie proprietăți fotocatalitice foarte bune [303,304]. Spre deosebire de TiO_2 nedopat, materialele dopate cu 2, respective 3% Ag sau N au prezentat o deplasare a spectrului de absorbție spre lungimi de undă mai mari, peste 390 nm.

4.4.3. Microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectrometrie cu energie dispersată cu raze X

Pentru analiza morfologică și elementală a materialelor obținute a fost utilizată microscopia electronică de baleiaj. Această metodă a fost utilizată pentru a pune în evidență dimensiunea și forma particulelor de dioxid de titan. Analiza semicantitativă a materialelor sintetizate s-a realizat cu modulul de spectrometrie cu energie dispersată cu raze X (EDAX), o componentă a SEM pentru identificarea

elementelor chimice existente în probele analizate. Această metodă oferă informații despre puritatea materialului și prezența dopantului în probele studiate. Imaginile SEM și spectrele EDAX au fost realizate cu ajutorul unui Microscop Electronic Inspect S FEI Company, Olanda.

Pregătirea probelor de analizat prin microscopie electronică de baleiaj s-a realizat astfel: s-a ales o cantitate mică de dioxid de titan nedopat sau dopat, s-a mojarat și s-a dispersat în câțiva mililitri de alcool etilic, iar soluția a fost ultrasonată în baia de ultrasonare timp de 20 minute. După ultrasonare suspensiile obținute au fost depuse pe plăcuțe de sticlă. Pentru analiza materialelor prin SEM, după evaporarea alcoolului, pe plăcuțele cu probe a fost depus un strat foarte subțire, de 100 nm, de Ag. Metalizarea este o etapă foarte importantă pentru că se evită acumulările de sarcini pe suprafața probei și, implicit permite analizarea probelor la magnificații foarte mari, de până la 200.000, fără a fi afectată rezoluția imaginii. Parametri de lucru utilizați în studiul materialelor prin SEM au fost următorii: vid înaintat (utilizat în cazul probelor semiconductoare și/sau metalizate), valoarea spotului 1,5 – 3, distanța de lucru pentru imagistică: 10 – 18 mm, iar pentru colectarea de spectru EDAX distanța de lucru a fost de 10 mm. În figura 4.26. este prezentată imaginea unui microscop electronic de baleiaj *Inspect S* prevăzut cu modul pentru analiza elementală EDAX a materialelor.



Figura 4.26. Imaginea microscopului electronic de baleiaj *Inspect S*

4.4.3.1. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin metoda SG

În figura 4.27. sunt prezentate imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru TiO_2 nedopat SG-500TiO_2 , calcinat la temperatura de 500 C, obținut prin metoda SG. Imaginea SEM a pus în evidență forma sferică a particulelor de TiO_2 specifică formei anatas [305], aglomerate în formațiuni asimetrice. Spectru EDAX a confirmat puritatea materialului, fiind prezente doar peak-urile specifice titanului și oxigenului.

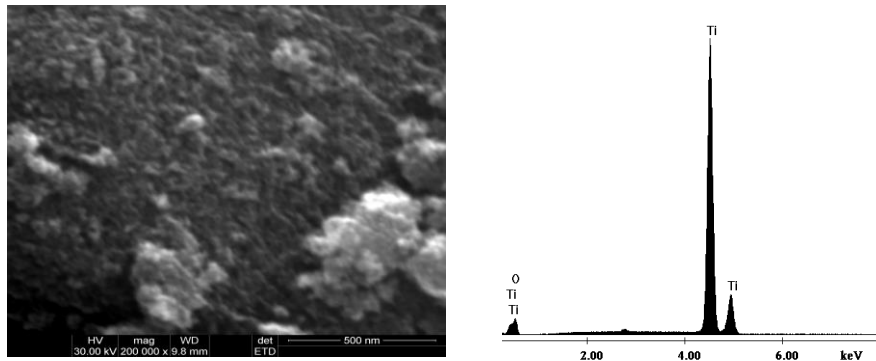


Figura 4.27. Morfologia suprafeței prin SEM(a) și spectrul EDAX (b), pentru SG-500TiO₂, sintetizat prin metoda SG

Din analiza morfologică a suprafeței pentru TiO₂ dopat cu Ag 2%, respectiv 3%, sintetizat prin metoda SG la temperatura de calcinare de 500C, prezentate în figura 4.28, reiese că particulele au formă sferică, specifică formei cristaline anatas, cu dimensiuni de aproximativ 10-12 nm, puternic aglomerate în formațiuni asimetrice. Spectrele EDAX au pus în evidență atât puritatea materialului, cât și prezența ionului de argint (c și d), intensitatea peak-ului atribuit argintului fiind mai mare în cazul SG-500Ag₃, datorită gradului de dopare mai mare.

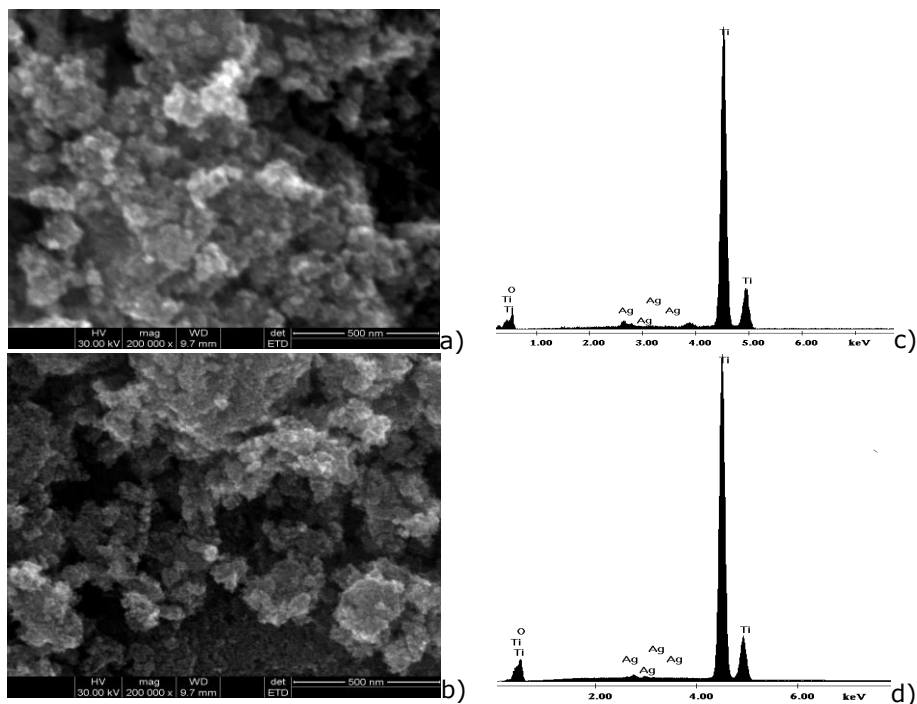


Figura 4.28. Morfologia suprafeței prin SEM pentru SG-500Ag₂ (a) și SG-500Ag₃ (b) și spectrul EDAX pentru SG-500Ag₂ (c) și SG-500Ag₃ (d), sintetizate prin metoda SG

Figura 4.29. prezintă imaginea SEM (a, b) și spectrele EDAX (c, d) pentru TiO_2 dopat cu N 2%, respectiv 3%, sintetizat prin metoda SG la temperatura de calcinare de 500°C. Din analiza morfologică a suprafeței reiese că particulele au formă sferică, puternic aglomerate în formațiuni asimetrice cu aspect de rocă. Gradul de dopare nu a influențat mărimea, forma sau gradul de aglomerare al particulelor. Prin analiza elementală s-a evidențiat atât puritatea materialului, cât și prezența dopantului (N).

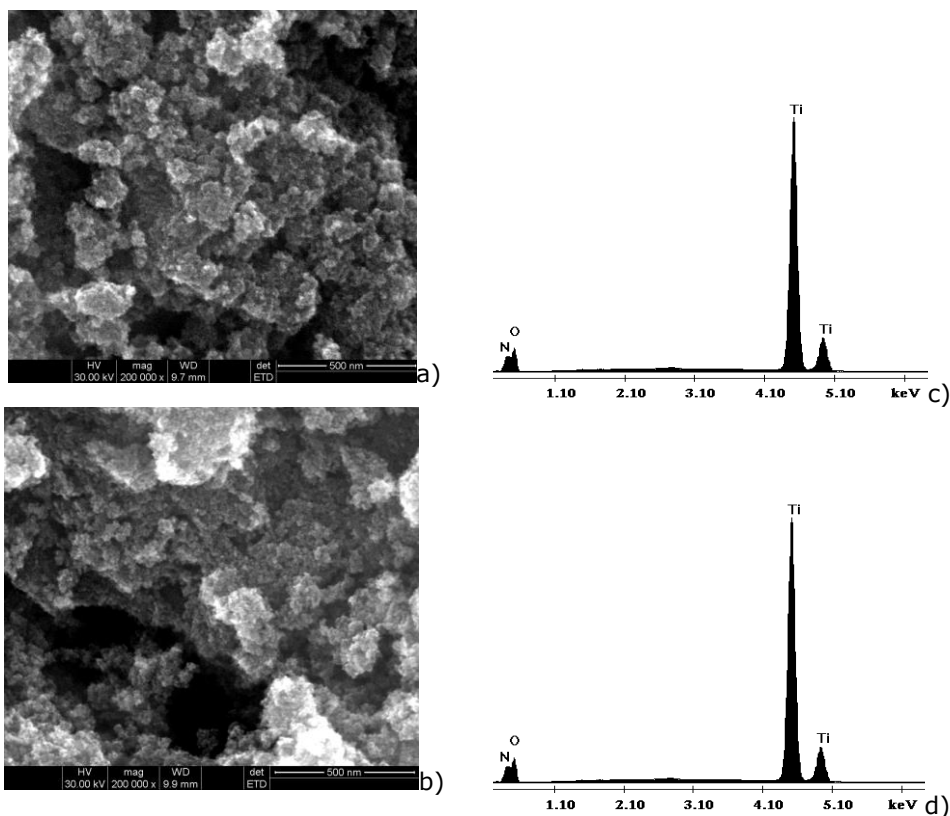


Figura 4.29. Morfologia suprafeței prin SEM pentru SG-500N₂ (a) și SG-500N₃ (b) și spectrul EDAX pentru SG-500N₂ (a) și SG-500N₃, sintetizate prin metoda SG

4.4.3.2. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin MHMW

În figurile 4.30.-4.32. sunt prezentate imaginile SEM și spectrele EDAX pentru TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N (2% și 3%) corespunzătoare materialelor sintetizate prin metoda hidrotermală în câmp de microunde.

Din analiza imaginii SEM din figura 4.30.(a) pentru dioxidul de titan nedopat MHMW-200-30, sintetizat prin MHMW, autoclavat la o temperatură de 200°C, reiese că particulele au formă sferică și sunt bine diferențiate. Spectrul EDAX (figura 4.30.b) a confirmat puritatea materialului, fiind prezente doar peak-urile specifice Ti și O.

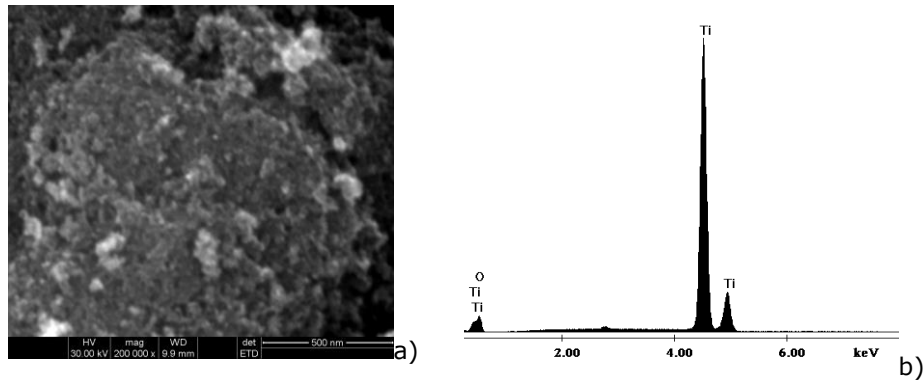


Figura 4.30. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru MHMW-200-30 sintetizat prin MHMW

În figura 4.31. sunt prezentate spectrele EDAX și imaginile SEM pentru TiO_2 dopat cu Ag, sintetizat prin metoda hidrotermală în câmp de microunde. Din analiza morfologiei suprafeței (a și b) reiese că particulele au dimensiuni de până la 10 nm, formă sferică, fiind puternic aglomerate. Spectrele EDAX (c și d) au certificat atât prezența Ti și O, cât și prezența dopantului (Ag). În cazul dopării cu 3% se poate observa că intensitatea peak-ului este pronunțată, datorită gradului de dopare mai mare.

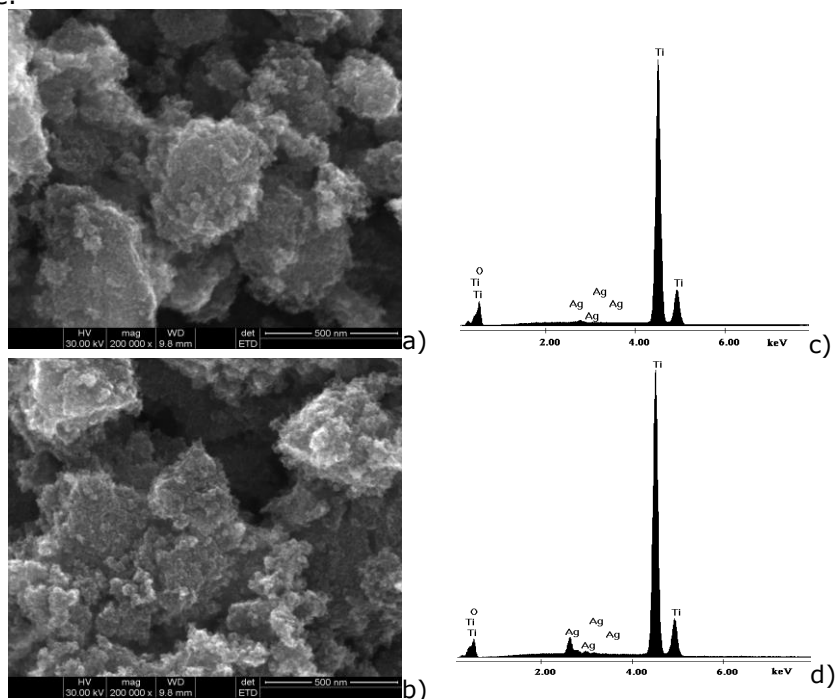


Figura 4.31. Morfologia suprafeței prin SEM pentru MHMW200-Ag₂-30 (a) și MHMW200-Ag₃-30 (b) și spectrul EDAX pentru MHMW200-Ag₂-30 (c) și MHMW200-Ag₃-30 (d) sintetizate prin MHMW

Analiza morfologiei suprafeței și analiza elementală pentru TiO_2 dopat cu N, sintetizat prin metoda hidrotermală în câmp de microunde este prezentată în figura 4.32. Din analiza imaginilor SEM reiese că particulele au formă sferică, aglomerate în formațiuni cu aspect de sfere (a și b). Gradul de dopare nu a influențat forma și mărimea particulelor de TiO_2 dopat cu N, diferențele dintre cele două imagini datorându-se gradului diferit de dispersie obținut în urma ultrasonării probelor. Spectrele EDAX (c și d) au confirmat prezența ionului de N, în cazul MHMW200- N_2 -30 intensitatea peak-ului atribuit N fiind mai intens decât pentru MHMW200- N_3 -30 datorită gradului de dopare mai mare.

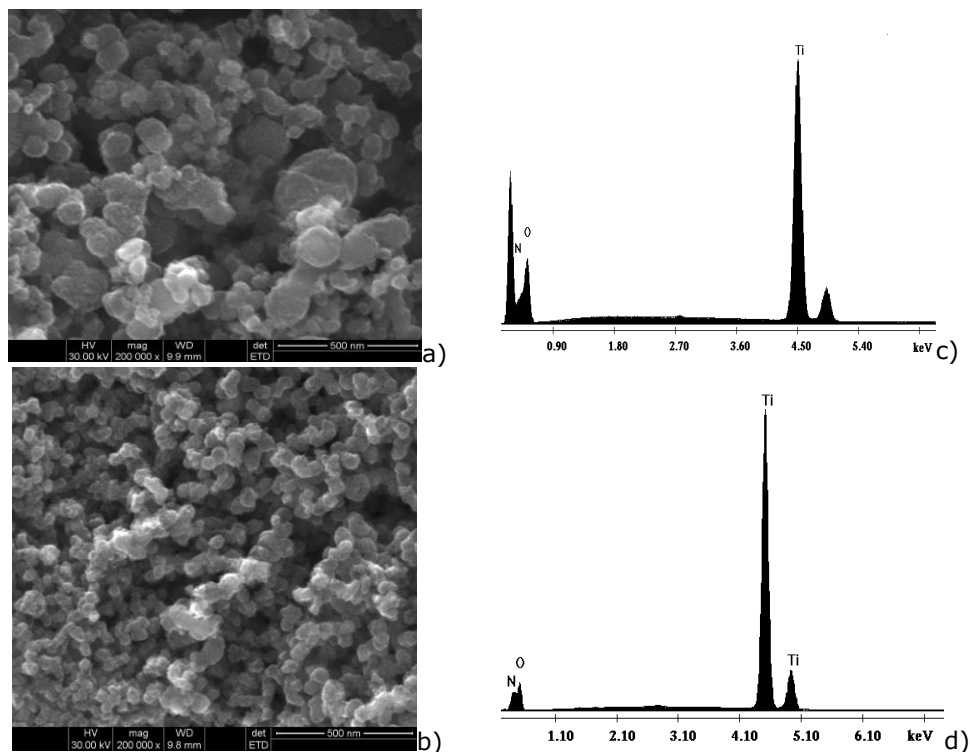


Figura 4.32. Morfologia suprafeței prin SEM pentru MHMW200- N_2 -30 (a) și MHMW200- N_3 -30 (b) și spectrul EDAX pentru MHMW200- N_2 -30 (a) și MHMW200- N_3 -30 sintetizate prin MHMW

4.4.3.3. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin metoda FH

Figurile 4.33.-4.35. prezintă rezultatele SEM și EDAX pentru probele selectate din seria materialelor sintetizate prin FH, la temperatura de 200°C, timp de 30 minute. Analiza morfologică și spectrul EDAX pentru TiO_2 nedopat, obținut prin metoda FH sunt prezentate în figura 4.33. Din analiza morfologiei suprafeței, reiese că particulele au formă sferică și sunt puternic aglomerate, fără să prezinte

conglomeratele sferice. Analiza elementală a pus în evidență puritatea materialului, fiind prezente doar peak-urile specifice titanului și oxigenului.

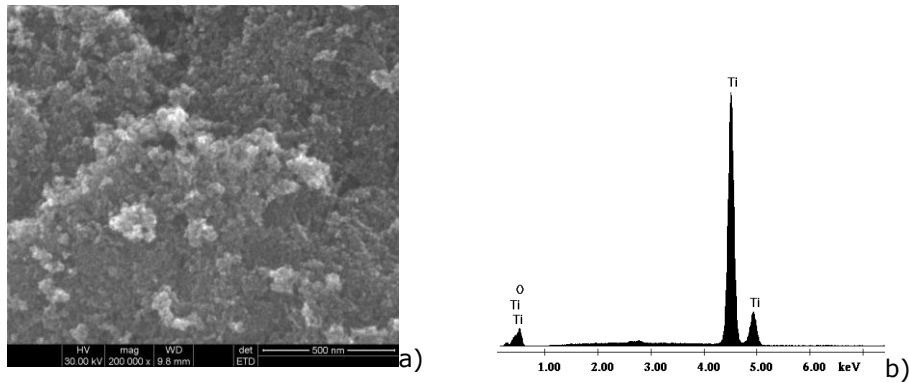


Figura 4.33. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru FH-200-30, sintetizat prin metoda FH

Analiza morfologiei suprafeței și analiza elementală pentru TiO_2 dopat cu Ag sau N sintetizat prin metoda *fast hydrothermal* este prezentată în figura 4.34. și 4.35. Imaginile SEM pun în evidență forma sferică a particulelor obținute; gradul de dopare și tipul dopantului nu a influențat forma, modul de aglomerare și mărimea particulelor de TiO_2 dopat cu Ag sau N. Spectrele EDAX au pus în evidență atât puritatea materialelor, cât și prezența dopanților (Ag și N).

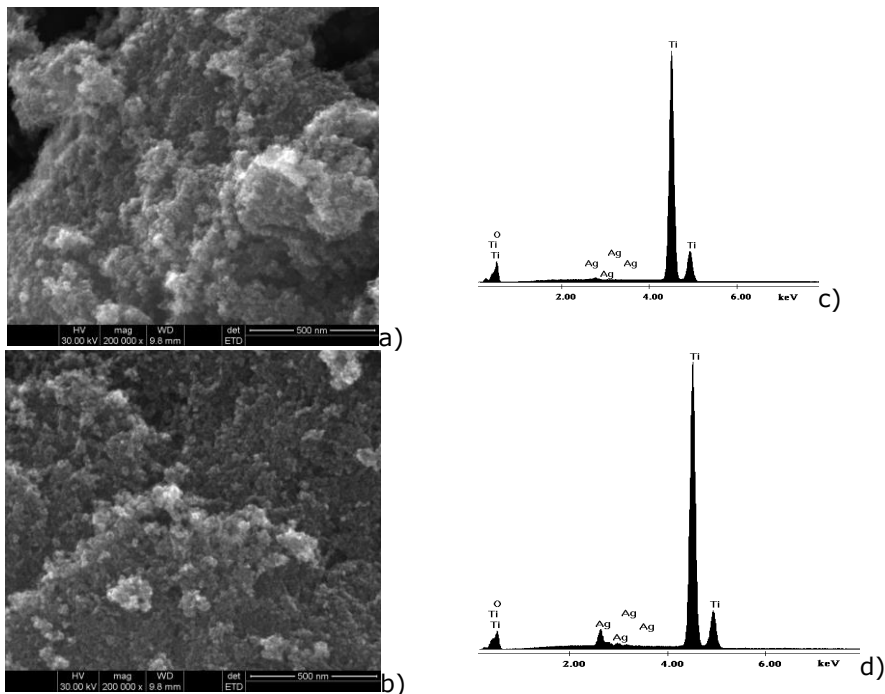


Figura 4.34. Morfologia suprafeței prin SEM pentru FH200-Ag₂-30 (a) și FH200-Ag₃-30 (b) și spectrul EDAX pentru FH200-Ag₂-30 (c) și FH200-Ag₃-30 (d), sintetizat prin metoda FH

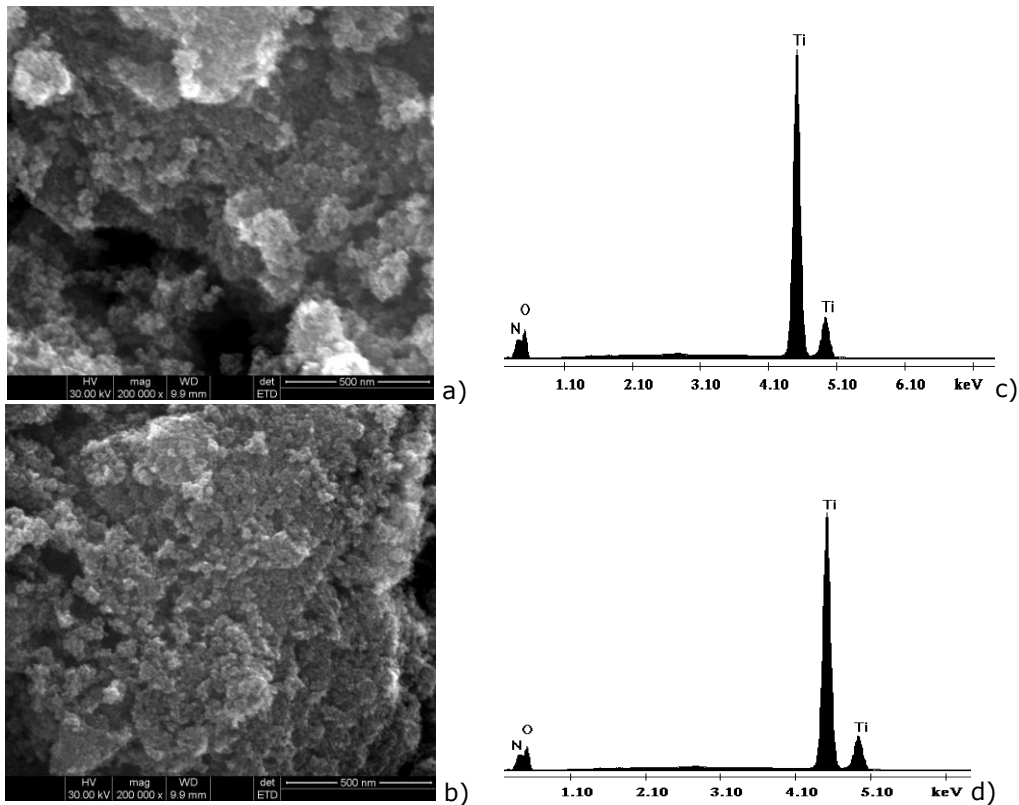


Figura 4.35. Morfologia suprafeței prin SEM pentru FH200-N₂-30 (a) și FH200-N₃-30 (b) și spectrul EDAX pentru FH200-N₂-30 (c) și FH200-N₃-30 (d) sintetizat prin metoda FH

4.5. Concluzii

Dioxidul de titan nedopat și dopat cu ioni de Ag sau N a fost sintetizat prin metodele: sol-gel, hidrotermal în câmp de microunde și *fast hydrothermal*, utilizând ca precursor izopropoxidul de titan. Gradul de dopare pentru dioxidului de titan s-a realizat prin utilizarea unei cantități de dopant prin care să se atingă concentrațiile 2%, respectiv 3% (procente de masă) pentru fiecare dopant utilizat. Condițiile în care s-a realizat sinteza sol-gel au variat prin temperatura de calcinare de 500°C, respectiv 600°C, timp de 3 ore.

Sinteza materialelor prin metoda hidrotermală în câmp de microunde s-a realizat în autoclave de teflon, utilizând precursor alcoxic; temperaturile de autoclavare au fost de 150°C, respectiv 200°C, timp de 15, respectiv 30 minute, iar gradul de umplere a autoclavei a fost de 50%, iar încălzirea s-a realizat în câmp de microunde.

Sinteza prin metoda *fast hydrothermal* s-a realizat în autoclave de cuarț utilizând precursor alcoxic; temperaturile de autoclavare au fost de 150°C, respectiv 200°C, timp de 15, respectiv 30 minute, iar gradul de umplere al autoclavei a fost de 50%. Încălzirea s-a realizat în ulei siliconic încălzit în prealabil la temperaturile de lucru.

Condițiile de sinteză a TiO₂ nedopat și dopat cu ioni de Ag sau N au fost selectate astfel încât să se atingă un spectru cât mai larg pentru valorile parametrilor care influențează compoziția, proprietățile morfologice și structurale, și care să permită optimizarea condițiilor de sinteză în vederea utilizării acestuia pentru funcționalizarea materialelor zeolitice în vederea atingerii scopului propus în acest studiu.

Rezultatele de difracție de raze X au arătat că structura cristalină a TiO₂ nedopat și dopat cu Ag sau N sintetizate prin metoda SG este influențată de temperatura de calcinare. Materialele sintetizate la temperatura de 500°C au cristalizat sub formă anatas. O dată cu creșterea temperaturii la 600°C se obține amestec de faze (anatas și rutil), acest fenomen fiind posibil datorită temperaturii mai mari de calcinare, atunci când faza metastabilă, anatas, trece progresiv în fază stabilă termodinamic, rutil. Tipul și gradul de dopare al TiO₂ sintetizat prin metoda SG nu a influențat structura cristalină a materialelor. Materialele obținute prin metoda SG au dimensiuni ale particulelor cuprinse între 23-32 nm.

În cazul materialelor obținute prin MHMW, structura cristalină este influențată de temperatura și timpul de autoclavare. Astfel, la temperatura de autoclavare de 150°C, timp de 15 minute, s-a obținut o singură fază cristalină, faza anatas; crescând temperatura la 200°C apare amestec de faze anatas-rutil. De asemenea, cantitatea și tipul dopantului nu au influențat structura și formele cristaline ale cristalelor de TiO₂ nedopate și dopate cu Ag sau N. Materialele de TiO₂ sintetizate prin MHMW au dimensiuni ale particulelor cuprinse între 4-10 nm.

La materialele sintetizate prin metoda FH apare amestec de faze anatas-brookit, exceptând TiO₂ dopat cu N, temperatura de 200°C (15 sau 30 minute), unde s-a obținut o singură fază cristalină (anatas). În acest caz se poate spune că structura cristalină a materialelor a fost influențată de tipul dopantului și de temperatura de autoclavare. Prin metoda FH s-au obținut particule cu dimensiuni cuprinse între 4-8 nm.

Pentru materialele de dioxid de titan nedopat și dopat cu Ag sau N, care au prezentat forma cristalină anatas, sintetizate prin metodele: SG, MHMW și FH, au fost calculate dimensiunile medii ale particulelor cu ecuația Scherrer.

Domeniului de absorbție în spectrul UV-VIS pentru materialele selectate, sintetizate prin cele trei metode a arătat că dioxidul de titan nedopat sintetizat prin cele trei metode: SG, MHMW și FH, absoarbe doar în domeniul UV. Prin doparea acestuia cu ioni de Ag sau N se observă deplasarea benzii de absorbție către domeniul vizibil, spre lungimi de undă mai mari de 390 nm.

Rezultatele analizei SEM/EDAX au permis stabilirea următoarelor concluzii:

- Prin metoda SG s-au obținut particule sferice, aglomerate în formațiuni asimetrice. Gradul de dopare nu a influențat mărimea, forma sau gradul de aglomerare al particulelor.

- Materialele sintetizate prin metodele MHMW și FH au formă sferică și sunt mai bine diferențiate decât materialele sintetizate prin metoda SG. Metoda de sinteză și tipul dopantului a determinat gradul și modul de aglomerare a nanoparticulelor.

- Spectrele EDAX au pus în evidență atât puritatea materialelor obținute prin cele trei metode, cât și prezența dopanților (Ag sau N).

CAPITOLUL V

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA

MATERIALELOR ZEOLITICE FUNCȚIONALIZATE

CU DIOXID DE TITAN

5.1. Considerații generale

Clinoptilolitul cu formula simplificată $(Na,K)_6Si_{30}Al_6O_{72} \cdot nH_2O$ este cel mai comun zeolit natural care se găsește mai ales în rocile sedimentare. Asemenea depozite provoacă puternice interese comerciale, deoarece zeolitul clinoptilolit se găsește adesea în stare pură putând fi exploatat cu ajutorul unor tehnici simple.

Pentru a îmbunătăți caracteristicile materialelor zeolitice se recurge la funcționalizarea acestora cu nanomateriale. Funcționalizarea este o metodă foarte promițătoare în domeniul științei materialelor, datorită proprietăților noi conferite materialelor funcționalizate. Zeoliții, nămolurile și oxizii metalici au fost funcționalizați cu grupări funcționale organice în vederea îmbunătățirii proprietăților materialelor.

Nanoparticulele au un mare potențial ca și catalizatori și agenți redox activi pentru purificarea apei, datorită ariilor de suprafață mari [306]. În ultimii ani, nanoparticulele de dioxid de titan (TiO_2) s-au dovedit a fi un fotocatalizator promițător, servind atât ca și catalizator oxidant, cât și ca reducător pentru poluanții organici și anorganici în prezența luminii ultraviolete [307,308]. Acest material a îndeplinit cel mai bine condițiile impuse, fiind fotoactiv chimic și biologic inert, fotostabil și ieftin. Kabra și colaboratorii au redeschis subiectul utilizării fotocatalizatorilor în tratarea apelor contaminate cu poluanți organici și anorganici, arătând succesul utilizării nanoparticulelor de TiO_2 pentru:

(i) degradarea compușilor organici (alcani și arene clorurate, dioxine, bifenili policlorurați);

(ii) reducerea ionilor toxici metalici [Cr (VI), Ag (I) și Pt (II)] în soluții apoase sub acțiunea luminii ultraviolete (UV) [309].

Sinteza nanoparticulelor de TiO_2 activate sub acțiunea luminii vizibile (VIS) a deschis un interes considerabil, unul dintre cele mai citate studii în acest domeniu fiind cel publicat de Asahi și colaboratorii, care au sintetizat nanoparticule de TiO_2 dopate cu N, acestea fiind capabile să fotodegradeze albastrul de metil sub acțiunea luminii vizibile [310]. Necesitatea activării dioxidului de titan a dus la doparea cu diverse elemente chimice, de la ioni metalici până la anioni nemetalici, urmărindu-se:

(a) influențarea proceselor competitive ce intervin în dinamica mecanismelor cuantice (generarea, deplasarea, recombinația—cu rol în participarea purtătorilor de sarcină la crearea mediului chimic reactiv);

(b) extinderea spectrului radiației activate spre domeniul vizibil, făcând posibilă activarea mai eficientă a materialului la lumina solară .

Zeolitul natural utilizat în acest studiu provine din zona Mirșid, România, având ca și componentă majoritară clinoptilolitul. Compoziția chimică a zeolitului de Mirșid folosit în studiu, în procente, este: 62,20 % SiO_2 ; 11,65 % Al_2O_3 ; 1,30 % Fe_2O_3 ; 3,74 % CaO ; 0,67 % MgO ; 3,30 % K_2O ; 0,72 % Na_2O ; 0,28 % TiO_2 [311].

5.2. Modul de lucru și materiale utilizate

Pentru a se realiza un schimb ionic mai eficient, zeolitul natural a fost adus în forma sodiu, iar granulația utilizată a fost cuprinsă între 800-1200 μm . Prepararea zeolitului modificat chimic presupune două etape: tratament acid și tratament alcalin.

Tratament acid

Zeolitul a fost tratat cu o soluție de HCl 2 M, la temperatura camerei, sub agitare, timp de 2 ore. După separarea din soluția acidă, zeolitul a fost spălat cu apă distilată, până la un pH apropiat sau egal cu cel al apei distilate.

Tratament alcalin

Zeolitul a fost tratat cu o soluție de NaNO_3 2 M la temperatura camerei, sub agitare, timp de 2 ore. După separare din soluția alcalină, zeolitul a fost spălat cu apă distilată până la pH-ul apei distilate.

Zeolitul activat în forma sodiu (Z-Na) a fost uscat în etuvă, timp de 18 ore la temperatura de 105°C și păstrat în flacoane închise [312]. Zeolitul în forma sodiu a fost tratat termic prin cele trei metode: calcinare, hidrotermal în câmp de microunde și *fast hydrothermal*.

Funcționalizarea zeolitului sodic cu dioxid de titan s-a realizat prin metoda *SOLID-SOLID* în soluție apoasă.

Materialele pe bază de dioxid de titan utilizate în funcționalizarea zeolitului natural sunt prezentate în tabelul 5.1. Obținerea și caracterizarea dioxidului de titan nedopat și dopat a fost prezentată în capitolul IV.

Pentru funcționalizarea zeolitului natural au fost selectate doar materialele de TiO_2 nedopate și dopate cu Ag sau N care au prezentat forma cristalină anatas.

Tabelul 5.1. Denumirea probelor de TiO_2 utilizate în funcționalizarea zeolitului natural

Nr.crt.	Denumire material
1	SG.1
2	SG.500Ag ₂
3	SG.500Ag ₃
4	SG.500N ₂
5	SG.500N ₃
6	FH-200-30
7	FH200-Ag ₂ -30
8	FH200-Ag ₃ -30
9	FH200-N ₂ -30
10	FH200-N ₃ -30
11	MHMW-150-15
12	MHMW150-Ag ₂ -15
13	MHMW150-Ag ₃ -15
14	MHMW150-N ₂ -15
15	MHMW150-N ₃ -15

Pentru funcționalizarea materialului zeolitic cu dioxidul de titan nedopat/dopat au fost efectuate următoarele operații:

a. Amestecarea materialelor

O primă etapă în cadrul funcționalizării zeolitului sodic cu dioxid de titan a fost amestecarea materialelor în soluție alcoolică/apoasă cu ajutorul unui agitator magnetic, în funcție de metoda de tratare termică. Pe baza datelor din literatura, în toate experimentele s-a utilizat raportul masic zeolit:TiO₂ de 1:0,07. Alegerea acestui raport masic s-a realizat pe baza datelor din literatura de specialitate, din care a reieșit că o cantitate mai mică de TiO₂ prezintă o eficiență fotocatalitică mică, iar o cantitate mai mare conduce la acoperirea unei suprafețe mult prea mare de material zeolitic [313]. Înainte de adăugarea dioxidului de titan, acesta a fost ultrasonat pentru o mai bună dispersie a materialelor.

b. Tratare termică

Tratarea termică a materialelor zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan s-a realizat prin trei metode:

- Calcinare - în cuptorul de calcinare
- Hidrotermal - în câmp de microunde
 - în baie termostată

c. Filtrare, spălare și uscare

Filtrarea, spălarea și uscarea probelor s-a realizat în momente diferite, în funcție de metoda de funcționalizare abordată. În cazul calcinării, probele au fost spălate, filtrate și uscate înainte de tratamentul termic, iar în cazul tratării hidrotermale cele trei procese au fost realizate după autoclavare. Prin filtrare și spălare se îndepărtează compușii secundari de reacție. Spălarea s-a realizat cu apă distilată, iar uscarea (în etuvă) este necesară pentru îndepărtarea urmelor de apă.

c. Caracterizare

O ultimă etapă în sinteză este caracterizarea fizico-chimică a materialelor obținute, aceasta realizându-se prin metodele de caracterizare specifice.

Schema protocolului de lucru este prezentată în figura 5.1.

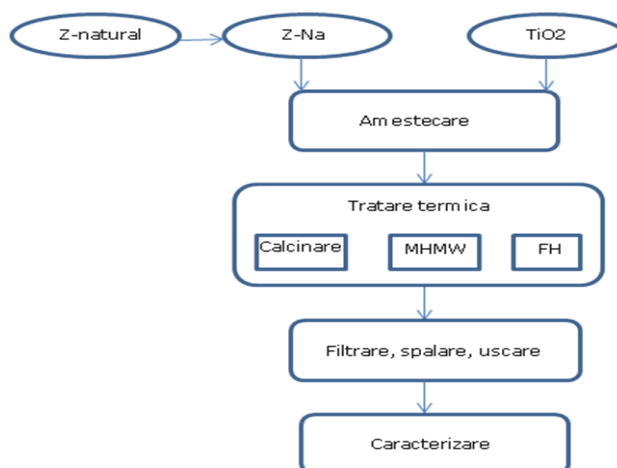


Figura 5.1. Schema de lucru pentru obținerea zeolitului funcționalizat cu dioxid de titan

Aparatura utilizată în cadrul metodelor de laborator pentru funcționalizarea zeolitului sodic cu dioxid de titan a fost prezentată în capitolul anterior.

5.3. Obținerea zeolitului funcționalizat cu TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N

5.3.1. Funcționalizarea zeolitului cu TiO_2 nedopat și dopat prin metoda calcinării

În cadrul funcționalizării zeolitului cu dioxid de titan nedopat și dopat cu Ag sau N s-au utilizat în toate experimentele 5 g de zeolit forma sodică și 0,35 g de TiO_2 (nedopat sau dopat). Într-un pahar Berzelius au fost adăugate 5 grame de zeolit sodic și 0,35 g TiO_2 nedopat/dopat (ultrasonat în prealabil) în 20 mL alcool etilic sub agitare continuă pe agitatorul magnetic timp de patru ore. După amestecare, materialele au fost spălate, filtrate și uscate în etuvă timp de 6 ore la temperatura de 60°C . Tratarea termică a materialelor s-a realizat în cuptorul de calcinare la temperatura de 400°C , timp de 60 minute [314]. Pentru funcționalizarea zeolitului s-au utilizat materiale de dioxid de titan sintetizate prin metoda sol-gel (SG, SG-500Ag₂, SG-500Ag₃, SG-500N₂, SG-500N₃) prezentate în capitolul anterior. În tabelul 5.2. sunt prezentate codurile probelor de zeolit funcționalizat cu dioxid de titan nedopat/dopat, sintetizate prin metoda calcinării:

Tabelul 5.2. Denumirea probelor de zeolit funcționalizat cu TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N prin calcinare

Nr.crt	Denumire material
1	Z- TiO_2 -SG
2	Z- TiO_2 SG-Ag ₂
3	Z- TiO_2 SG-Ag ₃
4	Z- TiO_2 SG-N ₂
5	Z- TiO_2 SG-N ₃

5.3.2. Funcționalizarea zeolitului cu TiO_2 nedopat și dopat prin metoda hidrotermală

Într-un pahar Berzelius au fost adăugate 5 g de zeolit sodic și 0,35 g TiO_2 nedopat/dopat (ultrasonat în prealabil) în 50 mL de apă distilată sub agitare continuă pe agitatorul magnetic timp de patru ore. După amestecare, materialele au fost introduse în autoclave de teflon în tratarea hidrotermală în câmp de microunde sau în autoclave de cuarț în cazul tratării *fast hydrothermal*. Materialele au fost tratate la temperatura de 150°C , timp de 30 minute în cazul ambelor metode hidrotermale. După tratarea hidrotermală, probele au fost spălate, filtrate și uscate în etuvă la temperatura de 60°C , timp de 6 ore. În tabelul 5.3. sunt prezentate denumirea probelor obținute prin MHMW și FH.

Tabelul 5.3. Denumirea probelor de zeolit funcționalizat cu TiO₂ nedopat și dopat cu Ag sau N prin MHMW și FH

Nr.crt	Denumire material
1	Z-TiO ₂ MHMW
2	Z-TiO ₂ MHMW-Ag ₂
3	Z-TiO ₂ MHMW-Ag ₃
4	Z-TiO ₂ MHMW-N ₂
5	Z-TiO ₂ MHMW-N ₃
6	Z-TiO ₂ FH
7	Z-TiO ₂ FH-Ag ₂
8	Z-TiO ₂ FH-Ag ₃
9	Z-TiO ₂ FH-N ₂
10	Z-TiO ₂ FH-N ₃

5.4. Caracterizarea fizico-chimica a materialelor sintetizate

5.4.1. Difracție de raze X

Studiul structurii cristaline al materialelor sintetizate prin metoda S-G, MHMW și FH s-a realizat cu programul *X'Pert Data Collector*, iar prelucrarea datelor a fost efectuată cu programul *X'pert HighScore Plus, FullProf Suite (WinPLOTR) și OriginPro 7.5*.

Pregătirea probelor pentru analiza prin difracție de raze X a constatat în mojararea unei cantități mici de probă și dispersarea pe suport, în alcool etilic. Suporturile de probă utilizate sunt suporturi standard din siliciu cu fond zero, cu o viteză de rotație de 8 rot /sec.

5.4.1.1. Difracție de raze X pentru materialele sintetizate prin metoda calcinării

În figura 5.2. sunt prezentate comparativ spectrele de difracție de raze X pentru zeolitul în forma sodiu (Z-Na, a) și zeolitul funcționalizat cu TiO₂ nedopat (Z-TiO₂-SG, b), sintetizat prin metoda calcinării, la temperatura de 400° C, timp de 60 minute.

Din spectrul de difracție a Z-Na tratat la 400°C în cuptorul de calcinare, timp de 60 minute, se observă că acesta nu prezintă modificări structurale, identificându-se peak-urile corespunzătoare formei cristaline clinoptilolit ca și componentă majoritară și în cantitate mică ilitul și quartz-ul [315], cu peak-urile specifice clinoptilolitului la unghiul $2\theta=10^\circ$, $22,5^\circ$ și 30° . Poziția peak-ului principal al zeolitului natural este neschimbată, ceea ce indică faptul că structura zeolitului natural are o stabilitate termică bună.

În cazul zeolitului funcționalizat cu TiO₂ nedopat prin metoda calcinării (Z-TiO₂-SG) se observă apariția unui peak suplimentar față de Z-Na, atribuit formei cristaline anatas a TiO₂ la unghiul $2\theta=25,3^\circ$.

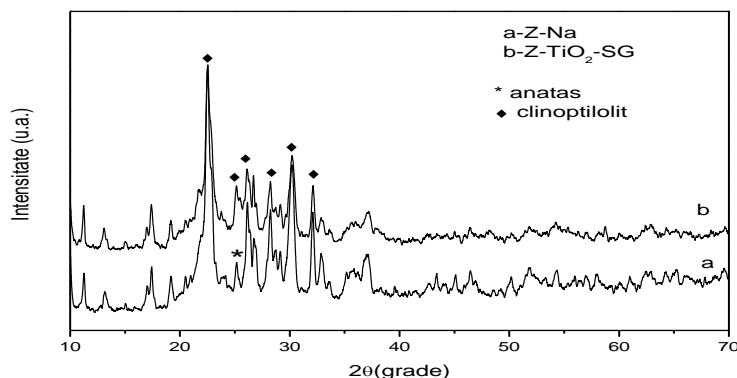


Figura 5.2. Spectre de difracție cu raze X pentru Z-Na (a), Z-TiO₂-SG (b), sintetizat prin metoda calcinării

În figura 5.3. sunt prezentate comparativ spectrele de difracție cu raze X pentru zeolit în forma sodiu (Z-Na, a), zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu 2% Ag (Z-TiO₂SG-Ag₂, c) și TiO₂ dopat cu 3% Ag (Z-TiO₂SG-Ag₃, b). Din analiza spectrelor rezultă că zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu 2%, respectiv 3% Ag prezintă la unghiul $2\theta=25.7^\circ$ peak-ul corespunzător formei cristaline anatase a TiO₂. Prezența TiO₂ dopat pe suprafața sau în rețeaua materialului zeolitic nu modifică structura cristalină a acestuia. În cazul Z-TiO₂SG-Ag₂ se observă că intensitatea peak-ului corespunzător formeii anatase este mai mare, probabil datorită reținerii unei cantități mai mare de TiO₂ pe suprafața zeolitului analizat. Peak-ul principal al zeolitului ($2\theta\sim 10^\circ$) nu prezintă nicio deplasare, confirmând astfel o stabilitate termică bună a acestui material [316].

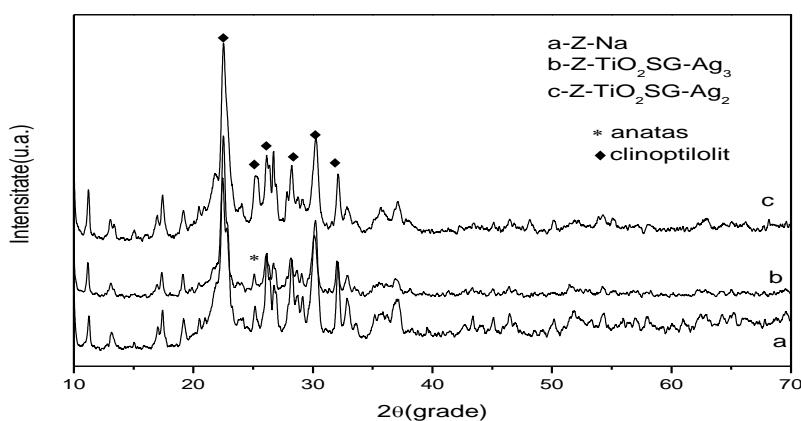


Figura 5.3. Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a), Z-TiO₂SG-Ag₃ (b), Z-TiO₂SG-Ag₂ (c), sintetizat prin metoda calcinării

Spectrele de difracție cu raze X pentru zeolitul în forma sodiu (Z-Na, a), zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu 2% N (Z-TiO₂SG-N₂, c) și TiO₂ dopat cu 3% N (Z-TiO₂SG-N₃, b) sintetizat prin metoda calcinării, sunt prezentate în figura 5.4. Peak-ul corespunzător formei cristaline anatas a dioxidului de titan este la unghiul $2\theta=25,4^\circ$; iar structura cristalină a materialului zeolitic nu este modificată de prezența dioxidului de titan. Materialul zeolitic funcționalizat cu TiO₂ prezintă o intensitate mai mare a peak-ului corespunzător formei cristaline anatas. De asemenea, se observă că poziția peak-ului principal al zeolitului natural este nemodificată, ceea ce indică o stabilitate termică bună a structurii zeolitului.

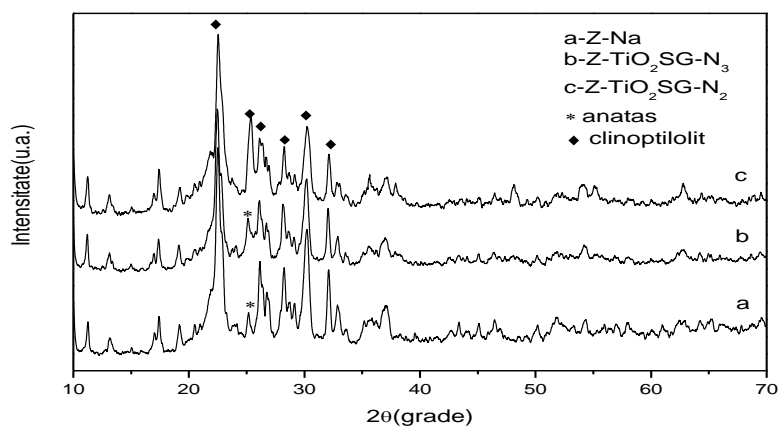


Figura 5.4. Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a), Z-TiO₂SG-N₃ (b), Z-TiO₂SG-N₂ (c), sintetizat prin metoda calcinării

Din rezultatele studiului structurii cristaline a materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat prin metoda calcinării, se observă că peak-ul principal al zeolitului ($2\theta \sim 10^\circ$) nu prezintă nicio deplasare, confirmând astfel o stabilitate termică bună, iar la unghiul $2\theta=25,7^\circ$ se observă peak-ul corespunzător formei cristaline anatas a TiO₂. De precizat este faptul că tratarea termică la 400°C a zeolitului funcționalizat cu dioxid de titan nu determină tranziția de fază a TiO₂. Acest lucru este certificat și de spectrele de difracție ale TiO₂ sintetizat prin metoda SG (capitolul IV, 4.4.1.1.), unde tranziția de fază anatas-rutil are loc la temperatura de 600°C.

5.4.1.2. Difracție de raze X pentru materialele sintetizate prin metoda MHMW

Figura 5.5. prezintă comparativ spectrele de difracție cu raze X pentru zeolitul în forma sodiu (Z-Na, a) și zeolitul funcționalizat cu TiO₂ nedopat (Z-TiO₂MHMW, b) sintetizat prin metoda hidrotermală în câmp de microunde, la temperatura de 150°C, timp de 30 minute. Din analiza spectrelor de difracție rezultă că la unghiul $2\theta=25,4^\circ$ apare peak-ul corespunzător formei cristaline anatas a dioxidului de titan. De asemenea, nu se observă modificări ale poziției peak-ului principal al zeolitului

funcționalizat, ceea ce arată că tratarea în condiții hidrotermale în câmp de microunde nu determină modificări structurale asupra zeolitului natural.

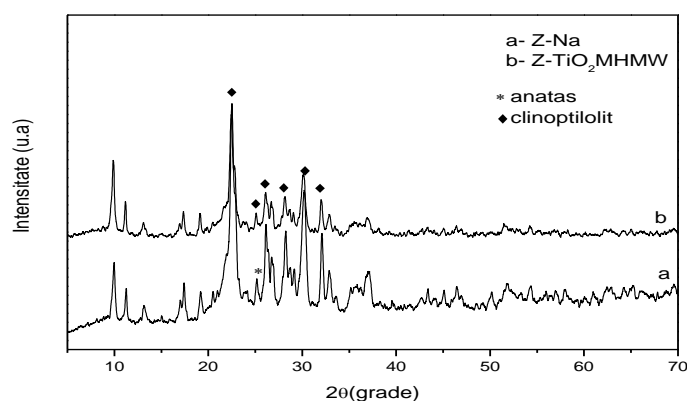


Figura 5.5. Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a), Z-TiO₂MHW (b), sintetizat prin MHW

În figura 5.6. sunt prezentate comparativ spectrele de difracție de raze X pentru zeolit în forma sodiu (Z-Na), zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu 2% Ag (Z-TiO₂MHW-Ag₂) și TiO₂ dopat cu 3% Ag (Z-TiO₂MHW-Ag₃). Din analiza spectrelor de difracție se observă că peak-ul caracteristic TiO₂ în forma anatase corespunde unghiului $2\theta=25,4^\circ$, prezintă o intensitate mai mare o dată cu creșterea cantității de dopant. Se poate observa că poziția peak-ului principal al zeolitului natural este neschimbată, indicând astfel faptul că structura zeolitului natural are o stabilitate termică bună [317] și, de asemenea, pune în evidență faptul că cea mai mare parte a TiO₂ este distribuit pe suprafața zeolitului natural, în timp ce o parte a TiO₂ este încapsulat în cavitățile acestuia [316]. Peak-urile specifice clinoptilolitului sunt la unghiul $2\theta\sim 10^\circ, 22,5^\circ, 30^\circ$ [318].

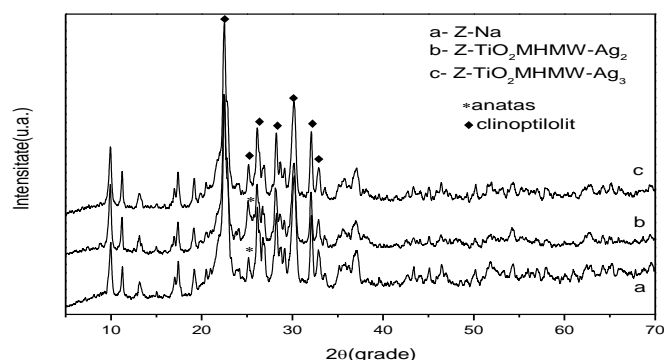


Figura 5.6. Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a), Z-TiO₂MHW-Ag₂ (b), Z-TiO₂MHW-Ag₃ (c), sintetizate prin MHW

Spectrele de difracție cu raze X pentru zeolitul în forma sodiu (Z-Na, a) și zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu 2% N (Z-TiO₂MHMW-N₂, b) și TiO₂ dopat cu 3% N (Z-TiO₂MHMW-N₃, c) sintetizat prin metoda hidrotermală în câmp de microunde sunt prezentate în figura 5.7. Din analiza spectrelor de difracție se observă că materialul zeolitic funcționalizat nu prezintă nicio modificare structurală comparativ cu zeolitul în forma sodiu, exceptând peak-ul atribuit formei cristaline anatas a dioxidului de titan, care certifică prezența acestuia pe suprafața zeolitului. De asemenea, poziția peak-ului principal al zeolitului natural este neschimbată, ceea ce indică faptul că structura zeolitului natural are o stabilitate termică bună. În cazul materialului zeolitic funcționalizat cu TiO₂ dopat cu 3% N, intensitatea peak-ului atribuit anatasului este mai mare, probabil datorită unei cantități mai mare de TiO₂ reținută pe suprafața zeolitului în proba analizată.

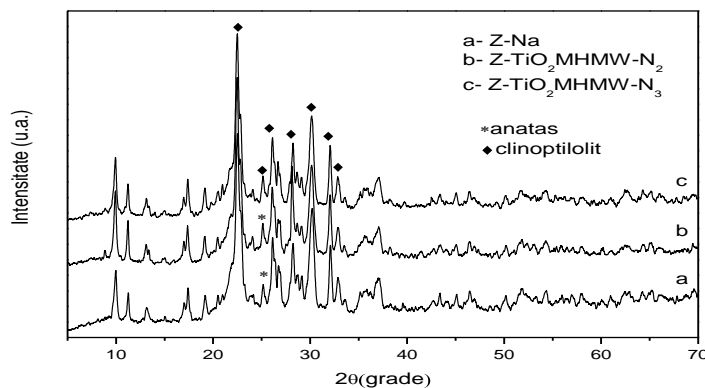


Figura 5.7. Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a), Z-TiO₂MHMW-N₂ (b), Z-TiO₂MHMW-N₃ (c), sintetizate prin metoda MHMW

5.4.1.3. Difracție de raze X pentru materialele sintetizate prin metoda FH

Figura 5.8. prezintă comparativ spectrele de difracție cu raze X pentru zeolitul în forma sodiu (Z-Na) și zeolitul funcționalizat cu TiO₂ nedopat (Z-TiO₂FH) sintetizat prin metoda FH. Peak-urile caracteristice clinoptilolitului au fost observate la unghiul $2\theta=9,85^\circ$, $22,4^\circ$ și 30° . Prezența acestor peak-uri în spectrele de difracție confirmă prezența clinoptilolitului ca și componentă majoritară [319]. În cazul materialului zeolitic funcționalizat cu TiO₂ nedopat se observă apariția peak-ului corespunzător formei cristaline anatas a TiO₂ la unghiul $2\theta=25,5^\circ$. Atât prezența TiO₂ pe suprafața zeolitului, cât și metoda de funcționalizare (FH), nu modifică structura cristalină a zeolitului.

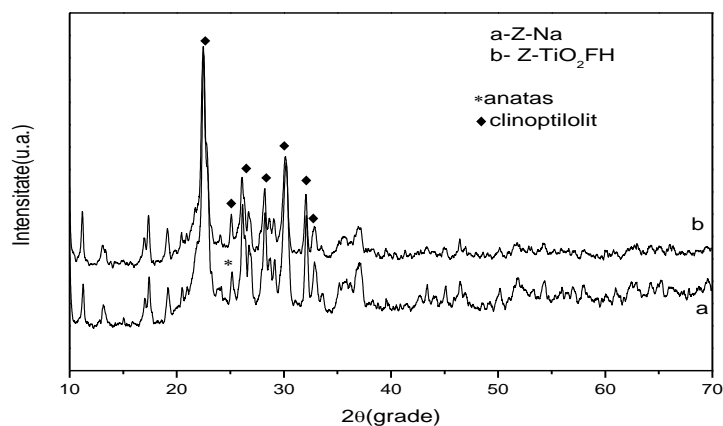


Figura 5.8. Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a) și Z-TiO₂FH (b), sintetizat prin FH

În figura 5.9. sunt prezentate comparativ spectrele de difracție de raze X pentru zeolit în forma sodiu (Z-Na), zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu 2% Ag (Z-TiO₂FH-Ag₂) și TiO₂ dopat cu 3% Ag (Z-TiO₂FH-Ag₃). Din spectrul de difracție se poate evidenția legătura dintre TiO₂ și zeolit și structura cristalină a zeolitelui natural și a zeolitelui funcționalizat [319]. De asemenea, faza cristalină anatas a TiO₂ este faza stabilă (la unghiul $2\theta=25,4^\circ$), peak-uri corespunzătoare fazei anatas putând să apară și la unghiul $2\theta=48,3^\circ$ și $54,9^\circ$ [320]. Materialul zeolitic funcționalizat cu TiO₂ nu prezintă modificări structurale în comparație cu zeolitul în forma sodiu.

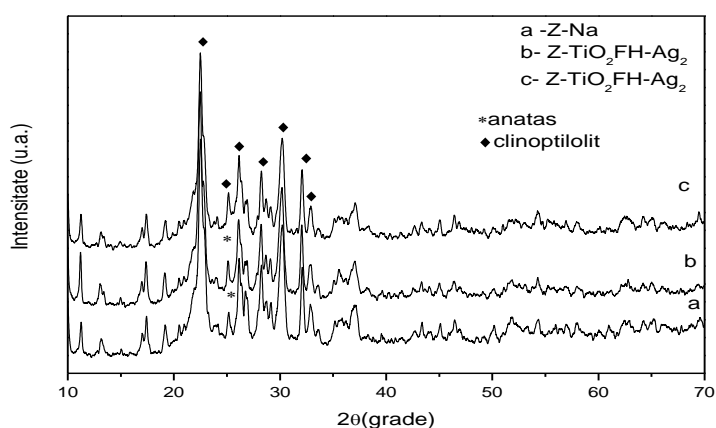


Figura 5.9. Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a), Z-TiO₂FH-Ag₂ (b), Z-TiO₂FH-Ag₃ (c), sintetizate prin metoda FH

În figura 5.10. sunt prezentate comparativ spectrele de difracție de raze X pentru zeolit în forma sodiu (Z-Na), zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu 2% N (Z-

TiO₂FH-N₂) și TiO₂ dopat cu 3% N (Z-TiO₂FH-N₃) tratate termic prin metoda FH. Peak-ul caracteristic TiO₂ în forma anatas corespunde la unghiul 2θ=25,5°, devenind mai intens o dată cu creșterea cantității de dopant, probabil datorită unei cantități mai mare de TiO₂ reținută pe suprafața zeolitului în proba analizată. Peak-urile specifice clinoptilolitului sunt identificate la unghiul 2θ~10°, 22,5° și 30° [316]. Poziția peak-ului principal al zeolitului este nemodificată, punând în evidență faptul că TiO₂ este încapsulat în cavitățile zeolitului natural sau distribuit pe suprafața acestuia.

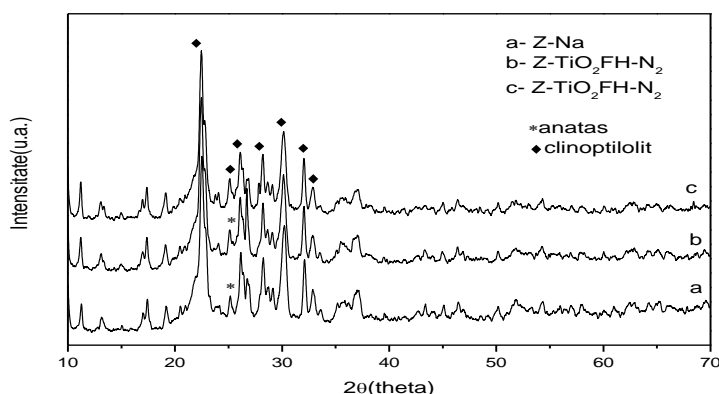


Figura 5.10. Spectre de difracție de raze X pentru Z-Na (a) , Z-TiO₂FH-N₂ (c), Z-TiO₂FH-N₃ (d), sintetizate prin metoda FH

5.4.2. Spectroscopie UV-Vis

Spectrele de reflexie difuză au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru tip UV-Vis-NIR Lambda 950 (Figura IV.19) cu modulul URA (Universal Reflectance Accessory), care permite măsurători de reflectanță speculară absolută și relativă la diverse unghiuri ale radiației incidente. Acestea au fost convertite din reflectanță în absorbantă prin ecuația Kubelka-Munk (ecuația 1) [321].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

unde R este reflectanța.

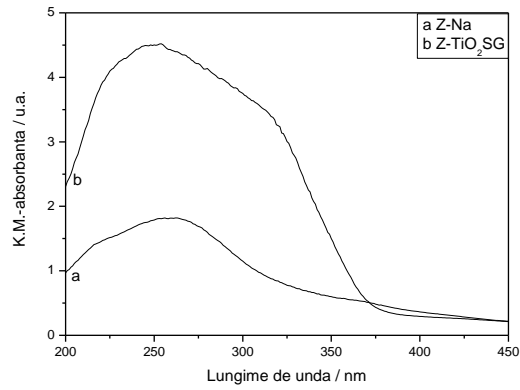
5.4.2.1. Spectroscopie UV-Vis pentru materialele sintetizate prin metoda calcinării

Spectrele de UV-VIS pentru zeolitul în forma sodiu, zeolitul funcționalizat cu TiO₂ nedopat și dopat cu ioni de Ag sau N, prin metoda calcinării, sunt prezentate în figura 5.11.

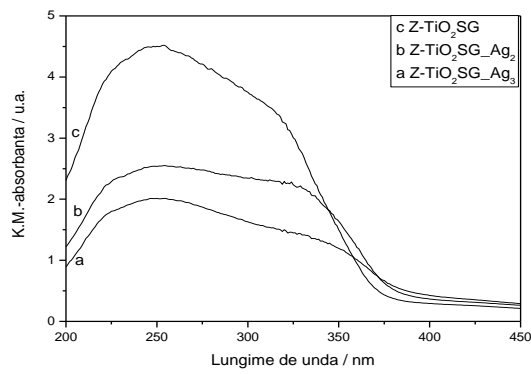
Din analiza comparativă a spectrelor de absorbție pentru Z-Na și Z-TiO₂SG (figura 5.11.a), se observă că în cazul materialului zeolitic funcționalizat cu TiO₂ absorbția este mult mai intensă în spectrul UV, decât în cazul materialului zeolitic nefuncționalizat. Materialul zeolitic funcționalizat cu TiO₂ nedopat prezintă o bandă largă de absorbție în domeniul 250 nm și poate fi atribuit titanului izolat cu coordinare tetraedrală. Un alt domeniu de absorbție a fost identificat în domeniul lungimii de undă de 350-380 nm, acest lucru fiind atribuit ionului de Ti⁴⁺ în sistem octaedral [322].

În figura 5.11.b sunt prezentate spectrele de absorbție ale materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat cu 2% Ag, respectiv 3% Ag. Din analiza spectrelor se observă că atât pentru Z-TiO₂SG-Ag₂, cât și pentru Z-TiO₂SG-Ag₃ intensitatea peak-urilor în domeniul UV sunt mai reduse în comparație cu Z-TiO₂SG și prezintă o deplasare a benzilor de absorbție spre domeniul vizibil.

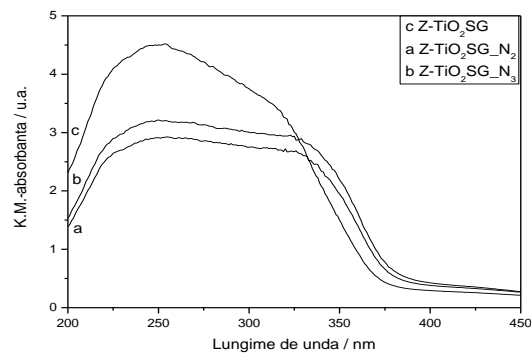
Spectrele de absorbție pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat cu 2% N, respectiv 3% N sunt prezentate în figura 5.11.c. Din analiza spectrelor se observă că intensitatea peak-urilor în domeniul UV este mai redusă pentru Z-TiO₂SG-N₂ și Z-TiO₂SG-N₃, comparativ cu Z-TiO₂SG. De asemenea, se poate observa o deplasare a benzilor de absorbție spre domeniul vizibil a zeolitului funcționalizat cu TiO₂ dopat cu N. Deplasarea spre domeniul vizibil se realizează gradual, probabil datorită reținerii unei cantități mai mari de TiO₂ pe suprafața zeolitului, dar și a gradului de dopare a TiO₂. Din spectru se poate observa o ușoară deplasare a Z-TiO₂SG-N₃ spre lungimi de undă mai mari.



a)



b)

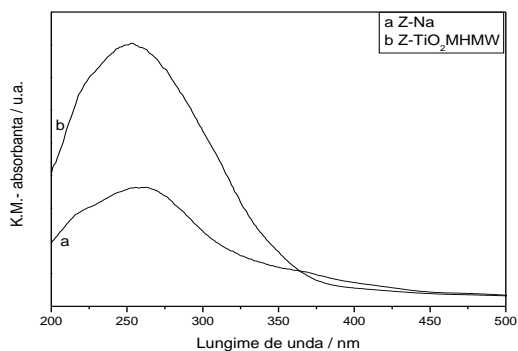


c)

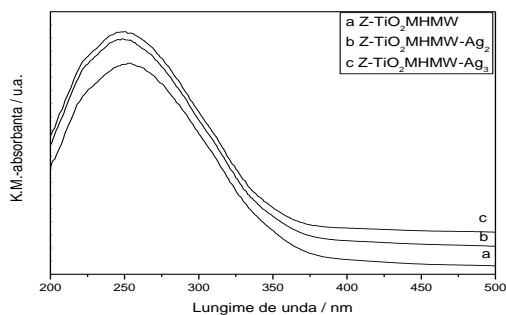
Figura 5.11. Spectrele UV-VIS pentru probele: Z-Na și Z-TiO₂-SG (a), Z-TiO₂SG-Ag₂, Z-TiO₂SG-Ag₃ (b) și Z-TiO₂SG-N₂, Z-TiO₂SG-N₃ (c), sintetizate prin metoda calcinării

5.4.2.2. Spectroscopie UV-VIS pentru materialele sintetizate prin MHMW

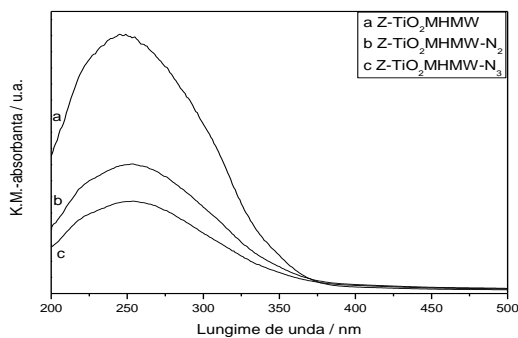
Spectrele UV-VIS pentru zeolitul în forma sodiu, zeolitul funcționalizat cu TiO_2 nedopat și dopat cu ioni de Ag sau N (2% și 3%) sintetizat prin metoda hidrotermală în câmp de microunde, sunt prezentate în figura 5.12.



a)



b)



c)

Figura 5.12. Spectrele UV-VIS pentru probele: Z-Na și Z-TiO₂MHMW (a), Z-TiO₂MHMW-Ag₂, Z-TiO₂MHMW-Ag₃ (b) și Z-TiO₂MHMW-N₂, Z-TiO₂MHMW-N₃ (c), sintetizate prin MHMW

Din analiza comparativă a spectrelor de absorbție pentru Z-Na și Z-TiO₂MHMW (figura 5.12.a), se observă că în cazul materialului zeolitic nefuncționalizat absorbția este mult mai redusă în domeniul UV decât în cazul materialului zeolitic funcționalizat cu TiO₂. Materialul zeolitic funcționalizat cu TiO₂ nedopat prezintă un maxim de absorbție la 250 nm și poate fi atribuit titanului izolat cu coordinare tetraedrală [323]. Pentru zeolitul funcționalizat cu TiO₂ nedopat, intensitatea benzilor de absorbție este mai mare în domeniul UV, deoarece TiO₂ nedopat în forma anatas (având valoarea energiei benzii interzise de 3,2eV) absoarbe puternic în acest domeniu [324].

În figura 5.12.b sunt prezentate spectrele de absorbție ale materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat cu 2% Ag, respectiv 3% Ag. Din analiza spectrelor se observă că intensitatea peak-urilor în domeniul UV este mai redusă atât pentru Z-TiO₂MHMW-Ag₂, cât și pentru Z-TiO₂MHMW-Ag₃ în comparație cu Z-TiO₂MHMW. De asemenea, se poate observa o deplasare ușoară a benzii de absorbție a materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO₂ dopate cu Ag spre domeniul vizibil.

Spectrele de absorbție pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat cu 2% N, respectiv 3% N sunt prezentate în figura 5.12.c. Din analiza spectrelor se observă că intensitatea peak-urilor în domeniul UV este mai mare pentru Z-TiO₂MHMW-N₂ și Z-TiO₂MHMW-N₃, comparativ cu Z-TiO₂MHMW.

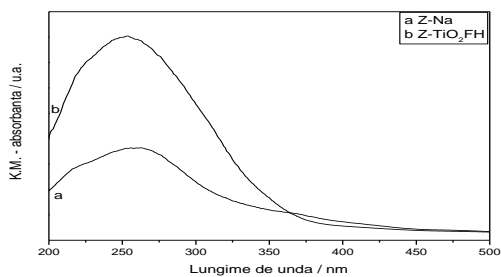
5.4.2.3. Spectroscopie UV-Vis pentru materialele sintetizate prin metoda FH

În figura 5.13. sunt prezentate comparativ spectrele UV-VIS pentru zeolitul în forma sodiu, zeolitul funcționalizat cu TiO₂ nedopat și dopat cu ioni de Ag sau N (2 și 3%) sintetizat prin metoda FH.

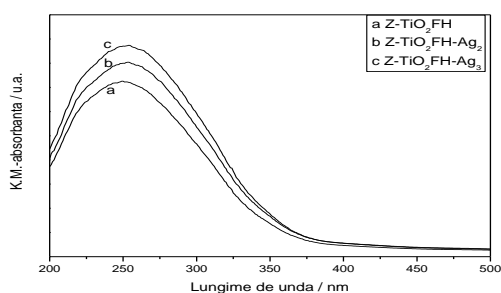
Din analiza spectrelor de absorbție pentru Z-Na și Z-TiO₂FH (figura 5.13.a) se observă că intensitatea peak-ului pentru zeolitul funcționalizat cu TiO₂ nedopat este mai mare în comparație cu zeolitul sodic. Materialul zeolitic funcționalizat cu TiO₂ nedopat prezintă un maxim de absorbție la 250 nm și poate fi atribuit titanului izolat cu coordinare tetraedrală [325,326]. Pentru zeolitul funcționalizat cu TiO₂ nedopat, intensitatea benzilor de absorbție este mai mare în domeniul UV.

Din analiza comparativă a spectrelor de absorbție pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat cu 2% Ag, respectiv 3% Ag (figura 5.13.b), se observă diferențe mici între intensitățile peak-urilor, intensitatea cea mai mare fiind observată pentru Z-TiO₂FH-Ag₃. De asemenea, se poate observa o deplasare ușoară a benzii de absorbție a materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO₂ dopat cu Ag spre domeniul vizibil.

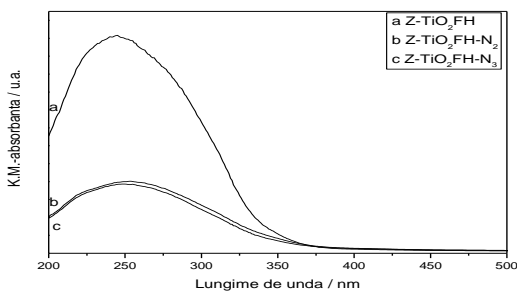
Spectrele de absorbție pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat cu 2% N, respectiv 3% N sunt prezentate în figura 5.13.c. Din analiza spectrelor se observă că intensitatea peak-urilor în domeniul UV este mai mare pentru Z-TiO₂FH-N₃, comparativ cu Z-TiO₂FH-N₂ și Z-TiO₂FH.



a)



b)



c)

Figura 5.13. Spectrele UV-VIS pentru probele: Z-Na și Z-TiO₂FH (a), Z-TiO₂FH-Ag₂, Z-TiO₂FH-Ag₃ (b) și Z-TiO₂FH-N₂, Z-TiO₂FH-N₃ (c), sintetizate prin metoda FH

5.4.3. Spectroscopie FT-IR

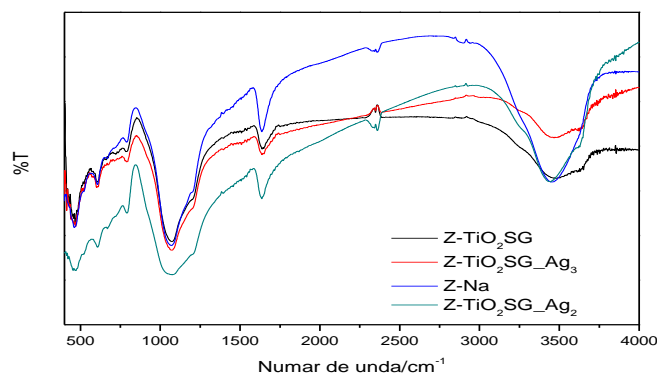
Spectrele FT-IR au fost înregistrate prin tehnica de lucru în pastilă folosind KBr pentru produșii izolați și purificați, utilizând un spectrofotometru model JASCO-430 FT-IR, la o rezoluție de 4 cm⁻¹.

5.4.3.1. Spectroscopie FT-IR pentru materialele sintetizate prin metoda calcinării

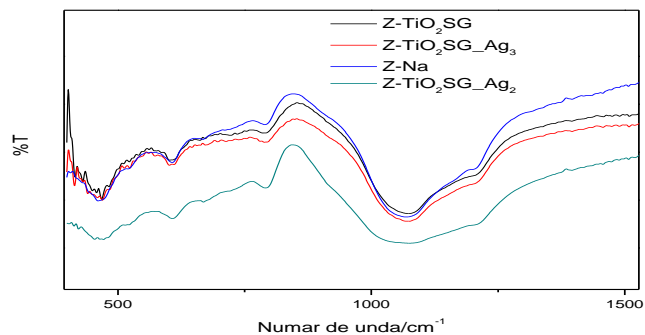
În figura 5.14. sunt prezentate comparativ spectrele FT-IR pentru zeolitul în forma sodiu (Z-Na), zeolitul funcționalizat cu: TiO₂ nedopat (Z-TiO₂-SG), TiO₂ dopat cu 2% Ag (Z-TiO₂SG-Ag₂) și TiO₂ dopat cu 3% Ag (Z-TiO₂SG-Ag₃).

Din spectrele FT-IR se poate evidenția pentru toate materialele studiate prezența benzilor caracteristice prezente în domeniul numărului de undă 800-400 cm⁻¹. Complexul 4-4-1 prezintă cea mai complicată structură secundară de construcție a zeoliților, deoarece în acest complex apar atât inele de 4 tetraedre, cât și inele de 5 tetraedre.

S-a demonstrat că unitatea structural dominantă a zeolitului natural (Mirșid) este de forma 4-4-1, ceea ce reprezintă un complex format din două inele membre 4 legate printr-un tetraedru adițional. Banda din domeniul 610-590 cm⁻¹ se datorează vibrațiilor inelului 5, banda din domeniul 720-700 cm⁻¹ apare datorită inelelor 4, iar prezența unei benzi slabe în domeniul 670-660 cm⁻¹ poate rezulta din cauza unor vibrații ale inelelor tetraedre de valoare mai mare [325].



a)



b)

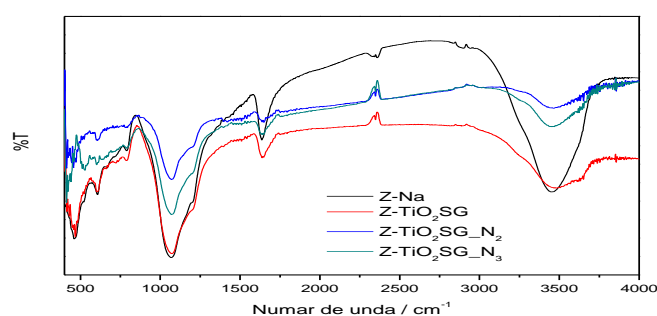
Figura 5.14. Spectrul FT-IR în domeniul numărului de undă 500-4000 cm⁻¹ (a) și în domeniul numărului de undă 500-1500 cm⁻¹ (b), pentru Z-Na, Z-TiO₂-SG, Z-TiO₂SG-Ag₂ și Z-TiO₂SG-Ag₃, sintetizate prin metoda calcinării

Banda de la 1630 cm⁻¹ este atribuită vibrației grupului OH din rețeaua zeolitului natural, având intensitate mai mare pentru Z-Na și Z-TiO₂SG-Ag₂. De asemenea, benzile de la 3540 și 3360 cm⁻¹ au fost atribuite modului de întindere asimetric și simetric al moleculelor de apă coordinate cu magneziul de la marginea canalelor, care se pare că a fost afectat de prezența dioxidului de titan. Din spectrul FT-IR se observă că benzile de la 3540 și 3360 cm⁻¹ scad în intensitate pentru

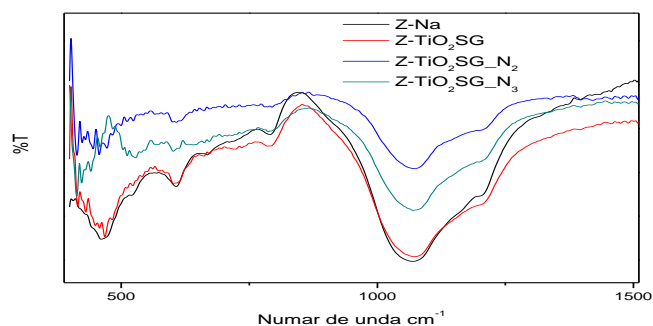
zeolitul funcționalizat cu TiO_2 nedopat. Benzile de la 1350 cm^{-1} observate pentru materialul zeolitic funcționalizat, au fost atribuite întinderii și vibrației grupului Ti-O-Ti, indicând formarea matricei anorganice. Banda de la 2400 cm^{-1} poate fi atribuită dioxidului de titan pe suprafața sau în canalele zeolitului natural.

Din analiza FT-IR se poate observa că banda corespunzătoare legăturii de vibrație asimetrică a Si-O-Al și Si-O-Si de la valoarea de 1100 cm^{-1} scade în intensitate pentru materialul zeolitic funcționalizat cu TiO_2 dopat cu Ag 2%.

Figura 5.15. prezintă comparativ spectrele FT-IR pentru zeolitul în forma sodiu (Z-Na), zeolitul funcționalizat cu TiO_2 nedopat (Z- TiO_2 -SG), TiO_2 dopat cu N 2% (Z- TiO_2 -SG- N_2) și TiO_2 dopat cu N 3% (Z- TiO_2 -SG- N_3).



a)



b)

Figura 5.15. Spectrul FT-IR în domeniul numărului de undă $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (a) și în domeniul numărului de undă $500\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (b), pentru zeolitul Z-Na, Z- TiO_2 -SG, Z- TiO_2 -SG- N_2 și Z- TiO_2 -SG- N_3 , sintetizate prin metoda calcinării

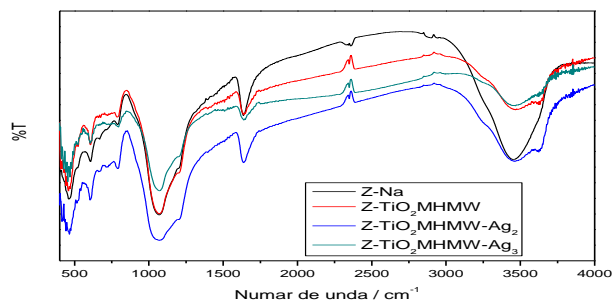
Din studiul spectrelor se poate observa o bandă de absorbție în domeniul $3540\text{-}3360\text{ cm}^{-1}$ corespunzătoare modului de întindere asimetric și simetric al moleculelor de apă, care scade în intensitate pentru zeolitul funcționalizat cu TiO_2 nedopat (Z- TiO_2 -SG), deplasându-se către valoarea numărului de undă de 3600 cm^{-1} . Banda corespunzătoare numărului de undă 2500 cm^{-1} aparține legăturii de întindere OH din grupul SiOH și legătura Si-O-Al corespunzătoare zeoliților, iar banda de la 1636 cm^{-1} este specifică apei. Legătura de vibrație asimetrică a Si-O-Si și Si-O-Al care apare la numărul de undă 1100 cm^{-1} este mai intensă în cazul zeolitului în forma sodiu (Z-Na) și a zeolitului funcționalizat cu TiO_2 nedopat (Z- TiO_2 -SG).

La numărul de undă de 960 cm⁻¹ se observă apariția unei benzi care se regăsește doar la materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan (Z-TiO₂SG, Z-TiO₂SG-N₂, Z-TiO₂SG-N₃), atribuit modului de întindere al legăturii tetraedrice [SiO₄] cu atomii de titan [326]. Banda corespunzătoare numărului de undă 560 cm⁻¹ corespunde TiO₂ în forma anatas și vibrațiilor inelului 5 al zeolitului.

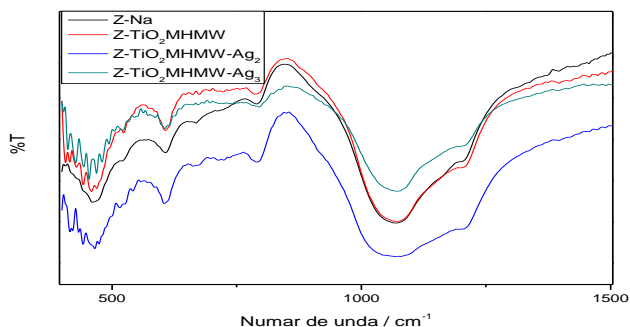
Rezultatele FT-IR obținute pentru materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat sau dopat, sintetizate prin metoda calcinării, prezintă o bandă la numărul de undă de 960 cm⁻¹, care este atribuită modului de întindere al legăturii tetraedrice [SiO₄] cu atomii de titan. De asemenea, se observă diferențe în funcție de dopant și de gradul de dopare asupra modului de întindere asimetric și simetric al moleculelor de apă din domeniul 3540 și 3360 cm⁻¹. Astfel, zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu Ag 3% prezintă o bandă intensă corespunzătoare modului de întindere asimetric și simetric, iar prezența azotului duce la lărgirea acestei benzi.

5.4.3.2. Spectroscopie FT-IR pentru materialele sintetizate prin MHMW

În figura 5.16. sunt prezentate comparativ spectrele IR pentru zeolitul în forma sodiu (Z-Na), zeolit funcționalizat cu TiO₂ nedopat (Z-TiO₂ MHMW) și zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu Ag 2% (Z-TiO₂MHMW-Ag₂), respectiv 3% (Z-TiO₂MHMW-Ag₃) sintetizate prin metoda hidrotermală în câmp de microunde.



a)



b)

Figura 5.16. Spectrul FT-IR în domeniul numărului de undă 500-4000 cm⁻¹ (a) și în domeniul numărului de undă 500-1500 cm⁻¹ (b), pentru Z-Na, Z-TiO₂MHMW, Z-TiO₂MHMW-Ag₂ și Z-TiO₂MHMW-Ag₃, sintetizat prin MHMW

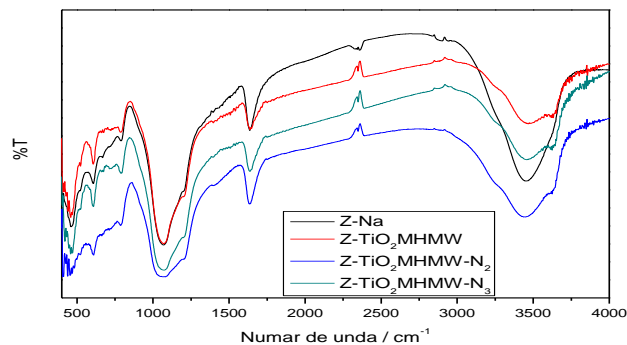
Benzile corespunzătoare lungimilor de undă la 3540 și 3360 (2920) cm^{-1} sunt atribuite modului de întindere asimetric și simetric al moleculelor de apă coordonate de ionii de magneziu din golurile canalelor, iar prezența TiO_2 dopat în materialul funcționalizat influențează modul de întindere simetric al moleculelor de apă [327]. Legătura de întindere OH din grupul SiOH și legătura Si-O-Al corespunzătoare zeoliților, apare la numărul de undă 2500 cm^{-1} , iar valoarea de 1636 cm^{-1} este specifică apei. Banda corespunzătoare numărului de undă 1350 cm^{-1} observată pentru materialele zeolitice funcționalizate poate fi atribuită grupului de vibrație și întindere Ti-O-Ti, indicând formarea matricei anorganice [328].

Pentru zeolitul funcționalizat cu TiO_2 dopat cu Ag 2% se poate observa o bandă intensă la numărul de undă 1200 cm^{-1} , corespunzătoare vibrației Ti-O, care are o intensitate mai mare pentru Z- TiO_2 MWMH-Ag₂. Rețeaua de vibrație asimetrică a Si-O-Si și Si-O-Al prezintă o bandă intensă în domeniul 1500 și 850 cm^{-1} , iar vibrația simetrică se observă la 797 cm^{-1} [329]. Astfel, în conformitate cu rezultatele obținute de Liu și colaboratorii [330] benzile de absorbție la numerele de undă la 920 și 860 cm^{-1} corespund modului de întindere și vibrație a legăturilor Ti-O și respectiv legăturii de vibrație Ti-O-Ti [331], care se observă doar în cazul materialelor zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan. Banda corespunzătoare domeniului de număr de undă la 945 la 905 cm^{-1} corespunde legăturilor Ti-O-Si și Ti-O-Al [332].

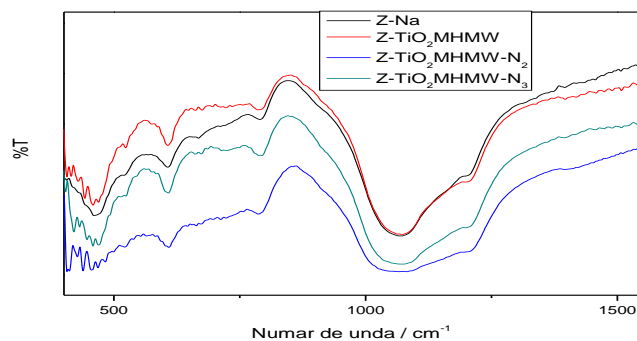
Spectrele FT-IR pentru zeolitul în forma sodiu (Z-Na) și zeolitul funcționalizat cu TiO_2 nedopat (Z- TiO_2 MHMW) și dopat cu N 2% (Z- TiO_2 MHMW-N₂), respectiv 3% (Z- TiO_2 MHMW-N₃), sintetizate prin metoda hidrotermală în câmp de microunde sunt prezentate în figura 5.17.

Banda corespunzătoare numărului de undă 3500 cm^{-1} este asociată legăturii de întindere a grupului OH, care este mai îngustă pentru zeolitul funcționalizat cu TiO_2 nedopat, iar la 2500 cm^{-1} este banda corespunzătoare zeoliților. Benzile corespunzătoare regiunii 1630-1640 cm^{-1} (site-urile Lewis) sunt atribuite apei din canalele zeolitice. Banda corespunzătoare valorii de 1200 cm^{-1} se datorează vibrației Ti-O, care este mai intensă în cazul materialului zeolitic funcționalizat cu TiO_2 dopat cu N. Dispersia TiO_2 în zeoliți rezultă din lărgirea benzii de absorbție între 900-500 cm^{-1} , astfel, se poate spune că dioxidul de titan a fost dispersat pe suprafața zeolitului (Z- TiO_2 MHMW-N₂) [333].

Din analiza spectrelor FT-IR pentru materialele obținute prin metoda hidrotermală în câmp de microunde, se poate observa că toate materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan prezintă benzile caracteristice modului de întindere vibrație a legăturilor Ti-O, respectiv legăturii de vibrație Ti-O-Ti.



a)



b)

Figura 5.17. Spectrul FT-IR în domeniul numărului de undă 500-4000 cm⁻¹ (a) și în domeniul numărului de undă 500-1500 cm⁻¹ (b), pentru Z-Na, Z-TiO₂MHW, Z-TiO₂MHW-N₂ și Z-TiO₂MHW-N₃, sintetizat prin MHW

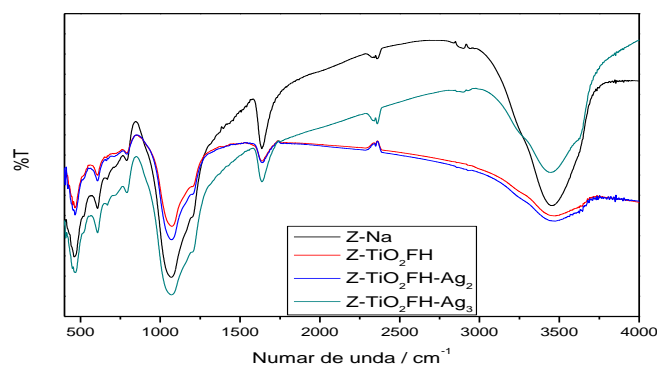
5.4.3.3. Spectroscopie FT-IR pentru materialele sintetizate prin metoda FH

Spectrele FT-IR pentru zeolitul în forma sodiu (Z-Na), zeolitul funcționalizat cu TiO₂ nedopat (Z-TiO₂ FH) și zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu Ag 2% (Z-TiO₂FH-Ag₂), respectiv Ag 3% (Z-TiO₂FH-Ag₃), sintetizat prin metoda FH, sunt prezentate în figura 5.18. Modul de întindere asimetric și simetric al moleculelor de apă coordonate de ionii de magneziu din golurile canalelor corespund benzilor la numere de undă de 3540 și 3360 cm⁻¹. Prezența dioxidului de titan în materialul funcționalizat influențează modul de întindere simetric al moleculelor de apă. Din analiza spectrelor de FT-IR se observă că banda de la 3540 și 3360 cm⁻¹ se lărgiște pentru zeolitul funcționalizat cu TiO₂ nedopat și dopat cu Ag 2%, astfel că zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu Ag 3% prezintă cea mai intensă bandă.

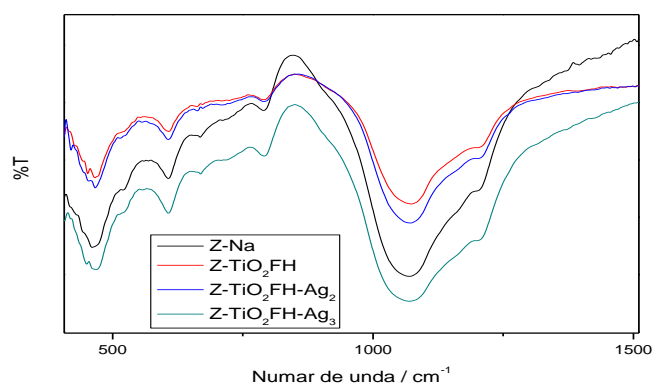
Banda corespunzătoare numărului de undă 2500 cm⁻¹ este atribuită legăturii de întindere OH din grupul Si-OH, iar banda de la 1636 cm⁻¹ este specifică apei. Materialele zeolitice funcționalizate prezintă o bandă la numărul de undă 1350 cm⁻¹

atribuită grupului de vibrație și întindere Ti-O-Ti, indicând formarea matricei anorganice [328]. Zeolitul funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu Ag 3% prezintă o bandă intensă la numărul de undă 1200 cm^{-1} , corespunzătoare vibrației Ti-O.

Conform cu datele din literatura de specialitate, modul de întindere vibrație a legăturilor Ti-O și respectiv legăturii de vibrație Ti-O-Ti pot fi observate la numerele de undă la 920 și 860 cm^{-1} [330]. Această bandă poate fi observată numai în cazul materialelor zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan. Banda specifică regiunii $960\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrației asimetrice a legăturii Ti-O-Si și Ti-O-Al [334,335].



a)



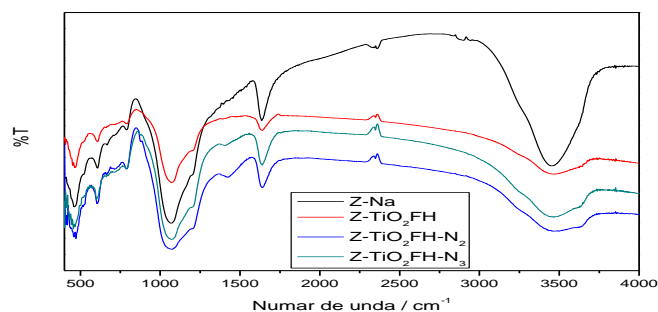
b)

Figura 5.18. Spectrul FT-IR în domeniul numărului de undă $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ (a) și în domeniul numărului de undă $500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ (b), pentru Z-Na, Z-TiO₂FH, Z-TiO₂FH-Ag₂ și Z-TiO₂FH-Ag₃, sintetizat prin metoda FH

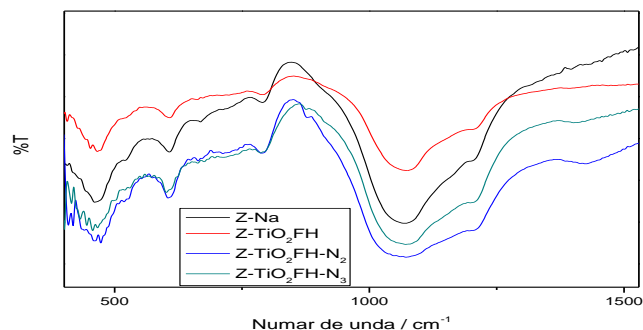
Spectrele FT-IR pentru zeolitul în forma sodiu (Z-Na), zeolitul funcționalizat cu TiO₂ nedopat (Z-TiO₂FH) și zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu N 2% (Z-TiO₂FH-N₂), respectiv N 3% (Z-TiO₂FH-N₃), sintetizat prin metoda FH, sunt prezentate în figura 5.19. Din analiza spectrelor se observă că bandă de absorbție din domeniul $3540\text{--}3360\text{ cm}^{-1}$, corespunzătoare modului de întindere asimetric și simetric al moleculelor de apă, are cea mai intensă bandă pentru Z-Na, iar pentru materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat sau dopat, această bandă se deplasează către valoarea de 3650 cm^{-1} . Legătura de întindere OH din grupul SiOH

și legătura Si-O-Al corespunzătoare zeoliților, apare la numărul de undă 2500 cm^{-1} . Banda specifică apei, la numărul de undă 1636 cm^{-1} , se regăsește în toate probele de zeolit sintetizate prin metoda FH. Legătura de vibrație asimetrică a Si-O-Si și Si-O-Al, care apare la numărul de undă 1100 cm^{-1} , prezintă deplasări către numărul de undă 1200 cm^{-1} pentru materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat sau dopat cu N.

Banda atribuită modului de întindere al legăturii tetraedrice $[\text{SiO}_4]$ cu atomii de titan apare la numărul de undă 960 cm^{-1} . Din analiza spectrelor se observă că această bandă se regăsește doar la materialele funcționalizate cu dioxid de titan nedopat și dopat. Banda corespunzătoare numărului de undă 560 cm^{-1} corespunde TiO_2 în forma anatas și vibrațiilor inelului 5 al zeolitului și apare la materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan [336].



a)



b)

Figura 5.19. Spectrul FT-IR în domeniul numărului de undă $500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ (a) și în domeniul numărului de undă $500\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ (b), pentru Z-Na, Z- TiO_2FH , Z- $\text{TiO}_2\text{FH-N}_2$ și Z- $\text{TiO}_2\text{FH-N}_3$, sintetizat prin metoda FH

Rezultatele FT-IR obținute arată că toate materialele sintetizate prin metoda FH prezintă deplasări ale benzii corespunzătoare modului de întindere asimetric și simetric al moleculelor de apă. La toate materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat/dopat s-a observat apariția unei benzi la numărul de undă 960 cm^{-1} , atribuită modului de întindere al legăturii tetraedrice $[\text{SiO}_4]$ cu atomii de titan. Materialele zeolitice funcționalizate cu TiO_2 dopat cu Ag 3%, prezintă o intensitate mare a acestei benzi, ceea ce înseamnă că gradul de dopare are o influență semnificativă asupra materialului.

5.4.4. Determinarea suprafeței specifice S_{BET}

Determinarea suprafeței specifice s-a realizat cu ajutorul unui aparat Nova 1200e (Quantachrome). Toate materialele supuse determinărilor au fost degazate timp de 3 ore în vid, la temperatura de 200°C, iar măsurătorile au fost efectuate la temperatura azotului lichid (77K). Suprafețele specifice au fost determinate din curba de adsorbție în domeniul 0,05-0,03-p/p₀, iar volumul total de pori a fost determinat din ultimul punct al curbei de adsorbție, care corespunde cu primul punct al curbei de desorbție.

Au fost determinate suprafețele specifice S_{BET} (m²/g) pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat cu ioni metalici (Ag) și nemetalici (N), la concentrație a dopantului de 2%, respectiv 3% (procente de masă), obținute prin metoda calcinării, MHMW și metoda FH.

În tabelul 5.4. sunt prezentate valorile suprafeței specifice pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat cu Ag sau N, sintetizate prin metoda calcinării. Din rezultatele obținute se poate observa că valoarea cea mai mare a suprafeței specifice este pentru Z-TiO₂SG-N₃ (59,97 m²/g), iar valoarea cea mai mică a suprafeței specifice s-a obținut pentru Z-TiO₂-SG (49,36 m²/g). De asemenea, din tabelul 5.4 reiese că valoarea suprafeței specifice a materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat este mai mare decât valoarea suprafeței specifice a zeolitului sodic. Astfel, materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan prezintă valori ale suprafeței specifice mai mari decât zeolitul sodic nefuncționalizat. Tipul dopantului și gradul de dopare a dioxidului de titan nu a influențat semnificativ valorile suprafeței specifice ale materialelor funcționalizate.

Tabelul 5.4. Valorile suprafeței specifice pentru zeolitul sodic și pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat cu Ag sau N, sintetizate prin metoda calcinării

Tip material	Dimensiunea porilor din adsorbție (nm)	Dimensiunea porilor din desorbție (nm)	Suprafața specifică (m ² /g)	Volumul total de pori (cc/g)
Z-Na	3	2,5	42	0,09
Z-TiO ₂ -SG	4,2	3,8	49,3	0,1
Z-TiO ₂ SG-Ag ₂	3	2,5	56,1	0,1
Z-TiO ₂ SG-Ag ₃	8	3,8	58,9	0,07
Z-TiO ₂ SG-N ₂	3	2,5	55,7	0,1
Z-TiO ₂ SG-N ₃	4,2	3,8	60	0,1

Suprafețele specifice pentru zeolitul sodic și pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat cu Ag sau N, sintetizate prin MHMW sunt prezentate în tabelul 5.5. Din rezultatele obținute se poate observa că valoarea cea mai mare a suprafeței specifice s-a obținut pentru zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu 3% Ag (88,22 m²/g), iar cea mai mică valoare s-a obținut pentru zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu 3% N (68,33 m²/g). Conform cu datele din literatură,

doparea TiO₂ cu ioni metalici conduce la obținerea unor suprafețe specifice mai mari [337]. De asemenea, se poate observa că tipul dopantului și gradul de dopare nu au influențat semnificativ valorile suprafeței specifice ale materialelor sintetizate prin MHMW. Pentru materialele obținute prin metoda hidrotermală în câmp de microunde, valorile suprafeței specifice sunt mai mari decât cele obținute pentru materialele sintetizate prin metoda calcinării.

Tabelul 5.5. Valorile suprafeței specifice pentru zeolitul sodic și pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat cu Ag sau N, sintetizate prin MHMW

Tip material	Dimensiunea porilor din adsorbție (nm)	Dimensiunea porilor din desorbție (nm)	Suprafața specifică (m ² /g)	Volumul total de pori (cc/g)
Z-Na	3	2,6	43,2	0,11
Z-TiO ₂ MHMW	4,3	3,9	72,2	0,13
Z-TiO ₂ MHMW-Ag ₂	8	3,8	85,2	0,13
Z-TiO ₂ MHMW-Ag ₃	4,3	3,8	88,2	0,13
Z-TiO ₂ MHMW-N ₂	3	3,2	88	0,15
Z-TiO ₂ MHMW-N ₃	4,3	3,8	68,3	0,12

Pentru zeolitul sodic și pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat cu Ag sau N, sintetizate prin metoda FH, suprafețele specifice sunt prezentate în tabelul 5.6. și în acest caz, cea mai mare valoare a suprafeței specifice s-a obținut pentru zeolitul funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu 3% Ag (92,50 m²/g). Astfel, se poate concluziona că materialele zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat cu Ag sau N sintetizate prin metoda FH prezintă cele mai mari valori ale suprafeței specifice în comparație cu celelalte două metode (calcinare și MHMW). Acest fenomen a fost posibil, probabil, datorită condițiilor de sinteză. Este posibil ca metoda de tratare termică și timpul foarte mic de sinteză să faciliteze obținerea unor materiale cu suprafața specifică mai mare.

Tabelul 5.6. Valorile suprafeței specifice pentru zeolitul sodic și pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO₂ nedopat și dopat cu Ag sau N, sintetizate prin metoda FH

Tip material	Dimensiunea porilor din adsorbție (nm)	Dimensiunea porilor din desorbție (nm)	Suprafața specifică (m ² /g)	Volumul total de pori (cc/g)
Z-Na	3,2	2,7	44,7	0,09
Z-TiO ₂ FH	4,7	3,7	70,4	0,12
Z-TiO ₂ FH-Ag ₂	4,3	3,8	82,3	0,13
Z-TiO ₂ FH-Ag ₃	4,2	3,9	92,5	0,14
Z-TiO ₂ FH-N ₂	4,3	3,7	89,4	0,14
Z-TiO ₂ FH-N ₃	8,1	3,9	76,6	0,13

Valorile suprafeței specifice ale materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N, sintetizate prin metoda FH, sunt considerabil mai mari decât în cazul materialelor sintetizate prin celelalte două metode.

Din rezultatele obținute se poate concluziona că zeolitul sodic tratat termic prin cele trei metode (calcinare, MHMW și FH), nu a prezentat diferențe considerabile între valorile suprafeței specifice, ceea ce confirmă și de această dată faptul că zeolitul nefuncționalizat nu prezintă modificări structurale în urma aplicării tratamentelor termice, aspect confirmat și de spectrele de difracție cu raze X.

5.4.5. Microscopie electronica de baleiaj/EDAX

Pentru analiza morfologică și elementală a materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat/dopat a fost utilizată microscopia electronică de baleiaj. Această metodă a fost utilizată pentru a pune în evidență funcționalizarea materialului zeolitic. Analiza semicantitativă a materialelor sintetizate s-a realizat cu modulul de spectrometrie cu energie dispersată cu raze X (EDAX), o componentă a microscopului electronic de baleiaj (SEM) pentru identificarea elementelor chimice existente în probele analizate. Această metodă oferă informații despre puritatea materialului și prezența dopantului în probele studiate. Imaginile SEM și spectrele EDAX au fost realizate cu ajutorul unui Microscop Electronic Inspect S FEI Company, Olanda (2006).

Pregătirea probelor de analizat prin SEM s-a realizat astfel: s-a ales o cantitate de zeolit funcționalizat cu TiO_2 nedopat/dopat, care a fost fixat pe o bandă dublu-adezivă de carbon (puritate 99,99%). Probele analizate prin această metodă nu au necesitat o pregătire prealabilă. Parametrii de lucru utilizați în studiul materialelor prin SEM au fost următorii: vid înaintat (utilizat în cazul probelor semiconductoare și/sau metalizate), magnificație între 6.000 X -24.000 X, valoarea spotului 1,5 – 3, distanța de lucru pentru imagistică de 10 – 18 mm, iar pentru colectarea de spectru EDAX distanța de lucru a fost de 10 mm.

5.4.5.1. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin metoda calcinării

În figura 5.20. este prezentată imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru zeolitul în forma sodiu. În concordanță cu datele din literatura de [325], zeolitul natural prezintă cristale cu simetrie monoclinică caracteristică lamelor cu muchii bine definite, unele dintre ele fiind similare formelor tetraedrice heulanditului macroscopic ce se găsește în golurile bazaltice.

Imaginea SEM pune în evidență structura lamelară a zeolitului, iar din analiza cantitativă (figura 5.20.b) a materialului zeolitic reiese că elementul predominant este Si, urmat de Al, Mg, O, Na, adică elementele componente ale clinoptilolitului.

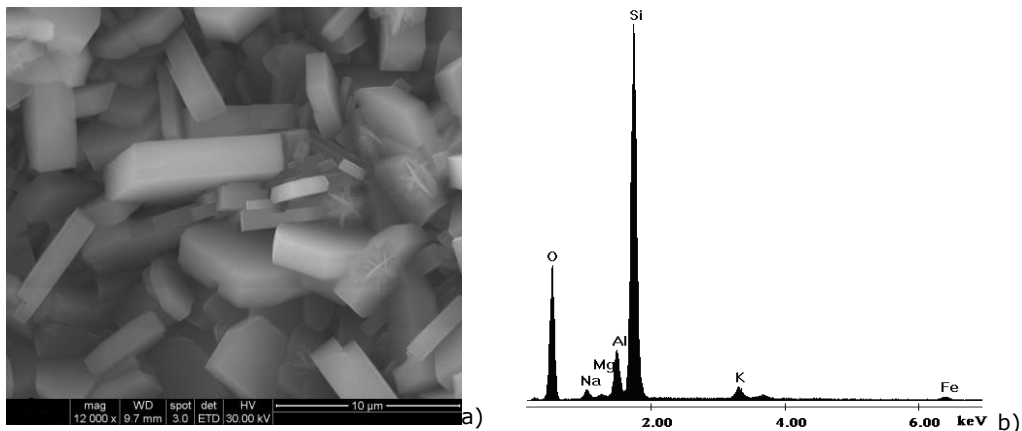


Figura 5.20. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru Z-Na sintetizat prin metoda calcinării

Figura 5.21. prezintă imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru zeolitul funcționalizat cu dioxid de titan nedopat prin metoda calcinării, la temperatura de 400°C , timp de 60 minute. Pentru funcționalizarea zeolitului s-a utilizat dioxidul de titan sintetizat prin metoda SG. Imaginile de microscopie electronica arată că particulele de dioxid de titan nu sunt distribuite uniform pe suprafața materialului zeolitic datorită structurii complexe a acestui material. Analiza elementală a pus în evidență atât elementele zeolitului natural, cât și prezența dioxidului de titan.

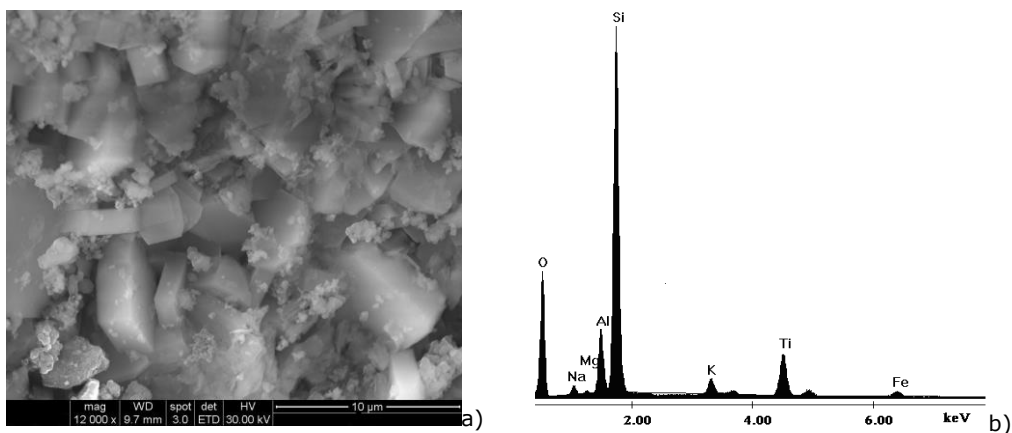


Figura 5.21. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru Z-TiO₂SG sintetizat prin metoda calcinării

Figura 5.22. prezintă imaginile SEM (a și b) și spectrul EDAX (c și d) pentru zeolitul funcționalizat cu TiO_2 dopat cu Ag 2% (Z-TiO₂SG-Ag₂), respectiv 3% (Z-TiO₂SG-Ag₃) sintetizat prin metoda calcinării, la temperatura de 400°C . Din analiza morfologică a suprafeței reiese că atât prezența dioxidului de titan pe suprafața zeolitului, cât și temperatura de calcinare, nu produc modificări structurale ale zeolitului, lucru confirmat și din spectrele de difracție de raze X. Particulele de dioxid de titan de formă sferică sunt puternic aglomerate și dispersate pe suprafața zeolitului sau încapsulate parțial în cavitățile acestuia. Gradul de dopare a dioxidului

de titan nu a influențat mărimea, forma și modul de aglomerare al particulelor. Spectrele EDAX au confirmat prezența dioxidului de titan și a dopantului (Ag), iar intensitatea peak-ului atribuit argintului este mai mare pentru Z-TiO₂SG-Ag₃, datorită gradului de dopare mai mare.

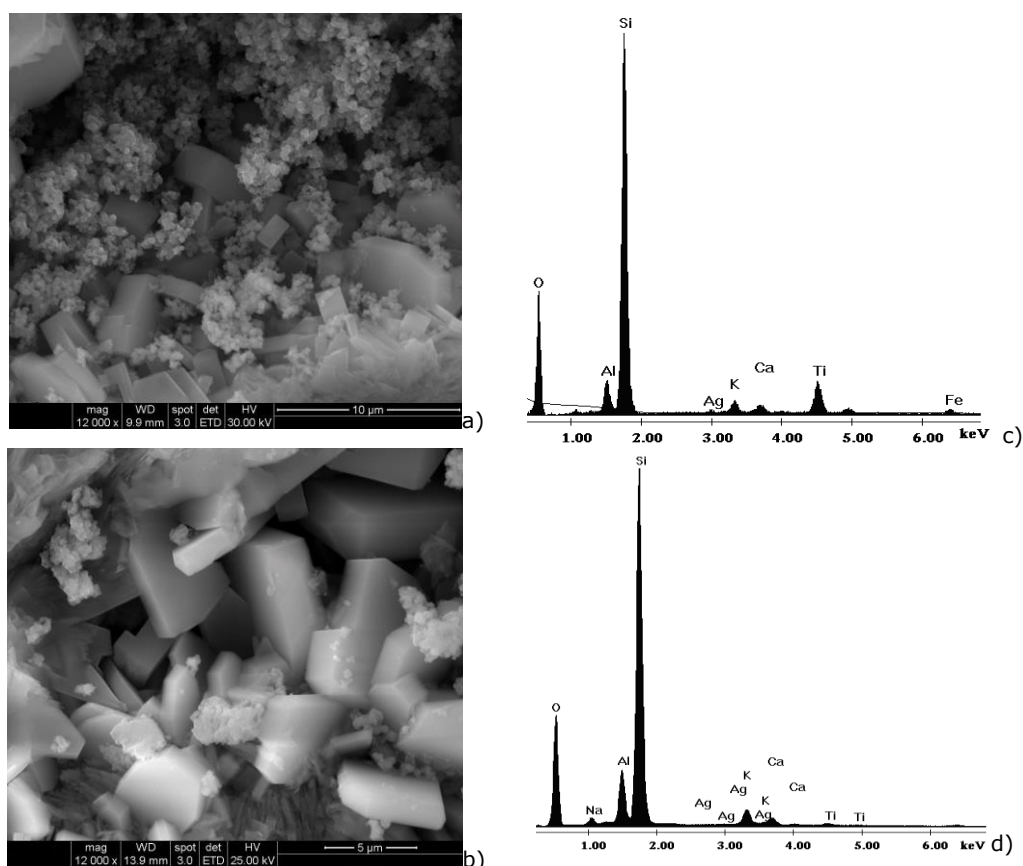


Figura 5.22. Morfologia suprafeței prin SEM pentru Z-TiO₂SG-Ag₂ (a) și Z-TiO₂SG-Ag₃ (b), spectrul EDAX pentru Z-TiO₂SG-Ag₂ (c) și Z-TiO₂SG-Ag₃ (d), sintetizate prin metoda calcinării

Imaginile de microscopie electronică (a și b) și spectrele EDAX (c și d) pentru zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu 2% N (Z-TiO₂SG-N₂), respectiv 3 % N (Z-TiO₂SG-N₃) sintetizat prin metoda calcinării, la temperatura de 400°C, timp de 60 minute sunt prezentate în figura 5.23. Analiza morfologică a suprafeței a evidențiat prezența dioxidului de titan dopat cu N în cavitățile zeolitului sau pe suprafața acestuia. Nanoparticulele de dioxid de titan sunt puternic aglomerate (dezavantaj specific metodei sol-gel), și în acest caz s-a putut observa că prezența dioxidului de titan pe suprafața zeolitului și condițiile de sinteză nu au modificat structura lamelară a acestuia, fenomen observat și din spectrele de difracție de raze X. Analiza elementală a pus în evidență prezența dioxidului de titan, a dopantului (N) și a elementelor componente ale clinoptilolitului. Intensitatea peak-ului atribuit azotului este mai mare pentru Z-TiO₂SG-N₃, datorită gradului de dopare mai mare.

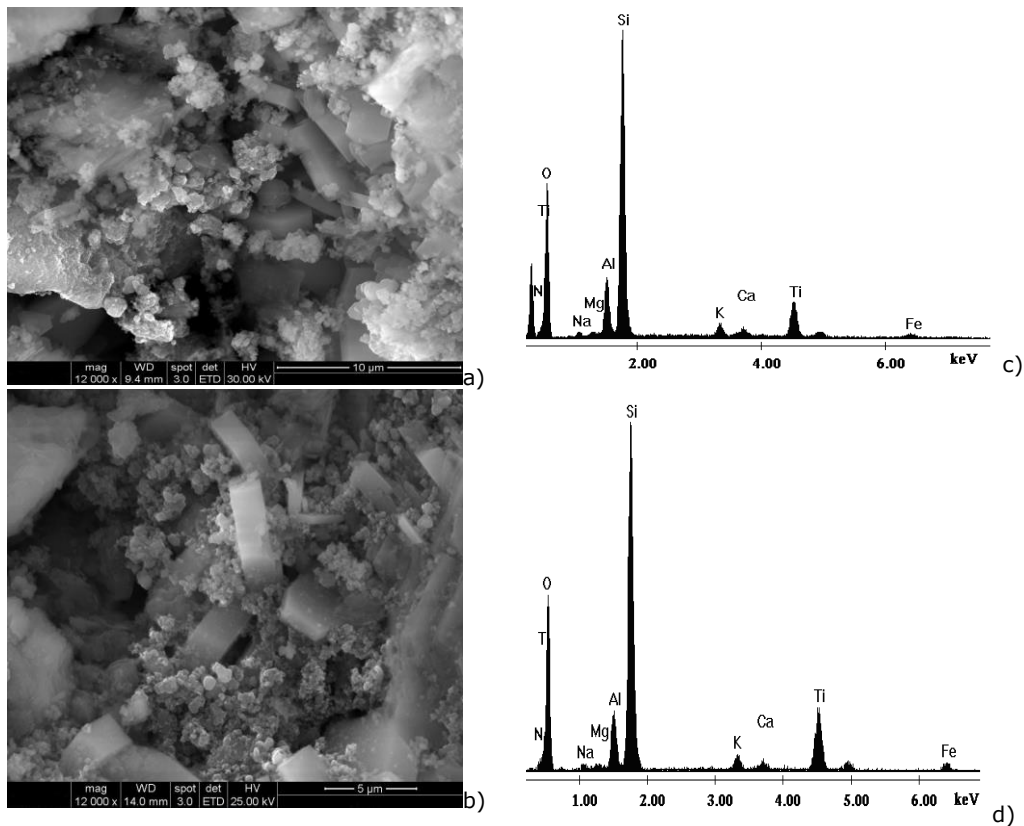


Figura 5.23. Morfologia suprafeței prin SEM pentru Z-TiO₂SG-N₂ (a) și Z-TiO₂SG-N₃ (b), spectrele EDAX pentru Z-TiO₂SG-N₂ (c) și Z-TiO₂SG-N₃ (d), sintetizate prin metoda calcinării

Din analiza morfologiei suprafeței și a analizei elementale pentru materialele zeolitice sintetizate prin metoda calcinării, se poate observa că nu apar modificări structurale ale zeolitului în urma funcționalizării cu dioxid de titan nedopat sau dopat. Nanoparticulele de dioxid de titan sunt aglomerate și dispersate pe suprafața zeolitului sau încapsulat parțial în cavitățile acestuia. Analiza elementală a pus în evidență prezența elementelor reprezentative zeolitului natural (clinoptilolit), a dioxidului de titan și a dopanților (Ag sau N).

5.4.5.2. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin MHMW

Figura 5.24. prezintă imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru zeolitul în forma sodiu obținut prin metoda hidrotermală în câmp de microunde. Din analiza morfologică a suprafeței se observă cristale cu simetrie monoclinică (Z-Na), cu dimensiuni micrometrice. Din analiza elementală se remarcă prezența elementelor zeolitului natural (Si, Al, Mg, Na, Ca, K). Tratamentele hidrotermale în câmp de microunde la temperatura de 150°C, timp de 30 minute, nu a produs modificări în structura zeolitului, fapt confirmat și de spectrele de raze X.

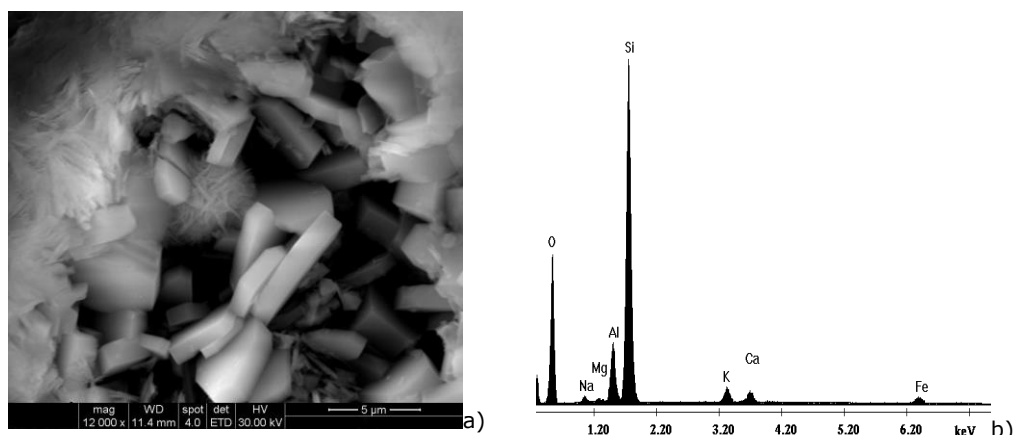


Figura 5.24. Morfologia suprafeței prin SEM Z-Na (a), spectrul EDAX pentru Z-Na (b), sintetizat prin MHMW

Analiza morfologiei suprafeței și spectrul EDAX pentru zeolitul funcționalizat cu dioxid de titan nedopat sintetizat prin metoda hidrotermală în câmp de microunde este prezentată în figura 5.25. Din imaginea SEM (figura 5.25.,a) se poate observa că dioxidul de titan nu este distribuit uniform pe suprafața materialului zeolitic, se prezintă sub formă de aglomerări în formațiuni asimetrice. Analiza elementală a arătat atât prezența dioxidului de titan nedopat, cât și a elementelor zeolitului.

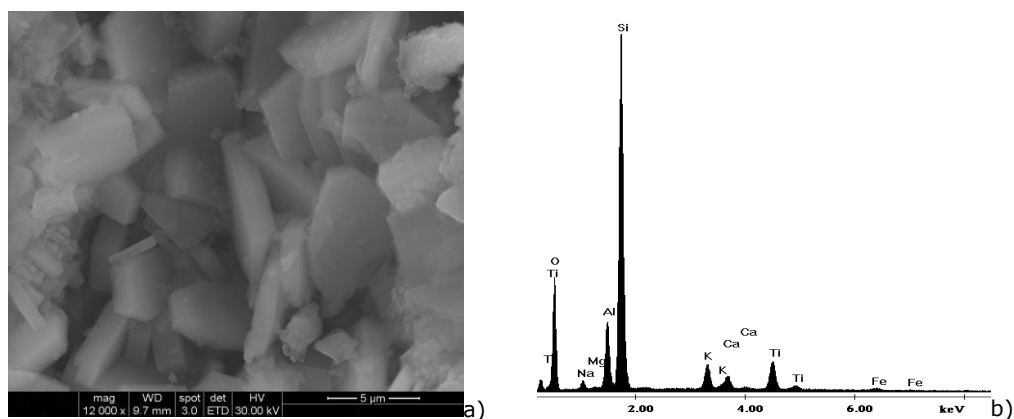


Figura 5.25. Morfologia suprafeței prin SEM Z-TiO₂MHMW (a), spectrul EDAX pentru Z-TiO₂MHMW (b), sintetizat prin MHMW

În figura 5.26 sunt prezentate imaginile SEM (a și b) și spectrele EDAX (c și d) pentru zeolitul funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu Ag 2% (Z-TiO₂MHMW-Ag₂), respectiv 3% (Z-TiO₂MHMW-Ag₃) sintetizat prin metoda hidrotermală în câmp de microunde. Din analiza morfologică se constată că dioxidul de titan se prezintă o distribuție neuniformă pe suprafața și în cavitățile zeolitului. Din imaginile SEM se observă clar cristalele de zeolit acoperit cu particule de dioxid de titan și nu există nicio modificare morfologică a structurii zeolitului în urma funcționalizării. Spectrele EDAX (c și d) au pus în evidență atât prezența dioxidului de titan și a dopantului, precum și elementele zeolitului natural. Intensitatea peak-ului atribuit Ag este mai

mare pentru Z-TiO₂MHMW-Ag₃, datorită gradului de dopare mai mare. Din imaginile SEM rezultă că nu au avut loc modificări structurale și morfologice ale zeolitului.

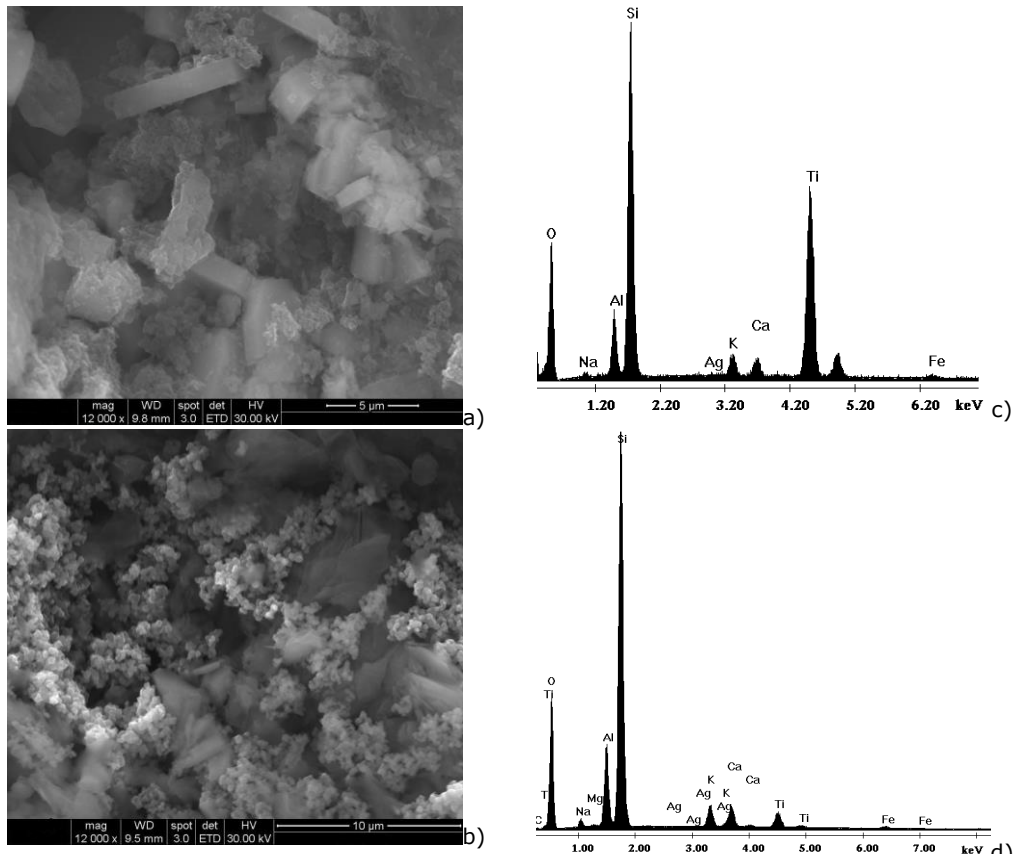


Figura 5.26. Morfologia suprafeței prin SEM pentru Z-TiO₂MHMW-Ag₂ (a) și Z-TiO₂MHMW-Ag₃ (b), spectrele EDAX pentru Z-TiO₂MHMW-Ag₂ (c) și Z-TiO₂MHMW-Ag₃ (d), sintetizate prin MHMW

Din analiza morfologică a suprafeței pentru zeolitul funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu N sintetizat prin metoda hidrotermală în câmp de microunde, reiese că nanoparticulele de TiO₂ aderă la suprafața zeolitului. Dioxidul de titan a cristalizat sub formă de aglomerări sferice cu o distribuție neuniformă pe suprafața și în cavitățile zeolitului (figura 5.27.a și b). Gradul de dopare nu a influențat forma și dimensiunea nanoparticulelor de TiO₂. Analiza elementală (figura 5.27.c și d) a pus în evidență prezența titanului și a azotului, fiind observate de asemenea și elementele specifice zeolitului natural (Si, O, Al, Na, Mg, K, Ca, Fe). Din spectrul EDAX se poate observa că intensitatea peak-ului este mai pronunțată pentru Z-TiO₂MHMW-Ag₃, datorită gradului mai mare de dopare.

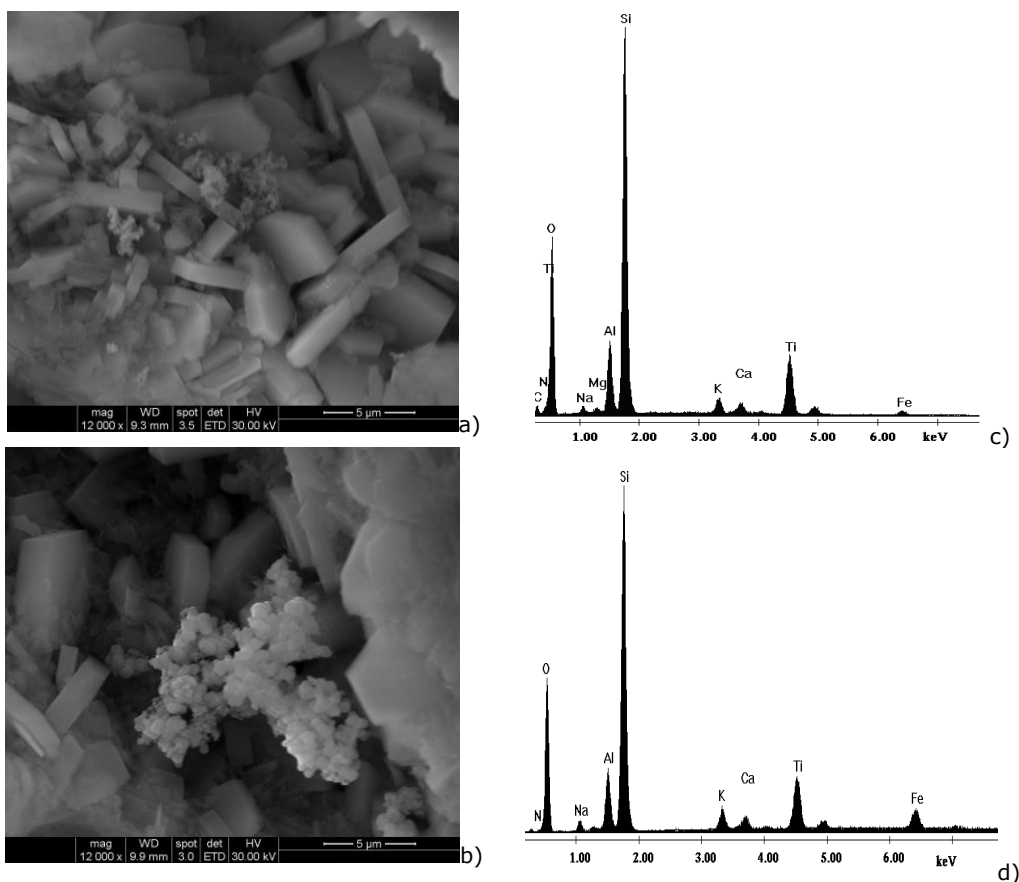


Figura 5.27. Morfologia suprafeței prin SEM pentru Z-TiO₂MHW-N₂ (a) și Z-TiO₂MHW-N₃ (b), spectrele EDAX pentru Z-TiO₂MHW-N₂ (c) și Z-TiO₂MHW-N₃ (d), sintetizate prin MHW

5.4.5.3. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin metoda FH

Imaginile de microscopie electronică de baleiaj și analiza elementală pentru zeolitul în forma sodiu (Z-Na) obținut prin metoda FH, sunt prezentate în figura 5.28. Din analiza morfologică a suprafeței se constată că zeolitul în forma sodiu prezintă o structură lamelară, iar spectrul EDAX a confirmat prezența elementelor componente ale clinoptilolului. De asemenea, materialul zeolitic nu prezintă modificări structurale în urma aplicării tratamentului termic prin metoda FH.

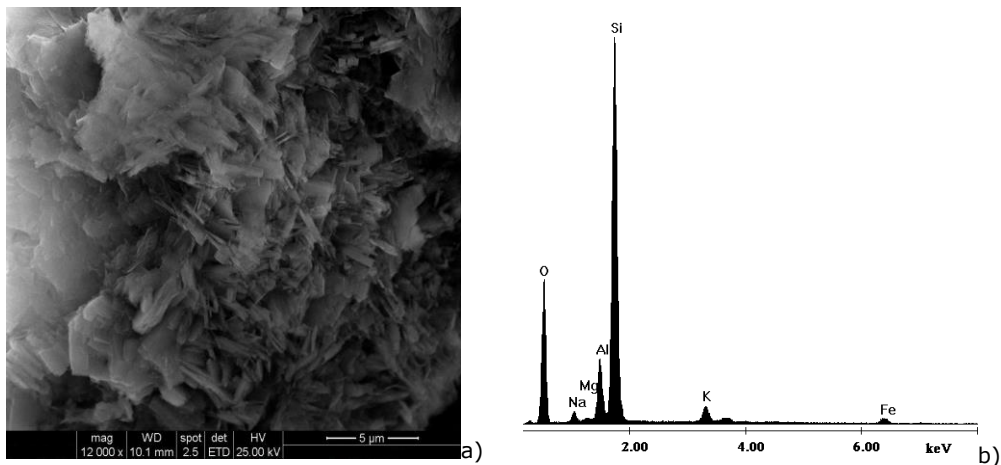


Figura 5.28. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru Z-Na, sintetizat prin metoda FH

Analiza morfologică și elementală a zeolitului sodic funcționalizat cu dioxid de titan nedopat sintetizat prin metoda *fast hydrothermal* este prezentată în figura 5.29. Din imaginile de microscopie electronică (5.29.a) reiese că particulele de TiO₂ aderă pe suprafața materialului zeolitic și în cavitățile acestuia. Gradul de agomereare al particulelor de dioxid de titan este mai mic în comparație cu cel al materialelor obținute prin metoda calcinării. Analiza elementală a confirmat atât prezența dioxidului de titan, cât și a elementelor componente ale zeolitului natural.

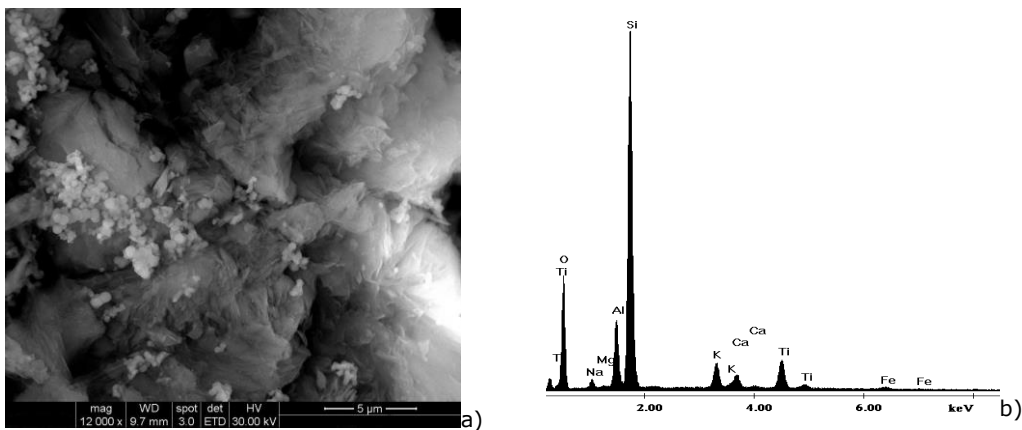


Figura 5.29. Morfologia suprafeței prin SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru Z-TiO₂FH, sintetizat prin metoda FH

Figura 5.30. prezintă imaginile SEM (a și b) și spectrul EDAX (c și d) pentru zeolitul funcționalizat cu 2% Ag (Z-TiO₂FH-Ag₂), respectiv 3% Ag (Z-TiO₂FH-Ag₃) obținut prin metoda FH. Analiza morfologică a suprafeței a pus în evidență structura zeolitului și prezența particulelor de dioxid de titan, distribuite neuniform pe suprafața acestuia. Din analiza elementală reiese prezența dioxidului de titan, a dopantului (Ag) și a elementelor specifice zeolitului natural. De asemenea, din

spectre se poate observa că intensitatea peak-ului atribuit argintului este mai mare pentru Z-TiO₂FH-Ag₃ datorită gradului de dopare mai mare.

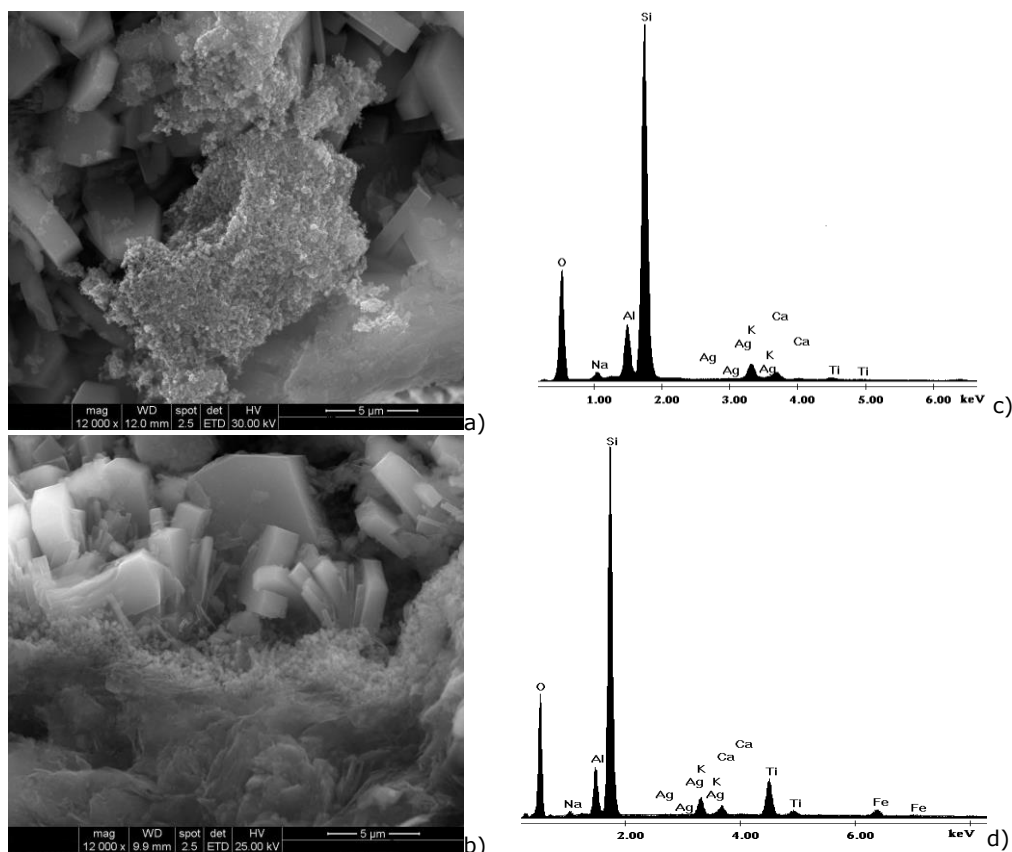


Figura 5.30. Morfologia suprafeței prin SEM pentru Z-TiO₂FH-Ag₂ (a) și Z-TiO₂FH-Ag₃ (b), spectrele EDAX pentru Z-TiO₂FH-Ag₂ (c) și Z-TiO₂FH-Ag₃ (d), sintetizate prin metoda FH

Imaginile de microscopie electronică de baleiaj (a și b) și analiza elementală (c și d) pentru zeolitul funcționalizat cu 2% N (Z-TiO₂FH-N₂), respectiv 3% (Z-TiO₂FH-N₃) obținut prin metoda FH sunt prezentate în figura 5.31. Din analiza morfologică a suprafeței se constată faptul că nanoparticulele de dioxid de titan sunt neuniform distribuite pe suprafața și în cavitățile zeolitului. Gradul de dopare nu a influențat forma și dimensiunea nanoparticulelor de TiO₂. Din analiza elementală reiese atât prezența dioxidului de titan și a dopantului (N), cât și elementele clinoptilolului. De asemenea, se observă că intensitatea peak-ului atribuit azotului este mai mare pentru Z-TiO₂FH-N₃ datorită gradului de dopare.

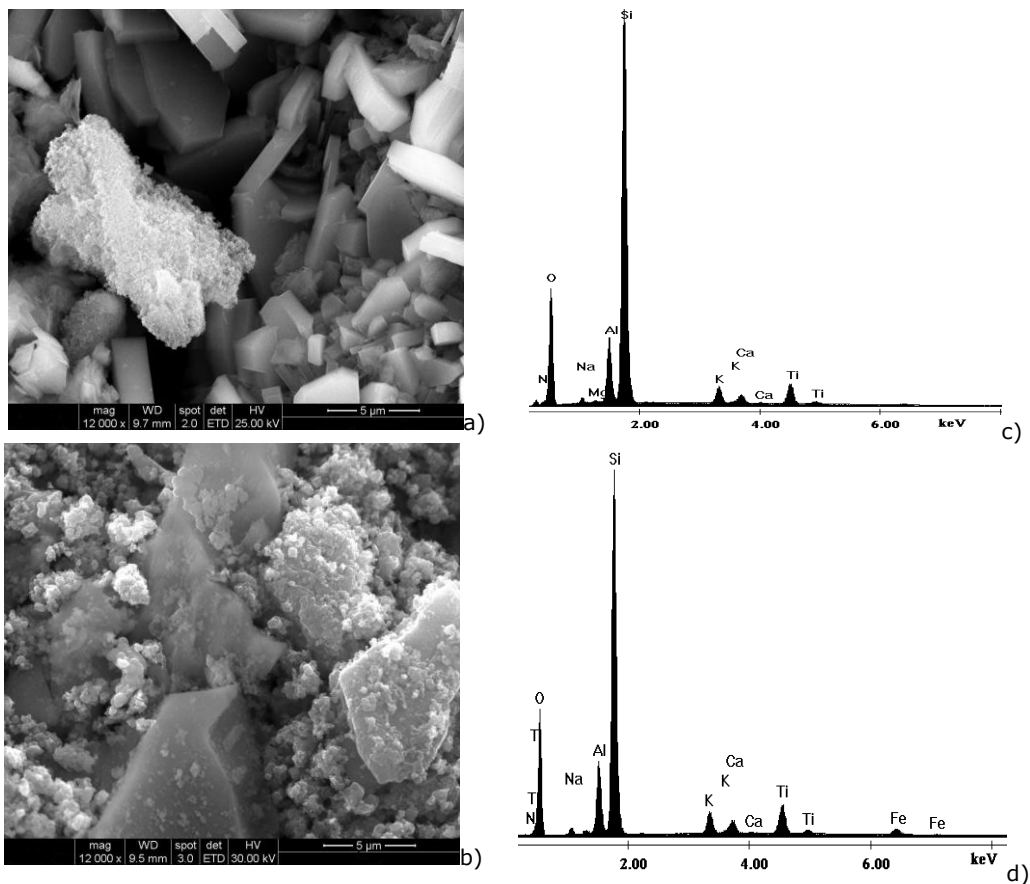


Figura 5.31. Morfologia suprafeței prin SEM pentru Z-TiO₂FH-N₂ (a) și Z-TiO₂FH-N₃ (b), spectrele EDAX pentru Z-TiO₂FH-N₂ (c) și Z-TiO₂FH-N₃ (d), sintetizate prin metoda FH

Din analiza imaginilor SEM pentru zeolitul sodic și zeolitul funcționalizat cu TiO₂ nedopat sau dopat cu ioni metalici și nemetalici sintetizat prin metodele sol-gel, hidrotermal în câmp de microunde și *fast hydrothermal*, rezultă că nanoparticulele de dioxid de titan sunt dispersate pe suprafața zeolitului sau încapsulat parțial în cavitățile acestuia. De asemenea, se poate observa că nu apar modificări structurale ale zeolitului. Analiza elementală a evidențiat elementele specifice zeolitului natural, prezența dioxidului de titan și a dopanților (Ag și N).

5.5 Concluzii parțiale

Zeolitul activat în forma sodiu (Z-Na) a fost funcționalizat cu TiO₂ nedopat sau dopat cu Ag/N prin metoda calcinării, metoda hidrotermală în câmp de microunde și *fast hydrothermal*. Gradul de dopare pentru dioxidul de titan s-a realizat prin utilizarea unei cantități de dopant prin care să se atingă concentrațiile 2%, respectiv 3% (procente de masă) pentru fiecare dopant utilizat. În cadrul funcționalizării zeolitului cu dioxid de titan nedopat și dopat cu Ag sau N s-au utilizat

în toate experimentele 5 g de zeolit forma sodică și 0,35 g de TiO_2 (nedopat sau dopat).

Sintetizarea zeolitului prin metoda calcinării s-a realizat în cuptorul de calcinare la temperatura de 400°C timp de 60 minute.

Sinteza hidrotermală a materialului zeolitic funcționalizat s-a realizat la temperatura de autoclavare de 150°C , timp de 30 minute, iar gradul de umplere a autoclavei a fost de 50%.

Condițiile de sinteză ale materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat și dopat cu ioni de Ag sau N au fost selectate astfel încât să se atingă un spectru cât mai larg pentru valorile parametrilor care influențează compoziția, proprietățile morfologice și structurale ale acestor materiale și care permit optimizarea condițiilor de sinteză a materialelor zeolitice funcționalizate în vederea utilizării acestora pentru atingerea scopului propus în aceste studii.

Rezultatele difracției cu raze X au arătat că:

Pentru materialele sintetizate prin metoda calcinării, zeolitul sodic tratat la 400°C în cuptorul de calcinare, timp de 60 minute, nu prezintă modificări structurale, identificându-se peak-urile corespunzătoare formei cristaline clinoptilolite ca și componentă majoritară și în cantitate mică ilitul și quartz-ul, cu peak-urile specifice clinoptilolitului la unghiul $2\theta=10^\circ$, $22,5^\circ$ și 30° . Materialele zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat și dopat prin metoda calcinării, nu prezintă nicio deplasare a peak-ului principal al zeolitului ($2\theta\sim 10^\circ$), confirmând astfel stabilitatea termică bună a acestui material, iar la unghiul $2\theta=25,7^\circ$ peak-ul corespunde formei cristaline anatas a TiO_2 . În condițiile tratării termice la 400°C , TiO_2 nu prezintă tranziție de fază, acest lucru fiind certificat și de spectrele de difracție ale TiO_2 sintetizat prin metoda SG.

Materialele zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat/dopat, sintetizate prin metoda MHMW la temperatura de 150°C , timp de 30 minute, nu prezintă modificări structurale. Peak-ul caracteristic TiO_2 în forma anatas corespunde la unghiul $2\theta=25,4^\circ$ prezintă o intensitate mai mare odată cu creșterea cantității de dopant. Poziția peak-ului principal al zeolitului natural este neschimbată, indicând astfel faptul că structura zeolitului natural are o stabilitate termică bună și, de asemenea, pune în evidență faptul că cea mai mare parte a TiO_2 este distribuit pe suprafața zeolitului natural, în timp ce o parte a TiO_2 este încapsulat în cavitățile zeolitului natural. În cazul materialului zeolitic funcționalizat cu TiO_2 dopat cu 3% Ag/N, intensitatea peak-ului atribuit anatasului este mai mare, probabil datorită unei cantități mai mari de TiO_2 reținută pe suprafața zeolitului în proba analizată.

În cazul tratării *fast hydrothermal* a materialelor zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat și dopat cu Ag sau N la temperatura de 150°C , timp de 30 minute, s-a observat că zeolitul funcționalizat cu TiO_2 nu prezintă modificări structurale în comparație cu zeolitul în forma sodiu. Peak-urile specifice clinoptilolitului sunt identificate la unghiul $2\theta\sim 10^\circ$, $22,5^\circ$ și 30° , iar peak-ul caracteristic TiO_2 în forma anatas corespunde unghiului $2\theta=25,5^\circ$. Poziția peak-ului principal al zeolitului este nemodificată, punând în evidență faptul că TiO_2 este încapsulat în cavitățile zeolitului natural sau distribuit pe suprafața acestuia. De asemenea, s-a putut observa ca atât prezența TiO_2 pe suprafața zeolitului, cât și metoda de funcționalizare (FH), nu modifică structura cristalină a zeolitului.

Domeniului de absorbție în spectrul UV-VIS pentru materialele selectate, sintetizate prin cele trei metode a arătat că:

Materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat și dopat cu Ag sau N (2%, respectiv 3%), sintetizate prin metoda calcinării, prezintă intensitatea

peak-urilor în domeniul UV mai redusă în comparație cu materialul zeolitic nefuncționalizat, iar benzile de absorbție se deplasează spre domeniul vizibil. Deplasarea spre domeniul vizibil se realizează gradual, probabil datorită reținerii unei cantități mai mari de TiO₂ pe suprafața zeolitului, dar și a gradului de dopare a dioxidului de titan.

Pentru zeolitul funcționalizat cu TiO₂ nedopat (sintetizat prin MHMW) intensitatea benzilor de absorbție este mai mare în domeniul UV, deoarece TiO₂ nedopat în forma anatas (având valoarea energiei benzii interzise de 3,2 eV) absoarbe puternic în acest domeniu.

Analiza FT-IR a materialelor zeolitice sintetizate prin cele trei metode a arătat următoarele:

- Banda de la 1630 cm⁻¹ este atribuită vibrației grupului OH din rețeaua zeolitului natural. Benzile de la 3540 și 3360 cm⁻¹ au fost atribuite modului de întindere asimetric și simetric al moleculelor de apă coordonate cu magneziul de la marginea canalelor, care se pare că a fost afectat de prezența dioxidului de titan.

- Banda corespunzătoare numărului de undă 2500 cm⁻¹ aparține legăturii de întindere OH din grupul SiOH și legătura Si-O-Al corespunzătoare zeoliților. La numărul de undă de 960 cm⁻¹ se observă apariția unei benzi care se regăsește doar la materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan (sintetizate prin cele trei metode), atribuit modului de întindere al legăturii tetraedrice [SiO₄] cu atomii de titan, iar banda corespunzătoare numărului de undă 560 cm⁻¹ corespunde TiO₂ în forma anatas și vibrațiilor inelului 5 al zeolitului

Determinarea suprafeței specifice, care reprezintă un aspect foarte important pentru aplicațiile materialelor în studiul efectului bactericid, arată că:

- Suprafața specifică a materialelor zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat și dopat cu Ag sau N este influențată de metoda de sinteză, cea mai mare valoare a suprafeței specifice fiind obținută pentru materialele sintetizate prin FH. Suprafața specifică cea mai mare s-a obținut pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO₂ dopat cu 3% Ag sintetizat prin FH.

Suprafața specifică a materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO₂ dopat depinde de metoda de sinteză în același fel ca și materialele zeolitice funcționalizate TiO₂ nedopat și de natura și cantitatea dopantului. Astfel prezența argintului mărește aria suprafeței specifice mult mai mult față de prezența azotului.

Rezultatele analizei SEM/EDAX au permis stabilirea următoarelor concluzii:

- Din analiza morfologică a suprafeței se poate observa că nanoparticulele de TiO₂ au cristalizat sub formă de aglomerări sferice cu o distribuție neuniformă pe suprafața și în cavitățile zeolitului, iar zeolitul sodic nu prezintă modificări structurale în urma funcționalizării. De asemenea, s-a observat că gradul de dopare nu a influențat forma și dimensiunea nanoparticulelor de dioxid de titan.

-Analiza elementală a pus în evidență atât elementele componente ale zeolitului sodic, cât și prezența dioxidului de titan nedopat și dopat cu Ag sau N.

Aceste metode de caracterizare au permis determinarea și stabilirea unor caracteristici esențiale ale materialelor pentru aplicarea acestora.

CAPITOLUL VI

APLICAȚII ALE ZEOLIȚILOR

FUNCȚIONALIZAȚI CU DIOXID DE TITAN ÎN

DEZINFECȚIA APEI

6.1. Considerații generale

Majoritatea microorganismelor din apă sunt eliminate printr-un tratament de purificare a acesteia. Totuși, pentru a avea siguranța unei ape care să nu dăuneze sănătății, este necesar ca aceasta să fie dezinfectată. Microorganismele se găsesc peste tot în natură, majoritatea microorganismelor fiind inofensive și chiar contribuie la realizarea anumitor procese vitale corpului omenesc, cum ar fi metabolismul. Însă, există și microorganisme patogene nocive, care pot fi cauza unor îmbolnăviri (febra tifoidă, dizenteria, infecții hepatice, holera, etc.). Există în prezent mai mulți dezinfectanți care elimină sau distrug microorganismele patogene.

Poluarea microbiană a apei are drept consecințe transmiterea hidrică a unui mare număr de boli infecțioase, de cele mai multe ori cu caracter epidemic. În vederea înlăturării acestui pericol, s-au elaborat diferite metode de reducere a germenilor ca: sedimentarea simplă sau după prealabila coagulare, filtrare prin nisip, pământ cu infuzorii, antracit, microstrecurare etc., toate însă, cu eficiență limitată.

Dezinfecția apei se poate realiza atât prin mijloace fizice, ca: expunerea la radiații ultraviolete, ultrasunete, radiații ionizate, fierberea distilarea, filtrarea etc., cât și prin mijloace chimice, ca folosirea clorului și a compușilor săi (substanțe clorigene), ozonului, argintului, bromului, iodului, permanganatului și alte asemenea substanțe.

După structura celulară, în 1925, Chatton a împărțit lumea vie în *procariote* și *eucariote*. Din punct de vedere al organizării celulare, procariotele sunt organismele cele mai simple, neavând materialul genetic organizat într-un nucleu bine individualizat. Eucariotele, în schimb, au o organizare superioară, având materialul genetic condensat într-un nucleu bine individualizat, izolat de citoplasmă printr-o membrana nuclează. Pe lângă organizarea materialului genetic, între procariote și eucariote mai există și alte diferențe majore la nivel celular, atât din punct de vedere structural, cât și funcțional. Din grupul *Procariota* fac parte: *Bacteria* și *Archaea*, iar din grupul *Eucariotelor* fac parte: *Protista*, *Fungi*, *Plantae* și *Animalia* [338].

Genul *Streptococcus* face parte din Regnul Procariota sau Monera, Increngatura Firmicutes, Clasa Bacilli, Ordinul Lactobacillales, Familia Streptococaceae. Bacteriile acestui gen sunt bacterii sferice, coloniale, prezentându-se fie în grupuri sub forma de lanț sau șirag de perle, fie două câte două. Din punct de vedere al colorației Gram sunt bacterii Gram + (pozitive) [339, 340].

Colorația Gram este o colorație compusă folosită în microbiologie pentru examenul microscopic al bacteriilor, care a permis clasificarea acestora în funcție de afinitatea tinctorială a peretelui bacterian. Metoda a fost inventată de bacteriologul danez Hans Christian Gram, în anul 1884. Colorantul bazic (violet de gențiană) pătrunde în celula bacteriană și reacționează cu componenții acizi din citoplasmă

care, după tratarea cu soluția Lugol (iodură de potasiu), formează un complex stabil intracelular. Acest complex insolubil este specific bacteriilor Gram pozitive ce nu se decolorează cu alcool sau acetonă. Bacteriile Gram negative în care nu se formează acest complex stabil, se decolorează și trebuie recolorate cu alt colorant de contrast (fucsina).

Multe specii ale genului *Streptococcus* sunt răspunzătoare de o serie de boli infecțioase la animale și om: pneumonia bacteriană, meningita, endocardita, erizipelul, etc. Există însă și o serie de specii nepatogene. Unele specii de streptococi fac parte din microbiota normală, comensală a organismului.

Enterococii sunt cocci gram-pozitivi care pot supraviețui unor condiții aspre în natură, putând fi găsiți în sol, apă și plante. Unele tulpini sunt folosite la fabricarea de produse alimentare, în timp ce altele sunt cauza unor infecții grave umane și animale (de exemplu, acestea populează tractul gastro-intestinal și genital la oameni). De asemenea, ele sunt asociate atât cu comunitatea cât și cu infecțiile dobândite în spital. Enterococii pot crește într-un interval de temperatură de 10-42°C și în medii cu valorile mari ale pH-ului, unele dintre acestea sunt cunoscute ca fiind mobile. Deși există peste 15 de specii de genul *Enterococcus*, un procent de 80-90% din izolările clinice sunt *E. faecalis* [344,345]. De obicei, Enterococii formează lanțuri scurte sau sunt aranjate în perechi, dar în anumite condiții de creștere, ei apar alungiți și cocobacilari. În general, Enterococi, sunt alfa-hemolitici. Unii posedă antigenul din grupul D Streptococi Lancefield și pot fi detectați folosind teste cu anticorpi monoclonali. Enterococii sunt enzime negative anaerobe, capabile să se dezvolte în soluție de NaCl 6,5%. Enterococii prezintă o provocare din punct de vedere terapeutic datorită rezistenței lor față de multe medicamente antimicrobiene "inclusiv agenți activi ai peretelui celular, aminoglicozide, penicilina și ampicilina" [338].

S-a dovedit că enterococii prezintă o provocare terapeutică, datorită rezistenței lor la multe medicamente antimicrobiene, incluzând aminoglicozidele, penicilină și ampicilină și vancomicină [341-343]. Enterococi, au capacitatea de a dobândi un mare factor de rezistență antimicrobiană, care prezintă probleme serioase în îngrijirea pacienților cu infecții enterococcale [344]. În general, enterococi izolați cu susceptibilitate scăzută la vancomicină pot fi clasificați în van A, B van și vanC. VanA și vanB reprezintă cea mai mare amenințare, deoarece acestea sunt cele mai rezistente. Având în vedere că genele de rezistență se efectuează pe o plasmidă, acestea sunt ușor transferabile, *E. faecalis* putând transfera aceste plasmide prin conjugare [338,339]. *E. faecalis*, de asemenea, sunt rezistenți la teicoplanin (antibiotic folosit în profilaxia și tratamentul infecțiilor cauzate de bacteriile Gram pozitive). Au fost găsite tulpini de enterococi dependente de vancomicina, dar sunt foarte rare denumit VRE – Enterococi rezistenți la vancomicină) [338].

6.2. Testarea efectului bactericid al materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristalele de TiO_2

În testele experimentale pentru demonstrarea efectului bactericid în dezinfectia apei au fost utilizate materiale zeolitice funcționalizate cu nanocristalele de TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N, obținut prin cele trei metode prezentate în capitolul 5. În tabelul 6.1. sunt prezentate materialele utilizate în testarea experimentală pentru demonstrarea calităților bactericide.

Determinările experimentale au fost efectuate în cooperare cu Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară a Banatului Timișoara, catedra Controlul și expertiza produselor alimentare, disciplina Microbiologie.

Tabelul 6.1. Materialele utilizate în testările experimentale

Nr.crt	Denumire material
1	Z-TiO ₂ SG
2	Z-TiO ₂ SG-Ag ₂
3	Z-TiO ₂ SG-Ag ₃
4	Z-TiO ₂ SG-N ₂
5	Z-TiO ₂ SG-N ₃
6	Z-TiO ₂ FH
7	Z-TiO ₂ FH-Ag ₂
8	Z-TiO ₂ FH-Ag ₃
9	Z-TiO ₂ FH-N ₂
10	Z-TiO ₂ FH-N ₃
11	Z-TiO ₂ MHMW
12	Z-TiO ₂ MHMW-Ag ₂
13	Z-TiO ₂ MHMW-Ag ₃
14	Z-TiO ₂ MHMW-N ₂
15	Z-TiO ₂ MHMW-N ₃

În experimentele microbiologice s-au utilizat culturi de bacterii *Enterococcus faecalis* ATCC 29212.

În tabelul 6.2. este prezentată aparatura utilizată în experimentele bacteriologice.

Tabelul 6.2. Aparatura de laborator utilizată în experimentele bacteriologice

Aparatura	Firma producătoare
Termostat Binder BD 53	Binder Labortechnik GmbH
Hotă cu flux de aer laminar vertical, Biosafe 1.2	Heto Holten, Danemarca
Autoclavă verticală HV-L 50	HMC-Europe GmbH
Baie de apă GFL 1041	GFL GmbH

6.2.1. Modul de lucru

Determinarea eficienței materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristale de dioxid de titan dopate cu ioni metalici și nemetalici s-a efectuat pe suspensii microbiene de *Enterococcus faecalis* ATCC 29212. S-a considerat utilă utilizarea acestui gen de microbi, deoarece enterococii pot fi considerați indicatori ai poluării apei.

Suspensia microbiană s-a obținut prin hidratarea timp de 30 de minute a unei pastile dintr-o tulpină *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 Epower TM într-un flacon de 99 mL apă distilată tamponată la temperatură de 36°C. Suspensia s-a agitat continuu timp de 5 minute și s-a obținut o suspensie de concentrație 65X10³ UFC (Unități formatoare de colonii). S-a prelevat 1 mL din suspensia obținută și s-a distribuit în 99 mL apă distilată tamponată având temperatura de 36°C. S-a agitat

pentru distribuirea uniformă a celulelor bacteriene în tot volumul. Numărul de germeni viabili poate varia între 30 și 80/mL de suspensie. În cadrul acestor determinări s-au dezvoltat 34 germeni/mL.

Pentru determinarea cu exactitate a UFC/mL de probă analizată s-a utilizat tehnica de lucru din standardul ISO 7899-2:2000 pentru izolarea și confirmarea prezenței enterococilor intestinali [346]. Astfel, a fost prelevat 1 mL din suspensia bacteriană obținută și s-a însămânțat prin înglobare în mediul de cultură bilă – aesculin – azidă (Producător Scharlau Chemie S.A. Spania). Înglobarea s-a realizat prin depunerea suspensiei bacteriene într-o placă Petri cu diametrul de 9 mm peste care s-a adăugat mediu de cultură, omogenizând permanent, astfel încât să existe o repartiție uniformă a celulelor bacteriene în mediu. Probele astfel obținute s-au lăsat la răcit și solidificat, apoi au fost termostatate timp de 24 de ore la temperatura de 44°C.

Streptococii fecali sunt capabili să reducă clorura de 2,3,5-trifeniltetrazoliu la formazan și să hidrolizeze aesculina la 44°C pe mediul de cultură. Produsul final 6,7-dihidroxicumarin se combină cu ionii Fe(III) pentru a da un compus de colorație neagră, care difuzează în mediul de cultură, dând un aspect caracteristic, observabil pe plăcile Petri. Citirile s-au efectuat după 24 de ore.

Înainte de utilizare, materialele zeolitice funcționalizate au fost sterilizate prin autoclavare la temperatura de 120°C. Au fost cântărite câte 0,05 g, respectiv 0,1 g din fiecare probă și transferate în flacoane sterile în care a fost introdus anterior, în condiții aseptice, inoculul (10 mL). Flacoanele astfel pregătite au fost iradiate timp de 60-120-180 minute cu o lampă emițând radiații din spectrul vizibil. Pentru punerea în evidență a efectului bactericid a materialelor studiate au fost urmărite două aspecte: observarea efectului iradierii asupra dezvoltării coloniilor și efectul zeolitului sodic nefuncționalizat asupra culturilor bacteriene. Pentru studiul acestor fenomene s-au utilizat două categorii de probe martor. Prima categorie de probe martor, care conține doar inocul, nu a fost tratată cu materiale zeolitice funcționalizate, iar a doua categorie conține inocul și zeolit în forma sodiu nefuncționalizat cu dioxid de titan. Câte o probă din fiecare categorie a fost iradiată, iar celelalte două au fost păstrate la întuneric. Evaluarea dezvoltării UFC (unități formatoare de colonii) s-a făcut comparativ cu probele martor neiradiate și cele iradiate.

Pentru testarea viabilității UFC, după iradiere timp de 60-120-180 minute, atât a probele martor, cât și pentru probele tratate cu dozele de 0,05 g, respectiv 0,1 g de zeolit funcționalizat cu dioxid de titan, au fost prelevate câte 1 mL de suspensie și s-au însămânțat prin înglobare în mediu de cultura bila aesculina azida. Determinările cantitative s-au efectuat după incubarea plăcilor Petri însămânțate, la temperatura de 44°C timp de 24 ore. Plăcile Petri au fost observate, prelucrate și fotografiate.

Valoarea UFC în plăcile Petri martor doar cu inocul, fără zeolit funcționalizat cu nanocristale de TiO₂ cât și pentru probele care conțineau inocul și zeolit sodic nefuncționalizat, neiradiate/iradiate, a fost de 34 germeni. Astfel a fost pus în evidență faptul că simpla iradiere a probelor nu a produs moartea celulelor bacteriene și nu se produc modificări ale UFC față de probele martor neiradiate, dar și faptul că zeolitul sodic nefuncționalizat nu are efect bactericid. Aceste aspecte sunt foarte importante, pentru că în caz contrar ar fi fost foarte greu de apreciat dacă și în ce proporție numai materialul bactericid utilizat sau doar radiația luminoasă la care au fost expuse bacteriile sau ambii factori sunt răspunzători de moartea celulară.

6.3. Evaluarea efectului bactericid

6.3.1. Evaluarea efectului bactericid al materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristalelor de TiO₂ nedopate/dopate cu Ag sau N obținute prin metoda calcinării

Rezultatele determinărilor experimentale, având ca agent activ zeoliți funcționalizați cu nanocristale de TiO₂ nedopate /dopate cu Ag sau N, sintetizați prin metoda calcinării sunt prezentate în tabelul 6.3.

Tabelul 6.3. Eficiența bactericidă a materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristale de TiO₂ nedopate/dopate cu Ag sau N, sintetizate prin metoda calcinării

Cod probă	Doza (g)	Timp iradiere (minute)	UFC / mL	Eficiența bactericidă (%)
Z-TiO ₂ SG	0,05	60	22	38
		120	19	44
		180	14	58
	0,1	60	20	41
		120	17	50
		180	13	61
Z-TiO ₂ SG-Ag ₂	0,05	60	8	76
		120	1	97
		180	0	100
	0,1	60	6	82
		120	0	100
		180	0	100
Z-TiO ₂ SG-Ag ₃	0,05	60	1	97
		120	0	100
		180	0	100
	0,1	60	0	100
		120	0	100
		180	0	100
Z-TiO ₂ SG-N ₂	0,05	60	4	88
		120	1	97
		180	0	100
	0,1	60	2	94
		120	0	100
		180	0	100
Z-TiO ₂ SG-N ₃	0,05	60	9	73
		120	3	91
		180	0	100
	0,1	60	3	91
		120	2	94
		180	0	100

Din datele experimentale se poate observa că eficiența bactericidă este diferită în funcție de materialele folosite, dozele și timpii de iradiere utilizați. Cele mai mici valori s-au obținut în cazul utilizării zeoliților funcționalizați cu dioxid de titan nedopat, unde numărul de colonii dezvoltate sunt sensibil apropiate de valoarea prezentată de proba martor. Deși au fost crescute atât doza de material, cât și timpul de iradiere, eficiența bactericidă a materialelor nu a fost mai mare de 61%. O îmbunătățire substanțială a efectului bactericid a rezultat în cazul materialelor zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan dopat cu Ag, unde s-au obținut eficiențe bactericide de 100% pentru ambele materiale utilizate, la timpii de iradiere mai mari de 60 minute. După cum se poate constata din valorile eficienței bactericide prezentate în tabelul 6.3., materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan dopat cu N, au prezentat eficiență mai redusă, obținându-se probe sterile la doze și timpii de iradiere mai mari.

Astfel, în cazul utilizării zeolitului funcționalizat cu dioxid de titan nedopat s-a obținut o eficiență bactericidă cuprinsă între 38% și 61%. Diferențele între valorile eficienței bactericide sunt relativ mici. Cel mai bun rezultat s-a obținut în cazul utilizării a 0,1 g Z-TiO₂SG la timpul de iradiere (TI) de 180 minute, după cum se poate observa și în figura 6.1, unde sunt prezentate evoluțiile materialelor în acțiunea bactericidă asupra streptococilor fecali.

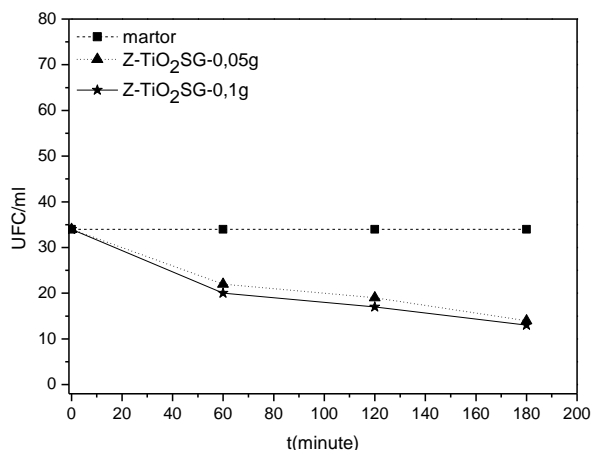


Figura 6.1. Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂SG asupra streptococilor fecali

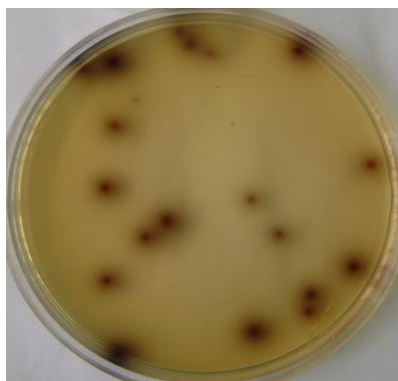


Figura 6.2. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,1 g Z-TiO₂SG la TI 60 minute

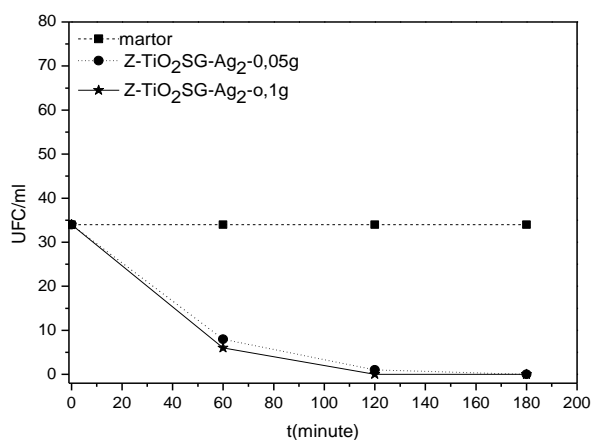


Figura 6.3. Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂SG-Ag₂ asupra streptococilor fecali

Rezultatele activității bactericide asupra streptococilor fecali a zeolitului funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu Ag, în concentrație de 2% Ag și 3% Ag, sunt prezentate în figurile 6.3. și 6.4. Se poate observa că, în cazul utilizării a 0,05 g la timpul de iradiere de 120 minute pentru Z-TiO₂SG-Ag₂ (figura 6.3.) și 60 minute în cazul Z-TiO₂SG-Ag₃ (figura 6.4.), numărul celulelor viabile a streptococilor fecali ajunge la zero. La o doză mai mare de materiale, de 0,1 g, timpul de iradiere de 60 minute este suficient pentru obținerea de probe sterile, eficiența bactericidă fiind de

100%, după cum se poate observa și din imaginile foto prezentate în figura 6.5. Este important de menționat faptul că timpul de contact este un factor important în îndepărtarea microorganismelor din apă, astfel că, odată cu creșterea timpului de contact are loc scăderea numărului de celule viabile de microorganisme studiate.

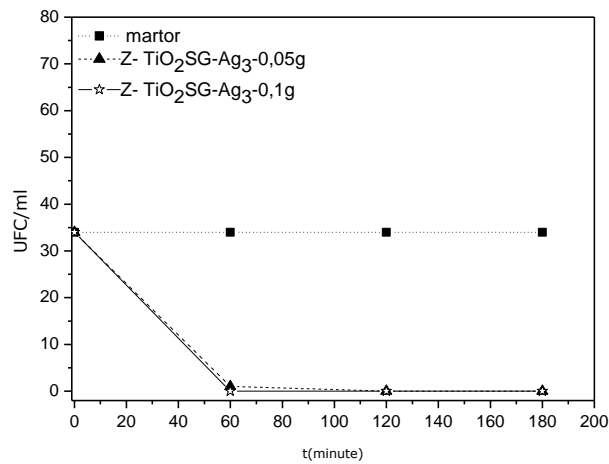


Figura 6.4. Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂SG-Ag₃ asupra streptococilor fecali

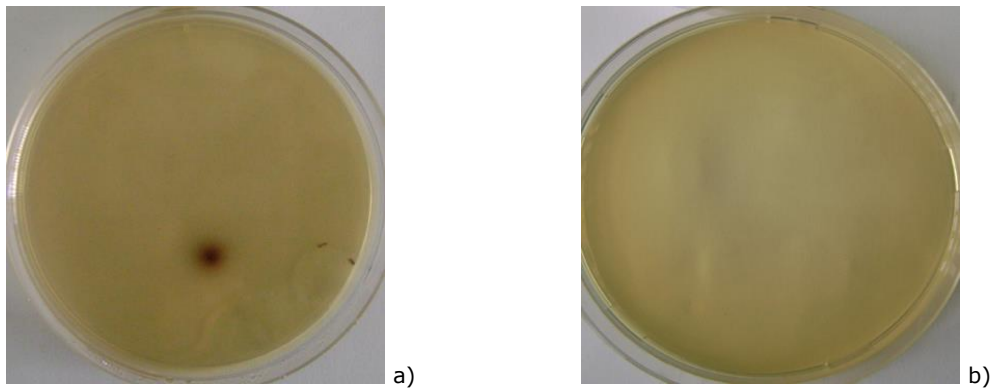


Figura 6.5. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,05 g Z-TiO₂SG-Ag₂ (a) și 0,05 g Z-TiO₂SG-Ag₃ (b) la TI 120 minute

În cazul tratării cu zeolit funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu N, în concentrație de 2% N și 3% N, a apei contaminate cu streptococi fecali, se observă că eficiența bactericidă este ușor mai scăzută decât în cazul utilizării zeolitului funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu Ag.

În figurile 6.6. și 6.7. sunt prezentate evoluțiile acțiunii bactericide ale Z-TiO₂SG-N₂ și Z-TiO₂SG-N₃. La utilizarea unei doze de 0,05 g de Z-TiO₂SG-N₂ viabilitatea bacteriilor scade progresiv proporțional cu timpul de iradiere, astfel că după 180 minute se obțin probe sterile, eficiența bactericidă fiind de 100%. La creșterea dozei de bactericid este suficient un timp de iradiere mai mic pentru ca valoarea UFC sa ajungă la zero, după cum se poate observa în figura 6.6. În cazul tratării apei cu Z-TiO₂SG-N₃ nu au fost observate modificări semnificative în viabilitatea bacteriilor față de utilizarea zeolitului funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu 2% N. și în acest caz, la timpul de iradiere de 180 de minute, s-au obținut probe sterile, fapt observat în figura 6.7.

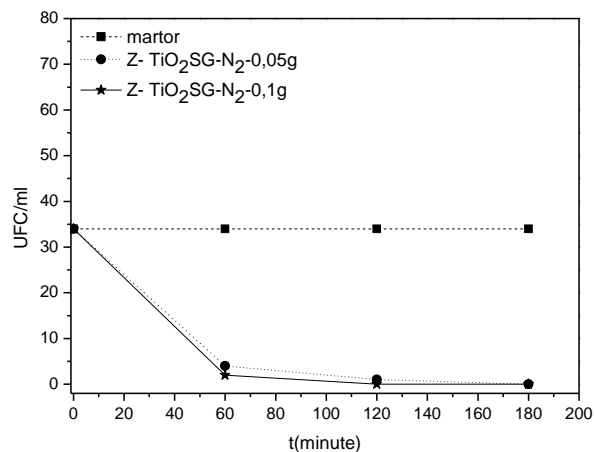


Figura 6.6. Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂SG-N₂ asupra streptococilor fecali

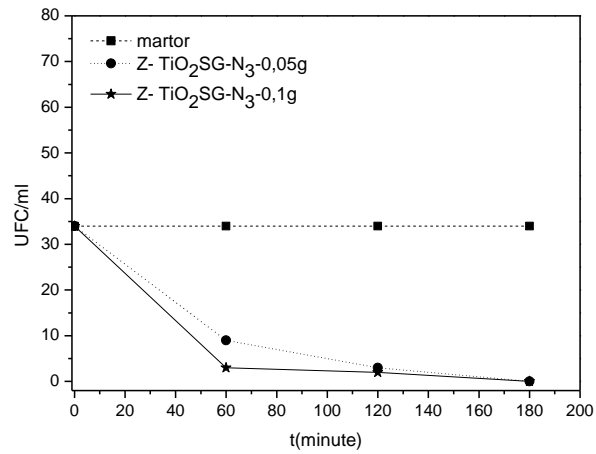


Figura 6.7. Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂SG-N₃ asupra streptococilor fecali

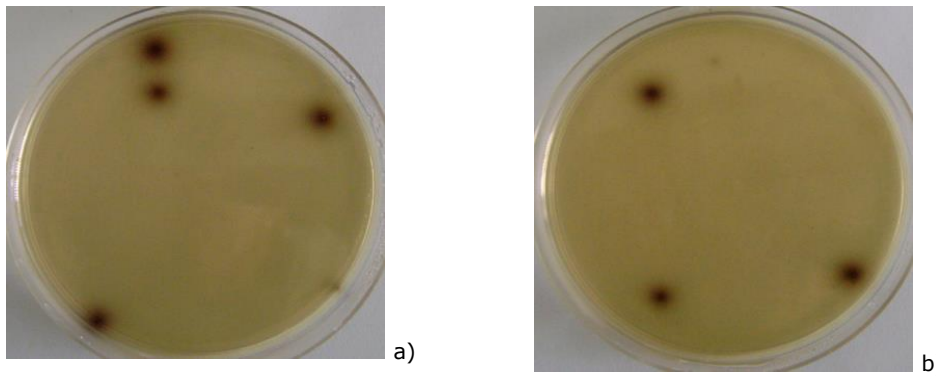


Figura 6.8. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,05 g Z-TiO₂SG-N₃ (a) la TI 60 minute și 0,05 g Z-TiO₂SG-N₃ (b) la TI 120 minute

6.3.2. Evaluarea efectului bactericid al materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristalele de TiO₂ nedopate/dopate cu Ag sau N, sintetizate prin metoda hidrotermală în câmp de microunde

Rezultatele determinărilor experimentale privind efectul bactericid, având ca agent activ zeoliți funcționalizați cu nanocristale de TiO₂ nedopate /dopate cu Ag sau N, sintetizați prin metoda hidrotermală în câmp de microunde, sunt prezentate în tabelul 6.4.

Tabelul 6.4. Eficiența bactericidă a materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristalele de TiO₂ nedopate/dopate cu Ag sau N, sintetizate prin metoda hidrotermală în câmp de microunde

Cod probă	Doza (g)	Timp iradiere (minute)	UFC/ mL	Eficiența bactericidă (%)
Z-TiO ₂ MHMW	0,05	60	33	3
		120	30	11
		180	25	26
	0,1	60	30	11
		120	25	26
		180	25	26
Z-TiO ₂ MHMW-Ag ₂	0,05	60	6	82
		120	0	100
		180	0	100
	0,1	60	0	100
		120	0	100
		180	0	100
Z-TiO ₂ MHMW-Ag ₃	0,05	60	2	94
		120	0	100
		180	0	100
	0,1	60	0	100
		120	0	100
		180	0	100
Z-TiO ₂ MHMW-N ₂	0,05	60	10	70
		120	9	73
		180	4	88
	0,1	60	9	73
		120	5	85
		180	0	100
Z-TiO ₂ MHMW-N ₃	0,05	60	5	85
		120	4	88
		180	4	88
	0,1	60	4	88
		120	1	97
		180	0	100

Din datele experimentale se poate observa că eficiența bactericidă este diferită în funcție de materialele, dozele și timpii de iradiere utilizați. În cazul utilizării zeolitului funcționalizat cu dioxid de titan nedopat s-a obținut o eficiență bactericidă cuprinsă între 3% și 26%. Efectul cel mai scăzut s-a obținut în cazul utilizării a 0,05 g de catalizator, la timpul de iradiere de 60 minute, unde eficiența bactericidă a fost de doar 3%. Numărul UFC a scăzut odată cu creșterea timpului, după cum se poate observa și din figura 6.9. La o cantitate mai mare de catalizator, de 0,1 g se observă o scădere a viabilității bacteriilor, dar nu apar modificări semnificative odată cu creșterea timpului de iradiere, numărul coloniilor rămânând constant, fapt observat și din imaginea foto figura 6.10.

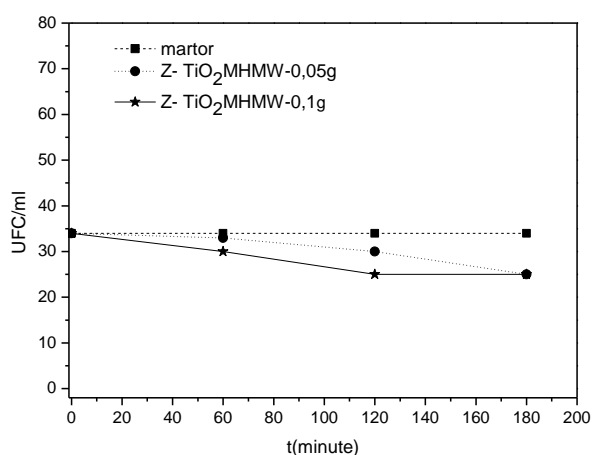


Figura 6.9. Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂MHMW asupra streptococilor fecali

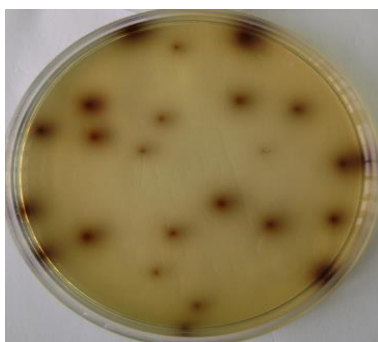


Figura 6.10. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,1 g Z-TiO₂MHMW la TI 180 minute

În figurile 6.11. și 6.12. sunt prezentate evoluțiile UFC ale streptococilor fecali utilizând ca agent bactericid zeoliții funcționaliizați cu dioxid de titan dopat cu 2% Ag, respectiv 3% Ag. Din figurile 6.11., 6.12. și imaginile foto ale plăcilor Petri, prezentate în figura 6.13., se poate constata că la utilizarea unei doze de 0,05 g de Z-TiO₂MHMW-Ag₂, respectiv Z-TiO₂MHMW-Ag₃, la timpul de iradiere de 60 minute

viabilitatea bacteriilor este foarte scăzută, eficiența bactericidă fiind de peste 80%. La creșterea timpului de iradiere, în cazul utilizării ambelor materiale luate în studiu, se obțin probe sterile, valoarea UFC fiind zero.

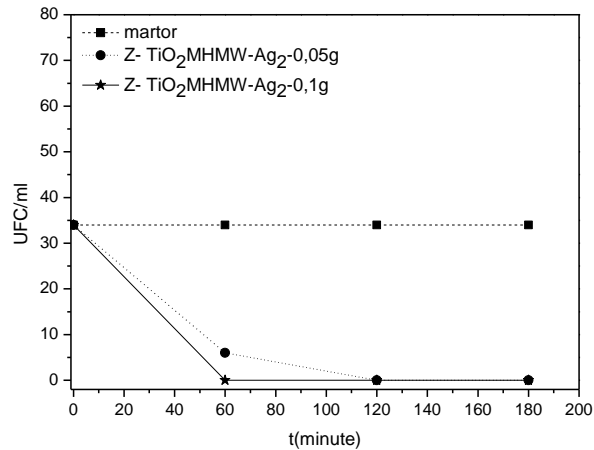


Figura 6.11. Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂MHMW-Ag₂ asupra streptococilor fecali

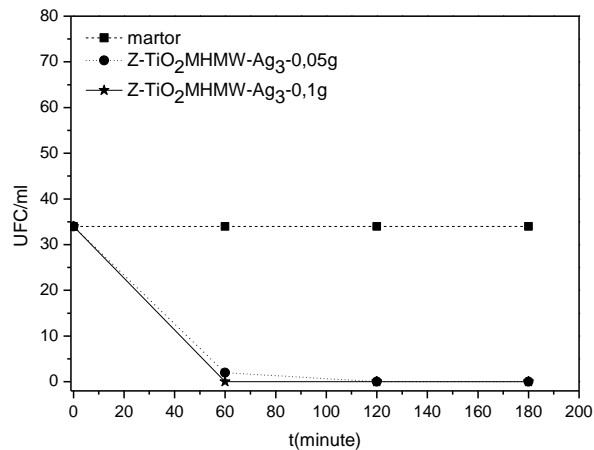


Figura 6.12. Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂MHMW-Ag₃ asupra streptococilor fecali

Mărind doza de materiale, se poate observa că timpul de 60 minute este suficient pentru obținerea unei eficiențe bactericide de 100% în cazul ambelor materiale studiate. Gradul de dopare a dioxidului de titan nu au influențat activitatea bactericidă a materialelor zeolitice funcționalizate.

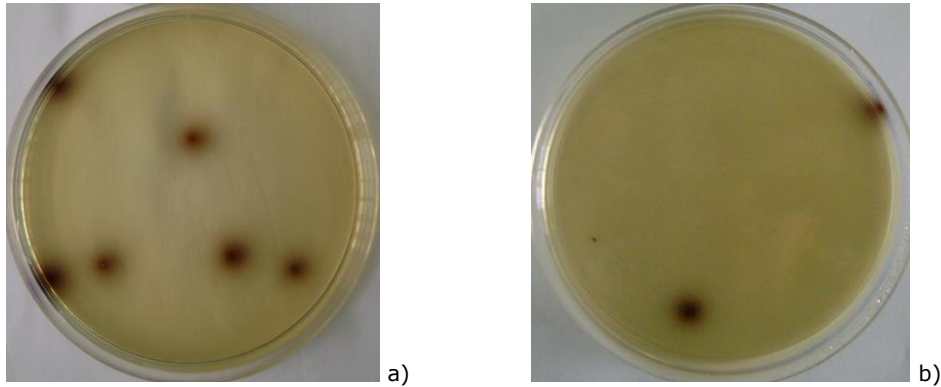


Figura 6.13. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,05 g Z-TiO₂MHMW-Ag₂ (a) și 0,05 g TiO₂MHMW-Ag₃ (b) la TI 60 minute

Activitatea bacterică a materialelor zeolitice funcționaliți cu dioxid de titan dopat cu 2% N, respectiv 3% N este prezentată în figurile 6.14. și 6.15. Din aspectul graficelor rezultă o activitate bacterică mai scăzută decât cea a zeoliților funcționaliți cu TiO₂ dopat cu Ag, obținuți prin aceeași metodă.

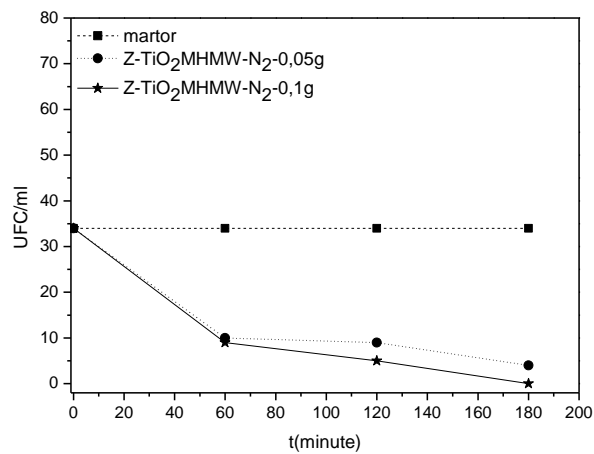


Figura 6.14. Acțiunea bacterică a Z-TiO₂MHMW-N₂ asupra streptococilor fecali

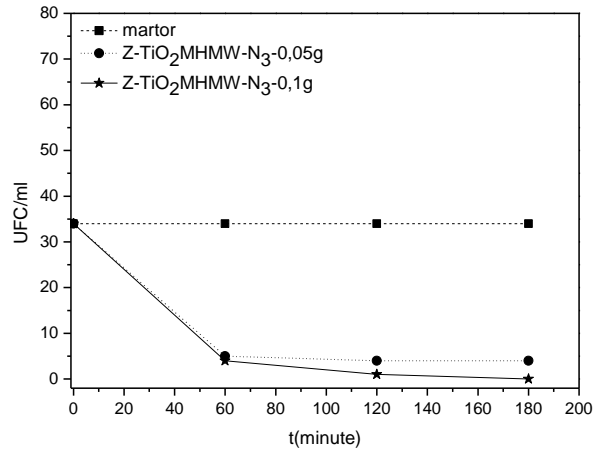


Figura 6.15. Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂MHMW-N₃ asupra streptococilor fecali

În cazul utilizării dozei de 0,05 g Z-TiO₂MHMW-N₂ nu se obțin probe sterile, valoarea UFC fiind de 10 colonii, după cum reiese din imaginea foto prezentată în figura 6.16.a. Totuși, eficiența bactericidă ajunge până la 88% după 120 minute de iradiere. La o doză mai mare de material (0,1 g), după 180 minute se obțin probe sterile, după cum rezultă din figura 6.14. O evoluție ușor îmbunătățită se obține în cazul utilizării a 0,05 g Z-TiO₂MHMW-N₃, când numărul de bacterii scade la jumătate, la timpul de iradiere de 60 minute, fenomen pus în evidență de imaginea foto a plăcii Petri prezentată în figura 6.16.b. Numărul coloniilor scade până la zero în cazul utilizării dozei de 0,1 g și a timpului de iradiere de 180 minute (figura 6.15.) și în acest caz, gradul de dopare a dioxidului de titan nu a influențat semnificativ activitatea bactericidă a zeoliților funcționalizați.

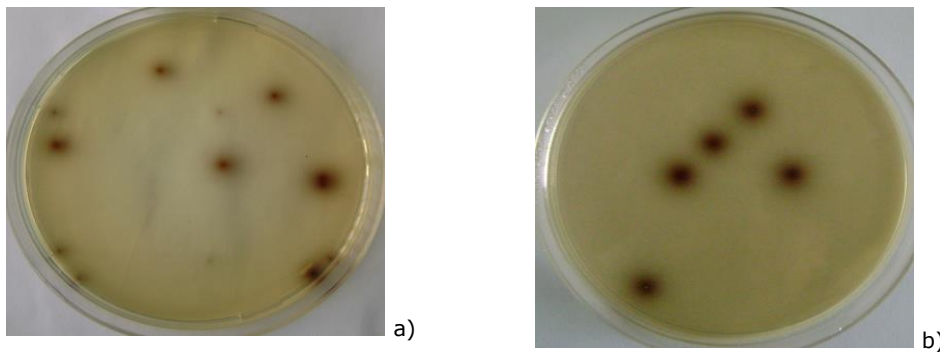


Figura 6.16. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,05 g Z-TiO₂MHMW-N₂ (a) și 0,05 g Z-TiO₂MHMW-N₃ (b) la TI 60 minute

6.3.3. Evaluarea efectului bactericid al materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristalelor de TiO_2 nedopate/dopate cu Ag sau N, sintetizate prin metoda *fast* hidrotermal

Rezultatele determinărilor experimentale privind efectul bactericid, având ca agent activ zeoliți funcționalizați cu nanocristale de TiO_2 nedopate /dopate cu Ag sau N, sintetizați prin metoda *fast* hidrotermal sunt redată în tabelul 6.5.

Și în cazul utilizării materialelor prezentate mai jos în tabel se constată că eficiența bactericidă este diferită în funcție de materialele, dozele și timpii de iradiere utilizați.

Tabelul 6.5. Eficiența bactericidă a materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristalelor de TiO_2 nedopate/dopate cu Ag sau N, sintetizate prin metoda *fast* hidrotermal

Cod proba	Doza (g)	Timp iradiere (minute)	UFC/mL	Eficiența bactericidă (%)
Z- TiO_2 FH	0,05	60	21	38
		120	18	47
		180	18	47
	0,1	60	12	64
		120	8	76
		180	8	76
Z- TiO_2 FH-Ag ₂	0,05	60	8	76
		120	2	94
		180	0	100
	0,1	60	4	88
		120	1	97
		180	0	100
Z- TiO_2 FH-Ag ₃	0,05	60	7	79
		120	1	97
		180	0	100
	0,1	60	3	91
		120	0	100
		180	0	100
Z- TiO_2 FH-N ₂	0,05	60	11	67
		120	6	82
		180	4	88
	0,1	60	7	79
		120	3	91
		180	3	91
Z- TiO_2 FH-N ₃	0,05	60	7	79
		120	3	91
		180	2	94
	0,1	60	5	85
		120	2	94
		180	2	94

În figura 6.17. este prezentată acțiunea bactericidă a Z-TiO₂FH asupra streptococilor fecali. Se poate observa că în cazul utilizării dozei de 0,05 g de material, valoarea UFC ajunge la 18 la timpul de iradiere de 180 minute, după cum rezultă și din imaginea foto figura.6.18. O evoluție pozitivă a eficienței bactericide se obține în cazul utilizării dozei de 0,1 g la timpul de iradiere de 120 minute, obținându-se o scădere a UFC până la valoarea 8, eficiența bactericidă fiind de 76%.

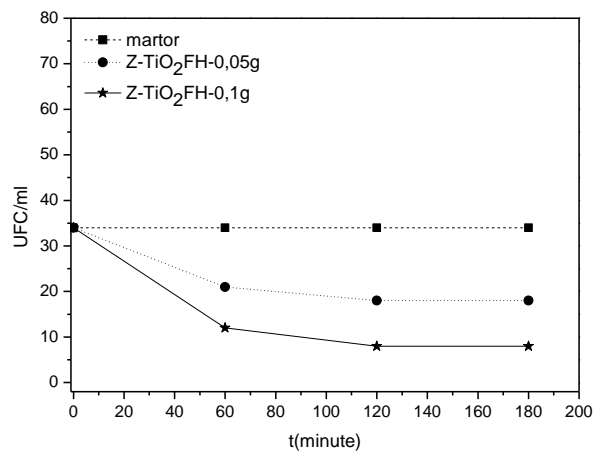


Figura 6.17. Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂FH asupra streptococilor fecali



Figura 6.18. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide 0,05 g pentru Z-TiO₂FH la TI 60 minute

Rezultatele activității bactericide asupra streptococilor fecali a zeolitului funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu Ag, în concentrație de 2% Ag, respectiv 3% Ag, obținut prin metoda *fast* hidrotermal, sunt prezentate în figurile 6.19. și 6.20. Din graficele prezentate reiese o scădere progresivă a UFC în funcție de dozele și timpii de iradiere utilizați. Astfel, în cazul utilizării dozei de 0,05 g, atât pentru Z-TiO₂FH-Ag₂, cât și pentru Z-TiO₂FH-Ag₃, se obțin probe sterile la timpul de iradiere de 180 minute. Odată cu creșterea dozei de catalizatori, o evoluție mai bună s-a înregistrat în cazul Z-TiO₂FH-Ag₃, când UFC devine zero după timpul de iradiere de 120 minute, aspect observat și din imaginile foto prezentate în figura.6.21.b. Gradul

de dopare a dioxidului de titan cu ioni de argint influențează sensibil activitatea bactericidă a zeoliților funcționalizați.

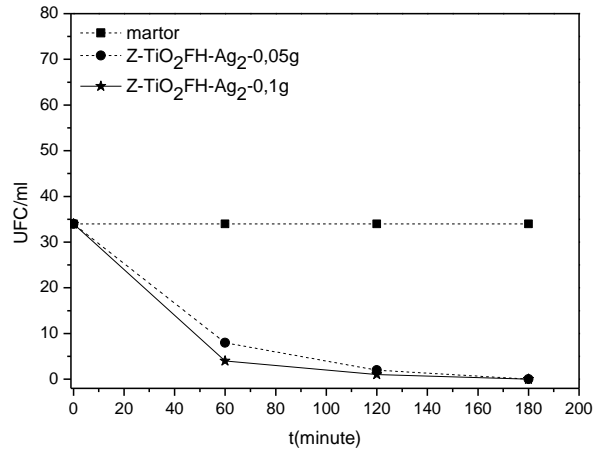


Figura 6.19. Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂FH-Ag₂ asupra streptococilor fecali

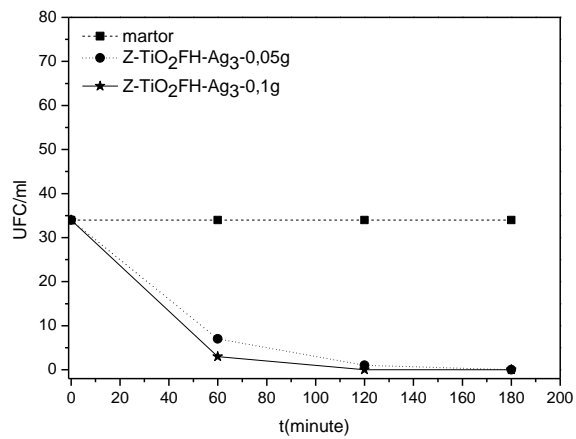


Figura 6.20. Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂FH-Ag₃ asupra streptococilor fecali

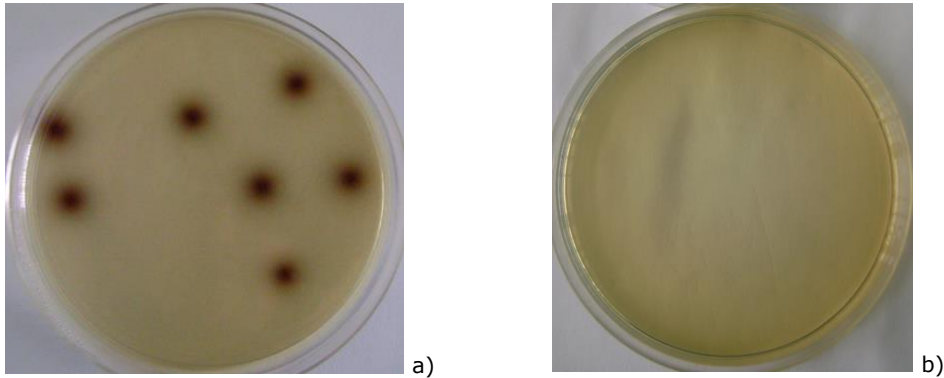


Figura 6.21. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,05 g Z-TiO₂FH-Ag₃ la TI 60 minute (a) și 0,05 g Z-TiO₂FH-Ag₃ la TI 180 minute (b)

În figurile 6.22. și 6.23. sunt prezentate acțiunile bactericide ale zeoliților funcționalizați cu dioxid de titan dopat cu 2% N, respectiv 3% N. Din graficele prezentate, reiese că valorile UFC evoluează în funcție de materialele, dozele și timpii de iradiere utilizați. Astfel, în cazul utilizării dozei de 0,05 g Z-TiO₂FH-N₂, respectiv Z-TiO₂FH-N₃, la cei trei timpi de iradiere, UFC scade până la două colonii, în primul caz, și patru colonii în al doilea caz. La o cantitate mai mare de catalizatori (0,01 g), evoluția UFC nu suportă modificări majore, observându-se o scădere nesemnificativă a coloniilor bacteriene, după cum se poate observa și din imaginile foto prezentate în figura.6.24.

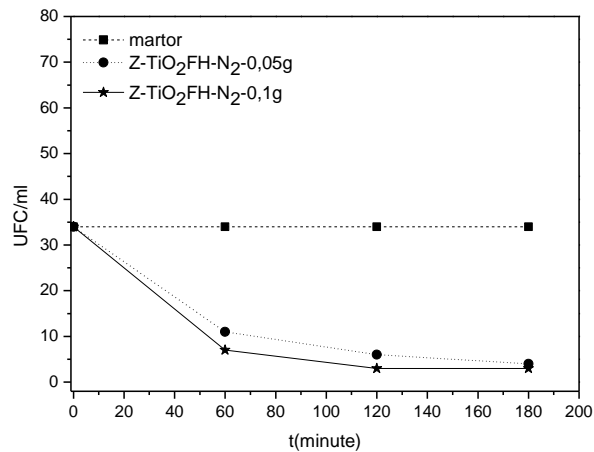


Figura 6.22. Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂FH-N₂ asupra streptococilor fecali

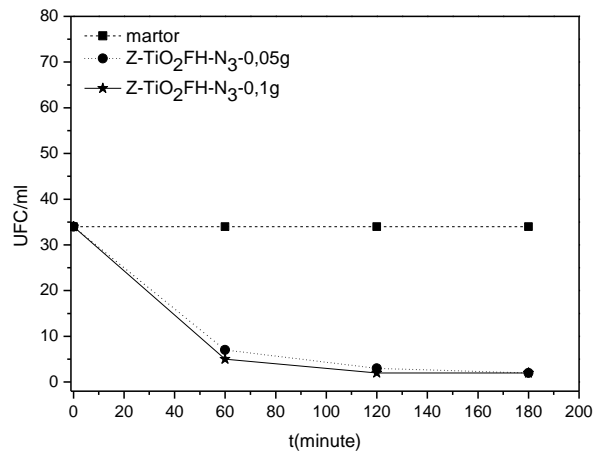


Figura 6.23. Acțiunea bactericidă a Z-TiO₂FH-N₃ asupra streptococilor fecali

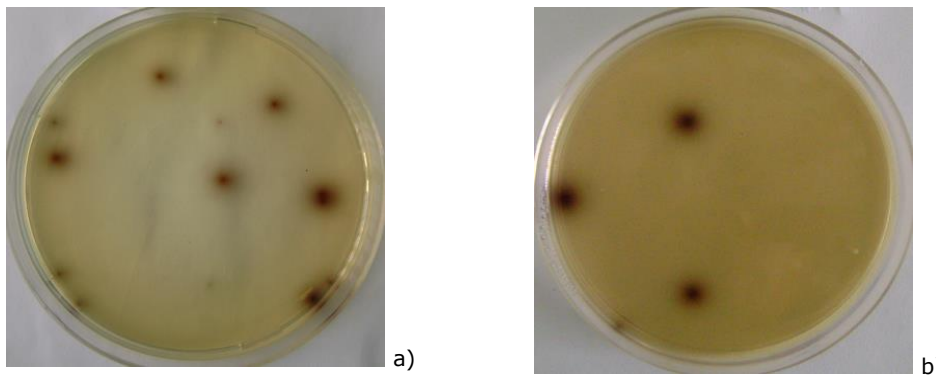


Figura 6.24. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru evidențierea acțiunii bactericide pentru 0,05 g Z-TiO₂FH-N₂ la TI 60 minute (a) și 0,05 g Z-TiO₂FH-N₃ la TI 120 minute (b)

Din rezultatele experimentale obținute la testarea efectului bactericid al materialelor zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat și dopat cu Ag sau N sintetizate prin cele trei metode (calcinare, hidrotermal în câmp de microunde și fast hidrotermal), s-a putut observa că viabilitatea bacteriană variază în funcție de materialul pe bază de TiO₂ utilizat pentru funcționalizarea zeolitului. Astfel, zeolitul funcționalizat cu dioxid de titan nedopat a prezentat o activitate bactericidă inferioară comparativ cu zeolitul funcționalizat cu TiO₂ dopat cu Ag sau N. Dintre cei doi ioni utilizați în doparea TiO₂, argintul a prezentat cea mai bună eficiență. Rezultatele obținute au fost previzibile în urma analizelor de spectrofotometrie de reflectanță difuză UV-VIS și din valorile suprafeței specifice determinate prin BET, prezentate în capitolul 5.

6.4. Concluzii parțiale

Din rezultatele experimentale reiese că materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat/dopat cu ioni de Ag sau N, la două grade de dopare de 2%, respective 3%, prezintă eficiențe bactericide diferite în funcție de metoda de sinteză, tipul de material, dozele de material utilizate, timpii de iradiere și într-o oarecare măsură de dopantul utilizat și gradul de dopare al dioxidului de titan.

Materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat sintetizate prin cele trei metode au prezentat eficiență bacterică mai scăzută decât zeoliții funcționalizați cu TiO_2 dopat cu Ag sau N.

Din determinările eficienței bactericide ale zeoliților funcționalizați cu TiO_2 dopat cu Ag obținuți prin cele trei metode de sinteză menționate, a rezultat că activitatea bacterică a depins de cantitatea de catalizator, timpul de iradiere și foarte puțin de gradul de dopare a TiO_2 . Eficiență bacterică foarte bună s-a obținut în cazul materialelor sintetizate prin metoda calcinării și metoda hidrotermală în câmp de microunde, la ambele doze utilizate și timpi de iradiere de 60 minute (TI mic). În cazul materialelor sintetizate prin metoda fast hidrotermal s-au obținut probe sterile la timpi de iradiere mai mari.

Zeoliții funcționalizați cu TiO_2 dopat cu N, obținuți prin cele trei metode de sinteză menționate, au prezentat o eficiență bacterică inferioară față de zeoliții funcționalizați cu TiO_2 dopat cu Ag. Materialele sintetizate prin metodele: hidrotermală în câmp de microunde și calcinare, au prezentat eficiență bacterică foarte bună la timpi de iradiere mai mari de 60 minute, unde s-au obținut probe sterile, iar cele obținute prin metoda *fast hydrothermal* au prezentat o eficiență bacterică de peste 90% la doze mai mari de material.

CAPITOLUL VII

CONCLUZII FINALE

Pentru rezolvarea problematicii complexe vizate în această teză, s-a realizat un studiu comparativ al performanțelor materialelor sintetizate, fapt ce a necesitat o abordare sistematică începând cu metodele de sinteză și caracterizare și încheind cu testarea acestor materiale ca bactericid în decontaminarea apei.

În cadrul determinărilor experimentale au fost sintetizate, caracterizate și testate materiale zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N.

Într-o primă etapă s-a realizat sinteza și caracterizarea dioxidului de titan nedopat și dopat prin cele trei metode: sol-gel, hidrotermal în câmp de microunde și *fast hydrothermal*. Pentru atingerea obiectivelor propuse în cadrul acestui studiu, în urma rezultatelor obținute din spectrele de difracție de raze X, pentru funcționalizarea zeolitului, au fost selectate doar materialele de dioxid de titan care au prezentat forma cristalină anatas.

Următoarea etapă a constat în funcționalizarea zeolitului natural (clinoptilolit) cu TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N prin metodele: calcinare și hidrotermal (în câmp de microunde și *fast*).

Ultima etapă a constat în testarea efectului bactericid al materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N.

Realizarea fiecărei etape a permis obținerea următoarelor concluzii:

- În cazul obținerii dioxidului de titan nedopat și dopat prin metoda sol-gel: s-a utilizat ca precursor pentru titan izopropoxidul de titan, pentru doparea cu Ag s-a folosit azotatul de argint, iar pentru N ureea. Gradul de dopare pentru dioxidului de titan s-a realizat prin utilizarea unei cantități de dopant prin care să se atingă concentrațiile 2%, respectiv 3% (procente de masă) pentru fiecare dopant utilizat, la temperatura de calcinare de 500°C, respectiv 600°C, timp de 3 ore;
- Sinteza materialelor prin metoda hidrotermală în câmp de microunde s-a realizat în autoclave de teflon, utilizând precursor alcoxic; temperaturile de lucru fiind de 150°C, respectiv 200°C, timp de 15, respectiv 30 minute. Gradul de umplere a autoclavei a fost de 50%, iar încălzirea s-a realizat în câmp de microunde.
- Pentru sinteza dioxidului de titan prin metoda *fast hydrothermal* s-au utilizat autoclave de cuarț; temperaturile de autoclavare au fost de 150°C, respectiv 200°C, timp de 15, respectiv 30 minute, iar gradul de umplere a autoclavei a fost de 50%. Încălzirea s-a realizat în ulei siliconic încălzit în prealabil la temperatura de lucru.
- Condițiile de sinteză ale TiO_2 nedopat și dopat cu ioni de metalici (Ag) sau nemetalici (N) au fost selectate astfel încât să se atingă un spectru cât mai larg pentru valorile parametrilor care influențează compoziția, proprietățile morfologice și structurale, și care să permită optimizarea condițiilor de sinteză în vederea utilizării acestuia pentru funcționalizarea materialelor zeolitice în vederea atingerii scopului propus în acest studiu.
- Principalul scop în ceea ce privește structura cristalină a dioxidului de titan nedopat și dopat, a fost acela de a obține faza cristalină anatas ca fază unică

sau fază predominantă. De asemenea, s-a urmărit obținerea unor materiale cu dimensiuni nanometrice ale cristalitelor, în intervalul 4-30 nm.

★ *Rezultatele de difracție de raze X au arătat că:*

- Structura cristalină a TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N sintetizat prin metoda SG este influențată de temperatura de calcinare.
- Materialele sintetizate la temperatura de 500°C au cristalizat sub formă anatas. Crescând temperatura la 600°C se obține amestec de faze (anatas și rutil), acest fenomen fiind posibil datorită temperaturii mai mari de calcinare, atunci când faza metastabilă anatas, trece progresiv în fază stabilă termodinamic, rutil.
- În cazul materialelor obținute prin MHMW, structura cristalină este influențată atât de temperatura, cât și de timpul de autoclavare. Astfel, la temperatura de autoclavare de 150°C , timp de 15 minute, s-a obținut o singură fază cristalină, faza anatas; crescând temperatura la 200°C apare amestec de faze anatas-rutil.
- Tipul și gradul de dopare a dioxidului de titan nu a influențat structura cristalină a materialelor sintetizate prin metoda SG și MHMW
- La materialele sintetizate prin metoda FH apare amestec de faze anatas-brookit, exceptând TiO_2 dopat cu N la temperatura de 200°C (15 sau 30 minute), unde s-a obținut o singură fază cristalină (anatas).
- Structura cristalină a materialelor a fost influențată de tipul dopantului și de temperatura de lucru.
- Au fost calculate dimensiunile medii ale particulelor cu ecuația Scherrer, pentru dioxidul de titan nedopat și dopat cu Ag sau N, care au prezentat forma cristalină anatas. Astfel, pentru materialele sintetizate prin metoda SG dimensiunile medii ale particulelor s-au situat în domeniul 23-32 nm, iar pentru cele sintetizate prin MHMW și FH dimensiunile medii ale particulelor s-au situat în domeniul 4-10 nm. Materialele sintetizate prin metoda SG au dimensiuni medii mai mari decât cele sintetizate prin cele două metode hidrotermale. Pentru funcționalizarea materialelor zeolitice au fost alese doar materialele de TiO_2 nedopate și dopate cu Ag sau N care au prezentat forma cristalină anatas.

★ *Din rezultatele analizelor prin spectroscopie de reflectanță difuză UV-VIS pentru materialele selectate, sintetizate prin cele trei metode a reiesit că:*

- Dioxidul de titan nedopat sintetizat prin cele trei metode: SG, MHMW și FH, absoarbe doar în domeniul UV.
- Prin doparea TiO_2 cu ioni de Ag sau N s-a obținut o deplasare a benzii de absorbție către domeniul vizibil, spre lungimi de undă mai mari de 390 nm.
- Cea mai pregnantă deplasare a spectrului spre domeniul vizibil, de peste 400nm, s-a observat în cazul TiO_2 dopat cu 3% Ag, sintetizat prin metodele SG și MHMW.
- Doparea dioxidului de titan cu N a determinat o ușoară deplasare a spectrului de absorbție spre lungimi de undă mai mari de 390 nm.

★ *Rezultatele analizei prin microscopie electronică de baleiaj au permis stabilirea următoarelor concluzii:*

- Prin metoda sol-gel s-au obținut particule sferice, puternic aglomerate în formațiuni asimetrice de tip monolit. Atât tipul dopantului utilizat, cât și gradul de dopare nu a influențat mărimea, forma sau gradul de aglomerare al particulelor.
- Materialele sintetizate prin metodele MHMW și FH au formă sferică și sunt mai bine diferențiate decât materialele sintetizate prin metoda SG. Metoda

de sinteză și tipul dopantului a determinat gradul și modul de aglomerare a nanoparticulelor. Astfel, TiO_2 dopat cu Ag obținut prin MHMW a prezentat o aglomerare asimetrică de tip monolit, pe când cele dopate cu N sintetizate prin aceeași metodă, prezintă aglomerări sferice bine diferențiate.

- Din analiza morfologică a suprafeței TiO_2 sintetizat prin metoda FH a rezultat că particulele au formă sferică, sunt puternic aglomerate, iar modul de coeziune nu a fost influențat de tipul dopandului și de gradul de dopare.
- Analiza elementală a evidențiat atât puritatea materialelor obținute prin cele trei metode, cât și prezența dopanților (Ag sau N).

Funcționalizarea zeolitului natural a presupus parcurgerea a două faze:

- Pentru a se realiza un schimb ionic mai eficient, zeolitul natural a fost adus în forma sodiu, iar granulația utilizată a fost cuprinsă între 800-1200 μm . Prepararea zeolitului modificat chimic presupune două etape: tratament acid și tratament alcalin.
- Zeolitul activat în forma sodiu (Z-Na) a fost funcționalizat cu TiO_2 nedopat sau dopat cu Ag/N prin metoda calcinării și metoda hidrotermală (în câmp de microunde și *fast*).
- Pentru funcționalizarea zeolitului cu dioxid de titan nedopat și dopat cu Ag sau N s-a utilizat raportul masic zeolit: TiO_2 (nedopat sau dopat) de 1:0,07.
- Sintetizarea zeolitului prin metoda calcinării s-a realizat în cuptorul de calcinare la temperatura de 400°C, timp de 60 minute.
- Sinteza hidrotermală a materialului zeolitic funcționalizat cu TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N s-a realizat la temperaturile de autoclavare de 150°C, respectiv 200°C, timp de 15 minute, respectiv 30 minute. Condițiile de sinteză enumerate au fost aceleași atât pentru tratarea hidrotermală în câmp de microunde, cât și pentru metoda *fast hydrothermal*.
- Condițiile de sinteză ale materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat și dopat cu ioni de Ag sau N au fost selectate astfel încât să se atingă un spectru cât mai larg pentru valorile parametrilor care influențează compoziția, proprietățile morfologice și structurale ale acestor materiale și care permit optimizarea condițiilor de sinteză a materialelor zeolitice funcționalizate în vederea utilizării acestora în testări bactericide.

★ *Rezultatele de difracție de raze X au arătat că:*

- Pentru testarea stabilității structurale a zeolitului în forma sodică, acesta a fost tratat termic prin metoda calcinării (400°C, 60 minute) și în condiții hidrotermale (150°C, 30 minute). Difracțiile de raze X ale materialelor zeolitice tratate în condițiile mai sus amintite, au pus în evidență faptul că zeolitul în forma sodiu nu a prezentat modificări structurale, identificându-se peak-urile corespunzătoare formei cristaline clinoptilolit ca și componentă majoritară și în cantitate mică ilitul și quartz-ul, cu peak-urile specifice clinoptilolitolului la unghiul $2\theta=10^\circ$, $22,5^\circ$ și 30° .
- Materialele zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat și dopat prin metoda calcinării, nu au prezentat nicio deplasare a peak-ului principal al zeolitului ($2\theta\sim 10^\circ$), iar la unghiul $2\theta=25,7^\circ$ peak-ul corespunde formei cristaline anatas a TiO_2 .
- Și în cazul zeolitului funcționalizat cu TiO_2 nedopat/dopat, sintetizat prin metoda hidrotermală (în câmp de microunde sau *fast*), la temperatura de 150°C, timp de 30 minute, din spectrele de difracție cu raze X, a rezultat că nu apar modificări structurale ale zeolitului sodic, iar peak-ul corespunzător dioxidului de titan în forma cristalină anatas, apare la unghiul $2\theta=25,5^\circ$

- Materialele zeolitice funcționalizate cu TiO_2 dopat cu 3% Ag/N, sintetizate prin MHMW, au prezentat o intensitate mai mare a peak-ului atribuit anatasului, probabil datorită unei cantități mai mari de TiO_2 reținută pe suprafața zeolitului în proba analizată.
 - Tratarea termică la 400°C a zeolitului funcționalizat cu dioxid de titan nu determină tranziția de fază a TiO_2 . Acest lucru este certificat și de spectrele de difracție ale TiO_2 sintetizat prin metoda SG, unde tranziția de fază anatas-rutil are loc la temperatura de 600°C .
 - ★ *Domeniului de absorbție în spectrul UV-VIS pentru materialele selectate, sintetizate prin cele trei metode a arătat că:*
 - Din analiza comparativă a spectrelor de absorbție pentru zeolitul sodic și zeolitul funcționalizat cu TiO_2 nedopat, sintetizat prin metodele calcinării și hidrotermală (în câmp de microunde și *fast*), s-a observat că zeolitul funcționalizat, obținut prin cele trei metode de sinteză, prezintă intensitatea absorbției în UV mai mare decât cea a zeolitului sodic.
 - Materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat, sintetizate prin metoda calcinării, prezintă intensitatea benzii de absorbție în domeniul UV mai mare decât cea a zeoliților funcționalizați cu TiO_2 dopat cu Ag sau N. Pentru zeolitul funcționalizat cu TiO_2 dopat cu Ag sau N s-a observat o deplasare graduală a benzii de absorbție către domeniul vizibil. Cea mai pregnantă deplasare a benzii au prezentat-o materialele zeolitice funcționalizate cu TiO_2 dopat cu Ag. Deplasarea spre domeniul vizibil se realizează gradual, probabil datorită reținerii unei cantități mai mari de TiO_2 pe suprafața zeolitului, dar și a gradului de dopare a dioxidului de titan.
 - Pentru materialele sintetizate prin MHMW și FH s-a observat că zeolitul funcționalizat cu TiO_2 nedopat prezintă intensitatea benzilor de absorbție mai mare decât cea a zeolitului funcționalizat cu TiO_2 dopat cu Ag sau N, în domeniul UV, deoarece TiO_2 nedopat în forma anatas (având valoarea energiei benzii interzise de 3,2 eV) absoarbe puternic în acest domeniu. O deplasare accentuată a benzii de absorbție spre domeniul vizibil s-a observat în cazul zeoliților funcționalizați cu dioxid de titan dopat cu Ag.
 - ★ *Analiza FT-IR a materialelor zeolitice sintetizate prin cele trei metode a arătat următoarele:*
 - Legătura de vibrației a grupului OH din rețeaua zeolitului natural prezintă o bandă la 1630 cm^{-1} , iar benzile de la 3540 și 3360 cm^{-1} au fost atribuite modului de întindere asimetric și simetric al moleculelor de apă coordonate cu magneziul de la marginea canalelor, care se pare că a fost afectat de prezența dioxidului de titan.
 - Banda corespunzătoare numărului de undă 2500 cm^{-1} aparține legăturii de întindere OH din grupul SiOH și legătura Si-O-Al corespunzătoare zeoliților.
 - La numărul de undă de 960 cm^{-1} s-a observat apariția unei benzi care se regăsește doar la materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan (sintetizate prin cele trei metode), atribuit modului de întindere al legăturii tetraedrice $[\text{SiO}_4]$ cu atomii de titan, iar banda corespunzătoare numărului de undă 560 cm^{-1} corespunde TiO_2 în forma anatas și vibrațiilor inelului 5 al zeolitului.
- ★ *Determinarea suprafeței specifice, care reprezintă un aspect foarte important pentru aplicațiile materialelor în studiul efectului bactericid, arată că:*

- Materialele sintetizate prin FH au prezentat valori ale suprafeței specifice mai mari decât materialele sintetizate prin celelalte două metode.
- Zeoliții funcționalizați cu dioxid de titan nedopat, sintetizați prin cele trei metode menționate, au prezentat valori ale suprafeței specifice mai mici decât zeoliții funcționalizați cu TiO_2 dopat cu Ag sau N.
- Suprafața specifică a materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N depinde de metoda de sinteză și de natura și gradul de dopare.
- Cea mai mare valoare a suprafeței specifice s-a obținut pentru materialele zeolitice funcționalizate cu TiO_2 dopat cu 3% Ag sintetizat prin FH.

★ *Rezultatele analizei SEM/EDAX au permis stabilirea următoarelor concluzii:*

- Zeolitul sodic nefuncționalizat, tratat termic prin metoda calcinării și hidrotermala, nu a prezentat modificări structurale, fapt confirmat și din rezultatele obținute din spectrele de difracție de raze X, iar cristalele prezintă simetrie monoclinică, cu dimensiuni micrometrice.
- Din analiza morfologică a materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat/dopat cu Ag sau N se poate observa că nanoparticulele de TiO_2 sunt distribuite neuniform pe suprafața și în cavitățile zeolitului.
- Analiza elementală a pus în evidență atât elementele componente ale zeolitului sodic, cât și prezența elementelor dioxidului de titan (Ti și O) precum și a dopanților (Ag și N).

Aceste metode de caracterizare au permis, atât identificarea caracteristicilor morfo-structurale ale TiO_2 în vederea stabilirii materialelor optime pentru funcționalizarea zeolitului, cât și a determinării și stabilirii unor caracteristici esențiale ale materialelor zeolitice funcționalizate pentru aplicarea acestora în dezinfectia apei.

★ În testele experimentale pentru demonstrarea efectului bactericid în dezinfectia apei infestată cu *Streptococi fecali*, au fost utilizate materiale zeolitice funcționalizate cu nanocristalele de TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N, sintetizate prin metodele mai sus amintite.

★ Din rezultatele experimentale privind efectul bactericid în domeniul vizibil, reiese că materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat/dopat cu ioni de Ag sau N, la două grade de dopare de 2%, respective 3%, prezintă comportamente diferențiate, în funcție de: metoda de sinteză, tipul de material, dozele de material utilizate, timpii de iradiere și într-o oarecare măsură de dopantul utilizat și de gradul de dopare a dioxidului de titan.

- Materialele zeolitice funcționalizate cu dioxid de titan nedopat au prezentat eficiență bactericidă mai scăzută decât zeoliții funcționalizați cu TiO_2 dopat cu Ag sau N, indiferent de metoda de sinteză, de dozele utilizate sau timpii de iradiere. Acest fenomen era de așteptat, deoarece iradierea probelor s-a efectuat în spectrul vizibil, iar zeoliții funcționalizați cu TiO_2 nedopat au prezentat intensitatea benzii de absorbție în domeniul UV, fapt observat și din spectrele de reflectanță difuză.
- Din determinările eficienței bactericide a zeoliților funcționalizați cu TiO_2 dopat cu Ag, obținuți prin cele trei metode de sinteză menționate, a rezultat că activitatea bactericidă a depins de cantitatea de catalizator, de timpul de iradiere și foarte puțin de gradul de dopare a TiO_2 .
- Eficiență bactericidă foarte bună s-a obținut în cazul materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO_2 dopat cu Ag, sintetizate prin metoda calcinării și

metoda hidrotermală în câmp de microunde, la ambele doze utilizate și timpi de iradiere de 60 minute (TI mic). În cazul materialelor sintetizate prin metoda *fast hydrothermal* s-au obținut probe sterile la timpi de iradiere mai mari.

- Zeoliții funcționaliți cu TiO_2 dopat cu N, obținuți prin cele trei metode de sinteză, au prezentat o eficiență bactericidă inferioară față de zeoliții funcționaliți cu TiO_2 dopat cu Ag. Materialele sintetizate prin metodele: hidrotermală în câmp de microunde și calcinare, au prezentat eficiență bactericidă foarte bună la timpi de iradiere mai mari de 60 minute, unde s-au obținut probe sterile, iar cele obținute prin *fast hydrothermal* au prezentat o eficiență bactericidă de peste 90% la doze mai mari de material.
- Rezultatele obținute în urma studiului eficienței materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO_2 cu proprietăți bactericide, în procesul de dezinfecție a apei contaminate cu *Streptococi fecali*, se corelează cu observațiile și concluziile obținute din studiul fizico-chimic, atât din punct de vedere al domeniului de absorbție în domeniul vizibil, cât și al suprafeței specifice.
- Pe baza rezultatelor bactericide obținute, se poate concluziona că materialele zeolitice funcționalizate cu TiO_2 dopat cu Ag sau N, sintetizate prin metoda calcinării și hidrotermală în câmp de microunde, au prezentat o eficiență bactericidă superioară.

Elementele de noutate aduse de prezenta teză de doctorat se referă la:

- Sinteza dioxidului de titan nedopat și dopat cu Ag sau N, prin metode convenționale (sol-gel) și neconvenționale (hidrotermal în câmp de microunde și *fast hydrothermal*), care să prezinte aproximativ aceleași proprietăți morfostructurale (structura cristalină, forma și dimensiunile particulelor).
- Metoda de obținere a TiO_2 prin *fast hydrothermal* este o noutate pe plan național și internațional.
- Sinteza zeoliților funcționaliți cu TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau N prin metode convenționale (calcinare) și neconvenționale (hidrotermal în câmp de microunde și *fast hydrothermal*).
- Metodele hidrotermale de funcționalizare a zeolitului cu TiO_2 prezintă un grad de noutate național și internațional.
- Optimizarea metodelor de sinteză prin parametri comuni și specifici în funcție de scopul propus:
 - obținerea fazei cristaline anatas a TiO_2 nedopat/dopat cu Ag sau N;
 - funcționalizarea zeolitului sodic cu TiO_2 nedopat și dopat, care să prezinte proprietăți bactericide sub iradiere în domeniul vizibil.
- Stabilirea modului de lucru și a performanțelor materialelor în testarea efectului bactericid pentru dezinfecția apei infestate cu *Streptococi fecali*.

Deoarece aceste determinări experimentale au fost focalizate în special pe optimizarea metodelor de sinteză a materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat și dopat, precum și aplicarea acestora în dezinfecția apei, problematica abordată deschide noi direcții de cercetare:

- abordarea și dezvoltarea altor tipuri de aplicații ale materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO_2 , care să utilizeze proprietățile materialului hibrid: adsorbante și de schimb ionic ale zeolitului și fotocatalitic ale dioxidului de titan;

- imobilizarea materialului hibrid în membrane polimerice filtrante pentru dezvoltarea de dispozitive utilizabile în decontaminarea apelor uzate;
- optimizarea condițiilor de sinteză a materialelor zeolitice funcționale pentru obținerea de electrozi de tip compozit pentru degradarea și mineralizarea compușilor organici prezenți în apă.

Bibliografie

1. A. Pfenninger, *Molecular Sieves - Science and Technology*; Springer, Berlin, **2**, 163, 1999.
2. J. A. Rabo, Unifying principles in zeolite chemistry and catalysis. In *Zeolites: Science and Technology*; F. Ribeiro, A. Rodrigues, L. Rollmann, C. Naccache, Eds.; Kluwer: Dordrecht, **80**, 1984.
3. C. Baerlocher, W. Meier, D. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, Elsevier: Amsterdam, 2001.
4. R. M. Barrer, C. J. Marcilly, *Chem. Soc. A* 2735, 1970.
5. M. Cruceanu, E. Popovici, N. Balba, Naun N., Vladescu L., *Site moleculare zeolitice*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1986.
6. E. Beerdsen, D. Dubbeldam, B. Smit, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 04450, 2006.
7. R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*; Academic Press: London, 1982.
8. F. Di Renzo, F. Fajula, F. Figueras, S. Nicolas, T. des Courieres, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49**, 119, 1989.
9. E. Beerdsen, B. Smit, *Studies in Surface Science and Catal.* **170**, 1646, 2007.
10. L. B. Sands, F. A. Mumpton, *Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Use*, Pergamon Press, Oxford, **3**, 1978.
11. R. Leyva-Ramos, G. Aguilar-Armenta, L. V. Gonzalez-Gutierrez, R. M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, *J. Chem. Technol. Biot.*, **79**, 651, 2004.
12. C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, 2006 (International Zeolite Association, 2006).
13. C. W. Jones, K. Tsuji, T. Takewaki, L. W. Beck, M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mat.* **48**, 57, 2001.
14. R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, P.E. Diaz-Flores, R.M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, M.S. Berber-Mendoza, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*, **1**, **330**, 35, 2008.
15. D. S. Coombs, A. Alberti, Th. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, Recommended nomenclature for zeolite minerals ; Report of the subcommittee on zeolite of the International Mineralogical Ass., Commission on New Minerals and Mineral Nemes, 1998.
16. R. Barrer, *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*; Academic Press: London, 1978.
17. J. Rabo, *Zeolite Chemistry and catalysis*, Cap.4,. Edit. Am. Chem. Soc. Washington D.C., 347, 1978.
18. W. Breck, *Zeolite molecular sieves*, published by John Wiley and Sons, 1973.
19. J. Karger, D. M. Ruthven, *Diffusion in zeolites and other microporous solids*, John Wiley and Sons. New York, 1992.
20. R. Szostak, *Molecular Sieves, Science and Technology*, Weitkamp, J. J. (Ed). Springer, Berlin, 1989.
21. R. W. Thompson, *Molecular Sieves, Science and Technology*, Weitkamp, J. J. (Ed). Springer, Berlin, 1998.
22. A.J. Rabo and G.J. Gajda, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **31**, 385, 1990.
23. D.W. Breck, *Analytica Chimica Acta*, **2**, **75**, 493, 1975.
24. *** D.C. Freeman, *Pat. USA 3013989*, 1961.

25. *** D.W.Breck, C.R.Castor, R.M.Milton *Pat.USA 3013990*, 1961.
26. M. Goepper, H. X. Li, M. E. Davis, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1665, 1992.
27. N. C. Natara, N. Funaga, M. G. No, *Thin Solid Films*, 322, 1998.
28. L. G. Philips, D. M. Barbano, *J. Dairy Sci*, 80, 1997.
29. J. Hewitt, *Cosmet. Toiletries*, 114, 1999.
30. J. Schulz, H. Hohenberg, F. Pfück, E. Gärtner, T. Will, S.Pfeiffer, et al., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 54, 2002.
31. V. A. Schwaz, S. D. Klein, R. Hornung, R. Knochenmuss, P. Wyss, D. Fink, et al., *Lasers Surg. Med.*, 29, 2001.
32. *** A. T. Cord, H. F. Saunder, *US Patent No. 273019*, 1971.
33. F. Z. Hund, *Anorg. Allg. Chem.*, 525, 1985.
34. F. J. Parker, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1990.
35. P. Y. Simons, F. Dachille, *Acta Cryst.*, 23, 1967.
36. M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M.Tournoux, *J. Solid State Chem.*, 79, 1989.
37. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry* **32**, 33, 2004.
38. W.W. So, S. B. Park, K. J. Kim, C. H. Shin, S. J. Moon, *J. Mater. Sci.*, 36, 2001.
39. H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Res.*, 15, 2000.
40. A. L. Linsbigler, G. Q. Lu, J. T.Yates Jr., *Chem Rev*, 95, 1995.
41. P. S. Ha, H. J. Youn, H. S. Jung, K. S. Hong, Y. H. Park, K. H. Ko, *J. Colloid. Interface Sci.*, 16, 2000.
42. R. Arrayo, G. Codoba, J. Padilla, V. H. Lara, *Mater. Lett.*, 54, 2002.
43. Y. Hu, H. L. Tsai, C. L. Huang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 2003.
44. C. C. Wang, J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, 11, 1999.
45. P. I. Gouma, P. K. Dutta, M. J. Mills, *Nanostruct. Mater.*, 11, 1999.
46. M. Stir, T. Traykova, R. Nicula, E. Burkel, C. Baethztz, M. Knapp, et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res B*, 59, 2003.
47. H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.* **8**, 2073, 1998.
48. H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 3481, 2000.
49. Y. Hwu, Y. D. Yao, N. F. Cheng, C. Y. Tung, H. M. Lin, *Nanostruct. Mater.* **9**, 355, 1997.
50. Gribb, A. A.; Banfield, J. F. *Am. Mineral.* 717, **82**, 1997.
51. X. Ye, J. Sha, Z. Jiao, L. Zhang, *Nanostruct. Mater.* **8**, 919, 1998.
52. H. Kominami, M. Kohno, Y. Kera, *J. Mater. Chem.* **10**, 1151, 2000.
53. A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **100**, 13226, 1996.
54. C. Xiaobo, S. M. Samuel *Chem. Rev.* **107**, 2891, 2007.
55. L. Braginsky, V. Shklover, *Eur. Phys. J. D*, **9**, 627, 1999.
56. N. Sakai, Y. Ebina, K.Takada, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5851, 2004.
57. H. Sato, K. Ono, T. Sasaki, A. Yamagishi, *J. Phys. Chem. B* **107**, 9824, 2003.
58. D. V. Bavykin, S. N. Gordeev, A. V. Moskalenko, A. A. Lapkin, F. C. Walsh, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8565, 2005.
59. I. Mora-Sero, J. Bisquert, *Nano Lett.* **3**, 945, 2003.
60. M.D. Earle, *Phys. Rev.* **61**, 56, 1942.
61. D. C. Cronemeyer, M. A. Gilleo, *Phys. Rev.* **82**, 975, 1951.
62. D.C.Cronemeyer, *Phys. Rev.* **87**, 876, 1952.
63. R. G. Breckenridge, W. R. Hosler, *Phys. Rev.* **91**, 793, 1953.

64. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, Levy F., *J. Appl. Phys.* **75**, 2042, 1994.
65. L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, F. Lévy, *J. Appl. Phys.* **75**, 633, 1994.
66. E. Hendry, F. Wang, J. Shan, T. F. Heinz, M. Bonn, *Phys. Rev. B* **69**, Art. No. 081101, 2004.
67. K. Honda, A. Fujishima, *Nature* **238**, 37, 1972.
68. M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **20**, 987, 1981.
69. D. Duonghong, E. Borgarello, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4685, 1981.
70. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95, 1995.
71. A. Millis, S. L. Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1**, 108, 1997.
72. R. Nakamura, T. Tanaka, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 106, 2004.
73. V. Parmon, A. Emeline, N. Serpone, *Int. J. Photoenergy*, **4**, 91, 2002.
74. J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul, S. Seraphin, *J. Hazard. Mater.*, **168**, 253, 2009.
75. A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S Bhopal, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, *Journal of Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, **3**, **160**, 213, 2003.
76. A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37, 1972.
77. Y. Xu, M. Schoonen, *Am. Mineral.*, **85**, 543, 2000.
78. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr., *Chem. Rev.* **95**, 735, 1995.
79. Y. Gao, S. Thevuthasan, D. E. McCready, M. Engelhard, *J Cryst Growth*, **212**, 178, 2000.
80. Y. M. Wang, S. W. Liu, M. K. Lü, S. F. Wang, F. Gu, X. Z. Gai, X. P. Cui, J. Pan, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **215**, 137, 2004.
81. J. Kennedy, A. Datye, *J. Catal.*, **179**, 375, 1998.
82. Mst. S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya, S. Kuroda, *Science and Technology of Advanced Materials*, **8**, 286, 2007.
83. *** W. Geffcken, E. Berger, *Germ. Pat. No. 736411*, 1939.
84. D. W. Johnson, E. M. Rabinovich, D. A. Fleming, C. J. B. Mac, *J. Mater. Sci.*, **24**, 2214, 1989.
85. *** G. Sownan, *U. S. Pat. No. 3795524*, 1974.
86. M. Zaharescu, M. Crişan, C. Pârlog, D. Crişan, N. Drăgan, L. Simionescu, *Rev. Roum. Chim.*, **41**, 63, 1996.
87. P. Ravidramathan, S. Komarneni, A. S. Bhalia, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 12, 2996, 1991.
88. M. Răileanu, M. Popa, J. M. C. Moreno, L. Stanciu, L. Bordeianu, M. Zaharescu, *J. Membrane Sci.*, **210**, 2, 197, 2002.
89. M. Crişan, A. Jitianu, M. Zaharescu, M. Fujio, N. Shu-ichi, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **24**, 1, 129, 2003.
90. C. Orha, C. Lăzău, C. Raţiu, **P. Sfirloagă**, P. Vlăzan, P. Barvinschi, I. Muşcutariu, I. Grozescu, 2009 APS March Meeting, Pittsburgh, Pennsylvania, *Bulletin of the American Physical Society (BAPS)*, **54**, 2009.
91. G. Monros, J. Garda, M. A. Tena, P. Escribano, *J. Mat. Sci. Letters*, **9**, 484, 1990.
92. E. H. Faria, A. L. Marçal, E. J. Nassar, K. J. Ciuffi, P. S. Calefi, *Mater. Res.*, **10**, 413, 2007.
93. D. A. Fridrikhsberg, *A course in colloid chemistry*, Mir Publishers, Moscow, 1986.

94. J. Livage, *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids*, Kulver Academic Publisher, 305, 1993.
95. L. Ciontea, T. Petrisor, *Chimia si fizica ceramicii*, Ed. U.T.Press, Cluj-Napoca, 2004.
96. C. J. Brinker, G.W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, 1989.
97. R. W. Winter, D. W. Hua, X. Song, W. Mantulin, J. Jonas, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6, 2706, 1990.
98. J. A. Chang, M. Vithal, I. C. Baek, S. I. Seok, *J Solid State Chem*, **182**, 4, 749, 2009.
99. A. D. Bernache, *L'Ind. Ceram.and Verr.*, **925**, 4, 97, 1997.
100. C. Orha, C. Lăzău, C. Rațiu, **P. Sfirloagă**, P. Vlăzan, A. Ioițescu, F. Manea, P. Barvinschi, I. Mușcutariu, I. Grozescu, APS March Meeting, Pittsburgh, Pennsylvania, *Bulletin of the American Physical Society (BAPS)*, **54**, 2009.
101. I. Sunagawa, K. Tsukamoto, K. Maiwa, Onuma K., *Prog. Crystal Growth and Charact.* **30**, 153, 1995.
102. N. Drnovšek, N. Daneu, A. Rečnik, M. Mazaj, J. Kovač, S. Novaka, *Sur. Coat. Tech.* **203**, 1462, 2009.
103. R. E. Riman, *In High Performance Ceramics: Surface Chemistry in Processing Technology*, Edited by R. Pugh and L. Bergström (Marcel-Dekker, U.S.A.), **29**, 1993.
104. D. S. Torkhov, P. E. Meskin, Yu. V. Kolen'ko, V. A. Ketsko, A. A. Burukhin, B. R. Churagulov, *Doklady Chemistry*, **394**, 2, 36, 2004.
105. D. Chen, R. Xu, *Mat. Res. Bull.*, **29**, 1183, 1994.
106. A. K. Mukhopadhyay, P. Mitra, A. P. Chatterjee, H. S. Maiti, *J. Mat. Sci. Letts.* **17**, 625, 1998.
107. Y. Tanaka, M. Tsuji, *Mat. Res. Bull.*, **29**, 1183, 1994.
108. Y. Qian, Q. Chen, Z. Chen, C. Fan, G. Zhou, *J. Mater. Chem.*, **3**(2), 203, 1993.
109. H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *Chem. Mater.*, **7**, 663, 1995.
110. C. Lăzău, **P. Sfirloagă**, P. Vlăzan, Ș. Novaconi, I. Miron, C. Rațiu, L. Mocanu, A. Ioițescu, I. Grozescu, *Chem. Bull., "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara)*, **53** (67), 273, 2008.
111. S. T. Aruna, S. Tirosh, A. Zaban, *J.Mater.Chem.*, **10**, 2388, 2000.
112. Y. V. Kolen'ko, A. A. Burukhin, B. R. Churagulov, N. N. Oleynikov, *Mater. Lett.*, **57**, 1124, 2003.
113. Yu. V. Kolen'ko, **B. R. Churagulov**, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, *Appl. Catal. B: Environ.*, **1**, **54**, 51, 2004.
114. S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, R. Kawahata, *J Solid State Chem* **178**, 3110, 2005.
115. T. Hua, M. Junfeng, L. Kang, L. Jinjun, *Ceram. Int.*, **35**, 3, 1289, 2009.
116. F. T. Cheng, P. Shi, H. C. Man, *Scr. Mater.*, **51**, 1041, 2004.
117. A. Obata, T. Kasuga, *Key Eng. Mater.*, **361-363**, 609, 2008.
118. M. H. Wong, F. T. Cheng, H. C. Man, *Scr. Mater.*, **56**, 205, 2007.
119. J. N. Hart, D. Menzies, Y. B. Cheng, G. P. Simon, L. Spiccia, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 6, 2007.
120. S. Gelover, L. A. Gómez, K. Reyes, M. T. Leal, *Water Res.*, **40**, 17, 3274, 2006.
121. G. J. Blanco, I. P. Fernandez, R. S. Malato, *J. Solar Energy Eng.* **129**, 4, 2007.

122. B. O. Aduda, P. Ravirajan, K. L. Choy, J. Nelson, *Int. J. Photoenergy* **6**, 141, 2004.
123. S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 303, 1977.
124. S. V. Balakhonov, D. M. Tsymbarenko, P. E. Meskin, B. R. Churagulov, E. A. Goodilin, Y. D. Tretyakov, *Mendeleev Commun.*, **3**, **20**, 153, 2010.
125. I. Oller, W. Gernjak, M. I. Maldonado, L. A. Pérez-Estrada, J. A. Sánchez-Pérez, S. Malato, *Hazard J. Mater.* **138**, 507, 2006.
126. C. McCullagh, J. M. C. Robertson, D. W. Bahnemann, P. K. J. Robertson, *Res. Chem. Intermed.* **33**, 359, 2007.
127. T. Nakashima, Y. Ohko, Y. Kubota, A. Fujishima, *Photochem J., Photobiol. A: Chem.* **160**, 115, 2003.
128. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *Japan. J. Appl. Phys.* **44**, 8269, 2005.
129. A. G. Rincón, C. Pulgarin, *Sol. Energy* **77**, 635, 2004.
130. T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, *FEMS Microbiol. Lett.* **29**, 211, 1985.
131. F. Bringmann, K. Ebert, U. Galla, H. Schmieder, *J. Appl. Electrochem.* **25**, 846, 1995.
132. M. A. Q. Alvaro, S. Ferro, H. C. A. Martinez, Y. M. Vong, *J. Braz. Chem. Soc.* **17**, 227, 2006.
133. K. Rajeshwar, J. Ibanez, *Environ. Electrochem.*, Academic Press, San Diego, 1997.
134. H. C. Martinez, S. Ferro, *Chem. Soc. Rev.* **35**, 1324, 2006.
135. R. W. Ruddon, *Cancer Biology*, 3rd Ed. Oxford University Press, Oxford, **3**, 1995.
136. R. Cai, K. Itoh, A. Fujishima, Y. Kubota, *Photomed. and Photobiol.* **10**, 253, 1988.
137. M. Fujishima, Y. Matsuo, H. Takatori, K. Uchida, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1482, 2008.
138. L. Zhang, D. Xia, Q. Shen, *J. Nat. Prod.*, **8**, 23, 2006.
139. H. Sakai, R. Cai, T. Kato, K. Hashimoto, A. Fujishima, Y. Kubota, E. Ito T. Yoshioka, *Photomed. Photobiol* **12**, 135, 1990.
140. J. S. Krueger, C. Lai, Z. Li, J. E. Mayer, T. E. Malloak, *J Inklus Phenom Mol*, Plenum Press, New York, 365, 1990.
141. X. Liu, K.-K. Iu, J.K. Thomas, *J. Chem. Soc.*, Faraday Trans. **89**, 1861, 1993.
142. X. Liu, K.-K. Iu, J.K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **195**, 163, 1992.
143. M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fujii, M. Honda, *J. Phys. Chem. B* **101** 2632, 1997.
144. Y. Kim, M. Yoon, *J. Molec. Catal. A: Chemical* **168**, 257, 2001.
145. Y. Xu, C. H. Langford, *J. Phys. Chem. B*, **101** (16), 3115, 1997.
146. S. C. Zhang, T. Kobayashi, Y. Nosaka, N. Fuji, *D. Kagaku*, **63**, 927, 1995.
147. X. Liu, K. K. Iu, J. K. Thomas, *Phys. Chem. Soc.* **93**, 4120, 1989.
148. X. Liu, C. Ding, *Biomaterials* **23**, 4065, 2002.
149. D. Sonea, F. Manea, R. Pode, C. Lăzău, C. Rațiu, I. Grozescu, G. Burtică, *The XVIth Symposium on Analytical and Enviromental Problems*, Szeged, Hungary, 28 Sept. 2009.
150. S. Anandan, M. Yoon, *J. Photochem. Photobiol C: Photochem Rev.* **4**, 5, 2003.
151. S. Corrent, G. Cosa, J. C. Scaiano, M.S. Galletero, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Mater.* **13**, 715, 2001.
152. S. Easwaramoorthi, P. Natarajan, *Micropor. Mesopor. Mater* **86**, 185, 2005.

153. Y. Xu, W. Zheng, W. Liu, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **122**, 57, 1999.
154. H. Chen, A. Matsumoto, N. Nishimiya, K. Tsutsumi, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **157**, 295, 1999.
155. C. C. Wang, C. K. Lee, M. D. Lyu, L. C. Juang, *Dyes and Pigments*, **76**, 817, 2008.
156. W. Panpa, P. Sujaridworakun, S. Jinawath, *Appl. Catal. B: Environ* **80**, 271, 2008.
157. M. Nikazar, K. Gholivand, K. Mahanpoor, *Kinetics and Catalysis* **48**, 214, 2007.
158. M. Takeuchi, T. Kimura, M. Hidaka, D. Rakhmawaty, M. Anpo, *J. Catal.* **246**, 235, 2007.
159. M. Klimenkova, S.A. Nepijkob, W. Matza, X. Bao, *J. Cryst. Growth* **231**, 577, 2001.
160. Y. Xu, C.H. Langford, *J. Phys. Chem.* **99**, 11501, 1995.
161. C. Rațiu, C. Orha, C. Lăzău, **P. Sfirloagă**, A. Ioițescu, F. Manea, A. Grozescu, P. Barvinschi, P. Vlăzan, I. Grozescu, *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, **8**, 70, 2009.
162. C. Rațiu, C. Orha, **P. Sfirloagă**, C. Lăzău, F. Manea, A. Păcală, I. Vlaicu, G. Burtică, I. Grozescu, *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ.*, **53**(67), 171, 2008.
163. C. Lăzău, C. Rațiu, **P. Sfirloagă**, A. Ioițescu, I. Miron, P. Vlăzan, C. Orha, A. Grozescu, F. Manea, P. Barvinschi, I. Grozescu, *J. Optoelectron Adv. M. - Symposia*, **1**, 12, 2009.
164. C. Rațiu, C. Lăzău, **P. Sfirloagă**, C. Orha, D. Sonea, S. Novaconi, F. Manea, G. Burtică, I. Grozescu, *Environ. Eng. and Manag. J.* **8**(2), 237, 2009.
165. J. Chen, L. Eberlein, C. H. Langford, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **148**, 183, 2002.
166. C. Rațiu, C. Lăzău, C. Orha, **P. Sfirloagă**, F. Manea, G. Burtică, A. Iovi, I. Grozescu, *J. Optoelectron. Adv. M.* **11**, 838, 2009.
167. M. Nikazar, K. Gholivan, K. Mahanpoor, *Desalination* **219**, 293, 2008.
168. F. B. Li, X. Z. Li, *Chemosphere* **48**, 1103, 2002.
169. C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 6250, 2004.
170. D. S. Kim, J. S. Chang, J. S. Hwang, S. E. Park, J. M. Kim, *Micropor. Mesopor. Mater.* **68**, 77, 2004.
171. H. Youssef, D. Ibrahim, S. Komarneni, *Micropor. Mesopor. Mater.* **115**, 527, 2008.
172. ***Sanyo Electric Co., Ltd. *Jp. Patent No. 58,103,776*, 1983.
173. S. Tassan, G. M. Ferrari, *J. Plankton Res.*, **24**, 757, 2002.
174. R. B. Cole, *Electrospray Ionization Mass Spectrometry: instrumentation and applications, fundamentals*, John Wiley & Sons Inc., 1997.
175. ***A. S. Frank, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry* 1997.
176. D. Bojin, D. Bunea, F. Miculescu, *Microscopie electronică de baleiaj și aplicații*, Editura Agir, București, 2005.
177. K. Jansen, *Microporous Materials* (H. Robson, Eds.), **22**, 531, 1998.
178. G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (9), 930, 1986.
179. R. Richards, *Surface and Nanomolecular Catalysis*, 2006.
180. S. Brauner, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309, 1938.
181. S. Vahur, A. Teearu, I. Leito, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **75**, 3, 1061, 2010.
182. A. Bărbat, A. Marton, *Tufuri vulcanice zeolitice*, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1989.

183. D. Micu, G. Burtică, H. Rădulescu, F. Manea, I. Vlaicu, M. Likarec, *Environment and Progress Cluj Napoca*, **4**, 237, 2005.
184. D. Marsavina, G. Burtica, I. Vlaicu, *The 35th International Scientific Symposiu of Metra*, Bucuresti, 699, 2004.
185. D. Micu, G. Burtica, M. Likarec, R. Pode, *The 35th International Scientific Symposiu of Metra*, Bucuresti, 726, 2004.
186. S. M. Auerbach, K. Carrado, P. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*; Marcel Dekker: New York, 2004.
187. L. G. Ovington, (2005). The role of silver technology in wound healing, part 2: why is nanocrystalline silver superior?" *WOUNDS* 13(1B2): 5-10. C IV
188. B. S. Atiyeh, S. N. Facs, M. D. Hayek, (2007). The safety and efficacy of dressings with silver - addressing clinical concerns. *International Wound Journal* 4(3): 283-284.
189. C. Orha, *Teză de doctorat*, Universitatea „Politehnica” Timișoara, Seria **4**: Inginerie Chimică, nr. 12, Ed. Politehnică, 2008.
190. K. R. Bright, C. P. Gerba, P. A. Rusin, *J. Hosp. Infect.*, **52**(4), 307, 2002.
191. M. Rivera-Garza, M. T. Olguin, J. Garcia-Sosa, D. Alcantara, G. Rodriguez-Fuentes, (2000), *Micropor. Mesopor. Mat.*, **39**, 444, 2000.
192. M. M. Cowan, K. Z. Abshire, S. L. Houk, S. N. Evans, *J Ind Microbiol Biotech.*, **30**(2), 102, 2003.
193. D. Mravec, J. Hudec, I. Janotka, *Some Possibilities of Catalytic and Noncatalytic Utilization of Zeolites*, 2003.
194. Ch. Marcilly, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 37, 2001.
195. J. Čejka, B. Wichterlová, *Catal. Rev.*, **44**, 375, 2002.
196. C. Perego, P. Ingalina, *Catal. Today*, **73**, 3, 2002.
197. A. B. Halgeri, J. Das, *Appl. Catal., A* **181**, 347, 1999.
198. W. F. Hoelderich, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **137**, 821, 2001.
199. W. F. Hoelderich, *Catal. Today*, **62**, 115, 2000.
200. M. Misono, T. Inui, *Catal. Today*, **51**, 369, 1999.
201. W. Eickelberg, W.F. Hoelderich, *Journal of Catal.*, **1**, **263**, 42, 2009.
202. D. R. Corbin, S. Schwarz, G. C. Sonnichsen, *Catal. Today*, **37**, 71, 1997.
203. P. H. Espeel, M. C. Tielen, P. A. Jacobs, *Chem. Commun.*, **10**, 669, 1991.
204. E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **137**, 11, 2001.
205. V. Cadet, F. Raatz, J. Lynch, Ch. Marcilly, *Appl. Catal.*, **1**, **68**, 263, 1991.
206. P. Chammingkwan, W.F. Hoelderich, T. Mongkhonsi, P. Kanchanawanichakul, *Appl. Catal. A: General*, **1**, **352**, 1, 2009.
207. R. P. Townsend, E. N. Coker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **137**, 467, 2001.
208. J. Tuleja, *Agrochjia (Agrochemistry)*, **20**, 134, 1986.
209. T. Szabová, A. Mitro, *Agriculture*, **39**, 1, 1993.
210. H. Seidel, R. Vrzgula, *Pol'nohospodastvo (Agriculture)*, **35**, 729, 1989.
211. H. Seidel, P. Bartko, G. Kovč, I. Paulikova, O. Nagy, *Acta Vet.*, **66**, 213, 1997.
212. D. Barthomeuf, *Catalysis Reviews*, **38**(4), 612, 1996.
213. J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, *DecaGen Publishers Ltd*, Szeged, Hungary, 1998.
214. A. Omegna, *Flexibility of the Aluminium Coordination in Alumino-Silicates. Structure of Dealuminated Zeolites and Feasibility of Realumination*, Doctoral Thesis, Zurich, 2003.
215. G. Petrini, G. Leofanti, M. A. Mantegazza, F. Pignataro, *American Chemical Society*, Washington, **626**, 33, 1996.
216. A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, D. Scarano, G. Petrini, G. Leofanti, M. Mategazza, *Catalysis Today*, **32**, 97, 1996.

217. H. Yahiro, M. Iwamoto, *Appl. Catal. A-Gen*, **222**(1-2), 163, 2001.
218. H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, (EDS), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
219. P. Behreins, G. D. Stucky, *Comprehensive Chemistry*, G. Alberti, T. Bein (Eds), Elsevier, Oxford, **7**, 721, 1996.
220. A. Fujishima, T. Inoue, K. Honda, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5582, 1979.
221. A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 417, 1993.
222. C. Lăzău, F. Burada, I. Siloși, **P. Sfirloagă**, C. Rațiu, C. Orha, Ș. Novaconi, P. Vlăzan, I. Rogoz, S. Rogoz, P. Barvinschi, I. Grozescu, *Scientific and Technical Bulletin*, **13**, 48, 2008.
223. C. Lăzău, **P. Sfirloagă**, C. Rațiu, C. Orha, A. Ioițescu, I. Miron, Ș. Novaconi, D. I. Hădărugă, N. G. Hădărugă, G. N. Bandur, G. Rusu, I. Grozescu, *J. Optoelectron Adv. M*, **11**, 981, 2009.
224. N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, **8**, 841, 1995.
225. Z.X. Zhang, H. Dong, T. Bell, B.S. Xu, *J. of Alloys and Compounds*, **1**, **464**, 519, 2008.
226. R. Hengerer, B. Bolliger, M. Erbudak, M. Grätzel, *Surf. Sci.*, **460**, 162, 2000.
227. Y. Liang, S. Gan, S. A. Chambers, E. I. Altman, *Phys. Rev. B*, **63**, 235, 2001.
228. M. Hirasawa, T. Seto, T. Orii, N. Aya, H. Shimura, *Appl. Surf. Sci.*, **197-198**, 661, 2002.
229. C. Wagner, W. Traud, F. Mansfeld, *Corrosion*, **62**, 843, 2006.
230. A. Heller, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 503, 1995.
231. Z. Tang, M.S. Park, S.H. Jin, C.R. Wie, *Solid-State Electronics*, **2**, **53**, 225, 2009.
232. S. M. Waita, B. O. Aduda, J. M. Mwabora, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, G. Boschloo, *Journal of Electroanalytical Chem.*, 1-2, **637**, 79, 2009.
234. S. Malato, J. Blanco, J. Caceres, A. R. Fernandez-Alba, A. Aguera, A. Rodriguez, *Catalysis Today*, **76**, 209, 2002.
235. M. Hincapie, M.I. Maldonado, I. Oller, W. Gernjak, J.A. Sanchez-Perez, M.M. Ballesteros, S. Malato, *Catal. Today*, **101**, 203, 2005.
236. J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, C. McCullagh, P.S. Dunlop, *International Journal of Photoenergy*, 2008, Article ID 631597.
237. Y. Ohko, K. Iuchi, C. Niwa, T. Tatsuma, T. Nakashima, T. Iguchi, Y. Kubota, A. Fujishima, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4175, 2002.
238. K. Sunada, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4785, 2003.
239. A. G. Rincon, C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, **139**, 233, 2001.
240. A. Fujishima, X. Zhang, *C. R. Chimie* **9**, 2006.
241. S. A. Grinshpun, A. Adhikari, T. Honda, K. Y. Kim, M. Toivola, K. S. Ramchander-Rao, T. Reponen, *Environ. Sci. Technol.* **41**, 606, 2007.
242. E. Pelizzetti, C. Minero, V. Maurino, H. Hidaka, N. Serpone, *Ann Chim (Rome)*, **80**, 1990.
243. H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Chemosphere* **51**, 855, 2003.
244. W. K. Jo, K. H. Park, *Chemosphere* **57**, 555, 2004.
245. G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, *Sens. Lett.* **1**, 42, 2003.
246. G. K. Mor, M. A. Carvalho, O. K. Varghese, M. V. Pishko, C. A. Grimes, *J. Mater. Res.* **19**, 628, 2004.
247. M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, C. A. Grimes, K. G. Ong, *Nanotechnology* **17**, 398, 2006.
248. O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, C. A. Grimes, *Sens.*

- Actuators, B* **B93**, 338, 2003.
249. O. K. Varghese, C. A. Grimes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **3**, 277, 2003.
250. L. D. Birkefeld, A. M. Azad, S. A. Akbar, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 2964, 1992.
251. C. M. Carney, S. Yoo, S. A. Akbar, *Sens. Actuators*, **B108**, 29, 2005.
252. G. S. Devi, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira, *Sens. Actuators*, **B87**, 122, 2002.
253. V. Demarne, S. Balkanova, A. Grisel, D. Rosenfeld, F. Levy, *Sens. Actuators*, **B 14**, 497, 1993.
254. A. Trinchi, Y. X. Li, W. Wlodarski, S. Kaciulis, L. Pandolfi, S. Viticoli, E. Comini, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators*, **B95**, 145, 2003.
255. S. Hasegawa, Y. Sasaki, S. Matsuhara, *Sens. Actuators*, **B 14**, 509, 1993.
256. R. K. Sharma, M. C. Bhatnagar, *Sens. Actuators*, **B56**, 215, 1999.
257. J. Sheng, N. Yoshida, J. Karasawa, T. Fukami, *Sens. Actuators*, **B41**, 131, 1997.
258. M. T. Wu, X. Yao, Z. H. Yuan, H. T. Sun, W. C. Wu, Q. Chen, G. Y. Xu, *Sens. Actuators*, **B 14**, 491, 1993.
259. M. Shen, Z. Wu, H. Huang, Y. Du, Z. Zou, P. Yang, *Mater. Lett.* **60**, 693, 2006.
260. E. Comini, V. Guidi, C. Frigeri, I. Ricco, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators*, **B77**, 16, 2001.
261. N. O. Savage, S. A. Akbar, P. K. Dutta, *Sens. Actuators*, **B72**, 239, 2001.
262. C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators*, **B68**, 189, 2000.
263. G. Sberveglieri, E. Comini, G. Faglia, M. Z. Atashbar, W. Wlodarski, *Sens. Actuators*, **B66**, 139, 2000.
264. A. M. Ruiz, A. Cornet, J. R. Morante, *Sens. Actuators*, **B111-B112**, 7, 2005.
265. A. M. Ruiz, A. Cornet, K. Shimanoe, J. R. Morante, N. Yamazoe, *Sens. Actuators*, **B109**, 7, 2005.
266. M. Ferroni, M. C. Carotta, V. Guidi, G. Martinelli, F. Ronconi, O. Richard, D. Van, Dyck, *J. Sens. Actuators*, **B68**, 140, 2000.
267. M. Ferroni, M. C. Carotta, V. Guidi, G. Martinelli, F. Ronconi, M. Sacerdoti, E. Traversa, *Sens. Actuators*, **B77**, 163, 2001.
268. T. D. Kubritskaya, I. V. Drako, V. N. Sorokina, R. V. Drondina, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **6**, 62, 2000.
269. T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Thin Solid Films*, **351**, 260, 1999.
270. E. Brillias, R. Sauleda, J. Casado, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 759, 1998.
271. U. Galla, P. Kritzer, J. Bringmann, H. Schmieder, *Chem. Eng. Tech.*, **23** (3), 230, 2000.
272. R. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem B*, **105**, 1984, 2001.
273. A. Fujishima, D.A. Tryk, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Internat. Glass Rev.* 114, 1998.
274. A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.* **1**, 1, 2000.
275. Y. Takata, S. Hidaka, J.M. Cao, T. Nakamura, H. Yamamoto, M. Masuda, T. Ito, *Energy* **30**, 209, 2005.
276. M. Miyauchi, A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Adv. Mater.* **12**, 1923, 2000.
277. Z.Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5067, 2004.
278. X. Zhang, A. Fujishima, M. Jin, A.V. Emeline, T. Murakami, *J. Phys. Chem. B*

- 110**, 25142, 2006.
279. M. Miyauchi, H. Tokudome, *J. Mater. Chem.* **17**, 2095, 2007.
280. H. Irie, S. Washizuka, K. Hashimoto, *Thin Solid Films* **510**, 21, 2006.
281. H. Irie, S. Washizuka, Y. Watanabe, T. Kako, K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.* **152**, E351, 2005.
282. A. Fujishima, X. Zhang, A. D. Tryk, *Surface Science Reports*, **63**, 515, 2008.
283. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *BKC, Inc.*, Tokyo, 1999.
284. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* **1**, 1, 2000.
285. T.N. Rao, A. Fujishima, D.A. Tryk, in: A.J. Bard, M. Stratmann, S. Licht (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, in: *Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, **6**, Weinheim, 2002.
286. G. Burtică, A. Negrea, D. Micu, C. Orha, *Poluanții și mediul înconjurător*, Editura Politehnică, Timișoara, ISBN 973-625-262-0, (2005).
287. C. J. Brinker, Y Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Advanced Materials* **11**, 579, 1999.
288. W. C. Hung, S. H. Fu, J. J. Tseng, H. Chu, T. H. Ko, *Chemosphere*, **66**, 2142, 2007.
289. A. Sellinger, P. W. Weiss, A. Nguyen, Y. Lu, R. A. Assink, W. Gong, J. Brinker, *Nature*, **394**, 256, 1998.
290. S. Sivakumar, P. K. Pillai, P. Mukundan, K. G. K. Warriar, *Mater. Lett.*, **57**, 330, 2002.
291. S. Rengaraj, X. Z. Li, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **243**, 60, 2006.
292. K. Nagaveni, G. Sivalingam, M. S. Hegde, G. Madras, *Appl Catal B, Environ*, **48**, 158, 2004.
293. X. Zhang, B. Yao, L. Zhao, C. Liang, Y. Mao, *J Electrochem Soc*, **148**, 159, 2001.
294. S. Karuppuchamy, D. P. Amalnekhar, K. Yamaguchi, T. Yoshida, T. Sugiura, H. Minoura, *Chem Lett*, **78**, 2001.
295. K. Kamada, M. Mukai, Y. Matsumoto, *Electrochim Acta*, **47**, 3309, 2002.
296. A. X. Lu, N. Lin, *J. Cent. South Univ. Technol.*, **11**, 2, 2004.
297. R. K. Sharma, M. C. Bhatnagar, G.L. Sharma, *Sens. Actuators, B*, **45**, 209, 1997.
298. J. G. Li, T. Ishigaki, *Acta Mater.*, **52**, 5143, 2004.
299. Y. Hu, H. L. Tsai, C. L. Huang, *Materials Sci. & Eng.* **A344**, 209, 2003
300. I. N. Kuznetsova, V. Blaskov, I. Stambolova, L. Znaidi, A. Kanaev, *Mater. Lett.* **59**, 3820, 2005.
301. A. X. Lu, N. Lin, X. Li, C. Y. Tan, *Cent. South Univ. Technol*, 402, 2004.
302. J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, M. Anpo, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **216**, 35, 2004.
303. J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul, S. Seraphin, *J. Hazard. Mater.*, **152**, **48**, 2008.
304. C. Lăzău, *Teză de doctorat*, Universitatea „Politehnică” Timișoara, Seria **4**: Inginerie Chimică, nr. 32, Ed. Politehnică, 2009.
305. F. Cot, A. Larbot, G. Nabias, L. Cot, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 2175, 1998.
306. UNESCO. *Water for people, water for live – UN World Water Development Report*. Paris, 2003.
307. D. Chatterjee, A. Mahata, *Appl. Catal. B: Environ*, **33**, 119, 2001.
308. C. He, D. Shu, Y. Xiong, X. Zhu, X. Li, *Chemosphere*, **63**, 183, 2006.
309. K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, *J. Hazard. Mater.*, **149**, 680, 2007.
310. R. Asahi, T. Morikawa, *Chem. Phys.*, **339**, 57, 2007.
311. A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita, M. Anpo, *Chem. Phys. Lett.*,

- 336**, 424, 2001.
312. M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 139, 1990
313. H. Zhang, A. Reller, *J Mater Chem*; **11**, 2537, 2001.
314. A. Dassler, A. Feltz, J. Jung, W. Ludwig, E. Kaiserberger, *J Therm Anal*, **33**, 1988.
315. G. Rodriguez-Fuentes, A.R. Ruiz-Salvador, M. Mir, O. Picazo, G. Quintana, M. Delgado, *Micropor. Mesopor. Mater.* **20**, 269, 1998.
316. M. Huang, C. Xu, Z.. Wu, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, *Dyes and Pigments* **77**, 327, 2008.
317. D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley-Interscience, 1974.
318. D.Zhao, J.Zhou, N.Liu, *Applied Clay Science*, **33**, 161, 2006.
319. A. Olad, B. Naseri, *Progress in Organic Coatings*, **67**, 233, 2010.
320. C. K. Lee, C. C. Wang, L. C. Juang, M. D. Lyu, S. H. Hung, S. S. Liu, *Colloid Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, **317**, 164, 2008.
321. P. Kubelka, F.Z. Munk, *Technol. Phys.* **12**, 593, 1931.
322. X. Liu, K.K. Iu, J.K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 163, 1993.
323. R. M. Mohameda, A. A. Ismail, I. Othman, I. A. Ibrahim, *J. Mol Catal A: Chemical* **238**, 151, 2005.
324. H. Natori, K. Kobayashi, M. Takahashi, *J. Oleo Sci.* **58**, 389, 2009.
325. *** A. Settle Frank, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, 1997.
326. N. Phonthammachai, M. Krissanasaeranee, E. Gulari, A.M. Jamieson, S. Wongkasemjit, *Materials Chemistry and Physics*, **97**, 458, 2006.
327. S. Anandan, M. Yoon, *Cataly. Commun.*, **5**, 271, 2004.
328. A. I. Kontos, I.M. Arabatzis, D.S. Tsoukleris, A.G. Kontos, M.C. Bernard, D.E. Petrakis, P. Falaras, *Catalysis Today*. **101**, 275, 2005.
329. M. Mahalakshmi, S. Vishnu Priya, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Hazard. Mater.*, **161**, 336, 2009.
330. X. Liu, K.K. Iu, J.K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **93**, 4120, 1989.
331. Y. Kim, B. I. Lee, M. Yoon, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 466, 1998.
332. F. Li, Y. Jiang, L. Yu, Z. Yang, T. Hou, S. Sun, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 1410, 2005.
333. K. Chojay, S. Tenzin, S. Rabten, J. Lama, S.B., H. Sudrajat, *Journal of Applied Science in Environmental Sanitation*, **52**, 2009.
334. N. A. S. Amin, D. D. Anggoro, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **12**, 123, 2003.
335. C. M. Zhu, L. Y. Wang, L. R. Kong, X. Yang, L. S. Wang, S. J. Zheng, *Chemosphere*, **41**, 303, 2000.
336. C. E. Rațiu, *Teză de doctorat*, Universitatea „Politehnica” Timișoara, Seria **4**: Inginerie Chimică, nr. 31, Ed. Politehnică, 2009.
337. *Bergey's manual of determinative bacteriology*, ED.9,1994.
338. C. Arias, K. Singh, D. Panesso, B.E. Murray, *Antimicrobial Agents and Chemotherap*, **51**, 2043, 2007.
339. B.E. Murraray, *Emerging Infectious Diseases*, **4**, 46, 1998.
340. L. M. De la Maza, M. T. Pezzlo, J. T. Shigei. *Color Atlas of Medical Bacteriology*. Washington, DC: American Society for Microbiology Press, 2004.
341. N. Bourgeois-Nicolaos, L. Massias, B. Couson, M.J. Butel, A. Andreumont, F. Doucet-Populaire *The Journal of Infectious Diseases*. **195**, 1480, 2007.
342. C. Kristich, C. Wells, G. Dunny *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **104**, 3508, 2007.

343. L. Macovei, Zurek, L. *Applied and Environmental Microbiology.*, **72**, 4028, 2006.
344. M.Gilmore, *The Enterococci: Pathogenesis, Molecular Biology, and Antibiotic Resistance*. Washington, DC: American Society for Microbiology Press, 2002.
345. S.R. Nallapareddy, K.V., Singh, J. Sillanpa, D.A. Garsin, M. Höök, S.L. Erlandsen, B.E. Murray. *The Journal of Clinical Investigation*, 116, 2799, 2006.
- 346.*** ISO 7899-2:2000 Water quality - Detection and enumeration of intestinal enterococci - Part 2.