

MATERIALE OXIDICE CU ACTIVITATE FOTOCATALITICĂ UTILIZATE LA MINERALIZAREA COLORANȚILOR DIN APELE REZIDUALE

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor
la

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

Fizician Anamaria DABICI

Conducător științific:
Referenți științifici:

Prof.univ.dr.ing Nicolae Vaszilcsin
CS I Dr. Ing. Nicolae Mirica
Conf. Dr. Ing. Andrea Kellengerber
Prof. Dr. Ing. Petru Ilea

Ziua susținerii tezei: 21 decembrie 2011

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, 2011

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

Lucrarea de fata, elaborate pentru obținerea titlului de doctor în științe, este rezultatul unei munci de echipă pe care am desfășurat-o atât în cadrul Universității "Politehnica" din Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Tehnologii de Mediu în cadrul școlii doctorale, cât și în cadrul Departamentului de Cercetare a Materiei Condensate din cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara.

Am avut deosebita plăcere și onoarea de a lucra cu colegi, cadre didactice și cercetători, specialiști cu vastă experiență în activitatea didactică și de cercetare. Tuturor le mulțumesc din toată inima pentru sprijinul moral și profesional pe care mi l-au acordat în toată această perioadă, pentru răbdarea și disponibilitatea de a mă îndruma și a-mi împărtăși din cunoștințele profesionale, teoretice și experimentale pe care le detin, pentru că au fost alături de mine, m-au sprijinit moral în momentele mai dificile ale stadiului doctoral.

În toată această perioadă m-am bucurat și doresc să cred că mă voi bucura în continuare de sprijinul profesional al conducătorului meu de doctorat, **Prof. dr. Ing. Nicolae Vaszilcsin** căruia, prin acest cuvânt, îi aduc calde și sincere mulțumiri pentru coordonarea științifică și sprijinul necondiționat pe care mi le-a acordat în tot acest timp și care au stat la baza formării mele profesionale într-un domeniu de larg interes pentru siguranța și securitatea omului, pentru protecția mediului natural.

Îmi exprim întreaga considerație față de membri comisiei de doctorat, domnului președinte al comisiei **Prof. univ. dr.ing. Lucian RUSNAC**, decan al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din Timișoara și domnilor **C.S. I dr. ing. Nicolae MIRICA** Director General al Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată, Timișoara, **Prof.dr.ing. Petru ILEA** de la Universitatea „BABEȘ-BOLYAI” Cluj-Napoca și doamnei Conf univ. dr. ing. **Andrea KELLENBERGER** de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara pentru timpul acordat lucrării și pentru că au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei.

Le mulțumesc de asemenea dragelor mele colege, **Dr. Carmen Lazau** și **Dr. Paula Sfarloaga**, oameni și specialiști în domeniul lor de activitate care, cu mult profesionalism, cu multa răbdare și bunavoința, au fost alături de mine sacrificând timp din pretiosul lor timp pentru a mă ajuta, atât cu analizele și măsurătorile fizice și chimice pe care a trebuit să le efectuez, cât și cu recomandări deosebit de utile privind unele aspecte ale problemelor teoretice și experimentale abordate și, fără de a caror sprijin și îndrumare inteligentă, mi-ar fi fost foarte greu să obțin rezultatele pe care le prezint în această lucrare. Le voi fi vesnic recunoscătoare pentru munca și răbdarea avută cu mine, pentru încrederea și îngăduința pe care mi le-au acordat în toată această perioadă.

Alese gânduri de recunoștință și mulțumire pentru încredere, pentru răbdare, pentru sprijin și pentru colegialitate adresez tuturora colegilor mei pe care îi iubesc și apreciez pe fiecare după valoarea lui umană și profesională, tuturora celor care mi-au fost alături și au fost îngăduitori și înțelegători cu mine, prietenilor mei și, nu în ultimul rând, familiei mele, mamei mele în mod deosebit, care au avut răbdarea și înțelepciunea de a mă suporta și sprijini moral atunci când oboseala și încărcătura problemelor curente m-au copleșit.

Și acum, chiar în ultimul rând, îi mulțumesc tatălui meu care, în dorința de a fi mândru de fiica-sa, m-a încurajat să urmez cariera științifică, să mă înscriu la doctorat și să navighez în apele, nu totdeauna limpezi, ale acestui ocean al științei și ingineriei, să abordez o tematică de mare interes științific și aplicativ pentru omenire, m-a criticat ori de câte ori ceva nu mergea cum trebuie, m-a consolată și încurajat în momentele grele în care simteam că port o povară prea mare pe umerii mei.

Dedic această teză cu multă dragoste soțului meu Tavi.

Dabici, Anamaria

MATERIALE OXIDICE CU ACTIVITATE FOTOCATALITICĂ UTILIZATE LA MINERALIZAREA COLORANȚILOR DIN APELE REZIDUALE

Teze de doctorat ale UPT, Seria.4, Nr. 57, Editura Politehnica, 2011, 136 pagini, 79 figuri, 9 tabele.

ISSN:1842-8223

ISBN:978-606-554-420-8

Cuvinte cheie: TiO_2 nedopat și dopat, decontaminare, fotocataliză, colorant Yellow 125

Rezumat,

Majoritatea activităților industriale generează, datorită fluxurilor și proceselor tehnologice, ape reziduale cu încărcătură organică foarte mare. Așadar apare necesitatea luării unor măsuri tehnice pentru epurarea acestor efluenți industriali, în scopul recirculării, respectiv reutilizării lor, fie în procesele tehnologice, fie în vederea deversării în canale sau ape curgătoare, fără riscul de a afecta flora și faună subacvatică și de aici toate celelalte componente ale lanțului trofic contribuind astfel, la conservarea pe termen lung a apei, aerului și solului, iar indirect, la creșterea calității vieții.

Necesitatea eliminării compușilor organici primari și secundari prezenți în apele reziduale în scopul reutilizării, impune găsirea unor materiale noi cu proprietăți fotocatalitice.

Dioxidul de titan este un material fotocatalitic bine cunoscut care posedă capacitatea de a degrada diferiți poluanți organici și de a distruge bacterii sub influența iradierii UV. Valoarea energetică a benzii interzise a formei anatas a TiO_2 (3,2 eV) nu este potrivită pentru aplicațiile solare fapt care limitează practic largă aplicare în domeniul vizibil. Dezvoltarea fotocatalizatorilor care pot fi excitați în lumina vizibilă ($\lambda > 400 \text{ nm}$) prezintă un interes deosebit și s-au făcut eforturi considerabile în ultima perioadă privind metodele de sinteză ale acestora. Una dintre metodele de obținere a acestor tipuri de fotocatalizatori se bazează pe doparea acestora cu cationi sau anioni.

Scopul principal al acestui studiu este obținerea unor materiale pe bază de TiO_2 care să prezinte funcționalitate în domeniul vizibil în scopul utilizării lor ca fotocatalizator și utilizarea lor în descompunerea contaminanților organici din apă.

CUPRINS

Listă de abrevieri	i
Listă de figuri	iv
Listă de tabele	viii
Partea I	
Introducere	9
Capitolul I. Metode de obținere și caracterizare a dioxidului de titan	10
1.1. Introducere	10
1.2. Metoda sol-gel	10
1.3. Metoda miceliilor și cea a miceliilor opuse	13
1.4. Metoda hidrotermală	14
1.5. Metoda hidrotermală în câmp de microunde	15
1.6. Metoda solvotermală	17
1.7. Metoda oxidării directe	18
1.8. Metode de caracterizare	19
1.8.1. Difracție de raze X (XRD)	19
1.8.2. Spectroscopie UV-VIS	20
1.8.3. Microscopie electronică de baleiaj/spectrometru cu dispersie după energie (SEM / EDAX)	20
1.8.4. Metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller)	21
1.8.5. Spectroscopie FT-IR	22
Capitolul II. Aplicațiile dioxidului de titan	24
2.1. Introducere	24
2.2. Decontaminarea apei și a aerului	25
2.3. Sisteme fotovoltaice	26
2.4. Sensoristică	27
2.5. Industria textilă	27
2.6. Suprafețe cu proprietatea de auto-curățare	28
2.7. Fotodescompunerea apei	29
CAPITOLUL III. Fotocataliza și procesele fotocatalizei	30
3.1. Introducere	30
3.2. Fotocataliza	31
3.2.1. Mecanismul de generare a speciilor de oxidare	33
3.3. Influența parametrilor de operare asupra reacției de fotocataliză	34
3.3.1. Influența pH-ului	35
3.3.2. Influența agenților de oxidare	36
3.3.3. Influența gradului de dopare a catalizatorului	37
3.3.4. Influența intensității luminii	38
3.3.5. Natura și concentrația substratului	39
3.3.6. Natura fotocatalizatorului	39
3.3.7. Concentrația fotocatalizatorului	39
3.3.8. Temperatura de reacție	40
3.4. Dioxidul de titan-fotocatalizator	40
3.4.1. Mecanismul degradării fotocatalitice pe bază de dioxid de titan	41
Capitolul IV. Obținerea materialelor pe bază de dioxid de titan nedopat și dopat cu Fe sau N prin metode alternative	48
4.1. Motivația, scopul și principalele obiective ale tezei	48
4.2. Metoda sol-gel	49
4.2.1. Metoda de lucru	50
4.3. Metoda hidrotermală	52
4.3.1. Modul de lucru	54

4.3.1.1. Metoda hidrotermală în câmp de microunde (MHMW)	55
4.3.1.2. Metoda hidrotermală rapidă (MHR)	57
4.4. Concluzii	58
Capitolul V. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor pe bază de dioxid de titan	60
5.1. Difracție de raze X	60
5.1.1. Spectre XRD pentru materialele sintetizate prin metoda SG	60
5.1.2. Spectre XRD pentru materialele sintetizate prin MHMW	63
5.1.3. Spectre XRD pentru materialele sintetizate prin MHR	66
5.2. Spectroscopie UV-Vis	70
5.3. Spectroscopie FT-IR	74
5.4. Suprafața specifică-BET	78
5.5. Microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectrometrie cu energie dispersată cu raze X	79
5.5.1. Analiza prin microscopie electronică de baleiaj și EDAX pentru materialele sintetizate prin metoda sol-gel	80
5.5.2. Analiza prin microscopie electronică de baleiaj și EDAX pentru materialele sintetizate prin MHMW	84
5.5.3. Analiza prin microscopie electronică de baleiaj și EDAX pentru materialele sintetizate prin MHR	89
5.6. Concluzii	94
Capitolul VI. Activitatea fotocatalitică a catalizatorilor pentru degradarea colorantului de tip azo Galben Reactiv 125	97
6.1. Introducere	97
6.2. Mod de lucru	98
6.3. Rezultate și discuții	100
6.3.1. Stabilirea timpului de adsorbție	100
6.3.2. Aplicarea procesului de fotocataliză pentru decolorarea și degradarea colorantului RY125	101
6.3.2.1. Evaluarea activității fotocatalitice a catalizatorului TiO ₂ -N (SG-N-3-500) pentru decolorarea și degradarea colorantului RY125	104
6.4. Concluzii	110
Capitolul VII. Concluzii finale	112
Bibliografie	118

Listă de abrevieri

BC – Bandă de conducție
BET – metoda denumită după numele autorilor S.Brauner, P.H. Emmett, E.Teller
BV - Bandă de valență
CBO - Consumul biologic de oxigen
CCO - Consumului chimic de oxigen
CMC - Concentrația critică a miceliului
COV - Compuși organici volatili
CPC - Colectoare parabolice
CSD – Descompunere cu solvent chimic
CVD – Descompunere cu vapori chimici
DCV – Depunere chimică de vapori
EDAX – Spectrometrie cu energie dispersată cu raze X
EDC - *Endocrine disruptor chemicals*
FT-IR – Infraroșu cu transformată Fourier
HEPA - High Efficiency Particulate Absorbing
IR – Infraroșu
MHMW – Metoda hidrotermală în câmp de microunde
MHMW-150-15 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150⁰C, timp de 15 minute
MHMW-150-30 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150⁰C, timp de 30 minute
MHMW-200-15 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200⁰C, timp de 15 minute
MHMW-200-30 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200⁰C, timp de 30 minute
MHMW-Fe-2-150-15 - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150⁰C, timp de 15 minute
MHMW-Fe-2-150-30 - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150⁰C, timp de 30 minute
MHMW-Fe-2-200-15 - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200⁰C, timp de 15 minute
MHMW-Fe-2-200-30 - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200⁰C, timp de 30 minute
MHMW-Fe-3-150-15 - TiO₂ dopat cu 3% Fe, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150⁰C, timp de 15 minute
MHMW-Fe-3-150-30 - TiO₂ dopat cu 3% Fe, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150⁰C, timp de 30 minute
MHMW-Fe-3-200-15 - TiO₂ dopat cu 3% Fe, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200⁰C, timp de 15 minute
MHMW-Fe-3-200-30 - TiO₂ dopat cu 3% Fe, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200⁰C, timp de 30 minute
MHMW-N-2-150-15 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150⁰C, timp de 15 minute
MHMW-N-2-150-30 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150⁰C, timp de 30 minute
MHMW-N-2-200-15 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200⁰C, timp de 15 minute

ii Listă de abrevieri

MHMW-N-2-200-30 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200°C, timp de 30 minute
MHMW-N-3-150-15 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150°C, timp de 15 minute
MHMW-N-3-150-30 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150°C, timp de 30 minute
MHMW-N-3-200-15 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200°C, timp de 15 minute
MHMW-N-3-200-30 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200°C, timp de 30 minute
MHR - Metoda hidrotermal rapida
MHR-150-15 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin MHR, autoclavat la 150°C, timp de 15 minute
MHR-150-30 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin MHR, autoclavat la 150°C, timp de 30 minute
MHR-200-15 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin MHR, autoclavat la 200°C, timp de 15 minute
MHR-200-30 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin MHR, autoclavat la 200°C, timp de 30 minute
MHR-Fe-2-150-15 - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin MHR, autoclavat la 150°C, timp de 15 minute
MHR-Fe-2-150-30 - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin MHR, autoclavat la 150°C, timp de 30 minute
MHR-Fe-2-200-15 - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin MHR, autoclavat la 200°C, timp de 15 minute
MHR-Fe-2-200-30 - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin MHR, autoclavat la 200°C, timp de 30 minute
MHR-Fe-3-150-15 - TiO₂ dopat cu 3% Fe, sintetizat prin MHR, autoclavat la 150°C, timp de 15 minute
MHR-Fe-3-150-30 - TiO₂ dopat cu 3% Fe, sintetizat prin MHR, autoclavat la 150°C, timp de 30 minute
MHR-Fe-3-200-15 - TiO₂ dopat cu 3% Fe, sintetizat prin MHR, autoclavat la 200°C, timp de 15 minute
MHR-Fe-3-200-30 - TiO₂ dopat cu 3% Fe, sintetizat prin MHR, autoclavat la 200°C, timp de 30 minute
MHR-N-2-150-15 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin MHR, autoclavat la 150°C, timp de 15 minute
MHR-N-2-150-30 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin MHR, autoclavat la 150°C, timp de 30 minute
MHR-N-2-200-15 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin MHR, autoclavat la 200°C, timp de 15 minute
MHR-N-2-200-30 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin MHR, autoclavat la 200°C, timp de 30 minute
MHR-N-3-150-15 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin MHR, autoclavat la 150°C, timp de 15 minute
MHR-N-3-150-30 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin MHR, autoclavat la 150°C, timp de 30 minute
MHR-N-3-200-15 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin MHR, autoclavat la 200°C, timp de 15 minute
MHR-N-3-200-30 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin MHR, autoclavat la 200°C, timp de 30 minute

MO – Oxid de metal
NP-5 – Nonilfenil eter de polioxietilena
OA – acid oleic
PDMAEMA-*b*-PFOMA - poli-dimetil amino etil metacrilat-bloc-1H,1H,2H,2H-perfluorooctil metacrilat
PFPECOO⁻NH₄⁺ - perfluoropolieterul carboxilat de amoniu
RY125 – Reactiv Yellow 125
SEM – Microscopie electronică de baleiaj
SG – Metoda sol-gel
SG- 500 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 500^oC
SG- 600 - TiO₂ nedopat, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 600^oC
SG-Fe-2-500 - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 500^oC
SG-Fe-2-600 - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 600^oC
SG-Fe-3-500 - TiO₂ dopat cu 3% Fe, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 500^oC
SG-Fe-3-600 - TiO₂ dopat cu 3% Fe, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 600^oC
SG-N-2-500 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 500^oC
SG-N-2-600 - TiO₂ dopat cu 2% N, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 600^oC
SG-N-3-500 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 500^oC
SG-N-3-600 - TiO₂ dopat cu 3% N, sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de 600^oC
TOPO – Oxid trioctilfosfinic
TTIP - Izopropoxidul de titan
UFC - Unități formatoare de colonii
UV – Ultraviolet
UV-A – Ultraviolet apropiat
UV-VIS – Ultraviolet-Vizibil
UV-VIS-NIR – ultraviolet- vizibil- infraroșu apropiat
VIS – Vizibil
XRD – Difrakție de raze X.

Listă de figuri

- Figura 3.1.** Diagrama schematică a procesului de fotocataliză.
- Figura 3.2.** Oxidarea fotocatalitică a formaldehidei în prezența dioxidului de titan.
- Figura 3.3.** Oxidarea fotocatalitică a formaldehidei în prezența dioxidului de titan.
- Figura 3.4.** Oxidarea fotocatalitică a fenolului în prezența dioxidului de titan.
- Figura 3.5.** Pozițiile benzilor de conducție și de valență a unor semiconductori, la pH =0.
- Figura 4.1.** Schema de lucru pentru metoda sol-gel.
- Figura 4.2.** Schema de lucru pentru metoda hidrotermală.
- Figura 4.3.** Cuptorul cu microunde (a) și autoclavele (b) utilizate în sinteza TiO₂ prin MHMW.
- Figura 4.4.** Instalație utilizată în sinteza TiO₂ prin metoda hidrotermal rapidă (MHR).
- Figura 5.1.** Difractometrul de raze X PANalytical X'Pert PRO.
- Figura 5.2.** Spectre XRD pentru probele: a) SG-500, b) SG-600.
- Figura 5.3.** Spectre XRD pentru probele: a) SG-Fe-2-500, b) SG-Fe-2-600.
- Figura 5.4.** Spectre XRD pentru probele: a) SG-Fe-3-500, b) SG-Fe-3-600.
- Figura 5.5.** Spectre XRD pentru probele: a) SG-N-2-500, b) SG-N-2-600.
- Figura 5.6.** Spectre XRD pentru probele: a) SG-N-3-500, b) SG-N-3-600.
- Figura 5.7.** Spectre XRD pentru probele a) MHMW-150-15, b) MHMW-150-30.
- Figura 5.8.** Spectre XRD pentru probele a) MHMW-200-15, b) MHMW-200-30.
- Figura 5.9.** Spectre XRD pentru probele a) MHMW-Fe-2-150-30, b) MHMW-Fe-2-150-15.
- Figura 5.10.** Spectre XRD pentru probele a) MHMW-Fe-2-200-15, b) MHMW-Fe-2-200-30.
- Figura 5.11.** Spectre XRD pentru probele a) MHMW-Fe-3-150-15, b) MHMW-Fe-3-150-30.
- Figura 5.12.** Spectre XRD pentru probele a) MHMW-Fe-3-200-30, b) MHMW-Fe-3-200-15.
- Figura 5.13.** Spectre XRD pentru probele a) MHMW-N-2-150-30, b) MHMW-N-2-150-15.
- Figura 5.14.** Spectre XRD pentru probele a) MHMW-N-2-200-30, b) MHMW-N-2-200-15.
- Figura 5.15.** Spectre XRD pentru probele a) MHMW-N-3-150-30, b) MHMW-N-3-150-15.
- Figura 5.16.** Spectre XRD pentru probele a) MHMW-N-3-200-15, b) MHMW-N-3-200-30.
- Figura 5.17.** Spectre XRD pentru probele a) MHR-150-15, b) MHR-150-30.
- Figura 5.18.** Spectre XRD pentru probele a) MHR-200-15, b) MHR-200-30.
- Figura 5.19.** Spectre XRD pentru probele a) MHR-Fe-2-150-15, b) MHR-Fe-2-150-30.
- Figura 5.20.** Spectre XRD pentru probele a) MHR-Fe-2-200-15, b) MHR-Fe-2-200-30.
- Figura 5.21.** Spectre XRD pentru probele a) MHR-Fe-3-150-15, b) MHR-Fe-3-150-30.
- Figura 5.22.** Spectre XRD pentru probele a) MHR-Fe-3-200-15, b) MHR-Fe-3-200-30.
- Figura 5.23.** Spectre XRD pentru probele a) MHR-N-2-150-15, b) MHR-N-2-150-30 sintetizate prin metoda MHR.

- Figura 5.24.** Spectre XRD pentru probele a) MHR-N-2-200-15, b) MHR-N-2-200-30 sintetizate prin metoda MHR.
- Figura 5.25.** Spectre XRD pentru probele a) MHR-N-3-150-15, b) MHR-N-3-150-30 sintetizate prin metoda MHR.
- Figura 5.26.** Spectre XRD pentru probele a) MHR-N-3-200-15, b) MHR-N-3-200-30 sintetizate prin metoda MHR.
- Figura 5.27** Spectrofotometru UV-Vis-NIR de tip Lambda 950.
- Figura 5.28.** Spectrele UV-VIS pentru TiO₂ dopat cu Fe sintetizat prin metoda SG.
- Figura 5.29.** Spectrele UV-VIS pentru TiO₂ dopat cu N sintetizat prin metoda SG.
- Figura 5.30.** Spectrele UV-VIS pentru TiO₂ dopat cu Fe sintetizat prin MHMW.
- Figura 5.31.** Spectrele UV-VIS pentru TiO₂ dopat cu N sintetizat prin MHMW.
- Figura 5.32.** Spectrele UV-VIS pentru TiO₂ dopat cu Fe sintetizat prin MHR.
- Figura 5.33.** Spectrele UV-VIS pentru TiO₂ dopat cu N sintetizat prin MHR.
- Figura 5.34.** Spectrele FT-IR pentru: a. SG-N-3-500, b. SG-500, c. SG-N-2-500.
- Figura 5.35.** Spectrele FT-IR pentru: a. SG-Fe-2-500, b. SG-500, c. SG-Fe-3-500.
- Figura 5.36.** Spectrele FT-IR pentru: a. MHMW-150-30, b. MHMW-N-2-150-30, c. MHMW-N-3-150-30.
- Figura 5.37.** Spectrele FT-IR pentru: a. MHMW-Fe-3-150-30, b. MHMW-Fe-2-150-30, c. MHMW-150-30.
- Figura 5.38.** Spectrele FT-IR pentru: a. MHR-150-30, b. MHR-N-3-150-30, c. MHR-N-2-150-30.
- Figura 5.39.** Spectrele FT-IR pentru: a. MHR-Fe-2-150-30, b. MHR-150-30, c. MHR-Fe-3-150-30
- Figura 5.40.** Imaginea microscopului electronic de baleiaj *Inspect S*.
- Figura 5.41.** Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba SG-500, sintetizată prin metoda SG.
- Figura 5.42.** Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba SG-N-2-500, sintetizată prin metoda SG.
- Figura 5.43.** Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba SG-N-3-500, sintetizată prin metoda SG.
- Figura 5.44.** Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba SG-Fe-2-500, sintetizată prin metoda SG.
- Figura 5.45.** Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba SG-Fe-3-500, sintetizată prin metoda SG.
- Figura 5.46.** Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHMW-150-30, sintetizată prin MHMW
- Figura 5.47.** Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHMW-N-2-150-30, sintetizată prin MHMW.
- Figura 5.48.** Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHMW-N-3-150-30, sintetizată prin MHMW.
- Figura 5.49.** Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHMW-Fe-2-150-30, sintetizată prin MHMW.

Figura 5.50. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHMW-Fe-3-150-30, sintetizată prin MHMW.

Figura 5.51. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHR-150-30, sintetizată prin MHR.

Figura 5.52. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHR-N-2-150-30, sintetizată prin MHR.

Figura 5.53. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHR-N-3-150-30, sintetizată prin MHR.

Figura 5.54. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHR-Fe-2-150-30, sintetizată prin MHR.

Figura 5.55. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHR-Fe-3-150-30, sintetizată prin MHR.

Figura 6.1. Imaginea reactorului fotocatalitic utilizat în testele fotocatalitice

Figura 6.2. Structura moleculară a colorantului Galben Reactiv RY125

Figura 6. 3. Evoluția spectrului UV-VIS la diferite concentrații de colorant RY125; curbele 2-6: 2-10 mgL⁻¹ RY 125

Figura. 6.4. Influența timpului de contact asupra eficienței de adsorbție a colorantului RY 125 pe catalizatori: ■-degradare pe MHMW-150-30; □-decolorare pe MHMW-150-30, ■-degradare pe MHMW-N-3-150-30; □-decolorare pe MHMW-N-3-150-30; ■-degradare pe MHMW-Fe-3-150-30, □-decolorare pe MHMW-Fe-3-150-30

Figura 6.5. Eficiențe de degradare/decolorare după aplicarea procesului de fotocataliză timp de 240 minute în condiții de iradiere UV pentru catalizatorii: ■-degradare pe SG-500 ; □- decolorare pe SG-500, ■- degradare pe SG-N-3-500; □-decolorare pe SG-N-3-500; ■- degradare pe SG-Fe-3-500, □- decolorare pe SG-Fe-3-500

Figura 6.6. Eficiențe de decolorare și degradare atinse după 240 minute de iradiere VIS pentru catalizatorii: ■- degradare pe SG-500; □- decolorare pe SG-500, ■-degradare pe SG-N-3-500; □- decolorare pe SG-N-3-500; ■- degradare pe SG-Fe-3-500, □- decolorare pe SG-Fe-3-500

Figura 6.7. Influența domeniului de iradiere asupra eficienței de degradare a 50 mgL⁻¹ colorant RY 125; timp de iradiere 240 min; ■- VIS /SG-500; □- UV/SG-500, ■- VIS/SG-N-3-500; □- UV/ SG-N-3-500; ■- VIS/SG-Fe-3-500, □- UV / SG-Fe-3-500

Figura 6.8. Influența domeniului de iradiere asupra eficienței de decolorare a 50 mgL⁻¹ colorant RY 125; timp de iradiere 240 min; ■- VIS/SG-500; □- UV/SG-500, ■- VIS/SG-N-3-500; □- UV/SG-N-3-500; ■- VIS/SG-Fe-3-500, □- UV/SG-Fe-3-500

Figura. 6.9. Influența domeniului de iradiere asupra decolorării și degradării a 50 mgL⁻¹ colorant RY 125, pH=3, utilizând SG-N-3-500

Figura 6.10. Influența pHului asupra procesului de decolorare și degradare fotocatalitică a 50 mgL⁻¹ colorant RY 125 utilizând 1gL⁻¹ SG-N-3-500

Figura 6.11. Evoluția procesului de decolorare și degradarea a colorantului RY 125 în timpul iradierii de tip VIS; 50 mgL⁻¹ și 100 mgL⁻¹ colorant RY125; pH3, 1gL⁻¹ SG-N-3-500

Figura 6.12. Influența metodei de sinteză asupra performanței catalizatorului privind decolorarea și degradarea a 50 mg L⁻¹ colorant RY 125; pH3; 1gL⁻¹ catalizator

Figura 6.13. Evoluția procesului de decolorare și degradare a 50 mgL⁻¹ colorant RY 125 utilizând

Figura 6.14. Influența concentrației dopantului din catalizatorul MHR-Fe-2-150-30 și MHR-Fe-3-150-30 asupra eficienței de decolorare și degradare a 50 mgL^{-1} colorant RY 125 prin iradiere UV; pH=3
MHR-Fe-2-150-30 și iradiere de tip UV și VIS; pH =3

Figura 6.15. Influența concentrației dopantului din catalizatorul MHR-Fe-2-150-30 și MHR-Fe-3-150-30 asupra eficienței de decolorare și degradare a 50 mgL^{-1} colorant RY 125 prin iradiere VIS; pH=3

Listă de tabele

Tabelul 3.1. Efectul gradului de dopare asupra activității catalitice a fotocatalizatorilor.

Tabelul 3.2. Procesele primare și domeniile de timp care au loc în reacțiile de mineralizare catalitică în prezența TiO_2 .

Tabelul 4.1. Parametri de sinteză și codurile materialelor sintetizate prin SG.

Tabelul 4.2. Parametri de sinteză și codurile materialelor sintetizate prin MHMW.

Tabelul 4.3. Parametri de sinteză și codurile materialelor sintetizate prin MHR.

Tabelul 5.1. Efectul temperaturii de calcinare asupra fazei cristaline a materialelor sintetizate prin metoda SG.

Tabelul 5.2. Efectul temperaturii și a timpului de autoclavare asupra fazei cristaline a materialelor sintetizate prin MHMW.

Tabelul 5.3. Efectul temperaturii și a timpului de autoclavare asupra fazei cristaline a materialelor sintetizate prin MHR.

Tabelul 5.4. Valori ale suprafeței specifice pentru dioxidul de titan nedopat sau dopat, sintetizat prin metoda SG, MHMW și MHR.

INTRODUCERE

Majoritatea activităților industriale generează, datorită fluxurilor și proceselor tehnologice, ape reziduale cu încărcătură organică foarte mare. Așadar apare necesitatea luării unor măsuri tehnice pentru epurarea acestor efluenți industriali, în scopul recirculării, respectiv reutilizării lor, fie în procesele tehnologice, fie în vederea deversării în canale sau ape curgătoare, fără riscul de a afecta flora și faună subacvatică și de aici toate celelalte componente ale lanțului trofic contribuind astfel, la conservarea pe termen lung a apei, aerului și solului, iar indirect, la creșterea calității vieții.

Există o permanentă preocupare, iar în ultimul timp măsurile și procedurile dezvoltate au cunoscut o puternică amploare, pentru îndepărtarea compușilor organici din apele reziduale în scopul recirculării/reutilizării lor. Pe măsură ce poluanții organici foarte toxici continuă să polueze aerul și apa, legislația și regulamentele cu privire la protecția mediului devin tot mai restrictive. Drept răspuns, dezvoltarea noilor metode ecologice pentru distrugerea agenților poluanți a devenit o cerință imperativă. Astfel, activitățile de cercetare s-au concentrat pe procesele avansate de fotocataliză pentru distrugerea speciilor organice sintetice rezistente la metodele convenționale.

Degradarea coloranților în apele reziduale industriale, a primit o atenție deosebită, iar unele metode de remediere, au fost propuse. Tehnici fizice tradiționale (adsorbție pe cărbune activ, ultrafiltrare, osmoză inversă, coagularea cu agenți chimici, schimb de ioni pe rășini sintetice adsorbante, etc.) au fost folosite pentru eliminarea poluanților coloranți. Aceste metode reușesc doar să transfere compuși organici din apă, în altă fază, creând astfel poluarea secundară. Acest lucru va necesita un tratament ulterior al deșeurilor aflate în stare solidă și regenerarea adsorbantului, care va adăuga costuri suplimentare procesului.

Chiar dacă fotocataliza eterogenă a apărut în mai multe forme, fotodegradarea poluanților organici a fost procesul cel mai cercetat în ultima vreme.

Fotocatalizatorii pe bază de semiconductori au atras tot mai multă atenția, 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, deoarece prezintă avantaje în ceea ce privește costurile, stabilitatea chimică, non-toxicitatea precum și proprietățile sale optoelectronice. Nanomaterialele pe bază de TiO_2 au fost intens studiate pentru descompunerea apei și producerea hidrogenului datorită structurii potrivite a benzii electronice având în vedere potențialul redox al apei. Alte aplicații fotochimice și fotofizice ale dioxidului de titan includ fotoliza apei, descompunerea poluanților organici în prezența luminii, reacții catalitice specifice și superhidrofilicitatea indusă de lumină. O altă utilizare interesantă a nanomaterialelor pe bază de TiO_2 sensibilizate cu coloranți sau cu nanoparticule metalice este reprezentată de construcția dispozitivelor fotocromice.

Capitolul I.

Metode de obținere și caracterizare a dioxidului de titan

1.1. Introducere

Avantajele derivate din utilizarea TiO_2 și a TiO_2 dopat ca fotocatalizator, au determinat multe cercetări în domeniu [1]. Recent, un interes deosebit a fost acordat utilizării fotocatalizatorilor pe bază de TiO_2 , pentru degradarea coloranților în soluții apoase [2]. Interesele pentru fotocatalizatorii pe bază de TiO_2 au dus, de asemenea la dezvoltarea unor metode diferite de obținere a catalizatorilor pentru diferite utilizări. TiO_2 în sine este un material versatil, care își găsește aplicații în diverse produse, cum ar fi pigmenți, loțiuni de protecție solară, electrozi electrochimici, condensatoare, celule solare, fotocataliză, senzorială, etc. [3].

Diverse metode pentru obținerea fotocatalizatorilor pe bază de TiO_2 , sunt disponibile, cum ar fi cele electrochimice [4], metoda reacției continue, multi-gelafierea cu dioxid de carbon supercritic [5], metoda filmelor subțiri și centrifugare [6] și metoda filmelor subțiri prin arc plasmatic cu evaporator în vid combinând tratamentul cu plasma și miceliile inverse [7], depunerea prin cufundare [8], metoda chimică umedă, precipitarea [9], metoda termală (cu etanol, hidrotermală și solvotermală) [10], metoda descompunerii cu solvent chimic (CSD) și vapori chimici (CVD) [11], iradierea cu ultrasunete [12], metoda temperaturii extrem de scăzută și cea a aerogelului și xerogelului [13], alte metode diferite de cea sol-gel [14], metoda sol-gel modificată, metoda sol-gel cu 2 rute și metode similare celei sol-gel și metoda sol-gel [15]. Cu toate acestea, beneficiile derivate din prepararea TiO_2 prin metoda sol-gel, care include sinteza pulberii cristalizate de înaltă puritate și de dimensiunea nanometrilor, la temperaturi relativ scăzute, posibilitatea controlului stoichiometric procesului, prepararea materialelor compozite și producția de materiale omogene, au condus mulți cercetători spre utilizarea diferitelor metode în obținerea fotocatalizatorilor pe bază de TiO_2 .

1.2. Metoda sol-gel

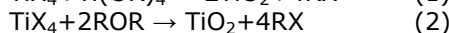
Tehnologia sol-gel există de mult timp, aproximativ de la mijlocul anilor 1800 și a fost utilizată cu aproape un secol mai târziu, de către Compania Schott Glass (Jena, Germania) [18]. Tehnologia sol-gel își găsește aplicații în dezvoltarea unor materiale noi pentru cataliză [17], senzori chimici [18], membrane [19], fibre [20], mediul optic [21], dispozitive electrochimice pentru aplicații în stare solidă și fotocromică [22], precum și într-un interval diversificat ale domeniilor științifice și de inginerie, cum ar fi industria ceramică, industria nucleară și industria electronică [23].

Metoda sol-gel este una dintre cele mai exploatate metode, este utilizată în principal pentru obținerea straturilor subțiri (filme) și a catalizatorilor sub formă de pudră. Multe studii au evidențiat faptul că s-au utilizat diferite variante și modificări ale procesului pentru a se obține filme pure sau pudre, într-o concentrație omogenă și controlate stoichiometric [24]. Metoda sol-gel este un proces versatil utilizat în producerea diverselor materiale ceramice. Într-un proces sol-gel tipic, se formează

o suspensie coloidală, sau un sol, în urma reacțiilor de hidroliză și polimerizare a precursorilor, care de regulă sunt săruri anorganice ale metalelor sau compuși organici metalici, precum alcoizii metalici. Polimerizarea completă și pierderea de solvent conduce la tranziția din faza de sol lichid, în faza de gel solid. Un material foarte poros și cu o densitate extrem de scăzută, denumit aerogel, se obține dacă solventul dintr-un gel umed, este îndepărtat în condiții supercritice. Fibrele ceramice pot fi extrase din sol, atunci când vâscozitatea unui sol este ajustată într-un interval de vâscozitate adecvat. Pulberile ceramice ultrafine și uniforme se formează prin precipitare, spray piroliză sau tehnici de emulsie.

Nanostructurile pe bază de TiO_2 au fost sintetizate cu ajutorul metodei sol-gel în urma hidrolizei unui precursor de titan. Acest proces are loc în mod normal printr-o etapă de hidroliză a alcoxidului de titan(IV), hidroliză catalizată de un acid, urmată de condensare. Dezvoltarea lanțurilor Ti-O-Ti este favorizată de un conținut scăzut de apă, viteze scăzute ale hidrolizei, precum și de excesul alcoxidului de titan în amestecul de reacție. Formarea $\text{Ti}(\text{OH})_4$ este favorizată de viteze ridicate ale hidrolizei pentru o cantitate medie de apă. Prezența unei cantități mari de Ti-OH și dezvoltarea insuficientă a scheleților tridimensionali polimerici, conduc la particule de ordinul întâi. Lanțurile de Ti-O-Ti se dezvoltă în prezența unui exces mare de apă.

Metoda sol se referă la procesele nonhidrolitice sol-gel și implică, de regulă, reacția clorurii de titan cu o varietate de diferite molecule donoare de oxigen, de exemplu un aloxid metalic sau un eter organic, în cazul utilizării unui precursor nonaloxidic ca sursa de titan [25].



Condensarea dintre Ti-Cl și Ti-OR conduce la formarea punților Ti-O-Ti. Grupările aloxid pot fi furnizate de către aloxidul de titan sau pot fi formate *in situ* prin reacția clorurii de titan cu alcoolii sau eteri. În cadrul metodei lui Trentler și Colvin un aloxid metalic a fost adăugat rapid într-o soluție fierbinte de titan amestecat cu oxid trioctilfosfinic (TOPO) în heptadecan, la 300°C , în mediu inert, iar reacțiile au fost complete în decurs de 5 minute [26]. Pentru o serie de substituenți alchil, inclusiv metil, etil, izopropil și *terț*-butil, viteza reacției a crescut dramatic cu ramificarea mai mare a radicalului R, în timp ce dimensiunile medii ale particulei au fost relativ neafectate. Variația lui X a avut ca rezultat o tendință clară în dimensiunea medie a particulei, însă nu a prezentat o tendință vizibilă în viteza de reacție. Nucleofilitatea (sau dimensiunea) crescută a haloidului a avut ca rezultat nanocristale mici de anatas. Dimensiunile medii se încadrau în intervalul 9 nm pentru TiF_4 și 3 nm pentru TiI_4 . Reacția în prezența TOPO pur a fost mai lentă și a avut ca rezultat particule mai mici, în timp ce reacțiile fără TOPO au fost mult mai rapide și au avut ca rezultat amestecuri de faze cristaline brukit, rutil și anatas, cu dimensiunile medii ale particulei mai mari de 10 nm.

În cadrul metodei utilizate de către Niederbeger și Stucky, TiCl_4 a fost adăugat lent în alcool benzilic anhidru, agitându-se puternic, la temperatura camerei și a fost păstrat la $40\text{--}150^\circ\text{C}$, timp de 1-21 zile, în vasul de reacție [27]. Precipitatul a fost calcinat la 450°C timp de 5 ore, după o spălare directă. Reacția dintre TiCl_4 și alcoolul benzilic s-a dovedit a fi potrivită pentru sinteza nanoparticulelor de TiO_2 foarte cristaline, în fază anatas, cu dimensiune și formă aproximativ uniformă, la temperaturi foarte scăzute, cum ar fi 40°C . Dimensiunea particulei a fost ajustată selectiv, în intervalul 4-8 nm, în condiții termice adecvate, precum și cu o alegere potrivită a cantităților relative de alcool benzilic și tetraclorură de titan. Creșterea dimensiunii particulei a depins foarte mult de temperatura de calcinare, iar la o

concentrație mai mică de tetraclorura de titan s-a obținut o reducere considerabilă a dimensiunii particulelor.

Surfactanții au fost utilizați pe scară largă în obținerea unei varietăți de nanoparticule cu o bună dispersare și distribuție a formei [28]. Adăugând diferiți surfactanți ca agenți de acoperire, cum ar fi acidul acetic și acetilacetona, în mediul de reacție, poate ajuta la sintetizarea nanoparticulelor de TiO_2 monodisperse. De exemplu Scolan și Sanchez, au demonstrat că nanoparticulele de TiO_2 monodisperse neagregate, în intervalul 1-5 nm, au fost obținute prin hidroliza butoxidului de titan în prezența acetilacetonei și a acidului *p*-toluensulfonic la 60°C [29].

Cu ajutorul surfactanților, pot fi sintetizate nanobare de TiO_2 de diferite forme și dimensiuni [30]. De exemplu, creșterea nanobarelor de TiO_2 anatas cu raport crescut al așezării în spațiu, a fost raportat de către Cozzoli și colaboratorii, ca fiind răspunzătoare de controlarea procesului de hidroliză a TTIP (izopropoxidul de titan) în acid oleic (OA) [31]. În mod tipic, TTIP a fost adăugată în OA (acid oleic) uscat la $80\text{-}100^\circ\text{C}$, în atmosferă de azot. O soluție apoasă a fost apoi adăugată rapid și păstrată la $80\text{-}100^\circ\text{C}$, timp de 6–12 ore. Bazele utilizate au inclus amine organice, precum trimetilamino-N-oxidul, trimetilamina, hidroxidul de tetrametilamoniu, hidroxidul de tetrabutilamoniu, trietilamina și tributilamina. În această reacție, prin modificarea chimică a precursorului de titan cu acidul carboxilic, a fost controlată viteza de hidroliză a alcoxidului de titan.

Recent, Joo și colaboratorii [32] și Zhang și colaboratorii [33] au raportat proceduri similare de obținere a nanobarelor de TiO_2 , fără a se utiliza catalizatori. Pe scurt, un amestec de TTIP și OA, a fost utilizat pentru a genera complexe OA ale titanului la 80°C în 1-octadecenă. Adăugarea unei cantități predeterminate de oleilamină la 260°C , a condus la obținerea de nanobare de TiO_2 de diferite dimensiuni.

În urma studiului asupra creșterii cineticii nanoparticulelor de TiO_2 într-o soluție apoasă, unde s-a utilizat tetraizopropoxidul de titan (TTIP) ca precursor, s-a demonstrat că, constanta ratei de ajustare brută crește cu temperatura, datorită dependenței temperaturii de vâscozitatea soluției și de solubilitatea de echilibru a TiO_2 . Particule secundare se formează prin autoasamblarea epitaxială a particulelor primare la durate mai mari de timp și temperaturi mai ridicate, iar numărul particulelor primare/număr particule secundare, crește cu timpul. Raza medie a nanoparticulei de TiO_2 crește liniar cu timpul, în conformitate cu modelul Lifshitz-Sloyozov-Wagner de ajustare brută [34].

Nanoparticulele de TiO_2 în formă anatas, cu diverse dimensiuni și forme se pot sintetiza prin policondensarea alcoxidului de titan, în prezența hidroxidului de tetrametilamoniu [35]. O serie de studii aprofundate au fost efectuate de către Sugimoto și colaboratorii utilizându-se metoda sol-gel, în ceea ce privește formarea nanoparticulelor de TiO_2 de diferite dimensiuni și forme, prin ajustarea parametrilor de reacție [36]. Un timp de încălzire prelungit la o temperatură sub 100°C , pentru gelul astfel preparat, poate fi utilizat pentru a evita aglomerarea nanoparticulelor de TiO_2 pe durata procesului de cristalizare [37]. Prin încălzirea TiO_2 amorf în aer pot fi obținute cantități mari de nanoparticule de TiO_2 sub formă de anatas, cu dimensiuni medii ale particulei cuprinse între 7 și 50 nm, după cum a raportat Zhang și Banfield [38]. Un efort deosebit a fost acordat în vederea obținerii nanoparticulelor de dioxid de titan cu un grad ridicat de cristalizare și dispersate, prin utilizarea metodei sol-gel, cu alte modificări, precum o metodă a reacției semicontinue, de către Znaidi și colaboratorii și o metodă a reacției continue, de către Kim și colaboratorii [39].

1.3. Metoda miceliilor și cea a miceliilor opuse

Agregatele moleculelor surfactantului dispersate într-un coloid lichid sunt denumite micelii, când concentrația surfactantului depășește concentrația critică a miceliului (CMC). CMC este concentrația surfactanților în soluție liberă în echilibru cu surfactanții în formă agregată. În micelii, lanțurile hidrofobe ale surfactanților sunt orientate spre interiorul miceliului, iar grupările hidrofile ale surfactanților sunt orientate spre mediul apos înconjurător. Concentrația lipidei prezentă în soluție determină auto-organizarea moleculelor surfactanților și lipidelor. Lipidele formează un singur strat pe suprafața lichidului și sunt dispersate în soluție sub CMC. Miceliile opuse sunt formate în medii neapoase, iar grupările hidrofile de la capete sunt direcționate spre centrul miceliilor, în timp ce grupările hidrofobe sunt direcționate în afară, spre mediul nonapos. Nu există o CMC evidentă pentru miceliile opuse, deoarece numărul agregatelor este mic, de regulă, și nu sunt sensibile la concentrația surfactantului. Miceliile sunt adesea globulare și aproximativ sferice, ca formă, însă sunt posibile și forme elipsoidale, cilindrice și dublu stratificate.

Miceliile și miceliile inverse sunt adesea utilizate în sintetizarea nanostructurilor de TiO_2 [40]. O metodă conceptuală experimentală statistică a fost realizată de către Kim și colaboratorii, în vederea optimizării condițiilor experimentale pentru obținerea nanoparticulelor de TiO_2 [39]. Valorile $\text{H}_2\text{O}/\text{surfactant}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{precursor titan}$, concentrația hidratului de amoniu, viteza de alimentare și temperatura de reacție, au fost parametri semnificativi în controlarea dimensiunii și distribuției dimensiunii nanoparticulei de TiO_2 . Nanoparticule de TiO_2 amorf, cu diametre de 10-20 nm au fost sintetizate și cristalizate în fază anatas la temperatura de 600°C și în faza rutil (mai stabilă termodinamic) la 900°C . Li și colaboratorii au obținut nanoparticule de TiO_2 , în urma reacțiilor chimice dintre soluția de TiCl_4 și hidrat de amoniu, într-un sistem revers microemulsie ce constă în ciclohexan, poli(oxietilenă)₅ nonilfenol eter și poli(oxietilenă)₉ nonilfenol eter [41]. Nanoparticulele de TiO_2 în stare amorfă au cristalizat în forma anatas când au fost calcinate la temperaturi cuprinse în intervalul 200 și 750°C , și în rutil când au fost calcinate la temperaturi mai mari de 750°C .

Nanoparticule cristaline de TiO_2 cu formă tubulară au fost sintetizate de către Zhang și colaboratorii, cu hidroliza tetrabutoxidului de titan în prezența acizilor (acid clorhidric, acid azotic, acid sulfuric și acid fosforic) în NP-5 (Igepal CO-520)-ciclohexan micelii opuse, la temperatura camerei [42]. Structura cristalină, morfologia și dimensiunea nanoparticulele de TiO_2 au fost controlate în mare măsură de condițiile de reacție, temperatura, pH-ul, tipul de acid utilizat și micromediul miceliilor opuse. Aglomerarea particulelor este influențată de timpul de reacție și creșterea raporturilor $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{NP-5}]$ și $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti-OC}_4\text{H}_9)_4]$. Când a fost utilizat un acid potrivit, s-au obținut și nanoparticule sferice de TiO_2 . În cadrul studiului efectuat de către Lim și colaboratorii, nanoparticulele de TiO_2 au fost obținute prin hidroliza controlată a TTIP în micelii opuse, formate în CO_2 cu perfluoropolieterul carboxilat de amoniu ($\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$) și poli(dimetil amino etil metacrilat-bloc-1H,1H,2H,2H-perfluorocetil metacrilat) (PDMAEMA-b-PFOMA) [43]. S-a demonstrat că dimensiunea cristalitului preparat în prezența miceliilor opuse, a crescut fie cu creșterea raportului molar apă/surfactant, fie cu creșterea raportului precursor/surfactant.

Nanostructurile de TiO_2 sintetizate cu ajutorul metodelor miceliilor și a miceliilor opuse au o structură amorfă în mod normal, iar calcinarea este necesară în scopul inducerii cristalizării. În orice caz, acest proces conduce de regulă, la creșterea și aglomerarea nanoparticulelor de TiO_2 . Cristalinitatea nanoparticulelor de

TiO₂ (sintetizate prin hidroliza controlată a aloxidului de titan în micelii opuse într-un solvent hidrocarbonic) a putut fi îmbunătățită prin recalcare în prezența miceliilor la temperaturi considerabil mai mici decât cele necesare tratamentului de calcinare tradițională în stare solidă.[44].

1.4. Metoda hidrotermală

Sinteza hidrotermală este efectuată de regulă, în vase de oțel presurizate numite autoclave cu sau fără garnituri de Teflon, în condiții de temperatură și/sau presiune controlate, cu reacția în soluții apoase. Temperatura poate fi ridicată peste punctul de fierbere al apei, atingând presiunea de saturare a vaporilor. Temperatura și cantitatea de soluție adăugată în autoclavă, determină în cea mai mare parte presiunea internă produsă. Este o metodă care se utilizează pe scară largă pentru producerea de particule mici în industria ceramicii. Multe grupuri au utilizat metoda hidrotermală pentru prepararea nanoparticulelor de TiO₂ [45]. De exemplu, nanoparticulele de TiO₂ pot fi obținute prin tratamentul hidrotermal al precipitatelor peptizate ale unui precursor titaniu cu apă [46].

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, TiO₂ este cel mai studiat material în ultimii ani datorită proprietăților sale unice (bun fotocatalizator, netoxic, biocompatibil etc) [47]. Există câteva căi de obținere a particulelor de TiO₂, 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 250°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 TiO₂ de mărimi și forme dorite, prezentând omogenitate în compoziție și un grad ridicat de cristalinitate [48].

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 coroziv. S-a studiat detaliat obținerea hidrotermală în condiții de temperatură și presiune redusă a particulelor de TiO₂, 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 [49].

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 [50].

În majoritatea experimentelor hidrotermale, mineralizatorul folosit prezintă o coroziune mare 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 și 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 De Senarmont [51],

iar Daurree a introdus prima dată metoda balansului presiunii între tuburile de sticlă ce conțin precursorul și tuburile din oțel care conțin tubul de sticlă [52]. Allen și colab. au îmbunătățit metoda folosind sticlă pyrex și apă ca transmițător de presiune [53]. Von Chroustshoff a fost primul care a propus o autoclavă de oțel căptușită cu aur pentru prevenirea coroziunii. Curând, utilizarea autoclavelor din oțel și a căptușelilor din metale nobile a devenit foarte utilizată, permițând obținerea condițiilor de presiune și temperatură mai înalte [54].

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. Astfel de condiții de temperatură și presiune facilitează folosirea autoclavelor simple ca model, prevăzute cu căptușeală de teflon [55].

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. Ca precursori pentru titan au fost utilizați atât compuși alcoxidici [56] cât și non alcoxidici [56] în sinteza hidrotermală a TiO_2 , în mediu acid sau bazic în funcție de caracteristicile morfostructurale dorite [58]. Dioxidul de titan dopat cu diferiți ioni a fost obținut utilizând metoda hidrotermală. Metoda hidrotermală a fost utilizată și pentru obținerea de straturi de TiO_2 depuse pe suprafețe de Ti sau diferite aliaje ale acestuia [59].

1.5. Metoda hidrotermală în câmp de microunde

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 [60].

O metodă cu totul nouă pentru sinteza nanomaterialelor este metoda hidrotermală cu încălzire în câmp de microunde. Pe lângă reducerea consumului de energie prin înlăturarea pierderilor, caracteristicile de bază ale metodei sunt durata mult mai mică a sintezei, precum și 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 [61].

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, avansate pentru a ști cum, când și unde este eficientă utilizarea microundelor în sinteza de materiale.

În principiu, trebuie avut 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;

16. Metode de obținere și caracterizare a dioxidului de titan - 1

- micșorarea dimensiunii spațiului fizic ocupat;
- consum redus de energie electrică consumată;
- costuri scăzute ale echipamentului și de operare (specializarea personalului).

Unul dintre parametrii cel mai dificil de măsurat în procesarea cu microunde este temperatura. Procedurile convenționale de măsurare a temperaturii folosind termocuple nu sunt adecvate deoarece prezența unor metale în mediul cu microunde poate cauza interferențe electromagnetice, care duc la distorsionarea câmpului electric, cu concentrări locale mărite ale liniilor de câmp având drept consecință încălzirea locală suplimentară chiar 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 [62].

Încălzirea uniformă este dificil de obținut în cuptoarele multimod. Acest prag apare datorită modulului neprevăzut în care se modifică în timp parametrii care afectează uniformitatea. În consecință, sunt folosite o serie de tehnici suplimentare pentru a favoriza încălzirea uniformă. Ele includ agitatoarele metalice de moduri pentru a se excita cât mai multe moduri de oscilație; scanare de suprafață pentru a direcționa energia asupra regiunii de interes; deplasarea probei și în unele cazuri încălzirea hibridă prin metode convenționale pentru a înlocui pierderile de suprafață. În aplicatorii cu bandă rulantă deplasarea este inerentă, în ceilalți proba se poate roti, mișca pe o orbită sau translata orizontal sau vertical.

O altă abordare pentru a îmbunătăți încălzirea uniformă constă în cuptoarele recente cu microunde având frecvență variabilă. Probele pot fi încălzite la o frecvență fixă, cu ajustări ce țin cont de modificarea caracteristicilor probei ori baleierea continuă a unui spectru de frecvențe [63].

Discuția referitoare la proprietățile fundamentale ale microundelor s-a concentrat asupra generării și propagării microundelor și interacțiunea lor cu materialele. Totuși, comportamentul termofizic al probei trebuie înțeles de asemenea. Încălzirea stabilă în câmp de microunde depinde de viteza de absorbție a puterii radiației din câmpul de microunde și capacitatea probei de a disipa căldura rezultată. 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, chiar 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 [64].

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 factorului de pierderi dielectrice [65].

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 consecințele instabilității termice [66].

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 [67].

TiO₂ a fost sintetizat aplicând metoda hidrotermală în câmp de microunde sub formă de pulbere sau filme prin încălzirea în microunde a suspensiilor coloidale de dioxid de titan [68,69]. Combinarea procesului hidrotermal cu iradierea în câmp de microunde determină îmbunătățirea cineticii de cristalizare a materialelor. Peilin Zhang a sintetizat particule foarte mici, de 5 nm, de dioxid de titan cu suprafață specifică de 200 m²/g, utilizând K₂Ti₄O₉ ca precursor pentru titan [70].

1.6. Metoda solvotermală

Metoda solvotermală este aproape identică celei hidrotermale, exceptând faptul că solventul utilizat în acest caz nu este apos. Temperatura poate fi crescută mult mai mult decât în cazul metodei hidrotermale, din moment ce poate fi aleasă o varietate de solvenți organici cu puncte de fierbere ridicate. De regulă, metoda solvotermală are un control mai bun comparativ cu metodele hidrotermale, asupra distribuțiilor dimensiunii și formei și asupra cristalinității nanoparticulelor de TiO₂. S-a demonstrat că metoda solvotermală este o metodă versatilă de sinteză a unei varietăți de nanoparticule cu o distribuție a dimensiunii și un grad de dispersare scăzute [71]. Metoda solvotermală a fost utilizată pentru sintetizarea nanoparticulelor precum și a nanobarelor de TiO₂, cu sau fără ajutorul surfactanților [72]. De exemplu, într-o procedură tipică a lui Kim și colaboratorii, TTIP a fost amestecat cu toluen, într-un raport masic de 1-3:10 și păstrat la 250°C timp de 3 ore. Dimensiunea medie a particulei de TiO₂ din pulberile de TiO₂, tindea să crească pe măsură ce compoziția de TTIP în soluție a crescut în intervalul raportului masic de 1-3:10 [73]. Prin controlarea reacției de hidrolizare a Ti(OC₄H₉)₄ și a acidului linoleic, s-au putut sintetiza nanoparticule redispersabile și nanobare de TiO₂. Descompunerea NH₄-HCO₃ a putut furniza H₂O pentru reacția de hidrolizare, iar acidul linoleic a putut acționa ca solvent/reactiv și surfactant de coordonare în sinteza nanoparticulelor. Trietilamina a acționat ca un catalizator pentru policondensarea rețelei anorganice Ti-O-Ti, pentru a se obține un produs cristalin, prezentând o influență minoră asupra morfologiei produsului. Lungimile lanțului acizilor carboxilici au avut o influență majoră asupra formării TiO₂, iar acizii organici cu lanț lung au fost importanți și necesari în formarea TiO₂ [71].

Nanobarele de TiO₂ cu distribuții mici ale dimensiunii, pot fi obținute de asemenea cu ajutorul metodei solvotermale. De exemplu, în cadrul unei sinteze tipice, TTIP a fost dizolvat în toluen anhidru cu OA (acid oleic) ca surfactant și păstrat la 250°C timp de 20 ore într-o autoclavă, fără agitare [74]. Nanobarele s-au format atunci când o cantitate suficientă de TTIP sau surfactant a fost adăugată în soluție, datorită dezvoltării particulelor orientate de-a lungul axei [001]. La un raport masic fixat de 1:3 precursor/surfactant, concentrația barelor în ansamblul nanoparticulei a crescut pe măsură ce concentrația precursorului de titan din soluție a crescut. Dimensiunea medie a particulei a fost mai mică, iar distribuția dimensiunii a fost mai redusă decât în cazul particulelor sintetizate fără surfactant. Faza cristalină, diametrul și lungimea acestor nanobare, sunt influențate într-o foarte mare măsură de raportul masic precursor/surfactant/solvent. Nanobarele în fază cristalină anatas au fost obținute din soluția cu un raport masic precursor/surfactant

mai mare de 1:3, pentru un raport masic precursor/solvent de 1:10 sau din soluția cu un raport masic precursor/surfactant mai mare de 1:5, pentru un raport masic de 1:3. Diametrul și lungimea acestor nanobare, s-au încadrat în intervalul 3–5 nm, respectiv 18-25 nm [75].

Similară metodei hidrotermale, metoda solvotermală a fost utilizată de asemenea pentru prepararea nanofirelor de TiO_2 [76]. În mod caracteristic, o suspensie de pulbere de TiO_2 într-o soluție de NaOH apă-etanol 5M, a fost tratată într-o autoclavă la 170-200°C, timp de 24 ore, iar apoi răcită la temperatura camerei. Nanofirele de TiO_2 s-au obținut după ce proba rezultată a fost spălată cu o soluție apoasă de HCl diluată și uscată la 60°C, în aer, timp de 12 ore. Solventul joacă un rol important în determinarea morfologiei cristalelor. Solvenții cu proprietăți chimice și fizice diferite, pot influența solubilitatea, reactivitatea și comportamentul de difuzie al reactanților; în mod particular, polaritatea și capacitatea de coordonare a solventului pot influența morfologia și comportamentul de cristalizare al produșilor finali. Prezența etanolului la o concentrație ridicată, nu numai că poate cauza modificarea polarității solventului, dar poate influența puternic valorile potențialului ζ ale particulelor reactantului și vâscozitatea crescută a soluției. De exemplu, în absența etanolului s-au obținut structuri de TiO_2 scurte și late, asemănătoare fulgilor, în locul nanofirelor. Atunci când se folosește cloroformul, se obțin nanobare de TiO_2 [86]. Alternativ, nanofire de TiO_2 dopat cu Ag, s-au obținut utilizând butoxid de titaniu, ca precursor și AgNO_3 pe post de catalizator [77].

1.7. Metoda oxidării directe

Nanostructurile din TiO_2 pot fi obținute prin oxidarea titanului, utilizându-se oxidanți, sau prin anodizare. Nanotuburile de TiO_2 cristaline s-au obținut prin oxidarea directă a unei plăci metalice de titan cu peroxid de hidrogen [78]. În mod caracteristic, nanotuburile de TiO_2 pe o placă de titan, se obțin atunci când o placă de Ti curățată, este așezată în 50 mL de soluție de H_2O_2 30%, la 373 K timp de 72 ore. Formarea TiO_2 cristalin apare printr-un mecanism de precipitare prin dizolvare. La adăugarea sărurilor anorganice de NaX ($X=\text{F}^-$, Cl^- și SO_4^{2-}), faza cristalină a nanotuburilor de TiO_2 poate fi controlată. Adăugarea de F^- și SO_4^{2-} ajută la formarea de anatas pur, pe când adăugarea de Cl^- favorizează formarea rutilului [79].

La temperatură ridicată, acetona poate fi utilizată ca sursă de oxigen, precum și pentru prepararea nanotuburilor de TiO_2 prin oxidarea unei plăci de Ti cu acetonă. Sursa de oxigen s-a dovedit a juca un rol important. Nanotuburile de TiO_2 sub formă de șiruri foarte dense și bine așezate, s-au format atunci când acetona s-a utilizat ca sursă de oxigen. Difuzia oxigenului și titaniului implicați în procesul de oxidare a titanului, a controlat în mare măsură morfologia TiO_2 . Cu oxigen pur, oxidarea a avut loc la interfața metalului Ti și a TiO_2 , deoarece difuzia oxigenului a predominat datorită concentrației mari a oxigenului. Când s-a utilizat acetona ca sursă de oxigen, cationii de Ti au difuzat la suprafața oxidului și au reacționat cu speciile de acetonă adsorbite [80].

Nanotuburile de TiO_2 pot fi obținute prin oxidare anodică a foliei de titan. În cadrul unui experiment caracteristic, o placă curată de Ti este eloxată într-o soluție HF 0.5%, la 10–20 V, timp de 10-30 minute. Platina este utilizată ca și contraelectrod. Nanotuburile de TiO_2 cristalizate sunt obținute după ce placa de Ti eloxată este tratată termic la 500°C, timp de 6 ore, în oxigen. Lungimea și diametrul nanotuburilor de TiO_2 ar putea fi controlate într-un interval larg (diametru 15-120 nm; lungime 20 nm până la 10 μm) cu un potențial aplicat având valori cuprinse între 1 și 25 V, în electroliți fosfat/HF optimizați [81].

1.8. Metode de caracterizare

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, și microscopiei electronice de baleiaj (SEM/ EDAX).

1.8.1. Difracție de raze X (XRD)

Difracția de raze X este o tehnică analitică nedistructivă folosită pentru identificarea și determinarea cantitativă a diferiților compuși cristalini, cunoscuți sub denumirea de "faze", compuși care sunt prezenți în materialele solide și în pulberi. 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.

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:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (1)$$

Ecuția 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 ordinul 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.

Aceasta metoda de analiza prezintă următoarele avantaje: 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 [82].

1.8.2. 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 [83].

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 redirecționată ca rezultat al interacțiunii acesteia cu materialul, 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 [84].

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 [85].

1.8.3. 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 reflectați. 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 reflectați, 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 [86].

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 [87].

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.

Analiza elementală EDAX permite investigarea cantitativă a materialelor studiate. Astfel, sunt furnizate informații despre elementele componente ale materialului, cât și cuantificarea acestor elemente în procente atomice și procente de masă.

1.8.4. Metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Analiza suprafeței specifice prin metoda BET are la bază măsurarea cantității de gaz adsorbit pe suprafața materialelor poroase sau măsurarea cantității de gaz desorbită de pe acea suprafață. Materialul adsorbant este menținut la o temperatură situată sub valoarea temperaturii critice a adsorbitului. În timpul adsorbției și desorbției, presiunea se modifică până când se stabilește echilibrul. Astfel, cantitatea de gaz adsorbită/desorbită la echilibru este dată de diferența dintre cantitatea de gaz admisă sau îndepărtată și cantitatea de gaz necesară pentru a umple porii materialului. Sistemul de achiziție de date transformă informațiile primite în valori ale suprafeței BET, izoterme adsorbție/desorbție, volumul total al porilor deschiși, mărimea porilor.

Suprafața specifică și porozitatea sunt caracteristici foarte importante, capabile să determine calitatea și utilitatea a numeroase materiale [88]. Metoda cea mai utilizată pentru estimarea suprafeței specifice este așa-numita metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller) [89].

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 adsorbit 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 aplicate 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°C , ceea ce poate duce la distrugerea acesteia.

Analiza porozimetrică prin metoda BET rămâne o metodă foarte utilă în determinarea suprafeței specifice, deși metoda prezintă o serie de dezavantaje și se bazează pe o serie de aproximări și neconcordanțe în special cu forma porilor, a volumului și distribuției porilor pentru o serie de materiale solide poroase sub formă de pulberi, granule, pastile sau bulk.

1.8.5. Spectroscopia FT-IR

Spectroscopia FT-IR este o analiză tehnică care oferă informații despre legăturile chimice și despre structura moleculară a materialelor (organice sau anorganice). De asemenea, această analiză este utilizată pentru identificarea de materiale necunoscute prezente într-o probă, și este de obicei realizată pentru a completa analiza EDAX.

Analiza 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 $1000\ \mu\text{m}$. 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 [90].

Capitolul II. Aplicațiile dioxidului de titan

2.1. Introducere

TiO₂ 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 indexului 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 de gaze ambientale), la determinarea concentrațiilor de O₂ și CO la temperaturi mai mari de 600°C și a determinării simultane a concentrațiilor de CO/O₂ și CO/CH₄ [91]. Datorită hemocompatibilității cu corpul uman, TiO₂ este folosit ca biomaterial [92,93]. 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 [94], descompunerea COV (compuși organici volatili) [95], compuși ai clorului [96], oxidarea CO [97], oxidarea H₂S la S [98] și stocarea de NO₂ [99].

Nanomaterialele pe bază de TiO₂ au fost intens studiate pentru descompunerea apei și producerea hidrogenului datorită structurii potrivite a benzii electronice având în vedere potențialul redox al apei [100].

O altă utilizare interesantă a nanomaterialelor pe bază de TiO₂ sensibilizate cu coloranți sau cu nanoparticule metalice este reprezentată de construcția dispozitivelor fotocromice. De asemenea, un alt domeniu de aplicare a nanomaterialelor pe bază de TiO₂ este reprezentat de descompunerea fotocatalitică a numeroșilor poluanți [101].

În funcție de faza cristalină a dioxidului de titan, acesta poate să prezinte diverse aplicații. Astfel, dioxidul de titan cu faza cristalină rutil este utilizat ca material dielectric datorită valorii mari a constantei dielectrice ($\epsilon > 100$), iar filmele de TiO₂ cu faza cristalină anatas dopat (folosind dopant Co) pot fi folosite ca materiale feromagnetice în electronica de spin [102]. Forma cristalină anatas mai poate fi utilizată și în construcția bateriilor ca material anodic în care ionii de Li se pot intercala reversibil [103]. 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.

O altă utilizare interesantă a nanomaterialelor pe bază de TiO₂ sensibilizate cu coloranți sau cu nanoparticule metalice este reprezentată de construcția dispozitivelor fotocromice [101].

2.2. Decontaminarea apei și a aerului

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 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 [104]. 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 [105]. A fost studiată decontaminarea apelor infestate cu aminofenoli, agricole [106] și apelor municipale la scară pilot utilizând fotoreactoare compuse din colectoare parabolice (CPC) și TiO_2 drept fotocatalizator pentru nămoluri 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 [107]. Acești cercetători au utilizat ca 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 îndepărtarea 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 [108]. Concentrația de estrogen în apă a fost de 140 ng/L, iar sub acțiunea razelor UV, aproximativ 90% din cantitatea de estrogen 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 [109]. În culturile hidroponice convenționale, roșiile sunt plantate într-un mediu organic, soluția pentru cultură 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 cultură 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 [110]. 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.

Una dintre cele mai importante aplicații ale TiO_2 ca fotocatalizator este decontaminarea, odorizarea și 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 [111]. 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 [112]. 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 distruge bacteriile din aerul încăperilor închise, care este de asemenea important pentru purificarea aerului [113].

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 obținându-se dioxidul de azot, care în final este convertit în acid azotic care trebuie depozitat [114]. 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 [115].

2.3. Sisteme fotovoltaice

Sistemele fotovoltaice pe bază electrozi nanocristalini de TiO_2 au fost intens studiate sub denumirea de celule solare. Structura și proprietățile electrozilor de TiO_2 joacă un rol important în obținerea celulelor solare. Semiconductorii mezoporosi și nanocristalini sunt importanți nu doar datorită cantității mari de poluant care poate fi absorbit pe suprafața lor, dar și datorită faptului că aceștia permit particulelor mici de semiconductor să devină în totalitate epuizați în urma imersiei în soluția de

electrolit. Din studiul literaturii de specialitate, filmele nanocristaline mezoporoase de dioxid de titan au arătat o îmbunătățire a eficienței de conversie solară de aproximativ 50% în comparație cu filmele tradiționale de aceeași grosime [116]

2.4. 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 . 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 capacitatea fotoactivării (*selfcleaning*) după ce mediul a fost contaminat [117].

Birkefeld și colaboratorii 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 [118]. 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 [119]. 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 % Nb_2O_5 [120].

Senzorii de oxigen pe bază de nanomateriale de TiO_2 includ TiO_{2-x} , $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, [121], $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, [122] și Ta^- , [123], Nb^- , Cr^- , [124] și TiO_2 dopat cu platină [125]. 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) [126].

În senzorii cu TiO_2 dopat cu Ta, vacanțele de oxigen formate prin fotoiradiere acționează ca site-uri de detectare a oxigenului, nanomaterialele de TiO_2 dopat cu Nb sunt bune materiale pentru senzorii de oxigen [123]. 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 [127].

Dioxidul de titan este un material promițător pentru senzorii de CO [128] și pentru senzorii de metanol și etanol [129]. Ruiz și colaboratorii au demonstrat că nanoparticulele de TiO_2 dopate cu La sunt materiale potrivite pentru senzorii de etanol [130], în timp ce nanoparticulele de TiO_2 dopate cu Co și Cr sunt potrivite pentru senzorii de CO [131]; 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 [132] și NO_2 [133].

2.5. Industria textilă

Numeroși cercetători au studiat posibilitatea utilizării semiconductorilor de tipul ZnO și TiO_2 în producerea de materiale textile. În industria textilă, încorporarea nanomaterialelor este un nou concept care a fost descoperit în ultimii ani, iar dioxidul de titan este una dintre cele mai importante substanțe care a fost utilizată în acest domeniu. Până în prezent au fost studiate două tipuri de suprafețe cu proprietăți de autocurățare și anume hidrofile și hidrofobe. Ambele suprafețe pot îndepărta murdăria și substanțele poluante de pe anumite suprafețe pe baza diferitelor mecanisme. Ideea de a produce suprafețe hidrofobe a fost dezvoltată pe baza „efectului Lotus”. O suprafață hidrofobă împiedică absorbția murdariei și a

poluanților menținând suprafața curată, iar în cazul suprafețelor hidrofile, picăturile de apă sunt răspândite pe suprafața studiată și astfel poluanții sunt îndepărtați cu ajutorul unui jet de apă [134]. Până în prezent, cercetările s-au axat pe tehnologiile de auto-curățare (*selfcleaning*), acestea fiind aplicate în special fibrelor de celuloză. Transferarea aplicării acestor tehnologii asupra fibrelor proteice a fost îngreunată de rezistența lor chimică și termică scăzută. Una dintre proprietățile fibrelor tratate este aceea ce a transforma lumina UV în putere de auto-curățare ducând la descompunerea murdăriei, a petelor și a microorganismelor periculoase. Daoud și colaboratorii au aplicat nano-particulele de dioxid de titan pe cheratina din lână producând țesături cu proprietăți de auto-curățare. Nano-particulele de dioxid de titan au fost aplicate pe țesături prin metoda sol-gel, utilizând ca și precursor pentru TiO_2 , tetraizopropoxidul de titan, iar ca rezultat au obținut îndepărtarea petelor de pe țesăturile tratate după aproximativ 20 de minute de expunere la radiații UV [135,136].

2.6. Suprafețe cu proprietatea de auto-curățare

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 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 [137]. 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 [138]. Așadar, se poate sugera că suprafețele de TiO_2 auto-dezinfectante ar fi cele mai folosite 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-dezinfecție [139]. 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 TiO_2 -Cu [140]. 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-o încăpere. 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 [141]. 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 materiale pe bază de TiO_2 .

S-au studiat noi aplicații ale tehnologiei de auto-curățare, astfel au fost experimentate straturi de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ antireflective cu proprietăți „self-cleaning” care pot fi aplicate în construcția celulelor solare [142]. Straturile pe bază de TiO_2 convențional sunt puternic reflective datorită indicelui de reflexie foarte mare a materialului, și astfel pierderea transmitanței de către TiO_2 poate fi mai mare decât cea cauzată de către straturile contaminate.

2.7. Fotodescompunerea apei

Descompunerea fotocatalitică a apei în H_2 și O_2 utilizând nanomateriale de dioxid de titan reprezintă un proces ideal pentru resursele de energie curate și durabile. Principiul de fotodescompunere a apei utilizând TiO_2 se bazează pe absorbția luminii cu energie mai mare decât banda interzisă, electronii și golurile fiind generate în benzile de conducție și valență. Electronii și golurile fotogenerate induc reacții redox. Moleculele de apă sunt reduse de către electroni pentru a forma H_2 și oxidate de către goluri pentru a forma O_2 conducând la descompunerea apei. Mobilitatea, aria suprafeței, site-urile de reactiv active și timpul de viață a electronilor și golurilor fotogenerate afectează proprietățile fotocatalitice ale TiO_2 . Acești factori sunt puternic afectați și de alte proprietăți ale materialului cum ar fi cristalinitatea [143].

CAPITOLUL III.

FOTOCATALIZA ȘI PROCESSELE FOTOCATALIZEI

3.1. Introducere

Efluenții, lichizi sau gazoși, produși de unele dintre industriile noastre, sunt dăunători pentru sănătatea și starea de bine a omului. Atunci când substanțele nedorite sunt prezente în efluenții lichizi, poate fi dezastruos, din moment ce prezența lor reprezintă o amenințare gravă la adresa beneficiarilor imediat următori. Apele reziduale din diferite industrii, fabrici, laboratoare, etc. constituie probleme grave de mediu. Deșeurile evacuate care conțin coloranți, sunt toxice pentru microorganisme, viața acvatică și ființele umane [144]. Aceste efecte dăunătoare ale substanțelor chimice asupra ecosistemelor de pe pământ, sunt un motiv de preocupare. Mai multe dintre aceste substanțe chimice, cum ar fi coloranții azoici, erbicidele, pesticidele, sunt efectiv prezente în râuri și lacuri și sunt în parte suspectate de a fi substanțe chimice răspunzătoare pentru afecțiunile endocrine (EDC-uri) [145].

Konstatinou și Albains au raportat că, vopselele pentru textile și alți coloranți industriali, constituie unul dintre cele mai mari grupuri de compuși organici, care reprezintă un pericol în creștere pentru mediu [146]. Aproximativ 10-20% din producția mondială totală de coloranți, se pierde în timpul procesului de vopsire și este eliberată în efluenții din industria textilă [147]. Eliberarea acelor ape reziduale colorate în mediul înconjurător, constituie o sursă considerabilă de poluare non-estetică și eutrofizare și poate fi sursa unor produși secundari periculoși, rezultați în urma oxidării, hidrolizei sau a altor reacții chimice care au loc în faza de apă reziduală. De notat este faptul că, acești coloranți pot prezenta efecte toxice și pot reduce pătrunderea luminii în apele contaminate [148].

Degradarea coloranților în apele reziduale industriale a primit, prin urmare, o atenție în creștere, fiind propuse diverse metode de remediere. Spre exemplu, au fost folosite tehnici fizice tradiționale (adsorbție pe cărbune activ, ultrafiltrare, osmoză inversă, coagularea cu agenți chimici, schimb de ioni pe rășini sintetice adsorbante, etc.) pentru eliminarea poluanților coloranți. Aceste metode reușesc doar să transfere compuși organici din apă în altă fază, creând astfel poluarea secundară. Acest lucru va necesita un tratament ulterior al deșeurilor aflate în stare solidă și regenerarea adsorbantului, care va adăuga costuri suplimentare procesului. Descompunerea microbiologică sau enzimatică [149], biodegradarea [150], ozonarea [151] și procesele de oxidare avansată, precum reacțiile catalitice Fenton și foto-Fenton [152], procesele H_2O_2/UV [153], au fost folosite, de asemenea, pentru îndepărtarea coloranților din apele reziduale. Forgacs și colaboratorii [154] au constatat că tehnologiile de tratare a apelor reziduale, s-au dovedit a fi ineficiente în mod semnificativ, pentru manipularea apelor reziduale ale coloranților sintetici pentru textile, datorită stabilității chimice a acestor poluanți și, a mers în continuare pentru a verifica că, 11 dintre cei 18 coloranți azoici, selectați pentru investigațiile lor, au trecut prin procesul de nămol activ, practic, netratat. Cei mai mulți coloranți pentru textile sunt stabili fotocatalitic și refractari față de oxidarea chimică [155], iar aceste caracteristici îi fac rezistenți față de decolorarea prin

metode biochimice și fizico-chimice convenționale. Toate procesele menționate mai sus au o gamă largă de deficiențe în îndepărtarea (eliminarea) coloranților din apele reziduale.

Studii recente au fost dedicate utilizării fotocatalizei în eliminarea coloranților din apele reziduale, în special datorită capacității acestei metode de a mineraliza complet poluanții țintă [156,157].

Fotocataliza eterogenă pe particulele de oxid de metal semiconductor este o tehnologie avansată de oxidare, care s-a dovedit a fi un mijloc eficient de eliminare a poluanților organici din cursurile de apă [158]. Comparativ cu procesele de oxidare tradiționale, fotocataliza eterogenă are următoarele avantaje [159]:

a. Utilizează o lumină ultravioletă de energie redusă, cu semiconductori care funcționează drept fotocatalizatori și conduce la mineralizarea completă a poluanților în compuși ecologici inofensivi.

b. Reacțiile fotocatalitice permit reacțiilor termodinamic nefavorabile să aibă loc și să permită distrugerea contaminanților non-biodegradabil refractari.

c. În timp ce procesele catalitice în mod normal necesită temperaturi ridicate sau presiune înaltă, oxidarea fotocatalitică reprezintă o tehnică promițătoare mai multor scopuri, datorită capacității sale de a funcționa la sau ușor deasupra condițiilor ambientale.

Cu toate acestea, viteza de reacție fotocatalitică este determinată de suprafața iluminată de fotocatalizatori, strălucirea luminii, viteza de adsorbție a reactanților și proprietățile fotocatalizatorilor. În general, viteza nu este semnificativ mare din cauza fotoeficienței scăzute. Astfel, comercializarea de procese fotocatalitice se află încă în fază incipientă.

3.2. Fotocataliza

Fotocataliza eterogenă este o tehnologie care se extinde rapid pentru tratarea apei și a aerului. Aceasta poate fi definită ca accelerarea fotoreacției în prezența unui catalizator. Interesul inițial pentru fotocataliza eterogenă a început atunci când Fujishima și Honda au descoperit în 1972 descompunerea fotochimică a apei în hidrogen și oxigen în prezența TiO_2 [160]. În ultimii ani, interesul s-a axat pe utilizarea materialelor semiconductoare ca fotocatalizatori pentru îndepărtarea speciilor organice și anorganice din faza apoasă sau gazoasă. Această metodă a fost sugerată în protecția mediului, datorită capacităților sale de a oxida substraturi organice și anorganice [161].

În fotocataliza eterogenă, se folosesc două sau mai multe faze pentru reacția fotocatalitică. Pentru inițializarea fotoreacției, se folosește o sursă de lumină și material semiconductor. Catalizatorii pot efectua simultan reacțiile de oxidare sau reducere a substratului. Poate fi utilizată lumina UV de lungimi de undă lungi, eventual chiar și lumina soarelui.

Fotocatalizatorii eterogeni care folosesc semiconductori, precum dioxidul de titan, pot fi mai interesanți decât metodele convenționale pentru îndepărtarea speciilor organice din mediu. Deoarece procesul descompune treptat molecula de agent contaminant, nu rămân reziduuri din materialul de bază și, prin urmare, nu se produc reziduuri lichide care necesită eliminarea. Catalizatorul în sine rămâne neschimbat în timpul procesului, nefiind necesare operațiuni suplimentare de regenerare. Acest lucru duce la economii considerabile și la o mai simplă funcționare a echipamentelor implicate. În plus, deoarece agentul contaminant este atras

puternic de suprafața catalizatorului, procesul va continua să funcționeze la concentrații foarte mici.

Fotocataliza poate fi definită ca fiind o reacție fotoindusă, care este accelerată de prezența unui catalizator [162]. Aceste tipuri de reacții sunt activate prin absorbția unui foton cu suficientă energie (egală sau mai mare decât energia benzii interzise (E_{bg}) a catalizatorului) [163]. Absorbția conduce la o separare a sarcinii datorită trecerii unui electron (e^-) de pe banda de valență a catalizatorului semiconductor pe banda de conducție, generând astfel un gol (h^+) în banda de valență (diagrama schematică a procesului este prezentată în figura 3.1. [164]).

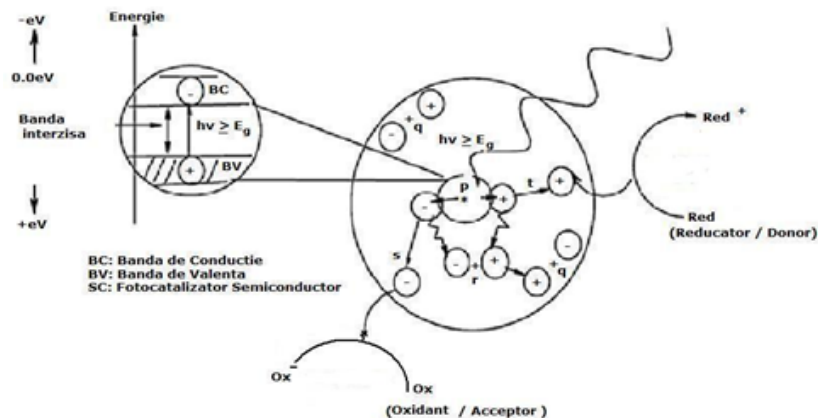
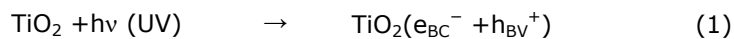
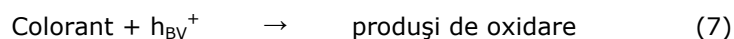
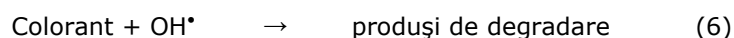


Figura 3.1. Diagrama schematică a procesului de fotocataliză

Recombinarea electron-gol trebuie prevenită și întârziată cât mai mult posibil pentru realizarea reacției fotocatalitice. Scopul final al procesului este de a avea o reacție între electronii activați cu un oxidant, pentru a obține un compus redus și de asemenea, de a avea o reacție între golurile generate cu un reductor pentru a se obține un produs oxidat. Electronii fotogenerați ar putea reduce substanța țintă sau să reacționeze cu acceptorii de electroni, cum ar fi O_2 adsorbit pe suprafața Ti sau dizolvat în apă, reducându-l la radicalul anion superoxid $O_2^{\bullet-}$. Golurile fotogenerate pot oxida molecula organică pentru a forma R^+ sau să reacționeze cu OH^- sau cu H_2O , oxidându-le în radicali OH^\bullet . Radicalul OH^\bullet rezultat, fiind un agent oxidant foarte puternic (potențialul redox standard 2,8V) poate oxida majoritatea coloranților azoici în producții minerali finali. Potrivit acestora, reacțiile relevante la suprafața semiconductorului, care determină degradarea coloranților, pot fi exprimate după cum urmează [158]:





unde $h\nu$ este energia fotonului necesară pentru a excita electronul semiconductor din regiunea benzii de valență (BV), în regiunea benzii de conducție (BC).

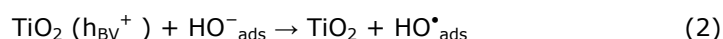
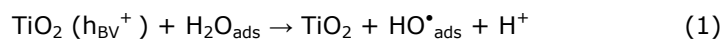
Perechile electron-gol se pot recombina, eliberând energie luminoasă absorbită sub formă de căldură, fără vreun efect chimic. În caz contrar, sarcinile se pot deplasa în straturi cu energii mai mici denumite capcane de electroni. Sarcinile se pot însă recombina sau pot participa la reacții redox cu speciile adsorbite. Un mecanism simplificat pentru foto-activarea unui catalizator semiconductor este prezentat în Figura 3.1. Golul format în bandă de valență are caracter puternic oxidant, iar electronul din banda de conducție este puternic reducător. La suprafața exterioară, electronul excitat și golul pot lua parte la reacții redox cu specii adsorbite, precum apa, ioni de hidroxid (OH^{-}), compuși organici sau oxigen. Sarcinile pot reacționa direct cu poluanții adsorbiți, dar reacțiile cu apa sunt mult mai probabile, deoarece moleculele de apă sunt mult mai populate decât moleculele de agenți contaminanți. Oxidarea apei sau a OH^{-} produce radicalul hidroxil (OH^{\bullet}), un oxidant extrem de puternic și nediscriminant. Comparativ, potențialul de oxidare al radicalilor hidroxil (OH^{\bullet}) este de 2,8 V în raport cu electrodul normal de hidrogen, iar în cazul altor substanțe utilizate pentru dezinfectarea apei: ozon (2,07 V), H_2O_2 (1,78 V), HOCl (1,49 V) și clor (1,36 V). Radicalii OH^{\bullet} atacă rapid poluanții la suprafață și, eventual, și în soluție, fiind, de obicei, cei mai importanți radicali formați din fotocataliza TiO_2 . O reacție importantă a electronului din banda de conducție este reducerea O_2 adsorbit la $\text{O}_2^{\bullet-}$. Acest lucru previne atât recombinarea electronului cu golul și duce la o acumulare de specii de radicali de oxigen, care pot, de asemenea, participa la atacarea agenților contaminanți [165].

3.2.1. Mecanismul de generare a speciilor de oxidare

Fotocataliza eterogenă este o secvență complexă de reacții. Calea de oxidare nu este încă pe deplin înțeleasă. Cu toate acestea, Pirkanniemi a sugerat în 2002 că reacția de fotocataliză eterogenă urmează cinci pași:

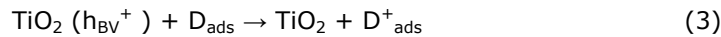
- difuzarea reactanților la suprafață;
- adsorbția reactanților pe suprafață;
- reacție pe suprafață;
- desorbția produșilor de la suprafață;
- difuzarea produșilor de la suprafață [166].

Există două căi prin care se pot forma radicali OH^{\bullet} , și anume prin reacția golurilor din banda de valență (h_{BV}^{+}) cu H_2O sau grupările OH^{-} adsorbite pe suprafața particulei de TiO_2 , conform ecuațiilor (1) și (2) [167].



În general, moleculele donoare (D), precum H_2O , vor adsorbi și reacționa cu un gol format în banda de valență, iar un acceptor (A), precum oxigenul va fi, de

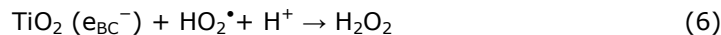
asemenea, adsorbit și va reacționa cu electronii din banda de conducție (e_{BC}^-), în conformitate cu ecuațiile 3 și 4:



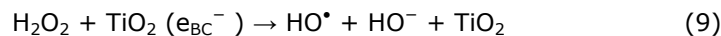
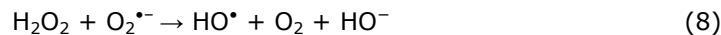
Este general acceptat faptul că oxigenul joacă un rol important, acesta poate capta electronii din banda de conducție pentru a forma ionul superoxid ($\text{O}_2^{\bullet-}$), (ecuația 5). Acești ioni de superoxid pot reacționa cu ionii de hidrogen (formați prin descompunerea apei), formând HO_2^{\bullet}



H_2O_2 se poate forma din HO_2^{\bullet} prin reacția (6):



Descompunerea H_2O_2 se poate realiza printr-una dintre reacțiile (7, 8 și 9) și se poate obține un radical OH:



Fotoreducerea, fotooxidarea și adsorbția apar pe sau în apropierea suprafeței particulelor. Iradierea particulelor semiconductoare, precum TiO_2 generează e_{BC}^- și h_{BV}^+ , conform celor descrise anterior. Între apă, oxigen, moleculele organice și urmele de metale au loc reacții concurente. [168]. Mercurul (II) va fi redus la mercur (0), moleculele de oxigen, de asemenea, vor fi reduse și vor produce specii active ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Cr (VI) va fi, de asemenea, redus la Cr (III). Cd (II) poate fi absorbit de TiO_2 , iar apa va fi oxidată de golul din banda de valență pentru a da un radical liber de $^{\bullet}\text{OH}$ foarte reactiv, care poate oxida specii organice.

3.3. Influența parametrilor de operare asupra reacției de fotocataliză

În degradarea fotocatalitică a coloranților din apele uzate (reziduale) parametri de operare care afectează procesul de fotodegradare sunt următorii : pH-ul soluției care urmează a fi degradată și pH-ul soluției precursoră (soluția de catalizator pe durata pregătirii catalizatorului); agentul oxidant, temperatura de calcinare sau autoclavare a fotocatalizatorului, conținutul de dopant și încărcătura catalizatorului. Acești parametri vor fi luați în considerare pe măsură ce vor influența procesele fotocatalitice ale degradării coloranților în apele reziduale.

3.3.1. Influența pH-ului

Interpretarea efectelor pH-ului asupra eficienței procesului de fotodegradare al unui contaminant este o sarcină foarte dificilă datorită rolurilor sale multiple [157]. În primul rând, este legat de starea de ionizare a suprafeței (conform reacțiilor 10 și 11), precum și de cea a coloranților și produșilor de reacție, cum ar fi acizii și aminele:



Modificările pH-ului pot, prin urmare, să influențeze adsorbția moleculelor colorantului pe suprafața TiO_2 , un pas important pentru ca oxidarea fotocatalitică să aibă loc [169]. Bahneman și colaboratorii [170] au trecut deja în revistă faptul că proprietățile acido-bazice ale suprafețelor oxidului metalic pot avea diferite implicații considerabile asupra activității lor fotocatalitice.

În al doilea rând, radicalii hidroxil pot fi formați prin reacția dintre ionii de hidroxil și golurile pozitive. Golurile pozitive sunt considerate ca fiind specii de oxidare predominante la pH scăzut, pe când radicalii hidroxil sunt considerați a fi specii predominante la nivele neutre sau ridicate ale pH-ului [171]. S-a precizat faptul că în soluție alcalină, speciile $\cdot\text{OH}$ sunt mai ușor de generat prin oxidarea mai multor ioni de hidroxil disponibili pe suprafața TiO_2 , astfel eficiența procesului este îmbunătățită [172]. Rezultate similare au fost obținute în degradarea fotocatalitică a coloranților azoici acizi și a coloranților azoici care conțin triazină [173], deși, ar trebui remarcat faptul că în soluție alcalină există o respingere coulombiană între suprafața fotocatalizatorului încărcată negativ și anionii de hidroxid. Acest lucru ar putea preveni formarea de ioni OH^- și astfel să scadă fotooxidarea.

În al treilea rând, trebuie remarcat faptul că particulele de TiO_2 tind să se aglomereze în soluții acide, iar suprafața disponibilă pentru adsorbția colorantului și absorbția fotonului se pot reduce foarte mult [174]. Viteza de degradare a unor coloranți azoici crește odată cu scăderea pH-ului, după cum s-a raportat în alte studii [175].

Studiul efectuat de către Baran și colaboratorii [176] a arătat, că degradarea bromocresolului purpuriu la pH acid, a fost mai bună decât în condiții alcaline și că moleculele sunt încărcate pozitiv. Mai exact, după ce soluția a fost acidificată de la $\text{pH}=8,0$ la $\text{pH}=4,5$, s-a observat o creștere de 6 ori a eficacității adsorbției. O asemenea creștere a eficacității adsorbției nu ar putea fi explicată decât prin modificarea suprafeței TiO_2 (probabil cauzată de o modificare a pH-ului) [177].

Mecanismul de reacție fotocatalitică în prezența TiO_2 poate depinde de capacitatea de a fi adsorbit și de sarcina compusului degradat [176]. S-a constatat că, în degradarea fotocatalitică, nivelul de adsorbție pe TiO_2 nemodificat este mai mare pentru coloranții cu sarcină pozitivă (cationici) decât pentru cei cu sarcină negativă (anionici) [178]. Din moment ce sarcina depinde de pH-ul unei soluții date, rezultă că atât pH-ul, cât și natura unui anumit colorant, influențează activitatea fotocatalizatorului [179].

Viteza de degradare a coloranților azoici crește cu scăderea pH-ului [157]. La pH mai mare de 6, se observă o adsorbție puternică a colorantului pe particulele de TiO_2 încărcat pozitiv. La pH mai mic de 6, pe măsură ce moleculele colorantului sunt încărcate negativ în mediu alcalin, este de așteptat ca adsorbția lor să fie influențată de o creștere a densității grupărilor TiO^- pe suprafața semiconductorului.

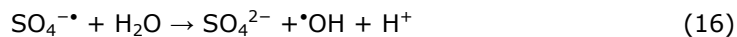
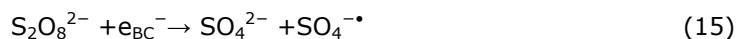
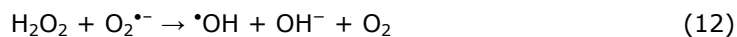
Prin urmare, datorită respingerii coulombiene, coloranții sunt adsorbiți cu greu [180].

3.3.2. Influența agenților de oxidare

Studiile au arătat că agenții de oxidare au o mare influență asupra degradării fotocatalitice a coloranților. S-a demonstrat, de către Saquiba și colaboratorii [157], că peroxidul de hidrogen (H_2O_2) persulfatul de amoniu ($(NH_4)_2S_2O_8$) și bromatul de potasiu ($KBrO_3$) au o influență individuală asupra degradării unor coloranți, utilizând Degussa P25 ca fotocatalizator.

Huang și colaboratorii au studiat efectul adăugării H_2O_2 la decolorarea metiloranjului [181]. Viteza de decolorare a crescut odată cu creșterea concentrației de H_2O_2 . Un adaos optim de 1,2 mM/l H_2O_2 pentru decolorarea fotocatalitică a soluției de metiloranj, în prezența TiO_2 modificat cu Pt încărcat pe zeolit natural a condus la accelerarea reacției. Zhiyong și colaboratorii au demonstrat că adăugarea de H_2O_2 (1 mM) la soluția de metiloranj, utilizând fotocatalizator Degussa P25 TiO_2 (0,5 g/l), iradiat la lumina soarelui, a dus la degradarea metiloranjului într-o oră [186].

Oxigenul este necesar ca agent de oxidare pentru a menține reacția fotocatalitică, iar cantitatea de oxigen care intră în sistem este un parametru important. Debitul de aer (oxigen) care intră în sistemul fotocatalitic trebuie să fie bine reglat, deoarece un flux scăzut de oxigen ar putea avea un efect negativ asupra reacției fotocatalitice [181]. Konstantinou și Albanis au afirmat că H_2O_2 și $S_2O_8^{2-}$ au fost benefice pentru fotooxidarea coloranților cu diferite grupări chimice, inclusiv coloranți azoici [182]. Acest lucru este în conformitate cu constatările lui Augugliaro și colaboratorii și cele ale lui Saquib și Muneer [183]. Intermediarii radicalilor reactivi ($SO_4^{\cdot-}$ și $\cdot OH$) generați de acești oxidanți, în urma reacției cu electronii fotogenerați pot avea o funcție duală: oxidanți și captatori de electroni, inhibând astfel recombinarea electron-gol la suprafața semiconductorului conform următoarelor ecuații [163]:



Adăugarea peroxidului crește viteza de reacție deoarece se generează o cantitate suplimentară de oxigen. În mediul de reacție există o cantitate mică de oxigen, pentru că acesta poate fie se consumă, fie are loc un transfer masic scăzut de oxigen. Prezența persulfatului influențează pozitiv viteza de mineralizare, în pofida scăderii pH-ului, din moment ce proprietățile oxidante ale sistemului prevalează, probabil, față de efectul reducerii pH-ului.

3.3.3. Influența gradului de dopare a catalizatorului

Konstantinou și Albanis au arătat că eficiența de mineralizare a coloranților azoici, în soluție apoasă, este direct proporțională cu concentrația catalizatorului în cazul degradării fotocatalitice utilizând drept catalizator TiO_2 [182]. Mai mult, ei au observat că există o limită a concentrației catalizatorului care trebuie utilizată pentru fotodegradarea unui anumit poluant în apa reziduală, limită peste care eficiența fotocatalizei va scădea foarte mult [183]. Acest aspect se explică prin faptul că odată cu creșterea cantității de catalizator, crește numărul site-urilor active pe suprafața catalizatorului, care determină o creștere a concentrației de radicali liberi de hidroxil și superoxid. Astfel, când concentrația catalizatorului crește peste valoarea optimă, viteza de degradare scade datorită interceptării luminii, de către suspensie. Sun și colaboratorii au demonstrat că, o cantitate de catalizator în exces reduce gradul de iradiere a soluției, concentrația de radicali $\cdot\text{OH}$ scade, iar eficiența degradării se reduce semnificativ [184]. Mai mult, creșterea concentrației peste valoarea optimă, poate conduce la aglomerarea particulelor catalizatorului, și astfel partea suprafeței catalizatorului devine inaccesibilă pentru absorbția fotonilor, iar viteza degradării scade [182].

S-a studiat efectul conținutului de dopant asupra activității fotocatalitice a fotocatalizatorilor. Rezultatele lui Bouras și colaboratorii au evidențiat faptul că degradarea fotocatalitică a colorantului Basic Blue 41 sub iradiere în spectrul UV, a fost mai favorizată în prezența TiO_2 pur, decât în prezența TiO_2 dopat cu fier [185]. S-a observat o scădere continuă a procentului de degradare a colorantului de la 80% la aproximativ 1% pe măsură ce conținutul de dopant a crescut de la 0 la 30% Fe. Același fenomen s-a observat pentru dioxidul de titan dopat cu Cr sau Co. Aceste aspecte demonstrează faptul că metalele tranziționale care dopează TiO_2 , pot uneori să fie în detrimentul degradării fotocatalitice a anumitor coloranți. Pe de altă parte, doparea TiO_2 cu metale este întotdeauna avantajoasă în procesul degradării fotocatalitice a coloranților prezenți în apele reziduale, după cum se poate observa în tabelul 3.1., cu excepția celor susținute de Bouras și colaboratorii. Cantitatea optimă de dopant exprimat fie în procente molare, fie în procente masice, variază în funcție de catalizatorul utilizat. Efectul conținutului de dopant asupra activității fotocatalitice a catalizatorilor este în funcție de concentrația optimă de dopant care variază între 0,06% și 10% pentru degradarea coloranților din apele reziduale; respectiv între 1,25% și 2,25% pentru producția de hidrogen. Orice altă creștere suplimentară a conținutului de dopant exercită un efect negativ asupra activității.

Zhiyong și colaboratorii au studiat efectele dopării TiO_2 cu ZnSO_4 și au observat că a existat o îmbunătățire importantă, în decolorarea Orange II prin doparea TiO_2 cu diferite procente molare de Zn. În urma studiilor a rezultat că un nivel de dopare de 4% molar Zn, a afectat în mod negativ suprafața TiO_2 , împiedicând absorbția reactantului. Rezultatele cele mai bune s-au obținut la doparea cu Zn 2% molar [186].

Li și colaboratorii au oferit o explicație pentru creșterea activității fotocatalizatorului, odată cu creșterea conținutului de dopant, până la atingerea unui optim [187]. În primul rând, utilizând metale alcalino-pământoase, oxidul de metal (MO) depus pe particulele de TiO_2 , poate forma un strat încărcat cu sarcini, care poate separa perechile electron-gol fotoinduse. Pe măsură ce concentrația dopanților crește, bariera de suprafață devine mai mare, iar perechile electron-gol din regiune sunt separate eficient de către câmpul electric. În al doilea rând, datorită diferenței de electronegativitate dintre Ti și M (metal), Ti-O-M se formează prin intrarea M^{+2} pe suprafața superficială a TiO_2 , putând promova sarcinile spre a fi transferate, ceea

ce duce la creșterea activității fotocatalitice. În al treilea rând, doparea cu ioni ai metalelor alcalino-pământoase, poate cauza o deformare ulterioară și să producă defecte în cristal. Defectele pot inhiba recombinarea perechilor electron-gol și pot îmbunătăți activitatea fotocatalitică.

Când dopantul se află în exces pe suprafața particulei de TiO_2 are loc diminuarea ariei specifice a acestuia, împiedicând adsorbția reactantului și, prin urmare, inhibând activitatea fotocatalitică [188]. O altă consecință a dopării excesive a TiO_2 este ecranarea semnificativă a TiO_2 activat cu lumină UV și inhibarea transferului electron-gol de la interfață, ducând la o scădere a fotoactivității. Pe de altă parte, speciile de oxigen vacante și cele de dopant (Cu), în exces, pot deveni centre de recombinație a electronilor și golurilor fotoinduse, iar CuO_2 semiconductoare de tip p, poate acoperi suprafața TiO_2 , care duce la scăderea activității catalitice a fotocatalizatorului [189].

Tabelul 3.1. Efectul gradului de dopare asupra activității catalitice a fotocatalizatorilor

Degradarea poluanților și formarea hidrogenului	Sursa de lumină	Fotocatalizator	Gradul de dopare (%)	Dopare optimă (%)	Referințe
Acid orange 7	UV	Pt- TiO_2	0-2,0	2,0	[40]
Orange II	Vizibil	ZnSO ₄ - TiO_2	0-6,0	2,0	[46]
Metiloranj	UV	Pt- TiO_2	0-2,0	0,5	[79]
Formarea hidrogenului		Be- TiO_2	0-4,5	1,25	[80]
		Mg- TiO_2	0-4,5	1,25	
		Ba- TiO_2	0-4,5	2,25	
		Ca- TiO_2	0-4,5	2,25	
		Sr- TiO_2	0-4,5	2,25	
Metiloranj	UV	ZnO- TiO_2	0-0,5	0,25	[81]
Bisfenol A	UV	Ag- TiO_2	0-2,0	1,0	[82]
Nitrură	Vizibil	Sm ³⁺ - TiO_2	0-2,0	0,5	[83]
Rodamina B	UV	Zn- TiO_2	0-2,0	0,5	[84]
Rodamina B	UV	Cu- TiO_2	0-3,0	0,06	[85]

3.3.4. Influența intensității luminii

Eficiența reacției fotocatalitice depinde în general de absorbția radiațiilor luminoase de către fotocatalizatori [190]. Studiile de referință au evidențiat creșterea vitezei de degradare odată cu creșterea intensității luminii în timpul degradării fotocatalitice [191]. Natura sau forma luminii nu afectează reacția fotocatalitică, mecanismul de sensibilizare a benzii interzise nu este afectat în degradarea contaminanților [192]. Doar 5% din totalul luminii naturale iradiată are suficientă energie pentru fotosensibilizarea catalizatorilor pentru că are loc pierderea de energie din cauza reflectării luminii, fenomenele de transmisie și pierdere de energie sub formă de căldură fiind inevitabile în procesele fotocatalitice [193]. Cantitatea de lumină absorbită de către orice fotocatalizator sau reactant este dată de randament, care reprezintă raportul dintre viteza de reacție și viteza de absorbție a radiației. Un oxid metallic, cum ar fi TiO_2 , într-o reacție eterogenă nu poate absorbi toate radiațiile incidente datorate refracției, fiind dificil din punct de vedere

experimental să se determine randamentul cuantic [194]. Un alt factor care limitează eficiența fonică este recombinarea termică dintre electron și gol [195].

La o intensitate mică a luminii și concentrații scăzute de purtători de sarcină, oxidarea unui compus țintă este proporțională cu intensitatea luminii, în timp ce la o intensitate a luminii mai mare, mecanismul de oxidare este dominat de recombinarea sarcinilor purtătoare de ordinul al doilea și are o dependență de rădăcină pătratică cu intensitatea luminii. Trecerea de la un regim la altul depinde de tipul fotocatalizatorului, dar este, de obicei, mai sus de echivalent 1 sun (7×10^{-5} Einsteins $m^{-2} s^{-1}$). Această tranziție depinde de configurația catalizatorului (imobilizat) și de regimul de curgere în fotoreactor și variază în funcție de fiecare aplicație. Utilizarea optimă a puterii luminii corespunde cu domeniul în care rata de distrugere este proporțională cu intensitatea luminii [196].

3.3.5. Natura și concentrația substratului

Moleculele organice care pot adera eficient la suprafața fotocatalizatorului pot fi mai susceptibile la oxidarea directă [197]. Astfel degradarea fotocatalitică a compusilor aromatici depinde de grupul substituent. S-a demonstrat faptul că nitrofenolul este mult mai puternic ca substrat absorbant decât fenolul și de aceea se degradează mai rapid [198]. În cazul degradării compușilor cloroaromatici, Huqul și colaboratorii au subliniat faptul că fenolul mono-clorurat se degradează mai rapid decât fenolii di- sau tri-clorurați [199]. În general, s-a descoperit că moleculele cu substituenți cu efect atrăgător de electroni, precum nitrobenzen și acid benzoic absorb cantități semnificative la întuneric în comparație cu substituenții cu efect respingător de electroni [200].

În timpul oxidării fotocatalitice, concentrația de substrat organic este dependentă de-a lungul timpului de eficiența fonică. Cu toate acestea, în cazul concentrațiilor mari de substrat, eficiența fonică se diminuează, iar suprafața dioxidului de titan devine saturată ducând la dezactivarea catalizatorului [201].

3.3.6. Natura fotocatalizatorului

Există o corelare directă între poluantul organic și acoperirea suprafeței fotocatalizatorului de TiO_2 [202]. Kogo și colaboratorii au demonstrat faptul că numărul de fotoni care lovesc fotocatalizatorul de fapt controlează viteza de reacție, rezultând că reacția are loc doar în faza absorbită a particulei semiconductoare [203]. Un parametru foarte important care influențează performanța fotocatalizatorului în oxidarea fotocatalitică este morfologia suprafeței, adică dimensiunea particulei și dimensiunea aglomeratului.

TiO_2 cu diferite morfologii a fost sintetizat prin mai multe metode pentru a obține un material cu proprietati fizico-chimice specifice pentru diferite aplicații fotocatalitice [204]. Evident, există o conexiune clară între proprietățile suprafeței, dezvoltarea rațională a căilor de sinteză îmbunătățite și utilitatea posibilă a materialului sintetizat în diferite aplicații [205].

3.3.7. Concentrația fotocatalizatorului

Eficiența reacției fotocatalitice este influențată puternic de concentrația fotocatalizatorului. Se cunoaște faptul că reacțiile fotocatalitice eterogene prezintă o creștere proporțională în fotodegradare cu sarcina catalizatoare [206]. În general, într-o aplicație fotocatalitică, concentrația optimă a catalizatorului trebuie să fie

aleasă în așa fel încât să se evite excesul de catalizator pentru a asigura absorbția totală a fotonilor eficienți [207].

3.3.8. Temperatura de reacție

Studiile experimentale privind dependența eficienței reacției de degradare a compușilor organici în funcție de temperatură au fost efectuate încă din 1970 [208]. În general, creșterea temperaturii duce la recombinarea purtătorilor de sarcină și procesul de desorbție a speciilor reactante absorbite, rezultând scăderea activității fotocatalitice. Această idee este conformă cu ecuația Arrhenius, pentru care constanta de viteză aparentă K_{app} a reacției de ordin întâi trebuie să crească în mod linear cu exponentul $(-1/T)$ [209].

De obicei, reacțiile fotocatalitice nu necesită încălzire și sunt efectuate la temperatura camerei din cauza activării fotonilor. Temperatura poate crește odată cu eliberarea de energie din cauza recombinației perechilor de electroni-gol. Când temperatura crește peste 80°C și tinde spre punctul de fierbere al apei, adsorbția exotermică a reactanților devine defavorizată. În intervalul de 20-80°C, randamentele de degradare, de obicei, depind slab de temperatură [210].

3.4. Dioxidul de titan – fotocatalizator

Un semiconductor este un material a cărui bandă de valență și bandă de conducție sunt separate printr-un decalaj de energie sau decalaj de bandă. Când o moleculă semiconductoră absoarbe fotoni cu o energie egală sau mai mare cu decalajul său de bandă, electronii din banda de valență pot fi excitați și pot să treacă în banda de conducție, astfel fiind generați purtători de sarcină [211]. Acest caracter semiconductor pentru particulele semiconductoră diferite, cum ar fi TiO_2 , WO_3 , ZnO , CdS și SnO_2 , le permite să fie utilizate în studiile fotocatalitice. Printre acești semiconductori, TiO_2 sau TiO_2 dopat este catalizatorul cel mai frecvent utilizat în oxidarea fotocatalitică a poluanților prezenți în apă sau în aer, deoarece este foarte fotosensibil, fotostabil, biologic și chimic inert, netoxic, cu o rată de adsorbție /desorbție bună de reactanți (în special oxigen), fiind și necostisitor [212]. Studiul principiilor fizico-chimice ale interfeței semiconductoră-lichide demonstrează la folosirea TiO_2 pentru epurarea apelor uzate este adecvat în special pentru concentrații mici de poluanți [213].

Dioxidul de titan deține trei polimorfi: anatas (tetragonal), rutil (tetragonal) și brookit (ortogonal). Există tot mai multe dovezi care sugerează că anatasul este mai activ decât rutilul în cazul reacției fotocatalitice oxidative. Rutilul este forma stabilă termodinamic a TiO_2 , în care anatasul și brookitul se transformă la încălzire la peste 500°C sau, respectiv, 750°C [214].

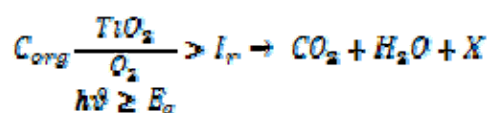
Există multe metode de obținere a nanopulberilor de TiO_2 , cum ar fi depunerea chimică de vapori (DCV) [215], oxidarea tetraclorurii de titan [216], tehnica sol-gel [217], descompunerea termică sau hidroliza alcozilor de titan [218]. Cel mai comun TiO_2 folosit în fotocataliză este produsul comercial Degussa P25, produs prin hidroliză în flacără a $TiCl_4$ la temperaturi mai mari de 1200°C, în prezența hidrogenului și oxigenului. P25 este un amestec de anatas și rutil în raport de 70:30. Particula individuală de P25 este non-poroasă, cu margini rotunjite. În timp ce dimensiunea particulelor este la scară nano, diametrul mediu al agregatelor este de aproximativ 1 micron [219].

În numeroase investigații, s-a folosit o suspensie apoasă a particulelor de catalizator. Utilizarea de TiO_2 în suspensie este oarecum eficientă datorită suprafeței mari a catalizatorului disponibil pentru reacție și este frecvent în etapa timpurie a muncii de cercetare fotocatalitică. Unii cercetători au dezvoltat chiar sisteme pilot la scară de tratare a apelor uzate folosind TiO_2 în suspensie apoasă [219]. Cu toate acestea, utilizarea de suspensii necesită separarea și reciclarea catalizatorului ultrafin din soluția tratată. Acesta este, de obicei, un proces incomod, consumator de timp, costisitor, care se adaugă capitalului general și cheltuielilor de funcționare ale instalației. În plus, pulberea TiO_2 se aglomerează cu ușurință în soluția apoasă, pierzându-și astfel activitatea. O altă problemă este că adâncimea de penetrare a luminii UV este foarte mică în suspensia titanică non-transparentă din cauza absorbției puternice a catalizatorului și a poluanților dizolvați, astfel, zona de iluminare a catalizatorului fiind încă limitată.

Pentru a evita procesul de separare, catalizatorul poate fi imobilizat pe un suport fix de sprijin. Când catalizatorul este imobilizat, se observă inerent o scădere în suprafața disponibilă pentru reacție. În plus, reacția are loc la interfața lichid-solid, iar rata globală poate fi limitată la transportul de masă al poluantului pe suprafața catalizatorului, eficiența de eliminare globală, de asemenea, scăzând [220]. Fotocatalizatorul poate fi depus în diferite substraturi, cum ar fi pereții reactorului, o matrice suport sau o carcasă care conține sursa de lumină [221]. Cea mai comună metodă de imobilizare a TiO_2 este depunerea prin cufundare într-o suspensie TiO_2 , urmată de uscare și calcinare, deoarece este simplă, ieftină și eficientă. Cu toate acestea, pentru a obține o peliculă uniformă, procedura de acoperire trebuie să fie repetată de mai multe ori pentru a consolida orice strat semnificativ [222].

3.4.1. Mecanismul degradării fotocatalitice pe bază de dioxid de titan

Dioxidul de titan a fost utilizat la scară largă drept fotocatalizator pentru generarea de purtători de sarcină, pentru inducerea reacțiilor de oxido-reducere [223]. În general, pentru reacția fotocatalitică aerobă pe bază de dioxid de titan în opoziție cu reacția fotosintetică ΔG este negativ [224]. Acidul corespunzător (HA) al substituentului nemetalic se formează ca și compus secundar de reacție:



Unde: C_{org} - contaminant organic;
 I_r - intermediari de reacție;
 X - acid

Multe dintre procesele elementare au fost descrise în cadrul degradării fotocatalitice a compușilor organici pe suprafața TiO_2 , iar durata caracteristică a fiecărei reacții elementare a fost calculată în studiile anterioare de specialitate și sunt prezentate în tabelul 3.2. Speciile $\{\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{*+}\}$ și $\{\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$ reprezintă electronul din banda de valență care este captat la suprafață și, respectiv, electronii benzii de conducție captați la suprafața catalizatorului. Radicalul OH legat de suprafață este reprezentat prin $\{\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{*+}\}$ și este echivalent din punct de vedere chimic cu goul captat la suprafață, permițând utilizarea interschimbabilă a termenilor anteriori și

ultimi [225]. Potrivit lui Lawless și Serpone [226], golul captat și radicalul OH legat de suprafață sunt specii care nu pot fi distinse. Există o bună corelare între dinamica purtătorului de sarcină, densitățile suprafețelor și eficiența degradării fotocatalitice asupra TiO_2 .

Tabelul 3.2. Procesele primare și domeniile de timp care au loc în reacțiile de mineralizare catalitică în prezența TiO_2

Proces primar	Timp caracteristic
<i>Generarea sarcinii purtătoare</i>	
$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$	fs (foarte rapid)
<i>Fixarea sarcinii purtătoare</i>	
$h^+ + \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{*+}\}$ $e^- + \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \leftrightarrow \{\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$	10 ns (rapid) 100 ps (legatură superficială, echilibru dinamic)
$e^- + \text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{III}}$	10 ns
<i>Recombinarea sarcinii purtătoare</i>	
$e^- + \{\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{*+}\} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ $h^+ + \{\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	100 ns (lent) 10 ns (rapid)
<i>Transfer interfacial al sarcinii</i>	
$\{\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{*+}\} + *M_{\text{org}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + **M_{\text{ox}}$ $\{\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{O}_2 \cdot^-$	100 ns (lent) ms (foarte lent)

* M_{org} - molecule organice

** M_{ox} - molecula oxidant

Rezultatele experimentale confirmă faptul că, pentru speciile absorbite de TiO_2 , reacția transferului golului poate concura cu succes cu procesul de recombinare a golului cu electronul în câteva picosecunde. Reacțiile fotochimice interfaciale sunt descrise mai jos:

- Fotoexcitația: $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^-_{bc} + h^+_{bv}$
- Captarea purtătorului de sarcină: $e^-_{bc} \rightarrow e^-_c$
- Captarea purtătorului de sarcină: $h^+_{bv} \rightarrow h^+_c$
- Recombinarea gol-electron: $e^-_c + h^+_{bv} (h^+_c) \rightarrow e^-_{bc} + \text{caldura}$

(*c* – *capcana de electroni*)

Bahnemann și colaboratorii au oferit dovezi pentru purtătorii de sarcină captați folosind radioliza *flash* [227]. În primul rând, fisiunea legăturilor în moleculele organice se datorează interacțiunii electronilor captați (Ti^{3+}) și h^+ (probabil $\cdot\text{OH}$) și reprezintă o pereche pe particula de TiO_2 [228]. În concordanță cu cele menționate anterior, Furube și colaboratorii [229] au observat faptul că purtătorii captați există în principal lângă suprafața particulelelor și nu adaugă electroni (e^- TR) la fotooxidarea compușilor organici, fapt evidențiat de Serpone și colaboratorii [230].

În majoritatea aplicațiilor, reacțiile degradării fotocatalitice sunt desfășurate în prezența apei, aerului, contaminanților țintă și fotocatalizatorului. Prezența apei este indispensabilă în fotocatalizarea TiO_2 . Studiile mai vechi despre fotooxidarea 2-propanolului au indicat faptul că reacția nu a avut loc în absența apei [231]. În figura 3.2. sunt prezentate etapele proceselor fotoinduse ale fotomineralizării contaminanților organici în prezența TiO_2 . Fotogolurile au un mare potențial de oxidare directă a speciilor organice (deși mecanismul nu a fost dovedit în mod concludent) sau indirect cu ajutorul combinării cu $\text{OH}\bullet$ predominant în soluție apoasă [232].

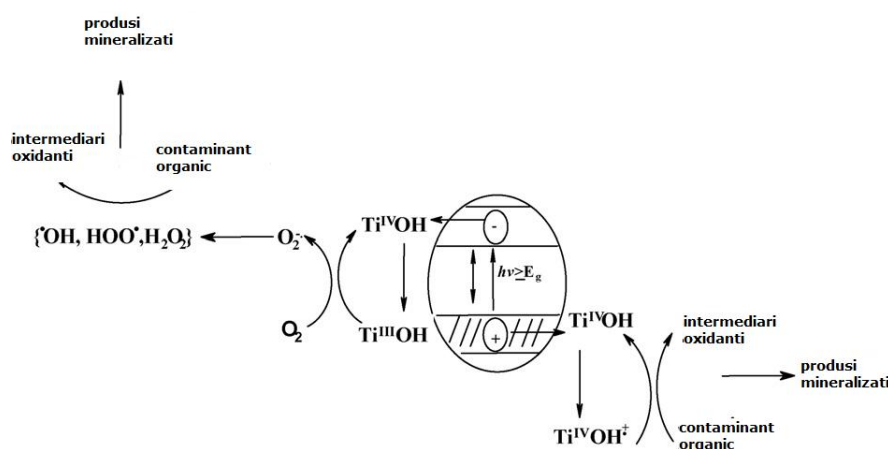


Figura 3.2. Oxidarea fotocatalitică a formaldehidei în prezența dioxidului de titan [247].

În cadrul acestui proces se eliberează oxigen pentru a forma radicalii de $\text{O}_2^{\bullet-}$, care în final devin radicalii $\bullet\text{OH}$.

Medierea speciilor radicale oxidante în fotooxidare a fost evidențiată de către spectrul foto- și electro-luminescent al electrodului TiO_2 în soluții apoase, măsurat în funcție de potențialul electrodului și pH-ul soluției [233]. S-a descoperit faptul că speciile radicale oxidante, inițial absente, s-au acumulat după iluminarea anodică obișnuită. Fotoreacțiile primare indică rolul critic al purtătorilor de sarcină (perechea electron-gol) în degradarea fotooxidantă. În esență, radicalii hidroxili ($\bullet\text{OH}$), golurile (h^+), ionii superoxizi ($\text{O}_2^{\bullet-}$) și radicalii hidroperoxili ($\bullet\text{OOH}$) sunt intermediari puternic reactivi care vor acționa concomitent pentru a oxida o gamă largă de poluanți organici inclusiv compușii organici volatili (COV) și bioaerosolii [234]. Cu toate acestea, este supus dezbaterii experimentale faptul că reacția oxidantă asupra suprafeței fotocatalitice a dioxidului de titan se petrece în general cu ajutorul formării de goluri (cu un randament cuantic de $5,7 \times 10^{-2}$) și nu cu ajutorul formării de radicali hidroxili (randament cuantic 7×10^{-5}) [235]. Ca aplicație fotochimică, fotocatalizatorul este afectat invariabil de proprietățile suprafeței particulei de TiO_2 . Fenomenul fotoindus este afectat de dimensiunile particulelor fotocatalizatorului. Anpo și colaboratorii au observat o schimbare a randamentului reacției și a activității fotocatalitice pe măsură ce diametrul particulelor TiO_2 devine tot mai mic, în special sub 100 \AA [236]. Această observație a fost atribuită suprimării transferului de sarcină fără radiații și a creșterii concurenței a activităților purtătorilor de sarcină.

Mecanismul de reacție pentru degradarea fotooxidantă a multor poluanți organici asupra particulei de dioxid de titan a fost intens cercetat [237]. Numărul de intermediari de reacție și facilitarea descompunerii depinde de natura contaminantului organic studiat. Degradarea fotocatalitică a formaldehidei și a fenolului reprezintă exemple interesante despre rolul golului, radicalilor superoxizici și hidroxili în fotomineralizarea bazată pe dioxidul de titan a moleculelor organice alifatică și aromatică. Mecanismele sunt ilustrate în figurile 3.3. (degradarea formaldehidei) și 3.4. (degradarea fenolului). În degradarea fenolului, s-au descoperit câțiva intermediari (Fig. 3.4). Radicalul OH^\bullet atacă nucleul aromatic al fenolului (a) și se obțin următorii compuși intermediari: 1,2-dihidroxibenzen (b), 1,3-dihidroxibenzen (c), benzen-1,2,3-triol (d) și hidrochinonă (e), apoi prin desfacerea inelului aromatic se obține acid maleic (f), apoi acizi organici cu număr redus de atomi de carbon cum ar fi acid 3-hidroxiopropionic (g), 2-propanol hidroxil (i), 2-acid glicolic acid etanoic hidroxil (j), în final CO_2 și H_2O .

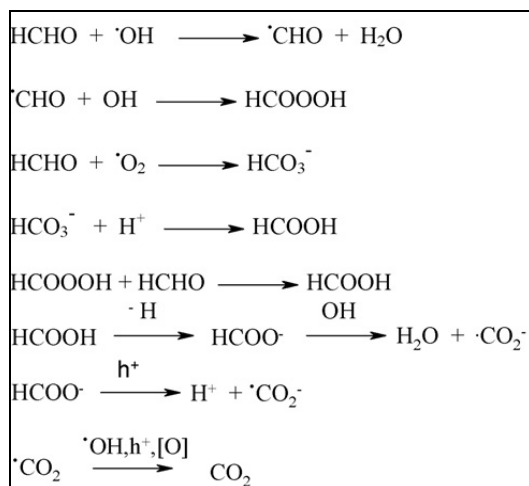


Figura 3.3. Oxidarea fotocatalitică a formaldehidei în prezența dioxidului de titan [238]

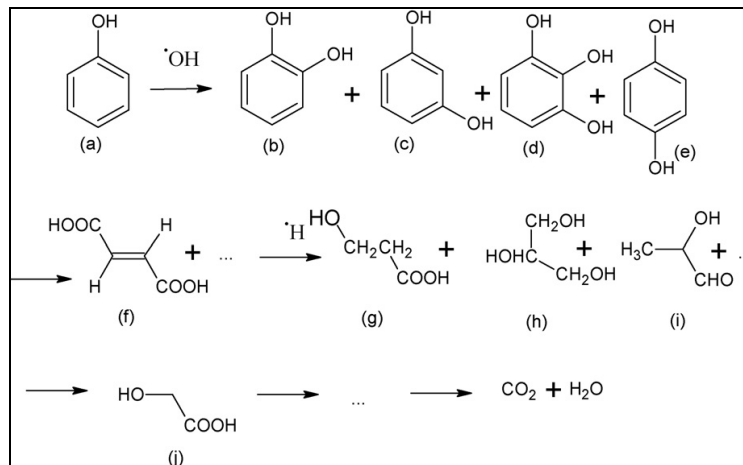


Figura 3.4. Oxidarea fotocatalitică a fenolului în prezența dioxidului de titan [239]

Cinetica degradării fotocatalitice a compușilor organici, în general, urmează schema Langmuir – Hinshelwood [240]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC}$$

unde r reprezintă viteza inițială a fotooxidării, C concentrația de reactant, t timpul de iradiere, k constanta de viteză a reacției. La concentrațiile $C < 1$ mM, ecuația poate fi simplificată până la ecuația vitezei aparente [241]:

$$\frac{\ln C_0}{C} = kKt = K_{app}t$$

sau

$$C_t = C_0 e^{-K_{app}t}$$

Unde K_{app} este constanta de viteză aparentă, dată de panta graficului $\ln C_0/C = f(t)$, iar C_0 reprezintă o concentrație inițială a poluantului organic. În consecință, în aceeași condiție viteza degradării inițiale poate fi scrisă într-o formă care să se conformeze cu legea referitoare la viteza de reacție solicitată inițial:

$$r_0 = K_{app}C$$

Un studiu quasi-exhaustiv al fotodistrugerii cercetează contaminanții organici și a demonstrat că ecuația vitezei de reacție inițiale de mai sus este valabilă [242]. La orice viteză, modelul Langmuir-Hinshelwood servește drept bază pentru fotodegradarea compușilor organici chiar dacă nu s-a potrivit corespunzător [243].

Un fotocatalizator ideal pentru oxidarea fotocatalitică este caracterizat prin următoarele atribute [244]: fotostabilitate, natura inertă din punct de vedere chimic și biologic, disponibilitate și cost redus. Mulți semiconductori calcogenici precum TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CdS , MoS_2 , Fe_2O_3 și WO_3 , au fost cercetați și utilizați drept fotocatalizatori pentru degradarea contaminanților organici [245]. Energia minimă necesară ca fotonul să provoace fotogenerarea purtătorilor de sarcină asupra

semiconductorului TiO_2 (formă anatas) este 3,2 eV corespunzătoare cu lungimea de undă de 388 nm. De fapt cu TiO_2 , fotoactivarea are loc în intervalul 300–388 nm. Transferul fotoindus de electroni care are loc cu speciile absorbite asupra fotocatalizatorului semiconductor depinde de poziția marginii benzii semiconductorului și potențialelor de reducere și oxidare ale adsorbanților [215].

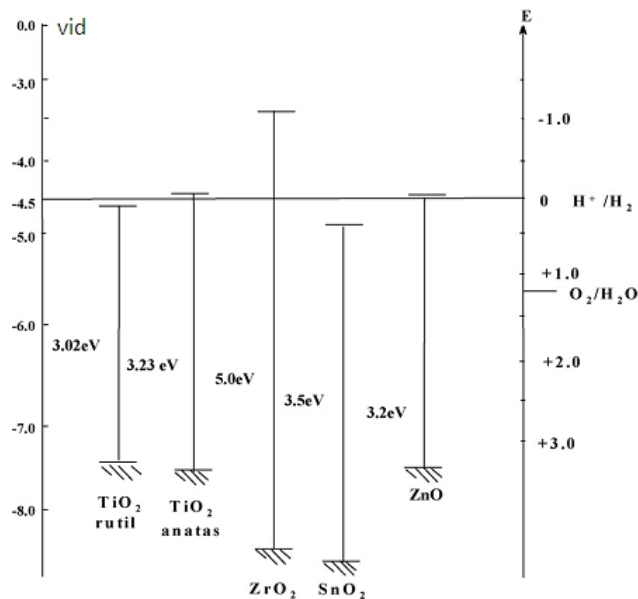


Figura 3.5. Pozițiile benzilor de conducție și de valență a unor semiconductori, la pH 0

În pofida activităților de cercetare permanente din ultimele două decenii în evaluarea unui fotocatalizator ideal, dioxidul de titan în forma sa modificată anatas a rămas un punct de referință în comparație cu care se va măsura orice alt material potențial [246]. S-a demonstrat că forma anatas a dioxidului de titan a oferit cele mai bune combinații de fotoactivitate și fotostabilitate. Majoritatea studiilor s-au concentrat pe formele cristaline ale dioxidului de titan, în special anatas și rutil. Cu toate acestea, Zhang și Maggard [247] au demonstrat pregătirea unei forme hidratate de dioxid de titan amorfe cu un interval mai larg de energie a benzii interzise decât anatasul și cu activitate fotocatalitică semnificativă. Diagrama pozițiilor benzilor de conducție pentru diferiți semiconductori este prezentată în figura 3.5, unde scala din stânga reprezintă energiile interne in vid, iar scala din dreapta este scala electrodului normal de hidrogen, care permite predicții bazate pe fenomenele de reducere și oxidare.

Din cauza constrângerilor implicate în asigurarea fotoactivării eficiente, s-a căutat depășirea pragului de lungime de undă de 388 nm care corespunde cu intervalul de bandă al dioxidului de titan. Ideile principale ale acestor activități includ: introducerea nivelurilor de energie suplimentare în intervalul de bandă al dioxidului de titan, modificarea duratei de viață a purtătorilor de sarcină, substituirea Ti^{4+} cu cationi de aceeași dimensiune și deplasarea benzii de conducție și/sau benzii de valențe astfel încât să se activeze fotoexcitația la nivelurile joase de energie. Metodele actuale implică modificarea catalizatorului prin concentrare, tratare metalică, sensibilizarea suprafeței, creșterea zonei sau prin proiectarea și

dezvoltarea unui fotocatalizator secundar a dioxidului de titan [248]. Studiile recente indică o creștere a degradării fotocatalitice a contaminanților organici gazoși cum ar fi acetaldehida și fenolul în prezența dioxidului de titan fluorinat. În funcție de tipul de substrat și condițiile de reacție, efectul fluorinării suprafeței poate fi pozitiv sau negativ [249]. Încă din 1980, TiO_2 a fost modificat în principal prin doparea cu ioni metalici sau platinizare pentru a atinge o activitate fotocatalitică mai bună [250]. În ultimii ani, cercetările s-au axat pe doparea dioxidului de titan cu Pt datorită îmbunătățirii promițătoare a vitezei fotooxidării, în special în fază gazoasă. S-a descoperit faptul că Pt-TiO_2 îmbunătățește viteza fotooxidării etanolului, acetaldehidei și acetonei în fază gazoasă [251]. Doparea cu azot a TiO_2 s-a dovedit foarte eficientă în fotocataliză. S-a dovedit că zirconiul dopat cu Fe are o eficiență mai redusă decât dioxidul de titan P-25 [252]. Doparea cu ioni metalici (V, Cr, Mn, Fe și Ni) determină o lărgire a benzii interzise a dioxidului de titan către regiunea vizibilă [253].

Capitolul IV.

Obținerea materialelor pe bază de dioxid de titan nedopat și dopat cu Fe sau N prin metode alternative

4.1. Motivația, scopul și principalele obiective ale tezei

Apele reziduale din diferite industrii, fabrici, laboratoare, etc constituie probleme grave de mediu deoarece deșeurile evacuate care conțin coloranți, sunt toxice pentru microorganism, viața acvatică și ființele umane.

Necesitatea eliminării compușilor organici primari și secundari prezenți în apele reziduale în scopul reutilizării, impune găsirea unor materiale noi cu proprietăți fotocatalitice.

Dioxidul de titan este un material fotocatalitic bine cunoscut care are capacitatea de a degrada diferiți poluanți organici și de a distruge bacterii sub influența iradierii UV. Valoarea energetică a benzii interzise a formei anatas a TiO_2 (3,2 eV) nu este potrivită pentru aplicațiile solare fapt care limitează practic largă aplicare în domeniul vizibil. Dezvoltarea fotocatalizatorilor care pot fi excitați în lumina vizibilă ($\lambda > 400 \text{ nm}$) prezintă un interes deosebit și s-au făcut eforturi considerabile în ultima perioadă privind metodele de sinteză ale acestora. Una dintre metodele de obținere a acestor tipuri de fotocatalizatori se bazează pe doparea acestora cu cationi sau anioni.

Pe baza acestor considerente, scopul principal al acestui studiu este obținerea unor materiale pe bază de TiO_2 care să prezinte funcționalitate în domeniul vizibil în scopul utilizării lor ca fotocatalizator și utilizarea lor în descompunerea contaminanților organici din apă.

Metodele de sinteză aplicate pentru obținerea materialelor pe baza de dioxid de titan sunt: sol-gel, hidrotermal în câmp de microunde și o metoda cu totul nouă dezvoltată în cadrul acestui studiu, hidrotermal rapid.

Caracterizarea materialelor corelată cu performanța acestora de fotomineralizare a colorantului *Yellow 125* a stat la baza optimizării condițiilor și operării metodelor de sinteză. Pentru atingerea acestui scop, principalele obiective ale acestui studiu au fost:

- Proiectarea metodelor de sinteză convenționale și alternative pentru TiO_2 nedopat și dopat cu Fe sau N.
- Realizarea sintezei TiO_2 nedopat și dopat cu Fe sau N prin metodele: sol-gel, hidrotermal rapid și hidrotermal în câmp de microunde în diferite condiții determinate de parametri comuni și specifici ai metodelor de sinteză pentru obținerea unor materiale comparabile.
- Caracterizarea structurală a materialelor sintetizate prin difracție de raze X, în vederea selectării condițiilor de sinteză pentru cele trei metode pentru obținerea formei cristaline anatas a TiO_2 nedopat și dopat.
- Caracterizarea de tip FT-IR care furnizează informații asupra purității materialelor și a modului de dopare a TiO_2 .
- Caracterizarea prin spectroscopie de reflectanță difuză care permite stabilirea domeniului de absorbabilitate. În plus prin această metodă de

caracterizare se determină influența metodei de sinteză și a dopanților asupra intensității benzilor de absorbție în VIZ și UV.

- Caracterizarea morfologică de tip SEM/EDAX prin care se evidențiază forma și dimensiunea particulelor de TiO_2 precum și gradul de coeziune ale acestora. Caracterizarea elementală de tip EDAX permite identificarea elementelor componente ale materialelor studiate.
- Determinarea ariei suprafeței specifice cu rol foarte important în absorbție, etapă care influențează performanța fotocatalitică a materialelor în aplicarea acestora ca bactericid.
- Testarea aplicativă a materialelor ca fotocatalizator pentru fotomineralizarea colorantului *Yellow 125*, colorant prezent în apele uzate provenite din tehnologiile industriale.

4.2. Metoda sol-gel

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 explozivă. 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.

Metoda sol-gel este utilizată pe scară largă, deoarece metoda facilitează sinteza pulberilor de catalizatori pe bază de TiO_2 cristalizat, de dimensiunea nanometrilor, cu puritate ridicată. Metoda sol-gel este un proces versatil utilizat în producerea diverselor materiale ceramice. Într-un proces sol-gel tipic, se formează o suspensie coloidală sau un sol, în urma reacțiilor de hidroliză și polimerizare a precursorilor, care de regulă sunt săruri anorganice ale metalelor sau compuși organici metalici, precum alcoxizii metalici. Nanostructurile pe bază de TiO_2 au fost sintetizate cu ajutorul metodei sol-gel, în urma hidrolizei unui precursor titaniu. TiO_2 prezintă trei faze cristaline: o fază stabilă, rutilul și două faze metastabile anatasul și brukitul. Deși rutilul are o varietate largă de aplicații (ex. industria pigmentilor, decontaminarea aerului, apei, industria farmaceutică, energetică 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.

Forma anatas este un fotocatalizator ideal pentru aplicațiile în UV, dar în forma sa pură este cu totul ineficientă 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.

Acest proces are loc în mod normal printr-o etapă de hidroliză a alcoxidului de titan(IV), hidroliză catalizată de un acid, urmată de condensare. Date recente din literatura de specialitate au evidențiat faptul că metoda sol-gel este cea mai utilizată pentru pregătirea fotocatalizatorilor. Avantajul acestor metode (metode umede chimice, care includ și metoda sol-gel) este acela că facilitează sinteza TiO_2 cristalizat, sub formă de pulbere, de dimensiuni nanometrice, cu puritate ridicată [254]. Unii cercetători au utilizat metoda modificată sol-gel [255], metoda sol-gel asistată de ultrasunete [256], metoda aerogel [257, 258], metoda descompunerii foto-reductive [259], precipitarea [260], metoda umedă chimică în două etape [261] și precipitarea la temperatură extrem de joasă [262].

Metoda sol-gel prezintă multe avantaje și anume: omogenitatea, puritatea și flexibilitatea în introducerea dopantului în concentrații ridicate, control stoichiometric, ușurința în procesare, control asupra compoziției, abilitatea de a acoperi arii extinse și complexe, posibilitatea obținerii unor materiale pure și omogene, cât și a unor compoziții ce nu pot fi preparate prin metode convenționale, eliminarea unor operații costisitoare pe care le implică metoda ceramică tradițională cum sunt măcinarea sau omogenizarea [263].

Pornind de la aceste premize, nanocristalele de TiO_2 , sintetizate prin metodele care urmează a fi utilizate, vor fi dopate cu ioni de Fe, 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.

4.2.1. Metoda de lucru

În sinteza dioxidului de titan nedopat sau dopat cu ioni de Fe sau N prin metoda sol-gel s-au utilizat următorii precursori: ca sursă pentru titan, izopropoxid de titan (100%, Aldrich), alcool etilic absolut (99,2%, Chimopar), acid azotic (63.01%, Chimreactiv), amoniac (25%, Chimopar), uree (98%, Atochim) pentru doparea cu N și azotat de fier (99%, Merck) pentru doparea cu Fe.

Aparatura utilizată în sinteza materialelor pe bază de dioxid de titan nedopat sau dopat a fost următoarea: agitator magnetic, pH-metru, sistem de filtrare în vid, centrifugă, etuvă și cuptor de calcinare.

Pentru obținerea materialelor prin metoda sol-gel (SG) au fost parcurse următoarele etape de lucru:

- a. Agitare** - 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.
- c. Filtrarea, spălarea și uscarea** - 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. Caracterizarea - O ultimă etapă în sinteză este caracterizarea fizico-chimică a materialelor obținute, aceasta realizându-se prin metodele de caracterizare specifice (XRD, UV-VIS, SEM/EDAX, FT-IR, BET).

Procesul de sinteză al dioxidului de titan prin metoda SG este prezentat în schema din figura 4.1.

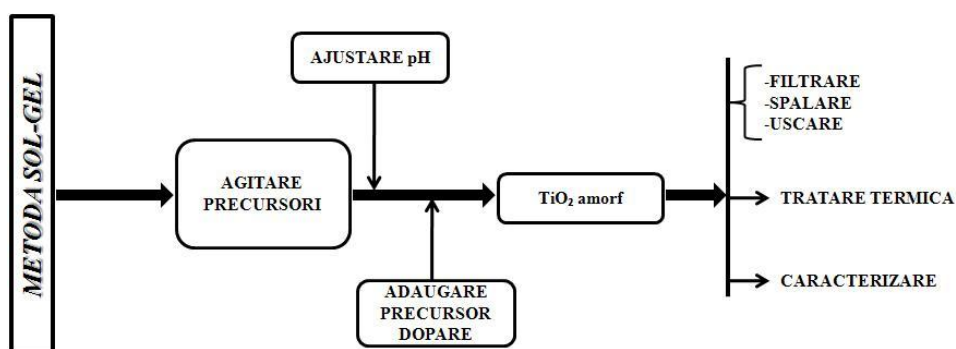


Figura 4.1. Schema de lucru pentru metoda sol-gel

Sinteza dioxidului de titan nedopat prin metoda sol-gel a constat în amestecarea a 40 ml alcool etilic absolut într-un pahar Berzelius, peste care s-au adăugat în picătură, sub agitare continuă pe agitatorul magnetic, 10 ml de izopropoxid de titan, iar după 10 minute s-au adăugat 45 ml apă bidistilată. pH-ul inițial al soluției a fost 5, iar pentru ajustarea acestuia până la pH final 3 s-a utilizat acid azotic (HNO_3). Înainte de calcinare precipitatul a necesitat diferite operațiuni de îndepărtare a compușilor secundari de reacție. Astfel, materialele au fost spălate cu apă bidistilată prin centrifugare la 10.000 rotații/minut (operațiune repetată de 5 ori) și filtrate cu ajutorul pompei cu vid. Uscarea s-a realizat în etuvă la temperatura de 60° C, timp de 4 ore. Tratarea termică a dioxidului de titan amorf s-a efectuat în cuptorul de calcinare, în creuzete ceramice, la temperatura de 500°C, respectiv 600°C, timp de 3 ore.

În cadrul sintezei dioxidului de titan dopat cu fier sau azot prin metoda sol-gel, după amestecarea a 40 ml alcool etilic absolut, 10 ml de izopropoxid de titan și 45 ml apă bidistilată (etape parcurse și în cazul TiO_2 nedopat) s-a ajustat pH-ul final la 6 cu soluție de amoniac pentru doparea cu Fe, iar în cazul dopării cu azot pH-ul final a fost ajustat la 8. Atât pentru doparea cu fier, cât și pentru doparea cu azot au fost alese concentrațiile de 2%, respectiv 3%. Pentru doparea TiO_2 cu Fe 2% s-a utilizat o cantitate de 0,266 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, iar pentru doparea TiO_2 cu Fe 3%, 0,396 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Pentru doparea TiO_2 cu uree 2% s-a utilizat o cantitate de 0,0463 g uree, iar pentru doparea TiO_2 cu uree 3% s-a utilizat o cantitate de 0,0694 g uree. Și în acest caz au fost urmate etapele de îndepărtare ai compușilor secundari de reacție,

materialele fiind tratate similar ca dioxidul de titan nedopat. Tratarea termică a dioxidului de titan amorf dopat cu fier sau azot s-a realizat în cuptorul de calcinare, în creuzete ceramice, la temperatura de 500°C, respectiv 600°C, timp de 3 ore. După calcinare toate probele obținute au fost mojarate și păstrate în fiole etanșe.

În tabelul 4.1. sunt prezentate codurile, temperaturile și timpii de sinteză pentru materialele sintetizate prin SG.

Tabelul 4.1. Parametri de sinteză și codurile materialelor sintetizate prin metoda SG

Tip probă	Temperatura de calcinare (°C)	Cod probă
TiO ₂ nedopat	500	SG-500
	600	SG-600
TiO ₂ dopat cu Fe 2%	500	SG-Fe-2-500
	600	SG-Fe-2-600
TiO ₂ dopat cu Fe 3%	500	SG-Fe-3-500
	600	SG-Fe-3-600
TiO ₂ dopat cu N 2%	500	SG-N-2-500
	600	SG-N-2-600
TiO ₂ dopat cu N 3%	500	SG-N-3-500
	600	SG-N-3-600

4.3. Metoda hidrotermală

Pe lângă metodele de obținere a nanocristalelor: sol-gel, spray-piriliză, 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 rezistiv, este menținut la o temperatură bine stabilită timp de câteva ore și apoi se răcește lent, în atmosferă, înainte de a fi deschis.

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 [264].

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.

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.

Sinteza hidrotermală este efectuată de regulă, în vase de oțel presurizate numite autoclave, cu sau fără garnituri de teflon, în condiții de temperatură și/sau presiune controlate, cu reacție în soluții apoase. Temperatura poate fi ridicată peste punctul de fierbere al apei, atingând presiunea de saturare a vaporilor. Temperatura și cantitatea de soluție adăugată în autoclavă, determină în cea mai mare parte presiunea internă produsă. Este o metodă care se utilizează pe scară largă pentru producerea de particule mici în industria ceramicii. Multe grupuri au utilizat metoda hidrotermală pentru prepararea nanoparticulelor de TiO₂ [264]. Sinteza hidrotermală a materialelor nanocristaline constă în introducerea precursorilor într-un recipient

închis, rezistent la temperatură și presiune (autoclava) urmată de încălzirea acestora până când temperatura și presiunea generată duc la cristalizarea substanțelor aflate în soluție.

Materialele obținute în primă fază sunt amorfe, în mod natural necesitând o tratare termică suplimentară pentru a fi indusă cristalizarea.

4.3.1. Modul de lucru

În sinteza dioxidului de titan nedopat sau dopat cu Fe sau N prin metoda hidrotermală s-au utilizat următorii precursori: ca sursă pentru titan, precursorul alcoxidic izopropoxid de titan (100%, Aldrich), acid azotic (63.01%, Chimreactiv), amoniac (25%, Chimopar), uree (98%, Atochim) pentru doparea cu N, azotat de fier (99%, Merck) pentru doparea cu Fe.

Pentru obținerea materialelor prin metoda hidrotermală au fost efectuate următoarele etape de lucru:

- a. **Obținerea soluțiilor de precursori** - în sinteza hidrotermală toate operațiunile de obținere a soluțiilor precursore 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. **Tratarea 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 (prezentată în figura 4.3.a.).
 2. metoda hidrotermală rapidă, în care materialul precursor a fost introdus într-o autoclavă de cuarț (prezentată în figura 4.3.b) prevăzută cu o căptușeală metalică cu orificii, iar tratarea termică s-a realizat într-o baie termostată umplută cu ulei siliconic.
- 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. **Filtrarea, spălarea și uscarea** - 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.

Procesul de sinteză al dioxidului de titan prin metoda hidrotermală este prezentată în schema din figura 4.2.

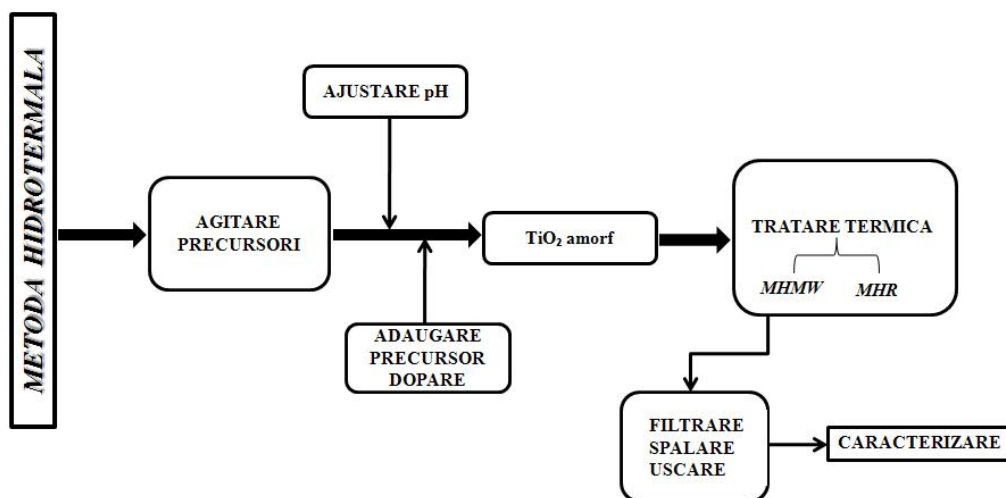


Figura 4.2. Schema de lucru pentru metoda hidrotermală

4.3.1.1. Metoda hidrotermală în câmp de microunde (MHMW)

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. Autoclava este realizată 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 [265].



a)



b)

Figura 4.3. Cuptorul cu microunde (a) și autoclavele (b) utilizate în sinteza TiO_2 prin MHMW

Sinteza dioxidului de titan nedopat prin MHMW a constat în obținerea soluției precursorare care a presupus amestecarea a 44 ml apă bidistilată, peste care s-au

adăugat 6 ml de izopropoxid de titan sub agitare continuă pe agitatorul magnetic. Ajustarea la pH final 3 s-a realizat cu acid azotic.

În cadrul sintezei dioxidului de titan dopat cu fier sau azot prin MHMW, după amestecarea a 44 ml apă bidistilată și 6 ml de izopropoxid de titan sub agitare continuă pe agitatorul magnetic (etape parcurse și în cazul TiO₂ nedopat) s-a ajustat pH-ul final la 6 pentru doparea cu Fe, iar în cazul dopării cu azot pH-ul final a fost ajustat la 8 cu soluție de amoniac. Pentru doparea dioxidului de titan cu fier sau azot au fost alese două concentrații pentru dopare de 2% respectiv 3%. Pentru doparea TiO₂ cu Fe 2% s-a utilizat o cantitate de 0,139 g Fe(NO₃)₃, iar pentru doparea TiO₂ cu Fe 3%, 0,209 g Fe(NO₃)₃. Pentru doparea TiO₂ cu uree 2% s-a utilizat o cantitate de 0,027 g uree, iar pentru doparea TiO₂ cu uree 3% s-a utilizat o cantitate de 0,041 g uree.

Soluțiile obținute atât pentru TiO₂ nedopat, cât și pentru TiO₂ dopat cu Fe sau N au fost introduse în autoclavele din teflon ale cuptorului cu microunde, la gradul de umplere 50%. 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. Materialele au fost autoclavate la temperaturile de 150°C și 200°C, timp de 15 minute, respectiv 30 minute. Puterea cuptorului a variat între 800W (la temperatura de 150°C) și 1000 W (la temperatura de 200°C), în mod automat, în funcție de temperatură și timpul de autoclavare.

În urma autoclavării în câmpul de microunde materialele obținute au fost filtrate și spălate cu apă distilată pentru a îndepărta produșii secundari de reacție. Uscarea s-a realizat în etuvă timp de 6 ore, la temperatura de 60°C.

În tabelul 4.2. sunt prezentate codurile, temperaturile și timpii de sinteză pentru materialele sintetizate prin MHMW.

Tabelul 4.2. Parametri de sinteză și codurile materialelor sintetizate prin MHMW

Tip probă	Temperatura (°C)	Timp (minute)	Cod probă
TiO ₂ nedopat	150	15	MHMW-150-15
		30	MHMW-150-30
	200	15	MHMW-200-15
		30	MHMW-200-30
TiO ₂ dopat cu 2% Fe	150	15	MHMW-Fe-2-150-15
		30	MHMW-Fe-2-150-30
	200	15	MHMW-Fe-2-200-15
		30	MHMW-Fe-2-200-30
TiO ₂ dopat cu 3% Fe	150	15	MHMW-Fe-3-150-15
		30	MHMW-Fe-3-150-30
	200	15	MHMW-Fe-3-200-15
		30	MHMW-Fe-3-200-30
TiO ₂ dopat cu 2% N	150	15	MHMW-N-2-150-15
		30	MHMW-N-2-150-30
	200	15	MHMW-N-2-200-15
		30	MHMW-N-2-200-30
TiO ₂ dopat cu 3% N	150	15	MHMW-N-3-150-15
		30	MHMW-N-3-150-30
	200	15	MHMW-N-3-200-15
		30	MHMW-N-3-200-30

4.3.1.2. Metoda hidrotermală rapidă (MHR)

Metoda hidrotermală rapidă (MHR) folosește o autoclavă de 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 siliconic. Deoarece conductivitatea termică a uleiului siliconic 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 izoterme. 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 15-30 de minute.

Astfel, metoda hidrotermală rapidă 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.



Figura 4.4. Instalație utilizată în sinteza TiO_2 prin metoda hidrotermală rapidă (MHR)

Sinteza dioxidului de titan nedopat prin MHR a constat în obținerea soluției precursor care a presupus amestecarea a 44 ml apă bidistilată, peste care s-au adăugat 6 ml de izopropoxid de titan sub agitare continuă pe agitatorul magnetic. Ajustarea la pH final 3 s-a realizat cu acid azotic.

În cadrul sintezei dioxidului de titan dopat cu fier sau azot prin MHR, după amestecarea a 44 ml apă bidistilată și 6 ml de izopropoxid de titan sub agitare continuă pe agitatorul magnetic (etape parcurse și în cazul TiO_2 nedopat) s-a ajustat pH-ul final la 6 pentru doparea cu Fe, iar în cazul dopării cu azot pH-ul final a fost ajustat la 8 cu soluție de amoniac. Pentru doparea dioxidului de titan cu fier sau azot au fost alese două concentrații pentru dopare de 2%, respectiv 3%. Pentru doparea TiO_2 cu Fe 2% s-a utilizat o cantitate de 0,139 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, iar pentru doparea TiO_2 cu Fe 3%, 0,209 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Pentru doparea TiO_2 cu uree 2% s-a utilizat o cantitate de 0,027 g uree, iar pentru doparea TiO_2 cu uree 3% s-a utilizat o cantitate de 0,041 g uree.

Soluțiile obținute atât pentru TiO₂ nedopat, cât și pentru TiO₂ dopat cu Fe sau N au fost introduse, pe rând, în autoclava din cuarț la gradul de umplere 50%. Tratarea termică s-a realizat în baia termostată umplută cu ulei silionic la temperaturile de 150°C și 200°C, timp de 15 minute, respectiv 30 minute.

În urma autoclavării, materialele obținute au fost filtrate și spălate cu apă distilată pentru a îndepărta produșii secundari de reacție. Uscarea s-a realizat în etuvă timp de 6 ore la temperatura de 60°C.

În tabelul 4.3. sunt prezentate codurile, temperaturile și timpii de sinteză pentru materialele sintetizate prin MHR.

Tabelul 4. 3. Parametri de sinteză și codurile materialelor sintetizate prin MHR

Tip probă	Temperatura (°C)	Timp (minute)	Cod probă
TiO ₂ nedopat	150	15	MHR-150-15
		30	MHR-150-30
	200	15	MHR-200-15
		30	MHR-200-30
TiO ₂ dopat cu 2% Fe	150	15	MHR-Fe-2-150-15
		30	MHR-Fe-2-150-30
	200	15	MHR-Fe-2-200-15
		30	MHR-Fe-2-200-30
TiO ₂ dopat cu 3% Fe	150	15	MHR-Fe-3-150-15
		30	MHR-Fe-3-150-30
	200	15	MHR-Fe-3-200-15
		30	MHR-Fe-3-200-30
TiO ₂ dopat cu 2% N	150	15	MHR-N-2-150-15
		30	MHR-N-2-150-30
	200	15	MHR-N-2-200-15
		30	MHR-N-2-200-30
TiO ₂ dopat cu 3% N	150	15	MHR-N-3-150-15
		30	MHR-N-3-150-30
	200	15	MHR-N-3-200-15
		30	MHR-N-3-200-30

4.4. Concluzii

Dioxidul de titan nedopat sau dopat cu ioni de Fe sau N a fost sintetizat prin metodele: sol-gel, hidrotermal în câmp de microunde și hidrotermal rapid 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 hidrotermală rapidă 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%, iar tratarea termică s-a realizat în ulei siliconic încălzit în prealabil la temperaturile de lucru. Condițiile de sinteză a TiO₂ nedopat sau dopat cu ioni de Fe sau N au fost selectate astfel încât să se atingă un spectru cât mai larg pentru valorile parametrilor care influențează compoziția.

Capitolul V.

Caracterizarea fizico-chimică a materialelor pe bază de dioxid de titan

5.1. Difracție de raze X

Studiul structurii cristaline al materialelor sintetizate prin metoda S-G, MHMW și MHR 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 constat 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 16 sec/rot.



Figura 5.1. Difractometru de raze X PANalytical X'Pert PRO

5.1.1. Spectre XRD pentru materialele sintetizate prin metoda SG

Spectrele de difracție cu raze X pentru TiO_2 nedopat sintetizat prin metoda SG, la temperatura de 500°C (a), respectiv 600°C (b), sunt prezentate în figura 5.2. Din analiza spectrelor de difracție rezultă că proba SG-500 (a) a cristalizat sub forma anatas, pe când în proba SG-600 (b) s-a obținut amestec de faze, anatas și rutil. Peak-urile specifice formei cristaline anatas corespund la valori ale unghiului $2\theta \sim 25,2^\circ, 37,87^\circ, 48,01^\circ, 53,81^\circ$ [266], iar pentru rutil valorile unghiului 2θ sunt: $27,5^\circ, 30,8^\circ$ și $36,4^\circ$ [267].

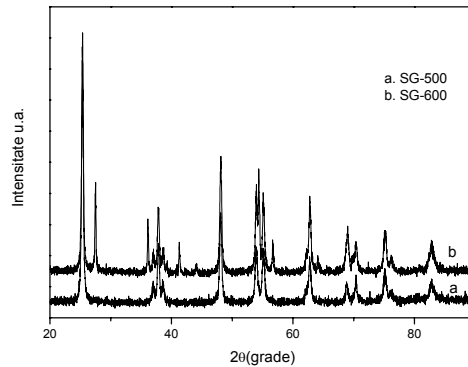


Figura 5.2. Spectre XRD pentru probele: a) SG-500, b) SG-600

În figurile 5.3. și 5.4. sunt prezentate spectrele de difracție pentru dioxidul de titan dopat cu 2% Fe, respectiv 3% Fe, sintetizat prin metoda SG. Din analiza spectrelor de difracție rezultă că dioxidul de titan sintetizat la temperatura de 500°C, indiferent de gradul de dopare, a cristalizat în formă anatas. Odată cu creșterea temperaturii la 600°C, apare amestec de fază anatas-rutil, faza predominantă fiind anatas. Acest fenomen este posibil datorită temperaturii mai mari de calcinare, atunci când faza metastabilă, anatas, trece progresiv în fază stabilă termodinamic, rutil [268].

O diferență pregnantă în comportamentul materialelor se poate observa la temperatura de calcinare de 600°C, unde în cazul TiO₂ dopat cu 2% Fe cantitatea de rutil este de 30% față de 5% în cazul TiO₂ dopat cu 3% Fe. Acest aspect este posibil probabil datorită gradului de dopare, care determină o mai mare stabilitate fazei cristaline anatas.

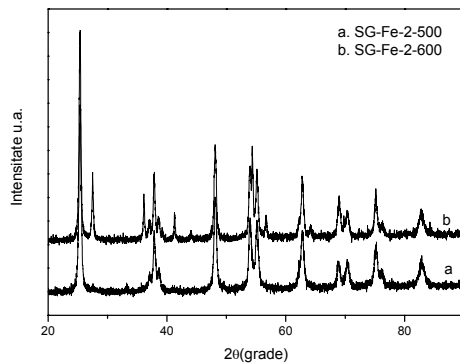


Figura 5.3. Spectre XRD pentru probele: a) SG-Fe-2-500, b) SG-Fe-2-600

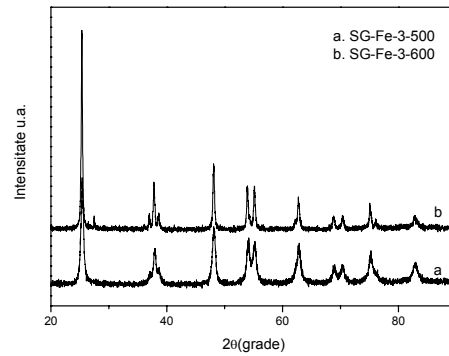


Figura 5.4. Spectre XRD pentru probele: a) SG-Fe-3-500, b) SG-Fe-3-600

Spectrele de difracție de raze X pentru dioxidul de titan dopat cu 2%, respectiv 3% N, sintetizat la temperatura de 500°C, respectiv 600°C, sunt prezentate în figura 5.5. și 5.6. Din analiza spectrelor se observă că în cazul TiO₂ dopat cu 2% N calcinat la temperatura de 500°C se obține o singură fază cristalină, anatas (fig. 5.5.a). La temperatura de calcinare de 600°C are loc tranziția de fază cristalină a anatasului în rutil, obținându-se amestec de faze, după cum se poate observa din spectrul de difracție (fig.55.b). Pentru dioxidul de titan dopat cu 3% N, se poate observa din spectrele de difracție cu raze X prezentate în figura 5.6., că materialul se comportă la fel ca dioxidul de titan dopat cu 2% N la temperatura de 500°C, obținându-se o fază cristalină pură anatas. La temperatura de calcinare de 600°C, tranziția de fază anatas-rutil s-a realizat în proporție mult mai mică, probabil din cauza gradului de dopare mai mare. Acest aspect se poate observa și din datele prezentate în tabelul 5.1. unde este prezentată influența temperaturii de calcinare asupra fazei cristaline a materialelor de dioxid de titan sintetizate prin metoda SG.

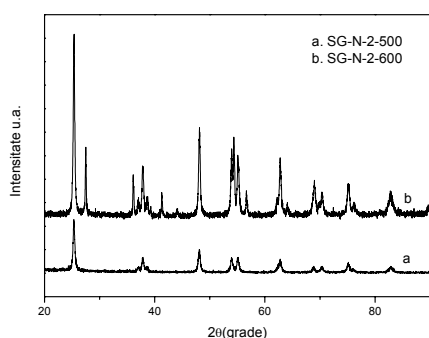


Figura 5.5. Spectre XRD pentru probele: a) SG-N-2-500, b) SG-N-2-600

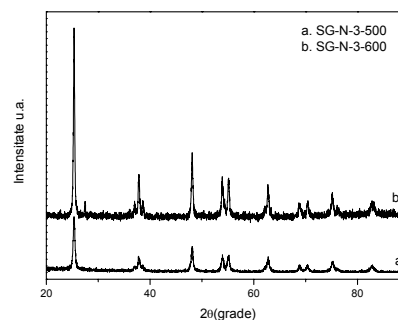


Figura 5.6. Spectre XRD pentru probele: a) SG-N-3-500, b) SG-N-3-600

Efectul temperaturii de calcinare asupra materialelor de dioxid de titan nedopat sau dopat cu ioni de fier sau de azot se poate observa din datele experimentale prezentate în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Efectul temperaturii de calcinare asupra fazei cristaline a materialelor sintetizate prin metoda SG

Tip proba	Temperatura de calcinare (°C)	Faza cristalină	% A*	%R**
TiO ₂ nedopat	500	A	100	0
	600	A + R	60	40
TiO ₂ dopat cu Fe 2%	500	A	100	0
	600	A + R	70	30
TiO ₂ dopat cu Fe 3%	500	A	100	0
	600	A + R	95	5
TiO ₂ dopat cu N 2%	500	A	100	0
	600	A + R	70	30
TiO ₂ dopat cu N 3%	500	A	100	0
	600	A + R	95	5

*A-anatas

**R-rutil

În cazul tuturor materialelor sintetizate prin metoda sol-gel, la temperatura de calcinare de 500°C se obține o singură fază cristalină, anatas. La temperatura de 600°C se obține amestec de faze anatas-rutil în funcție de prezența și tipul dopantului precum și de gradul de dopare. Astfel, în cazul TiO₂ nedopat amestecul de faze cristaline este alcătuit din 60% anatas și 40% rutil. Pentru TiO₂ dopat cu Fe sau N se păstrează o anumită proporție de 70% anatas și 30% rutil în cazul dopării cu 2% dopant (Fe sau N), iar la o cantitate mai mare de dopant 3% (Fe sau N) amestecul de faze cristaline este alcătuit din 95% anatas și 5% rutil. În cazul dopării cu 3% cu Fe sau N, anatasul se regăsește în procent mai mare decât în cazul dopării cu 2%, probabil din cauza gradului mai mare de dopare. Substituirea ionilor de Ti sau O de către ionii Fe sau N în rețeaua cristalină determină o mai mare stabilitate fazei cristaline anatas la temperatura de 500°C.

5.1.2. Spectre XRD pentru materialele sintetizate prin MHMW

Figurile 5.7. și 5.8. prezintă comparativ spectrele de difracție cu raze X pentru TiO₂ nedopat sintetizat prin MHMW. Se poate observa că la temperatura de 150°C, atât la timpul de autoclavare de 15 minute, cât și la 30 minute, s-a obținut o singură fază cristalină, anatas (Figura 5.7.). La creșterea temperaturii la 200°C are loc tranziția de fază, la ambii timpi de autoclavare de 30 minute, faza anatas fiind predominantă (figura 5.8).

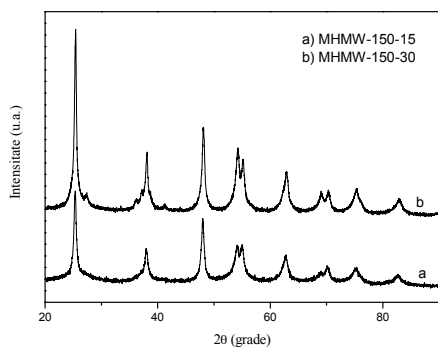


Figura 5.7. Spectre XRD pentru probele a) MHMW-150-15, b) MHMW-150-30

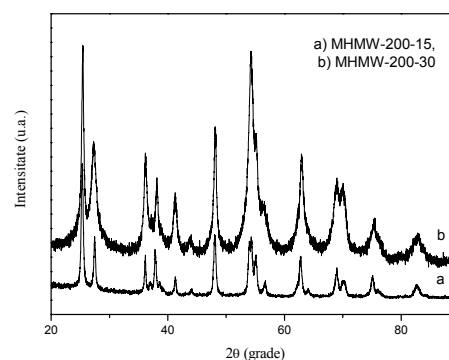


Figura 5.8. Spectre XRD pentru probele a) MHMW-200-15, b) MHMW-200-30

Spectrele de difracție cu raze X pentru TiO₂ dopat cu 2% Fe, autoclavat la temperaturile de 150°C și 200°C, timp de 15, respectiv 30 de minute, sintetizat prin MHMW, sunt prezentate în figurile 5.8. și 5.10.

La temperatura de autoclavare de 150°C, timp de 15 minute, respectiv 30 minute, se obține o singură fază cristalină, anatas (figura 5.9). La o temperatură mai mare de autoclavare, de 200°C și timpii de 15 minute, respectiv 30 minute are loc tranziția de fază, obținându-se amestec de faze cristaline anatas și rutil (figura 5.10). Pentru probele de TiO₂ dopat cu 3% Fe sintetizat prin MHMW la temperaturile de 150°C și 200°C, spectrele de difracție cu raze X sunt prezentate în figurile 5.11. și 5.12.

La temperatura de autoclavare de 150°C, timp de 15 minute, respectiv 30 minute (figura 5.11) se obține faza cristalină anatas. Crescând temperatura de

autoclavare la 200⁰C, are loc tranziția fazei anatas în rutil, în cazul autoclavării la timpul de 30 minute, probabil datorită gradului de dopare mai mare (3%). La timpul de autoclavare de 15 minute nu are loc tranziția de fază, obținându-se doar faza cristalină anatas (figura 5.12).

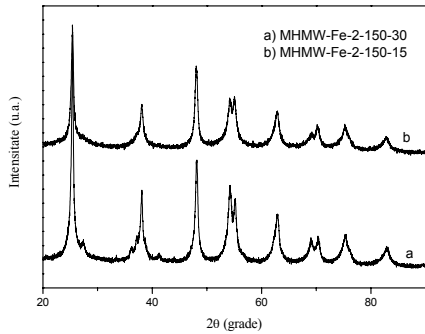


Figura 5.9. Spectre XRD pentru probele a) MHMW-Fe-2-150-30, b) MHMW-Fe-2-150-15

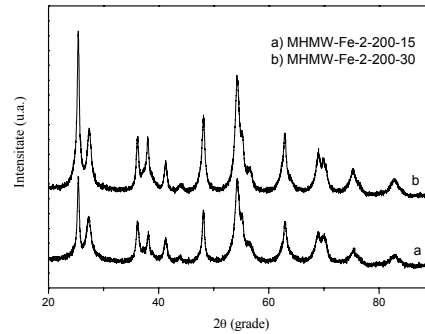


Figura 5.10. Spectre XRD pentru probele a) MHMW-Fe-2-200-15, b) MHMW-Fe-2-200-30

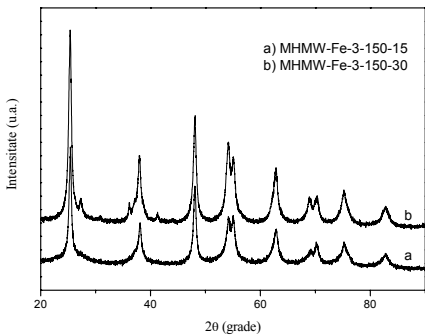


Figura 5.11. Spectre XRD pentru probele a) MHMW-Fe-3-150-15, b) MHMW-Fe-3-150-30

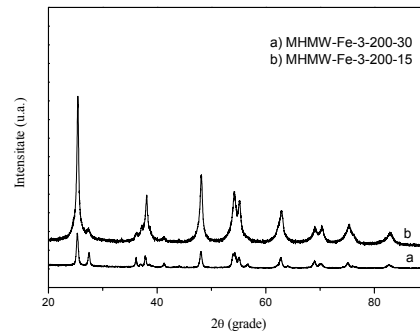


Figura 5.12. Spectre XRD pentru probele a) MHMW-Fe-3-200-30, b) MHMW-Fe-3-200-15

În figurile 5.13. și 5.14. sunt prezentate spectrele de difracție pentru dioxidul de titan dopat cu 2% N. Din analiza spectrelor se poate observa că materialele de dioxid de titan dopat cu N sintetizat prin MHMW la temperaturile de autoclavare de 150⁰C, respectiv 200⁰C timp de 15 minute și 30 minute, se comportă similar cu TiO₂ dopat cu 2% Fe obținut în condiții similare. Astfel, la temperatura de autoclavare de 150⁰C, indiferent de timpul de autoclavare (figura 5.13.) se obține o singură fază cristalină, anatas, iar la temperatura de 200⁰C, la ambii timpi de autoclavare s-a obținut amestec de faze cristaline anatas-rutil.

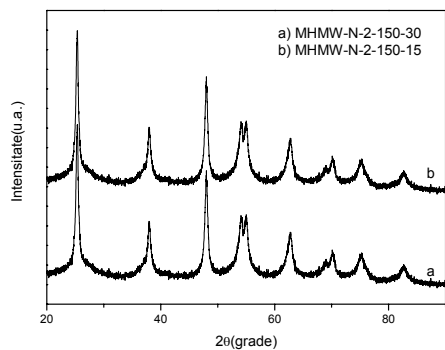


Figura 5.13. Spectre XRD pentru probele a) MHMW-N-2-150-30, b) MHMW-N-2-150-15

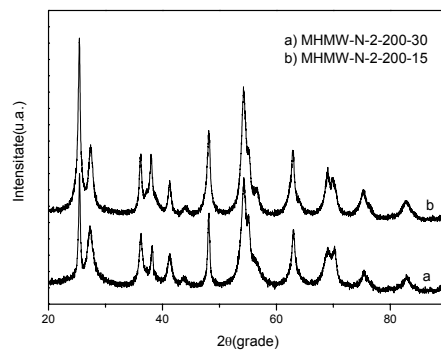


Figura 5.14. Spectre XRD pentru probele a) MHMW-N-2-200-30, b) MHMW-N-2-200-15

Spectrele de difracție cu raze X pentru materialele de dioxid de titan dopate cu 3% N, sintetizate prin MHMW sunt prezentate în figurile 5.15. și 5.16. Din analiza spectrelor se observă că la temperatura de 150°C la ambii timpi de autoclavare se obține o singură fază cristalină, anatas (figura 5.15.). La o temperatură mai mare de autoclavare (200°C), la ambii timpi se obține amestec de faze cristaline anatas-rutil (figura 5.16).

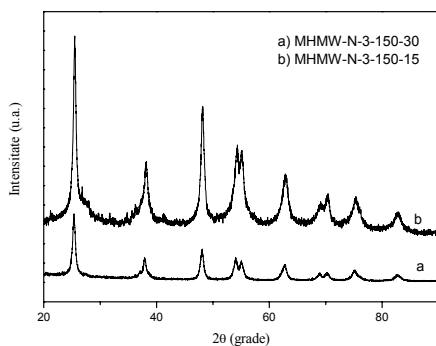


Figura 5.15. Spectre XRD pentru probele a) MHMW-N-3-150-30, b) MHMW-N-3-150-15

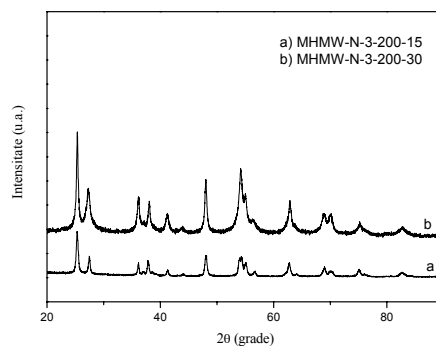


Figura 5.16. Spectre XRD pentru probele a) MHMW-N-3-200-15, b) MHMW-N-3-200-30

Influența temperaturilor și a timpilor de autoclavare în cazul sintezei hidrotermale în câmp de microunde a materialelor pe bază de dioxid de titan nedopat sau dopat cu Fe sau N este prezentată în tabelul 5.2.

Tabelul 5.2. Efectul temperaturii și a timpului de autoclavare asupra fazei cristaline a materialelor sintetizate prin MHMW

Tip proba	Temperatura de autoclavare (°C)	Timpul de autoclavare (minute)	Faza cristalină	% A*	% R**
TiO ₂ nedopat	150	15	A	100	0
		30	A	100	0
	200	15	A+R	80	20
		30	A+R	70	30
TiO ₂ dopat cu Fe 2%	150	15	A	100	0
		30	A	100	0
	200	15	A+R	80	20
		30	A+R	75	25
TiO ₂ dopat cu Fe 3%	150	15	A	100	0
		30	A	100	0
	200	15	A+R	99	1
		30	A+R	80	20
TiO ₂ dopat cu N 2%	150	15	A	100	0
		30	A	100	0
	200	15	A+R	80	20
		30	A+R	80	20
TiO ₂ dopat cu N 3%	150	15	A	100	0
		30	A	100	0
	200	15	A+R	80	20
		30	A+R	75	25

*A-anatas

**R-rutil

Din datele prezentate se poate concluziona că materialele s-au comportat diferit în funcție de dopantul utilizat, temperaturile și timpii de autoclavare. Astfel, la temperatura de 150°C și timpul de autoclavare de 15 minute pentru toate materialele s-a obținut o singură fază cristalină, anatas. La aceeași temperatură, dar la timpul de autoclavare de 30 minute s-a observat că atât TiO₂ nedopat, cât și TiO₂ dopat cu Fe sau N la ambele grade de dopare a cristalizat sub formă anatas. La temperatura de autoclavare de 200°C, materialele au prezentat același comportament, adică s-a obținut amestec de faze cristaline anatas-rutil în diferite proporții după cum se poate observa în tabelul 5.2.

5.1.3. Spectre XRD pentru materialele sintetizate prin MHR

Spectrele de difracție pentru dioxidul de titan nedopat obținut prin MHR, autoclavat la temperatura de 150°C, timp de 15, respectiv 30 minute, sunt prezentate în figura 5.17. Din analiza spectrelor se observă că s-a obținut amestec de faze (anatas și brookit), pic-ul specific formei cristaline brookit corespunzând la valoarea unghiului $2\theta=30,9^\circ$ [269]. Brookit-ul poate însoți formarea fazei anatas (în unele metode de sinteză), favorizând astfel tranziția de faza anatas/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 potențialii ai acestei transformări [270]. În figura 5.18. sunt prezentate spectrele de difracție pentru dioxidul de titan nedopat, autoclavat la temperatura de 200°C, timp de 15, respectiv 30 minute, prin metoda MHR. 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 brookit-ului pe baza concentrației scăzute de precursori sau a pH-ului scăzut [271].

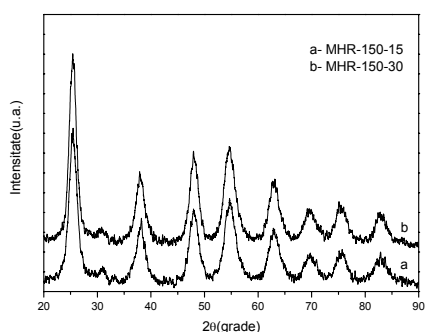


Figura 5.17. Spectre XRD pentru probele a) MHR-150-15, b) MHR-150-30

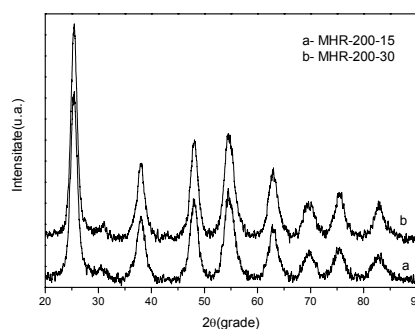


Figura 5.18. Spectre XRD pentru probele a) MHR-200-15, b) MHR-200-30

Spectrele de difracție pentru dioxidul de titan dopat cu 2% Fe, autoclavat la temperaturile de 150°C și 200°C, timp de 15, respectiv 30 minute sunt prezentate în figurile 5.19. și 5.20.

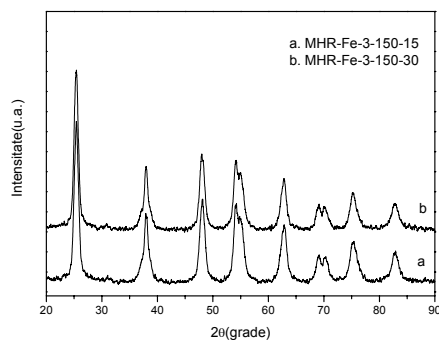


Figura 5.19. Spectre XRD pentru probele a) MHR-Fe-2-150-15, b) MHR-Fe-2-150-30

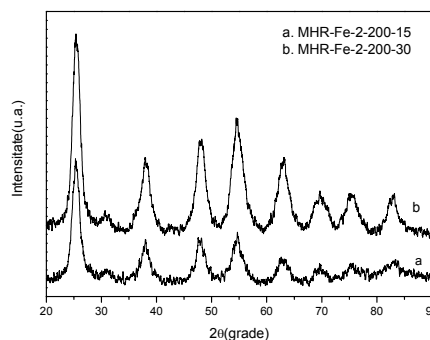


Figura 5.20. Spectre XRD pentru probele a) MHR-Fe-2-200-15, b) MHR-Fe-2-200-30

Din analiza spectrelor de difracție se observă că materialele sintetizate la temperatura de 150°C la ambii timp de autoclavare se obține o singura fază cristalină anatas. La temperatura de 200°C se obține amestec de faze (anatas-brookit), indiferent de timpul de autoclavare.

În cazul dioxidului de titan dopat cu 3% autoclavat la temperatura de 150 la ambii timpi se obține o singură fază cristalină, anatas. La creșterea temperaturii la 200°C se obține amestec de faze anatas-brookit, indiferent de timpul de autoclavare, forma cristalină anatas fiind predominantă (figura 5.22).

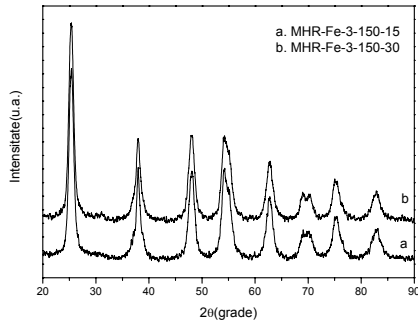


Figura 5.21. Spectre XRD pentru probele a) MHR-Fe-3-150-15, b) MHR-Fe-3-150-30

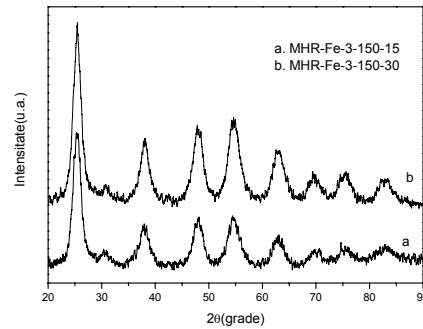


Figura 5.22. Spectre XRD pentru probele a) MHR-Fe-3-200-15, b) MHR-Fe-3-200-30

Spectrele de difracție pentru dioxidul de titan dopat cu 2% N, respectiv 3% N, autoclavat la temperaturile de 150°C și 200°C, timp de 15, respectiv 30 minute sunt prezentate în figurile 5.23.-5.26. Din analiza spectrelor se observă că indiferent de gradul de dopare s-a obținut o singură fază cristalină, anatas, în cazul materialelor autoclavate la temperatura de 150°C la ambii timpi de autoclavare. Pentru materialele de TiO₂ autoclavate la temperatura de 200°C, la ambele grade de dopare indiferent de timpul de autoclavare s-a obținut amestec de faze cristaline anatas-brookit, intensitatea pic-ului atribuit brookit-ului fiind foarte scăzută.

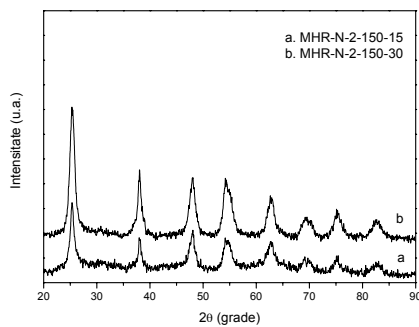


Figura 5.23. Spectre XRD pentru probele a) MHR-N-2-150-15, b) MHR-N-2-150-30

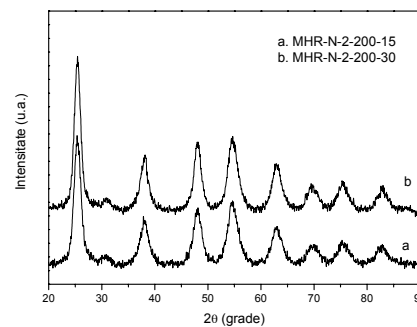


Figura 5.24. Spectre XRD pentru probele a) MHR-N-2-200-15, b) MHR-N-2-200-30

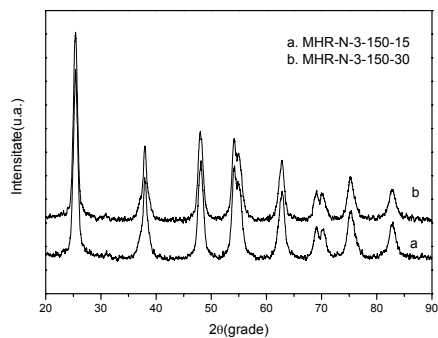


Figura 5.25. Spectre XRD pentru probele a) MHR-N-3-150-15, b) MHR-N-3-150-30

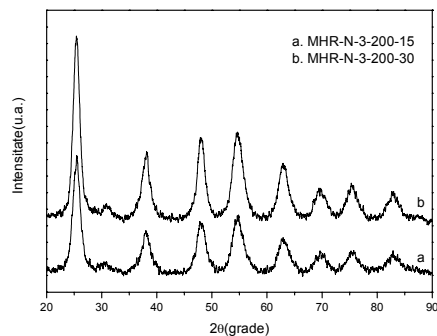


Figura 5.26. Spectre XRD pentru probele a) MHR-N-3-200-15, b) MHR-N-3-200-30

Tabelul 5.3. Efectul temperaturii și a timpului de autoclavare asupra fazei cristaline a materialelor sintetizate prin MHR

Tip proba	Temperatura de autoclavare (°C)	Timpul de autoclavare (minute)	Faza cristalină	% A*	% B**
TiO ₂ nedopat	150	15	A+B	98	2
		30	A+B	97	3
	200	15	A+B	98	2
		30	A+B	98	2
TiO ₂ dopat cu Fe 2%	150	15	A	100	0
		30	A	100	0
	200	15	A+B	98	2
		30	A+B	97	3
TiO ₂ dopat cu Fe 3%	150	15	A	100	0
		30	A	100	0
	200	15	A+B	98	2
		30	A+B	98	2
TiO ₂ dopat cu N 2%	150	15	A	100	0
		30	A	100	0
	200	15	A+B	98	2
		30	A+B	98	2
TiO ₂ dopat cu N 3%	150	15	A	100	0
		30	A	100	0
	200	15	A+B	99	1
		30	A+B	98	2

*A-anatas

**B-brookit

Din datele prezentate în tabelul 5.3. se poate preciza că starea cristalină a materialelor sintetizate prin MHR este influențată de prezența sau absența dopantului precum și de temperaturile și timpii de autoclavare. În cazul dioxidului de titan nedopat la ambele temperaturi și ambii timpii de autoclavare se obțin procente foarte mici de până la 3% ale fazei cristaline brookit, iar faza anatas fiind în procent de peste 97%. Faza cristalină brookit se obține și pentru dioxid de titan dopat cu ioni de Fe sau N, dar numai la temperatura de autoclavare de 200°C, la ambii timpii de autoclavare. La temperatura de 150°C, atât la 15 minute cât și la 30 minute, pentru materialele de dioxid de titan dopat cu Fe sau N s-a obținut o singură fază anatas.

5.2. Spectroscopie UV-Vis

Spectrele de reflexie difuză au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru tip UV-Vis-NIR Lambda 950 (Figura 5.27.) 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) [272].

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

unde R este reflectanța.

În figura 5.28. sunt prezentate spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru nanomaterialele de TiO_2 nedopat și TiO_2 dopat cu Fe în concentrație de 2% respectiv 3%, calcinate la temperatura de 500°C și sintetizate prin metoda sol-gel. Din analiza spectrelor reiese că dioxidul de titan nedopat absoarbe doar în domeniul UV cu lungimea de undă mai mică de 390 nm. Forma anatas a dioxidului de titan nedopat are banda interzisă în jurul valorii de 3,2 eV iar lungimea de undă mai mică sau egală cu 385 nm, adică în domeniul UV [273]. În cazul dioxidului de titan dopat cu 2% (SG-Fe-2-500), respectiv 3% Fe (SG-Fe-3-500), se poate observa o deplasare a absorbției în spectrul vizibil în domeniul lungimii de undă de 410–460 nm [274]. Cantitatea de dopant a influențat foarte puțin deplasarea spectrului de absorbție în domeniul vizibil.



Figura 5.27 Spectrofotometru UV-Vis-NIR de tip Lambda 950

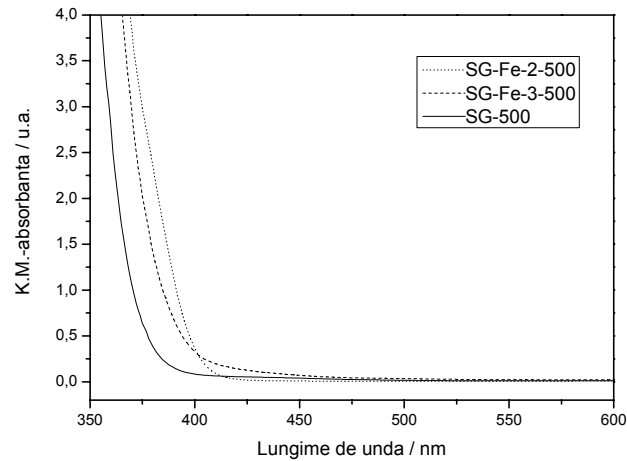


Figura 5.28. Spectrele UV-VIS pentru TiO₂ dopat cu Fe sintetizat prin metoda SG

În figura 5.29. sunt prezentate spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru nanomaterialele de TiO₂ nedopat și TiO₂ dopat cu N în concentrație de 2% respectiv 3% , calcinate la temperatura de 500°C și sintetizate prin metoda sol-gel. 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% N spectrul de absorbție este ușor deplasat către lungimea de undă de 410 nm, iar în cazul dopării cu 2% N banda de absorbție este sub 400 nm.

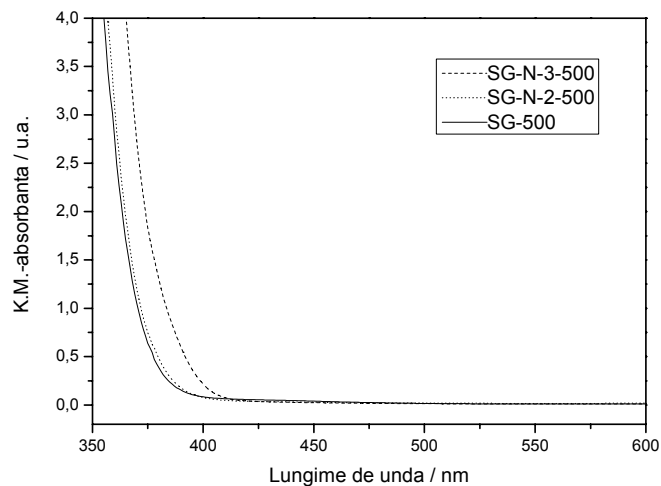


Figura 5.29. Spectrele UV-VIS pentru TiO₂ dopat cu N sintetizat prin metoda SG

În figura 5.30. sunt prezentate spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru nanomaterialele de TiO_2 nedopat și TiO_2 dopat cu Fe în concentrație de 2%, respectiv 3% , autoclavat la temperatura de 150°C , timp de 30 minute, sintetizat prin metoda hidrotermală în câmp de microunde. Din analiza spectrelor de reflectanță difuză se observă că TiO_2 nedopat prezintă un maxim de absorbție la lungimea de undă de 390 nm, iar pentru dioxidul de titan dopat se observă o deplasare pregnantă a benzii de absorbție spre domeniul vizibil este puțin (410 nm), pentru doparea cu 3% Fe.

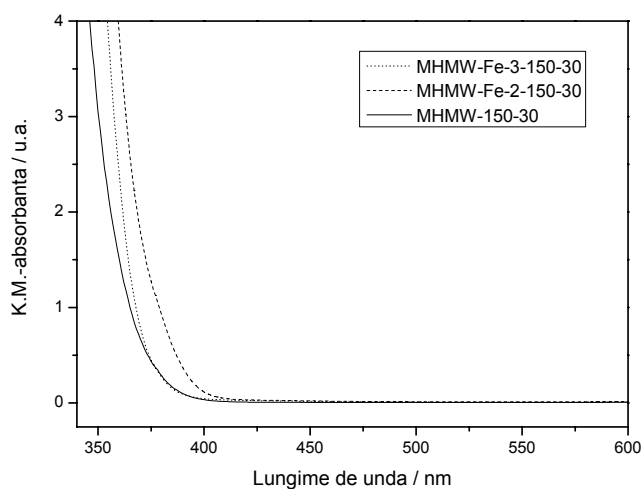


Figura 5.30. Spectrele UV-VIS pentru TiO_2 dopat cu Fe sintetizat prin MHMW

În figura 5.31. sunt prezentate spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru nanomaterialele de TiO_2 nedopat și TiO_2 dopat cu N în concentrație de 2% respectiv 3%, autoclavat la temperatura de 150°C , timp de 30 minute, sintetizat prin metoda hidrotermală în câmp de microunde. Din analiza spectrelor de reflectanță difuză se observă că TiO_2 nedopat prezintă un maxim de absorbție la lungimea de undă de 390 nm, iar pentru dioxidul de titan dopat cu 2% N banda de absorbție este deplasată spre lungimea de undă de 410 nm, iar pentru doparea cu 3% N, banda de absorbție este deplasată în domeniul vizibil spre lungimea de undă de 460 nm.

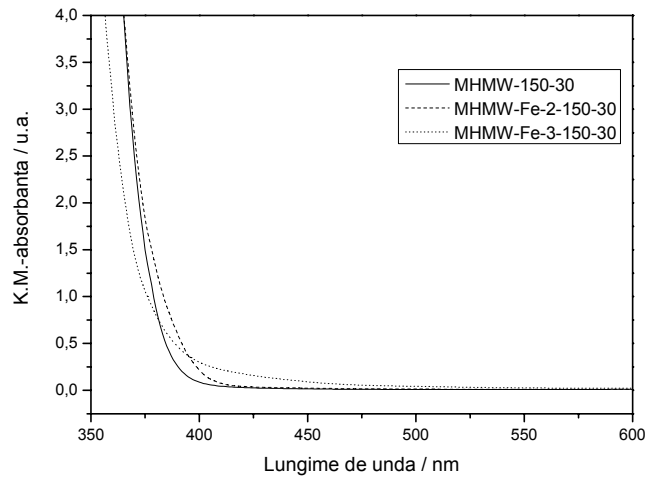


Figura 5.31. Spectrele UV-VIS pentru TiO₂ dopat cu N sintetizat prin MHMW

În figura 5.32. sunt prezentate spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru nanomaterialele de TiO₂ nedopat și TiO₂ dopat cu Fe în concentrație de 2% Fe, respectiv 3% Fe, autoclavat la temperatura de 150°C, timp de 30 minute, sintetizat prin metoda hidrotermală rapidă. Dioxidul de titan nedopat (MHR-150-30) prezintă un maxim de absorbție la 375 nm, iar nanomaterialele pe bază de dioxid de titan dopat prezintă banda de absorbție deplasată către lungimea de undă de 390 nm.

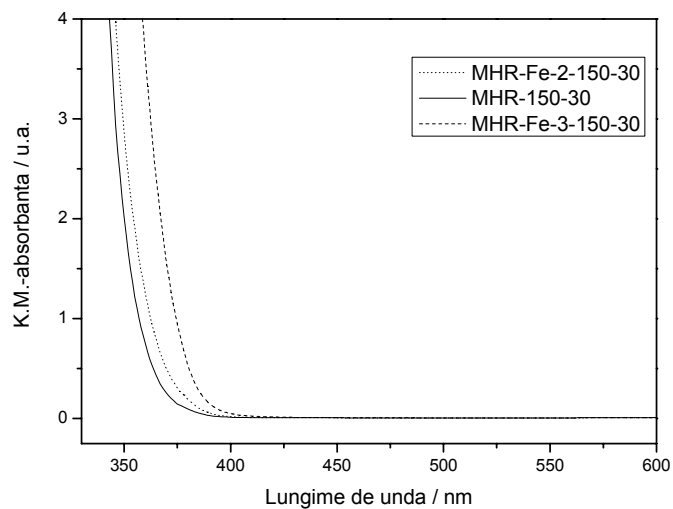


Figura 5.32. Spectrele UV-VIS pentru TiO₂ dopat cu Fe sintetizat prin MHR

În figura 5.33. sunt prezentate spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru nanomaterialele de TiO_2 nedopat și TiO_2 dopat cu N în concentrație de 2% respectiv 3%, autoclavat la temperatura de 150°C , timp de 30 minute, sintetizat prin metoda hidrotermală rapidă. Din analiza spectrelor de reflectanță difuză se observă că TiO_2 nedopat prezintă un maxim de absorbție la lungimea de undă de 390 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 410 nm.

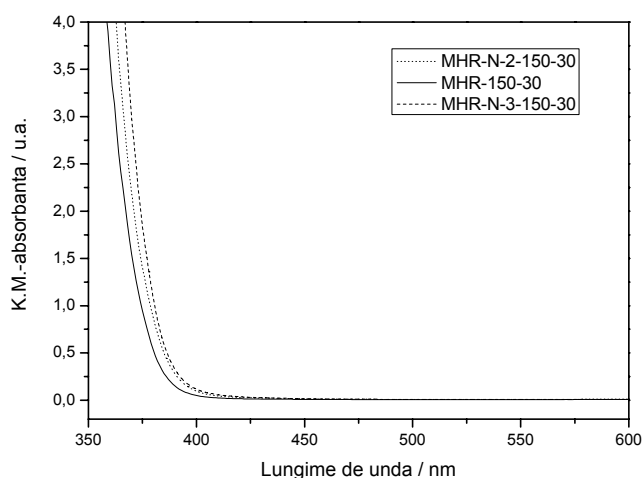


Figura 5.33. Spectrele UV-VIS pentru TiO_2 dopat cu N sintetizat prin MHR

5.3. 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} .

În figura 5.34 sunt prezentate comparativ spectrele FT-IR pentru dioxidul de titan nedopat (b) și dioxidul de titan dopat cu 2% N (c), respectiv 3% N (a) sintetizate prin metoda SG. Din analiza spectrelor se observă banda din domeniul 600 cm^{-1} și 400 cm^{-1} determinată de vibrațiile legăturilor Ti-O și Ti-O-Ti. În acest domeniu se observă o lărgire a benzii pentru dioxidul de titan dopat cu N, probabil datorită prezenței dopantului în rețeaua cristalină. Banda de absorbție în domeniul $1620\text{--}1645\text{ cm}^{-1}$ este specifică vibrațiilor de flexiune ale apei moleculare absorbite doar în cazul TiO_2 dopat cu N, banda care nu apare în cazul TiO_2 nedopat (fig. 5.34.b) [275]. Prezența benzilor la numerele de undă de 2350 cm^{-1} și 2400 cm^{-1} sunt asociate vibrațiilor de întindere ale legăturii N- TiO_2 care certifică prezența dopantului în rețeaua cristalină a dioxidului de titan [276]. Banda de absorbție din domeniul $3382\text{--}3490\text{ cm}^{-1}$ este specifică vibrațiilor de întindere ale grupării -OH, indicând prezența apei în probe [277].

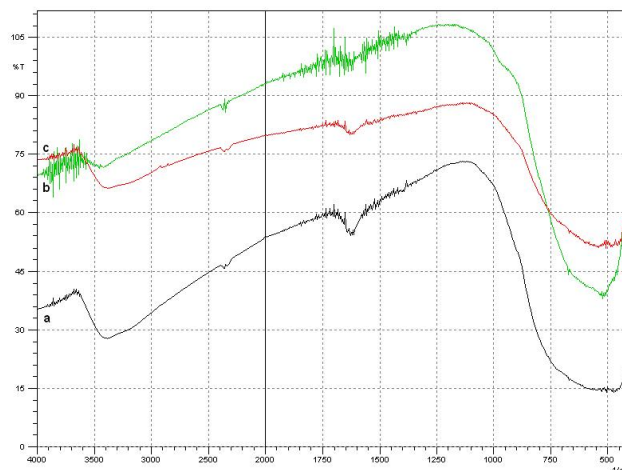


Figura 5.34. Spectrele FT-IR pentru: a. SG-N-3-500, b. SG-500, c. SG-N-2-500

Spectrele FT-IR pentru probele TiO_2 nedopat SG-500 (b), dopat cu 2% Fe SG-Fe-2-500 (a) și 3% SG-Fe-3-500 (c), sintetizate prin metoda SG, sunt prezentate în figura 5.35. Benzile atribuite absorbției Ti-O-Ti în domeniul numărului de undă $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ sunt prezente pentru toate cele trei materiale, iar banda corespunzătoare numerelor de undă 2362 cm^{-1} și 2338 cm^{-1} poate fi atribuită legăturii de întindere asimetrică a CO_2 provenit din mediul de lucru [278]. De asemenea, banda de absorbție din domeniul $3382\text{-}3490\text{ cm}^{-1}$ care este specifică vibrațiilor de întindere ale grupării -OH, este mai largă pentru dioxidul de titan dopat cu 2% Fe (Fig. 5.35.a).

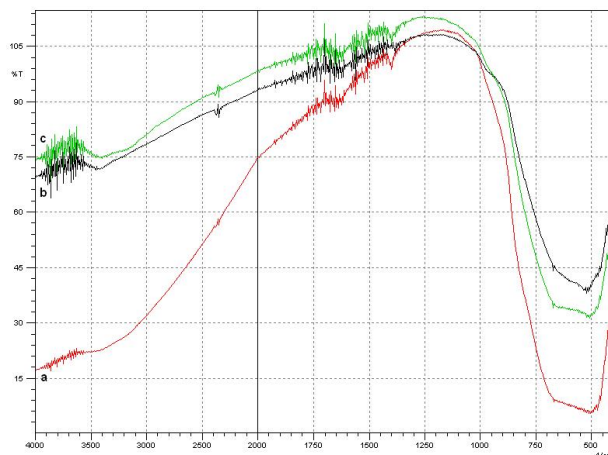


Figura. 5.35. Spectrele FT-IR pentru: a. SG-Fe-2-500, b. SG-500, c. SG-Fe-3-500

În figura 5.36. sunt prezentate comparativ spectrele FT-IR pentru TiO_2 nedopat MHMW-150-30 (a), dopat cu 2% N MHMW-N-2-150-30 (b) și 3% N MHMW-N-3-150-30 (c), sintetizate prin MHMW. Benzile intensive din domeniul 550

– 635 cm^{-1} , iar vârful pic-ului la valoarea de $636,4\text{ cm}^{-1}$, au fost atribuite vibrațiilor de extindere ale legăturii Ti–O [279]. Legătura N–TiO₂ indică un vârf de absorbție slab la lungimea de undă $2360,4\text{ cm}^{-1}$, caracteristic vibrației de extindere a legăturii N–H datorită dopării cu azot [280]. Benzile intensive caracteristice grupării OH din domeniul de lungime de undă $3200\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$ (O–H) precum și vibrațiile din domeniul $1600\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ (H–O–H) au fost observate atât pentru TiO₂ nedopat cât și pentru TiO₂-N, ceea ce reprezintă o dovadă a cantității mari de molecule de apă absorbite pe suprafața TiO₂ [281].

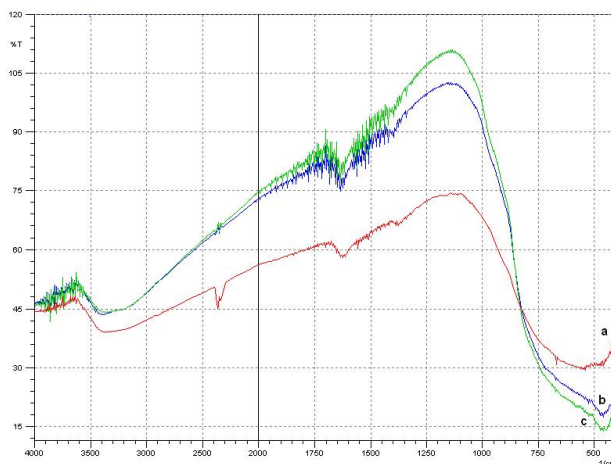


Figura. 5.36. Spectrele FT-IR pentru: a. MHMW-150-30, b. MHMW-N-2-150-30, c. MHMW-N-3-150-30

Spectrele FT-IR pentru probele TiO₂ nedopat MHMW-150-30 (c), dopat cu 2% Fe MHMW-Fe-2-150-30 (b) și 3% Fe MHMW-Fe-3-150-30 (a), sintetizate prin MHMW, sunt prezentate în figura 5.37.

În cazul celor trei materiale, prezența benzilor largi în domeniul de lungime de undă $800\text{ cm}^{-1}\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ sunt determinate de vibrațiile de întindere puternice ale legăturilor Ti–O și Ti–O–Ti [282]; iar vârfurile pic-urilor la $1622,0\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite legăturii O–H a moleculelor de apă absorbite și vârfurile de la $3423,8\text{ cm}^{-1}$ pot fi desemnate vibrației de extindere a grupurilor hidroxilice prezente în catalizatori [283].

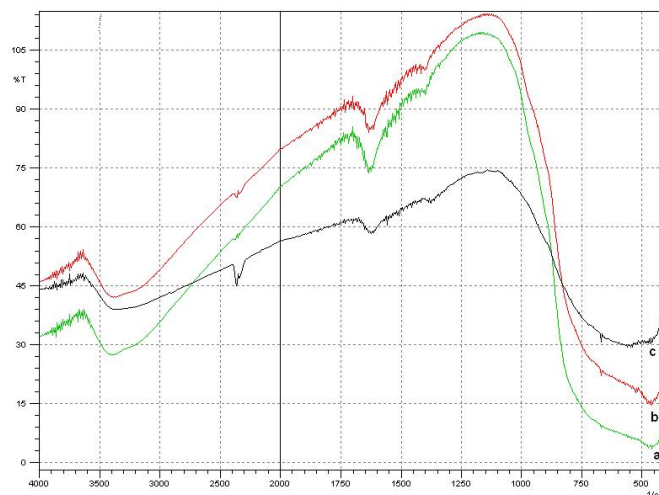


Figura. 5.37. Spectrele FT-IR pentru: a. MHMW-Fe-3-150-30, b. MHMW-Fe-2-150-30, c. MHMW-150-30

În figura 5.38 sunt prezentate comparativ spectrele FT-IR pentru dioxidul de titan nedopat (a) și dioxidul de titan dopat cu 2% N (c), respectiv 3% N (b) sintetizate prin metoda MHR. Din analiza spectrelor, vibrațiile legăturilor Ti-O și Ti-O-Ti poate fi asociată benzilor din domeniul 600 cm^{-1} și 400 cm^{-1} . Prezența dopantului (N) în rețeaua cristalină fiind atribuită lărgirii benzii din acest domeniu. Banda de absorbție din domeniul $3382\text{-}3490\text{ cm}^{-1}$ fiind specifică vibrațiilor de întindere ale grupării -OH, indică și în acest caz prezența apei în probe.

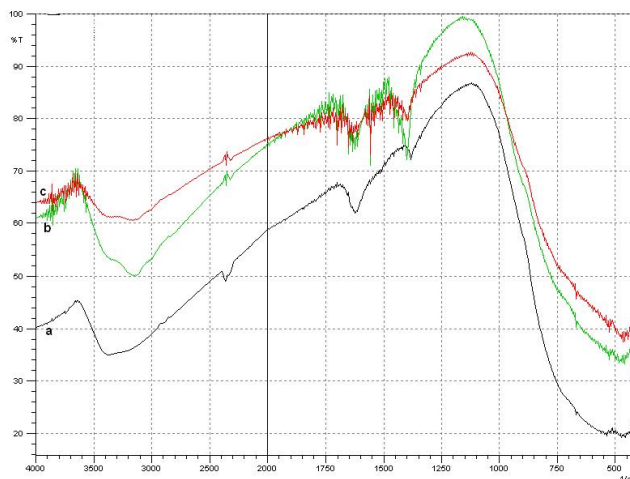


Figura 5.38. Spectrele FT-IR pentru: a. MHR-150-30, b. MHR-N-3-150-30, c. MHR-N-2-150-30

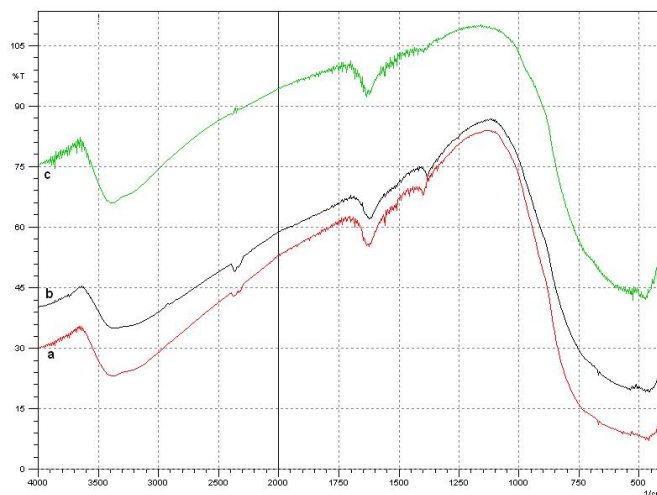


Figura 5.39. Spectrele FT-IR pentru: a. MHR-Fe-2-150-30, b. MHR-150-30, c. MHR-Fe-3-150-30

Spectrele FT-IR pentru probele TiO_2 nedopat MHR-150-30 (b), dopat cu 2% Fe MHR-Fe-2-150-30 (a) și 3% Fe MHMW-Fe-3-150-30 (c), sintetizate prin MHR, sunt prezentate în figura 5.39.

Cele mai importante vârfuri de absorbție sunt în jurul valorilor de 3400, 2845, 2340 și 1600 cm^{-1} în toate cele trei probe. Banda largă de absorbție remarcată în domeniul 2900–3600 cm^{-1} corespunde regiunii de extindere O-H [284]. Vârful din domeniul 3450–3420 și 1640–1630 cm^{-1} au fost asociate vibrației de întindere O-H și oscilațiilor de încovoiere a H_2O absorbite. Vârful de absorbție de la 2345 cm^{-1} este caracteristic pentru moleculele de CO_2 absorbite de suprafața materialului [285], iar legătura dintre ionii de fier și dioxidul de titan poate fi atribuită prezenței pic-urilor în jurul valorii de 1600 cm^{-1} (extindere antisimetrică, foarte puternică).

5.4. Suprafața specifică- BET

Determinarea suprafeței active s-a realizat cu instrumentul *Micrometrics ASAP 2020*. Toate probele au fost degazate în vederea măsurării suprafeței specifice în următoarele condiții: temperatura de palier 440°C, presiunea la palier 10 micrometri col.Hg, durata palierului 600 minute

Au fost determinate suprafețele specifice S_{BET} (m^2/g) pentru probele de dioxid de titan nedopat și dopat cu ioni metalici N și Fe, la concentrație a dopantului de 2% sau 3% (procente de masă), obținute prin metodele SG, MHMW și MHR. Din datele prezentate se poate observa că valorile cele mai mici a suprafeței specifice s-a obținut pentru materialele de dioxid de titan nedopat obținut prin toate cele trei metode de sinteză utilizate. Dimensiunea porilor din adsorbție dar și dimensiunea porilor din desorbție este mai mare pentru dioxidul de titan nedopat sintetizat prin cele trei metode amintite decât TiO_2 dopat cu ioni de Fe sau N.

Tabelul 5.4. Valori ale suprafeței specifice pentru dioxidul de titan nedopat sau dopat, sintetizat prin metoda SG, MHMW și MHR.

<i>Tip de material catalitic</i>	<i>Dimensiunea porilor din adsorbție (nm)</i>	<i>Dimensiunea porilor din desorbție (nm)</i>	<i>Suprafața specifică BET (m² / g)</i>	<i>Volumul total de pori (cm³ / g)</i>
SG-500	5.2475	4.7295	171.1419	0.2575
SG-N-3-500	3.9797	3.7921	241.3754	0.1790
SG-Fe-3-500	3.2052	3.1376	259.3160	0.1830
MHMW-150-30	5.3528	5.8561	121.7938	0.3369
MHMW-N-3-150-30	4.6759	4.2402	209.5382	0.2686
MHMW-Fe-3-150-30	4.5343	4.0880	223.1589	0.2526
MHR-150-30	4.3055	4.1562	222.5585	0.3793
MHR-N-3-150-30	3.6802	3.1083	243.1711	0.2710
MHR-Fe-3-150-30	3.1562	3.0588	261.8587	0.2675

Pentru materialele de dioxidul de titan dopate cu ioni de Fe sau N sintetizate prin metodele SG, MHMW și MHR valorile suprafeței specifice prezintă variații nesemnificative. Același lucru se poate spune și despre dimensiunea porilor din adsorbție sau din desorbție. Valoarea cea mai mare a suprafeței specifice a fost înregistrată pentru MHR-Fe-3-150-30.

5.5. Microscopie electronică de baleiaj / EDAX

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 nedopat și dopat. 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, prezentat în figura 5.40.

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 25 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 argint. 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 400.000, 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: 10–12 mm, iar pentru colectarea de spectru EDAX distanța de lucru a fost de 10 mm.



Figura 5.40. Imaginea microscopului electronic de baleiaj *Inspect S*

5.5.1. Analiza prin microscopie electronică de baleiaj și EDAX pentru materialele sintetizate prin metoda sol-gel

În figura 5.41. sunt prezentate imaginile prin microscopie electronică de baleiaj la diferite magnificații (a și b) și analiza semcantitivă prin EDAX (c) pentru dioxidul de titan nedopat sintetizat prin metoda sol-gel, la temperatura de calcinare de 500°C.

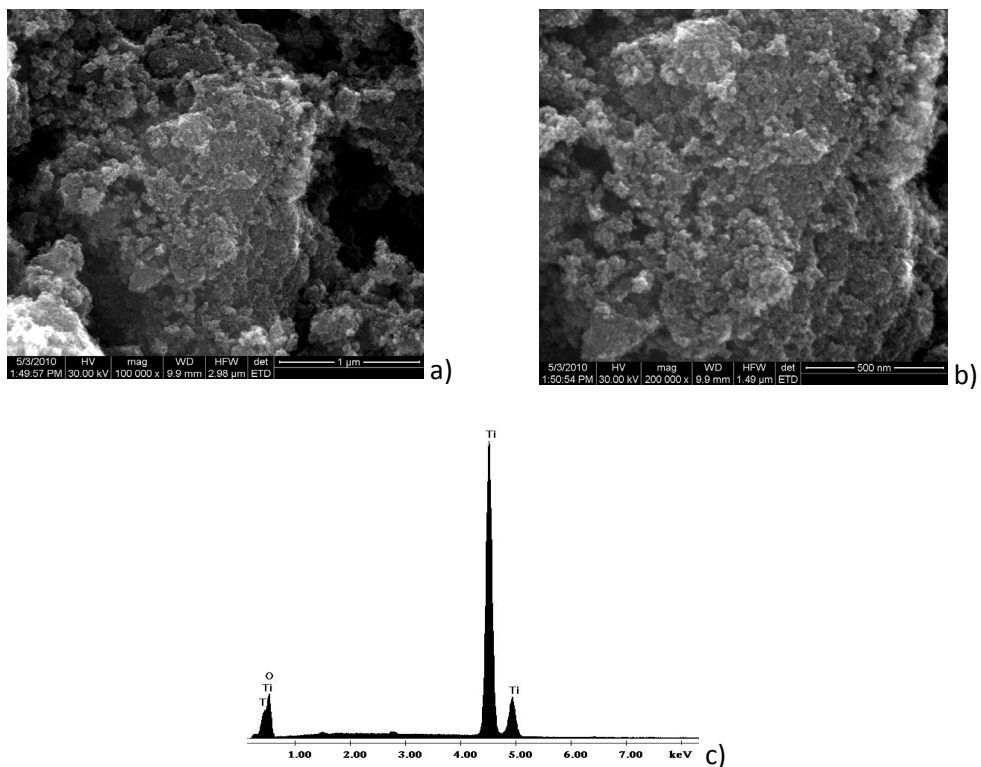


Figura 5.41. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba SG-500, sintetizată prin metoda SG

Astfel, din analiza morfologiei suprafeței reiese că particulele au forma sferică, aglomerate în formațiuni asimetrice, cu dimensiuni cuprinse între 4-7 nm. Pentru a determina compoziția elementală a materialelor obținute, s-a utilizat tehnica de microanaliză chimică EDAX [286], care a pus în evidența puritatea materialelor obținute, fiind prezente doar picurile atribuite pentru Ti și O. Titanul prezintă două picuri corespunzătoare nivelelor energetice L (0,450 keV) și K (4,509 keV), iar oxigenul este reprezentat de un singur pic la valoarea de 0,515 keV specific nivelului energetic K.

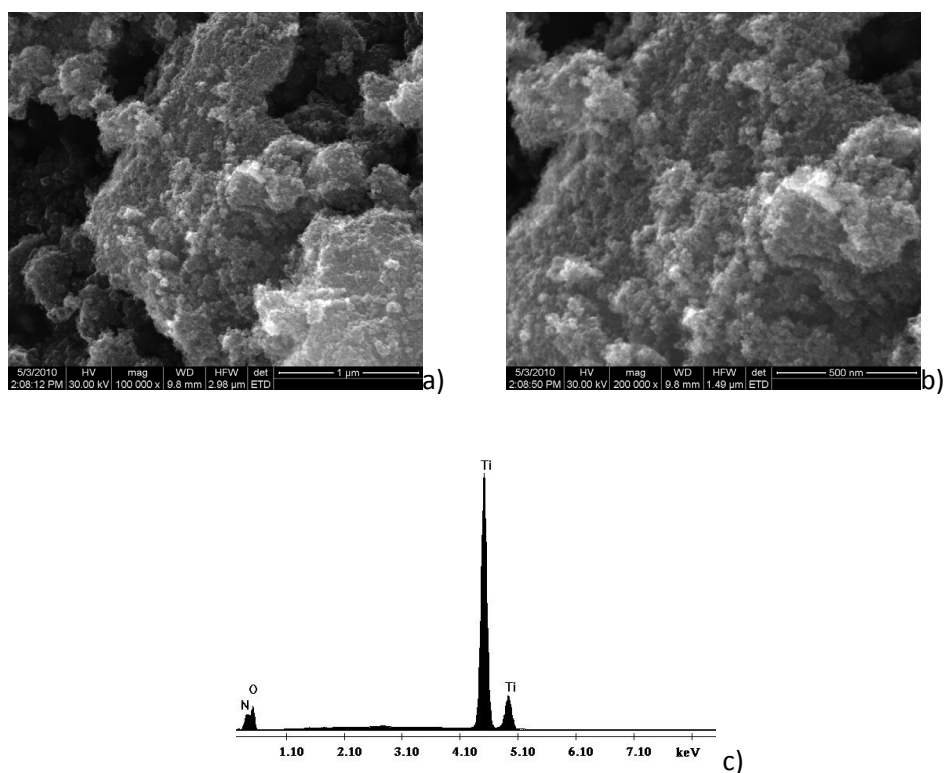


Figura 5.42. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba SG-N-2-500, sintetizată prin metoda SG

Din analiza morfologică a suprafeței pentru dioxidul de titan dopat cu 2% N, (Fig. 5.42.a și b) respectiv 3% N, (Fig. 5.43. a și b) reiese că prezența și cantitatea dopantului nu a influențat forma și dimensiunea particulelor. Acestea au formă sferică (specifică formei anatas [287], fiind aglomerate în formațiuni de tip rocă, cu dimensiuni cuprinse între 10-20 nm. Analiza elementală EDAX (Fig. 5.42.-5.43. c) a evidențiat atât puritatea materialelor obținute, cât și prezența dopantului (N).

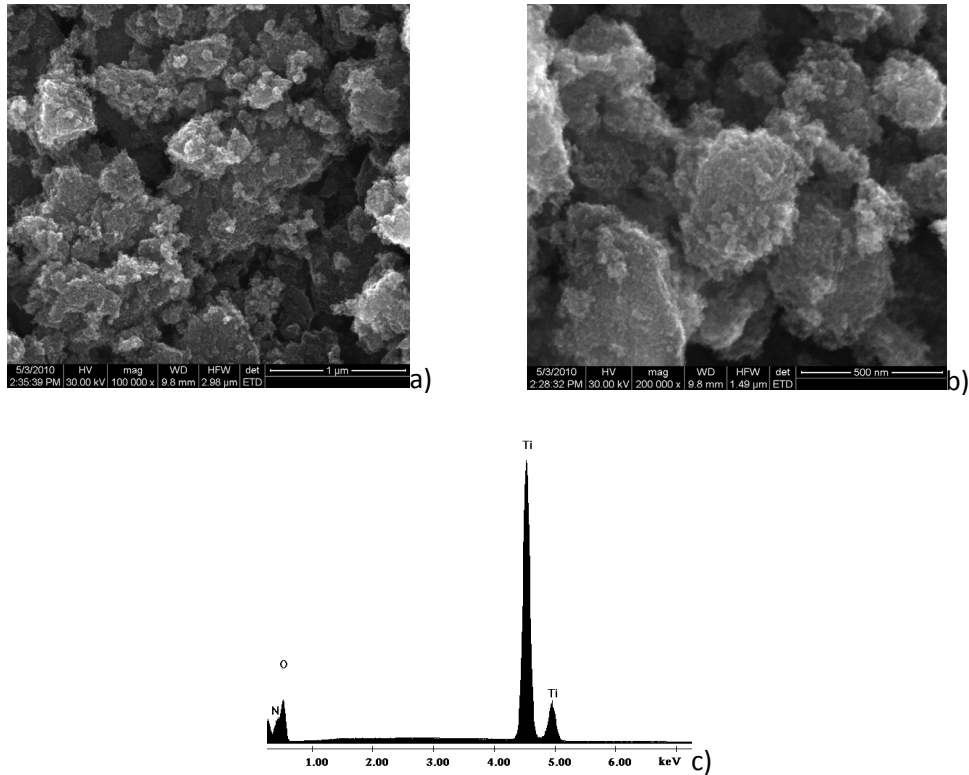


Figura 5.43. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba SG-N-3-500, sintetizată prin metoda SG

Pentru materialele pe bază de dioxid de titan dopat cu 2%, respectiv 3% Fe, imaginile de microscopie electronică de baleiaj și EDAX sunt prezentate în Fig. 5.44. și 5.45. Astfel din analiza topografică a suprafeței se observă că particulele TiO₂ pentru ambele materiale sunt grupate în formațiuni asimetrice cu aspect de rocă, cu dimensiuni de câțiva nm. Metoda sol-gel prezintă un mare dezavantaj și anume acela că se obțin materiale, în special în cazul dioxidului de titan, greu dispersabile. De obicei, în funcție de aplicația acestor nanomateriale, se realizează operațiuni suplimentare de dispersare a acestora.

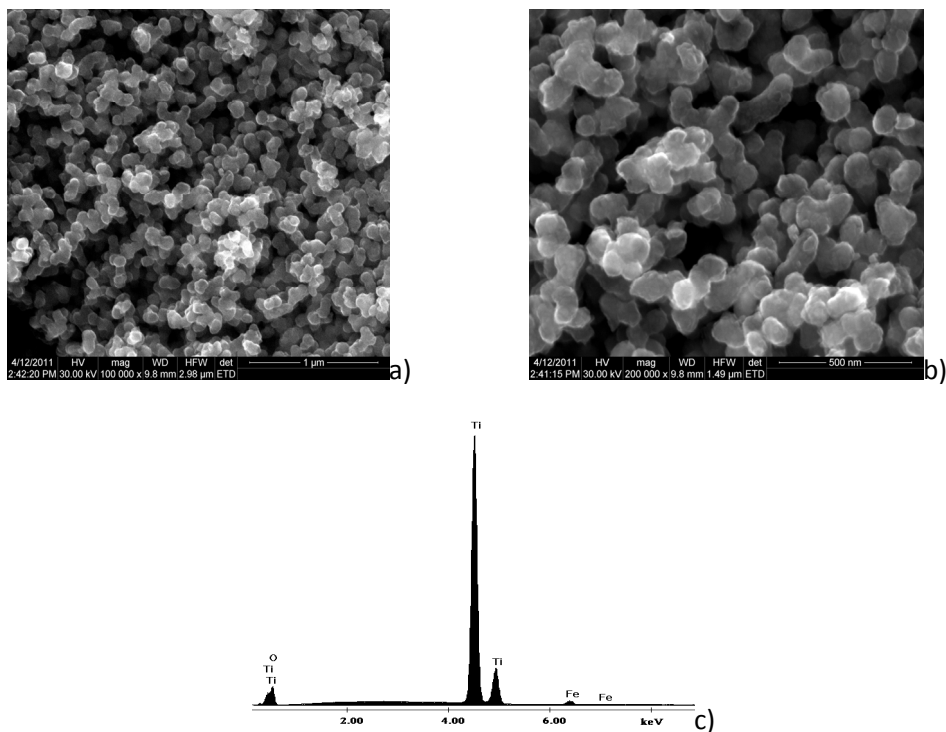


Figura 5.44. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba SG-Fe-2-500, sintetizată prin metoda SG

Spectrele EDAX (figura. 5.44.c și 5.45.c) confirmă prezența ionului de Fe, în cazul SG-Fe-3-500 (c), intensitatea picului atribuit fierului este mai intensă decât pentru SG-Fe-2-500 datorită gradului de dopare mai mare. Fierul prezintă un pic principal la valoarea energiei de 6,398 keV și un pic secundar la valoarea 7,030 keV, corespunzătoare nivelului energetic K.

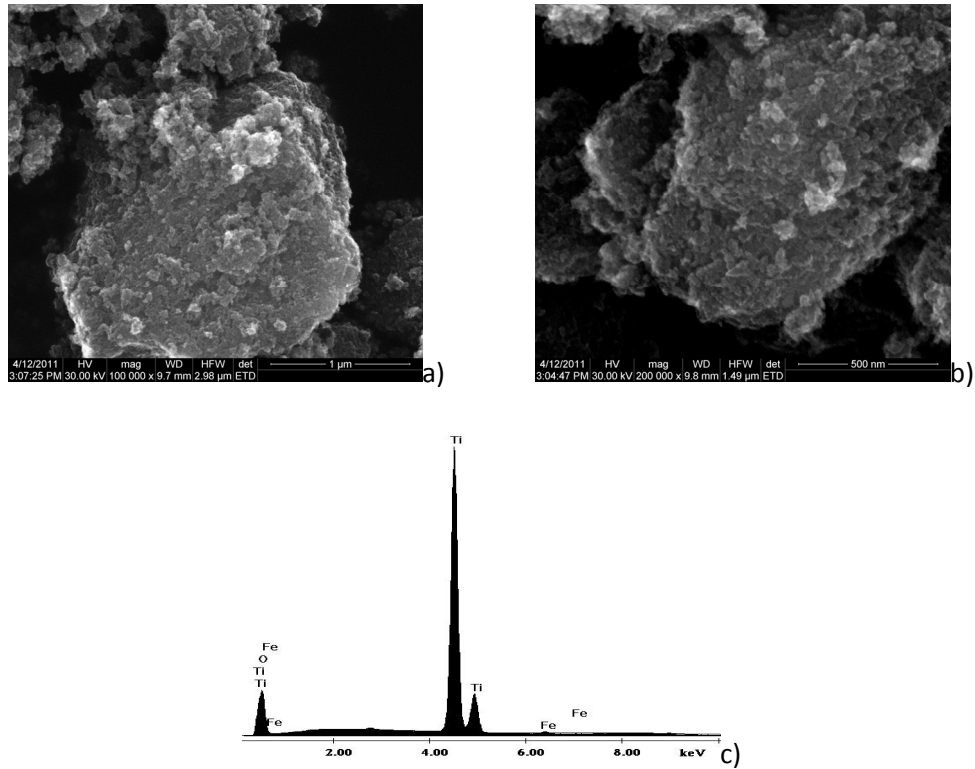


Figura 5.45. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba SG-Fe-3-500, sintetizată prin metoda SG

5.5.2. Analiza prin microscopie electronică de baleiaj și EDAX pentru materialele sintetizate prin MHMW

În figura 5.46. sunt prezentate rezultatele SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin metoda hidrotermală în câmp de microunde. Din imaginile SEM pentru TiO_2 nedopat (figura 5.46. a și b), reiese că nanoparticulele au forma sferică sunt bine diferențiate, aglomerate în formațiuni asimetrice, iar dimensiunea nanosferelor este cuprinsă între 5-8 nm. Analiza semicantitativă EDAX a evidențiat faptul că materialele obținute sunt pure, fiind identificate picurile atribuite Ti și O.

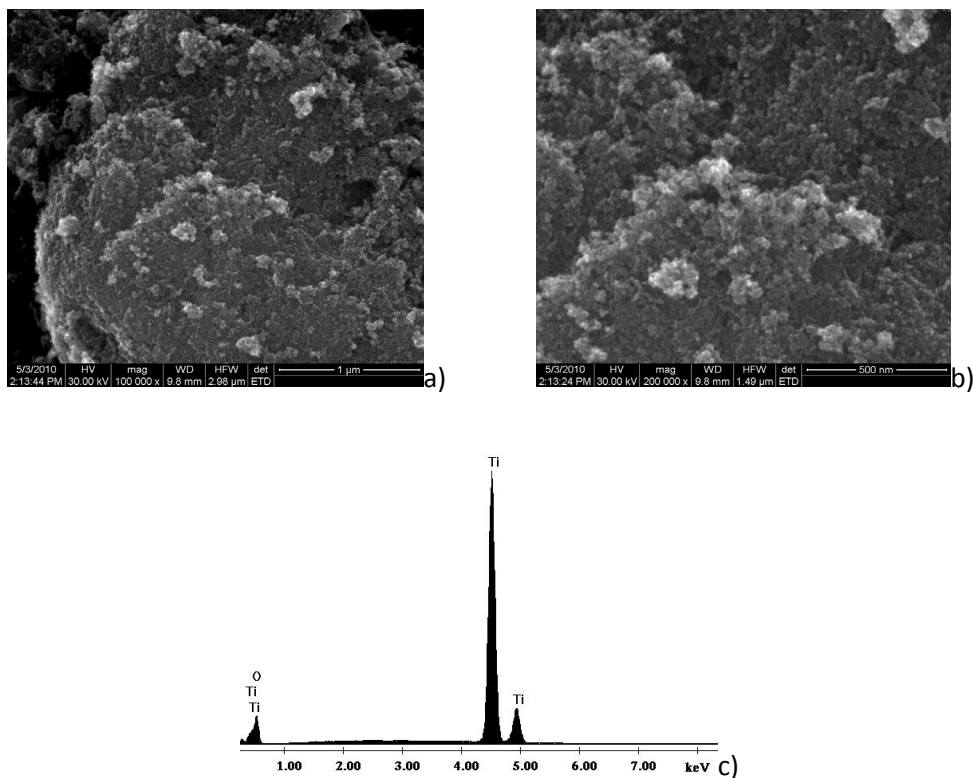


Figura 5.46. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHMW-150-30, sintetizată prin MHMW

Figurile 5.47.-5.48. prezintă imaginile SEM și spectrele EDAX corespunzătoare dioxidului de titan dopat cu N (2% și 3%). Din analiza morfologică a suprafeței (figurile 5.47,5.48, a și b,), reiese că particulele au formă sferică, cu dimensiuni cuprinse între 6 și 12 nm, puternic aglomerate în formațiuni sub formă de rocă. Se poate observa că materialele obținute prin metoda hidrotermală în câmp de microunde prezintă același mod de coeziune ca și în cazul materialelor sintetizate prin metoda sol-gel. Gradul de dopare a dioxidului de titan nu a influențat morfologia și modul de coeziune a particulelor.

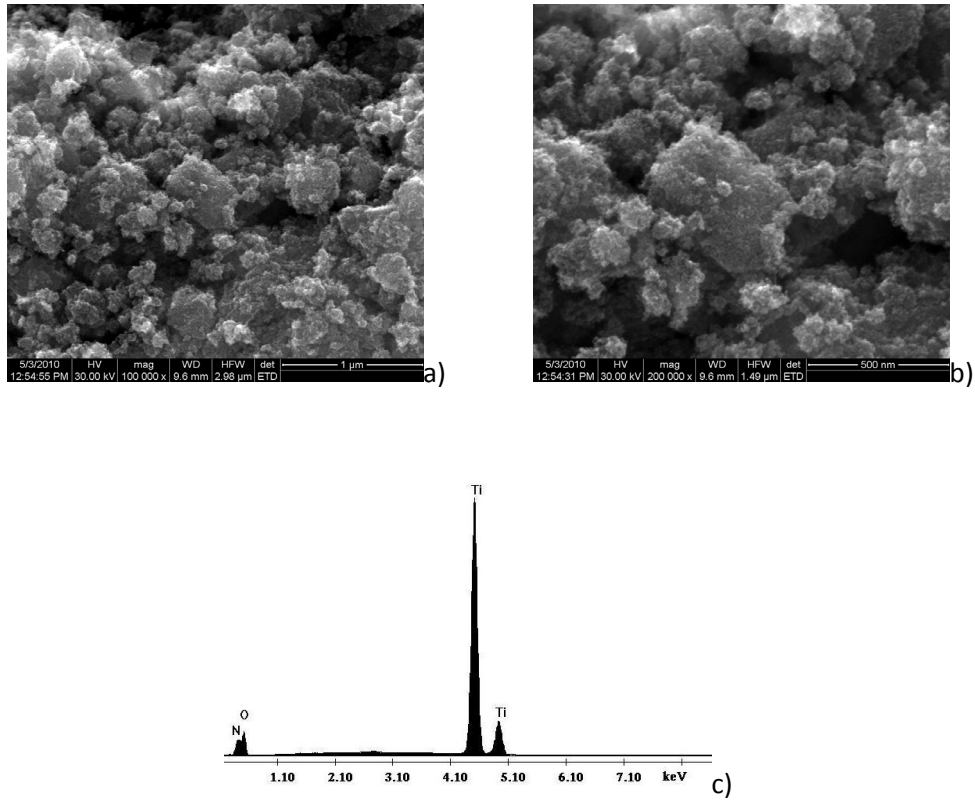
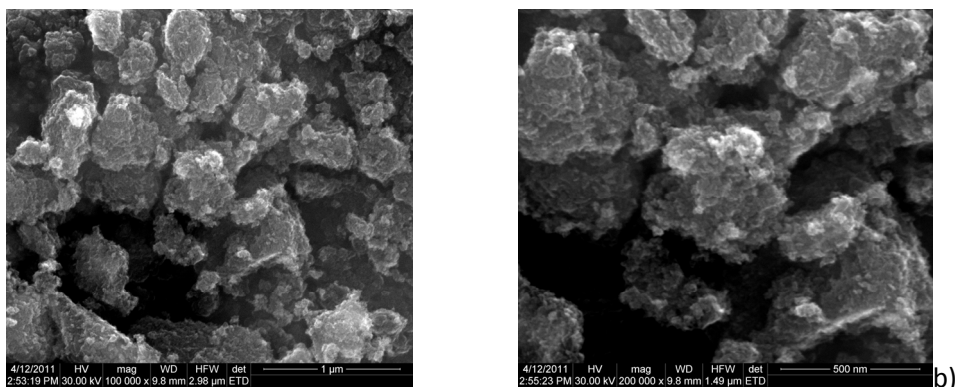
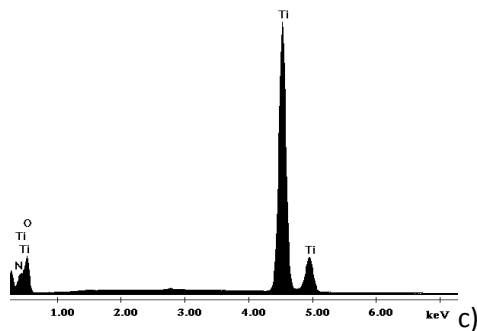


Figura 5.47. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHMW-N-2-150-30, sintetizată prin MHMW

Spectrele EDAX (figurile 5.47,5.48, c) au certificat atât prezența Ti și O, cât și prezența dopantului (N). În cazul dopării cu 3% N se poate observa că intensitatea picului este mai pronunțată, datorită gradului de dopare mai mare.



a)



c)

Figura 5.48. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHMW-N-3-150-30, sintetizată prin MHMW

Analiza morfologiei suprafeței și analiza elementală pentru TiO_2 dopat cu Fe, sintetizat prin metoda hidrotermală în câmp de microunde este prezentată în figurile 5.49.-5.50. Din analiza imaginilor SEM reiese că particulele au formă sferică, aglomerate în formațiuni cu aspect de sfere (5.49.a și b). Gradul de dopare a influențat într-o oarecare măsură tipul de aglomerare al nanoparticulelor, astfel în cazul dopării cu 3 % Fe nanoparticulele sunt aglomerate în formațiuni asimetrice.

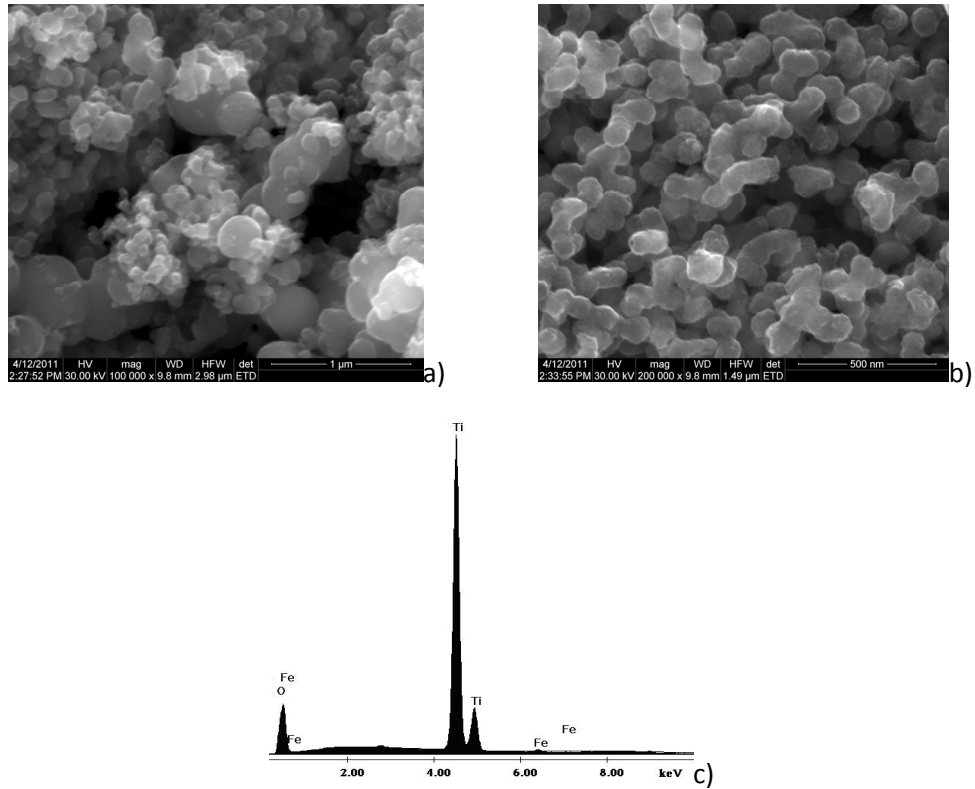


Figura 5.49. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHMW-Fe-2-150-30, sintetizată prin MHMW

Spectrele EDAX (5.49.c și 5.50.c) au confirmat prezența ionului de Fe, în cazul MHMW-Fe-3-150-30 intensitatea picului atribuit Fe fiind mai intens decât pentru MHMW-Fe-2-150-30 datorită gradului de dopare mai mare.

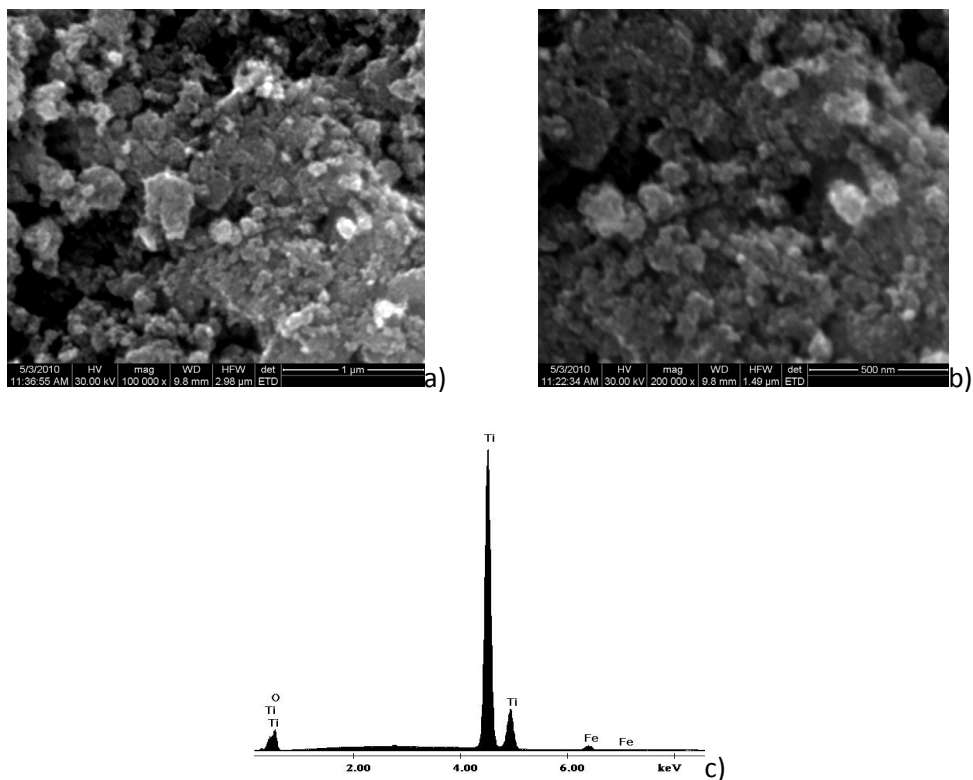


Figura 5.50. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHMW-Fe-3-150-30, sintetizată prin MHMW

5.5.3. Analiza prin microscopie electronică de baleiaj și EDAX pentru materialele sintetizate prin MHR

Figura 5.51. prezintă rezultatele SEM și EDAX pentru probele sintetizate prin metoda hidrotermal rapid. Din analiza morfologică a suprafeței, reiese că particulele au formă sferică și sunt puternic aglomerate, fără să prezinte conglomeratele sferice, iar dimensiunile particulelor sunt cuprinse între 13-18 nm. Analiza elementală a pus în evidență puritatea materialului, fiind prezente doar picurile specifice titanului și oxigenului.

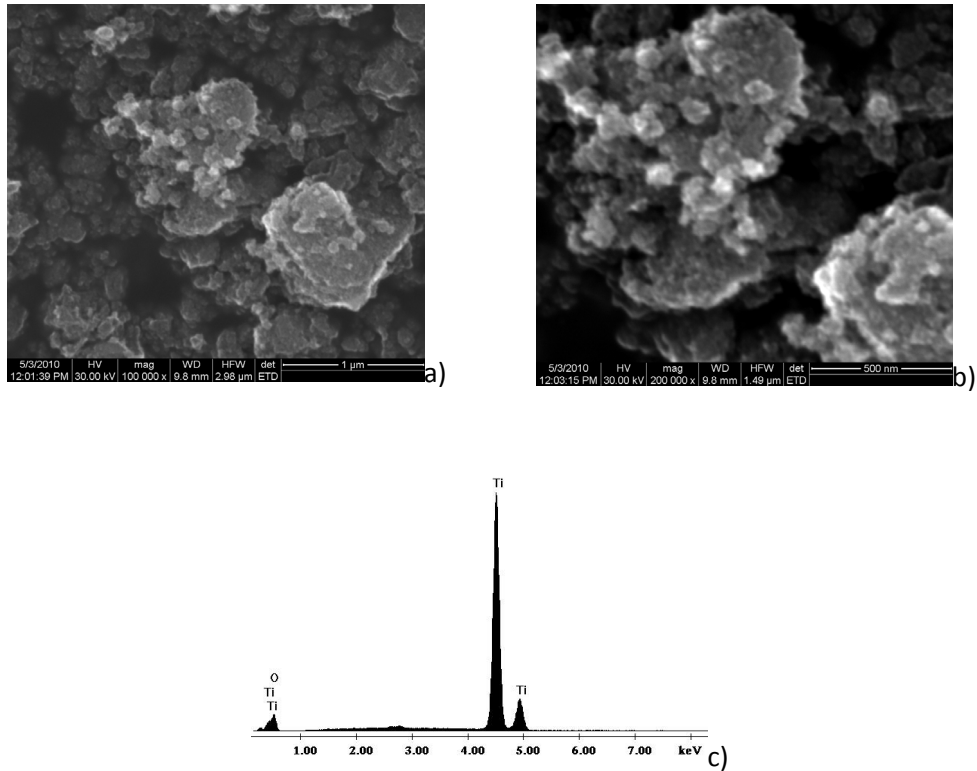


Figura 5.51. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHR-150-30, sintetizată prin MHR

Pentru dioxidul de titan dopat cu 2%, respectiv 3% N, imaginile de microscopie electronică de baleiaj și spectrul EDAX sunt prezentate în figurile 5.52.- 5.53. Din analiza imaginilor SEM reiese că nanoparticulele obținute au dimensiuni cuprinse între 4-7 nm, au formă sferică și sunt aglomerate în formațiuni asimetrice.

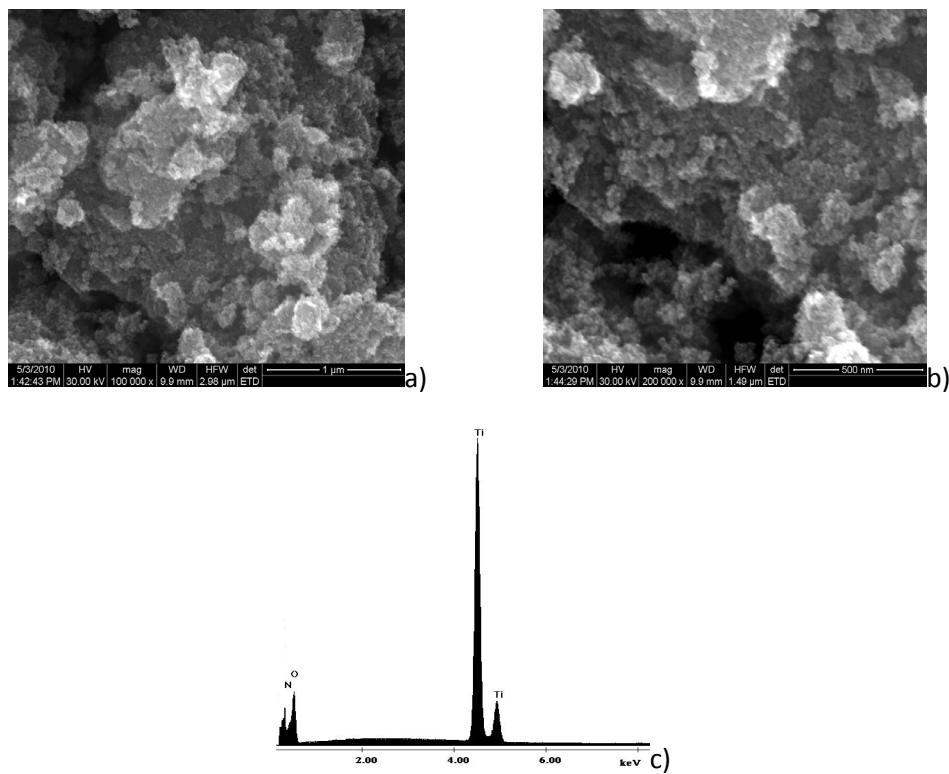


Figura 5.52. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHR-N-2-150-30, sintetizată prin MHR

Gradul de dopare nu a influențat forma și mărimea particulelor de TiO_2 dopat cu N. Spectrul EDAX (c) a certificat atât prezența Ti și O, cât și prezența dopantului (N). În cazul dopării cu 3% N se poate observa că intensitatea picului este pronunțată, datorită gradului de dopare mai mare.

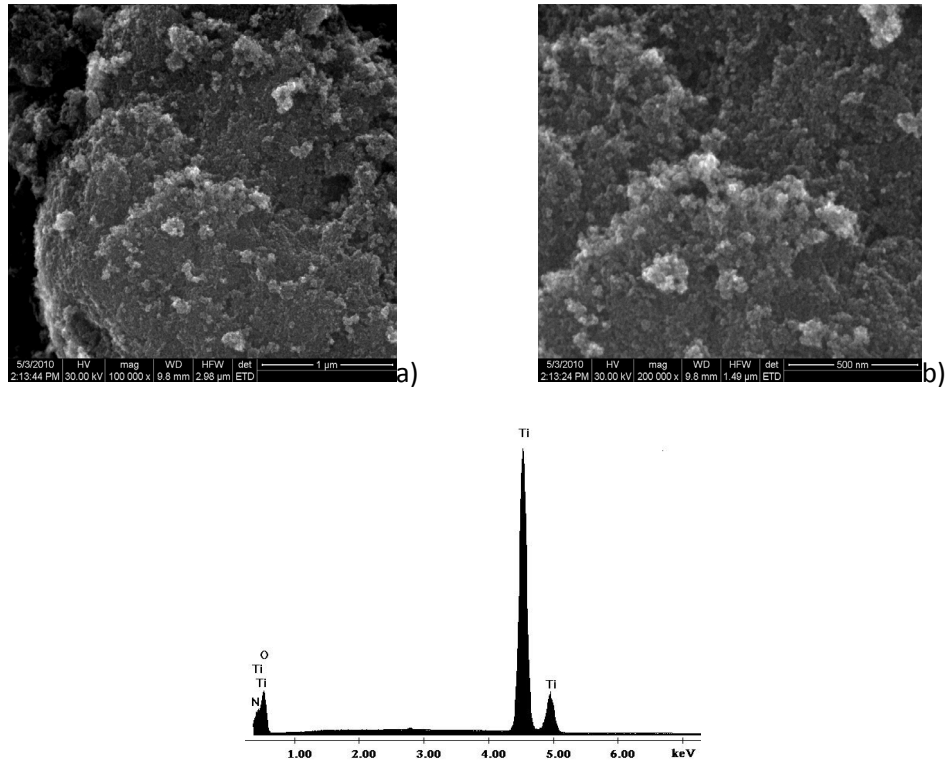


Figura 5.53. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHR-N-3-150-30, sintetizată prin MHR

Analiza morfologică a suprafeței și analiza elementală pentru TiO_2 dopat cu Fe la ambele grade de dopare, sintetizat prin metoda hidrotermală rapidă este prezentată în figurile 5.54. și 5.55. Din analiza imaginilor SEM reiese că particulele au formă sferică cu dimensiuni cuprinse între 6-9 nm. Analiza elementală, spectrele EDAX au certificat atât puritatea materialelor obținute, cât și prezența dopantului (Fe).

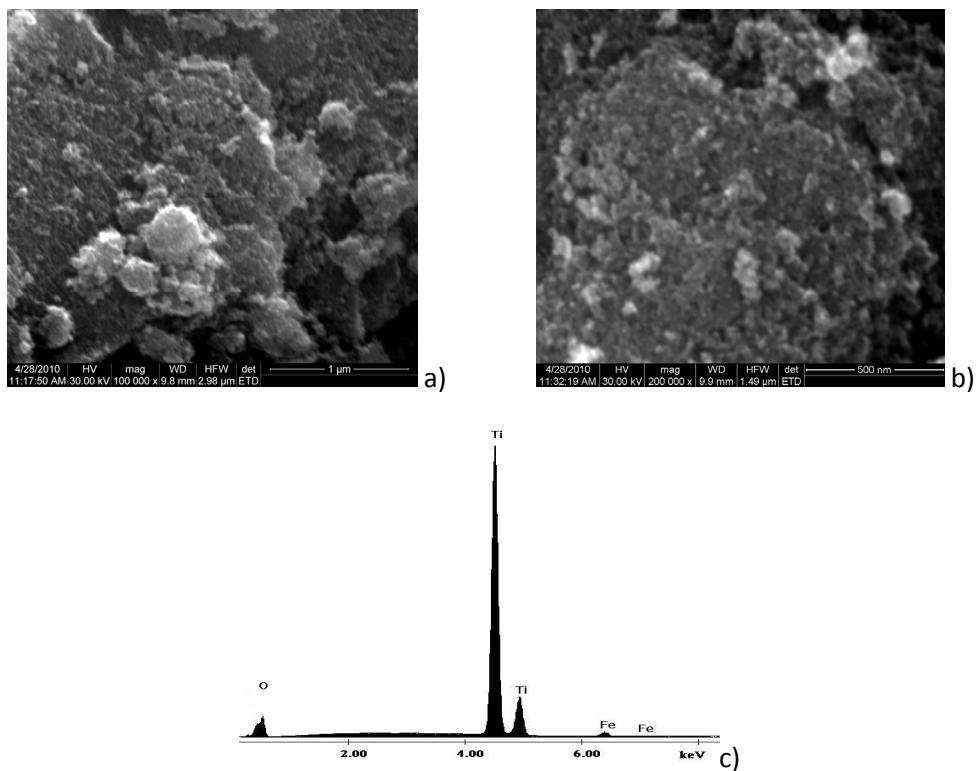


Figura 5.54. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHR-Fe-2-150-30, sintetizată prin MHR

Din analiza prin microscopie electronică de baleiaj pentru TiO_2 nedopat și dopat cu ioni de N sau Fe, sintetizat prin cele trei metode: sol-gel, hidrotermal în câmp de microunde și hidrotermal rapid, a rezultat că particulele au dimensiuni nanometrice de maxim 18 nm. De asemenea, s-a evidențiat faptul că gradul de dopare nu a influențat forma sau dimensiunile particulelor, însă metoda de sinteză și tipul dopantului au determinat gradul și modul de aglomerare al nanoparticulelor. Pentru a determina compoziția elementală a materialelor obținute s-a utilizat tehnica de microanaliză chimică EDAX. Aceasta a pus în evidență atât puritatea materialelor obținute, cât și prezența celor doi dopanți (N sau Fe).

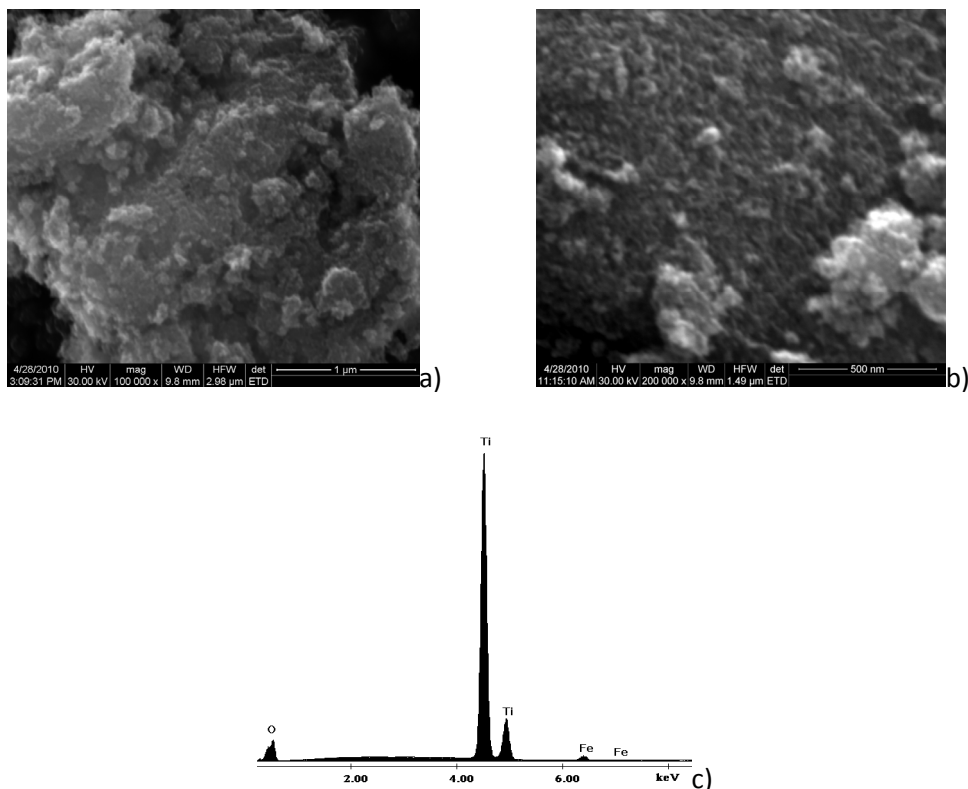


Figura 5.55. Morfologia suprafeței prin SEM la magnificația a) 100.000X, b) 200.000x și spectrul EDAX (c) pentru proba MHR-Fe-3-150-30, sintetizată prin MHR

Rezultatele obținute prin microscopie electronică de baleiaj/EDAX sunt în concordanță cu rezultatele obținute prin difracție de raze X.

5.6. Concluzii

În urma caracterizării materialelor de dioxid de titan nedopat și dopat cu Fe sau N, sintetizat prin cele trei metode SG, MHMW, MHR, s-au putut concluziona următoarele:

❖ **Rezultatele XRD arată că:**

- Pentru metoda de sinteză sol-gel, structura cristalină a TiO_2 nedopat și dopat cu 2% și 3% Fe și respectiv N este influențată de temperatura de calcinare. Astfel, la temperatura de 500°C se obține o singură fază cristalină, anatas, iar la temperatura de 600°C se obține amestec de faze anatas-rutil pentru toate materialele sintetizate. Tipul și gradul de dopare al TiO_2 sintetizat prin metoda sol-gel nu influențează structura cristalină a materialelor sintetizate prin metode sol-gel.

- Pentru materialele sintetizate prin metoda hidrotermală în câmp de microunde la temperatura de autoclavare de 150°C pentru 10 minute, a permis

obținerea formei anatas. Perioada de autoclavare la această temperatură de 30 minute a dus la prezența unor cantități ne semnificative de rutil; pentru toate tipurile de materiale sintetizate (TiO_2 nedopat și dopat cu 2% și 3% N și respectiv 2% și 3% Fe);

- Pentru temperatura de autoclavare de 200°C , la care are loc tranziția de fază din anatas spre rutil, proporțiile celor două faze au depins de tipul și concentrația dopantului.

- Pentru materialele sintetizate prin metoda hidrotermală rapidă starea cristalină a materialelor sintetizate prin MHR este influențată de prezența sau absența dopantului precum și de temperaturile și timpii de autoclavare. În cazul dioxidului de titan nedopat la ambele temperaturi și ambii timpii de autoclavare se obțin procente foarte mici de până la 3% ale fazei cristaline brookit, iar faza anatas fiind în procent de peste 97%.

- Faza cristalină brookit se obține și pentru dioxid de titan dopat cu ioni de Fe sau N, dar numai la temperatura de autoclavare de 200, la ambii timpii de autoclavare. La temperatura de 150, atât la 15 minute cât și la 30 minute, pentru materialele de dioxid de titan dopat cu Fe sau N s-a obținut o singură fază anatas.

❖ **Rezultatele UV-VIS a probelor selectate sintetizate prin cele trei metode arata ca:**

- spectrele UV-VIS pentru materialele de dioxid de titan nedopat sintetizat prin metoda SG absoarbe doar în domeniul UV cu lungimea de undă mai mică de 390 nm, adică în domeniul UV.

- În cazul materialelor de dioxid de titan dopate cu 2%, respectiv 3% Fe sau N sintetizate prin SG s-a obținut o deplasare a absorbției în spectrul vizibil în domeniul lungimii de undă de 410–460 nm. Gradul de dopare a influențat foarte puțin deplasarea spectrului de absorbție în domeniul vizibil.

- materialele de dioxid de titan dopate cu 2%, respectiv 3% Fe sau N sintetizate prin MHMW prezintă o bandă de absorbție în domeniul vizibil până la maxim 480 nm.

- Pentru materialele de dioxid de titan dopate cu 2%, respectiv 3% Fe sau N sintetizate prin MHR s-a obținut o bandă de absorbție de până la maxim 450

❖ **Analiza FT-IR a probelor selectate sintetizate prin cele trei metode a arătat:**

- Benzile de absorbție caracteristice TiO_2 în domeniul numerelor de undă cuprins între 400 și 600 cm^{-1} reflectă prezența unei legături de metal-oxigen Ti-O-Ti;

- Prezența benzii atribuită vibrațiilor de inflexiune a legăturii C-H la numărul de undă de 2846 cm^{-1} și 2915 cm^{-1} , pentru toate probele;

- În cazul materialelor de dioxid de titan dopate cu N legătura N- TiO_2 indică un vârf de absorbție slab la lungimea de undă $2360,4\text{ cm}^{-1}$, caracteristic vibrației de extindere a legăturii N-H datorită dopării cu azot;

- Pentru materialele de dioxid de titan dopate cu fier legătura dintre ionii de fier și dioxidul de titan poate fi atribuită prezenței picurilor în jurul valorii de 1600 cm^{-1} (extindere antisimetrică, foarte puternică).

- Spectrele FT-IR obținute pentru materialele sintetizate prin cele trei metode prezintă diferențe în ceea ce privește benzile caracteristice modurilor de întindere a legăturii Ti-OH din domeniul de undă $3345\text{--}3548\text{ cm}^{-1}$.

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

- valorile cele mai mici ale suprafeței specifice s-au obținut pentru materialele de dioxid de titan nedopat obținut prin toate cele trei metode de sinteză utilizate.
- suprafața specifică a TiO_2 dopat depinde de metoda de sinteză în același fel ca și TiO_2 nedopat și de natura dopantului, probabil și datorită modului cum s-a realizat doparea. Astfel prezența fierului mărește aria suprafeței specifice față de prezența azotului.

❖ **Rezultatele analizei SEM/EDAX au permis stabilirea următoarelor concluzii:**

- Metoda de sinteză sol-gel a permis obținerea de TiO_2 nedopat și dopat cu N și Fe (2% și 3%) cu formă sferică aglomerate în formațiuni asimetrice, cu dimensiuni cuprinse între 4-7 nm. Din analiza elementală s-a demonstrat puritatea materialelor, iar conținutul de dopant este proporțional cu gradul de dopare pentru ambii ioni (N și Fe);
 - Rezultatele SEM obținute pentru materialele sintetizate prin MHMW reiese că nanoparticulele au formă sferică, sunt bine differentiate, aglomerate în formațiuni asimetrice, iar dimensiunea nanosferelor este cuprinsă între 5-8 nm. Analiza semicantitativă EDAX a evidențiat faptul că materialele obținute sunt pure, fiind identificate picurile atribuite Ti, O, Fe și N;
- Din analiza morfologică a suprafeței pentru materialele de dioxid de titan dopat și nedopat sintetizate prin MHR a rezultat că particulele au formă sferică și sunt puternic aglomerate, fără să prezinte conglomeratele sferice, iar dimensiunile particulelor sunt cuprinse între 13-18 nm. Analiza elementală a pus în evidență puritatea materialului, fiind prezente doar picurile specifice titanului, oxigenului, fierului și azotului.
- Aceste metode de caracterizare au permis determinarea și stabilirea unor caracteristici esențiale ale materialelor pentru aplicarea acestora. Astfel, pe baza rezultatelor XRD s-au stabilit formele cristaline anatas și rutil ale TiO_2 și s-au selectat doar materialele care conțin forma anatas pentru următoarele caracterizări și aplicații.

Capitolul VI.

Activitatea fotocatalitică a catalizatorilor pentru degradarea colorantului de tip azo Galben Reactiv 125

6.1. Introducere

Coloranții industriali, inclusiv cei textili reprezintă o amenințare majoră pentru mediul înconjurător [288]. Cea mai importantă caracteristică a acestora este culoarea, responsabilă de poluarea vizuală neestetică [289]. În acest sens, prezența coloranților în apele reziduale este vizibilă chiar și la concentrații scăzute. O altă caracteristică a acestor efluenți o constituie compoziția lor variabilă, care în general este reprezentată de consumul biologic de oxigen (CBO) relativ scăzut și de valoarea ridicată a consumului chimic de oxigen (CCO). Datorită structurii lor complexe, majoritatea coloranților sunt recalcitanți [290] și posibil cancerigeni în special coloranții de tip azo datorită aminelor aromatice rezultate ca și produși de degradare [291]. Toate aceste caracteristici duc la ineficiența metodelor biologice de tratare a coloranților.

În scopul eliminării coloranților din apă au fost investigate numeroase metode, cum ar fi: coagularea [292], adsorbția [293], procese de oxidare avansată [294], filtrarea pe membrane [295], toate aceste procese prezentând avantaje și dezavantaje.

Procesele de oxidare avansată poate fi privită ca și o metodă alternativă de decolorare și reducere a încărcării recalcitante din apele reziduale textile, bazate pe generarea unor specii foarte reactive cum ar fi radicalii hidroxil (OH^{\bullet}), care oxidează rapid și neselectiv un spectru larg de poluanți [296].

Dintre procesele de oxidare avansată, fotoliza heterogenă este considerată a fi una dintre cele mai importante tehnologii de oxidare în curs de dezvoltare datorită lipsei limitărilor în transferul de masă, capacitatea de a avea loc în condiții ambientale (oxigenul atmosferic utilizat ca și oxidant) și poate conduce la mineralizarea completă a carbonului organic la CO_2 . Catalizatorul semiconductor cel mai adesea utilizat în acest proces este dioxidul de titan (TiO_2), deoarece este ieftin, disponibil, netoxic și insolubil în apă [297].

Procesul de oxidare ce implică TiO_2 constă în absorbția unui foton de energie care este egal sau mai mare decât lățimea benzii sale și a unui electron (e^-), care este deplasat de pe banda de valență (VB) pe banda de conducție (CB) generând o vacanță sau un gol (h^+) în banda de valență. Electronul și golul pot migra pe suprafața catalizatorului, unde participă la reacțiile redox cu diferite specii adsorbite pe suprafața catalizatorului. Golurile pot oxida colorantul și/sau reacționa cu H_2O sau HO^- producând radicalii hidroxil (OH^{\bullet}). Electronii fotogenerați pot reduce coloranții sau pot reacționa cu acceptorii electroni, cum ar fi O_2 adsorbit pe suprafața catalizatorului sau dizolvat în apă, care este redus la anionul radical peroxid $\text{O}_2^{\bullet-}$. Radicalii hidroxil (OH^{\bullet}) și anionul radical peroxid $\text{O}_2^{\bullet-}$ sunt presupuși a fi speciile de oxidare primare în procesele de oxidare fotocatalitice [298].

Economia procesului poate fi îmbunătățită prin utilizarea luminii solare în locul luminii UV pentru semiconductorii foto-excitați. De asemenea, au fost investigate metodele de adsorbție a TiO_2 în spectrul solar ($\lambda > 360\text{nm}$) [299]. S-a constatat că una dintre cele mai convenabile și simple metode este doparea cu azot, care se bazează pe schimbarea mecanismului ce previne recombinarea electron/gol în semiconductor [300].

6.2. Mod de lucru

Toate procesele de adsorbție și fotocataliză au fost realizate cu ajutorul unui agitator magnetic la o temperatură de 20°C într-un reactor fotocatalitic RS-1 (Heraeus, Germany, Figura 6.1). Reacția de degradare fotocatalitică s-a desfășurat într-un reactor fotocatalitic furnizat de firma Heraeus, alcătuit din: lampă de iradiere în domeniile ultraviolet și vizibil imersibilă înconjurată de o manta de curț; vas de reacție cu agitare magnetică; manta de răcire; sursă de energie.

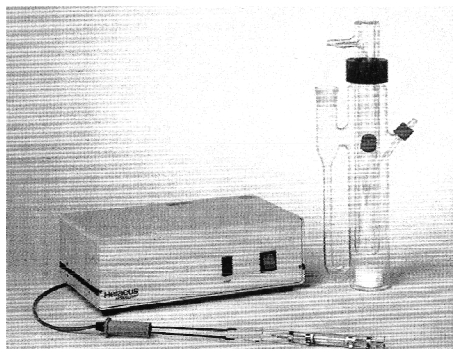


Figura 6.1. Imaginea reactorului fotocatalitic utilizat în testele fotocatalitice

Soluțiile de Galben Reactiv RY125 (denumit în continuare RY125) de diferite concentrații (preparate dintr-o soluție stoc inițială de $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) au fost introduse în fotoreactor și iradiate cu ajutorul unei lămpi în domeniul UV și VIS timp de 240 minute. Cu ajutorul unui sistem de recirculare a apei a fost menținută temperatura constantă de 20°C pe toată perioada testărilor fotocatalitice. Structura colorantului RY125 este prezentată în figura 6.2.

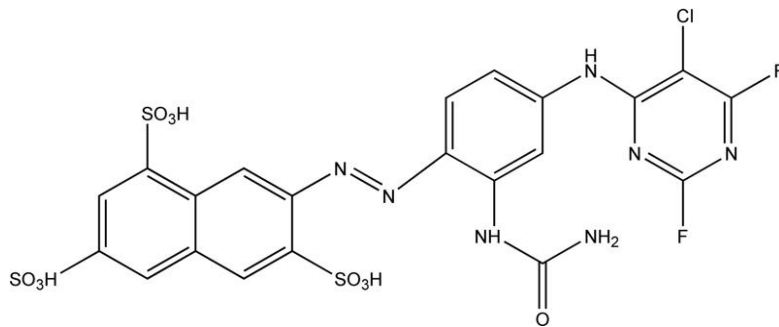


Figura. 6.2. Structura moleculară a colorantului RY125

Cantitatea de catalizator de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a fost pusă în contact cu 400 mL soluție de colorant RY125. Înainte de iradiere, pentru atingerea echilibrului, suspensia a fost amestecată continuu timp de 30 de minute la întuneric. Probele au fost periodic colectate din reactor pentru a se evalua gradul de adsorbție a RY125 pe catalizator. Concentrația colorantului în soluție la finalul procesului de adsorbție a fost considerată ca fiind valoarea concentrației inițiale pentru investigarea procesului fotocatalitic. La intervale regulate de timp de iradiere, probele au fost colectate și filtrate cu ajutorul filtrelor Milipore (mărimea porilor de $0.45 \mu\text{m}$) pentru îndepărtarea fotocatalizatorului din soluția apoasă. Concentrația soluțiilor de RY125 a fost măsurată cu ajutorul spectrofotometrului de tip Varian Cary 100 UV-VIS.

Evaluarea performanței fotocatalitice a fost efectuată urmărindu-se decolorarea și ruperea nucleului aromatic, determinându-se gradul de decolorare și de degradare. Eficiențele de decolorare și de rupere a nucleului aromatic au fost determinate prin înregistrarea absorbanțelor la lungimile de undă de 388 nm, respectiv 225 nm, care au fost selectate pe baza profilului spectrului UV-VIS și sunt prezentate în figura 6.3.

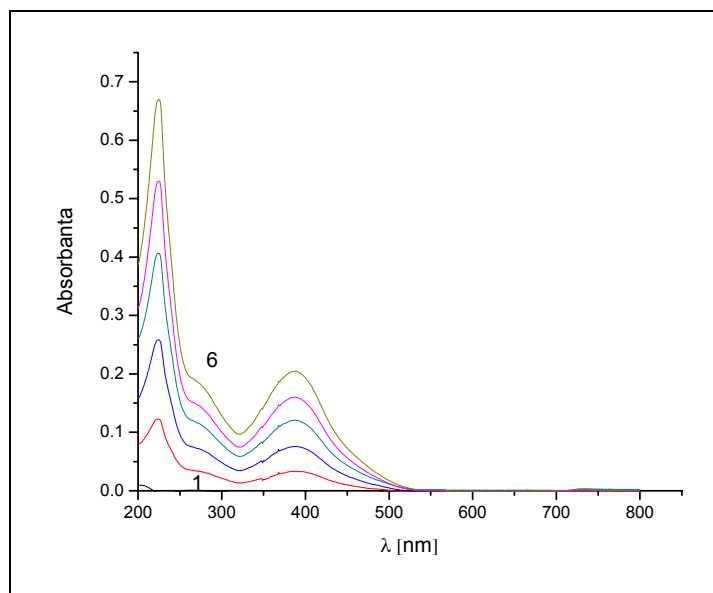


Figura 6. 3. Evoluția spectrului UV-VIS la diferite concentrații de colorant RY125; curbele 2-6: 2-10 mgL⁻¹ RY125

6.3. Rezultate și discuții

6.3.1. Stabilirea timpului de adsorbție

Pentru a stabili timpul de adsorbție a colorantului RY125 pe catalizatori înaintea aplicării procesului de fotocataliză pe catalizatorii TiO₂ nedopat și dopat cu N sau Fe s-au efectuat studii preliminare pentru aceeași doză de catalizator și concentrație de colorant care vor fi utilizate și în fotocataliză, pentru diferiți timpi de adsorbție: 10, 20 și 30 minute. pH-ul selectat a fost 3 pentru a favoriza atracția electrostatică ținând cont de faptul ca acest colorant este tip anionic, iar punctul izoelectric al catalizatorilor de TiO₂ nedopat este în jurul pH-ului 6, sub care catalizatorul este încărcat pozitiv. În cadrul acestor teste au fost utilizate materiale pe bază de dioxid de titan nedopat și dopat cu Fe sau N sintetizat prin metoda hidrotermală în câmp de microunde.

Rezultatele obținute și exprimate ca și eficiențe de îndepărtarea a colorantului la cele două absorbante sunt prezentate în figura 6.4, observându-se că un timp de adsorbție de 30 minute este suficient pentru atingerea echilibrului pentru toți catalizatorii testați. Astfel, pentru toate experimentele următoare de fotocataliză s-a aplicat un timp de 30 minute de adsorbție, sfârșitul etapei de adsorbție fiind considerată ca și punctul inițial de fotocataliză.

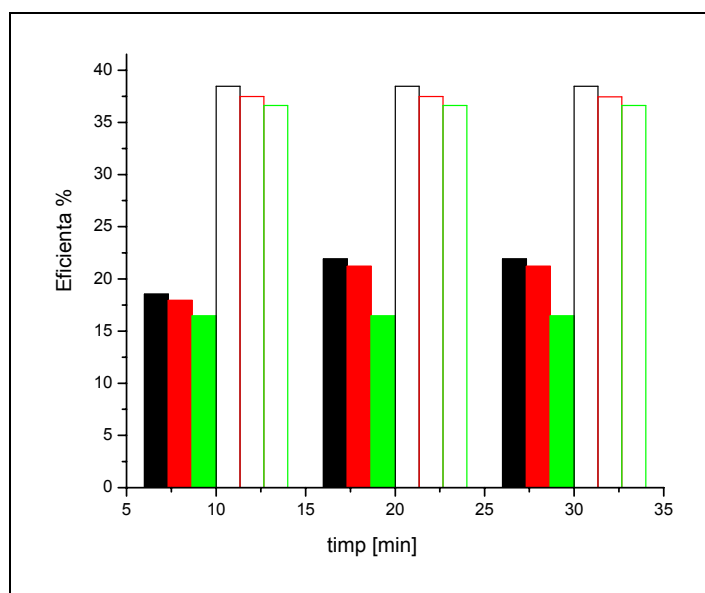


Figura. 6.4. Influența timpului de contact asupra eficienței de adsorbție a colorantului RY125 pe catalizatori: ■-degradare pe MHMW-150-30; □-decolorare pe MHMW-150-30, ■-degradare pe MHMW-N-3-150-30; □-decolorare pe MHMW-N-3-150-30; ■-degradare pe MHMW-Fe-3-150-30, □-decolorare pe MHMW-Fe-3-150-30

6.3.2. Aplicarea procesului de fotocataliză pentru decolorarea și degradarea colorantului RY125

a. Iradiere în spectrul UV

Aplicarea procesului de fotocataliză în domeniul de iradiere UV s-a realizat pentru o concentrație de 50 mgL^{-1} colorant în condițiile aplicării unei doze de coagulant de 1 gL^{-1} catalizator pentru cele trei tipuri de catalizatori, TiO_2 nedopat (SG-500) comparativ cu TiO_2 dopat cu N (SG-N-3-500), respectiv Fe (SG-Fe-3-500) obținuți prin metoda sol-gel. Eficiențele proceselor de decolorare și de degradare după 240 minute de iradiere UV sunt prezentate în figura 6.5. Din analiza diagramelor se observă că, în general procesul de decolorare decurge mai repede, aspect așteptat și în concordanță cu literatura, deoarece în procesul de degradare grupările cromofore sunt cele mai susceptibile pentru rupere. În ceea ce privește performanțele catalizatorilor se observă că TiO_2 nedopat (SG-500) și dopat cu N (SG-N-3-500) prezintă cele mai bune eficiențe de degradare și decolorare a colorantului RY 125 în domeniul de iradiere UV.

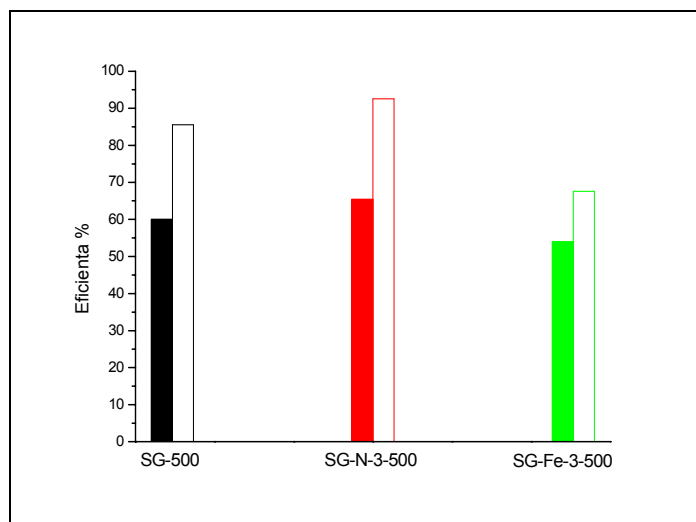


Figura 6.5. Eficiențe de degradare/decolorare după aplicarea procesului de fotocataliză timp de 240 minute în condiții de iradiere UV pentru catalizatorii: ■-degradare pe SG-500 ; □- decolorare pe SG-500, ■- degradare pe SG-N-3-500; □- decolorare pe SG-N-3-500; ■- degradare pe SG-Fe-3-500, □- decolorare pe SG-Fe-3-500

b. Iradiere în spectrul VIS

Pentru a testa activitatea catalitică a catalizatorilor în domeniul de iradiere VIS, s-au aplicat aceleași condiții de lucru ca și pentru domeniul de iradiere UV, iar după 240 minute de fotocataliză s-au obținut eficiențele de degradare și decolorare prezentate în figura 6.6. Se observă că toate cele trei materiale catalitice testate au prezentat activitate fotocatalitică în domeniul de iradiere VIS, dar performanța cea mai bună s-a obținut în cazul utilizării materialului SG-N-3-500.

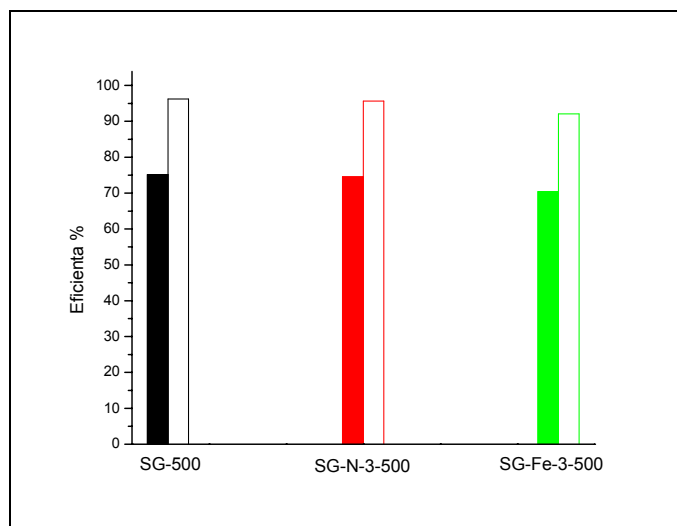


Figura 6.6. Eficiența de decolorare și degradare atinse după 240 minute de iradiere VIS pentru catalizatorii: ■- degradare pe SG-500; □- decolorare pe SG-500, ■- degradare pe SG-N-3-500; □- decolorare pe SG-N-3-500; ■- degradare pe SG-Fe-3-500, □- decolorare pe SG-Fe-3-500

Influența tipului de iradiere asupra activității catalitice a catalizatorilor testați privind degradarea și decolorarea colorantului este prezentată în figura 6.7 și figura 6.8, cea mai bună performanță obținându-se pentru catalizatorul SG-N-3-500.

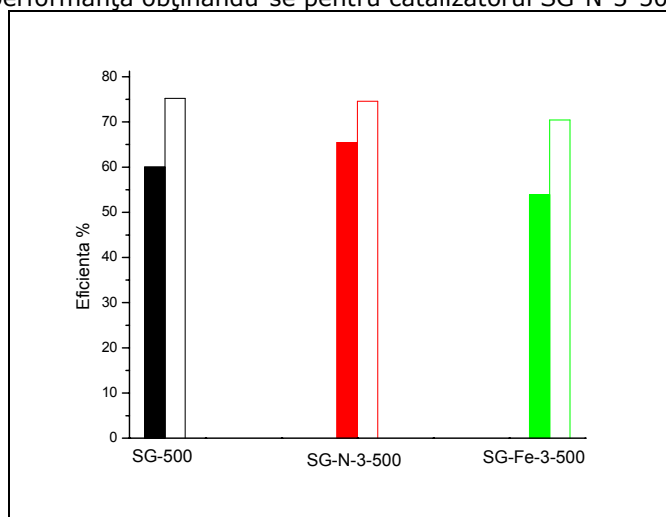


Figura 6.7. Influența domeniului de iradiere asupra eficienței de degradare a 50 mgL^{-1} colorant RY125; timp de iradiere 240 min; ■- VIS /SG-500; □- UV/SG-500, ■- VIS/SG-N-3-500; □- UV/SG-N-3-500; ■- VIS/SG-Fe-3-500, □- UV / SG-Fe-3-500

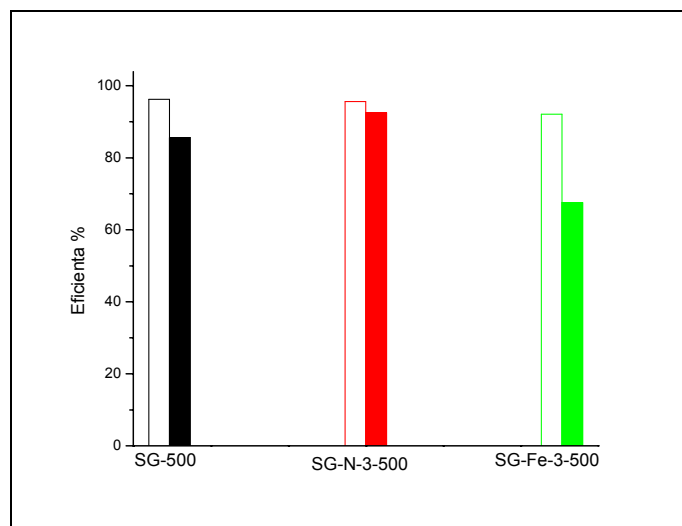


Figura 6.8. Influența domeniului de iradiere asupra eficienței de decolorare a 50 mgL⁻¹ colorant RY 125; timp de iradiere 240 min; ■- VIS/SG-500; □- UV/SG-500, ■- VIS/SG-N-3-500; □- UV/SG-N-3-500; ■- VIS/SG-Fe-3-500, □- UV/SG-Fe-3-500

6.3.2.1. Evaluarea activității fotocatalitice a catalizatorului TiO₂-N (SG-N-3-500) pentru decolorarea și degradarea colorantului RY125

Evoluțiile procesele de decolorare și degradare a colorantului RY125 utilizând SG-N-3-500 și iradiere UV și VIS sunt prezentate în figura 6.9, observând-se că acest catalizator prezintă o performanță în domeniul VIS similară cu cea din domeniul de iradiere UV.

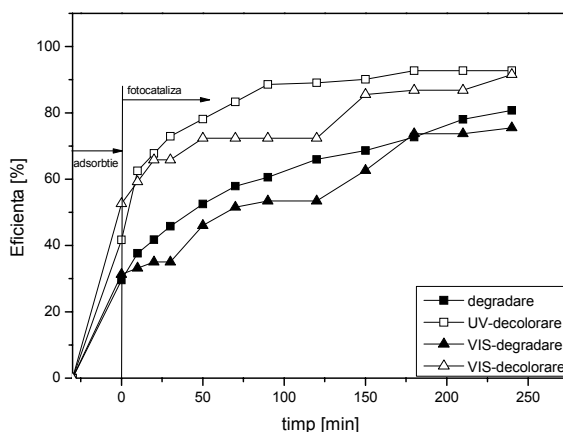


Figura. 6.9. Influența domeniului de iradiere asupra decolorării și degradării a 50 mgL^{-1} colorant RY 125, $\text{pH}=3$, utilizând SG-N-3-500

pH-ul este unul dintre factorii importanți care influențează viteza de degradare a poluanților organici în procesul fotocatalitic. Figura 6.10 prezintă eficiențele de decolorare și de degradare a 50 mgL^{-1} soluție de colorant RY 125 la diferite valori de pH, 3, 6 și 9. Se observă că pH-ul 3 a favorizat procesul de degradare. Cele mai bune eficiențe de decolorare s-au atins la pH 3 și 6, cu o cinetică mai lentă pentru pH 3.

Este binecunoscut faptul că în procesele de fotocataliză influența pH-ului este legată de starea de ionizare a suprafeței catalizatorului și de structura și formele colorantului. Din evaluarea gradului de adsorbție pentru cele trei valori ale pH-ului după 30 minute de adsorbție se observă că pH-ul influențează adsorbția colorantului pe suprafața catalizatorului, cel mai ridicat grad de adsorbție fiind atins așa cum era de așteptat pentru pH 3. Totuși, nu s-au obținut diferențe semnificative între eficiențele globale ale procesului de fotocataliză, aspect care s-ar putea explica fie prin blocarea situsurilor active ale catalizatorului prin acoperirea acestora cu colorantul adsorbit, fie prin faptul că reacția colorantului cu gaurile sau radicalii hidroxil decurg în volumul soluției, imediat în vecinătatea catalizatorului.

Ținând cont de mecanismul general al procesului de oxidare fotocatalitică, generarea radicalilor hidroxil decurge din reacția gaurilor cu anionii hidroxil (OH^-). La pH scăzut, se consideră că speciile oxidante importante sunt gaurile care pot forma radicali hidroxil (HO^\bullet) și interacționează cu gruparea azo, care este foarte susceptibilă de a fi ruptă prin atacul electrolit al radicalilor hidroxil, prin scăderea densității electronice la gruparea azo. De asemenea, pH-ul acid favorizează ruperea legăturii azo și pe cale reductivă prin atacul direct al e^- cu colorantul, ținând cont de gradul maxim de adsorbție atins la pH acid. Cele mai slabe eficiențe de proces s-au obținut la pH 9. Deși pH-ul ridicat favorizează formarea radicalilor hidroxil din punctul de vedere al concentrației ridicate a anionilor hidroxil din soluție, cantitatea de gauri (h^+) generată

în timpul procesului de fotoexcitare a particulelor de TiO_2 este insuficientă pentru producerea de HO^\bullet .

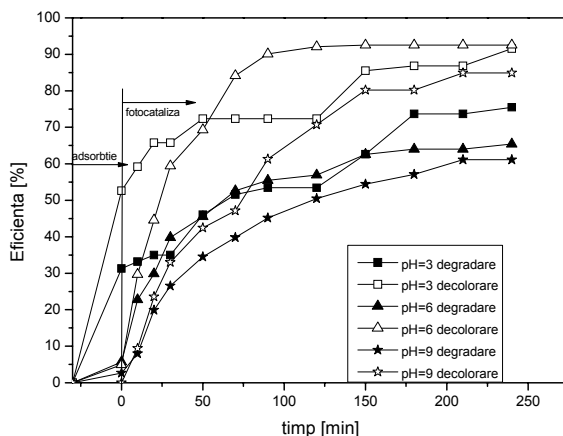


Figura 6.10. Influența pH-ului asupra procesului de decolorare și degradare fotocatalitică a 50 mgL^{-1} colorant RY125 utilizând 1 gL^{-1} SG-N-3-500

Eficiența procesului de fotodegradare depinde de concentrația inițială a colorantului din două motive. Cantitatea de colorant adsorbită pe suprafața catalizatorului crește cu concentrația colorantului, care ar trebui să îmbunătățească eficiența catalizatorului. Pe de altă parte, concentrația crescută de colorant afectează negativ puterea de penetrare a radiației luminoase în soluția de colorant. De asemenea, moleculele de colorant pot absorbi o cantitate semnificativă de radiație luminoasă, care diminuează activitatea catalitică.

Procesul de fotocataliză a fost condus în condiții de iradiere VIS pentru două concentrații de colorant, 50 și 100 mgL^{-1} și rezultatele sunt prezentate în figura 6.11, care sunt în concordanță cu alte date din literatura [410]. Concentrația crescută de colorant conduce la scăderea eficienței de degradare a acestuia.

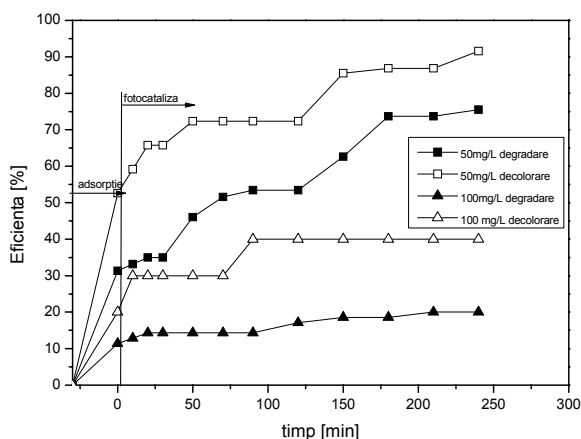


Figura 6.11. Evoluția procesului de decolorare și degradarea a colorantului RY 125 în timpul iradierii de tip VIS; 50 mgL-1 și 100 mgL-1 colorant RY125; pH3, 1gL⁻¹ SG-N-3-500

Ținând cont de rezultatele de caracterizare ale catalizatorilor în relație cu metoda de sinteză, s-a evaluat comparativ performanța aceluiași tip de catalizator sintetizat prin metoda hidrotermal rapid. Figura 6.12 prezintă rezultatele comparative privind evoluția procesului de decolorare și degradare a colorantului în condiții de iradiere în domeniul VIS utilizând cei doi catalizatori: TiO₂ dopat cu N obținut prin metoda hidrotermal rapid (MHR-N-3-150-30) și cel obținut prin metoda sol-gel SG-N-3-500. Se observă că eficiențele globale proceselor de decolorare și degradare a colorantului sunt mai ridicate în cazul utilizării catalizatorului obținut prin metoda hidrotermal rapid comparativ cu cel obținut prin metoda sol-gel. Totuși, trebuie subliniat faptul că în acest caz o mare pondere în procesul global o are adsorbția, care este mult îmbunătățită în acest caz. Acest rezultat este în concordanță cu rezultatele de caracterizare privind suprafața specifică a catalizatorului funcție de metoda de sinteză.

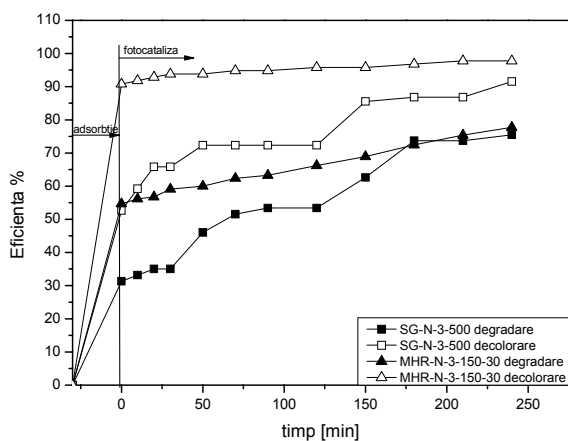


Figura 6.12. Influența metodei de sinteză asupra performanței catalizatorului privind decolorarea și degradarea a 50 mg L^{-1} colorant RY125; pH3; 1 g L^{-1} catalizator

Ținând cont de aceste rezultate, experimentele următoare au fost conduse în scopul evaluării performanței catalizatorului TiO_2 dopat cu Fe (2%) MHR-Fe-2-150-30 obținut prin metoda hidrotermal rapid pentru decolorarea și degradarea colorantului RY125. În figura 6.13 este prezentată evoluția procesului de decolorare și degradare a colorantului în condițiile iradierii în domeniul UV și VIS utilizând acest catalizator. Și în acest caz, aplicarea metodei de sinteză hidrotermal rapid a condus la obținerea TiO_2 dopat cu Fe cu proprietăți adsorbante îmbunătățite, care a permis obținerea unor eficiențe globale mai ridicate pentru procesul de fotocataliză. Efectul tipului de iradiere este mai semnificativ pentru ruperea nucleului aromatic comparativ cu decolorarea, obținându-se eficiență mult mai scăzută în cazul iradierii VIS față de UV.

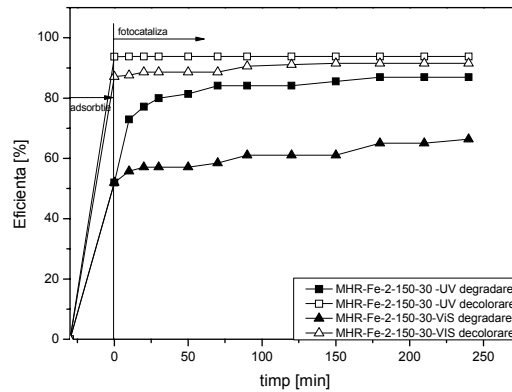


Figura 6.13. Evoluția procesului de decolorare și degradare a 50 mgL⁻¹ colorant RY125 utilizând MHR-Fe-2-150-30 și iradiere de tip UV și VIS; pH = 3

În scopul îmbunătățirii activității catalitice în special în domeniul iradierii de tip VIS s-a testat efectul creșterii concentrației dopantului (Fe) asupra eficiențelor de decolorare și degradare a colorantului RY125. Rezultatele sunt prezentate în figura 6.14, unde s-a realizat iradiere în spectrul UV, iar în figura 6.15 sunt prezentate rezultatele obținute în aceleași condiții prin iradiere VIS. Din analiza graficelor s-a constatat că utilizarea unui grad mai mare de dopare a afectat pozitiv activitatea fotocatalitică a TiO₂ dopat pentru degradarea colorantului RY125.

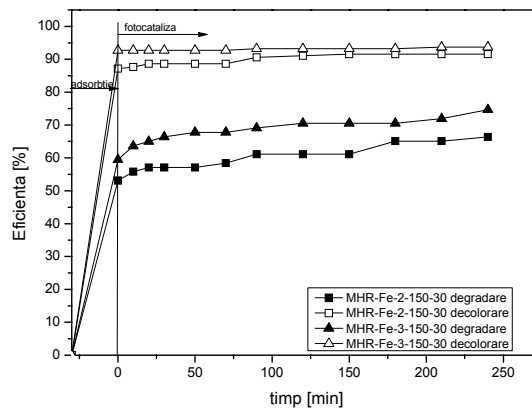


Figura 6.14. Influența concentrației dopantului din catalizatorul MHR-Fe-2-150-30 și MHR-Fe-3-150-30 asupra eficienței de decolorare și degradare a 50 mgL⁻¹ colorant RY125 prin iradiere UV; pH=3

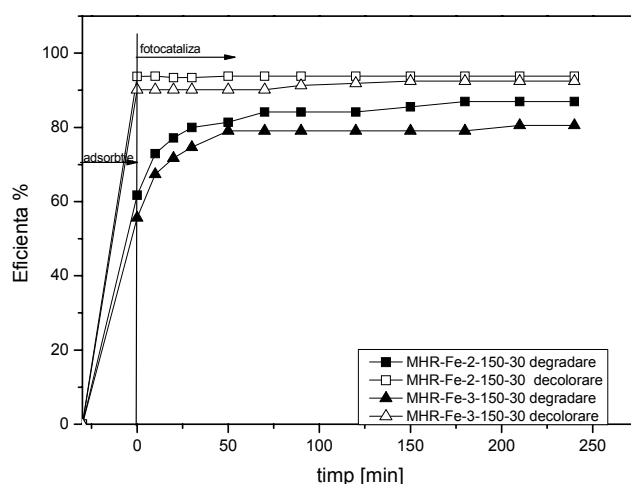


Figura 6.15. Influența concentrației dopantului din catalizatorul MHR-Fe-2-150-30 și MHR-Fe-3-150-30 asupra eficienței de decolorare și degradare a 50 mgL^{-1} colorant RY125 prin iradiere VIS; pH=3

6.4. Concluzii

Pe baza rezultatelor experimentale privind activitățile catalitice ale materialelor sintetizate pentru decolorarea și degradarea colorantului RY125 se pot trage următoarele concluzii:

- ❖ Activitatea fotocatalitică a materialelor catalitice sintetizate a fost determinată pentru degradarea colorantului RY125 prin iradiere UV și VIS
- ❖ Toate materialele catalitice, atât TiO_2 nedopat, cât și TiO_2 dopat cu N sau Fe, sintetizate prin metoda sol-gel, hidrotermal în câmp de microunde și hidrotermal rapid au prezentat activitate catalitică pentru decolorarea și degradarea colorantului RY125 în domeniile de iradiere UV și VIS.
- ❖ Toate materialele catalitice au prezentat capacități de adsorbție pentru colorantul RY125, etapa de adsorbție fiind o condiție necesară în procesul de fotocataliză.
- ❖ Tipul și gradul de dopare a TiO_2 nu a influențat capacitatea de adsorbție a catalizatorului. În schimb, metoda de sinteză a afectat capacitatea de adsorbție, cea mai bună capacitate obținându-se pentru catalizatorul obținut prin metoda hidrotermal rapid.
- ❖ În domeniul de iradiere UV, TiO_2 nedopat a prezentat performanța cea mai ridicată de degradare a colorantului RY125 comparativ cu TiO_2 dopat.

- ❖ În domeniul de iradiere VIS activitatea catalitică pentru decolorarea și degradarea colorantului RY125 a scăzut astfel: TiO_2 nedopat < TiO_2 -dopat cu Fe < TiO_2 dopat cu N.
- ❖ Un efect semnificativ asupra performanței catalizatorilor a avut-o metoda de sinteză. Metoda hidrotermal rapid a permis obținerea catalizatorului cu proprietăți îmbunătățite, în special cele adsorbante, influențând astfel și randamentul global al procesului de fotocataliză.
- ❖ De asemenea, utilizarea unei concentrații mai ridicate de precursor al dopantului pentru obținerea unui grad de dopare mai ridicat a afectat pozitiv activitatea fotocatalitică a TiO_2 dopat pentru degradarea colorantului RY125.
- ❖ Aceste rezultate dovedesc potențialul de utilitate practică a materialelor catalitice de TiO_2 dopat cu N sau Fe pentru decolorarea și degradarea apelor reziduale cu conținut de colorant RY125.

CAPITOLUL VII. CONCLUZII FINALE

Contribuțiile originale ale acestei teze se regăsesc atât în relieful performanțelor aplicării unei metode noi de sinteză, comparativ cu rezultatele obținute prin utilizarea unor metode clasice pentru obținerea TiO_2 nedopat și dopat cu Fe sau N, cât și în rezultatele obținute prin caracterizarea și testarea acestor materiale cu rol fotocatalitic în procesul de decontaminare a apelor uzate.

Rezolvarea problematicii complexe vizate de acest studiu a impus o documentare exhaustivă privind metodele de sinteză a TiO_2 nedopat și dopat cu Fe sau N, precum și testarea acestuia ca fotocatalizator.

Stabilirea comparativă a performanțelor materialelor sintetizate, a TiO_2 nedopat și dopat cu Fe sau N a necesitat o abordare sistematică, pornind de la metodele de sinteză, continuând cu metodele de caracterizare și încheind cu testarea acestora ca fotocatalizator în fotomineralizarea colorantului Yellow 125 prezent în apele uzate.

Realizarea fiecărei etape a permis obținerea următoarelor concluzii:

- Dioxidul de titan nedopat și dopat cu ioni de Fe sau N a fost sintetizat prin metodele sol-gel, hidrotermală în câmp de microunde și hidrotermal rapid, utilizând precursorul alcoxic izopropoxid de titan, care și-au dovedit eficiența;
- Doparea dioxidului de titan s-a realizat în cadrul procesului de sinteză, prin utilizarea unei cantități judicioasă dozată pentru obținerea unui grad de dopare de 2%, respectiv 3% (procente de masă) pentru fiecare dopant utilizat;
- Pentru sinteza nanocristalelor de dioxid de titan prin metoda sol-gel s-au identificat și realizat experimentele științifice utilizând ca precursor, izopropoxid de titan, iar ca variabilă, 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 al autoclavei a fost de 50%, iar încălzirea s-a realizat în câmp de microunde.
- Pentru sinteza dioxidului de titan prin metoda hidrotermal rapid 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 al autoclavei a fost de 50%. Încălzirea s-a realizat în ulei siliconic încălzit în prealabil la temperatura de lucru.
- După cum a fost menționat, principala țintă în ce privește structura cristalină a materialelor sintetizate a fost dezvoltarea fazei anatas a

dioxidului de titan, ca fază unică sau ca fază covârșitor predominantă. O altă țintă urmărită a fost, de asemenea, obținerea texturii adecvate a materialului, din punct de vedere al distribuției granulometrice, și anume dimensiunile medii ale particulelor să fie situate în domeniul nanometric, mai precis în intervalul 1-100 nm (IUPAC).

➤ *În urma analizei prin difracție de raze X (XRD) s-a identificat structura cristalină a fazelor prezente în sistem, s-a pus în evidență compoziția cristalină:*

- ❖ 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.
- ❖ Natura dopantului și gradul de dopare al dioxidului de titan sintetizat prin metoda sol-gel nu influențează structura cristalină a nanomaterialelor obținute;
- ❖ 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.
- ❖ La materialele sintetizate prin metoda hidrotermal rapid apare amestec de faze anatas-brookit, exceptând TiO₂ 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 sintetizate prin MHR a fost influențată de tipul dopantului și de temperatura de lucru.
- ❖ Tipul și gradul de dopare a dioxidului de titan nu a influențat structura cristalină a materialelor sintetizate prin metoda SG și MHMW.

➤ *Rezultatele UV-VIS pentru probelor selectate sintetizate prin cele trei metode arată că:*

- ❖ Spectrele UV-VIS pentru materialele de dioxid de titan nedopat, sintetizat prin metoda SG absoarbe doar în domeniul UV cu lungimea de undă mai mică de 390 nm. adică în domeniul UV.
- ❖ În cazul materialelor de dioxid de titan dopate cu 2%, respectiv 3% Fe sau N sintetizate prin SG s-a obținut o deplasare a absorbției în spectrul vizibil în domeniul lungimii de undă de 410-460 nm. Gradul de dopare a influențat foarte puțin deplasarea spectrului de absorbție în domeniul vizibil.

- ❖ Materialele de dioxid de titan dopate cu 2%, respectiv 3% Fe sau N sintetizate prin MHMW prezintă o bandă de absorbție în domeniul vizibil până la maxim 480 nm.
 - ❖ Pentru materialele de dioxid de titan dopate cu 2%, respectiv 3% Fe sau N sintetizate prin MHR s-a obținut o bandă de absorbție de până la maxim 450 nm.
- *Analiza FT-IR a probelor selectate sintetizate prin cele trei metode a arătat:*
- ❖ Benzile de absorbție caracteristice TiO_2 în domeniul numerelor de undă cuprins între 400 și 600 cm^{-1} reflectă prezența unei legături de metal-oxigen Ti-O-Ti;
 - ❖ Prezența benzii atribuită vibrațiilor de inflexiune a legăturii C-H la numărul de undă de 2846 cm^{-1} și 2915 cm^{-1} , pentru toate probele;
 - ❖ În cazul materialelor de dioxid de titan dopate cu N legătura N- TiO_2 indică un vârf de absorbție slab la lungimea de undă $2360,4 \text{ cm}^{-1}$, caracteristic vibrației de extindere a legăturii N-H datorită dopării cu azot.
 - ❖ Pentru materialele de dioxid de titan dopate cu fier, legătura dintre ionii de fier și dioxidul de titan poate fi atribuită prezenței peak-urilor în jurul valorii de 1600 cm^{-1} (extindere antisimetrică, foarte puternică).
 - ❖ Spectrele FT-IR obținute pentru materialele sintetizate prin cele trei metode prezintă diferențe în ceea ce privește benzile caracteristice modurilor de întindere a legăturii Ti-OH din domeniul de undă $3345\text{-}3548 \text{ cm}^{-1}$;
- *Determinarea suprafeței specifice, care reprezintă un aspect foarte important pentru aplicațiile materialelor în studiul efectului bactericid, arată că:*
- ❖ valorile cele mai mici ale suprafeței specifice s-a obținut pentru materialele de dioxid de titan nedopat obținut prin toate cele trei metode de sinteza utilizate.
 - ❖ Suprafața specifică a TiO_2 dopat depinde de metoda de sinteză în același fel ca și TiO_2 nedopat și de natura dopantului, probabil și datorită modului cum s-a realizat doparea. Astfel prezența fierului mărește aria suprafeței specifice față de prezența azotului.
- *Rezultatele analizei SEM/EDAX au permis stabilirea următoarelor concluzii:*

- ❖ Metoda de sinteză sol-gel a permis obținerea de TiO_2 nedopat și dopat cu N și Fe (2% și 3%) cu formă sferică aglomerate în formațiuni asimetrice, cu dimensiuni cuprinse între 4-7 nm. Din analiza elementală s-a demonstrat puritatea materialelor, iar conținutul de dopant este proporțional cu gradul de dopare pentru ambii ioni (N și Fe);
- ❖ Rezultatele SEM obținute pentru materialele sintetizate prin MHMW reiese că nanoparticulele au formă sferică, sunt bine diferențiate, aglomerate în formațiuni asimetrice, iar dimensiunea nanosferelor este cuprinsă între 5-8 nm. Analiza semicantitativă EDAX a evidențiat faptul că materialele obținute sunt pure, fiind identificate peak-urile atribuite Ti, O, Fe și N
- ❖ Din analiza morfologică a suprafeței a materialelor de dioxid de titan dopat și nedopat sintetizate prin MHR a rezultat că particulele au formă sferică și sunt puternic aglomerate, fără să prezinte conglomeratele sferice, iar dimensiunile particulelor sunt cuprinse între 13-18 nm. Analiza elementală a pus în evidență puritatea materialului, fiind prezente doar peak-urile specifice titanului, oxigenului, fierului și azotului.
- ❖ Aceste metode de caracterizare au permis determinarea și stabilirea unor caracteristici esențiale ale materialelor pentru aplicarea acestora. Astfel, pe baza rezultatelor XRD s-au stabilit formele cristaline anatas și rutil ale TiO_2 și s-au selectat doar materialele care conțin forma anatas pentru următoarele caracterizări și aplicații.

➤ *Rezultatele experimentale privind activitatea catalitică a materialelor sintetizate pentru decolorarea și degradarea colorantului RY125 au evidențiat următoarele concluzii:*

- ❖ Activitatea fotocatalitică a materialelor catalitice sintetizate a fost determinată pentru degradarea colorantului RY 125 prin iradiere UV și VIS;
- ❖ Toate materialele catalitice, TiO_2 nedopat și dopat cu N sau Fe, sintetizate prin sol-gel, hidrotermal în câmp de microunde și hidrotermal rapid au prezentat activitate catalitică pentru decolorarea și degradarea colorantului RY125 în domeniile de iradiere UV și VIS;
- ❖ Toate materialele catalitice au prezentat capacitate de adsorbție pentru colorantul RY 125, etapa de adsorbție fiind o condiție necesară în procesul de fotocataliză;
- ❖ Tipul și gradul de dopare a TiO_2 nu a influențat capacitatea de adsorbție a catalizatorului. În schimb, metoda de sinteză a afectat capacitatea de adsorbție, cea mai bună capacitate obținându-se pentru catalizatorul obținut prin metoda hidrotermal rapid;

- ❖ În domeniul de iradiere UV, TiO_2 nedopat a prezentat performanța cea mai ridicată de degradare a colorantului RY125 comparativ cu TiO_2 dopat.
- ❖ În domeniul de iradiere VIS activitatea catalitică pentru decolorarea și degradarea colorantului RY125 a scăzut astfel: TiO_2 nedopat < TiO_2 -dopat cu Fe < TiO_2 dopat cu N;
- ❖ Un efect semnificativ asupra performanței catalizatorilor a avut-o metoda de sinteză. Metoda hidrotermal rapid a permis obținerea catalizatorului cu proprietăți îmbunătățite, în special cele adsorbante, influențând astfel și randamentul global al procesului de fotocataliză.
- ❖ De asemenea, utilizarea unei concentrații mai ridicate de precursor al dopantului pentru obținerea unui grad de dopare mai ridicat a afectat pozitiv activitatea fotocatalitică a TiO_2 dopat pentru degradarea colorantului RY125.
- ❖ Aceste rezultate dovedesc potențialul de utilitate practică a materialelor catalitice de TiO_2 dopat cu N sau Fe pentru decolorarea și degradarea apelor reziduale cu conținut de colorant RY 125.

➤ **Elementele de noutate aduse de acest studiu se referă la:**

- ❖ Sinteza materialelor fotocatalitice de TiO_2 nedopat și TiO_2 dopate cu Fe sau N prin metode convenționale și alternative;
- ❖ Caracterizarea materialelor sintetizate precum și modul de corelare a caracteristicilor materialelor cu testarea aplicativă a acestora ca fotocatalizator;
- ❖ Selectarea și optimizarea metodelor de sinteză prin parametri comuni și specifici în funcție de scopul propus – obținerea fazei cristaline anatas a TiO_2 și TiO_2 dopat cu Fe sau N care să prezinte stabilitate și funcționalitate foarte bună ca fotocatalizator sub iradiere în domeniul vizibil;
- ❖ Abordarea și optimizarea metodelor neconvenționale de sinteză de tip hidrotermal în câmp de microunde și hidrotermal rapid pentru obținerea TiO_2 nedopat și TiO_2 dopat care să prezinte activitate fotocatalitică în vizibil;
- ❖ Stabilirea performanței materialelor dopate ca fotocatalizator pentru degradarea fotocatalitică a colorantului *Yellow 125* sub iradiere în vizibil;
- ❖ În plus, acest studiu poate fi privit și ca o procedură indirectă de selectare a condițiilor de sinteză prin cele trei metode, vizată fiind obținerea formei cristaline anatas a TiO_2 nedopat și a TiO_2 dopat cu Fe sau N.

Cunoașterea aprofundată a caracteristicilor și comportării materialelor fotocatalitice reprezintă o etapă care condiționează finalitatea concretă ale acestora.

De asemenea, corelarea condițiilor de sinteză a unui anumit tip de material fotocatalitic cu destinație specifică prin testarea aplicativă permite optimizarea metodelor de obținere și aplicare fotocatalitică a acestora.

Deoarece acest studiu s-a focalizat doar pe optimizarea metodelor de sinteză pentru obținerea formei cristaline anatas a TiO_2 nedopat și TiO_2 dopat cu Fe sau N și aplicarea acestuia ca fotocatalizator, problematica abordată deschide noi direcții de cercetare, astfel:

- Abordarea altor tipuri de aplicații fotocatalitice ale materialului care să vizeze și imobilizarea acestuia în vederea eliminării etapei de separare a materialului după utilizare;
- Optimizarea condițiilor de sinteză pentru obținerea formei cristaline anatas a TiO_2 dopat și TiO_2 dopat cu Fe sau N prin corelarea caracterizării acestuia și testarea aplicativă fotocatalitică în diverse scopuri;
- Optimizarea condițiilor de sinteză pentru obținerea celor două forme cristaline anatas și rutil a TiO_2 nedopat și TiO_2 dopat cu Fe sau N în anumite proporții prin corelarea caracteristicilor specifice și performanța aplicativă fotocatalitică.

Bibliografie

- [1]. Crisan M., Braileanu A., Raileanu M., Zaharescu M., Crisan D., Dragan N., Anastasescu M., A. Ianculescu, I. Nitoi, V.E. Marinescu, S.M. Hodoroagea, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 705–711.
- [2]. V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 217–226.
- [3]. J. Zita, J. Krýsa, A. Mills, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 203 (2009) 119–124.
- [4]. L. Fan, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu, *Appl. Catal. A: Gen.* 246 (2003) 87–95.
- [5]. C.-I. Wu, J.-W. Huang, Y.-L. Wen, S.-B. Wen, Y.-H. Shen, M.-Y. Yeh, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1923–1926.
- [6]. K.R. Patil, S.D. Sathaye, Y.B. Kholam, S.B. Deshpande, N.R. Pawaskar, A.B. Mandale, *Mater. Lett.* 57 (2003) 1775–1780.
- [7]. N. Arimitsu, A. Nakajima, Y. Kameshima, Y. Shibayama, H. Ohsaki, K. Okada, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2173–2177.
- [8]. P. Kluson, H. Luskova, T. Cajthaml, O. Solcov, *Thin Solid Films* 495 (2006) 18–23.
- [9]. T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umabayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, *Appl. Catal. A: Gen.* 265 (2004) 115–121.
- [10]. G. Li, L. Chen, N.M. Dimitrijevic, K.A. Gray, *Chem. Phys. Lett.* 451 (2008) 75–79.
- [11]. X. Zhang, L. Lei, *Mater. Lett.* 62 (2008) 895–897.
- [12]. F. Peng, L. Cai, H. Yu, H. Wang, J. Yang, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 130–136.
- [13]. W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, *Appl. Catal. B: Environ.* 69 (2007) 138–144.
- [14]. G. Zhang, X. Ding, F. He, X. Yu, J. Zhou, Y. Hu, J. Xie, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (5–6) (2008) 1102–1106.
- [15]. S. Liu, J.-H. Yang, J.-H. Choy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 179 (2006) 75–80.
- [16]. L. Arnelao, D. Barreca, B. Moraru, *J. Non-Crystal. Solids* 316 (2–3) (2003) 364–371.
- [17]. N. Carmona, E. Herrero, J. Llopis, M.A. Villegas, *Sensors Actuators B* 126 (2007) 455–460.
- [18]. Y. Yang, P. Wang, *Polymer* 47 (8) (2006) 2683–2688.
- [19]. L. Yun, *Anal. Chim. Acta* 486 (1) (2003) 63–72.
- [20]. P.C.A. Jeronimo, A.N. Araujo, M. Conceica, B.S.M. Montenegro, *Talanta* 72 (2007) 13–27.
- [21]. S. Skaarup, K. West, B. Zachau-Christiansen, M. Popal, J. Kappel, J. Kron, G. Eichinger, G. Semrau, *Electrochim. Acta* 43 (10–11) (1998) 1589–1592.
- [22]. A.R. Phani, M. Passacantando, S. Santucci, *J. Non-Crystal. Solids* 353 (5–7) (2007) 663–669.
- [23]. R. Campostrini, M. Ischia, L. Palmisano, *J. Therm. Anal. Calorim.* 75 (1).
- [24]. Parala, H.; Devi, A.; Bhakta, R.; Fischer, R. A. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*,
- [25]. Trentler, T. J.; Denler, T. E.; Bertone, J. F.; Agrawal, A.; Colvin, V. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1613.
- [26]. Niederberger, M.; Bartl, M. H.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4364.

- [27]. Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025.
- [28]. Sfirloagă P., Lăzău C., Rațiu C., Orha C., Grozescu I., Vaszilcsin N., *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, p. 1884 – 1888, Vol. 12, ISS9, 2010
- [29]. Scolan, E.; Sanchez, C. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3217.
- [30]. Buonsanti, R.; Grillo, V.; Carlino, E.; Giannini, C.; Curri, M. L.; Innocenti, C.; Sangregorio, C.; Achterhold, K.; Parak, F. G.; Agostiano, A.; Cozzoli, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16953.
- [31]. Cozzoli, P. D.; Fanizza, E.; Curri, M. L.; Laub, D.; Agostiano, A. *Chem. Commun.* **2005**, 942.
- [32]. Joo, J.; Kwon, S. G.; Yu, T.; Cho, M.; Lee, J.; Yoon, J.; Hyeon, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15297.
- [33]. Zhang, Z.; Zhong, X.; Liu, S.; Li, D.; Han, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3466.
- [34]. Xiaobo Chen, Samuel S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891-2959.
- [35]. Moritz, T.; Reiss, J.; Diesner, K.; Su, D.; Chemseddine, A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8052.
- [36]. Sugimoto, T.; Okada, K.; Itoh, H. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *193*, 140.
- [37]. Uekawa, N.; Kajiwara, J.; Kakegawa, K.; Sasaki, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *250*, 285.
- [38]. Zhang, H.; Banfield, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3481.
- [39]. Kim, K. D.; Kim, H. T. *Colloids Surf., A* **2002**, *207*, 263.
- [40]. Hong, S. S.; Lee, M. S.; Park, S. S.; Lee, G. D. *Catal. Today* **2003**, *87*, 99.
- [41]. Li, G. L.; Wang, G. H. *Nanostruct. Mater.* **1999**, *11*, 663.
- [42]. Zhang, D.; Qi, L.; Ma, J.; Cheng, H. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3677.
- [43]. Lim, K. T.; Hwang, H. S.; Ryoo, W.; Johnston, K. P. *Langmuir* **2004**, *20*, 2466.
- [44]. Lin, J.; Lin, Y.; Liu, P.; Meziani, M. J.; Allard, L. F.; Sun, Y. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11514.
- [45]. Cornelia Bandas (Ratiu), Carmen Lazau, **Anamaria Dabici**, Paula Sfirloaga, Nicolae Vaszilcsin, Ioan Grozescu, Virgil Tiponut, *Chem Bull "Politehnica" Timisoara*, in press, 2011.
- [46]. Yang, J.; Mei, S.; Ferreira, J. M. F. *Mater. Sci. Eng., C* **2001**, *C15*, 183.
- [47]. **A. Dabici**, I. Grozescu, C. Lăzău, M. Nitu, **Brevet de inventie RO125623-A2**
- [48]. C. Rațiu, C. Orha, C. Lăzău, P. Sfirloagă, A. Ioițescu, F. Manea, **A. Grozescu**, P. Barvinschi, P. Vlazan, I. Grozescu, *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, *8* (2009), ISSN 1810-648X, p. 70.
- [49]. Chen D., Xu R., *Mat. Res. Bull.*, *29*, (1994), 1183.
- [50]. Mukhopadhyay A. K., Mitra P., Chatterjee A.P., Maiti H.S., *J. Mat. Sci. Letts.* *17*, (1998), 625.
- [51]. Tanaka Y., Tsuji M., *Mat. Res. Bull.*, *29*, (1994), 1183.
- [52]. Qian Y., Chen Q., Chen Z., Fan C., Zhou G., *J. Mater. Chem.*, *3*(2), (1993), 203.
- [53]. Caballero L., Whitehead K.A., Allen N.S., Verran J., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *202*, (2009), 92.
- [54]. Lăzău C., Sfirloagă P., Vlăzan P., Novaconi Ș., Miron I., Rațiu C., Mocanu L., Ioițescu A., Grozescu I., *Chem. Bull., "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara)*, Volume *53* (67), (2008), 273.
- [55]. Aruna S.T., Tirosh S., Zaban A., *J. Mater. Chem.*, *10*, (2000), 2388.

- [56]. Pavasupree S., Suzuki Y., Yoshikawa S., Kawahata R., *Journal of Solid State Chemistry* 178, (2005), 3110.
- [57]. Hua T., Junfeng M., Kang L., Jinjun L., *Ceramics International*, 35, 3, (2009), 1289.
- [58]. Rațiu C., Orha C., Lăzău C., Sfirloagă P., Ioițescu A., Manea F., **Grozescu A.**, Barvinschi P., Vlăzan P., and Grozescu I., *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 8 (2009), ISSN 1810-648X, 70.
- [59]. Obata A., Kasuga T., *Key Eng. Mater.* 361–363, (2008), 609.
- [60]. Komarneni S., Rajha R.K., Katsuki H., *Mater. Chem. Phys.* 61, (1999), 50. *Sol.Cells* 84, (2004), 135.
- [61]. Corradi B. A., Bondioli F., Focher B., Ferrari A.M., Grippo C., Mariani E., Villa C., *J. Am. Ceram. Soc.* 88, (2005), 2639.
- [62]. Mingos D.M.P., Baghrust D.R., *Chem. Soc. Rev.* 20, (1991), 1.
- [63]. Ohgushi T., Ishimaru K., Komarneni S., *J. Porous Mater.* 8, (2001), 23.
- [64]. Jia X., He W., Zhang X., Zhao H., Li Z., Feng Y., *Nanotechnology* 18, (2007), 075602.
- [65]. Jaroenworarluck A., Panyathanmaporn T., Soontornworajit B., Supothina S., *Surf. Interf. Anal.* 38, (2006), 765.
- [66]. Katsuki H., Furuta S., *J. Am. Ceram. Soc.* 82, (1999), 2257.
- [67]. Murugan A.V., Samuel V., Ravi V., *Mater. Lett.* 60 ,(2006), 479.
- [68]. He Z., Yang S., Ju Y., Sun C., *Journal of Environmental Sciences*, 21, 2, (2009), 268.
- [69]. Wilson G.J., Matijasevich A.S., Mitchell D.R.G., Schulz J.C., Will G.D., *Langmuir* 22, (2006), 2016.
- [70]. Zhang P. , Yin S., Sato T., *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 , (2009), 118.
- [71]. Li, X. L.; Peng, Q.; Yi, J. X.; Wang, X.; Li, Y. D. *Chem.sEur. J.* **2006**, 12, 2383.
- [72]. Yang, S. W.; Gao, L. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, 99, 437.
- [73]. Kim, C. S.; Moon, B. K.; Park, J. H.; Chung, S. T.; Son, S. M. *J. Cryst. Growth* **2003**, 254, 405.
- [74]. Xu, J.; Ge, J. P.; Li, Y. D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 2497.
- [75]. Kim, C. S.; Moon, B. K.; Park, J. H.; Choi, B. C.; Seo, H. J. *J. Cryst. Growth* **2003**, 257, 309.
- [76]. Wen, B.; Liu, C.; Liu, Y. *New J. Chem.* **2005**, 29, 969.
- [77]. Wen, B.; Liu, C.; Liu, Y. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6503.
- [78]. Wu, J. M. *J. Cryst. Growth* **2004**, 269, 347.
- [79]. Wu, J. M.; Hayakawa, S.; Tsuru, K.; Osaka, A. *Scripta Mater.* **2002**, 46, 101.
- [80]. Peng, X.; Chen, A. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2542.
- [81]. Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2003**, 3, 277.
- [82]. ***Sanyo Electric Co., Ltd. *Jp. Patent No. 58,103,776*, 1983.
- [83]. S. Tassan, G. M. Ferrari, *J. Plankton Res.*, **24**, 757, 2002.
- [84]. R. B. Cole, *Electrospray Ionization Mass Spectrometry: instrumentation and applications, fundamentals*, John Wiley & Sons Inc., 1997.
- [85]. ***A. S. Frank, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry* 1997.
- [86]. D. Bojin, D. Bunea, F. Miculescu, *Microscopie electronică de baleiaj și aplicații*, Editura Agir, București, 2005.
- [87]. K. Jansen, *Microporous Materials* (H. Robson, Eds.), **22**, 531, 1998.
- [88]. R. Richards, *Surface and Nanomolecular Catalysis*, 2006.

- [89]. S. Brauner, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309, 1938.
- [90]. S. Vahur, A. Teearu, I. Leito, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **75**, 3, 1061, 2010.
- [91]. Mills A., Davies R.H., Worsley D., *Chem. Soc. Rev.* 22, (1993), 417.
- [92]. Lăzău C., Burada F., Siloși I., Sfirloagă P., Rațiu C., Orha C., Novaconi Ș., Vlăzan P., Rogoz I., Rogoz S., Barvinschi P., Grozescu I., *Scientific and Technical Bulletin* 13, ISSN 1582-1021, (2008), 48.
- [93]. Lăzău C., Sfirloagă P., Rațiu C., Orha C., Ioițescu A., Miron I., Novaconi Ș., Hădărugă D. I., Hădărugă N. G., Bandur G. N., Rusu G., Grozescu I., *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol.11, ISSN: PRINT: 1454 – 4164, (2009), 981.
- [94]. Zhang H., Banfield J.F., *J. Phys. Chem. B* 104, (2000), 3481.
- [95]. Hengerer R., Bolliger B., Erbudak M., Grätzel M., *Surf. Sci.* 460, (2000), 162.
- [96]. Liang Y., Gan S., Chambers S.A., Altman E.I., *Phys. Rev. B*, 63, (2001), 235.
- [97]. Wagner C., Traud W., Mansfeld F., *Corrosion* 62, (2006), 843.
- [98]. Heller A., *Acc. Chem. Res.* 28, (1995), 503.
- [99]. Tang H., Prasad K., Sanjines R., Schmid P.E., Levy F., *J. Appl. Phys.* 75, (1994), 2042.
- [100]. Hirasawa M., Seto T., Orii T., Aya N., Shimura H., *Appl. Surf. Sci.* 197-198, (2002), 661.
- [101]. Xiaobo Chen, Samuel S. Mao, *Chem. Rev.* 107, (2007), 2891-2959.
- [102]. Aduda B.O., Ravirajan P., Choy K.L., Nelson J., *Int. J. Photoenergy* 6, (2004), 141.
- [103]. P. Sfirloagă, *Teză de doctorat*, Universitatea „Politehnica” Timișoara, Seria **4**: Inginerie Chimică, nr. 44, Ed. Politehnică, 2010.
- [104]. Frank S.N., Bard A.J., *J. Am. Chem. Soc.* 99, (1977), 303.
- [105]. S. Malato, J. Blanco, J. Caceres, A. R. Fernandez-Alba, A. Agüera, A. Rodriguez, *Catalysis Today*, **76**, (2002), 209.
- [106]. M. Hincapie, M.I. Maldonado, I. Oller, W. Gernjak, J.A. Sanchez-Perez, M.M. Ballesteros, S. Malato, *Catal. Today*, **101**, (2005), 203.
- [107]. J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, C. McCullagh, P.S. Dunlop, *International Journal of Photoenergy*, (2008), Article ID 631597.
- [108]. Y. Ohko, K. Iuchi, C. Niwa, T. Tatsuma, T. Nakashima, T. Iguchi, Y. Kubota, A. Fujishima, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, (2002), 4175.
- [109]. K. Sunada, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Environ. Sci. Technol.* **37**, (2003), 4785.
- [110]. A. G. Rincon, C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, **139**, (2001), 233.
- [111]. **A. Dabici**, P. Sfirloaga, C. Lazau, C. Badas (Ratiu), C. Misca, N. Vaszilcsin, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6 (3) pp. 1325-1332, 2011.
- [112]. S. A. Grinshpun, A. Adhikari, T. Honda, K. Y. Kim, M. Toivola, K. S. Ramchander-Rao, T. Reponen, *Environ. Sci. Technol.* **41**, (2007), 606.
- [113]. E. Pelizzetti, C. Minero, V. Maurino, H. Hidaka, N. Serpone, *Ann Chim (Rome)*, (1990), 80.
- [114]. H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Chemosphere* **51**, (2003), 855.
- [115]. W. K. Jo, K. H. Park, *Chemosphere* **57**, (2004), 555.
- [116]. Zukalova M, Zukal A, Kavan L, Nazeeruddin M K, Liska P, Graetzel M. *Nano Lett*, 2005, **5**: 1789.
- [117]. G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, *Sens. Lett.* **1**, (2003), 42.

- [118]. L. D. Birkefeld, A. M. Azad, S. A. Akbar, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, (1992), 2964.
- [119]. C. M. Carney, S. Yoo, S. A. Akbar, *Sens. Actuators*, **B108**, (2005), 29.
- [120]. G. S. Devi, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira, *Sens. Actuators*, **B87**, (2002), 122.
- [121]. V. Demarne, S. Balkanova, A. Grisel, D. Rosenfeld, F. Levy, *Sens. Actuators*, **B 14**, (1993), 497.
- [122]. A. Trinchì, Y. X. Li, W. Wlodarski, S. Kaciulis, L. Pandolfi, S. Viticoli, E. Comini, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators*, **B95**, (2003), 145.
- [123]. S. Hasegawa, Y. Sasaki, S. Matsuhara, *Sens. Actuators*, **B 14**, (1993), 509.
- [124]. R. K. Sharma, M. C. Bhatnagar, *Sens. Actuators*, **B56**, (1999), 215.
- [125]. J. Sheng, N. Yoshida, J. Karasawa, T. Fukami, *Sens. Actuators*, **B41**, (1997), 131.
- [126]. M. T. Wu, X. Yao, Z. H. Yuan, H. T. Sun, W. C. Wu, Q. Chen, G. Y. Xu, *Sens. Actuators*, **B 14**, (1993), 491.
- [127]. M. Shen, Z. Wu, H. Huang, Y. Du, Z. Zou, P. Yang, *Mater. Lett.* **60**, (2006) 693.
- [128]. E. Comini, V. Guidi, C. Frigeri, I. Ricco, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators*, **B77**, (2001), 16.
- [129]. G. Sberveglieri, E. Comini, G. Faglia, M. Z. Atashbar, W. Wlodarski, *Sens. Actuators*, **B66**, (2000), 139.
- [130]. A. M. Ruiz, A. Cornet, J. R. Morante, *Sens. Actuators*, **B111-B112**, (2005), 7.
131. M. Ferroni, M. C. Carotta, V. Guidi, G. Martinelli, F. Ronconi, O. Richard, D. Van Dyck, *J. Sens. Actuators*, **B68**, (2000), 140.
132. M. Ferroni, M. C. Carotta, V. Guidi, G. Martinelli, F. Ronconi, M. Sacerdoti, E. Traversa, *Sens. Actuators*, **B77**, (2001), 163.
133. R. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem B*, **105**, (2001), 1984.
- [134]. C.H. Xue, S.T. Jia, J. Zhang, J.Z. Ma, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11** (2010) 033002.
135. A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.* **1**, (2000), 1.
136. Y. Takata, S. Hidaka, J.M. Cao, T. Nakamura, H. Yamamoto, M. Masuda, T. Ito, *Energy* **30**, 2005, 209.
137. M. Miyauchi, A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Adv. Mater.* **12**, (2000), 1923.
138. X. Zhang, A. Fujishima, M. Jin, A.V. Emeline, T. Murakami, *J. Phys. Chem. B* **110**, (2006), 25142.
139. H. Irie, S. Washizuka, Y. Watanabe, T. Kako, K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.* **152**, (2005), E351.
140. A. Fujishima, X. Zhang, A. D. Tryk, *Surface Science Reports*, **63**, (2008), 515.
141. T. D. Kubritskaya, I. V. Drako, V. N. Sorokina, R. V. Drondina, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **6**, (2000), 62.
142. E. Brillias, R. Sauleda, J. Casado, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, (1998), 759.
143. Tafalla D, Salvador P. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1989, **270**: 285
144. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *BKC, Inc.*, Tokyo, (1999).
145. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* **1**, (2000), 1.
146. I. K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.* **49** (2004) 1–14.

147. U. Galla, P. Kritzer, J. Bringmann, H. Schmieder, *Chem. Eng. Tech.*, **23** (3), (2000), 230.
148. P. Borker, A.V. Salker, Photocatalytic degradation of textile azo dye over $Ce_{1-x}Sn_xO_2$ series, *Mater. Sci. Eng. B* 133 (2006) 55–60.
148. H.M. Coleman, B.R. Eggins, J.A. Byrne, F.L. Palmer, E. King, Photocatalytic degradation of 17- β -oestradiol on immobilized TiO_2 , *Appl. Catal. B: Environ.* 24 (2000) L1–L5.
150. H. Zollinger (Ed.), 2nd revised ed., VCH, 1991.
151. A.G.S. Prado, L.B. Bolzon, C.P. Pedroso, A.O. Moura, L.L. Costa, *Appl. Catal. B: Environ.* 82 (2008) 219–224.
152. W.Z. Tang, H. An, *Chemosphere* 31 (1995) 4158–4170.
153. O.J. Hao, H. Kim, P.C. Chiang, *Environ. Sci. Technol.* 30 (2000) 449–502.
154. M. Sleiman, D. Vildoza, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, *Appl. Catal. B: Environ.* 77 (2007) 1–11.
155. Y.M. Slokar, A.M.L. Marechal, *Dyes Pigm.* 37 (4) (1998) 335–356.
156. W.G. Kuo, *Water Res.* 26 (1992) 881–886.
157. M. Saquiba, M.A. Tariqa, M. Faisala, M. Muneer, *Desalination* 219 (2008) 301–311.
158. E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
159. I. Arslan, A.I. Balcioglu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001) 53–60.
160. Fujishima, A., Honda, K., *Nature*:238, 1972.
161. Fox, M.A., Dulay, M.T., (1993), *Heterogeneous photocatalysis. Chemical Reviews* 93:341–357.
162. A. Mills, L. Hunt, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108, 1–35, 1997.
163. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Solid State Chem.* 32 (2004) 33–177.
164. U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 9 (2008) 1–12.
165. Mills, A., LeHunte, S., (1997), *J. of Photochem. and Photobiol. A* 108:1–35.
166. Pirkanniemi, K., Sillanpaa, M., (2002), *Chemosphere* 48:1047–1060.
167. Al-Ekabi, H, Serpone, N/, (1988), *Journal of Physical Chemistry*, 92:5726–5731.
168. Chen, D., Ray, A.K., (2001), *Chemical Engineering Science* 56:1561–1570.
176. Y. Zhiyong, H. Keppner, D. Laub, E. Mielczarski, J. Mielczarski, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, J. Kiwi, *Appl. Catal. B: Environ.* 79 (2008) 63–71.
169. S. Hasegawa, Y. Sasaki, S. Matsuhara, *Sens. Actuators*, **B 14**, (1993), 509–124.
170. D.W. Bahnemann, J. Cunningham, M.A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone, in: R.G. Zepp, G.R. Heltz, D.G. Crosby (Eds.), *Aquatic Surface Photochemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, 1994, p. 261.
171. M.S.T. Concalves, A.M.F. Oliveira-Campos, M.M.S. Pinto, P.M.S. Plasencia, M.J.R.P. Queiroz, *Chemosphere* 39 (1991) 781.
182. C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2) (2003) 319–332.
173. M.A. Fox, M.T. Dulay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341.
174. M.A. Fox, M.T. Dulay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341.
175. S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 77 (2003) 65.
176. W. Baran, A. Makowski, W. Wardas, *Dyes Pigm.* 76 (2008) 226–230.
177. K.-H. Wang, Y.-H. Hsieh, C.-H. Wu, C.-Y. Chang, *Chemosphere* 40 (2000) 389–394.

178. W. Baran, A. Makowski, W. Wardas, *Chemosphere* 53 (2003) 87–95.
179. W.Z. Tang, H. A., *Chemosphere* 31 (1995) 4171–4183.
180. M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.* 40 (2003) 271–286.
181. M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, *Dyes Pigm.* 77 (2008) 327–334.
182. I. K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 1–14.
183. M. Saquib, M. Muneer, *Dyes Pigm.* 56 (2003) 37–49.
184. J. Sun, L. Qiao, S. Sun, G. Wang, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 312–319.
185. P. Bouras, E. Stathatos, P. Lianos, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 51–59.
186. Y. Zhiyong, M. Bensimon, V. Sarria, I. Stolitchnov, W. Jardim, D. Laub, E. Mielczarski, J. Mielczarski, L. Kiwi-Minsker, *J. Kiwi, Appl. Catal. B: Environ.* 76 (2007) 185–195.
187. Y. Li, S. Peng, F. Jiang, G. Lu, S. Li, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (4) (2007) 393–402, JSCS-3569.
188. G. Liu, X. Zhang, Y. Xu, X. Niu, L. Zheng, X. Ding, *Chemosphere* 59 (2005) 1367–1371.
189. B. Xin, P. Wang, D. Ding, J. Liu, Z. Ren, H. Fu, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2569–2574.
190. D. Curco', J. Gime' nez, A. Addardak, S. Cervera-March, S. Esplugas, *Catal. Today* 76 (2002) 177.
191. M. Qamar, M. Muneer, D. Bahnemann, *J. Environ. Manage.* 80 (2006) 99.
192. C. Karunakaran, S. Senthilvelan, *Catal. Comm.* 6 (2005) 159.
193. L. Yang, Z. Liu, *Energy Convers. Manage.* 48 (2007) 882.
194. N. Serpone, G. Sauv, R. Koch, H. Tahiri, P. Pichat, P. Piccinini, E. Pelizzetti, H. Hisao, *J. Photochem. Photobiol. A* 94 (1996) 191.
195. C. Minero, D. Vione, *Appl. Catal. B: Environ.* 67 (2006) 257.
196. Ohko, Y.; Ikeda, K.; Rao, T. N.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie* **1999**, 213, 33.
197. M. Abu Tariq, M. Faisal, M. Muneera, D. Bahnemann, *J. Mol. Catal. A.* 265 (2007) 231.
198. D.S. Bhatkhande, S.P. Kamble, S.B. Sawant, V.G. Pangarkar, *Chem. Eng. J.* 102 (2004) 283.
199. M. Huqul, E. Ercaq, R. Apak, *J. Environ. Sci. A: Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.* 37 (2002) 365.
200. G. Palmisano, M. Addamo, V. Augugliaro, T. Caronna, A. Di Paola, E.G. Lo' ipez, V. Loddo, G. Marci'a, L. Palmisano, M. Schiavello, *Catal. Today* 122 (2007) 118.
201. J. Aran' a, J.L.M. Nieto, J.A.H. Melia' n, J.M.D. Rodriguez, O.G. Diaz, J.P. Perna, C.A. Bergasa, J. Mendez, *Chemosphere* 55 (2004) 893.
202. C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.-M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A* 158 (2003) 27.
203. K. Kogo, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1705.
204. Y. Gao, H. Liu, *Mater. Chem. Phys.* 92 (2005) 604.
205. M.R. Mohammadi, M.C. Cordero-Cabrera, D.J. Fray, M. Ghorbani, *Sens. Actuat. B* 120 (2006) 86.
206. U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53.
207. J. Kry' sa, M. Keppert, J. Jirkovsky' , V. S'tengl, J. S'ubrt, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 333.
208. B. Kraeutler, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5958.
209. E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poullos, *Appl. Catal. B: Environ.* 59 (2005) 81.

210. Anderozzi, R.; Caprio, v.; Insola, A.; Longo, G.; Tufano, V. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2000**, *75*, 131.
211. Boer, K. W. *Survey of Semiconductor Physics*, Van Nostrand Reinhold: NewYork, 1990.
212. Mills, A.; Davies, R. H.; Worsley, D. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *12*, 417.
213. Nozik, A.J.; Memming, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13061.
214. Szczepankiewicz, S. H.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9842.
215. Agllon, J. A.; Figueras, A.; Garelik, S.; Spirkova, L.; Durand, J.; Cot, L. *J. Mater. Sci. Lett.* **1999**, *18*, 1319.
216. Jang, H. D.; Jeong, J. *Aerosol Sci. Technol.* **1997**, *23*, 553.
217. Haro-Poniakowski, E.; Rodriguez-Talavera, R.; de la Cruz Heredia, M.; Cano-Corona, O.; Arroyo-Murillo, R. *J. Mater. Res.* **1994**, *9*, 2102.
218. Gablenz, S.; Völtzke, D.; Abicht, H.-P.; Neumann-Zdralek, J. *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, *17*, 537.
219. Chan, C. K.; Porter, J. F.; Li, Y.-G.; Guo, W.; Chan, C.-M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 566.
220. Anderson, C.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9882.
221. Wyness, P.; Klausner, J. F.; Goswami, D.Y.; Schanze, K.S. *J. solar Energy Eng.* **1994**, *116*, 2.
222. Byrne, J.A.; Eggins, B.R.; Brown, N.M.D.; McKinney, B.; Rouse, M. *Appl. Catalysis B* **1998**, *17*, 25.
223. A. Fujishima, K. Honda, *Nature (London)* 238 (1972) 37.
224. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33.
225. I.T. Horv'ath, *Encycl. Catal.* 5 (2003) 577.
226. D. Lawless, N. Serpone, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5166.
227. D. Bahnemann, A. Henglein, J. Lilie, L. Spanhel, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 709.
228. M. Anpo, N. Aikawa, S. Kodama, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2569.
229. A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3120.
230. N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, E. Pelizzetti, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16655.
231. K. Domen, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, *Chem. Lett.* 4 (1982) 555.
232. J. Zhao, X. Yang, *Build. Environ.* 38 (2003) 645.
233. Y. Nakato, A. Tsumura, H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2402.
234. M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2006) 279.
235. K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A* 134 (2000) 139.
236. M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.* 97 (1987) 4305.
237. A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A* 108 (1997) 1.
238. H. Liu, X. Ye, Z. Lian, Y. Wen, W. Shangguan, *Res. Chem. Intermed.* 32 (2006) 9.
239. Z. Guo, R. Ma, G. Li, *Chem. Eng. J.* 119 (2006) 55.
240. N.T. Dung, N.V. Khoa, J.-M. Herrmann, *Inter. J. Photoenergy* 7 (2005) 11.
241. I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 1.
242. J.P.S. Valente, P.M. Padilha, A.O. Florentino, *Chemosphere* 64 (2006) 1128.
243. K. Demeestere, A. De Visscher, J. Dewulf, M. Van Leeuwen, H. Van Langenhove, *Appl. Catal. B: Environ.* 54 (2004) 261.
244. I.K. Konstantinou, V.A. Sakkas, T.A. Albanis, *Water Res.* 36 (2002) 2733.

245. K. Rajeshwar, C.R. Chenthamarakshan, S. Goeringer, M. Djukic, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 1849.
246. W.A. Zeltner, D.T. Tompkin, *Ashrae Transactions*, vol. III, American Society of Heating and Air-Conditioning Engineers Inc., 2005, part 2, p. 532.
247. Z. Zhang, P.A. Maggard, *J. Photochem. Photobiol. A* 186 (2007) 8.
248. H. Kim, W. Choi, *Appl. Catal. B: Environ.* 69 (2007) 127.
249. B. Ohtani, H. Osaki, S.-i. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 308.
250. G.N. Kryukova, G.A. Zenkovets, A.A. Shutilov, M. Wilde, K. Gu"nther, D. Fassler, K. Richter, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2006) 169.
251. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269.
252. H. Zou, Y.S. Lin, *Appl. Catal. A: Gen.* 265 (2004) 35.
253. J.L.G. Fierro, *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, CRC press, Taylor and Francis Group, 2006, pp. 597–611.
254. F. Peng, L. Cai, L. Huang, H. Yu, H. Wang, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (7) (2008) 1657–1664.
255. M. Bettinelli, V. Dallacasa, D. Falcomer, P. Fornasiero, V. Gombac, T. Montini, L. Romano, A. Speghini, Photocatalytic activity of TiO₂ doped with boron and vanadium, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 529–534.
256. C. Liu, X. Tanga, C. Moa, Z. Qiang, *J. Solid State Chem.* 181 (4) (2008) 913–919.
257. Uekawa, N.; Kajiwara, J.; Kakegawa, K.; Sasaki, Y. *J. Colloid Interface Sci.* (2002), 250, 285.
258. T. Horikawa, M. Katoh, T. Tomida, Preparation and characterization of nitrogen-doped mesoporous titania with high specific surface area, *Microporous Mesoporous Mater.* 110 (2008) 397–404.
259. Bandas(Ratiu), C.; Lazau, C.; **Dabici, A.**; Sfarloaga, P.; Vaszilcsin, N.; Tiponut, V.; Grozescu, I., *J. of Optoelectronics and Advanced Materials*, 13 (2-4), pp. 399-404, 2011
260. Ouyang, M.; Huang, J.-L.; Lieber, C. M. *Acc. Chem. Res.* (2002), 35, 1018
261. Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* (2005), 109, 12663.
262. A.-C. Lee, R.-H. Lin, C.-Y. Yang, M.-H. Lin, W.-Y. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 109 (2–3) (2007) 275–280.
263. C. Lăzău, Teza de doctorat, Universitatea "Politehnica" din Timisoara, Seria 4: Inginerie Chimica, nr. 32, Ed. Politehnica, 2009
264. **A. Dabici**, I. Grozescu, C. Lăzău, L. Mocanu, M. Nitu, Brevet de inventie RO125595-A2
265. **A. Dabici**, I. Grozescu, C. Lăzău, M. Nițu, C. Orha, C. Rațiu, Brevet de invenție RO125169-A0
266. K. Nagaveni, G. Sivalingam, M. S. Hegde, G. Madras, *Appl Catal B, Environ.* 48, 158, 2004.
267. K. Kamada, M. Mukai, Y. Matsumoto, *Electrochim Acta*, 47, 3309, 2002.
268. A. X. Lu, N. Lin, *J. Cent. South Univ. Technol.*, 11, 2, 2004.
269. J. G. Li, T. Ishigaki, *Acta Mater.*, 52, 5143, 2004.
270. Y. Hu, H. L. Tsai, C. L. Huang, *Materials Sci. & Eng.* A344, 209, 2003
271. I. N. Kuznetsova, V. Blaskov, I. Stambolova, L. Znaidi, A. Kanaev, *Mater. Lett.* 59, 3820, 2005.
272. P. Kubelka, F.Z. Munk, *Technol. Phys.* 12 (1931) 593.
273. Stengl V., Bakardjieva S., Murafa N., *Materials Chemistry and Physics*, 114, (2009), 217.

274. Zhu J., Zheng W., He B., Zhang J., Anpo M., *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 216,(2004), 35.
275. B. Pietrzyk, L. Klimek, *Ann. Transplant.* 9 (2004) 54–57.
276. Y.F. Shen, T.Y. Xiong, T.F. Lia, K. Yang, *Appl. Catal. B: Environ.* 83 (2008) 177–185.
277. Benjelloun O. T., Akkurt M., Yıldırım S. Ö., Daoudi M., Ben Hadda T., Boukir A., Büyükgüngör O., Jalboute A. F., *ARKIVOC*, (2008), 80.
278. García Serrano J., Gómez H. E., Ocampo F. M., U. Pal ,*Current Applied Physics*, 9, (2009), 1097.
279. K. Chhor, J.F. Bocquent, C. Pommier, *Mater. Chem. Phys.* 32 (1992) 249; , R. Urlaub, U. Posset, R.F.T. Thull, *J. Non-Cryst. Solids* 265 (2000) 276
280. Y.F. Shen, T.Y. Xiong, T.F. Lia, K. Yang, *Appl. Catal. B: Environ.* 83 (2008) 177–185.
281. T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shimanovaska, I. Chashecnnikva, T. Khalyavaka, J. Baran, *Appl. Surf. Sci.* 214 (2003) 222
282. B. Pietrzyk, L. Klimek, *Ann. Transplant.* 9 (2004) 54–57.
283. D.S.Warren, A.J. McQuillan, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19373–19379
284. Y. Choi, T. Umebayashi, M. Yoshikawa, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 1837–1839.
285. G. Li, L. Chen, N.M. Dimitrijevic, K.A. Gray, *Chem. Phy. Lett.* 451 (2008) 75–79
286. M. Hussain, R. Ceccarelli, D.L. Marchisio, D. Fino, N. Russo, F. Geobaldo, *Chemical Engineering Journal* 157 (2010), 45–51.
287. F. Cot, A. Larbot, G. Nabias, L. Cot, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 2175, 1998.
288. C. Gomes Silva, W. Wong, J. Luis Faria, *A: Chem.* 181 (2006) 314-324.
289. I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 1-14.
290. M. Muruganandham, N. Sobona, M. Swaminathan, *J. Hazard. Mater. B137* (2006) 1371-1376.
291. A. Szygula, E. Gnibal, M. Ruiz, A.M. Sastre, *J. Environ. Manag.* 90 (2009) 2979-2986.
292. E.N. El Qada, S.J. Allen, G.M. Walker, *Chem. Eng. J.* 135 (2008) 174-184.
293. S. Raghu, C.W. Lee, S. Chellammal, S. Palanichamy, A.C. Basha, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 748-754.
294. T.H. Kim, C. Park, S. Kim, *J. Clean. Prod.* 13(8) (2005) 779-786.
295. A. Al-Kdasi, A. Idris, K. Sead, C.Teong Guan, *Global nest: the Int. J.* 6(3) (2004) 222-230.
296. K. Soutsas, V. Karayannis, I. Poulis, A. Riga, K. Ntampeglitis, X. Spiliotis, G. Papapolymerou, *Desalination* 250 (2010) 345-350.
297. J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Boajiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, S. Jiazhong, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90(12) (2006) 1773-1787.
298. B. Wawrzyniak, A.W. Morawski, *Appl. Catal. B: Environ.* 62(1-2) (2006) 150-158.
299. A. Fujishima, X. Zhanf, D.A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* 63(12) (2008) 515-582.
300. N. Sabona, K. Selvam, M. Swaminathan, *Sep. Purif. Technol.* 62(3) (2008) 648-653.