

**UNIVERSITATEA “POLITEHNICA” DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ
ȘI INGINERIA MEDIULUI**

Biochimist CARMEN LĂZĂU

TEZĂ DE DOCTORAT

**Conducător științific,
Prof. dr. ing. AUREL IOVI**

**TIMIȘOARA
2009**

**UNIVERSITATEA “POLITEHNICA” DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI**

Biochimist CARMEN LĂZĂU

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESULUI DE
OBTINERE, CARACTERIZARE ȘI TESTARE A
EFECTULUI BACTERICID AL UNOR
MATERIALE PE BAZĂ DE TiO₂**

TEZĂ DE DOCTORAT

**Conducător științific,
Prof. dr. ing. AUREL IOVI**

TIMIȘOARA

2009

Listă de abrevieri

ADN - acid dezoxiribonucleic

ADCL - agar dezoxicolat citrat lactoză

ARN - acid ribonucleic

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

COV - compuși organici volatili

CPC - colectoare parabolice

CVD - depunerea chimică a vaporilor,

EDAX - spectrometrie cu energie dispersată cu raze X

EDC - endocrine disruptor chemicals

E. coli - Escherichia coli

FT-IR - infraroșu cu transformată Fourier

IR - infraroșu

MEM - Mediu Minim Esențial

MHC - metoda hidrotermală clasică

MHC-150-TiO₂ - TiO₂ nedopat sintetizat prin metoda hidrotermală clasică, autoclavat la 150°C

MHC-200-TiO₂ - TiO₂ nedopat sintetizat prin metoda hidrotermală clasică, autoclavat la 200°C

MHC-150-Ag₁ - TiO₂ dopat cu 1% Ag, sintetizat prin metoda hidrotermală clasică, autoclavat la 150°C

MHC-150-Ag₂ - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin metoda hidrotermală clasică, autoclavat la 150°C

MHC-200-Ag₁ - TiO₂ dopat cu 1% Ag, sintetizat prin metoda hidrotermală clasică, autoclavat la 200°C

MHC-200-Ag₂ - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin metoda hidrotermală clasică, autoclavat la 200°C

MHC-150-Fe₁ - TiO₂ dopat cu 1% Fe, sintetizat prin metoda hidrotermală clasică, autoclavat la 150°C

MHC-150-Fe₂ - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin metoda hidrotermală clasică, autoclavat la 150°C

MHC-200-Fe₁ - TiO₂ dopat cu 1% Fe, sintetizat prin metoda hidrotermală clasică, autoclavat la 200⁰C

MHC-200-Fe₂ - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin metoda hidrotermală clasică, autoclavat la 200⁰C

MHMW - metoda hidrotermală în câmp de microunde

MHMW-150-10 - TiO₂ nedopat sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150⁰C, timp de 10 minute

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

MHMW-200-10 - TiO₂ nedopat sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200⁰C, timp de 10 minute

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

MHMW150-Ag₁-10 - TiO₂ dopat cu 1% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150⁰C, timp de 10 minute

MHMW150-Ag₁-30 - TiO₂ dopat cu 1% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150⁰C, timp de 30 minute

MHMW200-Ag₁-10 - TiO₂ dopat cu 1% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200⁰C, timp de 10 minute

MHMW200-Ag₁-30 - TiO₂ dopat cu 1% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200⁰C, timp de 30 minute

MHMW150-Ag₂-10 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150⁰C, timp de 10 minute

MHMW150-Ag₂-30 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 150⁰C, timp de 30 minute

MHMW200-Ag₂-10 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200⁰C, timp de 10 minute

MHMW200-Ag₂-30 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin MHMW, autoclavat la 200⁰C, timp de 30 minute

PTFE - teflon

PVD - depunerea fizică a vaporilor

RX – raze X

ROS – specii oxigen reactive

SEM – microscopie electronică de baleiaj

S_{BET} – suprafața specifică

SG – Metoda sol-gel.

SG-500TiO₂-1 - TiO₂ nedopat sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 1%, calcinat la 500⁰C.

SG-600TiO₂-1 - TiO₂ nedopat sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 1%, calcinat la 600⁰C.

SG-500TiO₂-5 - TiO₂ nedopat sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 5%, calcinat la 500⁰C.

SG-600TiO₂-5 - TiO₂ nedopat sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 5%, calcinat la 600⁰C.

SG-500Ag₁-1 - TiO₂ dopat cu 1% Ag, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 1%, calcinat la 500⁰C.

SG-600Ag₁-1 - TiO₂ dopat cu 1% Ag, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 1%, calcinat la 600⁰C.

SG-500Ag₁-5 - TiO₂ dopat cu 1% Ag, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 5%, calcinat la 500⁰C.

SG-500Ag₁-5 - TiO₂ dopat cu 1% Ag, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 5%, calcinat la 600⁰C.

SG-500Ag₂-1 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 1%, calcinat la 500⁰C.

SG-600Ag₂-1 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 1%, calcinat la 600⁰C.

SG-500Ag₂-5 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 5%, calcinat la 500⁰C.

SG-600Ag₂-5 - TiO₂ dopat cu 2% Ag, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 5%, calcinat la 600⁰C.

SG-500Fe₁-1 - TiO₂ dopat cu 1% Fe, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 1%, calcinat la 500⁰C.

SG-600Fe₁-1 - TiO₂ dopat cu 1% Fe, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 1%, calcinat la 600⁰C.

SG-500Fe₁-5 - TiO₂ dopat cu 1% Fe, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 5%, calcinat la 500⁰C.

SG-600Fe₁-5 - TiO₂ dopat cu 1% Fe, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 5%, calcinat la 600⁰C.

SG-500Fe₂-1 - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 1%, calcinat la 500⁰C.

SG-600Fe₂-1 - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 1%, calcinat la 600⁰C.

SG-500Fe₂-5 - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 5%, calcinat la 500⁰C.

SG-600Fe₂-5 - TiO₂ dopat cu 2% Fe, sintetizat prin metoda sol-gel, în soluție de acid oxalic 5%, calcinat la 600⁰C.

TI- timp iradiere

TBA - Agar triptonă săruri biliare

THM – trihalometan

TSA - Agar triptonă soia

UFC – unități formatoare de colonii

UV-VIS ultraviolet- vizibil

UV-VIS-NIR – ultraviolet-vizibil-infraroșu apropiat

XRD – difracție de raze X

Listă de figuri

- Figura 1.1.** Structurile cristaline ale TiO_2 , anatas, rutil și brookit
- Figura 1.2.** Nivele energetice ale limitelor de bandă la câțiva fotocatalizatori uzuali
- Figura 1.3.** Reacții posibile pentru fotodegradarea unei substanțe organice
- Figura 1.4.** Tipuri de izoterme de adsorbție-desorbție
- Figura 4.1.** Schema generală de lucru pentru sinteza TiO_2 prin metoda sol-gel
- Figura 4.2.** Schema generală de lucru pentru sinteza TiO_2 prin metoda hidrotermală
- Figura 4.3.** Autoclave utilizate în sinteza TiO_2 prin MHC (a) și cuptorul cu microunde utilizat în sinteza TiO_2 prin MHMW (b)
- Figura 5.1.** Imagine difractometru de raze X PANalytical X'Pert PRO
- Figura 5.2.** Spectre XRD pentru probele: $SG-500\text{TiO}_2-5$ (a), $SG-600\text{TiO}_2-5$ (b), $SG-500\text{TiO}_2-1$ (c), $SG-600\text{TiO}_2-1$ (d), sintetizate prin metoda SG
- Figura 5.3.** Spectre XRD pentru probele: $SG-500\text{Ag}_1-5$ (a), $SG-600\text{Ag}_1-5$ (b), $SG-500\text{Ag}_1-1$ (c), $SG-600\text{Ag}_1-1$ (d), sintetizate prin metoda SG
- Figura 5.4.** Spectre XRD pentru probele: $SG-500\text{Ag}_2-5$ (a), $SG-600\text{Ag}_2-5$ (b), $SG-500\text{Ag}_2-1$ (c), $SG-600\text{Ag}_2-1$ (d) sintetizate prin metoda SG
- Figura 5.5.** Spectre XRD pentru probele: $SG-500\text{Fe}_1-5$ (a), $SG-600\text{Fe}_1-5$ (b), $SG-500\text{Fe}_1-1$ (c), $SG-600\text{Fe}_1-1$ (d), sintetizate prin metoda SG
- Figura 5.6.** Spectre XRD pentru probele: $SG-500\text{Fe}_2-5$ (a), $SG-600\text{Fe}_2-5$ (b), $SG-500\text{Fe}_2-1$ (c), $SG-600\text{Fe}_2-1$ (d), sintetizate prin metoda SG
- Figura 5.7.** Spectre XRD pentru probele: $MHC-150-\text{TiO}_2$ (a), $MHC-200-\text{TiO}_2$ (b), sintetizate prin MHC
- Figura 5.8.** Spectre XRD pentru probele: $MHC-150-\text{Ag}_1$ (a), $MHC-200-\text{Ag}_1$, (b), sintetizate prin MHC
- Figura 5.9.** Spectre XRD pentru probele: Ag 2%, $MHC-150-\text{Ag}_2$ (a), $MHC-200-\text{Ag}_2$, (b), sintetizate prin MHC
- Figura 5.10.** Spectre XRD pentru probele: $MHC-150-\text{Fe}_1$ (a), $MHC-200-\text{Fe}_1$, (b), sintetizate prin MHC
- Figura 5.11.** Spectre XRD pentru probele: $MHC-150-\text{Fe}_2$ (a), $MHC-200-\text{Fe}_2$, (b), sintetizate prin MHC

Figura 5.12. Spectre XRD pentru probele: *MHMW-150-10* (a), *MHMW-150-30* (b), *MHMW-200-30* (c), *MHMW-200-10* (d), sintetizate prin metoda MHMW

Figura 5.13. Spectre XRD pentru probele: *MHMW200-Ag₁-10* (a), *MHMW200-Ag₁-30* (b), *MHMW150-Ag₁-10* (c), *MHMW150-Ag₁-30* (d), sintetizate prin metoda MHMW

Figura 5.14. Spectre XRD pentru probele: *MHMW200-Ag₂-10* (a), *MHMW150-Ag₂-10* (b), *MHMW200-Ag₂-30* (c), *MHMW150-Ag₂-30* (d), sintetizate prin metoda MHMW

Figura 5.15. Spectre XRD pentru probele: *MHMW200-Fe₁-30* (a), *MHMW200-Fe₁-10* (b), *MHMW150-Fe₁-30* (c), *MHMW150-Fe₁-10* (d), sintetizate prin metoda MHMW

Figura 5.16. Spectre XRD pentru probele: *MHMW200-Fe₂-10* (a), *MHMW200-Fe₂-30* (b), *MHMW150-Fe₂-30* (c), *MHMW150-Fe₂-10* (d), sintetizate prin metoda MHMW

Figura 5.17. Spectrul FT-IR pentru probele: *SG.500TiO₂-5* (a), *SG.500Ag₂-5*(b) și *SG.500Ag₁-5* (c), sintetizate prin metoda SG

Figura 5.18. Spectrul FT-IR pentru probele: *SG.500TiO₂-5* (a), *SG.500Fe₂-5* *SG.500Fe₁-5*(b) și dopat cu *SG.500Fe₁-5* (c), sintetizate prin metoda SG

Figura 5.19 Spectrul FT-IR pentru probele: *MHC-150-TiO₂* (a), *MHC-150-Ag₁*(b) și *MHC-150-Ag₂* (c),sintetizate prin metoda MHC

Figura 5.20. Spectrul FT-IR pentru probele:TiO₂ nedopat *MHC-150-TiO₂* (a), dopat cu Fe1% *MHC-150-Fe₁*(b), Fe2% *MHC-150-Fe₂* (c), sintetizate prin metoda MHC

Figura 5.21. Spectrul FT-IR pentru probele: TiO₂ nedopat *MHMW-150-10* (a), *MHMW150- Ag₁-10* (b), *MHMW150- Ag₂-10* (c), sintetizate prin metoda MHMW

Figura 5.22. Spectrul FT-IR pentru probele: *MHMW-150-10* (a), *MHMW150-Fe₁-10* (b) și *MHMW150-Fe₂-10*, sintetizate prin metoda MHMW

Figura 5.23. Imagine spectrofotometru UV-Vis-NIR de tip Lambda 950

Figura 5.24. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru probele: *SG.500TiO₂-5* (a), *SG.500Ag₁-5* (b) și *SG.500Ag₂-5* (c), sintetizate prin metoda SG

Figura 5.25. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru probele: *MHC-150-TiO₂* (a), *MHC-150- Ag₁* (b) și *MHC-150- Ag₂* (c), sintetizate prin metoda MHC

Figura 5.26. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru probele: *MHMW-150-10* (a) *MHMW150- Ag₁-10* (b) și *MHMW150- Ag₂-10* (c), sintetizate prin metoda MHMW

Figura 5.27. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru probele: *SG.500TiO₂-5* (a), *SG.500Fe₁-5* (b) și *SG.500Fe₂-5* (c), sintetizate prin metoda SG

Figura 5.28. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru probele: TiO_2 nedopat *MHC-200-TiO₂*

Figura 5.29. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru probele: *MHMW-150-10* (a) *MHMW150-Fe₁-10* (b) și *MHMW150-Fe₂-10* (c), sintetizate prin metoda MHMW

Figura 5.30. Imaginea microscopului electronic de baleiaj *Inspect S*

Figura 5.31 Morfologia suprafeței prin SEM(a), spectrul EDAX (b), pentru TiO_2 nedopat, *SG.500TiO₂-5*, sintetizat prin metoda SG

Figura 5.32. Morfologia suprafeței prin SEM, pentru *SG.500Ag₁-5* (a), *SG.500Ag₂-5* (b), spectrele EDAX pentru *SG.500Ag₁-5* (c), *SG.500Ag₂-5* (d), sintetizate prin metoda SG

Figura 5.33. Morfologia suprafeței prin SEM, pentru probele *SG.500Fe₁-5* (a) și *SG.500Fe₂-5* (b), spectrele EDAX pentru *SG.500Fe₁-5* (c), *SG.500Fe₂-5* (d), sintetizate prin metoda SG

Figura 5.34. Morfologia suprafeței prin SEM (a), spectrul EDAX (b), pentru TiO_2 nedopat *MHC-150-TiO₂*, sintetizat prin MHC

Figura 5.35. Morfologia suprafeței prin SEM pentru probele *MHC-150-Ag₁* (a), *MHC-150-Ag₂* (b), spectrele EDAX pentru *MHC-150-Ag₁* (c), *MHC-150-Ag₂* (d), sintetizate prin MHC

Figura 5.36. Morfologia suprafeței prin SEM pentru probele *MHC-150-Fe₁* (a), *MHC-150-Fe₂*, (b), spectrele EDAX pentru *MHC-150-Fe₁* (c), *MHC-150-Fe₂* (d), sintetizate prin metoda MHC

Figura 5.37. Morfologia suprafeței prin SEM (a), spectrul EDAX (b), pentru proba *MHMW-150-10*, sintetizată prin MHMW

Figura 5.38. Morfologia suprafeței prin SEM pentru probele *MHMW150-Ag₁-10* (a), *MHMW150-Ag₂-10* (b), spectrele EDAX pentru *MHMW150-Ag₁-10* (c), *MHMW150-Ag₂-10* (d), sintetizate prin MHMW

Figura 5.39. Morfologia suprafeței prin SEM pentru probele *MHMW150-Fe₁-10* (a), *MHMW150-Fe₂-10* (b), spectrele EDAX pentru *MHMW150-Fe₁-10* (c), *MHMW150-Fe₂-10* (d), sintetizate prin MHMW

Figura 6.1. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru experimentarea efectului bactericid pentru (a) 0,1g, *SG.500Ag₂-5*, la TI 60 minute, (b) 0,05g, *SG.500Ag₁-5*, la TI 180 minute

Figura 6.2. Viabilitatea bacteriilor *E.coli* tratate cu nanocristale de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin metoda SG

Figura 6.3. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru experimentarea efectului bactericid pentru (a) 0,05g, *SG.500Fe₂-5*, la TI 60 minute, (b) 0,05, *SG.500Fe₂-5*, la TI 180 minute

Figura 6.4. Viabilitatea bacteriilor *E.coli* tratate cu nanocristale de TiO_2 dopate cu Fe sintetizate prin metoda SG

Figura 6.5. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru experimentarea efectului bactericid pentru (a) 0,05g, MHC-150- Ag_1 , la TI de 60 minute, (b) 0,1g, MHC-150- Ag_2 , la TI de 180 minute

Figura 6.6. Viabilitatea bacteriilor *E.coli* tratate cu nanocristale de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin metoda MHC

Figura 6. 7. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru experimentarea efectului bactericid pentru (a) 0.1g, MHC-150- Fe_2 la TI 180 minute, 0,1g, MHC-150- Fe_1 , la TI 180 minute

Figura 6.8. Viabilitatea bacteriilor *E.coli* tratate cu nanocristale de TiO_2 dopate cu Fe sintetizate prin metoda MHC

Figura 6.9. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru experimentarea efectului bactericid pentru 0,05g, MHMW150- Ag_1 -10 (a) si 0,05g MHMW150- Ag_2 -10 (b), la TI 60 minute

Figura 6.10. Viabilitatea bacteriilor *E.coli* tratate cu nanocristale de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin metoda MHMW

Figura 6.11. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru experimentarea efectului bactericid (a) 0,1g MHMW150- Fe_2 -10, la TI 180 minute, si (b) 0,1g , MHMW150- Fe_1 -10 la TI 180 minute

Figura 6.12. Viabilitatea bacteriilor *E.coli* tratate cu nanocristale de TiO_2 dopate cu Fe sintetizate prin metoda MHMW

Listă de tabele

Tabelul 4.1. Reactivi utilizați în metoda SG

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

Tabelul 4.3. Parametrii de sinteză a probelor de TiO₂ sintetizate prin metoda SG

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

Tabelul 4.5. Parametrii de sinteză a probelor de TiO₂ dopate cu Fe sintetizate prin metoda SG

Tabelul 4.6. Reactivi utilizați în sinteza TiO₂ prin MHC și HMW

Tabelul 4.7. Aparatura de laborator utilizată pentru sinteza TiO₂ prin MHC și HMW

Tabelul 4.8. Parametrii de sinteză a probelor de TiO₂ sintetizate prin MHC

Tabelul 4.9. Parametrii de sinteză a probelor de TiO₂ dopate cu Ag sintetizate prin MHC

Tabelul 4.10. Parametrii de sinteză a probelor de TiO₂ dopate cu Fe sintetizate prin metoda (MHC)

Tabelul 4.11. Parametrii de sinteză a probelor de TiO₂ sintetizate prin MHMW

Tabelul 4.12. Parametrii de sinteză a probelor de TiO₂ dopate cu Ag sintetizate prin MHMW

Tabelul 4.13. Parametrii de sinteză a probelor de TiO₂ dopate cu Fe sintetizate prin MHMW

Tabelul 5.1. Dimensiunile medii ale particulelor

Tabelul 5.2. Dimensiunile medii ale particulelor

Tabelul 5.3. Dimensiunile medii ale particulelor

Tabelul 5.4. Valorile energiei benzii interzise pentru TiO₂ nedopat și dopat cu Ag, sintetizat prin metodele SG, MHC și MHMW

Tabelul 5.5. Valorile energiei benzii interzise pentru TiO₂ dopat cu Fe, sintetizat prin metodele SG, MHC și MHMW

Tabelul 5.6. Valori suprafață specifică pentru TiO₂ nedopat și dopat cu Ag și Fe, sintetizat prin metoda SG

Tabelul 5.7. Valori suprafață specifică pentru TiO₂ nedopat și dopat cu Ag și Fe, sintetizat prin metoda MHC

Tabelul 5.8. Valori suprafață specifică pentru TiO₂ nedopat și dopat cu Ag și Fe, sintetizat prin MHMW

Tabelul 6.1. Încadrarea taxonomică a enterobacteriilor

Tabelul 6.2. Clasificarea enterobacteriilor în funcție de patogenitate

Tabelul 6.3. Reactivi și medii de cultură

Tabelul 6.4. Materialele utilizate în testările experimentale

Tabelul 6.5. Aparatura de laborator utilizată în experimentele bacteriologice

Tabelul 6.6. Eficiența bactericida ale nanocristalelor de TiO_2 nedopate sintetizate prin metodele SG, MHC și MHMW

Tabelul 6.7. Eficiența bactericidă ale nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin metoda SG

Tabelul 6.8. Eficiența bactericidă ale nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Fe sintetizate prin metoda SG

Tabelul 6.9. Eficiența bactericidă ale nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin metoda MHC

Tabelul 6.10. Eficiența bactericidă ale nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Fe sintetizate prin metoda MHC

Tabelul 6.11. Eficiența bactericidă ale nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin metoda MHMW

Tabelul 6.12. Eficiența bactericidă ale nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Fe sintetizate prin metoda MHMW

CUPRINS

Listă de abrevieri	i
Listă de figuri	v
Listă de tabele	ix
Introducere	1
Partea I.	
Capitolul I. Considerații generale privind dioxidul de titan.....	3
1.1. Introducere.....	3
1.2. Dioxidul de titan, proprietăți generale.....	3
1.2.1. Proprietăți structurale.....	3
1.2.2. Proprietăți electrice.....	6
1.3. Proprietati fotocatalitice.....	7
1.3.1. Fotocataliza activată în domeniul ultraviolet (UV).....	9
1.3.2. Fotocataliza activată în domeniul vizibil.....	11
1.3.3. Activarea dioxidului de titan în domeniul vizibil.....	11
1.3.3.1. Doparea cu ioni metalici.....	12
1.3.3.2. Doparea cu ioni nemetalici.....	12
1.3.3.3. Cuplarea cu semiconductori.....	12
1.3.4. Procesul fotocatalizei.....	13
1.4. Activitatea bactericidă și fungicidă a nanocristalelor de TiO ₂	17
1.4.1. Modul de acțiune al TiO ₂	19
1.5. Metode de obținere ale dioxidului de titan nanostructurat.....	21
1.5.1. Metoda sol-gel	21
1.5.2. Metoda hidrotermală clasică	24
1.5.3. Metoda hidrotermală în câmp de microunde	26
1.5.4. Alte metode de sinteză ale TiO ₂	29
1.5.4.1. Sinteza prin microemulsie	29
1.5.4.2. Sinteza prin combustie.....	29
1.5.4.3. Sinteza electrochimică.....	29
1.6. Metode si tehnici de investigare a nanocristalelor de dioxid de titan.....	30
1.6.1. Microscopie electronică de baleiaj.....	30
1.6.2. Difracție de raze X.....	32
1.6.3. Spectroscopie UV-VIS.....	34
1.6.4. Spectroscopia FT-IR.....	35
1.6.5. Metoda BET - determinarea suprafețelor specifice S _{BET}	36
Capitolul II. Aplicații ale nanocristalelor de TiO₂.....	40
2.1. Introducere.....	40
2.2. Decontaminarea apei	41
2.3. Decontaminarea aerului.....	42
2.4. Suprafețe <i>self-cleaning</i>	43
2.5. Protecție anticorozivă.....	44
2.6. Biomedicale.....	44
2.6.1. Efectul anticancerigen.....	44
2.6.2. Terapia genică.....	46
Capitolul III. Metode actuale de dezinfectie a apei, agenți de dezinfectie.....	49
3.1. Introducere.....	49
3.2. Clorul.....	51
3.3. Dioxidul de clor.....	51
3.4. Ozonul	53
3.5. Cloraminele.....	54

3.6. Apa oxigenată și radiațiile UV.....	55
3.7. Permanganatul de potasiu.....	56
Partea II.	
Capitolul IV. Obținerea unor materiale pe bază de dioxid de titan nedopate și dopate cu Ag și Fe prin metode alternative.....	
4.1. Motivația, scopul și principalele obiective ale tezei.....	58
4.2. Metoda sol-gel.....	59
4.2.1. Introducere.....	59
4.2.2. Modul de lucru.....	61
4.2.3. Sinteza TiO ₂ nedopat.....	62
4.2.4. Sinteza TiO ₂ dopat cu Ag	63
4.2.5. Sinteza TiO ₂ dopat cu Fe	64
4.3. Metoda hidrotermală	65
4.3.1. Introducere.....	65
4.3.2. Modul de lucru.....	67
4.3.3. Obținerea TiO ₂ și TiO ₂ dopat Ag și Fe prin (MHC).....	69
4.3.3.1. SintezaTiO ₂ nedopat.....	69
4.3.3.2. SintezaTiO ₂ dopat cu Ag	70
4.3.3.3. SintezaTiO ₂ dopat cu Fe.....	71
4.3.4. Obținerea TiO ₂ și TiO ₂ dopat cu Ag și Fe prin MHMW.....	72
4.3.4.1. SintezaTiO ₂ nedopat.....	72
4.3.4.2. SintezaTiO ₂ dopat cu Ag.....	73
4.3.4.3. SintezaTiO ₂ dopat cu Fe.....	74
4.4. Concluzii.....	75
Capitolul V. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor sintetizate.....	
5.1. Caracterizarea structurală prin difracție de raze X.....	76
5.1.1. Spectre XRD pentru materialele sintetizate prin SG.....	77
5.1.2. Spectre XRD pentru materialele sintetizate prin MHC.....	82
5.1.3. Spectre XRD pentru materialele sintetizate prin MHMW	85
5.2. Spectroscopie FT-IR.....	90
5.2.1. Analiza FT-IR pentru materialele sintetizate prin SG.....	90
5.2.2. Analiza FT-IR pentru materialele sintetizate prin MHC.....	92
5.2.3. Analiza FT-IR pentru materialele sintetizate prin MHMW.....	93
5.3. Spectroscopie UV-VIS.....	96
5.3.1. Analiza UV-VIS pentru materialele dopate cu Ag.....	97
5.3.2. Analiza UV-VIS pentru materialele dopate cu Fe.....	99
5.4. Analiza morfologică a suprafeței prin microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectrometrie cu energie dispersată cu raze X.....	102
5.4.1. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin SG.....	103
5.4.2. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin MHC.....	106
5.4.3. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin MHMW.....	108
5.5. Determinarea suprafeței specifice S _{BET}	112
5.6. Concluzii	113
Capitolul VI. Testări ale materialelor obținute. Aplicații în dezinfectia apei	
6.1. Introducere.....	116
6.1.1. Contaminanți biologici.....	116
6.2. Dioxidul de titan – material bactericid.....	118
6.3. Testarea efectului bactericid ale materialelor pe bază de TiO ₂	119
6.3.1. Materiale și aparatură utilizate în testele experimentale.....	120
6.3.2. Mod de lucru	122
6.3.3. Evaluarea efectului bactericid.....	123
6.3.3.1. Evaluarea efectului bactericid a nanocristalelor de TiO ₂ obținute prin	

SG, MHC și MHMW.....	123
6.3.3.2. Evaluarea efectului bactericid a nanocristalelor de TiO ₂ dopate cu Ag și Fe obținute prin SG.....	124
6.3.3.3. Evaluarea efectului bactericid a nanocristalelor de TiO ₂ dopate cu Ag și Fe obținute prin MHC.....	128
6.3.3.4. Evaluarea efectului bactericid a nanocristalelor de TiO ₂ dopate cu Ag și Fe obținute prin MHMW.....	131
6.4. Concluzii	136
Capitolul VII. Concluzii finale.....	137
Bibliografie.....	145

INTRODUCERE

Poluarea globală a mediului este cea mai mare problemă cu care se confruntă oamenii de știință din chimie și domeniile adiacente în secolul XXI. În scopul ameliorării situației se urmărește dezvoltarea metodelor existente și abordarea rapidă și curajoasă a unor metode noi, fotocataliza integrându-se cu succes în ambele variante. Procesul fotocatalitic în sine nu se va schimba; totuși, se caută noi generații de fotocatalizatori care pot utiliza radiații din spectrul vizibil. Acesta este un obiectiv relativ recent al ultimului deceniu, fapt demonstrat de numărul mare apariții în publicații, cărți și conferințe. Chiar dacă succesul TiO_2 ca fotocatalizator este limitat, se au în vedere și alte aplicații, pe termen lung sau scurt, toate avându-l cu rol primar în cadrul sistemului .

Cercetarea unui fotocatalizator activat în domeniul vizibil are în vedere o creștere exponențială a numărului de aplicații ale acestuia. Deși TiO_2 modificat poate să fie activat de lumină la lungimi de undă mai mici, există numeroase neajunsuri care împiedică acești catalizatori să domine piața. Lumina vizibilă ideală care activează fotocatalizatorul trebuie să îndeplinească mai multe criterii de bază, fiecare dintre ele completând cu succes calitățile materialelor.

TiO_2 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. Datorită hemocompatibilității cu corpul uman, TiO_2 este folosit ca biomaterial. TiO_2 este de asemenea folosit în reacțiile catalitice ca promotor, suport pentru metale și oxizii metalici sau catalizator.

Unul dintre avantajele utilizării TiO_2 ca fotocatalizator pentru decontaminarea apei (imobilizat pe un suport solid sau sub formă de suspensie), în lumina UV sau VIS, atât artificială cât și solară, este costul mai scăzut al metodei 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 curățare, chiar potabilizare a apei.

Totuși, se acceptă fotocataliza TiO_2 doar pentru tratarea apelor reziduale cu conținut mic sau mediu de poluant datorită eficienței relativ scăzute.

CAPITOLUL I

CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND DIOXIDUL DE TITAN

1.1. Introducere

Dioxidul de titan face parte din familia oxizilor metalelor de tranziție [1]. La începutul secolului XX a început producția industrială a TiO_2 pentru a înlocui pigmenții toxici de Pb în vopseaua albă. TiO_2 poate fi obținut sub formă de pulbere, cristale sau filme subțiri prin diferite metode. Atât pulberile cât și filmele pot fi obținute din particule cu dimensiuni cuprinse între câțiva nanometri și mai mulți micrometri. Există mai multe căi prin care se poate obține TiO_2 , cum ar fi: coprecipitarea, sol-gel, hidrotermal, solvotermal, depunerea chimică a vaporilor (CVD), depunerea fizică a vaporilor (PVD), etc. [2, 3].

TiO_2 prezintă un interes din ce în ce mai mare datorită calităților sale: stabilitate chimică, lipsa de toxicitate, costul redus de producție, biocompatibilitate, etc. Domeniile în care se utilizează TiO_2 ca pigment sunt industria vopselelor (51% din producția totală), materiale plastice (19%) și hârtie (17%). Consumul de TiO_2 ca pigment a crescut de câțiva ani într-un număr de sectoare industriale ca producția de textile, de alimente (este aprobat contactul cu alimentele și colorant alimentar E-171 de către legislația UE în ceea ce privește siguranța aditivilor alimentari [4]), tăbăcărie, produse farmaceutice (încapsularea tabletelor, paste de dinți, absorbanți UV în cremele de piele [5-7] și alte produse cosmetice), și diverși pigmenți pe bază de titanați (oxizi mixti ca ZnTiO_3 [8], ZrTiO_4 [9,10], etc).

1.2. Dioxidul de titan, însușiri generale

1.2.1. Proprietăți structurale

În afară de cele patru forme de TiO_2 găsite în formă naturală : *anatas* (tetragonal), *brookit* (ortorombic), *rutil* (tetragonal), și $\text{TiO}_2\text{-B}$ (monoclinic), au fost sintetizate la presiune înaltă alte două forme, pornind de la rutil: $\text{TiO}_2\text{-II}$ [11], care are structura PbO_2 , și $\text{TiO}_2\text{-H}$ [12] cu structura holanditei. Formele rutil, anatas și brookit prezintă structură octaedrică de tip

TiO₆₋₂. Cele trei structuri cristaline prezentate schematic în figura 1.1, diferă prin tipul distorsiunii fiecăruia dintre octaedri și prin structura de ansamblu a lanțurilor octaedrice. Anatasul poate fi privit ca fiind construit din octaedri care sunt conectați pe axele verticale, în cazul rutilului sunt conectați prin intermediul muchiilor, iar brookit-ul prin muchii după axe verticale. Calculele termodinamice, bazate pe date calorimetrice, au stabilit că rutilul este faza cea mai stabilă la toate temperaturile și la presiuni de până la 60 kBari [13]. Diferențele mici dintre energiile libere Gibbs (4-10 kJ/mol) între cele trei faze sugerează că formele polimorfe sunt aproape la fel de stabile ca rutilul la temperaturi și presiuni normale.

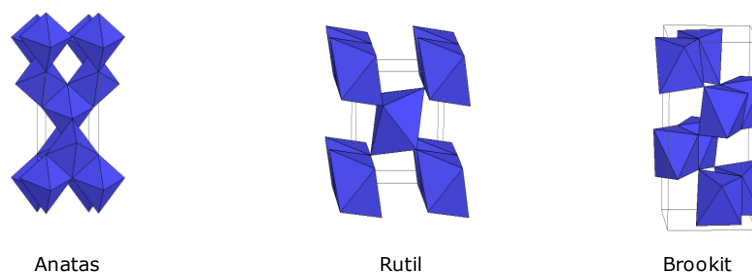


Figura 1.1. Structurile cristaline ale TiO₂, anatas, rutil și brookit [13]

Datele experimentale au scos în evidență faptul că stabilitatea fazelor cristaline poate varia în funcție de dimensiunile particulelor. Dacă particulele prezintă omogenitate dimensională, dintre cele 3 faze cristaline pe care le poate forma TiO₂, anatasul este forma cristalină cea mai stabilă termodinamic la dimensiuni sub 11 nm, forma brookit între 11nm-35 nm, iar rutilul la dimensiuni de peste 35 nm [13].

O privire de ansamblu asupra literaturii relevă un dezacord larg în ceea ce privește stabilitatea fazelor cristaline într-un domeniu cuprins între 6.0-8.0 kJ/mol. [14]. Anatasul este stabil din punct de vedere cinetic, transformarea sa în rutil la temperatura camerei fiind atât de lentă încât, practic, tranziția nu are loc. La scară macroscopică, tranziția de fază ajunge la o viteză măsurabilă la temperaturi mai mari de 600°C [15]. În timpul transformării, planurile de oxigen pseudo-împachetate devin planuri strâns împachetate tipice rutilului și are loc un rearanjament cooperativ între ionii de Ti și cei de O spre această configurație. Mecanismul propus implică o modificare a rețelei formate din ionii de O cu o rupere minimă a legăturilor Ti-O ca rezultat al nucleației la suprafață, urmată de creșterea particulelor. Procesul de nucleație este influențat foarte mult de contactul interfacial în materialele nanocristaline și, odată inițiat, se desfășoară rapid fiind urmat de procesul de creștere. [16]. Conversia monotropică anatas / rutil a fost studiată în special pentru aplicații, deoarece faza cristalină în care se află TiO₂ (anatas sau rutil) este unul dintre parametrii critici care determină utilizarea

ca (foto-) catalizator, sau material pentru membranele ceramice [17]. Această transformare, obținută la temperatură și presiune înaltă este influențată de numeroși factori, dintre care pot fi amintiți concentrația defectelor în rețea, dimensiunea particulelor sau presiunea aplicată mediului de creștere.

Concentrația defectelor în rețea și la suprafață depind în principal de metoda de sinteză și de prezența dopanților. O creștere a numărului defectelor de suprafață duce la creșterea vitezei de transformare de fază anatas în rutil deoarece dopanții acționează ca centri de nucleație. Pe de altă parte, întrucât transformarea implică o contracție de ansamblu sau o contracție a structurii de oxigen (o contracție volumică de aproximativ 8%) și o deplasare corelată a ionilor, pierderea ionilor de oxigen (formarea vacanțelor de oxigen) accelerează tranziția de fază. Stoichiometria TiO_2 și concentrația vacanțelor de O poate fi controlată prin natura, cantitatea și poziția adoptată de impurități în rețea. Ioni interstițiali descresc concentrația vacanțelor de oxigen și inhibă transformarea, iar cationii substituționali, depinzând de starea lor de oxidare, pot inhiba ori accelera tranziția [18].

Ioni cu valență mai mică de 4 și rază mică, aflați în poziție substituțională (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Li^+ , Fe^{3+} , Mn^{2+}) chiar la o concentrație milimolară de 1% provoacă creșterea concentrației vacanțelor de oxigen, care, prezumtiv, reduc tensiunea internă care trebuie evitată înainte să aibă loc rearanjarea structurală [19].

În schimb, ionii cu valență mai mare de 4 (P^{6+} , S^{6+}) pot reduce concentrația vacanțelor de oxigen și viteza de transformare. Similar, substituția unui ion de oxigen cu doi ioni de Fe sau Cl⁻ vor reduce numărul de vacante anionice, inhibând transformarea. Recent, s-a raportat faptul că brookit-ul poate însoți formarea fazei anatas în câteva tehnici de sinteză, favorizând tranziția anatas/rutil. Se crede că valoarea mare a energiei de interfață între brookit și anatas este motivul apariției unor centri de nucleație potențiali ai acestei transformări.[20].

Din punct de vedere fizic, temperatura de conversie și viteza tranziției de fază depind de ritmul de cristalizare a particulelor în faza anatas pentru a ajunge la dimensiunea critică. Din dovezi circumstanțiale rezultă că este de așteptat ca dimensiunea critică a nucleelor cristalitelor de rutil să fie de cel puțin trei ori mai mare decât cele de anatas [21]. Aceasta înseamnă că, întârziind sinterizarea particulelor de anatas prin tehnici adecvate (metode de sinteză, dispersia pe un suport sau adăugarea unor compuși ca Ln_2O_3 , ZrO_2 , sau SiO_2 utilizați în preîntâmpinarea aglomerării particulelor de anatas) probabilitatea formării unor nuclee de dimensiune critică este micșorată, transformarea este întârziată și stabilizarea fazei anatas este posibilă până la temperatura de 1000°C.[15].

Pe de altă parte, o dimensiune redusă a particulelor este de regulă asociată cu o suprafață specifică mai mare. În aceste condiții, valoarea energiei totale de suprafață a TiO_2 crește, forțele care duc la formarea rutilului cresc și se produce transformarea anatas/rutil. Odată ce dimensiunea critică a particulelor este atinsă, folosind anatas nanodimensional ca material de start, transformarea atinge o viteză măsurabilă la temperaturi mai mici de 400°C . [22].

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

1.2.2. Proprietăți electrice

În anul 1942 Earle a observat faptul că dioxidul de titan sub formă cristalină rutil sau anatas este semiconductor de tip „n”, iar conductivitatea scade odată cu creșterea presiunii parțiale a O_2 la o temperatură de aproximativ 600°C [24]. Efectul oxigenului a fost explicat pe baza unui echilibru ce implică eliberarea termică a O_2 din rețeaua cristalină. Aceasta conduce la formarea ionilor de Ti^{3+} responsabili de conductivitatea electrică. Energia de activare pentru conductivitatea electrică este de 1.75 eV pentru faza cristalină rutil nesinterizată și de 1.7 eV pentru pulberea rutil sinterizată. În anul 1951 Cronemeyer și Gilleo au observat că banda interzisă a monocristalelor de rutil este în jurul valorii de 3.05 eV [25]. În anul următor Cronemeyer a publicat un studiu foarte extins cu referire la proprietățile electrice a monocristalelor de rutil și au fost realizate măsurători fotocatalitice detaliate [26]. Măsurătorile conductivității în prezența și respectiv în absența luminii au fost de asemenea realizate pe probe ușor reduse (reducerea s-a realizat în mediu de H_2 la temperatura de 600°C). Conductivitatea la întuneric s-a dovedit a fi de mare interes în momentul în care temperatura probei a fost crescută de la 25°C la 250°C și apoi răcită la temperatura camerei. În urma răcirii, culoarea albastră a fost mai concentrată la electrodul negativ, acest fenomen fiind posibil datorită migrării atomilor de oxigen liberi. Reduceri puternice ale diferitelor tipuri de probe au fost studiate, la diferite temperaturi cuprinse între 300°C și 1150°C . Reducerile puternice transformă culoarea probelor din albastru în negru. Energia de activare pentru conductivitatea electrică este de 0.07 eV la temperatura camerei pentru a produce o conductivitate de circa $1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, aceasta crescând cu creșterea timpului de reducere.

Breckenridge și Hosler au publicat o lucrare extinsă cu privire la proprietățile electrice ale rutilului [27]. S-a descoperit că masa efectivă a electronilor este de 30-100 de ori mai mare decât cea a electronilor liberi. Acești autori prezintă argumente convingătoare cu privire la faptul că sursa conductivității electrice în rutil este ionul de Ti^{3+} care rezultă din pierderea oxigenului și care produce atomi liberi de oxigen O_L . S-a presupus că acești atomi liberi (cu valența +2) au 0, 1 sau 2 electroni asociați lor, cu energii distincte.

Proprietățile electrice ale filmelor subțiri de rutil și anatas au fost studiate de Tang și colaboratorii [28]. Au existat diferențe mari ale conductivității electrice pentru cele două tipuri de filme în urma reducerii prin încălzire sub vid, chiar și la 400-450°C. Filmele de anatas au avut aspect metalic, fără schimbări în conductivitate, în schimb filmele de rutil au prezentat diferențe măsurabile ale energiilor de activare: 0.076 eV pentru 400°C și 0,06 pentru 450°C. Diferența de comportament a fost considerată ca fiind cauzată de următoarele proprietăți ale rutilului: media constantei dielectrice statice de cca. 10, masa electronică efectivă de 20 m_0 și raza stării de donor de cca 2.6 Å. Din studiile efectuate a reieșit că forma anatas prezintă următoarele proprietăți: coeficientul dielectric static de cca 30 și masa efectivă de reducere de aproximativ 1 m_0 și raza stării de donor de cca 15 Å. Pe baza unui spectru de absorbție optică, banda de energie interzisă a fost estimată a fi 3.0 eV pentru rutil și 3.2 eV pentru anatas. Forro și colaboratorii au studiat proprietățile electrice ale monocristalului de anatas de puritate ridicată și au măsurat o energie de activare pentru conductivitatea electrică de 0.004 eV [29]. Recent, Hendry și colaboratorii au atras atenția asupra problemei de transport a electronilor, existând un domeniu foarte larg între valorile mobilității Hall (0.01-10 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) și polaron [30]. Aceasta poate fi datorată prezenței sau absenței dopantului care poate scădea mobilitatea electronilor.

1.3. Proprietati fotocatalitice

Poluarea globală a mediului este cea mai mare problemă cu care se confruntă oamenii de știință din chimie în secolul XXI un număr din ce în ce mai mare dintre aceștia aflându-se în căutarea de noi sisteme fotocatalitice. Procesul fotocatalitic în sine nu se va schimba, se caută însă noi generații de fotocatalizatori sensibili la radiațiile din spectrul vizibil. Acesta este un obiectiv relativ recent al ultimului deceniu, fapt demonstrat de numărul de publicații, cărți și conferințe. Chiar dacă succesul TiO_2 ca fotocatalizator este limitat, se au în vedere și

alte aplicații, pe termen lung sau scurt, toate avându-l pe acesta în rol primar în cadrul sistemului [31].

Cercetarea unui fotocatalizator activat în domeniul vizibil are în vedere o creștere exponențială a numărului de aplicații ale acestuia. Deși TiO_2 modificat poate fi activat de lumină cu lungimi de undă mai mici, există numeroase neajunsuri care împiedică acești catalizatori să domine piața. Lumina vizibilă ideală care activează fotocatalizatorul trebuie să îndeplinească mai multe criterii de bază, fiecare dintre ele completând cu succes calitățile materialelor.

Lumina vizibilă este acea parte a spectrului electromagnetic cu lungimi de undă cuprinse între 400 și 700 nm (uneori definită ceva mai larg : 380 – 780nm). Pentru aplicațiile în domeniul vizibil al luminii, TiO_2 în stare pură are o fotoactivitate scăzută, deoarece 3,5% din radiația solară corespunde domeniului UV-A între 300 – 380 nm. Dacă banda interzisă a TiO_2 sau a altui fotocatalizator ar putea fi redusă, ar putea fi absorbiți fotonii cu energie mai scăzută, iar fotoactivitatea catalizatorului ar crește direct proporțional. Totuși, există limitarea impusă de potențialele redox de care depinde menținerea eficienței fotocatalitice [32]. De exemplu, marginea benzii de valență a fotocatalizatorului semiconductor trebuie să aibă suficientă energie pentru a stimula reacția de oxidare necesară generării de radicali. Dacă banda interzisă scade sub un anumit nivel specific, cerința energetică pentru reacția fotocatalitică nu este îndeplinită, deși semiconductorul absoarbe radiația vizibilă. În consecință, banda interzisă a unui fotocatalizator ideal ar trebui să fie atât de îngustă cât permit cerințele minime legate de poziția marginilor de bandă [33]. Stabilitatea chimică este un alt factor critic în reacțiile fotocatalitice. De exemplu, sulfurile metalice, semiconductoare, deși au o lărgime de bandă favorabilă, sunt susceptibile de coroziunea fotoanodică datorită poziției dezavantajoase energetic a marginii benzii de valență. Timpul de viață al acestor semiconductori este, de aceea, extrem de scurt, depinzând de mediul de reacție. Alți catalizatori, ca ZnO , sunt adecvați pentru diverse aplicații în UV, deși acest semiconductor este supus coroziunii fotoanodice în mediul apos. Fotocatalizatorul ideal ar trebui să fie stabil fotochimic și de aceea nesusceptibil la orice tip de coroziune în toate mediile de reacție.

Întrucât prin natura lor reacțiile fotocatalitice sunt implicate în unele forme de purificare a mediului (aer, apă), se consideră anacronică folosirea unor materiale fotocatalitice cu potențial cancerigen. Cel mai mare impact în problema toxicității este legat, în domeniul activării cu lumină vizibilă, de CdS , care este cunoscut ca agent cancerigen, mutagen și iritant. CdS , deși nefavorabil datorită timpului de recombinare electron-gol foarte mic, este considerat ideal din punctul de vedere al poziționării marginilor benzilor. Banda sa interzisă

(2,5 eV) este suficient de îngustă pentru a absorbi la lungimea de undă corespunzătoare luminii verzi, având totodată o lărgime de bandă nefavorabilă coroziunii. Pe de altă parte, TiO_2 , a fost considerat netoxic, ca un argument suplimentar pentru folosirea sa ca fotocatalizator. A fost utilizat în aplicații care au presupus contactul uman direct sau indirect [34].

1.3.1. Fotocataliza activată în domeniul ultraviolet (UV)

Cataliza poate asimila, într-un termen, toate procesele în care, prin interacțiunile intime cu reactanții, pe o rută energetică coborâtă, o substanță accelerează o reacție posibilă din punct de vedere termodinamic, dar cu o cinetica lentă [35]. În 1920, ZnO (un material semiconductor) a început să suscite interesul ca material sensibilizator pentru fotoreacțiile de descompunere a substanțelor organice și anorganice, iar TiO_2 a fost curând studiat pentru caracteristicile sale favorabile reacțiilor de fotodescompunere [36]. Cele mai multe din lucrările de început în fotochimia semiconductorilor au fost publicate în 1960, rezultatele ducând la celulele fotochimice de descompunere a apei, folosind TiO_2 și electrod acoperit cu Pt la începutul anilor '70 [37]. La începutul anilor '80 TiO_2 a fost folosit pentru prima dată pentru a sensibiliza reacțiile de fotomineralizare a unor compuși organici. De atunci, cercetarea în domeniul fotocatalizei a fost dominată de studiile de oxidare fotocatalitică a compușilor organici din apă, deși s-a manifestat un interes în creștere pentru oxidarea VOC (Compuși Organici Volatili) sau distrugerea bacteriilor în scopul purificării aerului și apei. Peste ani, au fost investigați mulți semiconductori cu proprietăți fotocatalitice, cum ar fi: TiO_2 (3,2 eV), SrTiO_3 (3,4 eV), Fe_2O_3 (2,2 eV), CdS (2,5 eV), ZnS (3,6 eV), FeTiO_3 (2,8 eV), ZrO_2 (5 eV), V_2O_5 (2,8 eV), Nb_2O_5 (3,4 eV), SnO_2 (3,5 eV), și altele [38].

În figura 3.1. sunt reprezentate pozițiile limitelor de bandă a câtorva fotocatalizatori uzuali relationați cu potențialele de oxidare și de reducere ale apei. Se poate observa că, deși structura electronică a semiconductorilor voluminoși se schimbă nesemnificativ cu presiunea și temperatura, pH-ul electrolitului folosit în timpul studiului are un efect direct asupra potențialelor de bandă, proportional cu pozițiile marginilor de bandă. În consecință, potențialele arătate în figura 1.2. pot varia ușor.

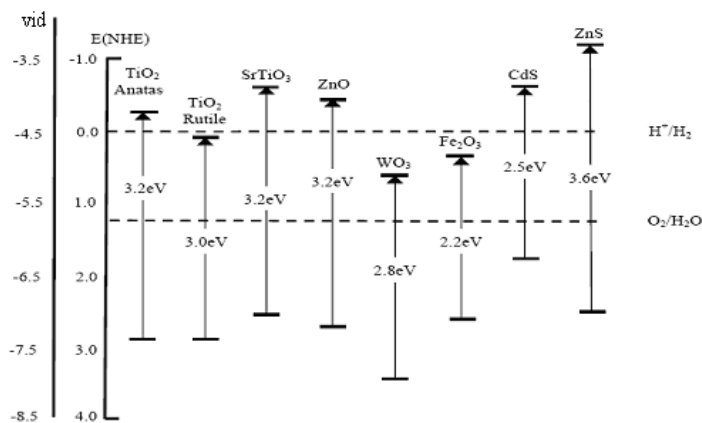


Figura 1.2. Nivele energetice ale limitelor de bandă la câțiva fotocatalizatori uzuali [39]

În cele din urmă, TiO_2 s-a impus în domeniul fotocatalizei ca subiect de cercetare, caracterizare și aplicații. Motivul utilizării în diferite domenii se datorează benzii sale interzisă moderată, netoxicitate, aria suprafeței mari, cost redus, reciclabilitate, fotoactivitate înaltă, un domeniu larg de procedee de sintetizare, stabilitate chimică și fotochimică. TiO_2 are o fază stabilă, rutil (forma de cristalizare tetragonal) și două faze metastabile anatas (tetragonal) și brukit (ortorombic). Deși rutilul are o varietate largă de aplicații în primul rând în industria pigmentilor, forma anatas, cu o bandă interzisă de 3,2 eV, s-a dovedit a fi cea mai activă structură cristalină, datorită poziției favorabile a benzii de energie și a suprafeței specifice mari. Cu o bandă interzisă de 3,2 eV, un foton are nevoie de o lungime de undă egală sau mai mică decât 385 nm pentru a excita electronic semiconductorul, adică în domeniul UV-A sau mai înalt. Banda interzisă de această valoare, deși favorabilă fotocatalizei în UV, conferă un randament coborât în aplicațiile cu lumină solară (cu cea mai largă piață), deoarece mai puțin de 5% din energia soarelui este emisă sub lungimea de undă de 385 nm. De aceea, având în vedere că forma anatas este un fotocatalizator ideal pentru aplicațiile în UV, în forma sa nemodificată este cu totul ineficient pentru aplicațiile cu lumină vizibilă [40].

TiO_2 comercial folosit în aplicațiile practice este activat cu radiație UV, și nenumărate laboratoare fac cercetări pentru a modifica TiO_2 pentru a lărgi lista aplicațiilor de mediu care pot fi soluționate prin fotocataliză. Un mare număr de companii, incluzând Degussa, Aldrich și Merck comercializează TiO_2 atât pur cât și modificat pentru cercetări specifice ale diverselor grupuri. Dintre aceste companii, Degussa a produs un catalizator numit Degussa P-25 TiO_2 , care este folosit pe scară largă ca un catalizator ideal pentru aplicațiile stimulate cu UV și ca material de referință pentru laboratoarele de cercetare din întreaga lume [41].

Degussa P-25 este sintetizat sub formă de pulbere prin hidroliza la flacără a TiCl_4 la temperaturi mai mari de 1200°C în prezența H_2 și O_2 , tratat în flux pentru înlăturarea HCl residual. Produsul final are o puritate minimă de 99,5 % cu mici cantități de impurități de SiO_2 , Al_2O_3 și Fe_2O_3 . Raportul anatas-rutil este de 70:30 cu o suprafață medie de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ și o dimensiune medie a particulelor de 21 nm [42]. Deși Degussa P-25 și-a găsit aplicații în multe domenii datorită fotoactivității remarcabile atribuită cristalinității sale, a suprafeței specifice și purității moderate, grupuri de cercetători continuă să sintetizeze catalizatori modificați cu proprietăți fotocatalitice sporite sub acțiunea luminii UV.

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

1.3.2. Fotocataliza activată în domeniul vizibil

Tendința utilizării TiO_2 în cercetarea de laborator cât și noile tehnici fotocatalitice, sugerează că, în avangarda, în anii ce vor urma, se află extinderea spectrului radiației excitatoare spre domeniul vizibil în ciuda unor proprietăți nefavorabile ale materialului.

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

Așa cum s-a mai menționat, cei trei parametri de bază care stabilesc activitatea fotocatalitică a semiconductoarelor sunt: proprietățile absorbante (coeficientul și spectrul de absorbție); viteza reacțiilor de oxidare și de reducere care au loc la suprafață și viteza de recombinare a speciilor electron/gol. În căutarea unui fotocatalizator eficient în lumina vizibilă, toți acești parametri trebuie luați în considerare, iar primii doi trebuie în mod direct modificați. Este important de notat că, spre deosebire de fotocataliza activată în domeniul UV, în care scopul este creșterea randamentului cuantic a reacției fotocatalitice, cercetarea fotocatalizei activate în lumina vizibilă urmărește lărgirea fotoactivității catalizatorului spre lungimi de undă mai mari de 390 nm [43].

1.3.3. Activarea dioxidului de titan în domeniul vizibil

Cea mai răspândită metodă de activare în domeniul vizibil a semiconductoarelor este doparea pentru a crea purtători de sarcină în interiorul rețelei, modificând astfel proprietățile

electrice ale acestora. Avantajul esențial al acestei metode experimentale este că proprietățile de volum pot fi modificate selectiv dar nu și cele de suprafață, așa cum se întâmplă în tehnicile de sinteză chimică [44].

Doparea poate fi realizată cu ioni metalici sau nemetalici, încorporarea acestora realizându-se substituțional (ionii de titan sau oxigen sunt substituiți cu ionii utilizați în dopare într-un anumit procent), sau interstițial (ionii dopanților nu substituie ionii de Ti sau O, ci se regăsesc pe suprafața cristalelor) [45-49]. O altă metodă de activare a dioxidului de titan în lumina vizibilă este cuplarea cu alți semiconductori.

1.3.3.1. Doparea cu ioni metalici

Această tehnică a fost utilizată pentru a dopa TiO₂ cu ioni metalici ca : Li, Mg, Al, Hg, K , Ca, V, Mn, Fe, Ni, Zn, Ge, Sr, Nb, Mo, Ru, Rh, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Pb, Bi , Ti și Cr [50]. Mulți dintre acești ioni metalici nu îmbunătățesc activitatea fotocatalitică a TiO₂ pur ci deplasează spre roșu spectrul de absorbție, pe câtă vreme alții , precum Cr sau V provoacă o ușoară deplasare a absorbției în regiunea vizibilă [51]. Toate acestea sugerează ca nu procesul de dopare în sine este benefic pentru extinderea fotoactivității TiO₂ în regiunea vizibilului, ci încorporarea (substituțională sau interstițială) a ionilor în rețea.

1.3.3.2. Doparea cu ioni nemetalici

Eforturile cele mai recente în studiile fotocatalizatorilor activați în lumina vizibilă au constat în substituția oxigenului din rețeaua TiO₂ cu nemetale ca N, C, S, P și B. Dintre nemetalele utilizate în dopare, azotul este cel mai frecvent folosit pentru studiul amintit. În ultima perioadă, studiile de degradare fotocatalitică în lumina vizibilă au dus la doparea cu N folosind diverse metode ca spray –piroliza [52], pulverizarea [53], depunerea cu laserul în impulsuri [54], sol-gel și metodele mecanochemice [55], etc.

1.3.3.3. Cuplarea cu semiconductori

Cercetarea aliajelor nanocompozite de semiconductori fotocatalizatori se desfășoară de mai mult de un deceniu, deși încă există multe întrebări asupra mecanismelor de interacțiune între particule. Există mici dubii că eficiența cuplării nanoparticulelor semiconductoare se

datorează, cel puțin parțial, transferului de sarcină la interfața dintre cei doi semiconductori ale căror nivele de energie sunt poziționate favorabil.

Benzile interzise și nivelele de energie pentru cei mai mulți oxizi metalici și sulfuri sunt date în literatură. Sulfurile și selenurile cu bandă îngustă, incluzând CdS, CdSe, FeS₂ și RuS₂ au fost deja studiate ca fotosenzibilizatori pentru o gamă largă de fotocatalizatori pe bază de ZnO ai TiO₂ [56]. Acești semiconductori cuplați care au prezentat o activitate fotocatalitică optimă activați în lumina vizibilă, sunt totuși, defavorizați de anumite caracteristici ca toxicitatea și susceptibilitatea de a fi supuși coroziunii anodice. TiO₂ a fost studiat în combinație cu oxizi metalici cu banda interzisă largă sau îngustă (WO₃, MoO₃, Fe₂O₃, SiO₂, Li₂O, SrTiO₃, ZnO, ZrO₂, K₂O, Na₂O, SnO, CuO, CeO₂, V₂O₅, Al₂O₃, SnO₂, Nb₂O₃ și ZnFe₂O₄.) [57-61]. Aceste aliaje au fost folosite pe larg pentru creșterea activității fotocatalitice a TiO₂ sau pentru alte proprietăți adecvate aplicațiilor optice sau senzoriale.

TiO₂ aliat cu semiconductori ferici ca Fe₂O₃ sau ZnFe₂O₄ au atras atenția în mod particular în domeniul fotocatalizei în vizibil, în primul rând datorită abilității semiconductoarelor feroși pentru a absorbi lumina vizibilă cu lungime de undă mai scurtă de 563 nm , respectiv 625 nm, nefiind sensibili la coroziunea anodică. Deși nanoparticulele de Fe₂O₃ și ZnFe₂O₄ prezintă proprietăți fotocatalitice, puterea redusă a electronilor fotogenerați conferă insuficientă energie pentru reducerea O₂, care este captatorul principal de electroni în cele mai numeroase reacții fotocatalitice. Această caracteristică sugerează că fotocataliza în lumina vizibilă folosind nanoparticule de semiconductori ferici cuplați cu TiO₂, probabil nu se datorează atât proprietăților fotocatalitice a semiconductoarelor ferici cât unui fotorăspuns extins al sistemului alcătuit din cuplajul celor două materiale, rezultând fenomene de transport al sarcinilor. Este necesară o cercetare suplimentară pentru a determina și analiza fotorăspunsul nanoparticulelor semiconductoare cuplate în care nu fotosenzibilizarea este cauza principală a fotocatalizei [62].

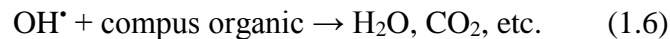
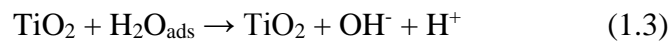
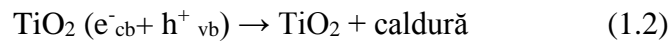
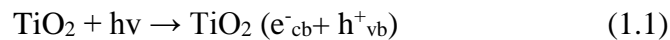
1.3.4. Procesul fotocatalizei

Fotocataliza poate fi definită ca accelerarea unei reacții chimice fie prin iradierea directă sau prin iradierea unui catalizator care scade energia de activare a acestuia. Oxidarea fotocatalitică este cunoscută, ca un caz al catalizei heterogene și a fost folosită din anii '70 pentru decontaminarea apei infestată cu microorganisme iar în timpul ultimului deceniu s-a

folosit la distrugerea sporilor și în sistemele germicide de dezinfecție a aerului cu radiație UV [63].

Într-un proces fotocatalitic heterogen, reacțiile fotochimice induse sau transformările moleculare au loc la suprafața unui catalizator. Acest proces general poate fi divizat în continuare în fotoreacții catalizate sau sensibilizate, după cum excitarea inițială are loc asupra moleculei adsorbite la suprafața sau asupra catalizatorului [64]. O fotoreacție în care radiația UV are rol de catalizator se produce prin fotoexcitarea inițială a moleculei adsorbite, după care aceasta reacționează cu substratul catalizator. O fotoreacție în care radiația UV are rol de sensibilizator are loc atunci când fotoexcitația inițială se produce la impactul cu substratul catalizator după care transferul de energie, care adesea este sub forma unui transfer de electroni, are loc către molecula aflată în starea fundamentală.

În general, un proces de oxidare fotocatalitică sensibilizată este unul în care un semiconductor, după absorbția unui foton de energie corespunzătoare, poate acționa ca substrat fotocatalitic, prin producerea de radicali liberi reactivi care pot oxida compușii organici. O descriere moleculară a procesului fotocatalitic general este dată mai jos în ecuațiile 1.1-1.6 [65]. De exemplu, catalizatorul cel mai folosit și cercetat, TiO_2 este folosit ca substrat, iar H_2O și O_2 ca adsorbanți.



Unul din aspectele esențiale ale procesului care reiese, în mod evident, în ecuațiile 1.3-1.6, constă în interacțiunea fotocatalizatorului cu alte molecule adsorbite. Suprafețele semiconductoare fotoactive pot atrage donorii și acceptorii de electroni prin forțe chimice sau electrostatice, incluzând forțele Van der Waals, interacțiunile de tip dipol-dipol, legături de hidrogen.

Ecuția 1.1 sugerează că teoria din spatele fotocatalizei se bazează pe principiile elementare ale teoriei semiconductorilor. Când un fotocatalizator este iradiat cu fotoni de

energie mai mare sau cel puțin egală decât lărgimea benzii interzise, E_g (eV), un electron este transferat în banda de conducție, lăsând în urmă un gol în banda de valență. Perechea de sarcini fotoexcitate este numită pereche electron-gol. Energia necesară pentru generarea perechii electron-gol într-un fotocatalizator poate fi relaționată cu lungimea de undă a vibrației excitante prin relația (1.7):

$$\lambda \text{ (nm)} \leq 1240/E_g \quad (1.7)$$

Randamentul unui fotocatalizator este exprimat prin numărul de reacții care au loc raportat la un foton absorbit, care depinde de viteza de generare, viteza de migrare și nivelul energetic al perechii electron-gol fotoexcitate. Viteza de generare a perechii este determinată în primul rând de condițiile de iradiere, cum ar fi energia fotonilor și fluxul acestora (intensitatea de iradiere) și, în al doilea rând, de caracteristicile de absorbție ale particulelor fotocatalitice cum ar fi banda interzisă și aria suprafeței active. Comportamentul perechii electron-gol determină reacțiile care au loc atât în particulă cât și la suprafața ei.

Figura 1.3 arată mai multe căi de desfășurare posibile care pot avea loc odată ce a fost generată perechea electron-gol [66]. Reacția 1 este generarea perechii, după generarea unui foton cu energia adecvată. Reacțiile 2-6 depind de proprietățile de volum și de suprafață a particulei. Relațiile 2 și 3 descriu recombinarea în volum, respectiv la suprafață, care este comportamentul dominant al perechii electron-gol, ducând la o scădere pronunțată a randamentului fotocatalitic. Frecvența acestor procese de recombinație poate scădea prin reducerea dimensiunii particulelor (deși recombinația începe să crească iar pentru dimensiunile cuantice), creșterea cristalinității matricii (reducând defectele de volum și de suprafață) și/sau crescând viteza de transfer a sarcinilor prin preabsorbția speciilor de reactanți la suprafață. Relația 4 se referă la “captura de sarcină” care poate avea loc pe nivele localizate de energie în regiunea benzii interzise. Concentrația purtătorilor de sarcină capturați pe aceste nivele de energie scade lent prin recombinații bimoleculare sau repetate, procese de ordinul micro- sau nanosecundelor, în funcție de natura capcanei [67]. Reacția 5 are loc atunci când un acceptor de electroni este redus prin înlăturarea unui electron la suprafața particulei. Reacția 6 este o reacție de oxidare care are loc când un electron dintr-o specie donoare se combină cu un gol care a migrat la suprafață.

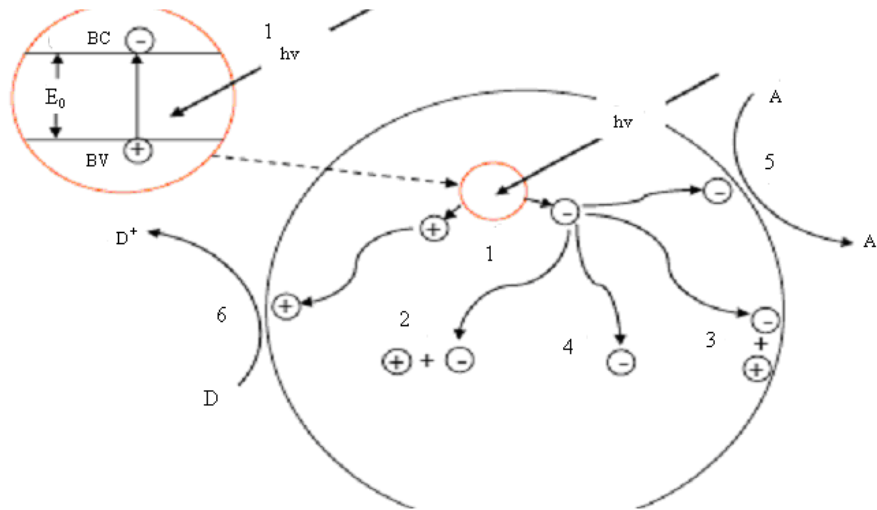


Figura 1.3. Reacții posibile pentru fotodegradarea unei substanțe organice [66]

Energia benzii interzise este diferența dintre limita inferioară a benzii de conducție și cea superioară a benzii de valență. Cunoașterea poziției limitelor de bandă este utilă la sinteza și analiza fotocatalizatorului pentru a duce la bun sfârșit procesul de cataliză. De exemplu, dacă este dorită oxidarea unui compus organic în prezența fotocatalizatorului, atunci marginea benzii de valență a semiconductorului trebuie să fie plasată favorabil față de potențialul de oxidare a compusului organic. Pe de altă parte, dacă se cere reducerea unei molecule de O_2 , atunci marginea benzii de conducție a semiconductorului trebuie să fie poziționată favorabil în raport cu potențialul de reducere a moleculei de O_2 . Deși este de dorit ca purtătorii de sarcină ai perechii electron – gol fotogenerați să fie adsorbiți de speciile reactante, marea lor majoritate se recombina înainte de a se face transferul, ducând la o scădere a randamentului cuantic cu mai bine de 90%.

Recombinarea are loc atât în volumul particulei semiconductoare cât și la suprafața acesteia ducând la eliberare de căldură (ecuația 2). Recombinarea este cu atât mai accentuată cu cât durata ei este mai mică decât durata de difuzie la suprafață. Spectroscopia de adsorbție și emisie tranzitorie de ordinul femto sau picosecundelor studiază procesele de captură de purtători de sarcină și cinetica recombinărilor în semiconductori; în cazul TiO_2 , durata de capturare este de cca 20-200 fs, iar durata de viață medie este în domeniul 30 ns. Este în general acceptat că recombinarea purtătorilor de sarcină are loc la o scală de timp atât de ordinul picosecundelor cât și nanosecundelor, depinzând de semiconductor și de dimensiunea nanoparticulelor [68]. În general, pe măsură ce dimensiunea particulelor scade, ajungând în domeniul 10-15 nm, recombinarea purtătorilor de sarcină descrește datorită difuziei mai

rapide la suprafața particulei. Dacă dimensiunea scade sub această valoare, recombinația crește din nou, datorită combinării perechii de sarcină în volumul prea mic al particulei [69].

Alți factori, precum prezența dopanților în rețeaua cristalină, defectele de rețea, vacanțele care constituie capcane de electroni la suprafața sau în volumul materialului, afectează, de asemenea, viteza de recombinație.

Pentru ca un semiconductor să aibă un randament cuantic mare, trebuie ca sarcinile fotoinduse să poată migra liber la suprafața particulei astfel încât să poată participa în reacție cu speciile adsorbite. Migrația unui electron la suprafață nu este un proces competitiv doar cu recombinația sa ci și cu captarea acestora de către defectele de coordonare la suprafața sau în volumul rețelei. Dacă electronii fotogenerați care au ajuns la suprafață provoacă în primul rând reducerea O_2 (atât în soluție apoasă cât și în gaz), alte specii reactive cum ar fi radicalii superoxidici O_2^- (ecuația 4) sau oxigenul singlet, pot iniția alte lanțuri de reacții radicalice cu implicarea H_2O_2 sau O_3 [70]. Experimentele au demonstrat că abilitatea fotocatalitică a TiO_2 este complet suprimată în absența unui component care extrage electronii, opunându-se în acest fel recombinației [71]. Acesta poate fi un posibil motiv pentru care forma rutil a TiO_2 are o fotoactivitate neglijabilă, având energia de conducție imediat sub potențialul de reducere a oxigenului molecular.

Golurile pozitive fotogenerate care sunt capabile să migreze la suprafață, fie oxidează direct speciile organice adsorbite cu potențiale de oxidare scăzute sau pot crea specii puternic reactive și radicali hidroxil cu viață scurtă după adsorbția catalitică a apei (ecuația 5).

Adsorbția apei la suprafața TiO_2 este un domeniu dezbătut, deși este general acceptat că apa este adsorbită atât molecular cât și disociativ [72]. În ambele moduri de adsorbție, o probabilă rută de reacție pentru golurile de la suprafață constă în transferul direct către alte specii pentru oxidarea directă. Adsorbția disociativă are un avantaj suplimentar prin formarea radicalilor hidroxil care se desorb de pe suprafață pentru a oxida speciile organice [73].

1.4. Activitatea bactericidă și fungică a nanocristalelor de TiO_2

Există multiple căi de decontaminare bacteriană sau fungică dar toate metodele au un grad de risc ridicat pentru sănătatea omului [74,75]. Cea mai importantă proprietate a TiO_2 este activitatea antibacteriană puternică, rezultat al efectului fotocatalitic datorat radiațiilor UV/VIS.

TiO₂ are efect maxim asupra compușilor nocivi aflați în aerosoli, precum și în distrugerea microorganismelor. Efectele antibacteriene ale TiO₂ au fost urmărite pe *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, diferite drojdii și fungi, cu regularitate rezultatul fiind același. În concluzie, TiO₂ este un germicid foarte puternic [76].

TiO₂ are acțiune distructivă asupra organismelor mono- și pluri-celulare dar nu este bine clarificat efectul distructiv asupra toxinelor (micotoxine) sintetizate de microorganisme [77].

Cho și colab (2000) au decelat acțiunea bactericidă a TiO₂ asupra bacteriei *Escherichia coli* [78]. Prin numeroasele experiențe au optimizat condițiile de lucru. Astfel, efectul fotocatalitic al TiO₂ este mai eficient dacă iradierea UV provine de la o sursă artificială. De asemenea, depinde de parametrii tehnici ai sursei (lungimea de undă, intensitatea), de timpul de expunere la radiații UV, de cantitatea de TiO₂ și de bacteriei. Astfel s-a pus la punct o metodologie de “curățire a mediului”. Experiențe pe *Escherichia coli* au fost realizate în multe laboratoare, fiind o bacterie prezentă în aproape toate mediile [79].

Efectul sterilizant a fost amplificat prin utilizarea TiO₂ dopat cu ioni de platină. În acest fel s-a înțeles mecanismul “Killer” al TiO₂ datorat radicalului [OH] și ionului [O₂⁻], apăruti în urma reacției fotocatalitice [80]. Experiențele s-au realizat pe alte bacterii și fungi (*Escherichia coli*, *Salmonella*, *Shigella*, *Vibrio*, *Campylobacter* și *Yersinia*) obținându-se rezultate remarcabile [81]. S-au stabilit diferite modele de lucru, care cuprind mediile de cultură, tipurile de TiO₂, dopate cu diferite metale, suplimentarea mediilor cu diferiți catalizatori, lungimi de undă UV/VIS. S-a constatat că fiecare specie are cerințele ei de viață și sensibilitatea la “killer” este diferită. S-au creat tulpini tolerante și foarte sensibile, lucru care a permis investigații până la nivel de ADN. Organismele și-au dezvoltat mecanisme de apărare și de refacere pentru a-și reveni după distrugerile fotochimice sau oxidative, ceea ce le permite să trăiască în condiții de mediu anaerob, precum și să supraviețuiască la niveluri scăzute de radiații UV, prezente în lumina solară. Toate formele de viață sunt sensibile la distrugerea provocată la nivelul macromoleculei de ADN, astfel încât natura a echipat aceste celule cu numeroase mecanisme de apărare și reparare împotriva acestor distrugerii [82]. În mod particular, lumina ultravioletă cu lungimea de undă germicidă, în jur de 254 nm, determină formarea de dimeri timinici din bazele timinice adiacente din lanțurile de ADN, blocând astfel sinteza proteică și împiedicând replicarea helixului ADN în timpul ciclului de diviziune celulară. Celulele răspund apoi fie prin dezvoltarea unei reparații fotochimice, folosind o enzimă de fotoliză, fie prin excizie întunecată, folosind endonucleaze, exonucleaze, ADN-polimeraze sau enzime ligand.

Este bine documentat faptul că o creștere a presiunii oxigenului este toxică pentru toate formele de viață, iar producerea de radicali liberi este cauza de bază a toxicității oxigenului. În timpul respirației, reducerea în trepte a oxigenului, care duce la formarea H_2O , generează compuși intermediari reactivi, cum ar fi radicalii superoxid (O_2^-) și peroxid (H_2O_2), ambii fiind reactivi față de macromolecule biologice și putând fi precursori ai radicalilor hidroxil [83]. De aceea, toate organismele care predomină în atmosfera aerobă și-au dezvoltat un mecanism protector pentru a reduce atât O_2^- , cât și H_2O_2 la o concentrație stabilă, de bază, foarte scăzută. Într-adevăr, toate formele de viață aerobe prezintă enzime superoxid dismutază (SOD) pentru a transforma O_2^- în H_2O_2 și O_2 , precum și enzima catalază, care convertește H_2O_2 în H_2O și O_2 adițional, ca produși finali ai reacțiilor enzimatice [84].

O multitudine de organisme procariote, incluzând *E. Coli*, au evoluat până la a produce diferite forme de SOD, distribuite strategic în cadrul celulei, pentru a proteja celula de orice tip de reacție oxidativă, care ia naștere în timpul metabolismului normal al acestora. La nivelul *E. coli*, există o Fe-SOD, care este distribuită de-a lungul periferiei citoplasmei, în apropiere de membrana internă, pentru a disipa orice radicali produși pe căile respiratorii aerobe. O a doua Mn-SOD citoplasmatică este mai abundentă în regiunea centrală a celulei, la locul unde nucleoidul protejează ADN-ul de reacțiile determinate de oxidanți. O a treia Cu,Zn-SOD, care se găsește exclusiv la nivelul periplasmei, este propusă pentru a proteja celulele față de orice sursă exogenă de O_2^- , fie produs de mediul înconjurător ostil, fie de alte celule fagocitare [85]. În unele cazuri nu este suficient să omori sau să îndepărtezi microorganismele responsabile de răspunsul patogenic sau alergic. Unele bacterii produc endotoxine și exotoxine. Unele bacterii Gram-pozitive și, mai puțin comun, unele Gram-negative, eliberează exotoxine în mediul de cultură celular. Acestea sunt de obicei proteine sensibile la căldură. Endotoxinele sunt cel mai frecvent produse în cadrul bacteriilor Gram-negative și nu sunt eliberate decât atunci când este lezată membrana celulară externă. Endotoxinele sunt de obicei lipopolizaharide. Contactul cu acești compuși poate da naștere unor probleme medicale, iar răspunsul alergic poate fi cauzat de structurile celulare care persistă chiar după ce celula nu mai este viabilă [86].

1.4.1. Modul de acțiune al TiO_2

Două dintre formele cristaline ale TiO_2 prezintă activitate fotocatalitică, anas și rutil. Anasul are energia benzii interzise de 3,2 eV, în timp ce pentru rutil aceasta este de 3,0 eV. Dintre cele două forme cristaline anasul este forma cea mai activă datorită reactivității mai

mari. Spectrul de acțiune pentru anatas prezintă o scădere bruscă a activității fotocatalitice la mai mult de 385 nm în cazul în care TiO₂ este nedopat. Procesul fotocatalitic include etape chimice, în timpul cărora se produc specii reactive ale oxigenului, care pot determina, în principal, distrugerea microorganismelor [87]. Aceste etape sunt prezentate mai jos și includ formarea următoarelor specii: radical hidroxil, peroxid de hidrogen, superoxid, conducere în bandă a electronilor și gaura în banda valenței. Formarea ionului de oxigen după iradiere TiO₂ a fost de asemenea demonstrată, dar în mod uzual nu este considerată ca fiind prezentă în reacțiile de dezinfectie. Speciile reactive de oxigen (ROS) pot întrerupe sau pot leza numeroase celule, funcții virale sau structuri[88].

Pentru o celulă sau un virus în contact cu suprafața dioxidului de titan, poate avea loc un transfer direct de electroni sau un transfer complet la organism sau la una dintre componentele acestuia. Dacă particulele sunt de dimensiuni mici, ele pot intra în celulă, iar aceste procese pot avea loc în interiorul acesteia.

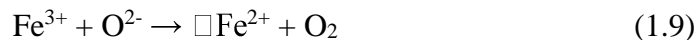
Deoarece lumina este o componentă esențială a sistemului fotocatalitic, poate exista și o reacție foto-chimică, așa cum ar fi de la orice sursă UV. Există de asemenea posibilitatea de a stimula, sau de a iniția o reacție foto-chimică unică, care să rezulte din iradierea microbului în timp ce acesta este adsorbit pe o suprafață de oxid, așa cum a fost observat pentru molecule [89]. Orientarea și efectele la distanță este posibil să fie mai pronunțate în cazul microbilor, care au o dimensiune comparabilă cu cea a agregatelor formate din particulele de dioxid de titan. Radicalii hidroxil sunt foarte reactivi, având în consecință viață scurtă. Ionii superoxid au o durată de viață mai lungă; oricum, datorită sarcinii negative, aceștia nu pot să treacă prin membrana celulară.

În funcție de producerea acestora la suprafața TiO₂, atât radicalii hidroxil, cât și cei superoxid, vor interacționa imediat cu suprafața externă a organismelor, în afară de situația în care particulele de TiO₂ au pătruns deja în celule. În comparație cu radicalii hidroxil și cei superoxid, peroxidul de hidrogen este mai puțin dăunător. Oricum, peroxidul de hidrogen poate intra în celulă și poate fi activat de ionul feros, via reacție Fenton (ecuația 1.8).



Capacitatea bacteriilor, așa cum este E. coli, de a sechestra fierul este bine cunoscută [90]. Fierul de la nivelul suprafeței celulare, din spațiul periplasmatic sau din interiorul celulei, fie sub formă de clustere de fier, fie în proteinele care depozitează fierul (așa cum este feritina), este important și poate fi folosit ca o sursă de ion feros. De aceea, în timp ce TiO₂ este iluminat pentru a produce H₂O₂, reacția Fenton poate avea loc *in vivo* și produce radicali hidroxil cu o putere de distrugere mai mare. Atunci când lumina este stinsă, orice rest de

peroxid de hidrogen va continua să interacționeze cu speciile de fier și va genera radicali hidroxil suplimentari, prin reacția Fenton. Atunci când sunt prezente ambele substanțe, H_2O_2 și ionul superoxid, reacția de catalizare Haber-Weiss (ecuațiile 1.9, 1.10) poate fi considerată o altă cale de formare a radicalilor hidroxil suplimentari [91].



Ațiunea inițială a acestor specii reactive ale oxigenului (ROS) este de a ținti suprafața externă a celulelor, iar rigiditatea și aranjamentele chimice ale structurii suprafeței acestora vor determina eficacitatea procesului de dezinfecție fotocatalitică cu TiO_2 .

1.5. Metode de obținere ale dioxidului de titan nanostructurat

1.5.1. Metoda sol-gel (SG)

Primele studii privind obținerea alcoxizilor și condensarea acestora cu obținerea unor geluri au fost făcute de către Ebelman și Graham între anii 1846 – 1864. Hurd și Kistler au pus în evidență în anii 1930 existența unui schelet solid în structura gelului, utilizând pentru prima dată uscarea supercritică. În anul 1939, Geffcken a elaborat primul patent ce demonstrează posibilitatea utilizării metodei sol-gel în realizarea unor filme pe bază de SiO_2 și TiO_2 , iar în anul 1953 au fost introduse pe piață primele dispozitive acoperite cu aceste materiale [92].

Succesul procesului sol-gel este datorat numeroaselor posibilități chimice pe care le oferă în domeniul obținerii de sticle [93], fibre ceramice [94], filme [95], materiale dielectrice [96], membrane [97], pulberi ceramice [98], fotocatalizatori [99] sau pigmenți [100].

Metoda de sinteză sol-gel se bazează pe reacțiile de hidroliză și condensare ale unor precursori adecvați; caracteristic pentru aceștia fiind prezența unui cation metalic înconjurat de diferiți liganzi.

Etapele sintezei TiO_2 prin metoda sol-gel sunt următoarele:

a. Formarea gelului

În urma reacției de hidroliză se obțin „soli” (de la latinescul „solutio” – soluție coloidală), care sunt sisteme coloidale cu grad mare de dispersie, în care faza dispersată este formată din particule solide cu dimensiuni cuprinse între 1 și 1000 nm. În funcție de natura mediului de dispersie se deosebesc: hidrosoli, organosoli sau aerosoli [101, 102]. Reacția de

hidroliză poate fi totală sau parțială în funcție de cantitatea de apă utilizată. Pentru ca reacția de condensare să se desfășoare cu o viteză mai mică decât hidroliza, se realizează solubilizarea alcoxidului cu alcool.

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

b. Uscarea

Uscarea constă în evaporarea superficială a umidității, urmată de transportul vaporilor formați, cu ajutorul unui agent purtător de căldură, cum ar fi aerul sau gazele calde (proces termic). Concomitent, se produce difuzia umidității din interiorul materialelor spre suprafața (proces de transfer de masă). Datorită transferului de căldură și de masă, se realizează la un moment dat o stare de echilibru, astfel că umiditatea materialului și a agentului de uscare rămân constante, în condițiile unei temperaturi constante în sistem. [103]

c. Sinterizarea

Sinterizarea este procesul prin care un material aflat sub formă de pulbere aglomerată (compactizată), supus activării termice, trece în starea de material consolidat, cu proprietăți apropiate sau chiar egale cu cele ale materialului în stare cristalină compactă. În aplicațiile sale, TiO_2 rezultat prin procedeul sol-gel se prezintă atât ca gel amorf, cât și ca material cristalin, sub formă de anatas, brookit sau rutil. Temperatura la care anatasul se transformă în rutil depinde de mai mulți factori: coordinarea metalului în precursor, lungimea legăturii metal-oxigen în gelul precursor, metoda de preparare, prezența sau absența impurităților, precum și textura și dimensiunea particulelor primare ale anatasului [104].

În funcție de natura ligandului, se deosebesc două variante ale metodei sol-gel:

- a. **Metoda precursorilor anorganici** (*non* –alcoxidică)- această metodă se bazează pe utilizarea, ca precursori, unor săruri metalice: cloruri, oxiclорuri, nitrați, etc. Metoda este relativ economică și ușor de realizat, dar poate fi aplicată pentru un număr limitat de cationi deoarece obținerea unui gel sau a unui precipitat depinde atât de condițiile de reacție (pH, temperatură, viteză de amestecare), dar mai ales de cinetica procesului de condensare. [105].
- b. **Metoda precursorilor organici** (alcoxidică) - această metodă se bazează pe utilizarea unor compuși (alcoxizi, acetilacetonati etc) în care cationul metalic este înconjurat de liganzi organici.

Această metodă implică formarea TiO_2 sub formă de precipitat, sol sau gel prin hidrolizarea și condensarea (cu formare de polimeri) alcoxizilor de titan. Pentru un control

mai bun al evoluției microstructurale, se urmărește separarea și temporizarea vitezei de formare a fazelor. Acest lucru se poate realiza dacă se modifică alcoizii prin complexare cu agenți de coordinare cum ar fi carboxilați, sau derivați ai beta-dicetonelor care hidrolizează mai lent decât liganzii alcoizi. În plus, modul de coordinare preferat al acestor liganzi poate fi utilizat pentru a controla evoluția structurii. În general, liganzii beta-dicetonați formează chelați metalici care pot acoperi suprafața structurii [106]. Liganzii carboxilați au o puternică tendință de a lega centrele metalice urmând a fi prinse în materialul bulk și pe suprafața particulelor [107]. Cataliza acido-bazică poate fi de asemenea utilizată pentru a permite separarea fazelor de hidrolizare și condensare. A fost demonstrat faptul că în cataliza acidă crește viteza de hidrolizare iar precursorii sunt total hidrolizați. Cataliza bazică accelerează condensarea, iar pulberile amorfe obținute conțin liganzii alcoizilor nehidrolizați. Pe de altă parte, acidul acetic poate fi utilizat cu scopul de a iniția hidroliza prin reacția de esterificare. Soluțiile alcoolice preparate din alcoxid de titan utilizând amino alcoolii au demonstrat stabilizarea solului, reducerea sau prevenirea condensării și precipitării titaniului [108]. Aceste reacții sunt urmate de un tratament termic (450-600°C) pentru a îndepărta compușii organici și de a cristaliza forma anatas sau rutil a TiO₂. Procesul de calcinare produce inevitabil o scădere a suprafeței specifice, pierderea grupelor hidroxil de la suprafața și chiar determină transformări de fază [109]. Curățarea particulelor este de obicei realizată prin spălarea suprafeței cu un solvent urmată de centrifugare. Solventul poate afecta compoziția chimică și procesul de cristalizare. A fost de asemenea demonstrat faptul că spălarea particulelor poate afecta încărcarea suprafeței cu particule prin legarea la suprafață. O metodă alternativă de spălare este separarea particulelor cu apă bidistilată care poate fi o metodă eficientă în îndepărtarea impurităților solubile fără introducerea unor noi specii [110].

Pentru îmbunătățirea calităților fotocatalitice, TiO₂ a fost dopat cu ioni metalici: Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Pt⁴⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Au³⁺ și nemetalici: N⁻, Cl⁻, F⁻, etc [111].

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

1.5.2. Metoda hidrotermală clasică

Metoda hidrotermală de creștere a cristalelor, mono sau policristaline (ca structură), respectiv macro-, micro- sau nanocristaline (ca dimensiuni) are deja o vechime și tradiție respectabilă. Numeroase procedee și tehnici valoroase au fost elaborate de-a lungul anilor pentru creșterea de monocristale și policristale de cele mai variate tipuri, de la cuarț la safir și rubin, de la ferite până la materiale piezoelectrice. În ultimii ani, un deosebit avânt l-a luat studiul materialelor cristaline de dimensiuni submicronice, așa numitele nanocristale (1-100 nm). Dimensiunile reduse, care adaugă proprietăți noi substanței cristaline nanodimensionate în raport cu cea macroscopică, coroborate cu suprafața foarte mare de contact cu mediul raportată la masa de substanță, fac din materialele nanocristaline elemente de neînlocuit în fizica și chimia catalizatorilor, a celulelor fotovoltaice, a pilelor de combustie, s.a.m.d.[112].

Printre metodele de obținere a nanocristalelor de diverse tipuri, se numără și metoda hidrotermală. În general, sinteza hidrotermală a materialelor nanocristaline constă în introducerea într-un recipient închis, rezistent la temperatură și presiune (numit autoclavă) a precursorilor și încălzirea acestora, până când temperatura și presiunea generată de încălzire duc la cristalizarea substanțelor aflate în soluție. Controlul judicios al temperaturii, presiunii, duratei procesului, al gradului de umplere al autoclavei, al concentrației precursorilor permit obținerea de nanocristale cu dimensiunile și tipurile de cristalizare dorite [113].

Există un interes din ce în ce mai mare în ceea ce privește realizarea de catalizatori suport, fotocatalizatori, catalizatori ai oxidării și electrocatalizatori având la bază oxizi semiconductori. Dintre oxizii semiconductori, TiO_2 este cel mai studiat material în ultimii ani datorită proprietăților sale unice (bun fotocatalizator, netoxic, biocompatibil etc) [114]. Există câteva căi de obținere a particulelor de TiO_2 , iar una dintre acestea este metoda hidrotermală.

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

Metoda hidrotermală s-a dovedit a fi una din cele mai bune metode de obținere a particulelor de TiO_2 de mărimi și forme dorite, prezentând omogenitate în compoziție și un grad ridicat de cristalinitate [115].

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 TiO_2 , și influența diferiților parametri, ca de exemplu temperatura, timpul în care se realizează experimentul, presiunea, gradul de umplere, tipul solventului, pH-ul și cantitatea inițială a produsului rezultat [116].

Presiunea, temperatura și rezistența la coroziune sunt cei mai importanți parametri de care trebuie ținut cont în alegerea unei autoclave. Dacă reacția are loc direct în vas, rezistența la coroziune reprezintă primul factor ce determină alegerea materialului autoclavei. Materialele cele mai adecvate sunt aliajele care prezintă rezistență mare la coroziune, cum ar fi oțelurile inoxidabile austenitice, superaliajele bazate pe fier, nichel, cobalt, de asemenea titanul și aliajele sale. Proprietatea critică pentru materialul folosit în autoclava hidrotermală este rezistența de rupere la fluaj, care măsoară timpul după care are loc ruperea materialului tensionat la o temperatură dată. De asemenea, trebuie luate în considerare rezistența de rupere la întindere și întinderea. Superaliajele sunt, de regulă, mai rezistente decât oțelul inoxidabil, chiar și la temperaturi mari. Titanul pur este puțin rezistent și greu de utilizat, dar unele aliaje ale titanului au rezistență comparabilă cu oțelul inoxidabil. Titanul pur, datorită rezistenței sale superioare la coroziune, poate fi folosit ca autoclavă până la 300°C [117].

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 [118], 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 [119]. Allen și colab. au îmbunătățit metoda folosind sticlă pyrex și apă ca transmițător de presiune [120]. 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 [121].

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°C și presiuni sub 100 bari. Astfel de condiții de temperatură și presiune facilitează folosirea autoclavelor simple ca model, prevăzute cu căptușeală de teflon [122].

Sinteza hidrotermală a nanocrystalitelor de TiO_2 , pornește în general de la geluri amorfe de $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ fie în apă distilată pură fie în prezența diferiților mineralizatori ca hidroxizi, cloruri și fluoruri ale metalelor alcaline la diferite valori de pH. [123]. Ca precursori pentru titan au fost utilizați atât compuși alcoxidici [124] cât și non alcoxidici [125] în sinteza hidrotermală a TiO_2 , în mediu acid sau bazic în funcție de caracteristicile morfostructurale dorite [126]. Dioxidul de titan dopat cu diferiți ioni a fost obținut utilizând metoda hidrotermală [127-129]. Metoda hidrotermală a fost utilizată și pentru obținerea de straturi de TiO_2 depuse pe suprafețe de Ti sau diferite aliaje ale acestuia [130-133].

1.5.3. 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.[134,135].

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 [136-138].

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

Unul dintre parametrii cel mai dificil de măsurat în procesarea cu microunde este temperatura. Temperatura probei este cel mai important parametru în controlul procesului de încălzire. Lipsa de acuratețe în măsurarea temperaturii sau perturbarea câmpului de microunde datorită distorsiunii semnalului produs de senzorii de temperatură poate conduce la obținerea parametrilor inadecvați ai câmpului termic. Măsurarea temperaturii într-un mediu cu microunde prezintă numeroase dificultăți. Aceasta trebuie făcută direct în interiorul probei și nu în vecinătatea sa, în condițiile în care microundele încălzesc proba însăși (din interior). Gradientii termici mari ce apar în timpul încălzirii cu microunde fac dificil controlul temperaturii probei folosind un singur punct de măsurare. Este dificilă menținerea unui contact bun cu proba datorită modificării dimensiunii acesteia sau datorită mișcării probei. Procedurile convenționale de măsurare a temperaturii folosind termocuple nu sunt 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 [139].

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 inherentă, în ceilalți proba se poate roti, mișca pe o orbită sau translată 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 [140].

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.[141]

Regimul de stabilitate a fost exprimat luând în discuție pierderea de căldură și accelerarea puterii absorbite odată cu creșterea temperaturii. Regimul stabil a fost posibil în condițiile unei disipări termice rapide sau a unei dependențe scăzute cu temperatura a factorului de pierderi dielectrice [142,143]

În conductori, 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. [144].

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 [145].

TiO₂ a fost sintetizat aplicând metoda hidrotermală în câmp de microunde sub formă de pulbere sau filme [146-148] prin încălzirea în microunde a suspensiilor coloidale de dioxid de titan [149, 150]. Yafeng Li a realizat sinteza TiO₂ hidrolizând TiCl₄ în apă declanșând reacția de esterificare care a condus la obținerea de nanoparticule cu suprafețe specifice foarte mari [151]. Combinarea procesului hidrotermal cu iradierea în câmp de microunde determină îmbunătățirea cineticii de cristalizare a materialelor [152]. Peilin Zhang a sintetizat particule

foarte mici, de 5 nm, de dioxid de titan cu suprafeța specifică de 200 m²/g , utilizând K₂Ti₄O₉ ca precursor pentru titan [153].

1.5.4. Alte metode de sinteză ale TiO₂

1.5.4.1. Sinteza prin microemulsie

Apa în microemulsie de ulei a fost utilizată cu succes pentru sinteza nanoparticulelor. Microemulsiile pot fi definite ca fiind soluții stabile termodinamic, optic izotopice a două lichide nemiscibile , constând în microdomenii ale unuia sau ambelor lichide , stabilizate de un film sau surfactant interfacial. Moleculele surfactantului , în general , au o extremitate polară (hidrofilică) și o alta alifatică (hidrofobică). Asemenea molecule își optimizează interacțiile prin înlocuire la interfața a două lichide ceea ce înseamnă reducerea considerabilă a tensiunii interfaciale. Au fost raportate puține studii cu privire la sinteza controlată a titanului din aceste microemulsii [154]. În particular, hidroliza alcoxidului de titan în microemulsie bazată pe metodele sol-gel produce agregarea și flocularea necontrolată excepție făcând cele la concentrații foarte mici [155]. Recent, o metodă îmbunătățită utilizând dioxid de carbon în locul uleiului a fost aplicată în prepararea nanoparticulelor de TiO₂ [156].

1.5.4.2. Sinteza prin combustie

Sinteza cu combustie (reacție hiperbolică) conduce la formarea particulelor cristaline cu aria suprafeței mare [157]. Procesele sintetice implică o încălzirea rapidă a soluției sau compusului conținând amestecuri redox sau grupări redox. În timpul combustiei, temperatura ajunge aproximativ 650°C pentru o perioadă scurtă de timp (1-2 min), formându-se materiale cristaline. Deoarece timpul de sinteză este prea scurt, creșterea particulelor de TiO₂ și tranziția fazei anatas în rutil este întreruptă [158].

1.5.4.3. Sinteza electrochimică

Sinteza electrochimică poate fi utilizată pentru a prepara filme subțiri cum ar fi: epitaxial, super-rețele, puncte cuantice și nanopori. Astfel, parametri variabili ca potențialul, densitatea de curent, temperatura și pH-ul pot influența ușor proprietățile caracteristice ale filmelor. Electrodepunerea filmelor de TiO₂ din precursori ai titanului sub forma de TiCl₃

[159], $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ [160], și $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ [161], ca și utilizarea sărurilor anorganice de titan în soluție apoasă este adesea însoțită de dificultăți datorită tendinței ridicate a sărurilor de a hidroliza. Deci, electroliza necesită atât un mediu acid cât și un mediu fără oxigen liber, soluțiile neapoase reprezentând o oportunitate pentru a evita aceste probleme [162].

1.6. Metode si tehnici de investigare a nanocristalelor de dioxid de titan

1.6.1. Microscopie electronică de baleiaj

Necesitatea evidențierii structurii intime a corpului solid sau a structurii țesuturilor biologice a condus la ideea înlocuirii luminii, utilizate în microscopia optică, cu fascicule electronice care permit îmbunătățirea puterii de rezoluție cu circa cinci ordine de mărime. Microscopul electronic sunt instrumente utilizate pentru obținerea unor imagini mărite ale probelor investigate. Ele folosesc un fascicul de electroni, permitând astfel examinarea obiectelor foarte mici.

Examinarea probelor utilizând această metodă permite captarea unor informații privind:

- morfologia suprafețelor analizate – caracteristicile suprafețelor obiectelor sau, alfel spus, detalii privind textura acestora, legătura dintre caracteristicile suprafețelor și proprietățile materialelor (ductilitate, rezistență, reactivitate, etc);
- compoziția chimică a probelor – date privind elementele, compușii și fazele din care sunt alcătuite, dar și a proporției cantitative;
- structura cristalină – distribuția atomilor în cristal, corelația directă între aranjamentele atomilor în rețeaua cristalină și proprietățile materialelor (conductivitate, proprietăți electrice, rezistență).

O secțiune transversală printr-un microscop electronic modern relevă următoarele elemente constructive: coloana electro-optică, sistemul de vidare, sistemul de detecție, prelucrare, procesare și redare a informației și blocul de alimentare cu energie a tuturor componentelor. Coloana electrono – optică se compune din tunul de electroni, lentilele condensoare și lentila obiectiv.

Condensorul are rolul de a focaliza fasciculul de electroni pe proba, asigurând un paralelism cât mai bun al radiațiilor pe axa optică. Obiectivul formează imaginea primară,

mărită, a obiectului; aceasta fiind preluată de lentila proiector care o mărește mai mult, făcând-o observabilă pe ecranul instrumentului de măsură.

Tunul de electroni are rolul de a genera fasciculul de electroni. În interiorul tunului de electroni un câmp electrostatic dirijează electronii emiși de o porțiune foarte mică a suprafeței unui filament, printr-o diafragmă foarte îngustă. Tunul accelerează electronii prin coloană spre probă, cu energii cuprinse între zeci și zeci de mii de electron-volți.

După parcurgerea coloanei de electroni, fasciculul ajunge în camera probei. Aceasta încorporează dispozitivul de manevrare a probei, o ușă pentru introducerea sau extragerea eșantionului analizat și câteva dispozitive pentru montarea detectorilor de semnale sau a altor accesorii. În momentul interacției fasciculului de electroni cu suprafața probei rezultă o serie de semnale, care după ce sunt detectate, amplificate și procesate permit obținerea unor informații privind morfologia, structura și compoziția probelor [163-165].

Semnalele rezultate în urma interacției fasciculului primar cu proba sunt: electronii secundari, electronii retrodifuzati (retroîmprăștiati), electronii Auger, electronii transmiși (în cazul probelor foarte subțiri), radiațiile X, catodoluminescența și tensiunea electromotoare indusă. Mărimea semnalelor obținute, depinde de trei factori: grosimea probei investigate, compoziția chimică a acesteia și tensiunea de accelerare a electronilor.

În microscopia electronică de baleiaj se utilizează fascicule de electroni incidenți, cu energii de 1-50keV care, fie sunt parțial împrăștiati înapoi (retro-împrăștiati prin reflexie elastică pe atomii probei), fie determină emisia de electroni secundari prin interacțiune cu proba. Electronii retro-împrăștiati și electronii secundari sunt efectiv utilizați pentru formarea imaginii în microscopul electronic de baleiaj.

Funcționarea unui microscop electronic de baleiaj se bazează pe următoarele etape:

- formarea și accelerarea unui fascicul de electroni;
- delimitarea și concentrarea fasciculului de electroni folosind diafragmele metalice și lentilele condensoare;
- focalizarea fasciculului pe suprafața probei, utilizând lentila obiectiv (finală);
- generarea de semnale ca urmare a interacțiilor din interiorul probei bombardate care sunt identificate și transformate într-o imagine sau date fizice privind conținutul sau concentrația elementelor din proba.

Sistemul electrono-optic este constituit din coloana microscopului, camera de lucru în care se montează proba și sistemul de detectori. Microscopul electronic de baleiaj (SEM) generează un flux de electroni care bombardează proba supusă analizei, iar rezultatul acestei interacții este vizualizarea clară a structurii generale a probei observându-se suprafața

superioară, secțiunea transversală și suprafața inferioară. Acest instrument furnizează date complementare celor obținute cu ajutorul microscopiei optice sau microscopului electronic cu transmisie. Aplicațiile microscopiei electronice de baleiaj în domeniul nano și microtehnologiilor sunt multiple și variate, permițând investigarea materialelor metalice, ceramice, polimerice, compozite; materialelor sub formă de pulberi și straturi; implantelor și protezelor; materiale textile, celuloză etc [166-168].

1.6.2. Difracție de raze X

Fenomenul de difracție reprezintă o metodă valoroasă pentru investigarea structurilor la scară atomică. Curent, radiația utilizată pentru analiza structurală este radiația X dură. Structurile cristaline precum și cele necristaline au putut fi investigate în mod sistematic odată cu descoperirea fenomenului de difracție a radiației X pe rețelele de atomi, în anul 1912 de către W.H. Bragg și W.L. Bragg. Ulterior Max von Laue a dezvoltat teoria generală a difracției.

S-a arătat că, atât electronii cât și neutronii, suferă fenomenul de difracție pe rețelele atomice, prin undele de Broglie asociate. Ea este radiația X caracteristică a materialului anodului (de obicei Cu, Ni sau Mo), utilizat în tubul de radiații X. Radiațiile X pentru investigarea structurii materialelor sunt produse și utilizate în aparate de caracterizare dedicate, numite difractometre, sau în instalații speciale prevăzute cu “camere de difracție” [169].

Studiul radiațiilor X a jucat un rol vital în fizică, în special în dezvoltarea mecanicii cuantice. Ca mijloc de cercetare, radiațiile X au permis fizicienilor să confirme experimental teoria cristalografiei. Folosind metoda difracției, substanțele cristaline pot fi identificate, iar structura lor determinată. Metoda poate fi aplicată și la pulberi, care nu au structură cristalină, dar o structură moleculară regulată. Prin aceste mijloace se pot identifica compuși chimici și se poate stabili mărimea particulelor ultramicroscopice. Prin spectroscopie cu raze X se pot identifica elementele chimice și izotopii lor. În afară de aplicațiile din fizică, chimie, mineralogie, metalurgie și biologie, razele X se utilizează și în industrie, pentru testarea nedestructivă a unor aliaje metalice [170].

În fizica și chimia corpului solid un rol deosebit de important îl joacă diferitele tipuri de spectroscopii cu raze X: de absorbție, de fluorescență și a fotoelectronilor. Fiecare dintre acestea poate fi aplicată și în studiul suprafețelor și filmelor subțiri, domenii în care fiecare tehnică de spectroscopie a primit câte un nume specific.

Difracția de radiație X este o metodă folosită pentru caracterizarea materialelor cristaline. Această metodă oferă informații despre structura, faza, orientarea cristalelor (textură) și alți parametri structurali, precum dimensiunea medie a grăunților, cristalinitatea și defectele din cristal. Liniile 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 liniilor de difracție este determinată de aranjamentul atomic în cadrul planelor în rețea. Spectrul etalon de difracție de radiații X reprezintă amprenta unui aranjament atomic periodic a unui material dat. O căutare în baza de date standard pentru spectrele de difracție etalon permite identificarea unei game largi de probe cristaline.

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

Analizele de difracție de radiație X se folosesc la: identificarea fazei pentru o mare varietate de probe monolit și filme subțiri; detectarea fazelor cristaline minoritare (la concentrații mai mari de ~1%); determinarea dimensiunii cristalitelor pentru filmele și materialele policristaline; determinarea procentului de material în stare cristalină a materialului față de conținutul de material amorf; analiza filmelor subțiri de 50 Å pentru textura și comportamentul fazei; măsurarea presiunii reziduale în materialele monolit și ceramice [171].

Condiții de investigație și rezultate ale metodei XRD:

- sunt necesare etaloane cu care să se poată compara spectrul obținut;
- difracția cu raze X trebuie corelată și cu rezultatele altor metode de analiză;
- prin difracția cu radiații X se pot pune în evidență formele polimorfe ale unei combinații chimice;
- se pot pune în evidență și soluțiile solide între doi sau mai mulți componenți.

Se recomandă o mare prudență în evaluarea și utilizarea rezultatelor furnizate de analiza cantitativă prin difracția de radiații X, deoarece:

- difracția de radiații X furnizează date numai asupra fracției cristaline dintr-un amestec;

- profilul liniei de difracție este puternic afectat de dimensiunea medie a cristalelor;
- orientarea preferențială poate induce erori foarte mari;
- lipsa etaloanelor care să prezinte aceleași caracteristici fizico-structurale cu ale fazelor din amestec.

De aceea, rezultatele analizei cantitative prin difracția radiațiilor X au, mai degrabă o valoare semicantitativă, orientativă.

Avantajele analizei de difracție a radiației X:

- nedistructivă;
- măsurarea cantitativă a conținutului fazelor și a orientării preferențiale;
- probele necesită o pregătire minimă sau chiar deloc;
- analizele se fac în condiții ambientale.

Dezavantajele analizei de difracție de radiație X constau în imposibilitatea identificării materialelor amorfe, nu se pot furniza informații despre adâncime, iar dimensiunea spotului minim este de $\sim 50 \mu\text{m}$. Tehnicile de difracție a radiațiilor X oferă cea mai bogată informație despre structura substanțelor. Proba însă trebuie să fie uniformă din punct de vedere chimic și obținută în stare cristalină [172].

1.6.3. Spectroscopie UV-VIS

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

Prin spectroscopie se măsoară absorbția, transmisia, împrăștierea sau emisia radiației electromagnetice prin interacțiunea cu atomi sau molecule. Absorbția reprezintă transferul energiei electromagnetice de la sursă, la atom sau moleculă, prin împrăștiere lumina este

redirecționată ca rezultat al interacțiunii acesteia cu material, iar emisia constă în schimbarea energiei electromagnetice de la un nivel energetic la altul.

Spectrele pot fi:

- *de emisie* - se obțin în urma trecerii particulelor probei în stări cu energie mai mare, stări excitate (de exemplu prin excitare termică), stări de pe care revin la cea cu energie mai mică, starea fundamentală, prin emisie de radiații. Aceste radiații sunt analizate.

- *de absorbție* - se obțin la iradierea probei cu radiații a căror frecvență (sau lungime de undă) variază continuu, din care, în urma trecerii particulelor respective în stări excitate, vor fi absorbite anumite porțiuni caracteristice [174].

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

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

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

1.6.4. Spectroscopia IR

Spectroscopia IR este o tehnică analitică bazată pe principiul absorbției de către materie, a radiațiilor electromagnetice, din domeniul infraroșu (uzulă $4000-400\text{ cm}^{-1}$). Spectroscopia IR acționează asupra energiei de vibrație a legăturilor moleculare. Când lungimea de undă (energia) este apropiată de energia vibrației moleculare, va absorbi radiația și se va înregistra o reducere a intensității reflectate sau transmise. Spectrele sunt analizate și calculate prin metode statistice cum ar fi Analiza Elementară Preferențială sau prin Cel Mai Mic Pătrat Parțial.

Radiația IR, pe toata lungimea intervalului (IR îndepărtat, mediu, apropiat) 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 μm . Spectrele fac legătura între roșu al regiunii vizibile la frecvență ridicată și regiunea de microundă la frecvență scăzută.

Pozițiile maximelor absorbției IR sunt în general prezentate fie ca și numere de undă (ν) sau lungimi de undă (λ). Numărul de undă definește numărul de undă pe unitatea de lungime. Astfel numerele de undă sunt direct proporționale cu frecvența, precum și energia de absorbție a radiațiilor 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). Specrofotometrele IR măsoara separat interacțiunea radiației IR cu materia în trei secțiuni: IR apropiat, de mijloc și îndepărtat definite prin intervale [176].

1.6.5. Metoda BET - determinarea suprafețelor specifice S_{BET}

Metodele de determinare a suprafeței specifice se bazează pe adsorbția, pe suprafața materialului studiat, a gazelor (N_2 , Ar, Kr, CO_2) sau a vaporilor (H_2O , benzen, metanol). Prin înfășurarea fiecărei particule în moleculele gazului este posibilă determinarea suprafeței specifice a materialului analizat, definită ca suprafață specifică (exterioară și interioară raportată la un gram de substanță). Suprafața specifică poate fi cuprinsă între câțiva centimetri pătrați / gram la materialele granulare, până la câteva mii de m^2 / gram, la pulberile foarte fine și materialele poroase [177].

Suprafața specifică și porozitatea sunt caracteristici foarte importante, capabile să determine calitatea și utilitatea a numeroase materiale. Metoda cea mai utilizată pentru estimarea suprafeței specifice este așa-numita metoda BET (Brauner, Emmett, Teller) [178].

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 [179].

Cel mai utilizat gaz de adsorbție este N_2 , datorită faptului că este inert chimic față de majoritatea materialelor și ușurinței de a controla temperatura procesului de adsorbție prin intermediul azotului lichid.

Practic, 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 suprafața și în porii materialului solid. Înregistrând presiunea aplicată azotului, respectiv presiunea parțială a acestuia, se poate determina, pe baza legii gazelor ideale, volumul de N_2 adsorbit. Dependența volumului de gaz adsorbit funcție de presiunea parțială a azotului, reprezintă izoterma de adsorbție. La scăderea presiunii aplicată gazului, are loc fenomenul de desorbție a acestuia de la suprafața materialului, moment în care se înregistrează izoterma de desorbție [180].

Procesul de adsorbție este considerat 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 metodei BET, suprafața specifică a materialelor solide în formă de pulbere poate fi calculată din izotermele de adsorbție-desorbție ale N_2 , la temperatura azotului lichid [181].

Energia superficială a materialelor solide poroase este distribuită în general neuniform în masa acestora, de aceea atunci când materialul vine în contact cu moleculele unui gaz sau lichid, acestea interacționează cu materialul (adsorbant) prin legături fizice (adsorbție fizică), iar dacă se apropie foarte mult de suprafața acestuia se pot forma chiar și legături chimice (chemosorbție). Adsorbția fizică este rezultatul unor interacțiuni gaz-solid slabe, cu formarea legăturilor de tip Van der Waals. Moleculele de gaz adsorbite fizic pot difuza pe suprafața solidului. Adsorbția fizică se poate realiza pe orice tip de suprafață dacă există condiții de temperatură și presiune favorabile.

Materialele adsorbante pot prezenta diferite tipuri de izoterme în funcție de natura adsorbției: fizică și/sau chimică (Figura 1.4), conform IUPAC.

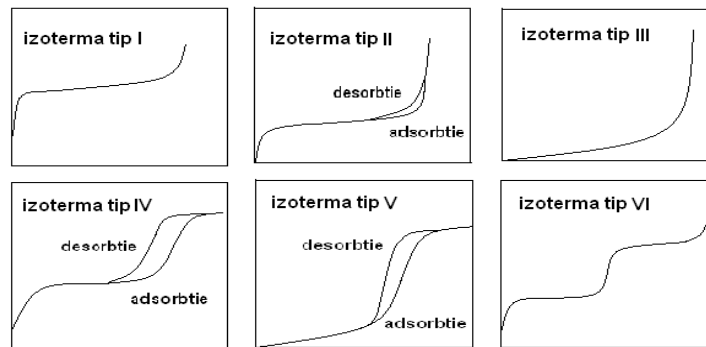


Figura 1.4. Tipuri de izoterme de adsorbție-desorbție [182]

Izoterma de tip I este caracteristică adsorbției chimice, adsorbției în micropori sau adsorbției fizice pe suprafețe exterioare omogene. Porțiunea aplatizată este în general atribuită prezenței porilor cu dimensiuni comparabile cu cele ale moleculelor care se adsorb. Creșterea din partea dreaptă a curbei este atribuită condensării capilare în spațiile dintre particule.

Izoterma de tip II corespunde adsorbției multistrat, în solide neporoase sau în macropori, cu suprafețe eterogene. Teoria BET poate fi aplicată acestui tip de date. Porțiunea curbei de la origine până la primul punct de inflexiune reprezintă formarea unui strat monomolecular, restul curbei reprezentând adsorbția multistrat.

Izoterma de tip III este mai rar întâlnită și apare acolo unde există o interacțiune slabă adsorbat/adsorbant, care este mai slabă decât cea existentă între moleculele de adsorbant.

Izoterma de tip IV se aseamănă cu cele de tipul II în porțiunea de presiune joasă sau medie, iar modelul BET le este de asemenea aplicabil. Acest tip de izoterme se caracterizează prin bucle de histerezis, ramura superioară corespunzând desorbției. Caracteristice pentru acest tip de izoterme sunt aerogelurile, materialele oxidice poroase și materialele adsorbante cu structuri mezoporoase. În cazul acestui tip de izoterme, caracteristica adsorbției fizice pe adsorbantii mezoporoși ($d \sim 2-50$ nm), se poate calcula distribuția dimensională a mezopozilor din ramura de desorbție prin metoda BJH. Dimensiunile și forma buclei pot oferi indicații utile referitoare la mecanismul predominant de umplere - golire a porilor. O buclă îngustă cu ramuri aproape verticale și paralele este în general asociată cu o condensare întârziată și implică o distribuție îngustă a unor pori uniformi, în timp ce o buclă mai largă indică o structură mai complexă realizată prin interconectarea rețelelor cu diferite forme și dimensiuni ale porilor.

Izotermele de tip V prezintă o adsorbție slabă în prima etapă, urmată de o condensare capilară.

Izotermele de tip VI corespund adsorbției multimoleculare în trepte pentru suprafețe solide neporoase omogene.

Prin metoda BET se pot determina o serie de parametri ce descriu structura poroasă a unor materiale solide ca de exemplu, suprafața specifică, iar volumul și distribuția porilor precum și razele porilor sunt derivate din modelul BJH.

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.

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

CAPITOLUL II.

APLICAȚII ALE 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 [183]. Datorită hemocompatibilității cu corpul uman, TiO₂ este folosit ca biomaterial [184-186].

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 [187], descompunerea COV (compuși organici volatili) [188], compuși ai clorului [189], producerea hidrogenului [190], oxidarea CO [191], oxidarea H₂S la S [192] și stocarea de NO₂ [193].

Faza cristalină rutil a dioxidului de titan este investigată ca material dielectric datorită valorii mari a constantei dielectrice ($\epsilon > 100$), iar filmele de anatas dopat (folosind dopant Co) pot fi folosite ca materiale feromagnetice în electronica de spin [194]. Anatasul este folosit și în baterii ca material anodic în care ionii de Li se pot intercala reversibil [195]. În aplicațiile cu celule solare este preferată structura cristalină anatas celei rutil deoarece anatasul permite o mobilitate mai mare a electronilor, constanta dielectrică este mai mică, densitatea mai mică și temperatura de depunere mai scăzută. Alte aplicații fotochimice și fotofizice includ fotoliza apei, descompunerea poluanților organici în prezența luminii, reacții catalitice specifice și superhidrofilicitatea indusă de lumină. Această listă de aplicații este departe de a fi completă, iar idei noi privind posibile aplicații ale TiO₂ apar cu regularitate.

2.2. Decontaminarea apei

După cum a fost menționat în ultimele comunicări științifice 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 [196]. Unul dintre avantajele utilizării TiO_2 pentru decontaminarea apei este acela că este nevoie doar de TiO_2 ca și fotocatalizator (imobilizat pe un suport solid sau sub formă de suspensie) și lumina UV sau VIS, atât artificială cât și solară, ceea ce presupune un cost mai scăzut comparativ cu alte tehnici avansate de oxidare. Mai mult, în urma procesului de decontaminare fotocatalitică nu se generează produși secundari, ceea ce îl face atractiv pentru procesele de curățare, chiar potabilizare a apei [197]. 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 [198]. A fost studiată decontaminarea apelor infestate cu aminofenoli [199], agricole [200] și apelor municipale la scară pilot utilizând fotoreactoare compuse din colectoare parabolice (CPC) și TiO_2 drept fotocatalizator pentru namoluri și s-a observat o mineralizare completă a substanțelor organice la concentrații de circa 50 mgL^{-1} 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 [201]. Acești cercetători au utilizat ca și fotocatalizator TiO_2 sub formă de film depus pe suport solid pentru a evita procedura de filtrare a apei în vederea îndepărtării materialului fotocatalizator. Acest tip de fotoreactor a fost la fel de eficient ca și fotoreactorul pentru namol CPC pentru degradarea totală a 4-clorfenol, formetan și amestecuri de pesticide.

O aplicație interesantă a fotocatalizatorului de TiO_2 este îndepărtarea complexilor chimici EDC (endocrine disruptor chemicals) din mediul apos [202]. Acești compuși chimici includ hormoni naturali, dioxine, bifenol-A, iar în mediul acvatic reprezintă un risc atât pentru sănătatea umană cât și animală, ele perturbând funcționarea normală a funcțiilor endocrine prin interacțiunea cu receptorii hormonilor steroizi, chiar și la concentrații foarte mici. Metodele biologice convenționale de îndepărtare a acestor materiale necesită perioade foarte lungi, iar metodele chimice de oxidare sunt în general neeconomice, datorită concentrațiilor mici de EDC.

Pentru tratarea apei, Nakashima și colaboratorii au proiectat un reactor fotocatalitic utilizând straturi de teflon (PTFE) modificat cu TiO_2 , acesta din urmă având rol de catalizator

[203]. Concentrația de estron în apă a fost de 140 ngL^{-1} , iar sub acțiunea razelor UV, aproximativ 90% din cantitatea de estron inițială a fost descompusă într-un timp foarte scurt.

Astfel, TiO_2 ca și fotocatalizator poate fi aplicat în tratarea efluenților reziduali ca și 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 [204]. În culturile hidroponice convenționale, roșiile sunt plantate într-un mediu organic, soluția cu conținut de acid azotic, acid fosforic, potasiu, etc curgând 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.

Pentru dezvoltarea unor state, 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 CFU mL^{-1} timp de 3 ore, într-o zi senină de vară, utilizând un reactor CPC și un catalizator pe bază de TiO_2 [205]. 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 [206].

2.3. Decontaminarea aerului

Una dintre cele mai importante aplicații ale TiO_2 ca și fotocatalizator este decontaminarea, odorizarea, dezinfecția aerului din interior. Concentrații mici de compuși organici volatili cum sunt formaldehidele și toluenul emise din materialele de construcție și mobilier sau microorganismele patogene, pot conduce la numeroase afecțiuni cum ar fi insuficiența respiratorie, alergii, edem pulmonar, insuficiențe renale și câteodată chiar moartea, etc. În afară de acestea, aerul din interiorul unităților publice, spitalelor, mijloacelor de transport în comun, școlilor, grădinițelor 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) pentru curățarea aerului poluat.

Poluanții se acumulează în filtrele de carbon activ, acestea devenind saturate 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 prezintă o performanță mult mai bună decât aparatele convenționale [207]. 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 [208].

Filtrele fotocatalitice de curățare a aerului pot descompune substanțele organice în locul acumulării acestora și, drept rezultat, manifestă o performanță mai ridicată decât cele convenționale. Mai mult, filtrele fotocatalitice pot ucide bacteriile din aerul din interior, ceea ce este de asemenea important pentru purificarea aerului [209].

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 capabilitatea de a îndepărta acesti oxizi. A fost sugerată ideea că monoxidul de azot (NO) din aer poate fi oxidat în momentul în care fotocatalizatorul este expus la lumina solară, intermediar se obține dioxidul de azot care în final este convertit în acid azotic care trebuie depozitat [210]. 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 [211].

2.4. Suprafețe *self-cleaning*

TiO_2 aplicat sub formă de pelicule subțiri și transparente poate descompune contaminanții organici sub incidența luminii ultraviolete. Această observație sugerează aplicația fotocatalizatorului de TiO_2 ca și o nouă tehnică „self-cleaning”: o suprafață pe care este depus un strat de TiO_2 poate să se mențină curată sub acțiunea luminii ultraviolete [212]. Watanabe, Hashimoto și Fujishima au demonstrat pentru prima oară acest concept „self-cleaning” pe o țiglă ceramică pe care era aplicat TiO_2 în anul 1992 [213]. Eficacitatea suprafețelor cu proprietatea „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 autocurățare al suprafețelor acoperite cu TiO_2 poate fi crescut atunci când pe suprafața respectivă apare un flux de apă, de exemplu o aversă de precipitații [214]. Așadar, se poate sugera că suprafețele de TiO_2 „self-cleaning” ar fi cele

mai folosite în exterior, în materialele de construcții, deoarece aceste materiale sunt expuse din abundență luminii solare și averselor de precipitații. S-au studiat noi aplicații ale tehnologiei self-cleaning, experimentându-se straturi de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ antireflective cu proprietăți „self-cleaning” care pot fi aplicate în construcția celulelor solare [215]. Straturile pe bază de TiO_2 convențional sunt puternic reflective datorită indicelui de reflexie foarte mare a materialului și astfel pierderea transmittanței de către TiO_2 poate fi mai mare decât cea cauzată de către straturile contaminate.

2.5. Protecție anticorozivă

În general, metalele sunt protejate de coroziune prin mai multe moduri, de exemplu prin aplicarea unui strat metalic pasiv corespunzător, a unui strat de vopsea sau a unui strat al unui metal de sacrificiu (cu un potențial de coroziune mai puțin pozitiv). Au fost studiate efectele anticorozive ale stratului de TiO_2 pentru oțelul inoxidabil de tipul 304. Sub acțiunea luminii UV, TiO_2 injectează electroni în oțel și ca rezultat îl protejează împotriva coroziunii, în timp ce electron-golurile fotogenerate descompun contaminanții organici pentru a furniza o suprafață *self-cleaning*. Dacă TiO_2 , este cuplat cu WO_3 , se poate menține efectul anticoroziv chiar și în întuneric pentru o perioadă de timp, imediat după ce iradierea UV a încetat [216-218]. Acest fenomen poate fi explicat prin abilitatea WO_3 de a stoca energie. Sub acțiunea iradierii UV, electronii cu banda de valență a TiO_2 sunt excitați în banda de conducție. Electronii excitați sunt injectați în metal, astfel că este menținut potențialul mai negativ decât potențialul de coroziune. Activitățile de cercetare au continuat în scopul prelungirii perioadei anticorozive a straturilor pe bază de TiO_2 cât mai mult în întuneric.

2.6. Biomedicale

2.6.1. Efectul anticancerigen

Cancerul este o boală care rezultă din expresia genică anormală. Celulele canceroase se dezvoltă dintr-o singură celulă progenitoare, care suferă o serie de modificări permanente, moștenite. Acest proces, numit transformare neoplazică, implică un număr de mecanisme și include modificarea directă a ADN (cum ar fi mutațiile genice, translocații sau amplificări) sau transcripție și translație genică anormală. Cancerul care ia naștere din structurile epiteliale se numesc carcinoame; acelea care au originea în țesuturile de legătură, mușchi, cartilaje,

țesut adipos sau osos, se numesc sarcoame; iar tumorile maligne care afectează structurile hematopoetice, inclusiv sistemul imun, se numesc leucemii sau limfoame.

De exemplu, primele celule canceroase care au fost cultivate cu succes au fost izolate dintr-un carcinom cervical în 1951. Aceste celule au fost numite celule HeLa, în onoarea Henriettei Lacks, femeia care a prezentat carcinomul cervical și a murit din cauza acestei boli. Aceste celule au fost cultivate timp de mai bine de 40 de ani și au suferit nenumărate dublări celulare, fără a prezenta vreun semn că ar avea o capacitate de proliferare diminuată. Celulele HeLa încă cresc cu o potență crescută și sunt folosite în întreaga lume [219].

Celulele HeLa (carcinom cervical) au fost omorâte prin expunere la lumină de la o lampă cu arc de mercur de 500W, nefiltrată, în prezența TiO_2 (P25). Celulele au fost cultivate Mediu Minim Esențial (MEM), în prezența TiO_2 , timp de 24 ore, apoi au fost expuse la lumina de la lampa cu mercur cu presiune înaltă. Celulele HeLa au fost distruse după îndepărtarea TiO_2 extern, prin spălare, indicând faptul că particulele de TiO_2 au fost adsorbite pe suprafața celulară, sau au fost ingerate de către celule. Rata de distrugere a celulelor este crescută dacă se folosesc niveluri crescute de încărcare cu TiO_2 , valorile de încărcare fiind cuprinse între 0-120 microg/mL [220]. Tumorile determinate de transplantul celulelor HeLa la șoareci au fost supresate prin iradierea cu lumină de 300-400 nm, în prezența TiO_2 [221].

Efectul nanoparticulelor de TiO_2 asupra celulelor de hepatom a fost studiat prin incubarea lor timp de 1 și 8 ore. Analiza caracteristicilor ultrastructurale, a indicat că nanoparticulele pot induce moartea celulelor canceroase. S-a constatat prezența multor mitocondrii umflate, colapsate, în multe din ele cristele fiind dezorganizate. Învelișul nuclear era neregulat, unele suprafețe prezentând cromatină dezorganizată. Toate aceste anomalii structurale au condus la moartea celulelor [222].

A fost monitorizat efectul TiO_2 și al luminii asupra preluării ionului de calciu din soluția tampon, de către celulele T-24 (celule tranzitorii din carcinomul vezicii urinare). Celulele cultivate au fost tratate cu o soluție care conținea TiO_2 (P25), timp de 24 ore. Acest lucru a dus la încorporarea particulelor de TiO_2 în citoplasmă. Celulele au fost expuse la o lumină cu lungimea de undă de 340-380 nm, provenită de la o lampă cu xenon de 150 W. Concentrația calciului intracelular a fost monitorizată prin microfluorometrie. S-a observat că distrugerea celulară prezintă trei etape:

- a) la unele celule membrana se permeabilizează într-un anumit grad și concentrația calciului intracelular crește;
- b) se atinge o stare stabilă, dar celulele sunt încă viabile;
- c) membrana celulară devine permeabilă, concentrația calciului intracelular crește și mai mult, iar funcțiile celulare sunt lezate până la nivelul la care celulele mor. A fost urmărită

evoluția în timp a difuziunii calciului în celulă. Efectele observate s-au derulat mai rapid atunci când celulele au fost expuse la TiO_2 100 microg/ml, decât la 10 microg/ml [223]

A fost demonstrat un efect similar cu cel al încălzirii cu TiO_2 asupra omorârii celulelor T-24, în cazul utilizării unui electrod foto-excitat de dioxid de titan, ca parte a comparației asupra omorârii celulelor în culturi și în tumori. Creșterea tumorală, care a urmat transplantului celulelor T-24 la șoareci, a fost întârziată cu până la 30 de zile folosind tratamentul cu particule de TiO_2 și lumină. Creșterea culturilor pe electrozi acoperiți cu o peliculă subțire de dioxid de titan a permis determinarea omorârii celulelor, ca o funcție a potențialului aplicat în timpul iradierii. Moartea celulară a crescut pe măsură ce potențialul a fost amplificat de la 0 la 1,0 V [224]. A fost folosit un microelectrod cu TiO_2 pentru a inactiva o singură celulă T-24 în condițiile iluminării cu UV, în momentul în care electrodul și celula s-au aflat în contact. Celula nu a fost omorâtă atunci când electrodul s-a aflat la 10 nm de suprafața celulară. Celulele au fost omorâte atunci când potențialul a fost mai pozitiv de 0,0 V față de SCE. Celulele care nu s-au aflat în contact direct cu electrodul nu au fost afectate. Aceste rezultate susțin implicarea speciilor reactive ale oxigenului, așa cum sunt radicalii hidroxil, care au o durată de viață scurtă, deci și distanțe scurte de difuziune [225]. Dioxidul de titan dopat cu ioni de Au și Pt, sintetizat prin metoda hidrotermală, a fost utilizat în studiul efectului citotoxic asupra celulelor tumorale K562. Din datele experimentale a reieșit că celulele au murit după o expunere de 30 de minute la radiația UV în prezența TiO_2 dopat [226].

2.6.2. Terapia genică

Integrarea nanotehnologiei cu biologia și medicina a fost limitată până când au fost utilizate nanoparticulele conjugate, de exemplu cele conjugate cu aur, utilizate pentru detecția subcelulară și utilizarea biomoleculilor purtătoare de medicamente ca unele nucleotide antisens [227]. Au fost obținute ultrastructuri denumite *nanodevice*, capabile să acționeze, să cliveze, să lege sau să utilizeze un *target*. Prin această manipulare intracelulară, s-a ajuns la o nouă metodă de investigare și tratare numită *terapia genică*.

Au fost obținuți hibrizi alcătuiți din nanoparticule TiO_2 conectate cu oligonucleotide, legate specific la ADN bicatenar. Autorii studiului au apreciat că această realizare deschide oportunități pentru dezvoltarea unor “enzime de restricție artificiale” foarte eficiente, care pot fi controlate prin folosirea luminii. Nanoparticulele TiO_2 linkate la ADN sau oligonucleotide prezintă un locus specific de atașare de-a lungul vectorului ADN bicatenar [228].

Un *nanodevice* este un hibrid chimico-biologic, compus din oligonucleotide ADN, atașate covalent la nanoparticule de dioxid de titan, care au mărimea de numai 4 nm. Nanoparticulele prezintă proprietăți fizice și chimice distincte, determinate de natura TiO_2 ca un semiconductor și suprafața crescută, comparativ cu masa TiO_2 . “Defectele ascunse” fac nanoparticulele mult mai reactive și capabile de a stabili legături covalente cele existente anterior între ele și dopamine-oligonucleotide radioactive.

Atunci când TiO_2 este iluminat, absoarbe fotoni cu energie mai mare decât cea de bază (3,2 eV, 390 nm), rezultând excitarea electronilor din banda de valență, generând perechi de electroni, care acționează similar ca o particulă devenită pozitivă. Aceasta este translatată într-o activitate endonucleazică fotoinductivă unică, când aceste excizii electropozitive sunt transferate de-a lungul moleculei de ADN legată la nanoparticula de TiO_2 . Efectele cumulative ale oxidării repetate prin aceste excizii electropozitive, determină rupturi în dubla moleculă de ADN, rupturi provocate de nanoparticule.

Întrucât unele biomolecule precum ARN, peptide sau glucide, pot fi atașate de nanoparticulele TiO_2 , există posibilitatea utilizării acestora în terapeutică. Dacă o moleculă de ADN sau o peptidă care poate fi dirijată spre un loc particular în celulă, rezultă că orice altă peptidă poate urma aceeași cale [229].

Moleculele bioconjugate (*Nanodevice*) pot fi utilizate ca o alternativă simplă în metodele uzuale de eliberare a medicamentelor. Legat de aceasta, genele antisens atașate de nanoparticulele TiO_2 pot fi eliberate într-un loc particular în celulă, când aceasta este iluminată, genele antisens sau medicamentele fiind eliberate în locația corespunzătoare. Deoarece radiațiile ionizante pot induce fotoreactivarea *nanodevice-urilor*, eliberarea genelor terapeutice sau a medicamentelor poate fi aplicată în combinație cu radioterapia la pacienții care prezintă cancer .

În mod normal și curent, celula repară rupturile produse în dublul helix ADN. Este de așteptat ca oligonucleotidele aduse de *nanodevice-uri* să fie introduse în ADN-ul nucleului considerat. Pot fi produse recombinări între regiunile cu ADN suplimentar și regiunile cu ADN original. Pentru cunoașterea acestor aspecte, sunt necesare numeroase alte studii. Studiile efectuate *in vitro*, arată că nanocompozitele TiO_2 – ADN pot induce sciziuni în molecula de ADN într-o manieră specifică. Deși nanocompozitele TiO_2 – ADN nuclear sau mitocondrial se atașează în regiuni specifice, ulterior are loc o îndepărtare graduală a lor din toate compartimentele celulare [229].

Se consideră că utilizarea nanocompozitelor TiO_2 - oligonucleotide pentru terapia genică constituie un concept unic, însă mai este o cale lungă până la aplicarea acestuia în practică. Una din limitele care împiedică acest model de terapie, constă în faptul că este dificil

de a stabili celula particulară *target* și localizările subcelulare. Faptul că *nanodevice-urile* TiO₂-ADN pot fi transfectate în nucleul celulei este un fapt real. La fel de real este faptul că pot fi atașate oligonucleotide ADN având secvențe de 50-60 perechi de baze. In vitro, *nanodevice-urile* sunt excitate prin expunere la lumina albă sau la radiații ionizante, determinând sciziunea ADN. Unii din factorii care influențează reacția de clivare a ADN, sunt: durata timpului de iluminare, temperatura de incubare post-iluminatie, prezența radionuclizilor în oligonucleotide, concentrația nanocompozitelor, prezența unei leziuni/deletie în molecula de ADN atașată la TiO₂ [230].

CAPITOLUL III.

METODE ACTUALE DE DEZINFECȚIE A APEI, AGENȚI DE DEZINFECȚIE

3.1. Introducere

Apa potabilă este un element esențial pentru asigurarea sănătății publice și calității vieții. În prezent sursele de apă potabilă - râurile, lacurile și apa subterană, sunt amenințate de diferite tipuri de contaminări. Pentru contaminanții potențial periculoși din apa potabilă, atât legislația europeană cât și cea națională prevăd limite maxim admise. Domeniul de concentrații permis pornește de la zero pentru micro-organismele potențial periculoase cum ar fi Coliformii fecali, ajungând la concentrații foarte diferite pentru alți parametri, în funcție de semnificația lor pentru sănătate sau de modificare a caracteristicilor organoleptice ale apei [231, 232].

Deși pare inofensivă, apa de la robinet este departe de a fi astfel datorită faptului că ea reprezintă un solvent excelent pentru o serie întreagă de substanțe nocive sănătății noastre. Cercetătorii au descoperit recent o mulțime de produși cu potențial carcinogeni dizolvați în apă: nitrați, arsen, substanțe chimice din comerț, azbest, fluor, compuși rezultați din clorinare, urme de pesticide.

O cauză majoră a numărului ridicat de boli transmise prin intermediul apei potabile este datorată contaminării sistemului de distribuție la trecerea conexiunilor pe lângă sistemul de transport al apei nepotabile. Totuși epidemiile rezultate din contaminările sistemului de distribuție sunt de obicei rapid controlate rezultând puține cazuri de îmbolnăviri, în comparație cu contaminarea sursei de apă sau în cazul unui accident în sistemul de tratare, când, în mod normal se produc multe cazuri de îmbolnăviri.

În statele membre ale UE, standardele care normează calitatea apei potabile se bazează pe Directiva 80/778/EEC – apa destinată consumului uman. Directiva a fost adoptată în 1980 ca urmare a unei propuneri din 1975 și a urmărit recomandările OMS din 1970. Această Directivă a stabilit pentru prima dată standarde obligatorii pentru calitatea apei potabile în țările comunitare. Directiva include 64 de parametri, 44 dintre ei fiind obligatorii și necesitând

monitorizarea regulată a conformității lor. [233]

În ultimii ani s-au produs modificări importante la nivelul cunoștințelor referitoare la efectele pe sănătate a contaminanților din apa potabilă, a capacității analitice a laboratoarelor, a eficienței tehnologiilor de potabilizare și a structurilor instituționale implicate. Toate acestea au contribuit la decizia pe care Consiliul Europei a luat-o în 1993 la Bruxelles, de a revizui Directiva 80/778/EEC referitoare la Apa Potabilă. Comisia consideră că s-a înregistrat o îmbunătățire globală a calității apei potabile, dar mai sunt încă aspecte ce necesită atenție. Directiva 80/778/EEC nu includea calitatea surselor de apă și nici tehnologiile de producție și distribuție a apei potabile [234].

Prin potabilizarea apei se înțelege eliminarea majorității componentelor organice, anorganice și biologice prezente în apă, astfel încât să corespundă normelor naționale și internaționale referitoare la apa potabilă.

Dezinfecția reprezintă procesul de tratare a surselor de apă în vederea obținerii unei ape potabile, prin inactivarea microorganismelor.

Există un domeniu larg în ceea ce privește utilizarea dezinfectanților în procesul de tratare, oxidanții cei mai utilizați la ora actuală fiind clorul, ozonul și dioxidul de clor, eficacitatea lor depinzând în primul rând de condițiile de exploatare. În cazul clorului de exemplu, un pH apropiat de neutru, favorizează concentrația în acid hipocloros, iar în cazul ozonului, temperatura modifică cinetica de descompunere și poate diminua eficacitatea acestuia.

Pentru alegerea dezinfectantului, autoritățile au câteva opțiuni în ceea ce privește modul în care realizează dezinfecția apei. Cel mai des utilizat dezinfectant este clorul liber, însă alți dezinfectanți devin tot mai des utilizați cum ar fi cloraminele, dioxidul de clor, ozonul și radiațiile UV. Pentru alegerea dezinfectantului se ține cont de o serie de factori, cum ar fi: eficiența în distrugerea unui număr cât mai mare de microorganisme, abilitatea de a-și păstra proprietățile de-a lungul sistemului de distribuție, manipulare sigură și ușoară, cost.

În funcție de dezinfectantul utilizat și de tipul microorganismelor, combinația acestor mecanisme poate fi de asemenea responsabilă de inactivarea patogenă. În procesul de tratare a apei, se cunoaște faptul că, factorii principali ce controlează eficacitatea dezinfecției sunt:

- abilitatea dezinfectantului de a oxida sau de a rupe peretele celular;
- abilitatea dezinfectantului de a difuza în interiorul celulei și de a interfera cu activitatea celulară.

3.2. Clorul

Se estimează că circa 80% din îmbolnăviri și peste 1/3 din decese, în țările în curs de dezvoltare se datorează apei contaminate. Din grupa bolilor infecțioase și parazitare ce au fost confirmate prin studii epidemiologice și microbiologice, transmise prin consumul de apă potabilă contaminată cu germeni patogeni fac parte: hepatita A și E, holera, febra tifoidă, infecții cu *Escherichia coli*, etc.

Distrușgerea germenilor patogeni implică utilizarea agenților chimici reactivi cum ar fi clorul liber (acidul hipocloros sau hipoclorit), cloraminele, dioxidul de clor și ozonul. Fiecare dintre acești dezinfectanți au avantajele și dezavantajele lor, în ceea ce privește costul, eficacitatea, stabilitatea, ușurința de manipulare și natura produșilor secundari ai dezinfecției. Clorul este până la ora actuală cel mai des utilizat dezinfectant, iar în țările în curs de dezvoltare, utilizarea clorului este adesea cel mai la îndemână dezinfectant al apei potabile.

Tehnologia clasică de potabilizare a apei care utilizează ca agent de dezinfecție clorul cuprinde în general patru faze principale care sunt: coagularea, decantarea, filtrarea și dezinfecția. Acestei scheme tehnologice îi lipsesc două faze importante și anume: eliminarea excesului de clor și o fază virulicidă (datorită ineficienței acțiunii clorului asupra virușilor), ea prezentând o serie de dezavantaje cum ar fi: formarea compușilor organo-clorurați, acțiunea toxică a excesului de clor asupra organismului uman, are o slabă acțiune asupra virușilor [235].

Clorul acționează în primul rând asupra poluanților organici și anorganici și doar apoi asupra microorganismelor din apă. Dozele de clor necesare pentru asigurarea reacțiilor biochimice sunt relativ mici comparativ cu consumul mare de clor reclamat de impuritățile organice și anorganice din apă .

Utilizarea clorului în procesul de dezinfecție a apei potabile contribuie la controlul bolilor transmise prin intermediul apei, dar trebuie sa fie să se țină cont și de procesele de minimizare a concentrației produșilor secundari ai dezinfecției [236].

3.3. Dioxidul de clor

În Europa, multe instalații de tratare a apei potabile, utilizează dioxidul de clor, pentru pre-tratare sau post-dezinfecția apei. În cadrul procesului de pre-oxidare , ClO_2 este utilizat pentru a controla gustul și mirosul, pentru a împiedica dezvoltarea algelor și pentru a

îndepărta fierul și manganul din apă. Dar la utilizarea ClO_2 rezultă în plus și produși secundari halogenați, clorit ($0,5 - 0,7 \text{ mg ClO}_2^- / \text{mg de ClO}_2$ consumat) și clorat.

În procesul de tratare a apei dioxidul de clor prezintă o serie de avantaje față de clor și de alți dezinfectanți. În comparație cu clorul, dioxidul de clor rămâne în forma sa moleculară în intervalul de pH regăsit în apele naturale. Dioxidul de clor este un oxidant și un dezinfectant puternic. Mecanismele de dezinfectie nu sunt foarte bine înțelese, dar par să varieze în funcție de tipul de microorganism.

Inițial, distrugerea fizică a celulelor bacteriene nu a fost observată la concentrații mici ale dioxidului de clor utilizat ca și dezinfectant al apei potabile. Ulterior, cercetările s-au concentrat asupra a două mecanisme mai subtile care conduc la inactivarea microorganismelor, și anume: determinarea reacțiilor chimice specifice care au loc între dioxidul de clor și biomolecule, iar cel ce-al doilea, studierea efectului pe care îl are dioxidul de clor asupra funcțiilor fiziologice.

În cazul primului mecanism de dezinfectie, dioxidul de clor reacționează rapid cu cisteina aminoacizilor, triptofanul și tirozina, dar nu și cu acidul ribonucleic. În urma acestor cercetări s-a concluzionat faptul că dioxidul de clor inactivează virușii prin modificarea proteinelor virale. De asemenea a fost demonstrat că dioxidul de clor reacționează cu acizii grași liberi. La ora actuală este încă neclar dacă, inițial, dioxidul de clor se leagă de structura periferică sau de acidul nucleic, reacțiile ce au loc în ambele direcții contribuind, probabil, la inactivarea patogenă [237,238].

În cazul celui de-al doilea mecanism de dezinfectie, acesta se concentrează pe efectul dioxidului de clor asupra funcțiilor fiziologice. În acest caz, s-a sugerat ca distrugerea sintezelor proteice să fie luată în considerare ca și mecanism primar pentru inactivare. Totuși, studiile ulterioare au raportat faptul că, inactivarea sintezelor proteice s-ar putea să nu fie primul mecanism de inactivare, dioxidul de clor distrugând permeabilitatea membranelor exterioare. În urma acestor cercetări s-a concluzionat că membranele exterioare ale proteinelor și lipidelor au fost suficient de mult modificate de către dioxidul de clor pentru a-i spori permeabilitatea [238,239].

Avantajele utilizării dioxidului de clor sunt următoarele: oxidează fierul, manganul și sulfurile, intensifică procesul de decantare, îndepărtează gustul și mirosul neplăcut datorat descompunerii vegetativei, este ușor de generat. Pe lângă multiplele avantaje, dioxidul de clor, prezintă și câteva dezavantaje, cum ar fi: se descompune sub acțiunea radiațiilor solare, produce noxe în unele sisteme, are loc formarea compușilor secundari de clorit și clorat [240-242].

3.4. Ozonul

În căutarea căilor alternative de dezinfectie și epurare a apelor reziduale prin aplicarea oxidanților puternici mari speranțe sunt legate de ozonizarea apelor. În procesul de ozonizare are loc concomitent oxidarea impurităților, decolorarea, dezinfectia apei reziduale și saturarea ei cu oxigen. O particularitate a metodei este aceea că în apă, de obicei, nu se introduc reactivi chimici. Cu toate că folosirea clorului este preferabilă din punct de vedere economic și tehnologic decât ozonizarea, totuși, folosirea ozonului în calitate de oxidant este ecologic mai utilă. Ozonul se găsește în natură sub formă de gaz, acesta este incolor, având un miros înțepător detectabil la o concentrație cuprinsă între 0,02-0,05 ppm (volum). Ozonul este un oxidant puternic, al doilea după radicalii liberi hidroxil, fiind capabil să oxideze mulți compuși organici și anorganici din apă. Concentrațiile ozonului utilizate în procesele de tratarea a apei sunt cuprinse între 0,1 și 1,0 mg/L și totuși concentrații mai mari pot fi obținute în condiții optime.

Metoda de ozonizare, deși este scumpă, are un șir de privilegii. Ozonizarea permite distrugerea compușilor care nu sunt oxidați prin tratare cu clor sau prin metoda biologică. Îmbinarea ozonizării cu alte metode de tratare face ca ozonizarea să fie una dintre cele mai de perspectivă metode de purificare a apelor reziduale industriale, nu numai sub aspect ecologic, dar și igienic și economic. Aplicarea economică a ozonului este justificată și de faptul că după ozonizarea apelor reziduale este necesară aplicarea unor doze mai mici de coagulant, crește viteza și profunzimea purificării, se distrug substanțele toxice care nu se elimină prin alte metode [243-245].

Ozonul este utilizat în tratarea apei potabile pentru o varietate de scopuri, cum ar fi: dezinfectia: oxidarea poluanților anorganici: fier, mangan și sulfuri, oxidarea micropoluanților organici, inclusiv compușii care dau gust și miros, poluanții fenolici precum și unele pesticide, oxidarea macropoluanților organici, inclusiv îndepărtarea culorii, creșterea biodegradabilității compușilor organici, controlul precursorilor compușilor secundari dezinfectiei și reducerea necesarului de clor.

Ozonul, față de alți dezinfectanți (clorul, dioxidul de clor și monocloraminele) este capabil de a obține o dezinfectie într-un timp de contact mai mic la o concentrație relativ mică. Acesta poate fi utilizat doar ca și dezinfectant primar, deoarece nu rămâne în sistemul de distribuție sub formă de ozon rezidual, iar pentru o dezinfectie completă, ozonul trebuie cuplat cu un dezinfectant secundar, cum este clorul, cloraminele, dioxidul de clor [246].

Activitatea biologică poate avea loc pe filtre de nisip rapide sau lente sau pe cărbune activ granular, deoarece acestea favorizează captarea bacteriilor pe suprafața acestora. Factori cum sunt suprafața mare disponibilă, putere de încărcare hidraulică, timpul de contact, disponibilitate pentru nutrienți, temperatura, vor determina performanța în procesul de îndepărtare a carbonului organic dizolvat biodegradabil [247].

Ozonul prezintă o eficiență germicidă ridicată într-un domeniu larg de organisme patogene incluzând bacterii, protozoare și viruși. Datorită eficienței germicide ridicate, ozonul poate fi utilizat pentru obținerea unor eficiențe de inactivare ridicate în sistemele de tratare a apei ce utilizează sau nu etapa de filtrare. Ozonul nu poate fi însă utilizat ca și dezinfectant secundar deoarece ozonul rezidual se descompune prea repede. Eficiența dezinfecției nu este afectată de pH dar, datorită prezenței radicalilor liberi hidroxil și descompunerii rapide, eficiența este aceeași, iar concentrația de ozon aplicată ar trebui să fie mai mare la pH mai mare.

Avantajele utilizării ozonului în tratarea apei sunt următoarele: oxidează fierul, manganul și sulfurile, intensifică procesul de filtrare și îndepărtare a turbidității, controlează culoarea, gustul și mirosul apei, timpul de contact în cazul ozonului este mic. Dezavantajele utilizării ozonului sunt: produșii secundari ai dezinfecției se formează în cazul prezenței în apă a bromatului și a bromului, aldehidelor și cetonelor, costul inițial al echipamentului de ozonizare este ridicat, este puternic corosiv și toxic, se descompune rapid la pH ridicat și temperatură mare.

3.5. Cloraminele

Potențialul dezinfectant al cloraminelor a fost identificat încă din anul 1900. Inițial cloraminele au fost utilizate pentru a controla gustul și mirosul apei. Totuși s-a observat că acestea au o stabilitate mai ridicată decât clorul liber în sistemul de distribuție unde s-a dovedit a fi eficient și în controlul dezvoltării microorganismelor în sistemul de distribuție [248,249].

Eficiența inactivării bactericide a cloraminelor crește o dată cu creșterea temperaturii. Însă aceasta scade dramatic în condițiile în care pH-ul este ridicat, iar temperatura este mică. Un exemplu îl constituie inactivarea E.coli care este de aproximativ 60 de ori mai mică în condiții de pH egal cu 9,5 și temperatură cuprinsă între 2 și 6°C față de cazul în care pH este 7, la temperaturi între 20 și 25°C [250].

Avantajele utilizării cloraminelor sunt următoarele: elimină gustul și mirosul neplăcut care ar rezulta la clorinarea fenolilor și a altor compuși organici, asigură eliminarea dezvoltării biologice în bazinele de decantare, previne formarea compușilor organici clorurați, sunt ieftine și ușor de obținut. Totuși utilizarea cloraminelor prezintă și anumite dezavantaje: sunt necesari timpi de contact mai mari, sunt ineficiente contra virusurilor, având în același tip o eficiență germicidă mai mică. Cu toate aceste dezavantaje, cloraminele sunt utilizate pe scară largă mai ales în Statele Unite ale Americii, unde există cel puțin 70 de uzine care le utilizează în procesul de dezinfectie. Utilizarea cloraminelor în locul tratării cu clor reprezintă o alternativă bună de diminuare a cantităților excesive de trihalometanilor (THM).

3.6. Apa oxigenată și radiațiile UV

Comparativ cu ozonul, apa oxigenată prezintă un șir de calități cum ar fi: prezintă solubilitate ridicată în apă, rezistență într-un domeniu larg de pH și temperatură, oferă posibilitatea de a realiza oxidarea selectivă a diferitelor impurități prezente în apele reziduale prin alegerea condițiilor de desfășurare a procesului și poate să participe la inițierea proceselor nespecifice de oxidare cu participarea radicalilor OH. Apa oxigenată prezintă o stabilitate ridicată comparativ cu alți oxidanți, aparatura proceselor de oxidare este simplă, este lipsită de toxicitate și, mai mult, apa oxigenată rămasă contribuie la procesele ulterioare de purificare biologică aerobă și se manifestă favorabil asupra stării ecosistemelor acvatice.

Se cunoaște faptul că radiațiile UV provoacă disocierea H_2O_2 în radicali OH și în același timp accelerează procesele de oxidare, aproximativ 20% din decolorarea culorii lacurilor și râurilor datorându-se radiațiilor UV naturale. Studii de laborator au demonstrat că prin acțiunea combinată a apei oxigenate și a radiațiilor ultraviolete, compușii organici din clasa substanțelor humice au fost complet mineralizați. Acest mecanism ar putea constitui o metodă potențială de eliminare a substanțelor organice naturale din apă [251,252].

Radiațiile UV sunt produse de lămpi cu vapori de mercur care emit o lungime de undă de 254 nm, foarte apropiată de lungimea de undă de 253,7 nm. Există două tipuri de lămpi: lămpi de presiune joasă și lămpi de presiune înaltă. Micro-organismele au o durată de viață inferioară la lămpile de presiune joasă (9000 de ore).

Un aparat de tratare cu UV se compune dintr-una sau mai multe lămpi plasate în suporturi de cuarț pentru a fi izolate termic de apă. Aceste lămpi pot fi grupate într-un tub cilindric (aparat de tip închis) sau într-un canal (aparat de tip deschis). În cele două cazuri apa circulă prin vecinătatea lămpilor, în straturi subțiri deoarece razele UV sunt rapid absorbite de

către apă. Energia consumată pentru dezinfectie variază în funcție de adsorbția razelor pentru apa potabilă (turbiditate, prezența metalelor, materii organice). Eficacitatea obținută variază între 90 și 99,99% în funcție de durata de expunere la raze a apei de tratat.

Utilizând radiațiile UV în procesul de tratare al apei are loc doar o dezinfectie fizică, de aceea este necesară utilizarea unui dezinfectant secundar chimic pentru a proteja sistemul de distribuție împotriva dezvoltării bacteriene și a formării biofilmelor.

Pentru obținerea unor eficiențe sporite radiațiile UV ar trebui absorbite de către microorganisme. Factorii ce influențează eficiența dezinfectiei cu raze UV sunt: straturile chimice și biologice care se dezvoltă pe suprafața lămpilor de UV, dizolvarea compușilor organici și anorganici, dezvoltarea microorganismelor, turbiditatea, culoarea.

În comparație cu alți dezinfectanți, radiațiile UV nu inactivează microorganismele prin reacții chimice. Totuși, acestea cauzează reacții fotochimice în organism la nivelul ADN-ului și ARN-ului.

3.7. Permanganatul de potasiu

Permanganatul de potasiu (KMnO_4) este utilizat în primul rând pentru a controla gustul și mirosul, de a îndepărta culoarea, fierul și manganul din apa de tratat, iar în al doilea rând poate fi utilizat pentru a controla formarea trihalometanilor (THM) sau a altor produși secundari ai dezinfectiei prin oxidarea precursorilor sau prin reducerea necesarului de alți dezinfectanți. Mecanismul reducerii produșilor secundari ai dezinfectiei poate realizat prin mutarea punctului de aplicare a clorului în avalul instalației de tratare, iar permanganatul de potasiu fiind utilizat pentru a controla gustul și mirosul, îndepartarea algelor și al culorii.

Permanganatul de potasiu prezintă o reactivitate ridicată, oxidează o varietate de substanțe organice și anorganice. Permanganatul de potasiu (Mn^{7+}) este redus la dioxid de mangan (MnO_2) (Mn^{4+}) care precipită în soluție. Toate reacțiile sunt exoterme [253].

Deși permanganatul de potasiu poate inactiva bacteriile și virușii, acest nu poate fi utilizat ca și dezinfectant primar sau secundar în tratarea apei. Costurile necesare utilizării permanganatului de potasiu ca dezinfectant primar sau secundar ar putea fi foarte mari, însă acesta este utilizat în tratarea apei potabile în alte scopuri: oxidarea fierului, manganului și a compușilor care dau gust și miros apei, controlul microorganismelor și formării produșilor secundari ai dezinfectiei.

Avantajele și dezavantajele pot varia în funcție de mărimea sistemului, calitatea apei de tratat, precum și doza aplicată. Avantajele utilizării permanganatului de potasiu sunt:

oxidează fierul, manganul și compușii responsabili de gustul și mirosul apei, este ușor de transportat, înmagazinat și aplicat, este utilizat în controlul formării trihalometanilor (THM) și a altor produși secundari dezinfecției, controlează dezvoltarea microorganismelor și acționează asupra anumitor viruși. Dezavantajele utilizării permanganatului de potasiu sunt: timpul de contact este foarte mare, are tendința de a da apei o colorație roz și prezintă un grad ridicat de toxicitate [254].

CAPITOLUL IV

OBȚINEREA UNOR MATERIALE PE BAZĂ DE DIOXID DE TITAN DOPATE CU Ag ȘI Fe PRIN METODE ALTERNATIVE

4.1. Motivația, scopul și principalele obiective ale tezei

Necesitatea evitării formării compușilor organici halogenați de tipul THM (trihalometani) cu efect cancerigen care rezultă în timpul etapei de dezinfecție din cadrul tehnologiei de potabilizare a apei, cu dezinfectanți covenționali (de tipul clor) impune găsirea unor materiale noi cu proprietăți bactericide.

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 ($\nu > 400 \text{ nm}$) 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.

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 bactericid.

Metodele de sinteză aplicate sunt metode convenționale de tipul sol-gel și hidrotermal clasic, precum și metode neconvenționale de tipul hidrotermal în câmp de microunde. Caracterizarea materialelor corelată cu performanța acestora de a distruge *E. coli* 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 și TiO_2 dopat cu Ag și Fe.
- Realizarea sintezei TiO_2 și dopat cu Ag și Fe prin metodele: sol-gel, hidrotermal clasic 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 și TiO_2 dopat.
- Caracterizarea de tip FT-IR care informează asupra purității materialelor și modul de dopare a TiO_2 (substituțională, interstițială).
- Caracterizarea prin spectroscopie de reflectanță difuză care permite calculul energetic al benzii interzise și deci informează asupra domeniului de absorbabilitate. În plus prin această metodă de caracterizare se determină efectul metodei de sinteză, precum și a dopanților asupra intensității benzilor de absorbție în VIZ și chiar în 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 dopanților în particulele de TiO_2 .
- Determinarea ariei suprafeței specifice cu rol foarte important în absorbție, etapă care influențează performanța fotocatalitică a materialelor în aplicarea acestora ca și bactericid.
- Testarea aplicativă a materialelor ca bactericid pentru distrugerea E coli, bacterie reprezentativă pentru apa potabilă.

4.2. Metoda sol-gel

4.2.1. Introducere

Metoda sol-gel este o metodă de sinteză utilizată pentru obținerea filmelor subțiri, pudrelor și membranelor. Această metodă prezintă multe avantaje față de alte tehnici de sinteză cum ar fi : puritatea, omogenitatea și flexibilitatea în introducerea dopantului în concentrații ridicate, control stoichiometric, ușurința în procesare, control asupra compoziției, abilitatea de a acoperi arii extinse și complexe. În sinteza sol-gel se utilizează două tipuri de precursori: anorganici, denumiți non-alcoxizi și organici denumiți alcoxizi. Non-alcoxizii sunt reprezentați de săruri anorganice cum ar fi: nitriți, clorați, acetati, carbonați, acetilacetați, care

necesită în plus o îndepărtare a anionului anorganic, iar sărurile organice utilizează alcozizi metalici ca precursori pentru Ti. Această metodă implică formarea unui precipitat de TiO_2 sol sau gel prin hidrolizarea și condensarea (cu formare de polimeri) alcozizilor de titan.

Metoda de sinteză sol-gel (SG) are la bază reacțiile de hidroliză și condensare ale unor precursori care constau în prezența unui cation metalic, în acest caz ionul Ti, înconjurat de diferiți liganzi. Se pot deosebi două variante de sinteză în funcție de natura ligandului. O primă variantă în sinteza dioxidului de titan este utilizarea unor săruri metalice (precursor anorganic / nonalcoxid), a doua fiind utilizarea unor compuși în care Ti este înconjurat de de liganzi organici (precursor organic/alcoxid) aceștia fiind și cei mai utilizați în tehnica sol-gel. Precursorii cu liganzi organici sunt foarte reactivi datorită prezenței în structura lor a grupărilor OR puternic electronegative care stabilizează ionul metalic Ti în starea de oxidare maximă, făcându-l susceptibil atacului nucleofil. În sinteza dioxidului de titan s-a utilizat tetraclorură de titan ca precursor nonalcoxid.

Se conoaște că TiO_2 prezintă trei faze cristaline : o fază stabilă , rutilul (forma de cristalizare tetragonal) și două faze metastabile anatasul (tetragonal) și brukitul (ortorombic). Deși rutilul are o varietate largă de aplicații (ex. industria pigmentilor, decontaminarea aerului, apei, industria farmaceutică, energetica solară, etc), forma cristalină anatas care are banda interzisă 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 unda de 385 eV [255]. 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.

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

4.2.2. Modul de lucru

Reactivii utilizați în sinteza materialelor prin metoda sol-gel sunt prezentați în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Reactivi utilizați în metoda SG

Denumire reactiv	Firma producătoare
Tetraclorura de titan	Merck
Acid oxalic	Merck
Amoniac	Merck
Azotat de Ag*	Merck
Azotat de Fe**	Merck

* Pentru sinteza TiO₂ dopat cu Ag

** Pentru sinteza TiO₂ dopat cu Fe

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

Tabelul.4.2. Aparatura de laborator utilizata in sinteza sol-gel

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

Etaplele de lucru urmate în sinteza sol-gel a dioxidului de titan nedopat / dopat sunt prezentate în figura 4.1. Descrierea etapelor este prezentată mai jos:

a. Agitarea precursorilor

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

b. Măsurare și ajustare pH

După adăugarea precursorilor se măsoara pH-ul soluției, ajustarea se realizează cu acizi sau baze in funcție de condițiile de sinteză.

c. Filtrare, spălare și uscare

Filtarea și spălarea precipitatului este o etapă foarte importantă. 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. Uscarea (în etuvă) este necesară pentru îndepărtarea urmelor de apă.

d. *Tratare termica*

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.

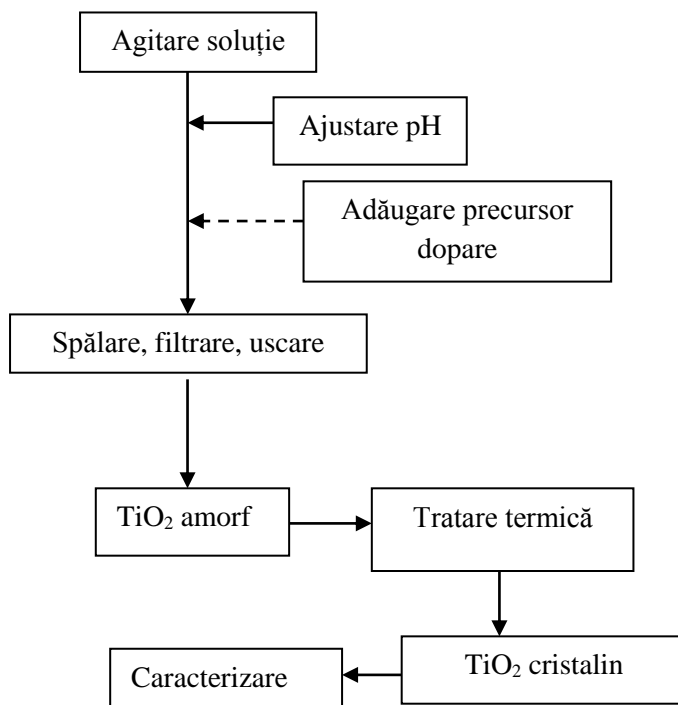


Figura 4.1. Schema generală de lucru pentru sinteza TiO_2 prin metoda sol-gel

e. *Caracterizare*

O ultimă etapă în sinteză este caracterizarea fizico-chimică a materialelor obținute, acesta realizându-se prin metodele de caracterizare specifice, discutate detaliat în capitolul următor.

4.2.3. Sinteza TiO_2 nedopat

Materiale utilizate în sinteza TiO_2 utilizând precursor nonalcoxic au fost precizate în tabelul 4.2. Procedura de obținere a TiO_2 nedopat este descrisă mai jos.

Într-un pahar Berzelius s-au adăugat 50 ml de soluție de acid oxalic de diferite concentrații (1%, 5%,) peste care s-au adăugat 6 ml de tetraclorură de titan sub agitare continuă. Reacția este puternic exotermă, de aceea este de preferat ca sinteza să fie efectuată în gheață. pH-ul inițial al soluției a fost 0,5, iar ajustarea până la pH final 2 s-a realizat cu

soluție de amoniac. În momentul ajustării pH-ului soluția precipită ,obținându-se un precipitat alb. Înainte de tratarea termică a precipitatului acesta a fost spălat cu apă distilată, filtrat și uscat la temperatura de 60°C timp de 10 ore. Calcinarea celor două probe s-a realizat în cuptorul de calcinare în creuzete ceramice la temperatura de 500°C, respectiv 600°C timp de 3 ore. După calcinare probele au fost mojarate și păstrate la întuneric în fiole etanșe.

În tabelul 5.3. sunt prezentate probele de TiO₂ sintetizate în diferite condiții și anume prin utilizarea unor concentrații diferite ale soluțiilor de acid oxalic și temperaturi de calcinare variabile, precum și codurile de identificare pentru fiecare probă .

Codificarea probelor s-a realizat în funcție de metoda de sinteză (SG), de temperatura de calcinare (500°C și 600°C) și concentrația soluției de acid oxalic utilizată în sinteză.

Tabelul 4.3. Parametrii de sinteză a probelor de TiO₂ sintetizate prin metoda SG

Probă	Concentrația soluției de acid oxalic (%)	Temperatura de calcinare (°C)
SG.500TiO ₂ -1	1	500
SG.600TiO ₂ -1		600
SG.500TiO ₂ -5	5	500
SG.600TiO ₂ -5		600

4.2.4. Sinteza TiO₂ dopat cu Ag

În procesul de sinteză a dioxidului de titan dopat cu Ag prin metoda sol-gel au fost urmate aceleași etape și utilizate aceleași cantități de reactivi ca și în cazul obținerii dioxidului de titan nedopat (precizate în subcapitolul 4.2.3). Singura diferență a fost adăugarea soluției de dopant, azotat de argint. Pentru doparea dioxidului de titan cu Ag au fost alese două concentrații de 1% respectiv 2% . Dopantul a fost adăugat după ajustarea pH-ului (2,5) cu soluție de dehidroxid de amoniu.

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

Codificarea probelor s-a realizat în funcție de metoda de sinteză (SG), temperatura de calcinare (500⁰C și 600⁰C), dopant (Ag), concentrația de dopant (1 pentru 1% și 2 pentru 2%) și concentrația soluției de acid oxalic (1% și 2%) utilizată în sinteză.

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

Probă	Concentrația soluției de acid oxalic (%)	Temperatura de calcinare (°C)
SG.500Ag ₁ -1	1	500
SG.600Ag ₁ -1		600
SG.500Ag ₁ -5	5	500
SG.600Ag ₁ -5		600
SG.500Ag ₂ -1	1	500
SG.600Ag ₂ -1		600
SG.500Ag ₂ -5	5	500
SG.600Ag ₂ -5		600

4.2.5. Sinteza TiO₂ dopat cu Fe

În procesul de sinteză a dioxidului de titan dopat cu Fe prin metoda sol-gel au fost utilizate aceleași cantități de reactivi și urmate aceleași etape ca la sinteza dioxidului de titan (precizate în subcapitolul 4.2.3). Soluția de dopant utilizată a fost azotat de fier. Pentru doparea dioxidului de titan au fost alese două concentrații de 1% Fe respectiv 2% Fe. Dopantul a fost adăugat după ajustarea pH-ului (6) [256] cu soluție de amoniac.

În tabelul 4.5. sunt prezentate probele de TiO₂ dopate cu Fe în diferite condiții, și anume prin utilizarea unor concentrații diferite ale soluțiilor de acid oxalic și temperaturi de calcinare variabile, precum și codurile de identificare pentru fiecare probă.

Codificarea probelor s-a realizat în funcție de metoda de sinteză (SG), temperatura de calcinare (500⁰C și 600⁰C), dopant (Fe), concentrația de dopant (1 pentru 1% și 2 pentru 2%) și concentrația soluției de acid oxalic (1% și 5%) utilizată în sinteză.

Tabelul 4.5. Parametrii de sinteză a probelor de TiO₂ dopate cu Fe sintetizate prin metoda SG

Probă	Concentrația soluției de acid oxalic (%)	Temperatura de calcinare (°C)
SG.500Fe ₁ -1	1	500
SG.600Fe ₁ -1		600
SG.500Fe ₁ -5	5	500
SG.600Fe ₁ -5		600
SG.500Fe ₂ -1	1	500
SG.600Fe ₂ -1		600
SG.500Fe ₂ -5	5	500
SG.600Fe ₂ -5		600

4.3. Metoda hidrotermală

4.3.1. Introducere

Materialele nanostructurate, cu dimensiuni cuprinse între câțiva nanometri și câteva sute de nanometri, datorită proprietăților cu totul speciale de care dispun, având în vedere faptul că la aceste dimensiuni devin importante efectele cuantice, cât și datorită faptului că prezintă suprafețe specifice importante (de ordinul zecilor/sutelor de m²/gram), sunt din ce în ce mai utilizate în cele mai variate domenii ale tehnicii, medicinei, agriculturii, în energia solară ori în decontaminări fotocatalitice, iar aplicațiile tind să crească exponențial în ultimii ani. Având în vedere cererea tot mai mare de substanțe nanocristaline, a apărut în mod evident și necesitatea de a se găsi metode noi, cât mai ieftine, rapide și nepoluante de obținere a acestora. Pe lângă metodele de obținere a nanocristalelor menționate, sol-gel, spray-piroliză, precipitare, solvotermală, electrochimică, prin combustie, etc, există una care prezintă numeroase avantaje, și anume metoda hidrotermală de obținere a substanțelor nanocristaline.

Avantajele metodei hidrotermale, în diferitele ei variante, sunt :

- datorită presiunii ridicate, permite sinteze la temperaturi mai joase decât în incinte deschise;
- 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.

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

Metoda are și câteva mici dezavantaje, între care se pot enumăra :

- Cinetica reacției de cristalizare este destul de lentă, lipsește o agitare eficace a soluției care să alimenteze germenii 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 «stă» 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.

Încălzirea petrecându-se rapid, procesele tranzitorii sunt complet eliminate, temperatura de lucru este 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 cât și activarea chimică indusă de radiația electromagnetică cresc spectaculos

cinetica 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 (deci și suprafețele specifice mai mari ale pulberilor) pot fi puse pe seama cineticii foarte mari de recrystalizare, 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 concluzie, 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.

4.3.2. Modul de lucru

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

- metoda hidrotermală clasică (**MHC**)
- metoda hidrotermală în câmp de microunde (**MHMW**)

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

Tabelul 4.6. Reactivi utilizați în sinteza TiO_2 prin MHC și HMW

Denumire reactiv	Firma producătoare
Tetraclorura de titan	Merck
Acid oxalic	Merck
Hidroxid de amoniu	Merck
Azotat de Ag*	Merck
Azotat de Fe**	Merck

* Pentru sinteza TiO_2 dopat cu Ag

** Pentru sinteza TiO_2 dopat cu Fe

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

Tabelul 4.7. Aparatura de laborator utilizată pentru sinteza TiO_2 prin MHC și HMW

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

În figura 4.2. este prezentată schema generală a etapelor de lucru realizate la sinteza hidrotermală. Descrierea etapelor este prezentată mai jos:

a. Agitarea precursorilor

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

b. Măsurare și ajustare pH

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

c. Tratare termică

Materialele obținute în prima fază sunt amorfе, 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 hidrotermal clasică, în care materialul precursor a fost introdus într-o autoclava metalică (prezentată în figura 4.3.a) prevăzută cu o căptușală de Teflon, iar tratarea termică s-a realizat într-o etuvă Heraeus UT 6060 cu distribuție omogenă a câmpului termic
2. metoda hidrotermală în câmp de microunde, care s-a realizat în cuptorul cu microunde Anton Paar (prezentat în figura 4.3.b).

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 sintezei prin MHC, a fost de 80%, iar în sinteza prin MHMW a fost de 50%.

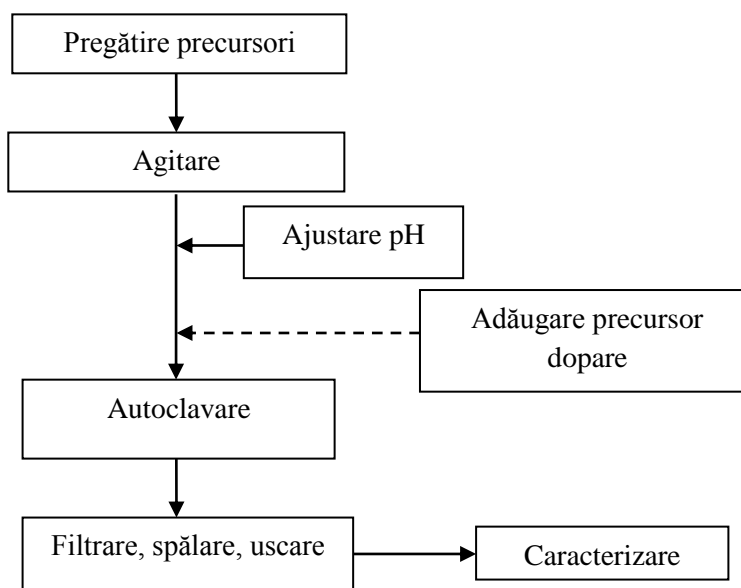


Figura 4.2. Schema generală de lucru pentru sinteza TiO_2 prin metoda hidrotermală

e. Filtrare, spălare și uscare

Filtarea 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 de pH. 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. Uscarea se realizează în etuvă, această etapă fiind necesară pentru îndepărtarea urmelor de apă.

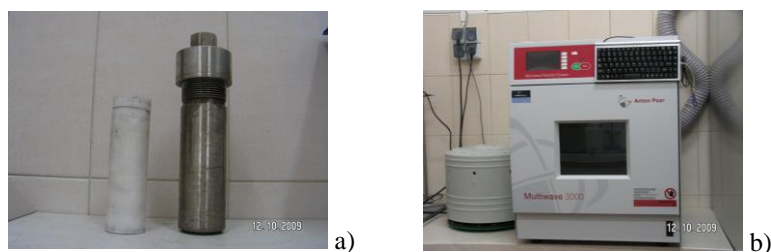


Figura 4.3. Autoclave utilizate în sinteza TiO_2 prin MHC (a) și cuptorul cu microunde utilizat în sinteza TiO_2 prin MHMW (b)

4.3.3. Obținerea TiO_2 și TiO_2 dopat cu Ag și Fe prin (MHC)

4.3.3.1. Sinteza TiO_2 nedopat

Într-un pahar Berzelius s-au adăugat 5 ml de tetraclorura de titan peste 50 ml soluție de acid oxalic 5% sub agitare continuă pe agitatorul magnetic. Precipitatul obținut s-a introdus

în autoclava de oțel cu cămașă de teflon, la gradul de umplere de 80%. Tratarea termică s-a realizat în etuvă la temperatura de 150⁰C respectiv 200⁰C, timp de 4 ore.

În tabelul 4.8 sunt prezentate codurile și temperaturile de autoclavare a nanocristalelor de TiO₂ nedopat sintetizat prin MHC. Codificarea probelor s-a realizat în funcție de metoda de sinteză (MHC) și temperatura de autoclavare (150⁰C și 200⁰C).

Tabelul 4.8. Parametrii de sinteză a probelor de TiO₂ sintetizate prin MHC

Probă	Temperatura de autoclavare (°C)
MHC-150-TiO ₂	150
MHC-200-TiO ₂	200

Procesarea postautoclavare a constat în filtrarea, spălarea cu apă distilată pentru îndepărtarea compușilor secundari de reacție și uscarea în etuvă timp de 6 ore la temperatura de 70⁰C.

4.3.3.2. Sinteza TiO₂ dopat cu Ag

În procesul de sinteză a dioxidului de titan dopat cu Ag prin **MHC** utilizând precursor nonalcoxid au fost urmate aceleași cantități de reactivi și etape ca la sinteza dioxidului de titan (precizate în subcapitolul 4.3.3.1). Singura diferență a fost adăugarea azotatului de argint ca soluție de dopant. Pentru doparea dioxidului de titan au fost alese două concentrații: de 1% respectiv 2% . Dopantul a fost adăugat după ajustareapH-ului (2,5) cu soluție de amoniac.

Probele de TiO₂ dopate cu Ag sintetizate, temperaturile de autoclavare precum și codurile de identificare pentru fiecare probă sunt prezentate în tabelul 4.9.

Codificarea probelor s-a realizat în funcție de metoda de sinteză (MHC), temperatura de autoclavare (150⁰C și 200⁰C), dopantul (Ag) și concentrația de dopant (1% și 2%).

Tabelul 4.9. Parametrii de sinteza a probelor de TiO₂ dopate cu Ag sintetizate prin MHC

Probă	Temperatura de autoclavare (°C)
MHC-150-Ag ₁	150
MHC-150-Ag ₂	
MHC-200-Ag ₁	200
MHC-200-Ag ₂	

Materialele obținute au fost filtrate, spălate intens cu apă distilată în vederea îndepărtării produșilor secundari de reacție. Uscarea filtratului s-a realizat în etuvă timp de 6 ore la temperatura de 70°C. Verificarea prezenței ionilor de argint în soluția de spălare s-a realizat cu clorură de sodiu. Nu s-a observat formarea precipitatului de AgCl, ceea ce înseamnă că toată cantitatea de Ag a reacționat.

4.3.3.3. Sinteza TiO₂ dopat cu Fe

În procesul de sintetiză a dioxidului de titan dopat cu Fe prin MHC utilizând precursor nonalcoxid au fost utilizate aceleași cantități de reactivi și urmate aceleași etape ca la sinteza dioxidului de titan nedopat (precizate în subcapitolul 4.3.3.1). Singura diferență a fost adăugarea soluției de dopant, azotatul de fier. Pentru doparea dioxidului de titan au fost alese concentrațiile de 1% respectiv 2%. Dopantul a fost adăugat după ajustarea pH-ului (6) cu soluție de hidroxid de amoniu.

În tabelul 4.10. sunt prezentate probele de TiO₂ dopate cu Fe sintetizate, temperaturile de autoclavare precum și codurile de identificare pentru fiecare probă.

Codificarea probelor s-a realizat în funcție de metoda de sinteză (MHC), temperatura de autoclavare (150°C și 200°C), dopantul (Fe) și concentrația de dopant (1% și 2%).

Tabelul 4.10. Parametrii de sinteza a probelor de TiO₂ dopate cu Fe sintetizate prin metoda (MHC)

Probă	Temperatura de autoclavare (°C)
MHC-150-Fe ₁	150
MHC-150-Fe ₂	
MHC-200-Fe ₁	200
MHC-200-Fe ₂	

În urma autoclavării, materialele obținute au fost filtrate și spălate intens cu apă distilată în vederea îndepărtării produșilor secundari de reacție. Uscarea filtratului s-a realizat în etuvă timp de 6 ore la temperatura de 70°C. Verificarea prezenței ionilor de fier în soluția de spălare s-a realizat cu sulfocianură de potasiu. Nu s-a observat colorarea soluției în roșu, ceea ce înseamnă că toată cantitatea de Fe a reacționat.

4.3.4. Obținerea TiO₂ și TiO₂ dopat cu Ag și Fe prin MHMW

4.3.4.1. Sinteza TiO₂ nedopat

Etapele, reactivii, cantitățile utilizate în sinteza dioxidului de titan au fost descrise la subcapitolul 4.3.3.1. Soluțiile obținute au fost introduse în autoclavele din teflon ale cuptorului cu microunde, la gradul de umplere 50%, instrucțiunile de utilizare ale cuptorului nepermițând grade de umplere mai mari de această valoare. Temperatura a fost măsurată cu senzori IR încorporați în cuptorul cu microunde. Ritmul de creștere a temperaturii până la valorile stabilite în experimente a fost de 3 minute.

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

În tabelul 4.11 sunt prezentate codurile, timpii și temperaturile de autoclavare a nanocristalelor de TiO₂ nedopat sintetizat prin MHMW

Codificarea probelor s-a realizat în funcție de metoda de sinteză (MHMW), temperatură (150°C și 200°C) și timpul de autoclavare (10 și 30)

Tabelul.4.11. Parametrii de sinteza a probelor de TiO₂ sintetizate prin MHMW

Probă	Timp autoclavare (minute)	Temperatura de autoclavare (°C)	Puterea cuptorului cu microunde [W]
MHMW-150-10	10	150	800
MHMW-150-30	30		
MHMW-200-10	10	200	1000
MHMW-200-30	30		

4.3.4.2. Sinteza TiO₂ dopat cu Ag

În procesul de sinteză a dioxidului de titan dopat cu Ag prin MHMW utilizând precursor nonalcoxid au fost utilizate aceleași cantități de reactivi și urmate aceleași etape ca la sinteza dioxidului de titan dopat cu Ag prin MHC (precizate în subcapitolul 4.3.3.2) diferența constând în metoda de tratare termică, care s-a realizat în cuptorul cu microunde.

Pentru doparea dioxidului de titan au fost alese două concentrații de 1% respectiv 2% . Dopantul a fost adăugat după ajustarea pH-ului (2,5) cu soluție de hidroxid de amoniu.

Probele de TiO₂ dopate cu Ag sintetizate, temperaturile de autoclavare precum și codurile de identificare pentru fiecare probă sunt prezentate în tabelul 4.12.

Codificarea probelor s-a realizat în funcție de metoda de sinteză (MHMW), temperatura de autoclavare (150°C și 200°C), dopantul (Ag) și concentrația de dopant (1 și 2) și timpul de autoclavare (10 și 30).

Tabelul 4.12. Parametrii de sinteza a probelor de TiO₂ dopate cu Ag sintetizate prin MHMW

Probă	Timp autoclavare (minute)	Temperatura de autoclavare (°C)	Puterea cuptorului cu microunde [W]
MHMW150-Ag ₁ -10	10	150	800
MHMW150-Ag ₁ -30	30		
MHMW200-Ag ₁ -10	10	200	1000
MHMW200-Ag ₁ -30	30		
MHMW150-Ag ₂ -10	10	150	800
MHMW150-Ag ₂ -30	30		
MHMW200-Ag ₂ -10	10	200	1000
MHMW200-Ag ₂ -30	30		

În urma autoclavării în câmp de microunde materialele obținute au fost filtrate și spălate intens cu apă distilată în vederea îndepărtării produșilor secundari de reacție. Uscarea filtratului s-a realizat în etuvă timp de 6 ore la temperatura de 70⁰C. Verificarea prezenței ionilor de argint în soluția de spălare s-a realizat cu clorură de calciu. Nu s-a observat formarea precipitatului de AgCl, ceea ce înseamnă că toată cantitatea de Ag a reacționat.

4.3.4.3. Sinteza TiO₂ dopat cu Fe

În procesul de sinteză a dioxidului de titan dopat cu Fe prin MHMW utilizând precursor nonalcoxid au fost utilizate aceleași cantități de reactivi și urmate aceleași etape ca la sinteza dioxidului de titan dopat cu Fe prin MHC (precizate în subcapitolul 4.3.3.3.). Singura diferență a fost tratarea termică care s-a realizat în cuptorul cu microunde. Pentru doparea dioxidului de titan au fost alese două concentrații de 1% respectiv 2% . Dopantul a fost adăugat după ajustarea pH-ului (6) cu soluție de hidroxid de amoniu.

Probele de TiO₂ dopate cu Fe sintetizate, temperaturile de autoclavare precum și codurile de identificare pentru fiecare probă sunt prezentate în tabelul 4.13.

Codificarea probelor s-a realizat în funcție de metoda de sinteză (MHMW), temperatura de autoclavare (150⁰C și 200⁰C), dopantul (Fe) și concentrația de dopant (1% respectiv 2%) și timpul de autoclavare (10 și 30 minute).

Tabelul 4.13. Parametrii de sinteza a probelor de TiO₂ dopate cu Fe sintetizate prin MHMW

Probă	Timp autoclavare (minute)	Temperatura de autoclavare (°C)	Puterea cuptorului cu microunde [W]
MHMW150-Fe ₁ -10	10	150	800
MHMW150-Fe ₁ -30	30		
MHMW200-Fe ₁ -10	10	200	1000
MHMW200-Fe ₁ -30	30		
MHMW150-Fe ₂ -10	10	150	800
MHMW150-Fe ₂ -30	30		
MHMW200-Fe ₂ -10	10	200	1000
MHMW200-Fe ₂ -30	30		

În urma autoclavării în câmp de microunde materialele obținute au fost filtrate și spălate intens cu apă distilată în vederea îndepărtării produșilor secundari de reacție. Uscarea filtratului s-a realizat în etuvă timp de 6 ore la temperatura de 70⁰C. Verificarea prezenței

ionilor de fier în soluția de spălare s-a realizat cu sulfocianură de potasiu. Nu s-a observat colorarea soluție în roșu, ceea ce înseamnă că toată cantitatea de Fe a reacționat.

Materialele obținute prin cele trei metode (SG, MHC, MHMW) au fost caracterizate prin metodele Microscopiei Electronice de Baleiaj (SEM), Difracție de Raze X (XRD), Spectroscopie de Absorbție UV-VIS, Spectroscopie în Infraroșu (FT-IR), Suprafață Specifică (BET). Rezultatele și discuțiile vor fi prezentate în capitolul 5.

4.4. Concluzii

TiO₂ nedopat și dopat cu ioni de Ag și Fe s-a sintetizat prin metodele sol-gel, hidrotermal clasic și hidrotermal în câmp de microunde, utilizând ca și precursor pentru Ti tetraclorura de titan.

Gradul de dopare pentru dioxidului de titan s-a realizat prin utilizarea unei cantități de dopant prin care să se atingă concentrațiile 1% respectiv 2% (procente de masă) pentru fiecare dopant utilizat.

Condițiile în care s-a realizat sinteza sol-gel au variat prin două concentrații de acid oxalic (1 și 5%) și prin temperatura de calcinare de 500 °C respectiv 600 °C, timp de 3 ore.

Sinteza hidrotermală s-a realizat în soluție de acid oxalic de 5%, temperaturile de autoclavare au fost de 150 °C, respectiv 200 °C, timp de 4 ore, iar gradul de umplere al autoclavei a fost de 80%.

Condițiile de sinteză pentru metoda hidrotermală în câmp de microunde au fost similare cu cele ale sintezei prin metoda hidrotermală clasică, perioada de autoclavare fiind însă mult mai redusă (10 respectiv 30 minute) pentru fiecare temperatură.

Condițiile de sinteză a TiO₂ nedopat și dopat cu ioni de Ag și Fe au fost selectate astfel încât să se atingă un spectru cât mai larg pentru valorile parametrilor care influențează compoziția, proprietățile morfologice și structurale, corelate implicit cu activitatea fotocatalitică a catalizatorului, și care ar permite optimizarea condițiilor de sinteză a catalizatorului în vederea utilizării acestuia pentru atingerea scopului propus în aceste studii.

CAPITOLUL V

CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR SINTETIZATE

5.1. Caracterizarea structurală prin Difracție de raze X

Studiul structurii cristaline a materialelor sintetizate s-a realizat cu metoda difracției de raze X (XRD). Prin utilizarea acestei metode se obțin informații despre puritatea, cristalinitatea și tipul fazelor cristaline ale materialelor de TiO_2 . Difracția de radiații X furnizează date numai asupra fracției cristaline dintr-un amestec (nu furnizează date analitice despre faza amorfă). Spectrele RX ale probelor de TiO_2 nedopate și dopate sub formă de pulbere au fost realizate la temperatura camerei cu un difractometru PANalytical X'Pert PRO MPD cu goniometru vertical theta-theta, prezentat în figura 5.1. Difractometrul utilizează un tub special de raze X cu anod de Cu și tub ceramic. Optica incidentă constă dintr-o fantă de divergență programabilă (deschidere utilizată 5 mm), fantă anti-împrăștiere fixă 1° , fantă Soller 0,04 rad și mască fascicul incident de 10 mm. Optica fasciculului difractat constă dintr-o fantă anti-împrăștiere programabilă (deschidere utilizată 5 mm) și fantă Soller 0,04 rad. Detectorul lucrează în modul *scanning*, utilizând toate cele 255 canale de detecție din dotare. Datele au fost colectate cu programul *X'Pert Data Collector*, iar prelucrarea s-a realizat cu programul *X'pert HighScore Plus, FullProf Suite (WinPLOTR) și OriginPro 7.5*.

Suporturile de probă utilizate sunt suporturi standard din siliciu cu fond zero, cu o viteză de rotație de 8 rot /sec. Pregătirea probelor în vederea analizei prin XRD a constat în mojararea unei cantități mici de probă și dispersarea pe suport în alcool etilic.



Figura 5.1. Imagine difractometru de raze X PANalytical X'Pert PRO

Prelucrarea datelor s-a realizat cu programul *X-rayLine Profile Analysis*

Dimensiunile medii ale particulelor au fost calculate utilizand ecuația Scherrer (ecuația 5.1) [260].

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta \quad (5.1)$$

unde:

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

K – constanta lui Scherrer ($K = 0,89$),

θ – unghiul de difracție,

β – lățimea (banda) la jumătatea înălțimii pentru diferitele varfuri din difractogramă.

5.1.1. XRD pentru materialele sintetizate prin SG

În figura 5.2. sunt prezentate spectrele de XRD pentru TiO_2 sintetizat prin metoda SG. Din analiza spectrelor rezultă că proba sintetizată în soluție de acid oxalic 5%, *SG.500TiO₂-5* (a) tratată termic la temperatura de 500°C a cristalizat sub forma anatas, pe când pentru cea tratată la 600°C, *SG.600TiO₂-5* (b), s-au obținut amestec de faze, anatas și rutil. Peak-urile specifice formei cristaline anatas corespund valorilor unghiului $2\theta \sim 25.2^\circ, 37.87^\circ, 48.01^\circ, 53.81^\circ$, [257-259], iar pentru rutil valorile unghiului 2θ sunt: 27.5, 30.8, și 36.4°[261]. În cazul materialelor sintetizate în soluție de acid oxalic 1%, proba *SG.500TiO₂-1* (c) calcinată la 500°C, s-a obținut amestec de faze cristaline, rutilul este în cantitate mai mică, anatasul fiind faza predominantă. Odată cu creșterea temperaturii de calcinare la 600°C, *SG.600TiO₂-1* (d), faza cristalină anatas dispare, obținându-se doar rutilul. Acest fenomen este posibil datorită temperaturii mai mari de calcinare când faza metastabilă, anatas, trece progresiv în faza, mai stabilă termodinamic, rutil [262,263]. Prezența soluției de oxalați în mediul de reacție, în concentrație de 1% dăunează stabilității fazei anatas la temperaturi mai mari de 500°C.

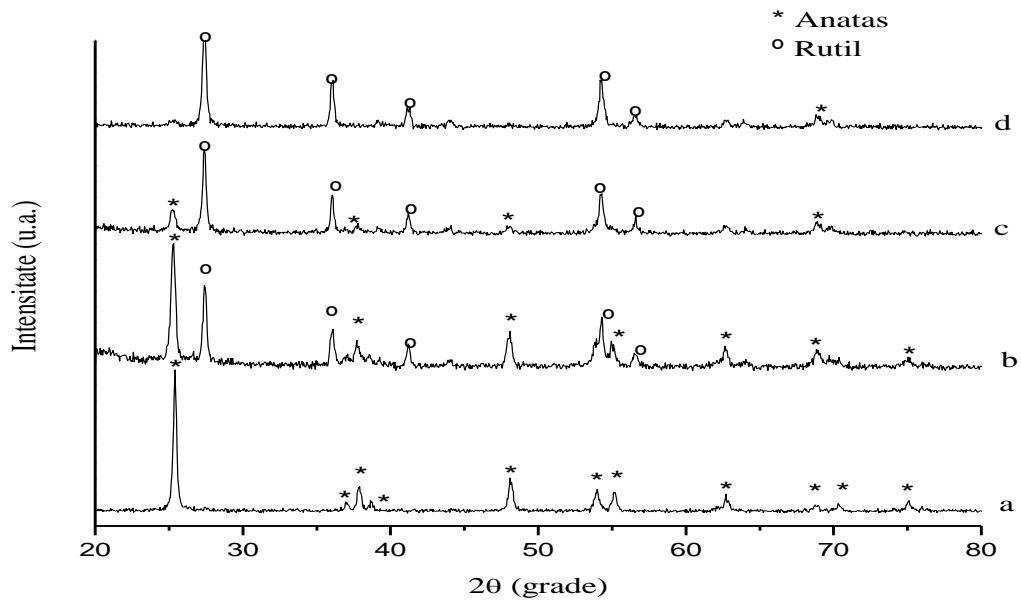


Figura 5.2. Spectre XRD pentru probele: $SG.500TiO_2-5$ (a), $SG.600TiO_2-5$ (b), $SG.500TiO_2-1$ (c), $SG.600TiO_2-1$ (d), sintetizate prin metoda SG

Spectrele de difracție cu raze X pentru materialele de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin metoda SG, tratate termic la temperaturile de $500^{\circ}C$, respectiv $600^{\circ}C$, utilizând două concentrații de acid oxalic de 1% și 5%, sunt prezentate în figurile 5.3 și 5.4.

Spectrele obținute pentru gradul de dopare cu Ag de 1% sunt prezentate în figura 5.3, iar în figura 5.4 sunt prezentate cele pentru gradul de dopare de 2%.

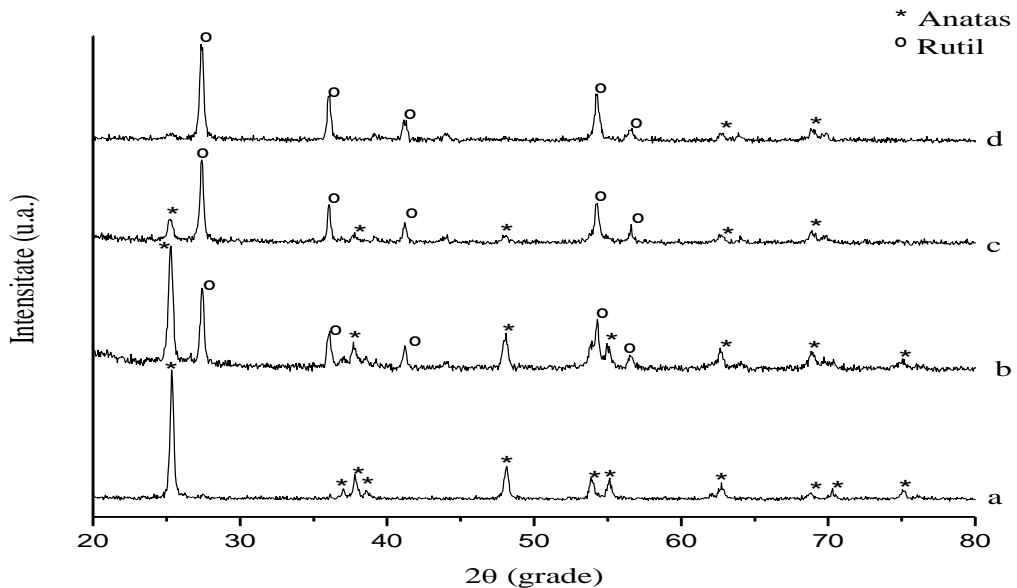


Figura 5.3. Spectre XRD pentru probele: $SG.500Ag_1-5$ (a), $SG.600Ag_1-5$ (b), $SG.500Ag_1-1$ (c), $SG.600Ag_1-1$ (d), sintetizate prin metoda SG

Din analiza spectrelor, în cazul sintezei în soluție de acid oxalic 5%, rezultă că probele $SG.500Ag_1-5$ (figura 5.3, a) și $SG.500Ag_2-5$ (figura 5.4, a), tratate termic la temperatura de $500^{\circ}C$ au cristalizat sub formă anatas, iar pentru probele $SG.600Ag_1-5$ (figura 5.3, b) și $SG.600Ag_2-5$ (figura 5.4, b), calcinate la $600^{\circ}C$, s-a obținut amestec de faze, anatas și rutil, forma anatas având o pondere mai mare. Pentru materialele sintetizate în soluție de acid oxalic 1% și calcinate la $500^{\circ}C$, probele $SG.500Ag_1-1$ (figura 5.3, c) și $SG.500Ag_2-1$ (figura 5.4, c), din analiza spectrelor se observă că are loc tranziția de fază, obținându-se amestec de faze, anatasul este în cantitate mai mică, rutilul fiind faza predominantă. Odată cu creșterea temperaturii de calcinare la $600^{\circ}C$ atât pentru proba $SG.600Ag_1-1$ (figura 5.3, d) cât și pentru $SG.600Ag_2-1$ (figura 5.4, d), faza cristalină anatas₂ dispare, obținându-se doar faza rutil.

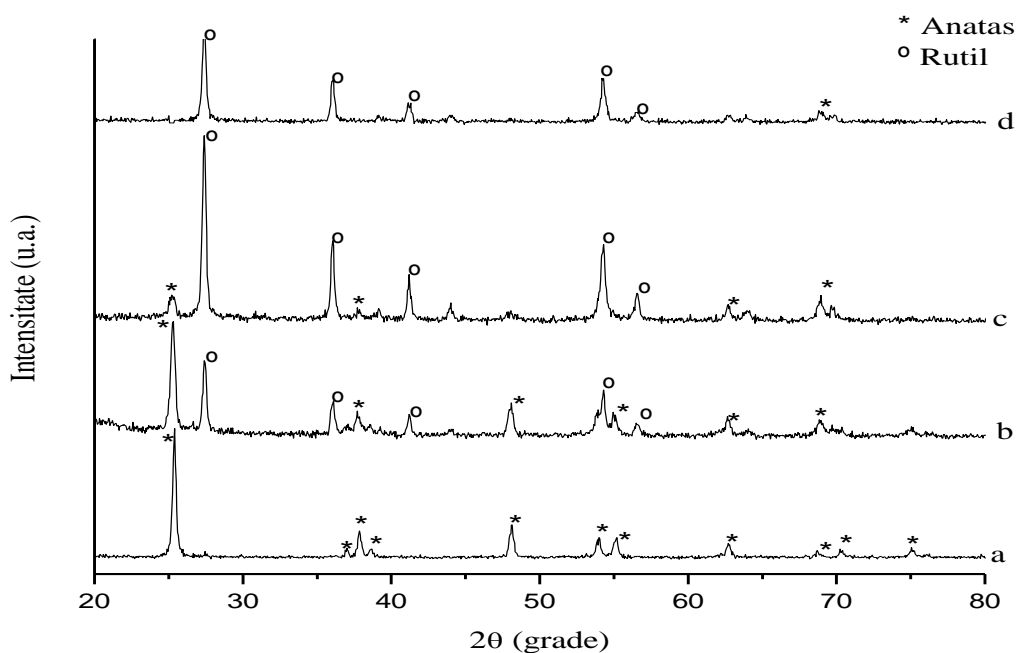


Figura 5.4. Spectre XRD pentru probele: $SG.500Ag_2-5$ (a), $SG.600Ag_2-5$ (b), $SG.500Ag_2-1$ (c), $SG.600Ag_2-1$ (d) sintetizate prin metoda SG

Pe baza rezultatelor obținute se poate spune că doparea cu Ag (1% și 2%) nu influențează structura cristalină a materialelor. Se obțin aceleași forme cristaline (anatas sau/și rutil) ca și în cazul TiO_2 nedopat, ponderea acestora fiind dictată de cantitatea acidului oxalic și temperatura de calcinare. După cum era de așteptat, prezența Ag nu se evidențiază prin aceasta metodă datorită conținutului foarte mic în TiO_2 .

Spectrele de difracție cu raze X pentru TiO_2 dopat cu 1% respectiv 2% Fe sintetizate prin metoda SG, sunt prezentate în figurile 5.5 și 5.6.

În cazul utilizării soluției de acid oxalic în concentrație de 1%, din analiza spectrelor se observă că pentru probele $SG.500Fe_1-1$ (figura 5.5, c) și $SG.500Fe_2-1$ (figura 5.6, c),

calcate la 500°C , s-a obținut amestec de faze, rutilul este în cantitate mai mică, anatasul fiind faza predominantă. La temperatura de calcinare de 600°C , are loc tranziția totală a fazei anatas, obținându-se o singură fază cristalină, rutil atât pentru doparea cu 1% Fe (figura 5.5, proba SG.600Fe₁-1.d), cât și pentru doparea cu 2% Fe (figura 5.6, proba SG.600Fe₂-1.d).

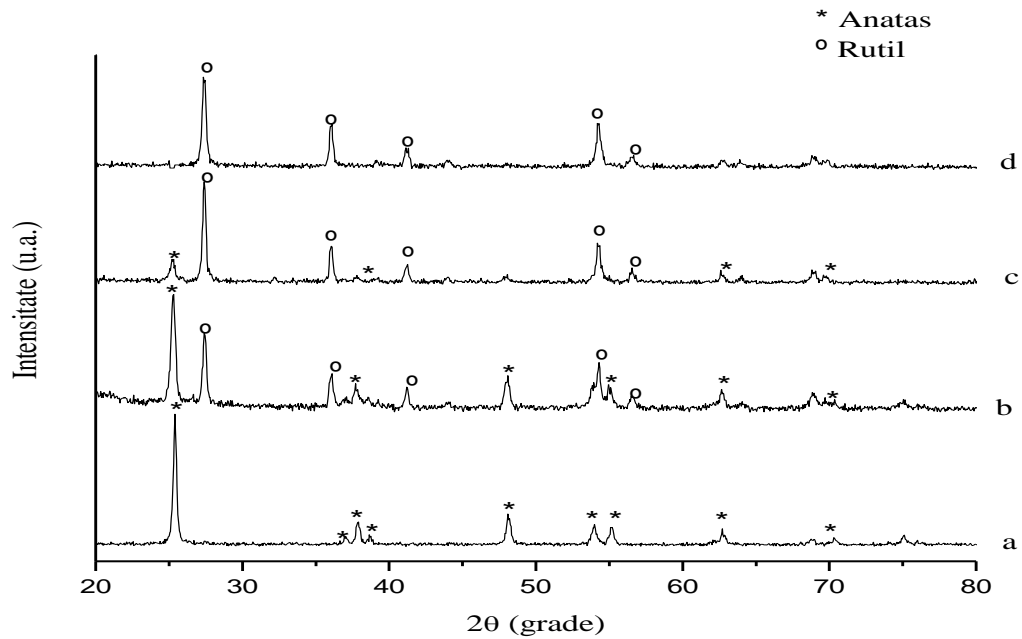


Figura 5.5. Spectre XRD pentru probele: SG.500Fe₁-5 (a), SG.600Fe₁-5(b), SG.500Fe₁-1 (c), SG.600Fe₁-1 (d), sintetizate prin metoda SG

Utilizând soluție de acid oxalic de 5%, la temperatura de calcinare de 500°C pentru sinteza TiO₂ dopat cu 1% Fe (figura 5.5, SG.500Fe₁-5.a), respectiv 2% (figura 5.6, SG.500Fe₂-5.a), din analiza spectrelor de difracție reiese că s-a obținut o fază cristalină pură, anatas. Crescând temperatura de calcinare la 600°C are loc tranziția de fază atât pentru SG.600Fe₁-5 (figura 5.5, b), cât și pentru SG.600Fe₂-5 (figura 5.6, b) obținându-se amestec de faze cristaline, anatas și rutil, faza anatas fiind predominantă.

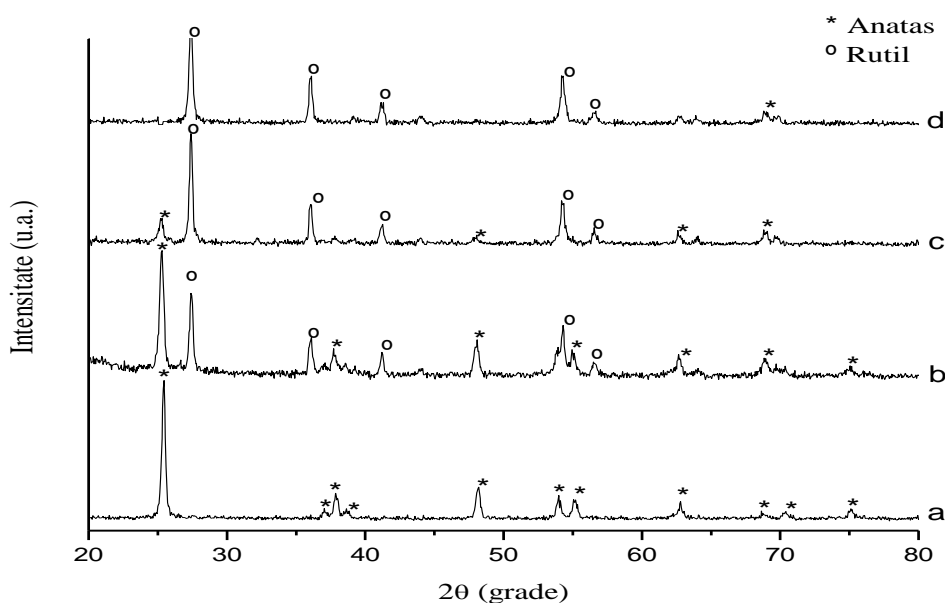


Figura 5.6. Spectre XRD pentru probele: *SG.500Fe₂-5* (a), *SG.600Fe₂-5* (b), *SG.500Fe₂-1* (c), *SG.600Fe₂-1* (d), sintetizate prin metoda SG

Și în cazul dopării cu Fe, influența fierului la cele două grade de dopare (1% și 2%) asupra structurii TiO₂ este nesemnificativă. Pe baza rezultatelor obținute se poate concluziona că structura și formele cristaline ale cristalelor TiO₂ nedopate și dopate cu 1% și 2% Ag respectiv 1% și 2% Fe, sintetizate prin metoda sol-gel, sunt influențate de cantitățile de acid oxalic și temperaturile de calcinare.

În tabelul 5.1 sunt prezentate dimensiunile medii ale particulelor pentru probele care au cristalizat sub formă anatas, sintetizate prin metoda SG. Calculul dimensiunii medii s-a realizat cu ecuația Sherrer. Rezultatele arată că dimensiunile medii ale particulelor sunt de aproximativ 15-18 nm.

Tabelul 5.1. Dimensiunile medii ale particulelor

Probă	Dimensiune medie [nm]
<i>SG.500TiO₂-5</i>	15
<i>SG.500Ag₁-5</i>	18
<i>SG.500Ag₂-5</i>	17
<i>SG.500Fe₁-5</i>	15
<i>SG.500Fe₂-5</i>	18

5.1.2. XRD pentru materialele sintetizate prin MHC

Spectrele de difracție cu raze X pentru materialele de TiO_2 nedopate și dopate cu Ag și Fe sintetizate prin metoda hidrotermala clasică (MHC) sunt prezentate în figurile 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11. Autoclavarea s-a realizat în soluție de acid oxalic de 5%, la temperaturile de 150°C , respectiv 200°C , iar gradul de umplere al autoclavei a fost de 80%. S-a ales soluție de acid oxalic de 5% în vederea obținerii ca formă cristalină preponderentă anatasul.

Din analiza spectrelor de difracție cu raze X pentru TiO_2 nedopat (figura 5.7.) rezultă că în cazul autoclavării la temperatura de 150°C se obține o singură fază cristalină, anatas. În schimb, la temperatura de 200°C se obțin două faze cristaline, anatas și rutil, faza cristalină rutil fiind predominantă.

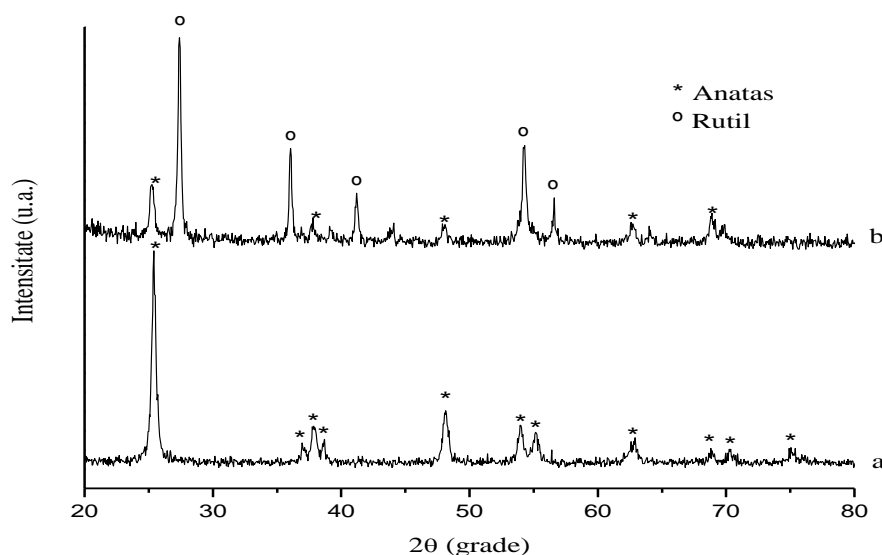


Figura 5.7. Spectre XRD pentru probele: $MHC-150-TiO_2$ (a), $MHC-200-TiO_2$ (b), sintetizate prin MHC

Din analiza spectrelor de difracție cu raze X pentru TiO_2 dopat cu Ag și Fe cu gradul de dopare 1%, (figurile 5.8, 5.10), respectiv 2% (figurile 5.9, 5.11), rezultă că la tratarea prin autoclavare la temperatura de 150°C s-a obținut o singură fază cristalină, anatas, indiferent de gradul de dopare (figurile 5.7.a, 5.8.a, 5.9.a, 5.10.a). Mărind temperatura de autoclavare la 200°C , faza anatas trece progresiv în rutil (figurile 5.7.b, 5.8.b, 5.9.b, 5.10.b). proporția dintre fazele cristaline fiind diferită față de TiO_2 nedopat, unde rutilul era predominant.

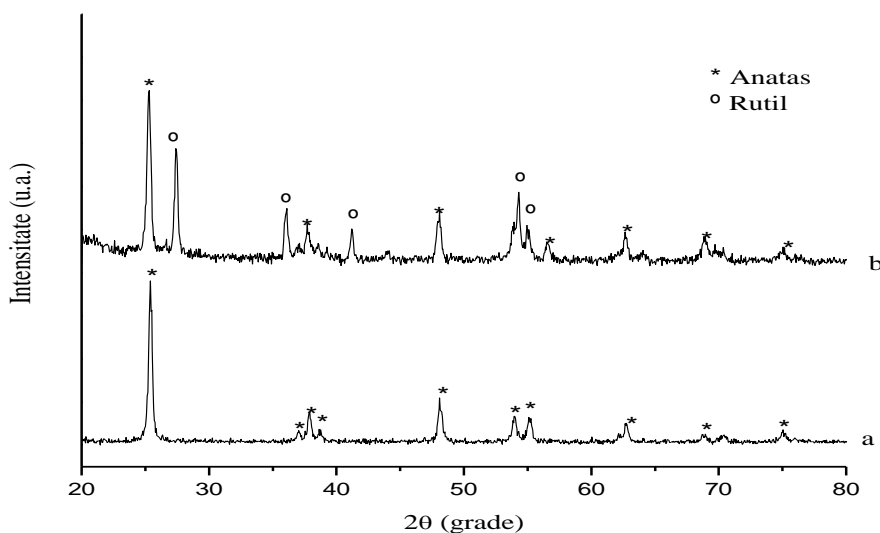


Figura 5.8. Spectre XRD pentru probele: *MHC-150- Ag₁*(a), *MHC-200- Ag₁*, (b), sintetizate prin MHC

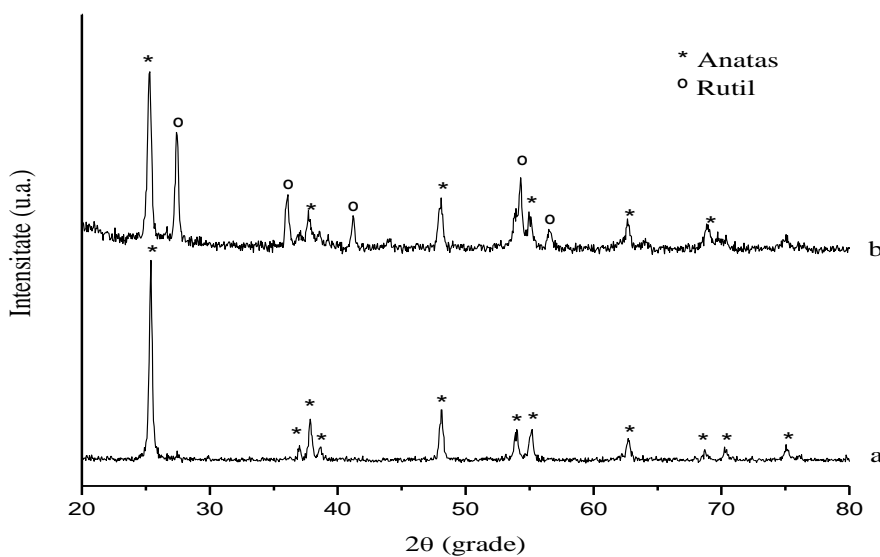


Figura 5.9. Spectre XRD pentru probele: *MHC-150- Ag₂* (a), *MHC-200- Ag₂*, (b), sintetizate prin MHC

Prezența ionilor de Ag sau Fe în rețeaua cristalină împiedică, într-o oarecare măsură și diferit, tranziția de fază. Astfel, la temperatura de 150⁰C, prezența ionilor de Ag și Fe ca și dopanți nu afectează structura cristalină (forma anatas) a TiO₂. La temperatura de autoclavare de 200⁰C cei doi dopanți au efect diferit asupra structurii cristaline, funcție de natura și concentrația dopantului. La cele doua concentrații de Ag, spectrele XRD arată prezența celor două forme, anatas și rutil, în aceeași proporție (anatasul având pondere mai ridicată).

La gradul de dopare de 1% Fe, spectrul XRD este similar cu cel al TiO₂ nedopat, adică este predominantă faza rutil. La gradul de dopare de 2% Fe se manifestă efectul de întârziere a tranziției de fază similar cu al argintului.

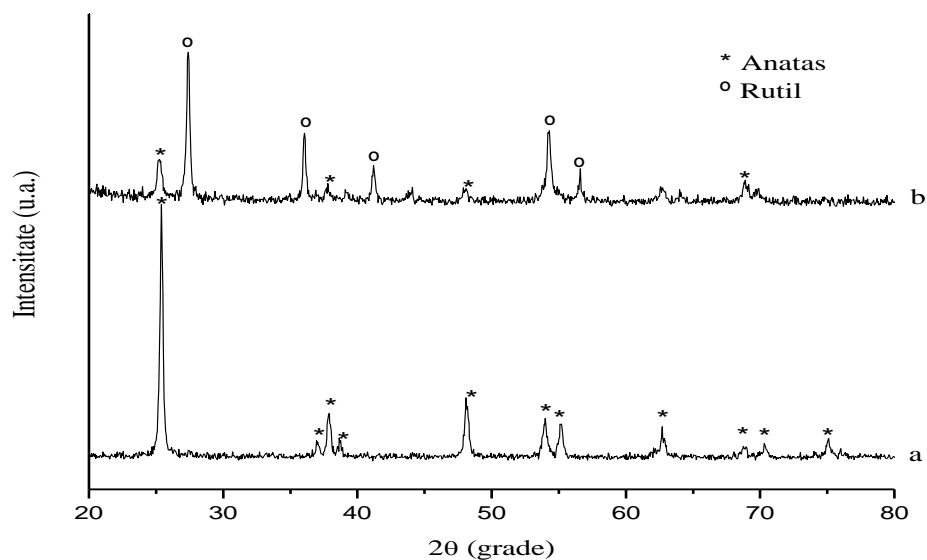


Figura 5.10. Spectre XRD pentru probele: *MHC-150- Fe₁*(a), *MHC-200- Fe₁*(b), sintetizate prin MHC

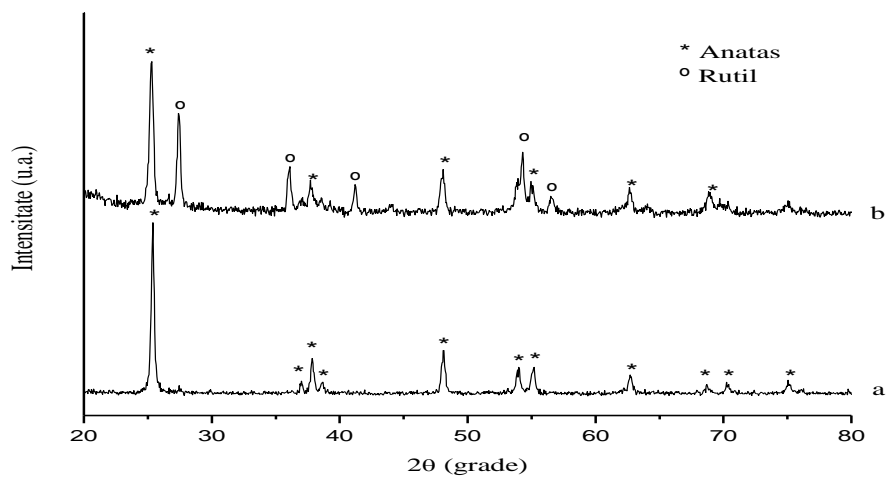


Figura 5.11. Spectre XRD pentru probele: *MHC-150- Fe₂*(a), *MHC-200- Fe₂*(b), sintetizate prin MHC

În tabelul 5.2 sunt prezentate dimensiunile medii ale particulelor pentru probele care au cristalizat sub forma anatas sintetizate prin MHC. Calculul dimensiunii medii s-a realizat cu ecuația Sherrer. Rezultatele arată că dimensiunile medii ale particulelor sunt de aproximativ 10-15 nm.

Tabelul 5.2. Dimensiunile medii ale particulelor

Probă	Dimensiune medie [nm]
<i>MHC-150-TiO₂</i>	10
<i>MHC-150- Ag₁</i>	11
<i>MHC-150- Ag₂</i>	12
<i>MHC-150- Fe₁</i>	15
<i>MHC-150- Fe₂</i>	13

5.1.3. XRD pentru materialele sintetizate prin MHMW

În figurile 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 sunt prezentate spectrele de difracție cu raze X pentru nanocristalele de TiO₂ nedopate și dopate cu Ag și Fe sintetizate prin metoda hidrotermală în câmp de microunde (MHMW). Comparativ cu MHC, autoclavarea în câmp de microunde s-a realizat la temperaturile de 150⁰C și 200 ⁰C, timp de 10, respectiv 30 de minute, iar gradul de umplere al autoclavei a fost de 50%. Figura 5.12. prezintă comparativ spectrele de difracție cu raze X pentru TiO₂ sintetizat prin MHMW. Se poate observa că la temperatura de 150⁰C, la timpul de autoclavare de 10 minute, s-a obținut o singură fază cristalină, anatas (Figura 5.12.a). Crescând timpul la 30 de minute se poate observa că faza rutil prezintă câteva peak-uri nesemnificative (Figura 5.12.b).

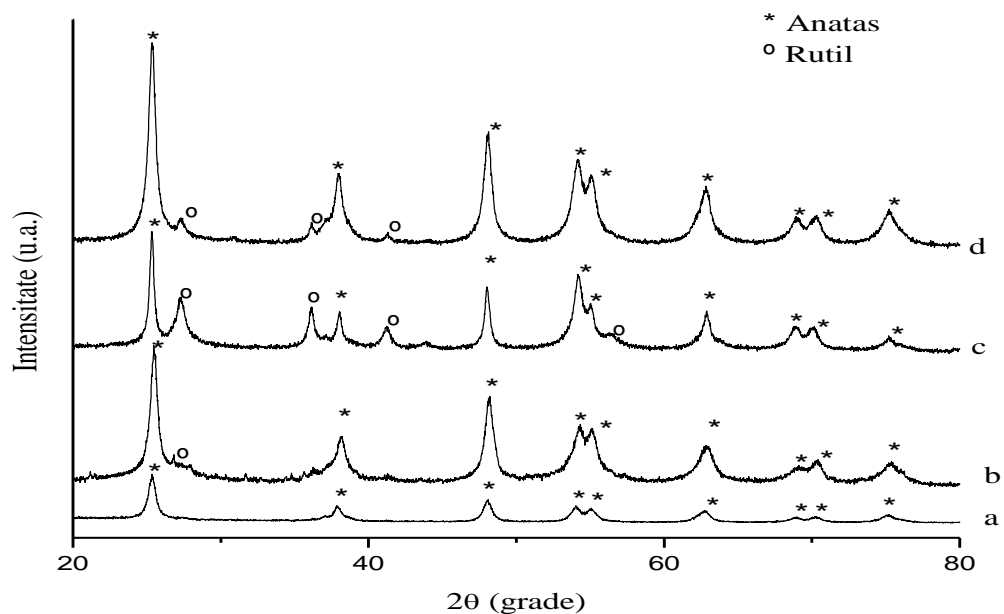


Figura 5.12. Spectre XRD pentru probele: *MHMW-150-10* (a), *MHMW-150-30* (b), *MHMW-200-30* (c), *MHMW-200-10* (d), sintetizate prin metoda MHMW

La creșterea temperaturii la 200°C are loc tranziția de fază, la timpul de autoclavare de 30 minute, faza rutil fiind mai pronunțată (figura 5.12.c). Totuși și în acest caz al tranzițiilor de faze, rămâne predominantă faza anatas, față de rezultatele obținute în condiții similare de temperatură prin MHC, când predominantă era faza rutil.

Spectrele de difracție cu raze X pentru TiO₂ dopat cu Ag, autoclavat la temperaturile de 150°C și 200°C, timp de 10, respectiv 30 de minute, sintetizat prin MHMW, sunt prezentate în figurile 5.13 și 5.14.

La temperatura de autoclavare de 150°C, timp de 10 minute, atât pentru doparea TiO₂ cu 1% Ag (figura 5.13, c) cât și cu 2% Ag (figura 5.14, b) se obține o singură fază cristalină, anatas. În urma autoclavării la 30 minute, la aceeași temperatură (150°C), faza anatas trece progresiv în rutil (figura 5.13.d, 5.14.d), neobservându-se modificări semnificative în raportul fazelor cristaline în funcție de cantitatea de dopant. La o temperatură mai mare de autoclavare, de 200°C, timp de 10 minute, tranziția de fază este mai pronunțată, atât pentru doparea TiO₂ cu 1% Ag (figura 5.13, a) cât și cu 2% Ag (figura 5.14, a), obținându-se amestec de faze anatas și rutil. Mărind timpul de autoclavare, la 30 minute, se poate observa că anatasul devine mai instabil și tranziția de fază este mai pronunțată (figura 5.13.b, 5.14.c).

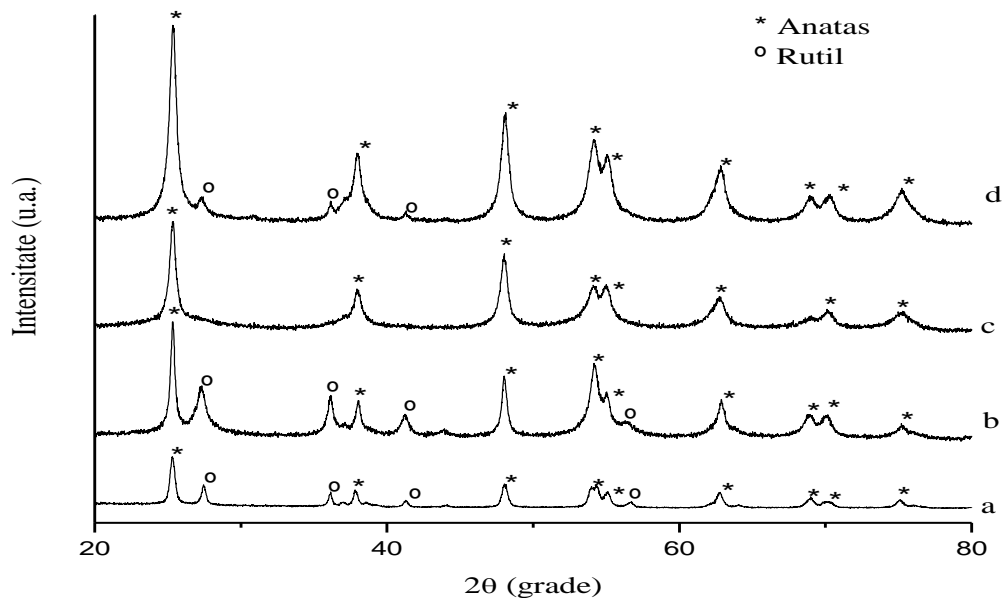


Figura 5.13. Spectre XRD pentru probele: *MHMW200-Ag₁-10* (a), *MHMW200-Ag₁-30* (b), *MHMW150-Ag₁-10* (c), *MHMW150-Ag₁-30* (d), sintetizate prin metoda MHMW

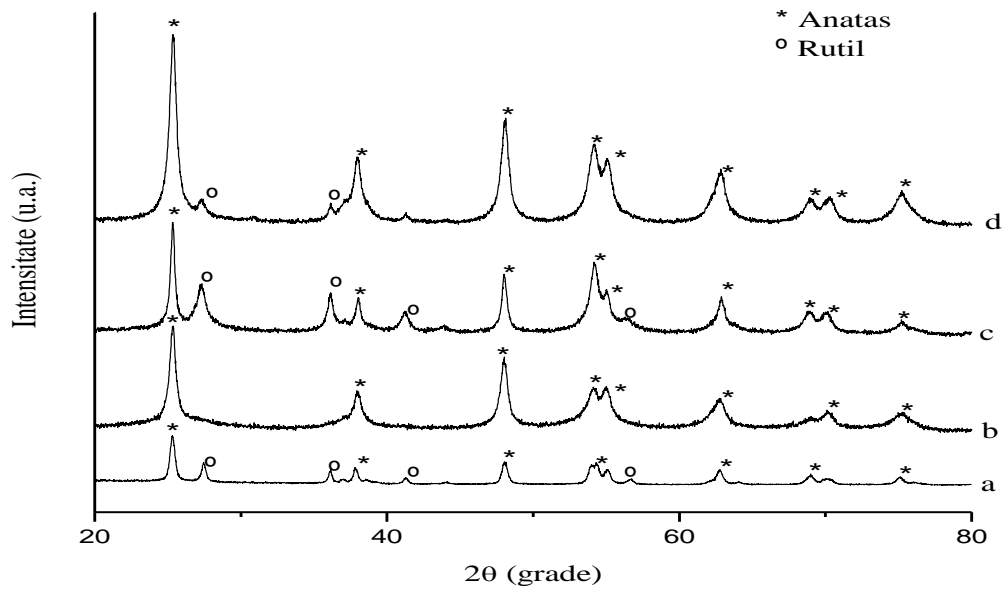


Figura 5.14. Spectre XRD pentru probele: *MHMW200-Ag₂-10* (a), *MHMW150-Ag₂-10* (b), *MHMW200-Ag₂-30* (c), *MHMW150-Ag₂-30* (d), sintetizate prin metoda MHMW

Pentru probele de TiO₂ dopat cu Fe în proporție de 1% și 2%, sintetizat prin MHMW, spectrele de difracție cu raze X sunt prezentate în figurile 5.15 și 5.16.

La temperatura de autoclavare de 150⁰C, timp de 10 minute, atât pentru doparea TiO₂ cu 1% Fe (figura 5.15, d), cât și cu 2% Fe (figura 5.16, d), se obține faza cristalină anatase. Crescând timpul de autoclavare la 30 minute, are loc tranziția fazei anatase în rutil, proporțional cu conținutul în material dopant.

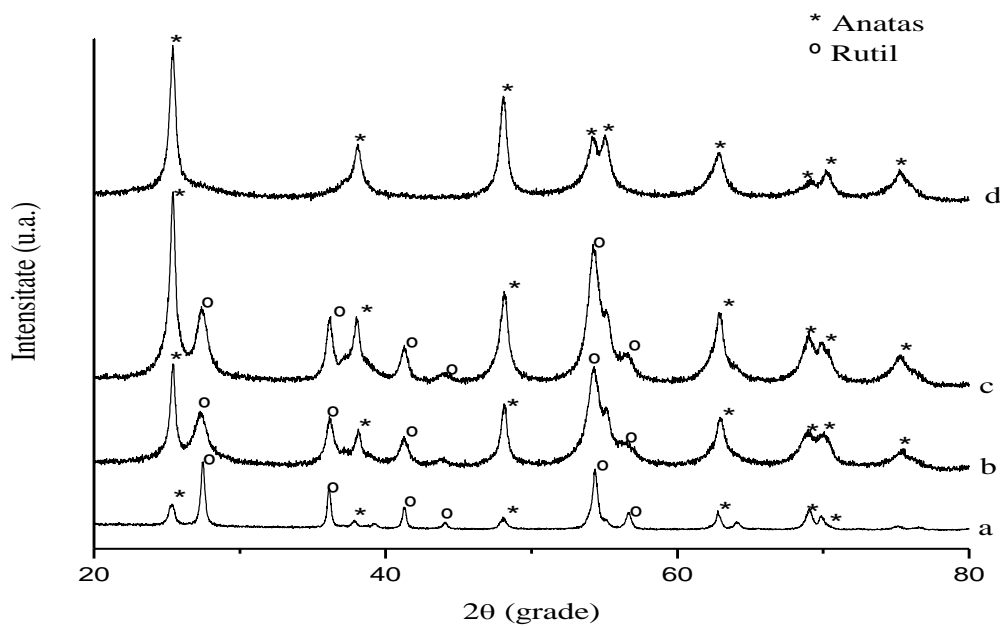


Figura 5.15. Spectre XRD pentru probele: *MHMW200-Fe₁-30* (a), *MHMW200-Fe₁-10* (b), *MHMW150-Fe₁-30* (c), *MHMW150-Fe₁-10* (d), sintetizate prin metoda MHMW

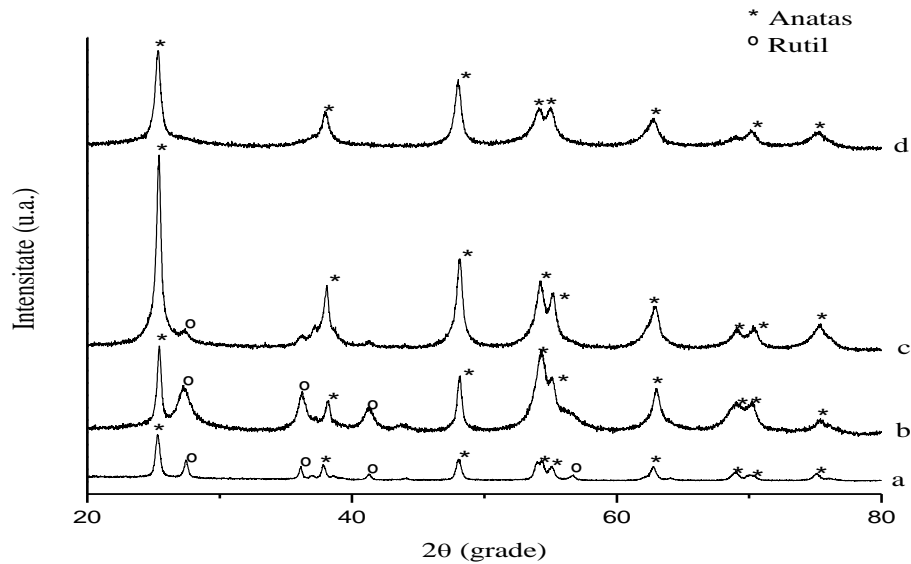


Figura 5.16. Spectre XRD pentru probele: *MHMW200-Fe₂-10* (a), *MHMW200-Fe₂-30* (b), *MHMW150-Fe₂-30* (c), *MHMW150-Fe₂-10*. (d), sintetizate prin metoda MHMW

Din analiza spectrelor de difracție cu raze X pentru probele autoclavate la temperatura de 200°C, timp de 10 minute, se poate observa că atât pentru proba *MHMW150-Fe₁-10* (figura 5.15. b), cât și pentru *MHMW150-Fe₂-10* (figura 5.16. b), se obține amestec de faze cristaline, anatasul fiind faza predominantă. Crescând timpul de autoclavare la 30 minute, ponderea fazei cristaline rutil crește. În cazul dopării cu 1% Fe (figura 5.15. a), rutilul este faza predominantă, pe când în cazul dopării cu 2% Fe (figura 5.16. a), tranziția de fază a fost încetinită, anatasul fiind faza predominantă, probabil din cauza unei cantități mai mare de dopant.

În tabelul 5.3 sunt prezentate dimensiunile medii ale particulelor pentru probele care au cristalizat sub formă anatas, sintetizate prin metoda MHMW. Calculul dimensiunii medii s-a realizat cu ecuația Sherrer. Rezultatele indică, că dimensiunile medii ale particulelor sunt de aproximativ 10-12 nm.

Tabelul 5.3. Dimensiunile medii ale particulelor

Probă	Dimensiune medie [nm]
<i>MHMW-150-10</i>	10
<i>MHMW150-Ag₁-10</i>	11
<i>MHMW150-Ag₂-10</i>	10
<i>MHMW150-Fe₁-10</i>	12
<i>MHMW150-Fe₂-10</i>	10

Din analiza spectrelor de difracție pentru nanocrislalele de TiO_2 și TiO_2 dopate cu Ag și Fe, sintetizate prin cele trei metode (SG, MHC, MHMW) se poate concluziona că s-au obținut rezultate diferite în funcție de metodele abordate și de condițiile de sinteză. Gradul de dopare ale nanocrislalelor de TiO_2 de 1%, respectiv 2% cu cei doi ioni a influențat diferit proporția fazelor cristaline în funcție de metoda de sinteză și condițiile de temperatură.

În cazul sintezei prin metoda SG a nanocrislalele de TiO_2 nedopate și dopate cu Ag și Fe, s-au obținut faze cristaline pure, anatas sau rutil, precum și amestec de faze, în proporții diferite, în funcție de temperatura de calcinare și de concentrația de acid oxalic utilizată (de 1% și 5%).

Sinteza materialelor prin MHC s-a realizat doar în soluție de acid oxalic 5%, temperatura fiind singurul parametru care a determinat obținerea fazei cristaline pure, anatas, sau amestec de faze, anatas și rutil în proporții diferite în funcție de gradul de dopare.

La sinteza nanocrislalele de TiO_2 nedopate și dopate cu Ag și Fe, prin MHMW, utilizând doar soluție de acid oxalic 5%, atât temperatura cât și timpul de autoclavare au determinat diferențe în aspectul spectrelor de difracție. La temperatura de 150°C , timp de 10 minute s-a obținut o singură fază cristalină, iar odată cu creșterea timpului și a temperaturii de autoclavare s-au obținut amestec de faze cristaline în diferite proporții.

Prezența ionilor de Ag sau Fe în rețeaua cristalină inhibă, într-o oarecare măsură, tranziția de fază, excepție obținută în cazul dopării cu Fe 1% prin MHMW, la temperatura de autoclavare 200°C , timp de 30 minute [264].

Razele ionilor de Fe^{3+} și Ti^{4+} , pentru numărul de coordinare 6 sunt 0.69 respectiv, 0.74 Å . Conform principiului lui Pauling, este ușor pentru ionul Fe^{3+} să interfereze cu rețeaua cristalină a TiO_2 , realizând o dopare substituțională, fără să afecteze prea mult distorsiunea rețelei cristaline [265]. Deoarece ionul de Ag are raza ionică de 1,28 Å , este incapabil să intre în rețeaua cristalină a TiO_2 , mai degrabă el este dispersat între particulele de anatas/rutil, fiind posibilă o dopare interstițială [266].

Deoarece scopul propus al cercetărilor din această teză a fost sinteza, caracterizarea și aplicarea formei anatas a TiO_2 nedopat și dopat, în continuare sunt prezentate caracterizările materialelor selectate pe baza rezultatelor difracției de raze X.

5.2. Spectroscopie FT-IR

Spectrele FT-IR au fost înregistrate prin tehnica de lucru în pastilă folosind KBr pentru materialele sintetizate, utilizând un spectrofotometru model JASCO-430 FT-IR, la o rezoluție de 4 cm^{-1} .

5.2.1. Analiza FT-IR pentru materialele sintetizate prin SG

Figura 5.17 prezintă comparativ spectrele FT-IR pentru probele TiO_2 nedopat SG-500 TiO_2 -5 (a), dopat cu 1% Ag SG-500Ag₁-5 (c) și 2% Ag SG-500Ag₂-5 (b), calcinate la 500°C , sintetizate în soluție de acid oxalic (5%), obținute prin metoda SG.

Din analiza spectrelor se poate observa, o bandă de absorbție largă în domeniul $3382\text{--}3490\text{ cm}^{-1}$ specifică vibrațiilor de întindere ale grupării --OH , indicând prezența apei în probe [268, 269]. Banda de absorbție în domeniul $1620\text{--}1645\text{ cm}^{-1}$ este specifică vibrațiilor de flexiune ale apei moleculare absorbite [270]. Prezența benzilor la numerele de undă de 2846 cm^{-1} și 2915 cm^{-1} sunt asociate vibrațiilor de întindere asimetrică, simetrică și flexiune ale legăturii C-H. La numărul de undă de 1383 cm^{-1} se observă apariția unei benzi care poate fi atribuită vibrațiilor de flexiune ale legăturii C-H. Vibrațiile legăturii C-H se datorează reziduurilor organice provenite din precursorii de sinteză, (acid oxalic) rămase încorporate chiar și după procesele de spălare, uscare și calcinare [271]. Toate spectrele prezintă benzi de absorbție ale Ti-O-Ti în domeniul numărului de undă cuprins între $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ [272].

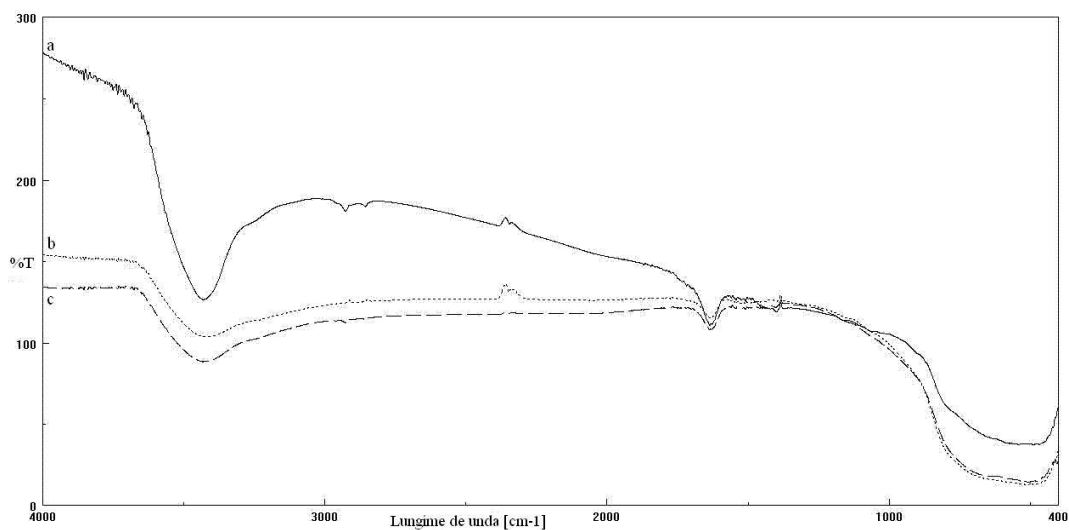


Figura 5.17. Spectrul FT-IR pentru probele: SG-500 TiO_2 -5 (a), SG-500Ag₂-5(b) și SG-500Ag₁-5 (c), sintetizate prin metoda SG

Spectrele FT-IR pentru probele TiO_2 nedopat $SG.500\text{TiO}_2-5$ (a), dopat cu 1% Fe $SG.500\text{Fe}_1-5$ (c) și 2% Fe $SG.500\text{Fe}_2-5$ (b), calcinate la 500°C , sintetizate în soluție de acid oxalic (5%), obținute prin metoda SG, sunt prezentate în figura 5.18.

Benzile atribuite modurilor de întindere ale legăturii Ti-OH au valori diferite pentru cele trei probe studiate astfel: proba $SG.500\text{TiO}_2-5$ (a) prezintă o bandă largă de absorbție în domeniul $3382-3490\text{ cm}^{-1}$, la proba $SG.500\text{Fe}_1-5$ (c) se observă o deplasare a domeniului numărului de undă la valorile $3373-3548\text{ cm}^{-1}$, iar pentru $SG.500\text{Fe}_2-5$ (b), benzile de vibrație ale Ti-OH devin mai slabe, observându-se o deplasare în domeniul $3487-3343\text{ cm}^{-1}$.

Cele două benzi la numerele de undă de 2846 cm^{-1} și 2915 cm^{-1} asociate vibrațiilor de întindere asimetrică, simetrică și de flexiune ale legăturii C-H, se regăsesc pentru toate trei probele analizate. La numărul de undă de 1383 cm^{-1} se observă apariția unei benzi care poate fi atribuită vibrațiilor de flexiune ale legăturii C-H. Banda specifică vibrațiilor de flexiune ale apei moleculare absorbite se regăsește în domeniul $1620-1645\text{ cm}^{-1}$ [270]. Absorbția în regiunea $400-600\text{ cm}^{-1}$ reflectă prezența unei legături Ti-O-Ti [272].

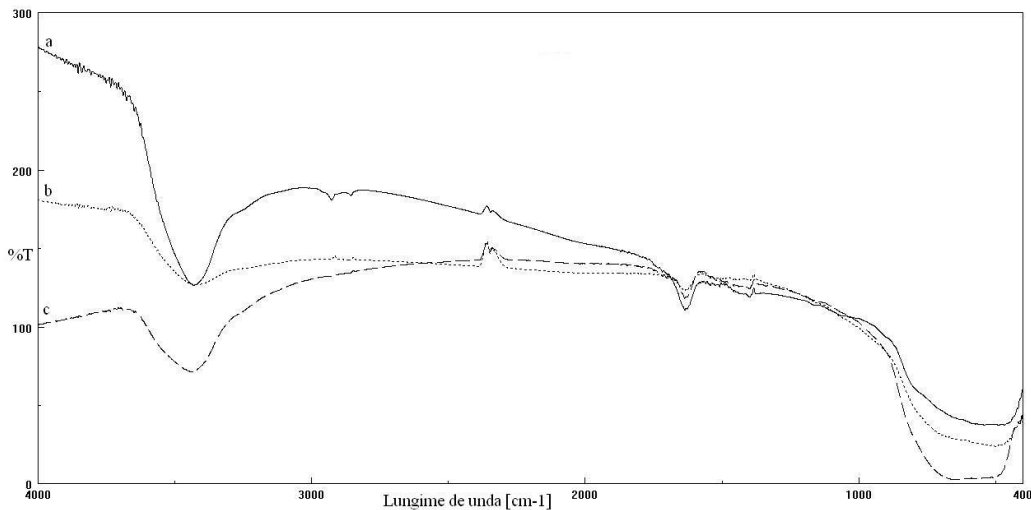


Figura 5.18. Spectrul FT-IR pentru probele: $SG.500\text{TiO}_2-5$ (a), $SG.500\text{Fe}_2-5$ și $SG.500\text{Fe}_1-5$ (b) și $SG.500\text{Fe}_1-5$ (c), sintetizate prin metoda SG

Rezultatele FT-IR obținute arată că toate materialele sintetizate prin metoda sol-gel, la temperatura de calcinare de 150°C prezintă benzile de absorbție ale Ti-O-Ti în domeniul numerelor de undă cuprinse între $400-600\text{ cm}^{-1}$. Această bandă de absorbție nu este influențat semnificativ de prezența Ag indiferent de gradul de dopare. Prezența Fe, cu gradul de dopare 2%, micșorează banda de absorbție al TiO_2 , aspect care confirmă faptul că fierul realizează o dopare interstițială. Aceste rezultate se corelează cu cele ale analizei XRD. De asemenea, se observă diferențe în funcție de dopant și gradul de dopare asupra modurilor de întindere a legăturii Ti-OH din domeniul numărului de undă $3345-3548\text{ cm}^{-1}$.

5.2.2. Analiza FT-IR pentru materialele sintetizate prin MHC

În figura 5.19. sunt prezentate comparativ spectrele FT-IR pentru TiO_2 nedopat MHC-150- TiO_2 (a), dopat cu 1% Ag MHC-150- Ag_1 (b) și 2% Ag MHC-150- Ag_2 (c), autoclavate la temperatura de 150°C , sintetizate prin MHC.

Din studiul spectrelor se poate observa că banda corespunzătoare modurilor de întindere ale legăturii Ti-OH are valori diferite pentru cele trei probe studiate astfel: proba MHC-150- TiO_2 (a), prezintă o bandă de absorbție în domeniul $3463\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, la proba MHC-150- Ag_1 (b) se observă o deplasare a domeniului numărului de undă la valorile $3527\text{-}3373\text{ cm}^{-1}$, iar pentru MHC-150- Ag_2 (c), banda de vibrație ale Ti-OH devine mai largă, observându-se o deplasare în domeniul $3514\text{-}3337\text{ cm}^{-1}$.

Cele două benzi prezente la lungimile de undă de 2924 cm^{-1} și 2853 cm^{-1} asociate vibrațiilor de întindere asimetrică, simetrică și de flexiune ale legăturii C-H, se regăsesc pentru toate cele trei probe analizate. La numărul de undă de 1383 cm^{-1} se observă apariția unei benzi care poate fi atribuită vibrațiilor de flexiune ale legăturii C-H. La toate trei spectrele se pot observa două benzi la numerele de undă de 2362 cm^{-1} și 2338 cm^{-1} , care pot fi atribuite legăturii de întindere asimetrică a CO_2 , provenit din mediul de lucru [273,274]. Toate spectrele arată benzi de absorbție ale Ti-O-Ti în domeniul numerelor de undă cuprins între $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, specifice TiO_2 [271].

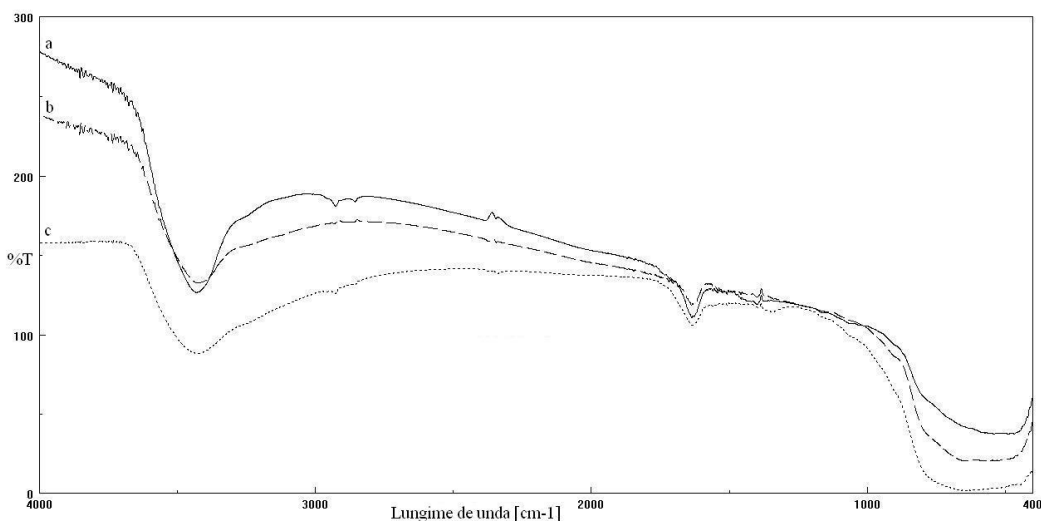


Figura 5.19 Spectrul FT-IR pentru probele: MHC-150-TiO_2 (a), MHC-150-Ag_1 (b) și MHC-150- Ag_2 (c), sintetizate prin metoda MHC

Spectrele FT-IR pentru probele de TiO_2 nedopat MHC-150- TiO_2 (a), dopat cu 1% Fe MHC-150- Fe_1 (b), 2% Fe MHC-150- Fe_2 (c), autoclavate la temperatura de 150°C , sintetizat prin metoda MHC, sunt prezentate în figura 5.20.

Din analiza spectrelor se poate observa că banda corespunzătoare modurilor de întindere ale legăturii Ti-OH scad în intensitate și prezintă valori în domeniul $3490\text{-}3349\text{ cm}^{-1}$ pentru MHC-150-Fe₁ (b), respectiv $3541\text{-}3337\text{ cm}^{-1}$ pentru MHC-150-Fe₂ (c).

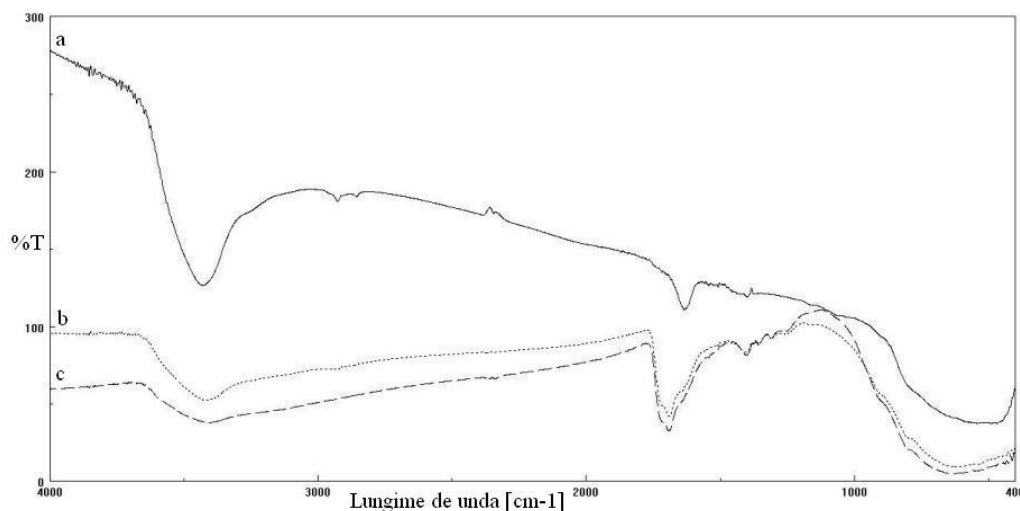


Figura 5.20. Spectrul FT-IR pentru probele: *MHC-150-TiO₂* (a), *MHC-150-Fe₁* (b), *MHC-150-Fe₂* (c), sintetizate prin metoda MHC

Prin metoda de sinteză hidrotermală clasică, din analiza spectrelor FT-IR, se poate nota că benzile caracteristice TiO₂ și Ti-OH sunt mult mai afectate de prezența dopanților, și în această situație fierul având o influență mai mare decât argintul.

5.2.3. Analiza FT-IR pentru materialele sintetizate prin MHMW

Figura 5.21 prezintă comparativ spectrele FT-IR pentru probele de TiO₂ nedopat, MHMW-150-10 (a), dopat cu 1% Ag MHMW150- Ag₁-10 (b) și dopat cu 2% Ag MHMW150- Ag₂-10 (c) autoclavate în câmp de microunde la temperatura de 150°C, timp de 10 minute, sintetizate prin MHMW.

Banda corespunzătoare modurilor de întindere ale legăturii Ti-OH pentru MHMW-150-10 (a) cu valori ale numerelor de undă în domeniul $3430\text{-}3117\text{ cm}^{-1}$, este mai largă deoarece cantitatea de apă absorbită este mai mare decât în cazul probelor MHMW150- Ag₁-10 (b) și MHMW150- Ag₂-10 (c), unde benzile se îngustează și se deplasează în domeniul $3538\text{-}3345\text{ cm}^{-1}$. Legătura de întindere asimetrică pentru CO₂, provenit din mediul de lucru, apare la numerele de undă de 2338 cm^{-1} și 2359 cm^{-1} [273,274]. Banda de absorbție specifică vibrațiilor de flexiune ale apei moleculare absorbite au valori diferite pentru cele trei probe studiate astfel: proba MHMW-150-10 (a), prezintă o bandă de absorbție în domeniul $1715\text{-}1687\text{ cm}^{-1}$, iar la probele MHMW150- Ag₁-10 (b) și MHMW150- Ag₂-10 (c) se observă că

benzile de vibrație ale Ti-OH devin mai slabe, domeniul numărului de undă se deplasează către valorile 1643-4618 cm^{-1} datorită cantității mai mici de apă moleculară absorbită [270]. Cele două benzi la lungimile de undă de 2846 cm^{-1} și 2915 cm^{-1} asociate vibrațiilor de întindere asimetrică, simetrică și de flexiune ale legăturii C-H, se regăsesc pentru toate trei probele analizate. La numărul de undă de 1385 cm^{-1} se observă apariția unei benzi care se regăsește doar la spectrele (b) și (c), corespunzătoare TiO_2 dopat și poate fi atribuit, probabil, interacțiunii dintre argint și dioxidul de titan (în set) [275]. Banda corespunzătoare numărului de undă de 1407 cm^{-1} , care apare doar în spectrul (a), corespunzător TiO_2 nedopat, poate proveni din vibrațiile de flexiune ale legăturilor C-H din structurile organice utilizate în sinteza materialelor. Absorbția în regiunea 400-800 cm^{-1} reflectă prezența unei legături de metal-oxigen din gruparea Ti-O-Ti [272].

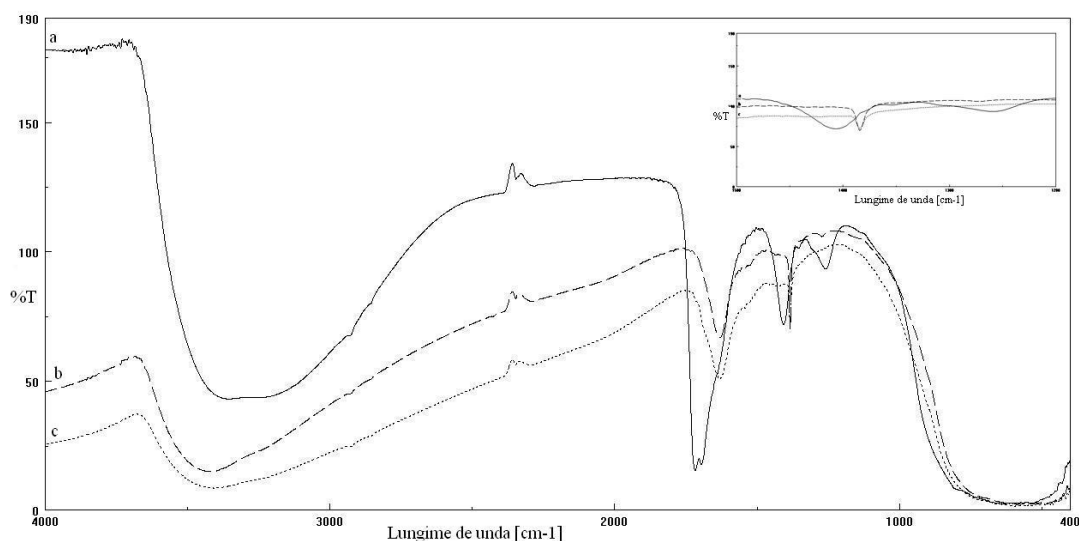


Figura 5.21. Spectrul FT-IR pentru probele: *MHMW-150-10* (a), *MHMW150- Ag₁-10* (b), *MHMW150- Ag₂-10* (c), sintetizate prin metoda MHMW

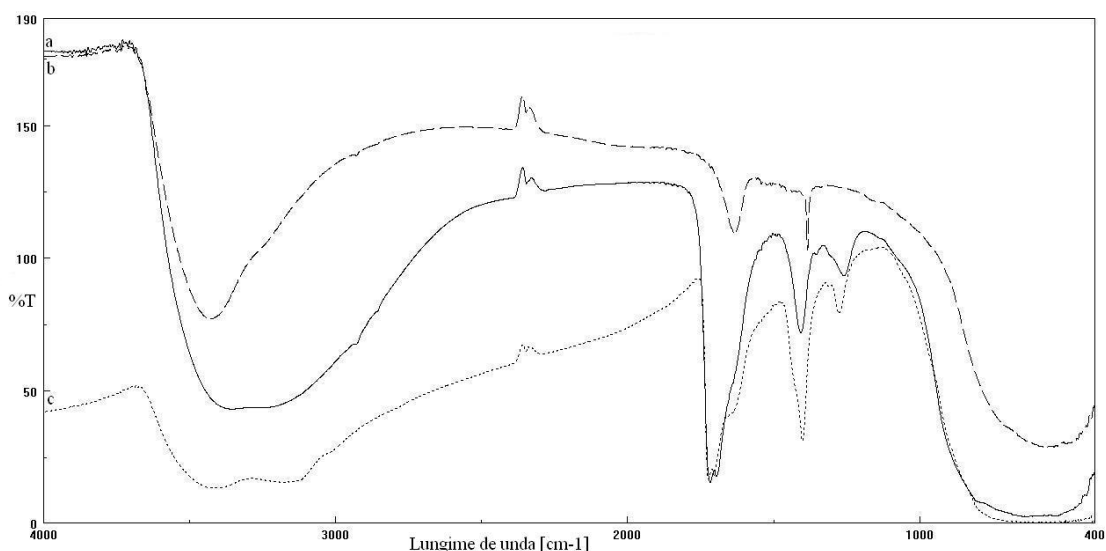


Figura 5.22. Spectrul FT-IR pentru probele: *MHMW-150-10* (a), *MHMW150-Fe₁-10* (b) și *MHMW150-Fe₂-10*, sintetizate prin metoda MHMW

Spectrele FT-IR pentru probele de TiO₂ nedopat, MHMW-150-10 (a), dopat cu 1% Fe, MHMW150- Fe₁-10 (b), și 2% Fe, MHMW150-Fe₂-10, autoclavate în câmp de microunde la temperatura de 150⁰C, timp de 10 minute, sintetizate prin MHMW, sunt prezentate în figura 5.22.

Banda corespunzătoare modurilor de întindere ale legăturii Ti-OH pentru MHMW-150-10 (a) cu valori ale numerelor de undă în domeniul 3430-3117 cm⁻¹, este mai largă decât în cazul MHMW150- Fe₁-10, cu valori în domeniul 3466-3382 cm⁻¹, deoarece cantitatea de apă absorbită este mai mare. Pentru proba MHMW150-Fe₂-10, banda caracteristică aceleiași vibrații se lărgeste și se despică în două benzi cu valori ale numerelor de undă în domeniile 3514-3334 cm⁻¹, respectiv 3237-3102 cm⁻¹.

Benzile specifice vibrațiilor de flexiune ale apei moleculare absorbite se regasesc în domeniul 1715-1687 cm⁻¹, pentru MHMW-150-10 (a), în cazul MHMW150- Fe₁-10 banda se îngustează prezentând valori ale numărului de undă în domeniul 1645-1618 cm⁻¹, iar pentru MHMW150-Fe₂-10, banda se lărgeste prezentând valori în domeniul 1715-1687 cm⁻¹.

Legătura de întindere asimetrică pentru CO₂, provenit din mediul de lucru, apare la numerele de undă de 2338 cm⁻¹ și 2359 cm⁻¹.

Benzile corespunzătoare numărului de undă de 1407 cm⁻¹ spectrul (a) și 1402 cm⁻¹ spectrele (b) și (c), pot proveni din vibrațiile de flexiune ale legăturilor C-H din structurile organice utilizate în sinteza materialelor.

Din spectrele (b) și (c) se poate observa că este prezent unei benzi la numărul de undă 1257 cm⁻¹, corespunzător legăturii de întindere C=O, provenită dintr-un rest de acid oxalic utilizat în sinteza materialelor. Absorbția în regiunea 400-800 cm⁻¹ reflectă prezența unei legături de metal-oxigen Ti-O-Ti.

Rezultatele analizei FT-IR ale materialelor sintetizate prin MHMW, arată față de spectrele FT-IR mai sus prezentate, diferențe legate de forma spectrelor, în special în ceea ce privește benzile corespunzătoare modurilor de întindere a legăturii Ti-OH din domeniul de undă 3345-3548 cm⁻¹, și pentru această metodă, se remarcă efectul mai pregnant al fierului față de argint [276].

5.3. Spectroscopie UV-VIS

Spectrele de reflectanță difuză au fost măsurate cu ajutorul unui spectrometru UV-Vis-NIR de tip Lambda 950, echipat cu sferă integratoare, pentru reflectanța difuză, prezentat în figura 5.23. Înainte de analiza prin spectroscopie UV-VIS, probele au fost mojarate și pastilate. Măsurătorile s-au realizat la temperatura camerei. Spectrele obținute au fost convertite din reflexie în absorbanță prin ecuația Kubelka-Munk (ecuația 5.2) [277].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (5.2)$$

unde R este reflectanța.

Valorile benzii interzise sunt exprimate prin dependența $(K.M \cdot E_{bi})^2$ față de E_{bi} . Lungimea de undă minima necesară pentru a avansa un electron depinde de banda energetică interzisă E_{bi} a catalizatorului, dată prin ecuația (5.3):

$$E_{bi} = \frac{1240}{\lambda} (eV), \quad (5.3)$$

unde λ este lungimea de undă exprimată în nanometri [278].



Figura 5.23. Imagine spectrofotometru UV-Vis-NIR de tip Lambda 950

5.3.1. Analiza UV-VIS pentru materialele dopate cu Ag

În figurile 5.24, 5.25, 5.26 sunt prezentate spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru nanocristalele de TiO_2 și TiO_2 dopate cu Ag în concentrație de 1% și 2%, sintetizate prin metodele SG, MHC și MHMW.

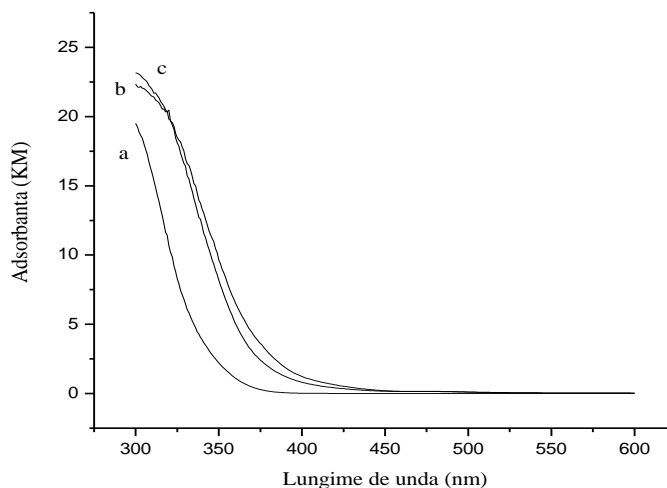


Figura 5.24. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru probele: *SG.500TiO₂-5* (a), *SG.500Ag₁-5* (b) și *SG.500Ag₂-5* (c), sintetizate prin metoda SG

Din analiza spectrelor reiese că TiO_2 nedopat sintetizat prin metodele SG (figura 5.24, a), MHC (figura 5.25, a) și MHMW (figura 5.26, a) absoarbe doar în domeniul UV cu lungimea de undă mai mică de 390 nm. Este demonstrat faptul că forma anatas a dioxidului de titan nedopat are o bandă interzisă în jurul valorii de 3,2 eV, care a reieșit din calculul energiei benzii interzise pentru TiO_2 nedopat sintetizat prin cele trei metode amintite anterior, prezentate în tabelul 5.4, ceea ce necesită, pentru a excita electronic semiconductorul, o expunere la o radiație cu lungimea de undă mai mică sau egală cu 385 nm, adică în domeniul UV [279].

Din spectrele de reflectanță difuză pentru TiO_2 dopat cu argint rezultă că absorbanta se deplasează gradual către o lungime de undă mai mare de 390 nm în funcție de gradul de dopare.

În cazul TiO_2 dopat cu Ag sintetizat prin metoda SG (figura 5.25. b, c), se poate observa o deplasare a absorbției în spectrul vizibil în domeniul lungimii de undă de 390 – 450 nm. Datorită deplasării absorbției în spectrul vizibil banda interzisă se îngustează, acest lucru reieșind din valorile energiei benzii interzise care are valoarea de 2,7 eV pentru TiO_2 dopat cu 1% Ag, respectiv 2,6 eV pentru TiO_2 dopat cu 2% Ag (tabelul 5.4). Cantitatea de dopant nu influențează semnificativ deplasarea spectrului de absorbție în domeniul vizibil.

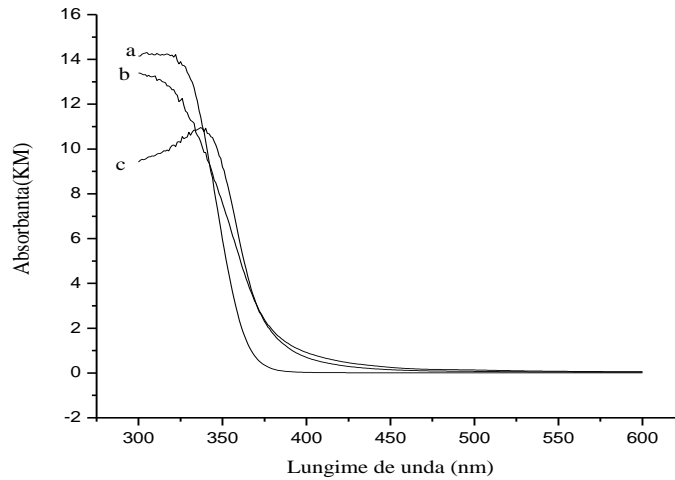


Figura 5.25. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru probele: *MHC-150-TiO₂* (a), *MHC-150-Ag₁* (b) și *MHC-150-Ag₂* (c), sintetizate prin metoda MHC

Din spectrele de reflectanță difuză pentru TiO₂ dopat cu Ag sintetizat prin MHC, prezentate în figura 5.25 (b) și (c) se poate observa că spectrele se deplasează în domeniul vizibil, în plaja 390-450 nm. Și în acest caz cantitatea de dopant nu influențează semnificativ domeniul de absorbție, iar valorile energiei benzii interzise sunt de 2,8 eV pentru doparea cu 1%, respectiv 2,6 eV în cazul dopării cu 2% (tabelul 5.4).

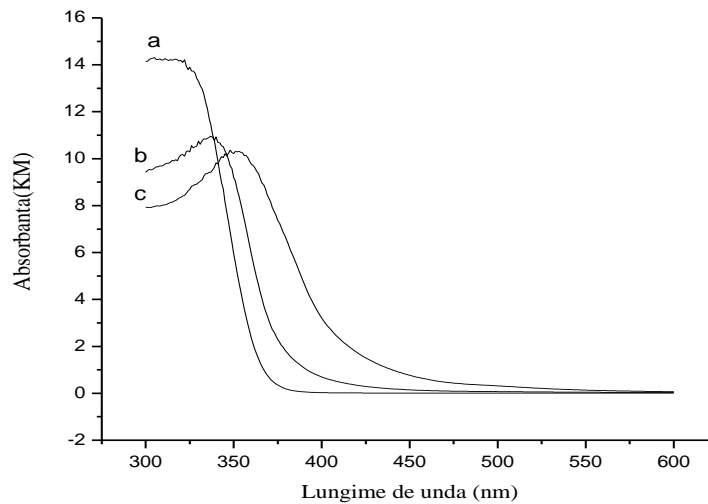


Figura 5.26. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru probele: *MHMW-150-10* (a), *MHMW150-Ag₁-10* (b) și *MHMW150-Ag₂-10* (c), sintetizate prin metoda MHMW

În cazul TiO₂ dopat cu Ag sintetizat prin MHMW se poate observa că gradul de dopare influențează deplasarea spectrului de absorbție în domeniul vizibil. Pentru doparea cu 1% (figura 5.26 ,b) banda este mai îngustă, până la 450 nm, față de doparea cu 2% unde spectrul s-a deplasat către o lungime de undă mai mare, până la 550 nm (figura 5.26 ,c).

Din calculul energiei benzii interzise s-a obținut valoarea de 2,5 eV pentru TiO₂ dopat cu Ag 1%, respectiv 2,3 eV pentru doparea cu 2% (tabelul 5.4).

O prezentare comparativă a influenței dopantului și a metodei de sinteză asupra domeniului de absorbție a materialelor este arătată în figurile 5.24, 5.25 și 5.26 din care reiese clar superioritatea metodei de sinteză MHMW privind deplasarea domeniului de absorbție spre vizibil, 550 nm, față de 450 nm obținută prin celelalte două metode.

Tabelul 5.4. Valorile energiei benzii interzise pentru TiO₂ nedopat și dopat cu Ag, sintetizat prin metodele SG, MHC și MHMW

Tip material	Valoare energie bandă interzisă [eV]
<i>SG.500TiO₂-5</i>	3,2
<i>MHC-200-TiO₂</i>	3,2
<i>MHMW-150-10</i>	3,2
<i>SG.500Ag₁-5</i>	2,7
<i>SG.500Ag₂-5</i>	2,6
<i>MHC-200-Ag₁</i>	2,8
<i>MHC-200-Ag₂</i>	2,6
<i>MHMW150- Ag₁-10</i>	2,5
<i>MHMW150- Ag₂-10</i>	2,3

5.3.2. Analiza UV-VIS pentru materialele dopate cu Fe

În figurile 5.27, 5.28, 5.29 sunt prezentate comparativ spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru nanocristalele de TiO₂ nedopate și dopate cu Fe în concentrație de 1% și 2%, sintetizate prin metodele SG, MHC și MHMW.

Din analiza spectrelor reiese că TiO₂ nedopat sintetizat prin metodele amintite anterior absoarbe doar în domeniul UV cu lungimea de undă mai mică de 390 nm

Din analiza spectrelor de absorbție pentru TiO₂ dopat cu Fe sintetizat prin metoda SG, se poate observa că doar în cazul dopării cu 2% spectrul de absorbție este ușor deplasat către lungimea de undă de 400 nm, iar în cazul dopării cu 1% banda de absorbție este sub 400 nm. (figura 5.27, b, c). Valorile energiei benzii interzise, cum era de așteptat, sunt de 3,2 eV pentru doparea cu 1%, iar în cazul dopării cu 2% banda se îngustează având valoarea de 3 eV (tabelul 5.5).

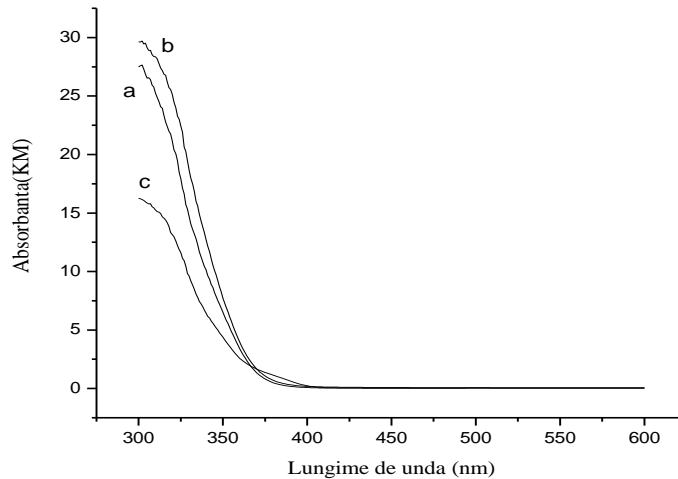


Figura 5.27. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru probele: *SG-500TiO₂-5* (a), *SG-500Fe₁-5* (b) și *SG-500Fe₂-5* (c), sintetizate prin metoda SG

Din spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru pentru TiO₂ dopat cu Fe, sintetizat prin MHC se poate observa că pragul maxim de absorbție este la 400 nm atât pentru doparea cu 1%, cât și pentru 2%. Datorită ușoarei deplasări a absorbției la limita inferioară a domeniului de undă în vizibil, valorile energiei benzii interzise de 3,1 eV pentru doparea cu 1% și de 3 eV în cazul dopării cu 2%, sunt mai mici decât în cazul TiO₂ (tabelul 5.5).

Din analiza spectrelor de reflectanță difuză UV-VIS pentru pentru TiO₂ nedopat și dopat cu Fe, sintetizat prin MHMW, se observă că TiO₂ nedopat (figura 5.28, a) prezintă un maxim de absorbție la lungimea de undă de 350 nm, iar pentru TiO₂ dopat banda de absorbție este puțin deplasată, atât pentru doparea cu 1% cât și pentru 2%, spre o banda maxima de absorbție la lungimea de undă de 390 nm.

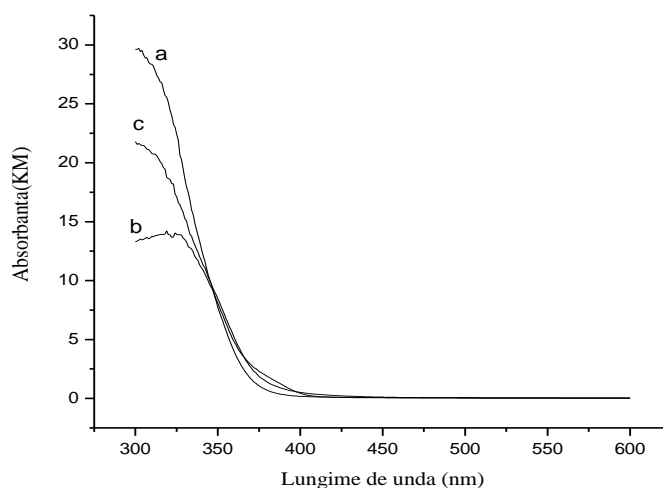


Figura 5.28. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru probele: *MHC-200-TiO₂*(a), *MHC-200-Fe₁* (b) și *MHC-200-Fe₂* (c), sintetizate prin metoda MHC

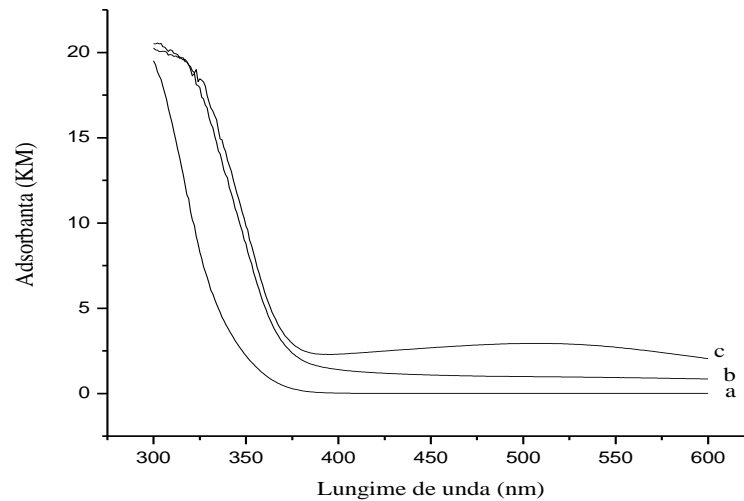


Figura 5.29. Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru probele: *MHMW-150-10(a)*, *MHMW150-Fe₁-10* (b) și *MHMW150- Fe₂-10* (c), sintetizate prin metoda MHMW

Valorile energiei benzii interzise pentru TiO₂ dopat cu Fe, sintetizat prin MHMW sunt prezentate în tabelul 5.5. Se poate observa că banda interzisă s-a îngustat nesensibil, obținându-se valoarea energiei benzii interzise de 3,15 eV pentru TiO₂ dopat cu 1%, respectiv 3,10 eV în cazul dopării cu 2% Fe.

Rezultatele UV-VIS ale probelor de TiO₂ dopat cu Fe (1% și 2%) arată că domeniul de absorbție nu este deplasat spre valori corespunzătoare domeniului VIZ, iar valorile energetice ale benzii interzise sunt ușor scăzute față de TiO₂ nedopat.

Tabelul 5.5. Valorile energiei benzii interzise pentru TiO₂ dopat cu Fe, sintetizat prin metodele SG, MHC și MHMW

Tip material	Valoare energie bandă interzisă [eV]
<i>SG.500Fe₁-5</i>	3,20
<i>SG.500Fe₂-5</i>	3,15
<i>MHC-200-Fe₁</i>	3,18
<i>MHC-200-Fe₂</i>	3,12
<i>MHMW150- Fe₁-10</i>	3,15
<i>MHMW150- Fe₂-10</i>	3,10

Rezultatele de analiză spectrometrică cu reflectanță difuză arată că TiO₂ nedopat sintetizat prin cele trei metode absoarbe doar în domeniul UV, la lungimi de undă mai mică de 390 nm. TiO₂ dopat cu Ag își modifică atât valoarea energetică a benzii interzise care scade față de cea a TiO₂ nedopat, în funcție de metoda de sinteză, cea mai mică valoare fiind obținută pentru TiO₂ dopat cu 2% obținut prin MHMW. Pentru acest material, domeniul de

absorbție este cel mai deplasat spre vizibil (550nm). Doparea TiO₂ cu Fe nu a condus la micșorarea semnificativă a valorii energetice a benzii interzise și nici la deplasarea spre vizibil a domeniului de absorbție, indiferent de metoda de sinteză și gradul de dopare.

5.4. Analiza morfologică a suprafeței prin microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectrometrie cu energie dispersată cu raze X

La investigarea morfologiei și structurii materialelor a fost utilizată metoda de caracterizare: microscopia electronică de baleiaj (SEM). Această metodă a fost utilizată pentru a pune în evidență dimensiunea și forma particulelor de dioxid de titan. Analiza semicantitativă a materialelor sintetizate s-a realizat cu modulul de spectrometrie cu energie dispersată cu raze X (EDAX), o componentă a SEM pentru identificarea elementelor chimice existente în probele analizate. Această metodă oferă informații despre puritatea materialului și prezența dopantului în probele studiate.

Imaginile SEM și spectrele EDAX au fost realizate cu ajutorul microscopului de tip Microscop Electronic Inspect S FEI Company, Olanda. Pregătirea probelor de analizat prin SEM s-a realizat astfel: s-a ales o cantitate mică de dioxid de titan nedopat sau dopat cu ionii mai sus prezentați, s-a mojarat și s-a dispersat în câțiva mililitri de alcool etilic, iar soluția a fost ultrasonată în baia de ultrasonare timp de 20 minute. După ultrasonare suspensiile obținute au fost depuse pe plăcuțe de sticlă. Pentru analiza materialelor prin SEM, după evaporarea alcoolului, pe plăcuțele cu probe a fost depus un strat foarte subțire, de 100 nm, de Ag. Metalizarea este o etapă foarte importantă pentru că se evită acumulările de sarcini pe suprafața probei și, implicit permite analizarea probelor la magnificații foarte mari, de până la 100.000, fără a fi afectată rezoluția imaginii.

Parametrii de lucru utilizați în studiul materialelor prin SEM au fost următorii: vid înaintat (utilizat în cazul probelor semiconductoare și/sau metalizate), magnificație între 6.000 X -120.000 X, valoarea spotului 1,5 – 3, distanța de lucru pentru imagistică: 10 – 18 mm, iar pentru colectarea de spectru EDAX distanța de lucru a fost de 10 mm.

În figura 5.30 este prezentată imaginea unui microscop electronic de baleiaj *Inspect S* prevăzut cu modul pentru analiza elementală EDAX a materialelor.



Figura 5.30. Imaginea microscopului electronic de baleiaj *Inspect S*

5.4.1. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin SG

În figura 5.31 sunt prezentate imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru TiO_2 nedopat, SG-500 TiO_2 -5, sintetizat prin metoda SG, calcinat la temperatura de 500°C , utilizând soluție de acid oxalic de concentrație 5%. Din imaginea SEM se poate observa că particulele au formă sferică, specifică formei cristaline anatas [267] cu dimensiuni de maxim 15 nm, puternic aglomerate în formațiuni asimetrice cu aspect de rocă. Spectrul EDAX (obținut în zona marcată, figura 5.31.a) confirmă puritatea materialului, fiind prezente doar peak-urile atribuite pentru Ti și O. Titanul prezintă două peak-uri corespunzătoare nivelelor energetice L (0,450 keV) și K (4,509 keV), iar oxigenul este reprezentat de un singur peak la valoarea de 0,515 keV specific nivelului energetic K.

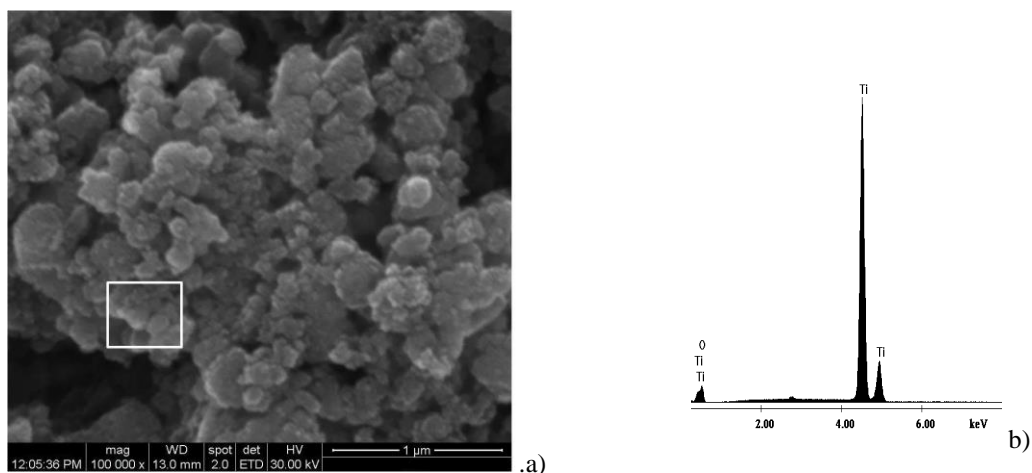


Figura 5.31 Morfologia suprafeței prin SEM(a), spectrul EDAX (b), pentru TiO_2 nedopat, SG-500 TiO_2 -5, sintetizat prin metoda SG

Din analiza morfologiei suprafeței pentru TiO_2 dopat cu Ag sintetizat prin metoda SG, în soluție de acid oxalic de concentrație 5%, calcinat la temperatura de 500°C , reiese că particulele au formă sferică cu dimensiuni de maxim 10 nm, puternic aglomerate în

formațiuni cu aspect de sfere mai mari (figura 5.32, a, b). Gradul de dopare nu influențează forma și mărimea particulelor de TiO_2 dopat cu Ag, diferențele foarte mici dintre cele două imagini datorându-se gradului diferit de dispersie obținut în urma ultrasonării probelor. Spectrele EDAX (obținute în zonele marcate, figura 5.32.a, b) confirmă prezența ionului de Ag, în cazul $\text{SG.500Ag}_2\text{-5}$ (c), intensitatea peak-ului atribuit argintului fiind mai intens decât pentru $\text{SG.500Ag}_1\text{-5}$ (b) datorită gradului de dopare mai mare. Se poate observa că argintul prezintă un peak principal la valoarea energiei de 2,982 keV, precum și trei peak-uri secundare la valorile de 2,620, 3,130 și 3,320 keV, corespunzătoare nivelului energetic L. Titanul și oxigenul prezintă aceleași valori ale energiei ca cele prezentate la TiO_2 nedopat.

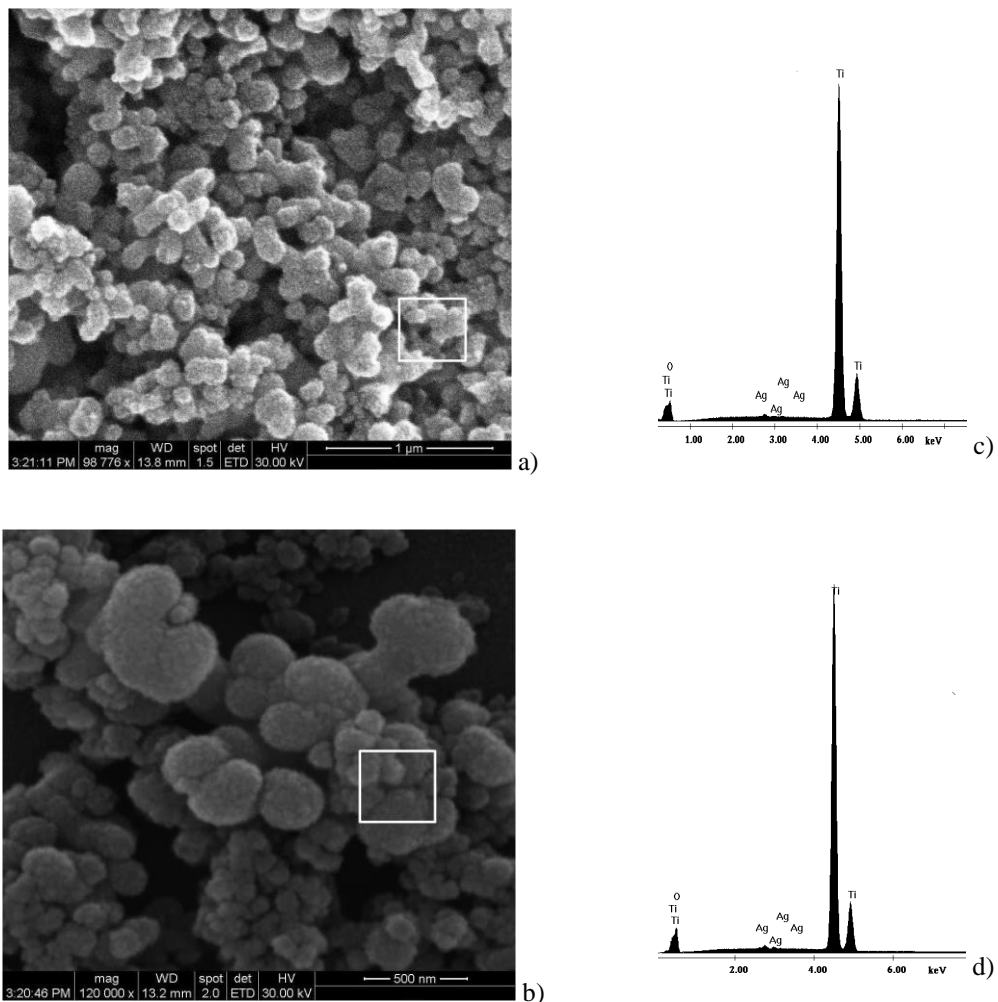


Figura 5.32. Morfologia suprafeței prin SEM, pentru $\text{SG.500Ag}_1\text{-5}$ (a), $\text{SG.500Ag}_2\text{-5}$ (b), spectrele EDAX pentru $\text{SG.500Ag}_1\text{-5}$ (c), $\text{SG.500Ag}_2\text{-5}$ (d), sintetizate prin metoda SG

În figura 5.33 este prezentată imaginea SEM (a,b) și spectrele EDAX (c,d) pentru TiO_2 dopat cu 1% și 2% Fe sintetizat prin metoda SG, în soluție de acid oxalic de concentrație 5%, calcinat la temperatura de 500°C . Din analiza morfologiei suprafeței, reiese

că particulele au formă sferică, cu dimensiuni de maxim 12 nm, puternic aglomerate, fără să prezinte conglomeratele sferice obținute în cazul TiO₂ dopat cu Ag. Și în acest caz gradul de dopare nu a influențat mărimea, forma și modul de aglomerare al particulelor. Spectrele EDAX (obținute în zonele marcate, figura 5.33.a, b) confirmă prezența ionului de Fe, în cazul SG.500Fe₂-5 (c), intensitatea peak-ului atribuit fierului este mai intens decât pentru SG.500Fe₁-5 (b) datorită gradului de dopare mai mare. Fierul prezintă un peak principal la valoarea energiei de 6,398 keV și un peak secundar la valoarea 7,030 keV, corespunzătoare nivelului energetic K.

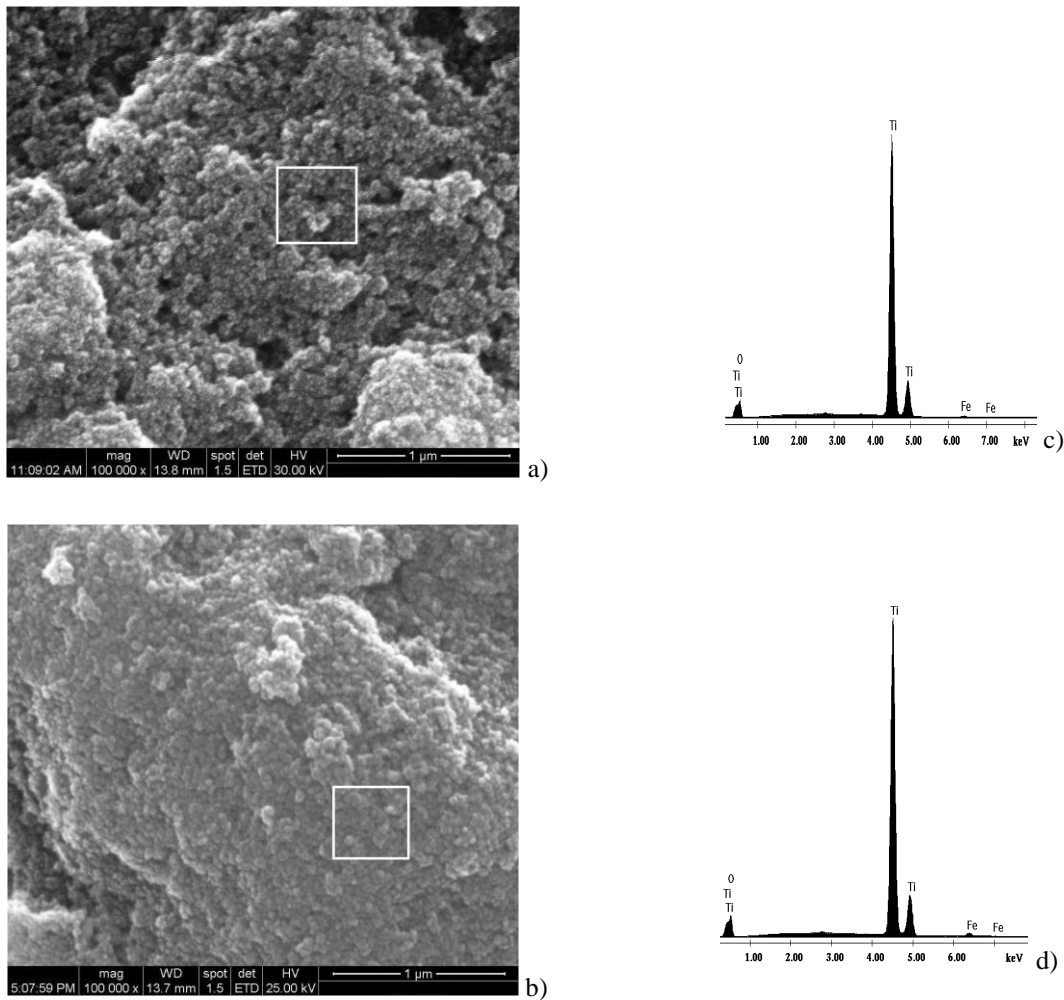


Figura 5.33. Morfologia suprafeței prin SEM, pentru probele SG.500Fe₁-5 (a) și SG.500Fe₂-5 (b), spectrele EDAX pentru SG.500Fe₁-5 (b), SG.500Fe₂-5 (c), sintetizate prin metoda SG

Atât timpul de 3 ore, cât și temperatura de calcinare de 500⁰C utilizate în sinteză prin metoda sol-gel ale nanocristalelor de TiO₂ nedopate și dopate cu Ag și Fe, au fost favorabile obținerii de cristale cu dimensiuni sub 15 nm. Singurul dezavantaj, specific sintezei sol-gel, este aglomerarea foarte mare a nanoparticulelor, necesitând operații suplimentare de dispersare în vederea utilizării în diferite aplicații.

5.4.2. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin MHC

Figurile 5.34-5.36 prezintă imaginile SEM și spectrele EDAX corespunzătoare TiO_2 și dopat cu Ag și Fe (1% și 2%) corespunzătoare materialelor sintetizate prin MHC, selectate pe baza prezenței doar a formei cristaline anatas.

Din analiza imaginii SEM din figura 5.34.(a), pentru TiO_2 nedopat MHC-150- TiO_2 , sintetizat prin MHC, autoclavat la temperatura de 150°C , reiese că particulele au formă sferică, bine diferențiate, aglomerate în formațiuni asimetrice, dimensiunea nanosferelor fiind cuprinsă între 10 și 20 nm. Spectrul EDAX (figura 5.34.b) confirmă puritatea materialului, fiind prezente doar peak-urile atribuite pentru Ti și O cu aceleași valori ale energiei prezentate la sinteza sol-gel.

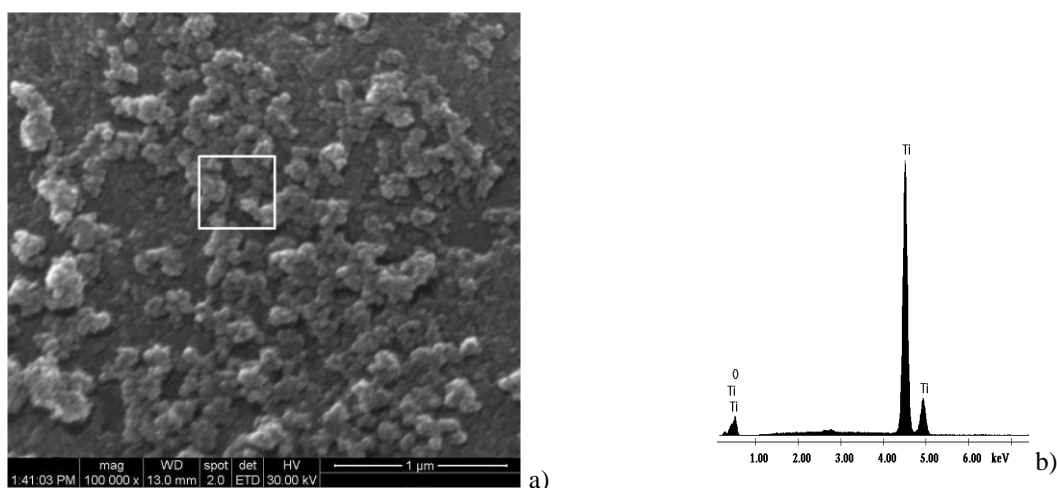


Figura 5.34. Morfologia suprafeței prin SEM (a), spectrul EDAX (b), pentru TiO_2 nedopat MHC-150- TiO_2 , sintetizat prin MHC

În figura 5.25 sunt prezentate spectrele EDAX și imaginea SEM pentru TiO_2 dopat cu Ag, sintetizat prin MHC. Din analiza morfologiei suprafeței (figura 5.35 a și b), reiese că particulele au formă sferică, cu dimensiuni cuprinse între 5 și 15, puternic aglomerate, mult mai bine diferențiate față de TiO_2 nedopat.

Tratarea hidrotermală a permis obținerea unor materiale cu dispersie dimensională relativ mică și a împiedicat într-o oarecare măsură aglomerarea particulelor în formațiuni sferice sau asimetrice așa cum s-a obținut în cazul TiO_2 nedopat și dopat cu Ag și Fe sintetizate prin metoda sol-gel.

Autoclavarea materialelor la 150°C , timp de 4 ore nu a permis creșterea cristalelor peste 15 nm. Spectrele EDAX (figura 5.35 b și c), certifică prezența atât a titanului și oxigenului, cât și a argintului. În cazul dopării cu 2% se poate observa că argintul prezintă

pe lângă peak-ul principal la valoarea energiei de 2,982 keV, și un peak secundar la 2,620 keV, corespunzător nivelului energetic L.

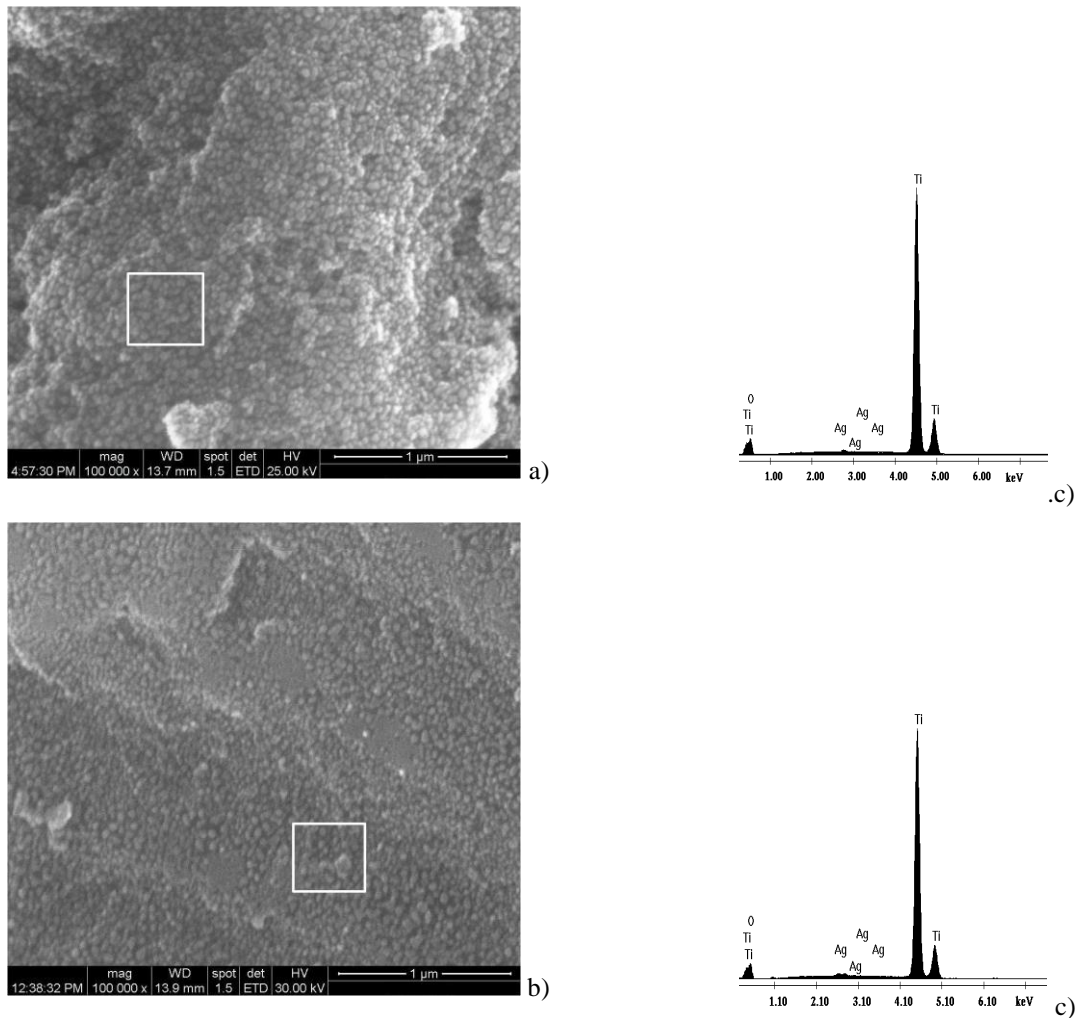


Figura 5.35. Morfologia suprafeței prin SEM pentru probele *MHC -150-Ag₁* (a), *MHC-150-Ag₂* (b), spectrele EDAX pentru *MHC -150-Ag₁* (c), *MHC-150-Ag₂* (d), sintetizate prin MHC

Analiza morfologiei suprafeței și spectrele EDAX pentru TiO₂ dopat cu Fe sintetizat prin MHC este prezentată în figura 5.36. Din imaginea SEM (figura 5.36, a, b) se observă că particulele prezintă aglomerări în formațiuni asimetrice, dimensiunea acestora fiind de maxim 15 nm. Spectrele EDAX (figura 5.36, b,c), certifică prezența atât a titanului și oxigenului, cât și a fierului. În cazul TiO₂ dopat cu Fe 2%, intensitatea peak-ului principal atribuit fierului este mai intens (valoarea energiei de 6,398 keV), datorită gradului de dopare mai mare.

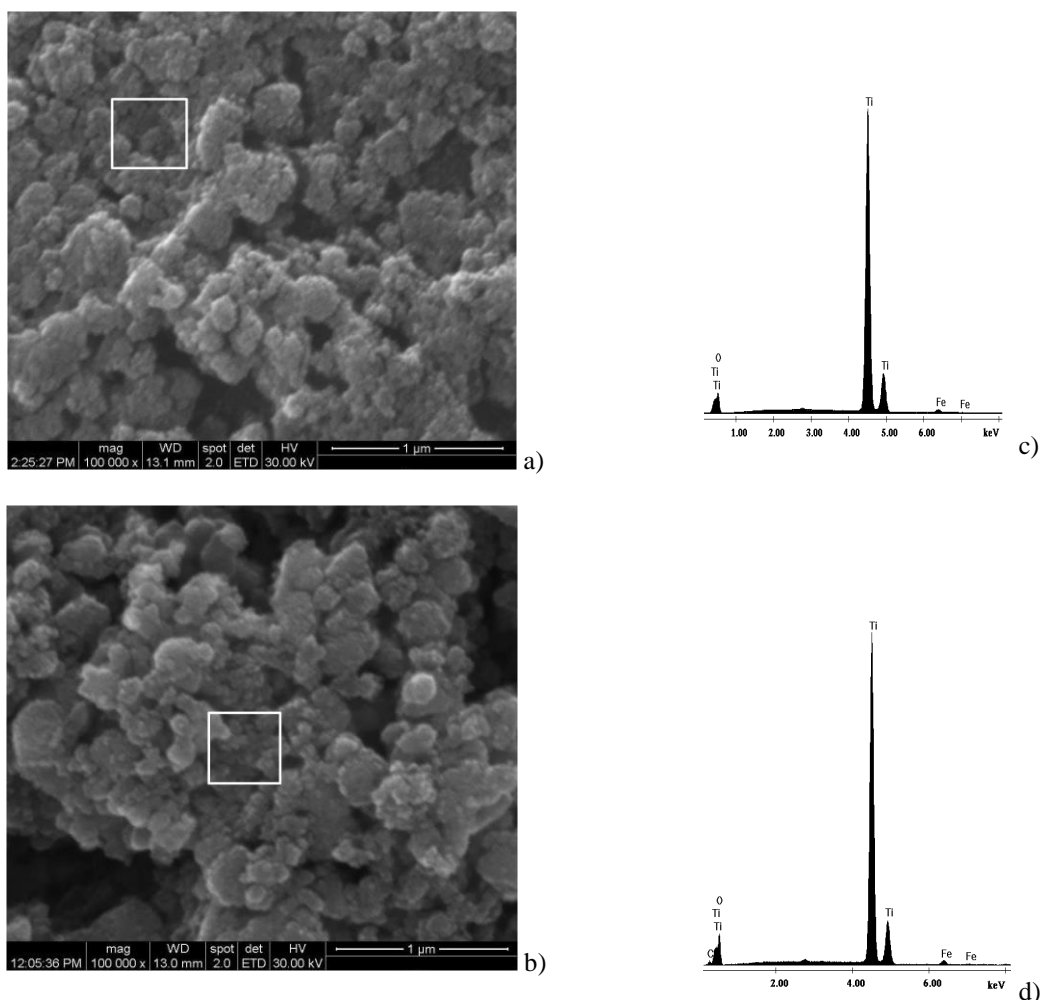


Figura 5.36. Morfologia suprafeței prin SEM pentru probele $MHC-150-Fe_1$ (a), $MHC-150-Fe_2$, (b), spectrele EDAX pentru $MHC-150-Fe_1$ (c), $MHC-150-Fe_2$ (d), sintetizate prin metoda MHC

5.4.3. Analiza SEM și EDAX pentru materialele sintetizate prin MHMW

Figurile 5.37-5.39 prezintă rezultatele SEM și EDAX pentru probele selectate din seria materialelor sintetizate prin MHMW. Din imaginile SEM pentru TiO_2 nedopat (figura 5.37, a), reiese că nanoparticulele au format conglomerate asimetrice, iar dimensiunile fiind de maxim 15 nm. Spectrul EDAX certifică puritatea materialului, fiind identificate doar peak-urile atribuite Ti și O. În cazul TiO_2 dopat Ag (1% și 2%) se poate observa din imaginile SEM (figura 5.38, a, b) că nanoparticulele au forme sferice cu dimensiuni sub 10 nm aglomerate sub formă de sfere mai mari.

Spectrele EDAX certifică prezența atât a titanului și oxigenului, cât și a argintului în probe. Se poate observa că în cazul probei $MHMW150-Ag_2-10$ (figura 5.38, c) peak-ul atribuit argintului este mai intens, datorită cantității mai mari de dopant utilizate. Din analiza morfologiei suprafeței TiO_2 dopat cu Fe (1% și 2%) reiese că particulele au formă sferică, cu

dimensiuni cuprinse între 5 și 10 nm, aglomerate în formațiuni asimetrice (figura 5.39, a, b). Spectrele EDAX certifică prezența fierului în rețeaua cristalină.

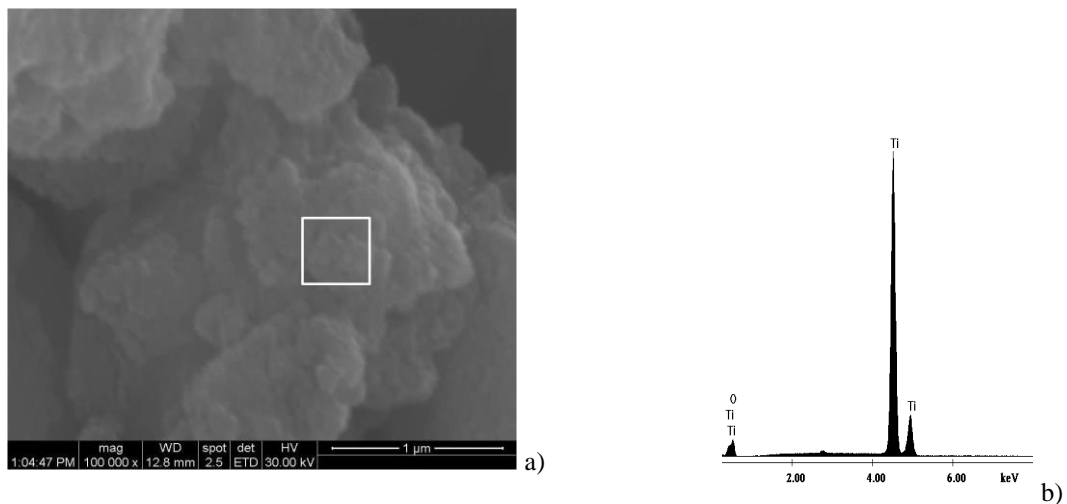


Figura 5.37. Morfologia suprafeței prin SEM (a), spectrul EDAX (b), pentru proba *MHMW-150-10*, sintetizată prin MHMW

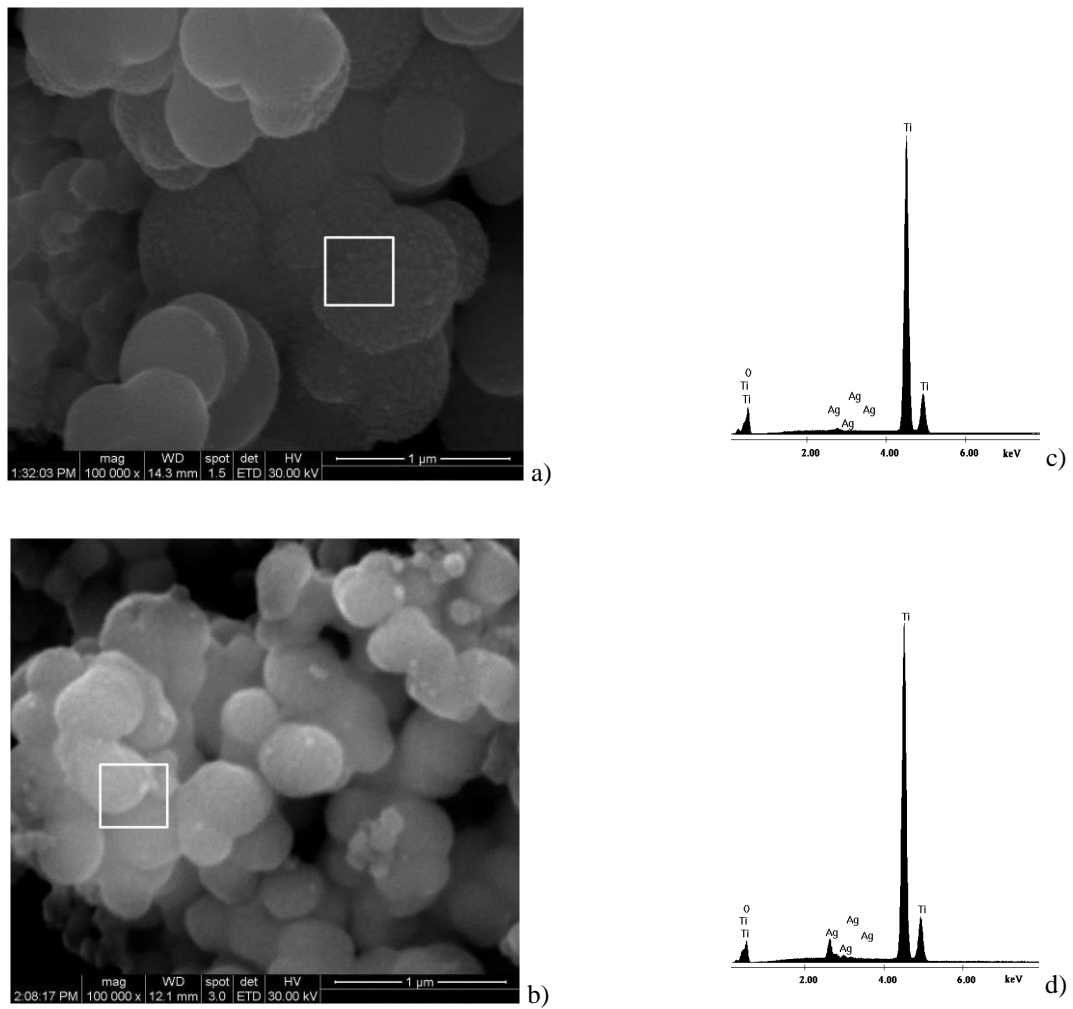


Figura 5.38. Morfologia suprafeței prin SEM pentru probele *MHMW150-Ag₁-10* (a), *MHMW150-Ag₂-10* (b), spectrele EDAX pentru *MHMW150-Ag₁-10* (c), *MHMW150-Ag₂-10* (d), sintetizate prin MHMW

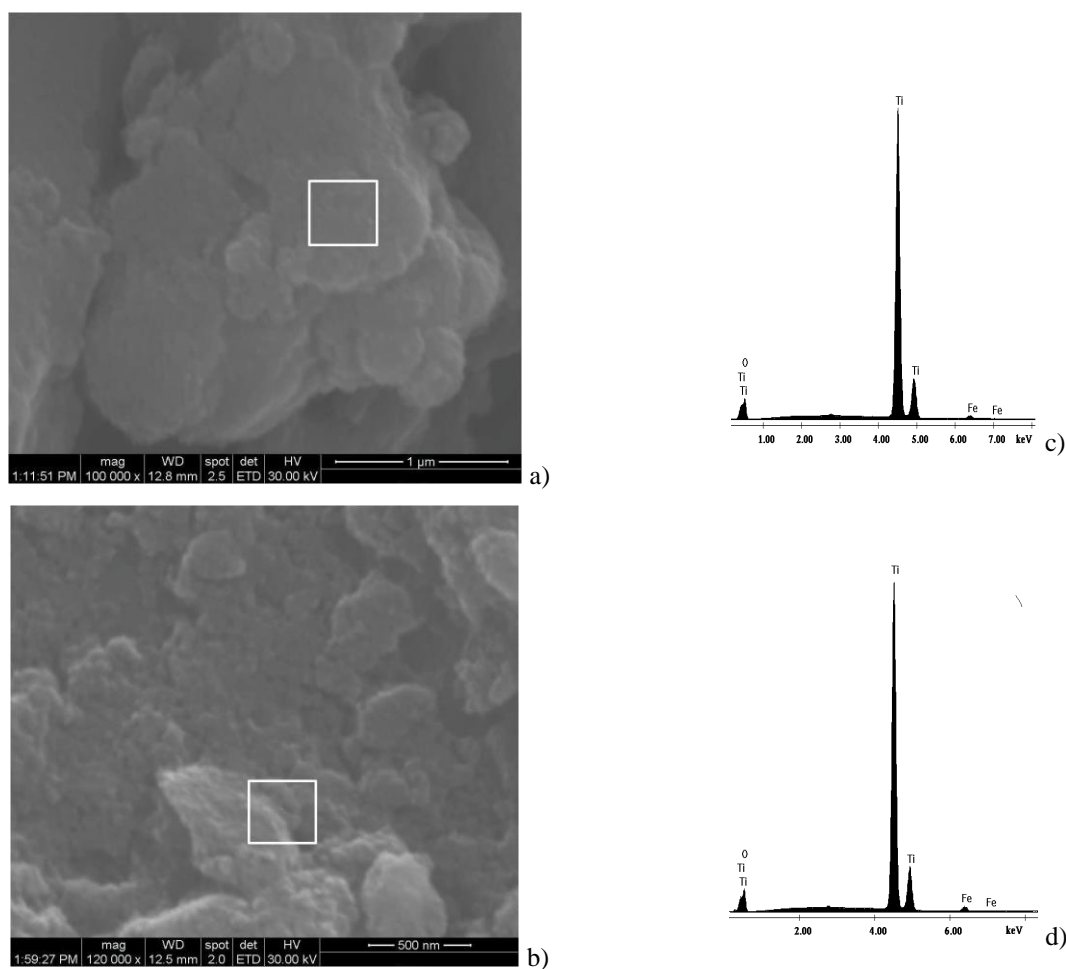


Figura 5.39. Morfologia suprafeței prin SEM pentru probele $MHMW150-Fe_1-10$ (a), $MHMW150-Fe_2-10$ (b), spectrele EDAX pentru $MHMW150-Fe_1-10$ (c), $MHMW150-Fe_2-10$ (d), sintetizate prin MHMW

Din analiza imaginilor SEM pentru TiO_2 nedopat și dopat cu ioni de Ag și Fe, sintetizat prin metodele sol-gel, hidrotermal clasic și hidrotermal în câmp de microunde, a rezultat că particulele au dimensiuni nanometrice de maxim 15 nm. Forma particulelor este sferică indiferent de metoda de sinteza, iar tipul dopanților și gradul de dopare nu a adus modificări acestei caracteristici. Metoda de sinteză și tipul dopantului a determinat gradul și modul de aglomerare a nanoparticulelor.

5.5. Determinarea suprafeței specifice S_{BET}

Determinarea suprafeței active s-a realizat cu instrumental *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 TiO_2 (anatas) nedopat și dopat cu ioni metalici Fe(III) și Ag(I), la concentrație a dopantului de 1% și 2% (procente de masă), obținute prin metodele SG, MHC, MHMW.

În tabelul 5.6. sunt prezentate valorile suprafeței specifice pentru nanocristalele de TiO_2 nedopate și dopate cu Ag și Fe, sintetizate prin metoda SG. Din datele prezentate se poate observa că valoarea cea mai mică a suprafeței specifice este pentru TiO_2 nedopat, SG-500 TiO_2 -5 (19,83 m^2/g), iar valoarea cea mai mare s-a obținut pentru TiO_2 dopat cu Ag 2% (83,41 m^2/g). În cazul dopării cu Fe, valorile suprafeței specifice sunt mai mici. Conform literaturii, doparea TiO_2 cu ioni metalici conduce la obținerea unor suprafețe specifice mai mari [280].

Tabelul 5.6. Valori suprafață specifică pentru TiO_2 nedopat și dopat cu Ag și Fe, sintetizat prin metoda SG

Tip material	S_{BET} [m^2/g]
SG-500 TiO_2 -5	19,83
SG-500Ag ₁ -5	59,45
SG-500Ag ₂ -5	83,41
SG-500Fe ₁ -5	42,08
SG-500Fe ₂ -5	40,55

Suprafețele specifice pentru TiO_2 nedopat și dopat cu Ag și Fe, sintetizat prin metoda MHC sunt prezentate în tabelul 5.7. Se poate observa că valoarea cea mai mare a suprafeței specifice s-a obținut pentru TiO_2 dopat cu 2% Ag (79,91 m^2/g), iar cea mai mică valoare s-a obținut în cazul TiO_2 nedopat (6,09 m^2/g). În cazul tuturor materialelor obținute prin MHC valorile S_{BET} sunt considerabil mai mici decât în cazul celor sintetizate prin metoda SG. Acest lucru se poate datora tratamentului termic diferențiat aplicat.

Tabelul 5.7. Valori suprafață specifică pentru TiO_2 nedopat și dopat cu Ag și Fe, sintetizat prin metoda MHC

Tip material	S_{BET} [m^2/g]
MHC-200- TiO_2	6,09
MHC-200- Ag ₁	60,79
MHC-200- Ag ₂	79,91
MHC-200-Fe ₁	11,34
MHC-200-Fe ₂	15,29

Pentru nanocristalele de TiO₂ nedopate și dopate cu Ag și Fe, sintetizate prin metoda MHMW, suprafețele specifice sunt prezentate în tabelul 5.8. Din datele experimentale se observă că în cazul dopării cu Ag se obțin valori ale suprafeței specifice mari de 143,7 m²/g pentru doparea cu 1% și 203,34 m²/g pentru doparea cu 2%. Și în cazul TiO₂ nedopat sau dopat cu Fe suprafața specifică este mai mare decât în cazul materialelor similare sintetizate prin metoda SG sau hidrotermal clasic. Acest fenomen a fost posibil, probabil, datorită condițiilor de sinteză. Este posibil ca aplicarea microundelor ca metodă de încălzire și timpul foarte mic de sinteză să faciliteze obținerea unor materiale cu suprafața specifică foarte mare.

Tabelul 5.8. Valori suprafață specifică pentru TiO₂ nedopat și dopat cu Ag și Fe, sintetizat prin MHMW

Tip material	S _{BET} [m ² /g]
<i>MHMW-150-10</i>	50,00
<i>MHMW150- Ag₁-10</i>	143,07
<i>MHMW150- Ag₂-10</i>	203,34
<i>MHMW150- Fe₁-10</i>	62,10
<i>MHMW150- Fe₂-10</i>	63,41

Valorile suprafeței specifice în cazul nanocristalele de TiO₂ nedopate și dopate cu Ag și Fe, sintetizate prin metoda MHMW, sunt considerabil mai mari decât în cazul materialelor sintetizate prin celelalte două metode.

5.6. Concluzii

Rezultatele XRD arată că:

- Pentru metoda de sinteză sol-gel , structura cristalină a TiO₂ nedopat și dopat cu 1% și 2% Ag și respectiv Fe este influențată de concentrația acidului oxalic și de temperatura de calcinare. O concentrație de 5% acid oxalic și temperatura de 500⁰C permite stabilitatea formei cristaline anatas. O concentrație mai scăzută de acid oxalic (1%) nu asigură stabilitatea formei cristaline anatas, ci are loc tranziția de fază spre forma rutil, care este de asemenea favorizată și de temperaturi de calcinare mai ridicate (600⁰C);
- Tipul și gradul de dopare al TiO₂ sintetizat prin metoda sol-gel nu influențează structura cristalină a materialelor;
- Pe baza acestor rezultate, s-a ales concentrație mai ridicată de acid oxalic (5%) în vederea obținerii formei stabile și pentru celelalte metode de sinteză (metoda hidrotermală clasică și în câmp de microunde);
- Pentru metoda de sinteză hidrotermală clasică, temperatura de autoclavare afectează structura cristalină;

- Pentru temperatura de autoclavare de 150⁰C s-a obținut forma cristalină anatas pentru toate tipurile de materiale sintetizate (TiO₂ nedopat și dopat cu 1% și 2% Ag și respectiv 1% și 2% Fe);
- Pentru temperatura de autoclavare de 200⁰C, la care are loc tranziția de fază din anatas spre rutil, proporțiile celor două faze au depins de tipul și concentrația dopantului. În aceste condiții, argintul a împiedicat tranziția anatasului în rutil indiferent de gradul de dopare, pe când influența fierului a fost semnificativă doar la gradul de dopare de 2%;
- Aplicarea metodei hidrotermale în câmp de microunde, la temperatura de autoclavare de 150⁰C pentru 10 minute, a permis obținerea formei anatas. Perioada de autoclavare la aceasta temperatură de 30 minute a dus la prezența unor cantități ne semnificative de rutil;
- Și pentru această metodă de sinteză, temperatura de autoclavare de 200⁰C duce la apariția formei rutil, ponderea acesteia fiind mai redusă decât în cazul metodei hidrotermale clasice;
- O situație neașteptată s-a obținut în cazul utilizării a 1% fier la temperatura de autoclavare de 200⁰C, timp de 30 minute când s-a obținut amestecul celor două faze cristaline anatas și rutil cu proporție mai ridicată de rutil;
- Dimensiunile medii ale particulelor au fost determinate cu ecuația Sherrer, doar pentru probele de dioxid de titan nedopat și dopat care au prezentat forma cristalină anatas, sintetizate prin cele trei metode;

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

- Benzile de absorbție caracteristice TiO₂ 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 flexiune a legăturii C-H la lungimi de undă de 2846 cm⁻¹ și 2915 cm⁻¹, pentru toate probele;
- Prezența argintului ca dopant influențează puțin benzile de absorbție comparativ cu fierul care influențează mult mai puternic, dar diferit pentru fiecare metodă;
- Spectrele FT-IR obținute pentru materialele sintetizate prin MHMW prezintă diferențe în ceea ce privește benzile caracteristice modurilor de întindere a legăturii Ti-OH din domeniul numerelor de undă 3345-3548 cm⁻¹;

Calculul valorii energetice a benzii interzise și a domeniului de absorbție în spectrul UV-VIS pentru materialele selectate, sintetizate prin cele trei metode a arătat că:

- TiO₂ nedopat, sintetizat prin cele trei metode a avut aceeași valoare energetică a benzii interzise (3,2 eV), iar domeniul a fost în UV ($\lambda < 390$ nm);

- Doparea TiO_2 cu Ag (1%, 2%) a permis micșorarea valorii energetice a benzii interzise, cea mai mică valoare fiind obținută pentru TiO_2 dopat cu 2% Ag sintetizat prin MHMW, pentru care s-a obținut și cel mai larg domeniu de absorbție, deplasat către vizibil (550 nm);
- Prin doparea TiO_2 cu Fe nu s-a obținut micșorarea valorii energetice a benzii interzise și nici deplasarea spre vizibil;

Rezultatele analizei SEM/EDAX au permis stabilirea următoarelor concluzii:

- Metoda de sinteză sol-gel a permis obținerea de TiO_2 nedopat și dopat cu Ag și Fe (1% și 2%) cu formă sferică și dimensiuni de maxim 20 nm;
- Din analiza elementală s-a demonstrat puritatea materialelor iar conținutul de dopant este proporțional cu gradul de dopare pentru ambii ioni (Ag și Fe);
- Tipul dopantului influențează gradul și modul de aglomerare al particulelor de TiO_2 ;
- Rezultatele SEM obținute pentru materialele sintetizate prin MHC sunt similare celor obținute pentru materialele sintetizate prin metoda sol-gel, gradul de aglomerare fiind mai redus;

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

- Suprafața specifică a TiO_2 este influențată de metoda de sinteză, cea mai mare suprafață specifică fiind obținută pentru materialele sintetizate prin MHMW;
- Suprafața specifică a TiO_2 dopat depinde de metoda de sinteză în același fel ca și TiO_2 nedopat și de natura și cantitatea dopantului, probabil și datorită modului cum s-a realizat doparea (substituțional sau interstițial). Astfel prezența argintului mărește aria suprafeței specifice mult mai mult față de prezența fierului, care s-ar putea corela cu rezultatele obținute la XRD privind doparea substituțională în cazul fierului și interstițială în cazul argintului;
- Suprafața specifică cea mai mare s-a obținut pentru TiO_2 dopat cu 2% Ag sintetizat prin MHMW;

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 UV-VIS și BET au arătat superioritatea materialelor sintetizate prin MHMW și în special a TiO_2 dopat cu 2% Ag urmând ca această ipoteză să fie confirmată sau infirmată de aplicațiile materialelor în dezinfectia apei prin iradiere în vizibil, aspect ce va fi discutat în detaliu în capitolul urmator.

CAPITOLUL VI

TESTĂRI ALE MATERIALELOR OBȚINUTE.

APLICAȚII ÎN DEZINFECȚIA APEI

6.1. Introducere

Prin dezinfecția apei se urmărește îndepărtarea, dezactivarea și distrugerea microorganismelor patogene. Scopul dezinfecției este de a produce o apă potabilă care să prezinte siguranță din punct de vedere biologic, acest scop fiind atins prin eliminarea pericolului pentru sănătate cauzat de germenii patogeni din apă. Majoritatea comunităților urbane colectează apă din surse naturale de suprafață cum sunt apele curgătoare sau lacurile și de asemenea din surse subterane cum ar fi râuri sau acvifere subterane. Apa colectată poate fi stocată în rezervoare pentru o perioadă. Dacă nu este de o calitate corespunzătoare, ea trece prin diferite procese de tratare pentru îndepărtarea substanțelor chimice anorganice și / sau organice sau a organismelor care ar putea fi dăunătoare pentru sănătatea umană.

6.1.1. Contaminanți biologici

Cunoștințele despre contaminanții biologici, în special despre familia enterobacteriilor prezintă o importanță deosebită pentru apararea sănătății și securității alimentare a omului. Familia enterobacteriilor este alcătuită din 12 genuri cu specii obligatoriu sau facultativ patogene. Bacteriile din această familie contaminatează frecvent produsele alimentare de origine animală, vegetală și apă. Alimentele sau apa contaminată cu enterobacterii stau de multe ori la originea toxiinfecțiilor alimentare.

Încadrarea taxonomică a enterobacteriilor este prezentată în tabelul.6.1 [281, 282].

Tabelul.6.1. Încadrarea taxonomică a enterobacteriilor

Regnul	Filumul	Clasa	Ordinul	Familia
Bacteria	Proteobacteria	Gamma	Eubacteriales	Enterobacteriaceae
		Proteobacteria		

De exemplu, febra tifoidă este o boală infecțioasă acută sistemică, determinată de *Salmonella typhi* care rezistă în gheață – luni de zile, în apă – 2-3 luni, în materii fecale – 20-30 de zile, în lapte 35 de zile. Epidemiile pot fi accidentale, explozive, hidrice și alimentare sau lente, de contact. Pentru stingerea focarelor se utilizează cel mai frecvent dezinfecția cu diverse substanțe chimice - cloramina, fenol, formol etc., care însă produc și compuși secundari, cu efecte nocive asupra organismului.

Enterobacteriile sunt microorganisme cu formă de bastonașe, bacili sau cocobacili, gram negativ, asporogene, capsulogene sau acapsulogene, mobile sau imobile, acido-sensibile aerobe sau facultativ anaerobe, care fermentează glucoza, oxidazo negative, catalazo pozitive, majoritatea reducând nitrații la nitriți. Au metabolism respirator și fermentativ, produc acid prin fermentarea glucozei și a altor carbohidrați (glucide). Se înmulțesc ușor pe medii de cultură obișnuite la pH în jurul zonei neutre, la temperaturi de 37-42 °C. În tabelul 6.2. este prezentată clasificarea bacteriilor cu diferite grade de patogenitate pentru om [283].

Tabelul 6.2. Clasificarea enterobacteriilor în funcție de patogenitate

Patogenitate	Enterobacterii
Înalt patogene	<i>Yersinia</i> , <i>Shigella</i> , <i>Salmonella typhi</i>
Patogene	alte tipuri de <i>Shigella</i> și de <i>Salmonella</i>
Condiționat patogene	<i>Escherichia coli</i> , <i>Proteus</i>
Accidental patogene	<i>Enterobacter</i> , <i>Serratia</i>
Nepatogene	<i>Hafnia</i> , <i>Edwardsiella</i> , <i>Erwinia</i>

Pentru a face posibilă combaterea efectelor enterobacteriilor care pătrund în corpul uman prin ingerarea produselor alimentare și respectiv în apă, cercetatorii caută metode alternative care să evite formarea produșilor secundari nocivi. În acest sens, metoda de combatere , cu ajutorul nanomaterialelor cu proprietăți fotocatalitice , a bacteriilor și a compușilor metabolici ai acestora este din ce în ce mai frecvent confirmată a fi una din cele mai eficiente și lipsită de fenomene secundare dăunătoare.

Escherichia coli este un gen care cuprinde numeroase tipuri biochimice și serologice care sunt cunoscute și sub numele de colibacili, prezentând următoarele caracteristici: sunt bacili sau cocobacili aerobi sau facultativ anaerobi, nesporulați, mobili sau imobili, gram negativi, nu lichefiază gelatina și produc gaze la fermentarea zaharurilor.

Escherichia coli este un bacil scurt, cu capete rotunjite, gram negativ, nesporulat, necapsulat, de obicei, mobil, cu cili peritrichi - face parte din flora normală a intestinului la

om și animale (80% din flora aerobă a colonului), deținând un rol important în sinteza unor vitamine din grupul B și K.

Răspândirea în mediu a acestui microorganism este largă, ajungând odată cu materiile fecale umane sau animale în apă, sol, aer și chiar în produse alimentare, în special lactate. Diferite tipuri de colibacili sunt patogene pentru om, determinând diferite infecții a căror localizare și gravitate este diferită. Colibacilul este considerat a fi agentul etiologic în unele infecții intestinale (gastro-enterite, colite, enterocolite), infecții urinare (cistite, pielite, pielonefrite), infecții biliare (colecistite, angicolite), afecțiuni genitale (metrite, salpingite), sindromul toxico septic enteric al noilor născuți sau sugarilor, infecții bronhopulmonare la nou născuți, sugari sau bătrâni, toxinfecții alimentare.

Sunt cunoscute sub denumirea de toxinfecții alimentare, maladiile produse prin ingerarea unor alimente, care evoluează cu fenomene de intoxicație generală și gastroenterite acute. Ținând cont de afecțiunile pe care le determină, se impune izolarea și identificarea germenului din produsele patologice și din alimentele contaminate. Deoarece bacilul coli este un saprofit obișnuit al intestinului, după identificarea lui, se va trece la determinarea caracterului de patogenitate, pe baza structurii antigenice.

Identificarea colibacilului se face pe baza caracterelor culturale, biochimice, a preparatelor proaspete sau a preparatelor fixe. *Escherichia coli*, fermentează lactoza la 44°C, cu producere de gaz, formează indol și nu formează acetil-metil-carbinol, prezintă reacția roșului de metil pozitivă și nu utilizează citratul ca unică sursă de carbon

6.2. Dioxidul de titan – material bactericid

Există numeroase circumstanțe în care este necesară sau este dorită îndepărtarea sau distrugerea anumitor microorganisme, care se află în apă sau aer, pe anumite suprafețe sau în gaze biologice. Dezinfectia apei este necesară pentru consumul direct al omului, precum și pentru situațiile în care apa contribuie la fabricarea unor produse alimentare sau furaje. Dezinfectarea aerului este necesară în instituțiile medicale, în procesele de producție, în care trebuie prevenită contaminarea biologică, precum și în unitățile în care cresc sau au în îngrijire animale pentru experimente și animale care ar putea fi sensibile la agenții infecțioși. Dezinfectia poate necesita îndepărtarea sau dezactivarea bacteriilor patogene, a virusurilor, protozoarelor și a fungilor.

Metodele fotocatalitice de dezinfectie sunt unice pentru că prezintă anumite moduri de acțiune care pot să fie folosite pentru dezinfectie. Ținta proceselor de dezinfectie sunt

organismele patogene, incluzând virusurile, bacteriile, fungii, protozoarele și algele. Fiecare dintre acestea reprezintă o provocare în ceea ce privește structura și mecanismul de apărare care trebuie depășit. Tehnologiile curente de dezinfecție se bazează pe distrugerea indusă chimic sau fotochimic, sau pe îndepărtarea fizică prin filtrare [284-288].

Matsunaga și colaboratorii în anul 1985 [289] au descoperit pentru prima dată activitatea bactericidă, ca efect al reacțiilor fotocatalitice la care participă TiO_2 . Particulele de TiO_2 pot fi utilizate sub formă de pulbere în acțiunea bactericidă și degradarea fotocatalitică pentru oxidarea poluanților organici sau anorganici din apa. Totuși, utilizarea pulberii de TiO_2 prezintă dezavantajul necesității operațiunii suplimentare de filtrare pentru îndepărtarea particulelor din apă. Aplicarea unei pelicule de TiO_2 pe un suport solid este mult mai avantajoasă [290]. Utilizarea TiO_2 ca agent bacteriostatic, a fost demonstrată de numeroși cercetători, în studii efectuate pe culturi microbiene sau pe infecții la animale de experiență. Un studiu detaliat realizat de Wei și colaboratorii în dezinfectia apei utilizând TiO_2 a confirmat constatările lui Matsunaga [291]. Irlanda a stabilit că iradierea unor suspensii ce contin *E. coli* și TiO_2 la lungimi de undă mai mari de 380 nm, a dus la uciderea completă a bacteriilor în câteva minute [292].

Potențialul eco-toxic al nano-particulelor TiO_2 , SiO_2 și ZnO , aflate în suspensie apoasă, a fost testat pe bacteria Gram (+) *Bacillus subtilis* și pe bacteria Gram (-) *Escherichia coli* [293, 296].

Activitatea antibactericidă a extractelor utilizate a crescut în ordinea $\text{SiO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{ZnO}$, specia *Bacillus subtilis* fiind mai susceptibilă la efectul nanoparticulelor utilizate. Agregarea nanoparticulelor a produs efecte similare la aceeași concentrație. Prezența luminii a constituit un factor semnificativ, datorită rolului ei de a iniția generarea speciilor oxigen reactive (ROS). Inhibarea creșterii bacteriilor a fost observată și la întuneric, sugerând că sunt implicate mecanisme adiționale nedeterminate care conduc la producerea ROS fotocatalitice, responsabile pentru toxicitate.

6.3. Testarea efectului bactericid ale materialelor pe baza de TiO_2

În cadrul studiilor efectuate în această lucrare acțiunea bactericidă a nanocristalelor de dioxid de titan nedopat și dopat s-a testat pe apă reală provenita din râul Bega, zona Timișoara. Analiza microbiologică a apei s-a realizat în conformitate cu metoda standard ISO 9308-1:2000 [297]. Analizele bacteriologice au fost realizate în cooperare cu Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară a Banatului Timișoara, catedra Controlul și expertiza produselor alimentare, disciplina Microbiologie.

6.3.1. Materiale și aparatură utilizate în testele experimentale

În testele experimentale pentru demonstrarea efectului bactericid în dezinfectia apei au fost utilizate materiale de TiO₂ nedopate și dopate cu Ag sau Fe obținute prin cele trei metode prezentate în capitolul 5 (SG, MHC și MHMW). În tabelul.6.4. sunt prezentate materialele nanocristaline de TiO₂ utilizate în testarea experimentală pentru demonstrarea calităților bactericide. Selectarea materialelor s-a realizat ca urmare a rezultatelor experimentale rezultate din caracterizarea materialelor sintetizate în special prin difracție de raze X, care au prezentat forma cristalină anatas, ca fază unică. Au fost selectate probele nanocristaline de TiO₂ nedopate și dopate cu Ag sau Fe obținute prin cele trei metode de sinteză. Reactivii și mediile de cultură utilizate în testele bacteriologice sunt prezentate în tabelul 6.3.

Tabelul 6.3. Reactivi și medii de cultură

Reactivii	Firma producătoare
TSA (Tryptone Soy Agar)	Scharlau Chemie S.A., Spania
TBA (Tryptone Bile Agar)	Scharlau Chemie S.A., Spania
ADCL modificat (agar dezoxicolat citrat lactoză)	Merck KGaA, Germania
Apă tamponată sterilă	Scharlau Chemie S.A., Spania
Reactiv Indol	Scharlau Chemie S.A., Spania

Apa tamponată sterilă este alcătuită din apă sterilă cu adaos de clorură de sodiu, fosfat acid de sodiu și fosfat monopotasice, iar Reactivul Indol conține p-dimetilaminobenzaldehidă și acid clorhidric. În experimentele microbiologice s-au utilizat culturi de bacterii coliforme aparținând speciei *Escherichia coli* izolate din râul Bega.

Tabelul 6.4. Materialele utilizate în testările experimentale

Nr. crt	Material
1	SG.500TiO ₂ -5
2	SG.500Ag ₁ -5
3	SG.500Ag ₂ -5
4	SG.500Fe ₁ -5
5	SG.500Fe ₂ -5
6	MHC-150-TiO ₂
7	MHC-150- Ag ₁
8	MHC-150- Ag ₂
9	MHC-150- Fe ₁
10	MHC-150- Fe ₂
11	MHMW-150-10
12	MHMW150- Ag ₁ -10
13	MHMW150- Ag ₂ -10
14	MHMW150- Fe ₁ -10
15	MHMW150- Fe ₂ -10

În tabelul 6.5. este prezentată aparatura utilizată în experimentele bacteriologice.

Tabelul 6.5. Aparatura de laborator utilizată în experimentele bacteriologice

Aparatura	Firma producătoare
Termostat Binder BD 53	Binder Labortechnik GmbH
Numărător de colonii automat, aCOLyte	Synbiosis, Marea Britanie
Hotă cu flux de aer laminar vertical, Biosafe 1.2	Heto Holten, Danemarca
Autoclavă verticală HV-L 50	HMC - Europe GmbH
Baie ultrasonică	BRANSON 2510
Baie de apă GFL 1041	GFL GmbH
Echipament filtrare prin membrană, MBS I	Schlecher & Schuell GmbH

6.3.2. Mod de lucru

Prezența și extinderea poluării fecale este un factor important în monitorizarea calității apei precum și a riscurilor asupra sănătății umane. Examinarea unei probe de apă pentru a identifica prezența *Escherichia coli*, care trăiește în mod normal în intestinul gros al omului sau altor animale cu sânge cald, reprezintă un pas obligatoriu în monitorizarea calității apei potabile [298]. Examinarea bacteriilor coliforme poate fi mult mai dificil de interpretat deoarece unele astfel de bacterii trăiesc în sol și în apele de suprafață, și nu sunt întotdeauna intestinale. Identificarea tulpinilor izolate poate uneori asigura un indiciu asupra originii lor. Pentru realizarea acestui lucru există o metodă de referință (standard Test) pentru detecția și enumerarea *E. coli* și bacteriilor coliforme în apa pentru consumul uman. Metoda Standard Test este bazată pe filtrarea prin membrane, cultivarea pe un mediu agar diferențial și calcularea numărului de microorganisme țintă în probă. Metoda se bazează pe filtrarea prin membrane și în doi pași de incubare permițând detectarea și numărarea *E. coli* în 24 de ore.

Apa a fost prelevată din râul Bega în flacoane de un litru, sterilizate anterior. Testarea probelor s-a realizat imediat după prelevare pentru evitarea multiplicării coloniilor.

Pentru izolarea și confirmarea prezenței bacteriilor de *E. coli* din apa prelevată au fost parcurse următoarele etape:

- Apa s-a filtrat prin 2 seturi de membrane, din esteri mixti de celuloză, cu diametrul de 47 mm, cu pori de 0.45 microni. Membranele au fost depuse pe mediul TSA (un agar selectiv) în plăci Petri și s-au incubat la temperatura de +36⁰C timp de 4 ore. Apoi, membranele au fost mutate pe mediul de cultura TBA în plăcuțe Petri și incubate la +44⁰C timp de 20 ore.

- După incubare, una dintre membranele filtrante s-a așezat pe un cartonaș filtrant cu un diametru de 47 mm saturat cu reactiv Indol și s-a iradiat cu o lampă UV (cu lungimea de undă de 254 nm) timp de 10 min. După iradiere toate coloniile de pe membrană au fost de culoare roșie, acest lucru certifică faptul că toate bacteriile aparțin speciei *E. coli*.

Odată ce bacteriile au fost izolate și identificate s-a realizat pregătirea inoculului. Pentru aceasta, de pe a doua membrană filtrantă neiradiată au fost prelevate 10 colonii în condiții aseptice cu ansă bacteriologică și au fost imersate în apă tamponată sterilă (pH neutru) la temperatura de 44⁰C.

Pentru testarea efectului bactericid s-au utilizat nanocristale de TiO₂ nedopat și dopat cu ioni de Ag sau Fe (codurile sunt prezentate în tabelul 6.1.). Înainte de utilizare, materialele au fost sterilizate prin autoclavare la temperatura de 120⁰C. Au fost cântărite câte 0,05 g, respectiv 0,1 g din fiecare probă și s-au ultrasonat în câte 10 ml apă sterilă, timp de 20 minute

pentru realizarea unui grad de dispersie ridicat. Soluțiile ultrasonate au fost transferate în flacoane sterile în care a fost introdus anterior, în condiții aseptice, inoculul (15 ml). Flacoanele astfel pregătite au fost iradiate timp de 60-180 minute cu o lampă obișnuită emitând radiații din spectrul vizibil. Pentru punerea în evidență a efectului bactericid a materialelor studiate și pentru a observa efectul iradierii asupra dezvoltării coloniilor s-au utilizat plăci Petri martor. Plăcile martor conțin doar inocul, nu au fost tratate cu TiO_2 , una a fost iradiată, iar cealaltă a fost păstrată la întuneric. Evaluarea dezvoltării UFC (unități formatoare de colonii) s-a făcut comparativ cu martorul neiradiat și cel iradiat.

Pentru testarea viabilității UFC, după iradiere timp de 60-180 minute, au fost prelevate câte 1 ml de suspensie și s-au însămânțat prin înglobare în mediu ADCL modificat. Determinările cantitative s-au efectuat după incubarea plăcilor Petri însămânțate, la temperatura de 44°C timp de 24 ore. Plăcile Petri au fost observate, prelucrate și fotografiate cu cititorul de colonii aCOLyte. Coloniile caracteristice de E.coli au culoare roz-roșii. Valoarea UFC în plăcile Petri martor fără nanocristale de TiO_2 neiradiată/iradiată a fost de 1×10^3 .

6.3.3. Evaluarea efectului bactericid

6.3.3.1. Evaluarea efectului bactericid a nanocristalelor de TiO_2 obținute prin SG, MHC și MHMW

Proba martor iradiată nu a prezentat modificări ale UFC față de proba martor neiradiat, ceea ce rezultă că simpla iradiere în absența catalizatorului nu a produs moartea celulelor bacteriene. Acest aspect este foarte important pentru că în caz contrar ar fi fost imposibil de apreciat dacă și în ce proporție numai materialul bactericid utilizat, doar radiația luminoasă la care au fost expuse bacteriile sau ambii factori sunt răspunzători de moartea celulară.

Rezultatele determinărilor experimentale, având ca agent activ nanoparticule de TiO_2 , sintetizate prin metodele SG, MHC și MHMW, prezentate în tabelul 6.6. arată că acestea nu au prezentat eficiență bactericidă, ca rezultat al faptului că nanocristalele nu au fost activate. Iradierea probelor s-a efectuat în spectrul vizibil.

Tabelul 6.6. Eficiența bactericidă al nanocristalelor de TiO₂ nedopate sintetizate prin metodele SG, MHC și MHMW

Tip material	Doza [g]	Timp iradiere [minute]	UFC/cm ³	Eficiența bactericidă [%]
SG-500TiO ₂ -5	0,05	60	Colonii confluente	0%
	0,1	180		
MHC-200-TiO ₂	0,05	60		
	0,1	180		
MHMW-150-10	0,05	60		
	0,1	180		

Este bine știut faptul că forma anatas a dioxidului de titan nedopat are o bandă interzisă de 3,2 eV, valoare determinată și pentru TiO₂ sintetizat prin cele trei metode (capitolul 5), ceea ce necesită, pentru a excita electronic semiconductorul, o expunere la o radiație cu lungimea de undă mai mică sau egală cu 390 nm, adică în domeniul UV [298].

Rezultatele obținute în aplicațiile TiO₂ nedopat la inactivarea *Escherichia coli* și anume faptul că nanocristalele de TiO₂ sunt inactive în urma expunerii la o radiație cu lungimea de undă mai mare de 385 nm concordă cu rezultatele spectrometriei UV-VIS pentru TiO₂ (prezentate în capitolul 5).

6.3.3.2. Evaluarea efectului bactericid a nanocristalelor de TiO₂ dopate cu Ag și Fe obținute prin SG

Ca exemplu, în figura 6.1 sunt prezentate imaginile foto ale plăcilor Petri rezultate la experimentarea efectului bactericid a TiO₂ dopat cu 2% Ag (0,1g) după 60 minute și a TiO₂ dopat cu 1% Ag (0,05g) după 180 minute.

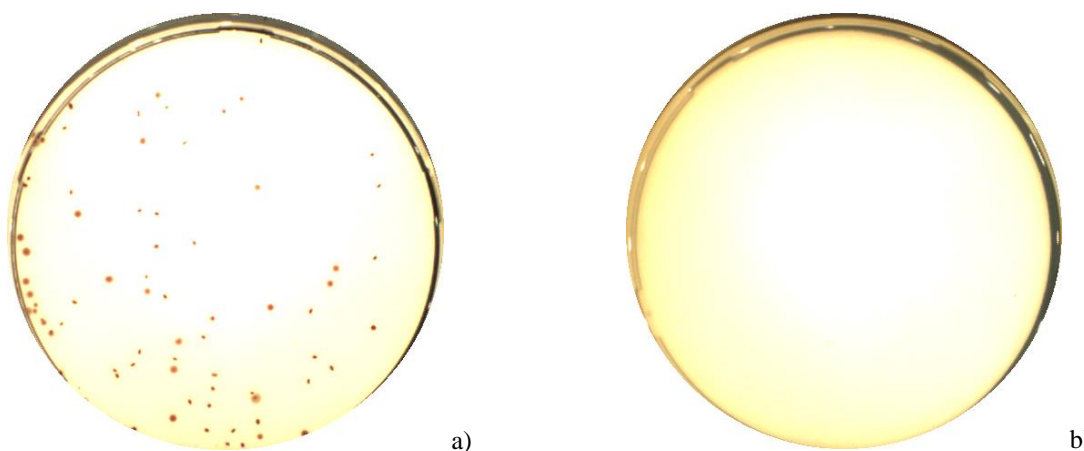


Figura 6.1. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru experimentarea efectului bactericid pentru (a) 0,1g, SG.500Ag₂-5, la TI 60 minute, (b) 0,05g, SG.500Ag₁-5, la TI 180 minute

Eficiența bactericidă ale nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin metoda SG și ,complementar, viabilitatea bacteriilor sunt prezentate în tabelul 6.7 și figura 6.2. În cazul utilizării a 0,05g din probele SG.500Ag₁₋₅ și SG.500Ag₂₋₅, la timp de iradiere (TI) de 60 minute, eficiența bactericidă a fost de 60% pentru TiO_2 dopat cu 1% Ag, respectiv 70% în cazul dopării cu 2%.

Tabelul 6.7. Eficiența bactericidă a nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin metoda SG

Tip material	Doza [g]	Timp iradiere [minute]	UFC/cm ³	Eficiența bactericidă [%]
SG.500Ag ₁₋₅	0,05	60	4X10 ²	60
		180	Proba sterila	100
	0,1	60	3X10 ²	70
		180	Proba sterila	100
SG.500Ag ₂₋₅	0,05	60	3X10 ²	70
		180	Proba sterila	100
	0,1	60	1X10 ²	90
		180	Proba sterila	100

La o cantitate mai mare de materiale, de 0,1g, corespunzătoare aceluiași interval de timp (60 minute), se poate observa că viabilitatea bacteriilor scade moderat, obținându-se o eficiență bactericidă de 70% în cazul TiO_2 dopat cu 1% Ag, și de 90% în cazul dopării cu 2%. În schimb, la timpul de 180 minute, s-au obținut probe sterile (exemplu prezentat pentru SG.500Ag₁₋₅, Figura 6.2.b), atât pentru cantitatea de 0,05g, cât și pentru 0,1g, eficiența bactericidă fiind de 100%, iar viabilitatea bacteriilor fiind de 0%.

Timpul de iradiere de 180 minute este suficient pentru distrugerea *E. coli* în prezența TiO_2 dopat cu Ag obținut prin metoda sol-gel cu o eficiență de 100%, la ambele doze utilizate și pentru ambele grade de dopare cu Ag. Influența gradului de dopare și a dozei de catalizator se poate observa la timpul de iradiere de 60 minute, eficiența bactericidă fiind mai bună la gradul de dopare mai mare și la doză mai mare de catalizator.

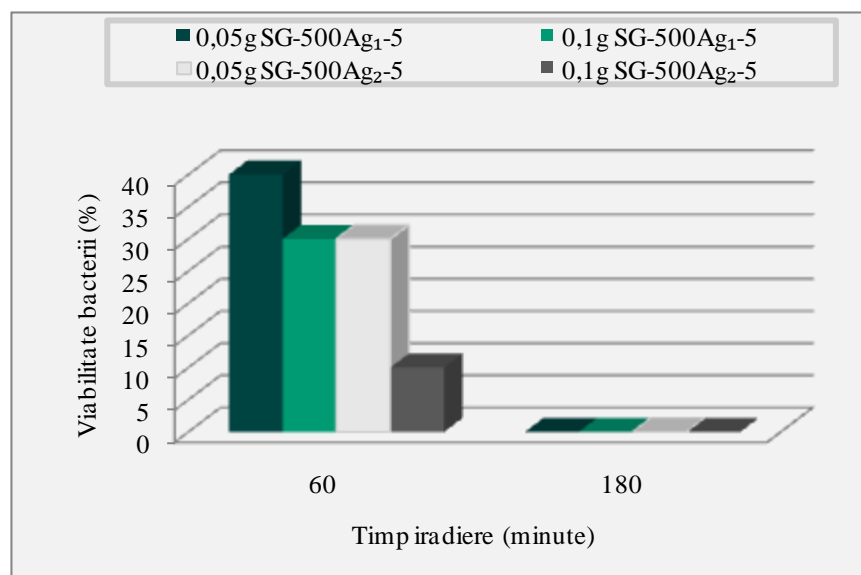


Figura 6.2. Viabilitatea bacteriilor *E.coli* tratate cu nanocristale de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin metoda SG

Rezultatele privind activitatea bactericidă ale nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Fe sintetizate prin metoda SG sunt prezentate prin imaginile foto prezentate în figura 6.3, viabilitatea bacteriilor și eficiența bactericidă fiind prezentate în figura 6.4 și tabelul 6.8.

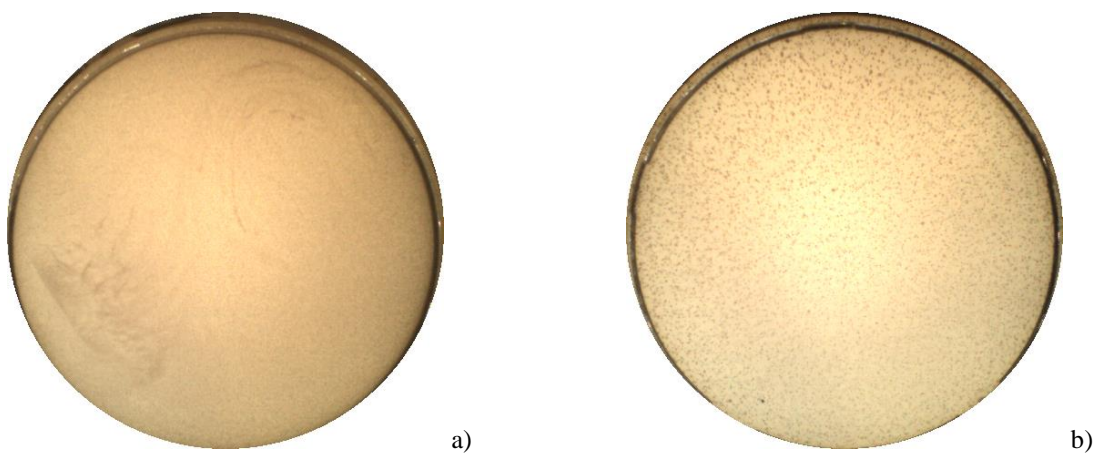


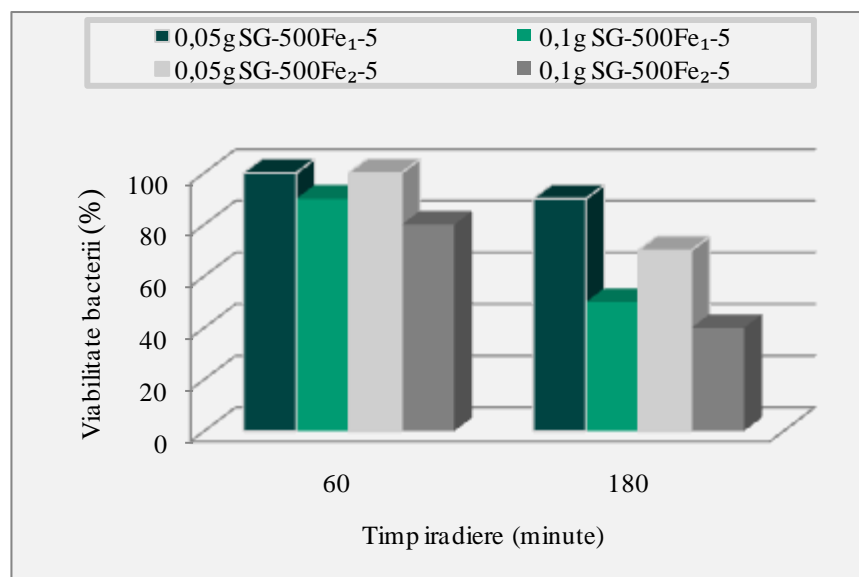
Figura 6.3. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru experimentarea efectului bactericid pentru (a) 0,05g, SG.500Fe₂-5, la TI 60 minute, (b) 0,05, SG.500Fe₂-5, la TI 180 minute

Tabelul 6.8. Eficiența bactericidă a nanocristalelor de TiO₂ dopate cu Fe sintetizate prin metoda SG

Tip material	Doza [g]	Timp iradiere [minute]	UFC/cm ³	Eficiența bactericidă [%]
SG.500Fe ₁₋₅	0,05	60	colonii conflente	0
		180	9X10 ²	10
	0,1	60	8X10 ²	20
		180	5X10 ²	50
SG.500Fe ₂₋₅	0,05	60	colonii conflente	0
		180	7X10 ²	30
	0,1	60	75X10	25
		180	4X10 ²	60

La tratarea apei ce conține bacterii *E.coli* cu 0,05g cu SG.500Fe₁₋₅ și SG.500Fe₂₋₅ la TI 60 minute, se obțin colonii conflente (Figura 6.3.a), viabilitatea bacteriană fiind de 100%. Mărind TI la 180 minute, se observă o creștere a eficienței bactericide la 10% în cazul SG.500Fe₁₋₅ și la 30% la tratarea cu SG.500Fe₂₋₅.

În cazul utilizării a 0,1g de materiale, la TI 60 minute, viabilitatea bacteriană scade, înregistrându-se o eficiență bactericidă de 20% pentru SG.500Fe₁₋₅ și de 25% pentru SG.500Fe₂₋₅. O creștere semnificativă a eficienței bactericide, cum se poate observa și din aspectul plăcii Petri prezentată în imaginea foto (figura 6.3.b), se obține la TI de 180 minute. Astfel, eficiența crește până la 50% pentru SG.500Fe₁₋₅ și 60% pentru SG.500Fe₂₋₅.


Figura 6.4. Viabilitatea bacteriilor *E.coli* tratate cu nanocristale de TiO₂ dopate cu Fe sintetizate prin metoda SG

În cazul utilizării nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Fe sintetizate prin metoda sol-gel se remarcă o activitate bactericidă mai slabă. Rezultatele obținute au fost previzibile în urma rezultatelor obținute din investigațiile spectrofotometrice de reflectanță difuză UV-VIS în special din valorile energetice ale benzii interzise prezentate în capitolul 5.

6.3.3.3. Evaluarea efectului bactericid a nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Ag și Fe obținute prin MHC

Eficiența bactericidă a nanocristalelor de dioxid de titan dopat cu Ag, în concentrație de 1% Ag și 2% Ag, sintetizate prin metoda hidrotermală clasică, autoclavate la temperatura de 150°C , timp de 4 ore, este prezentată în tabelul 6.9. Și în acest caz s-au utilizat două doze de material fotocatalizator, iar TI a fost de 60, respectiv 180 minute.

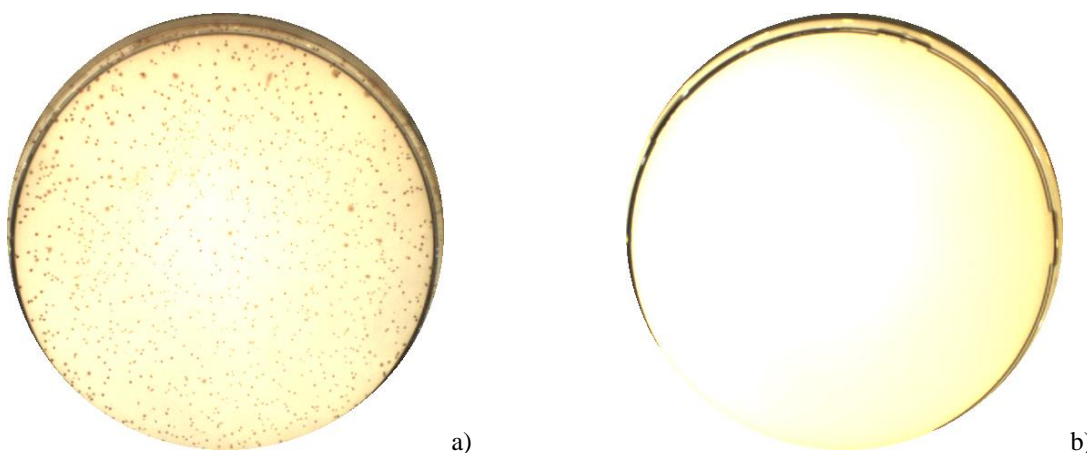


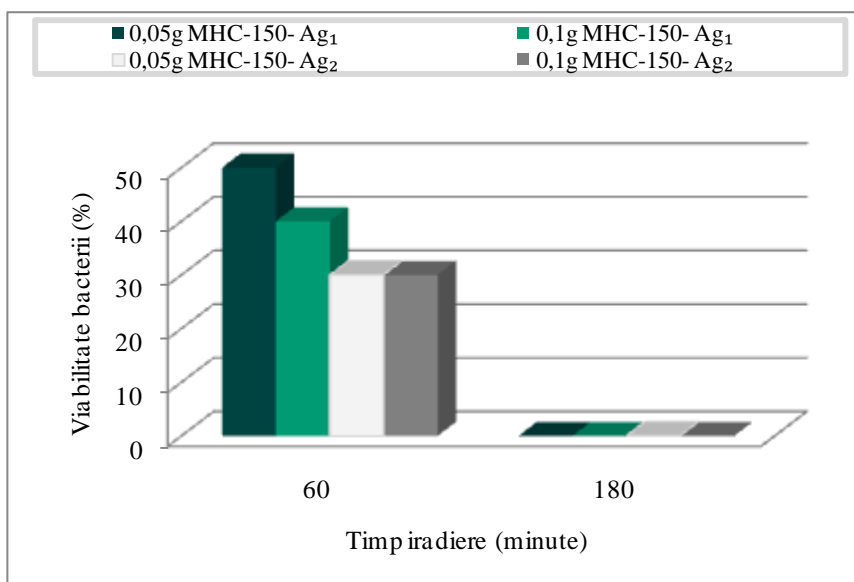
Figura 6.5. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru experimentarea efectului bactericid pentru (a) 0,05g, MHC-150-Ag₁, la TI de 60 minute, (b) 0,1g, MHC-150- Ag₂, la TI de 180 minute

Din datele experimentale se poate observa că în cazul utilizării a 0,1g de MHC-150-Ag₁, respectiv MHC-150- Ag₂, la TI de 180 minute, viabilitatea celulelor este 0%, obținându-se probe sterile, după cum se poate observa și din imaginea foto prezentată în figura 6.5.b, eficiența bactericidă fiind de 100%.

Tabelul 6.9. Eficiența bactericidă a nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin metoda MHC

Tip material	Doza [g]	Timp iradiere [minute]	UFC/cm ³	Eficiența bactericidă [%]
MHC-150- Ag ₁	0,05	60	5X10 ²	50
		180	Proba sterila	100
	0,1	60	4X10 ²	60
		180	Proba sterila	100
MHC-150- Ag ₂	0,05	60	3X10 ²	70
		180	Proba sterila	100
	0,1	60	3X10 ²	70
		180	Proba sterila	100

La TI de 60 minute, utilizând cantitatea de 0,05g de MHC-150- Ag₁, se obține eficiență bactericidă de 50%, iar în cazul MHC-150- Ag₂ se observă o îmbunătățire a eficienței bactericide de până la 70%.


Figura 6.6. Viabilitatea bacteriilor *E.coli* tratate cu nanocristale de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin metoda MHC

Gradul de dopare a nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Ag influențează activitatea bactericidă la TI de 60 minute, obținându-se diferențe mici între valorile experimentale (figura 6.6.). Timpul de iradiere de 180 minute a fost suficient pentru obținerea de probe sterile (figura 6.5.b) indiferent de concentrația dopantului.

Tratarea apei contaminate cu *E.coli* utilizând nanocristale TiO_2 dopat cu Fe sintetizate prin MHC, a condus la rezultatele prezentate în tabelul 6.10. Se poate observa că utilizând 0,05g de MHC-150- Fe₁, respectiv MHC-150- Fe₂, la TI de 60 minute s-au obținut colonii

confluente, viabilitatea bacteriilor fiind de 100% (figura 6.8), iar eficiența bactericida 0%. La aceeași doză de fotocatalizatori, dar la TI de 180 minute, s-a observat o îmbunătățire ușoară a eficienței bactericide, viabilitatea bacteriilor scăzând la 90% pentru ambele materiale.

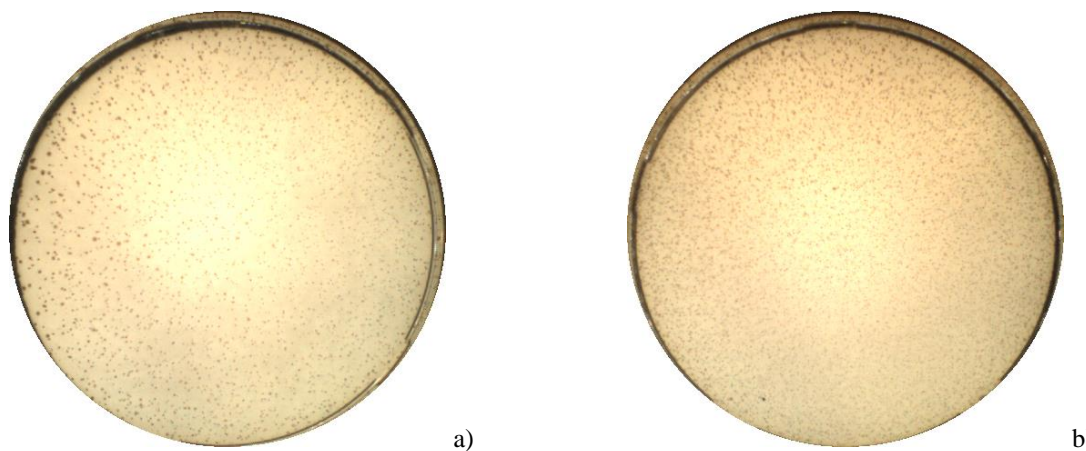


Figura 6. 7. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru experimentarea efectului bactericid pentru (a) 0,1g, MHC-150-Fe₁ la TI 180 minute, 0,1g, MHC-150- Fe₂ la TI 180 minute

Tabelul 6.10. Eficiența bactericidă a nanocrystalor de TiO₂ dopate cu Fe sintetizate prin metoda MHC

Tip material	Doza [g]	Timp expunere [minute]	UFC/cm ³	Eficiența bactericidă [%]
MHC-200- Fe ₁	0,05	60	colonii conflente	0
		180	9X10 ²	10
	0,1	60	8X10 ²	20
		180	6X10 ²	40
MHC-200- Fe ₂	0,05	60	colonii conflente	0
		180	9X10 ²	10
	0,1	60	7X10 ²	30
		180	5X10 ²	50

Mărind cantitatea de fotocatalizator la 0,1g, s-a constatat o evoluție pozitivă considerabilă, după cum se poate observa și din aspectul plăcilor Petri (figura 6.7) unde coloniile sunt bine diferențiate și numărabile, obținându-se o eficiență bactericidă maximă de 40% pentru MHC-150- Fe₁ și 50% pentru MHC-150- Fe₂, la TI de 180 minute. Gradul de dopare influențează foarte puțin eficiența bactericidă (figura 6.8)

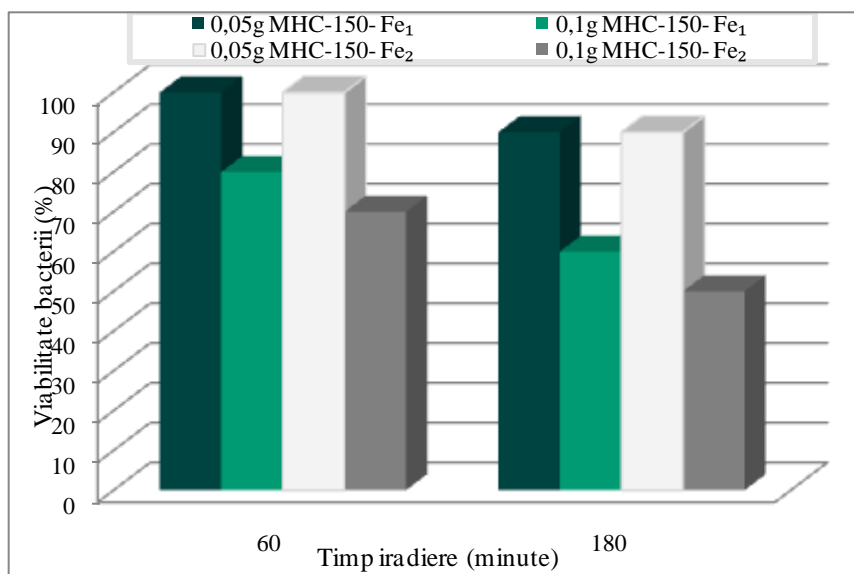


Figura 6.8. Viabilitatea bacteriilor *E.coli* tratate cu nanocristale de TiO_2 dopate cu Fe sintetizate prin metoda MHC

6.3.3.4. Evaluarea efectului bactericid a nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Ag si Fe obținute prin MHMW

Activitatea bactericidă ale nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin metoda MHMW este prezentată în tabelul 6.11. În cazul utilizării a 0,05g de MHMW150-Ag₁-10, se observă că viabilitatea bacteriilor este de doar 5% la TI 180 minute (figura 6.10). Eficiența bactericidă maximă de 100% s-a obținut la utilizarea MHMW150-Ag₂-10, indiferent de doza utilizată și de timpul de iradiere, precum și pentru MHMW150-Ag₁-10, la cantitatea de 0,1g încă din prima oră de iradiere, ceea ce e ușor de observat și din aspectul plăcilor Petri (figura 6.9.b).

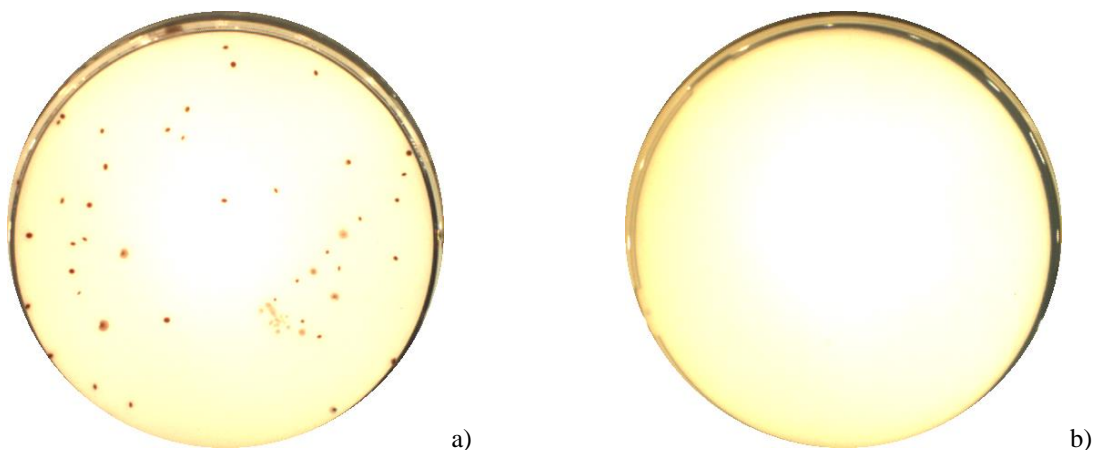
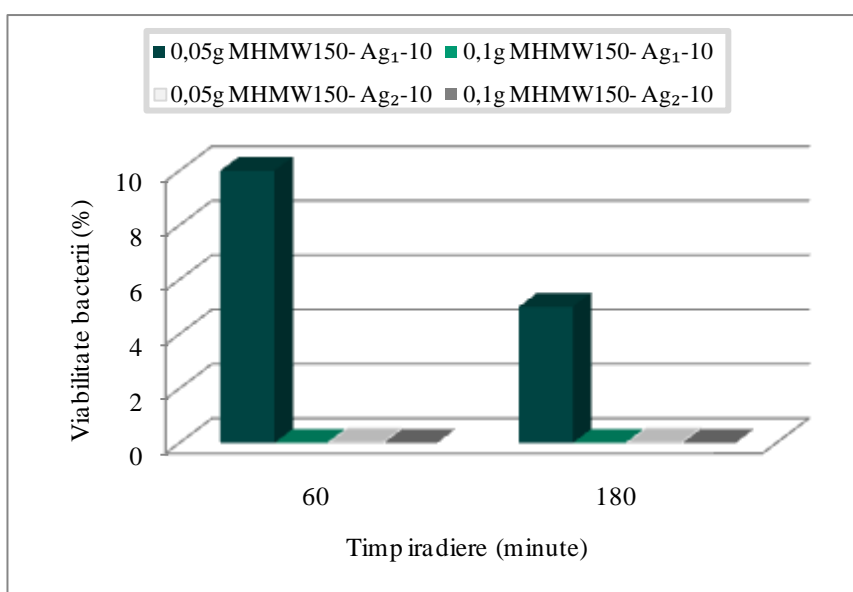


Figura 6.9. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru experimentarea efectului bactericid pentru 0,05g, MHMW150- Ag₁-10 (a) si 0,05g MHMW150- Ag₂-10 (b), la TI 60 minute

Tabelul 6.11. Eficiența bactericidă a nanocrystalor de TiO₂ dopate cu Ag sintetizate prin metoda MHMW

Tip material	Doza [g]	Timp expunere [minute]	UFC/cm ³	Eficiența bactericidă [%]
MHMW150- Ag ₁ -10	0,05	60	1x10 ²	90
		180	5X10	95
	0,1	60	Probe sterile	100
		180		
MHMW150- Ag ₂ -10	0,05	60	Probe sterile	100
		180		
	0,1	60	Probe sterile	100
		180		


Figura 6.10. Viabilitatea bacteriilor *E.coli* tratate cu nanocrystalor de TiO₂ dopate cu Ag sintetizate prin metoda MHMW

Nanocrystalorle de TiO₂ dopate cu Ag obținute prin MHMW se încadrează în categoria bactericidelor sigure, deoarece viabilitatea bacteriilor este de sub 10%.

Din datele experimentale obținute în cazul tratării apei contaminate cu *E. coli* cu nanocrystalor de TiO₂ dopate cu Fe sintetizate prin metoda MHMW, rezultă că eficiența bacteriană este mai slabă.

O îmbunătățire sesizabilă a eficienței bactericide, după cum se poate observa și din imaginea foto (figura 6.11. a) s-a obținut la utilizarea a 0,1g de MHMW150- Fe₂-10, la TI de 180 minute, când viabilitatea bacteriilor este de 50%. Gradul de dopare cu Fe al TiO₂ influențează într-o oarecare măsură eficiența bactericidă.

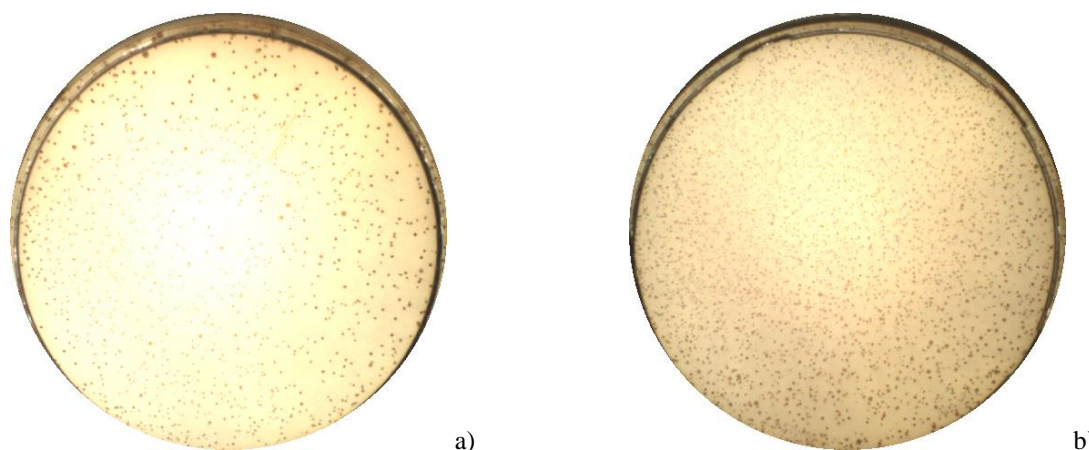


Figura 6.11. Imaginea foto a plăcilor Petri pentru experimentarea efectului bactericid (a) 0,1g MHMW150-Fe₂-10, la TI 180 minute, și (b) 0,1g , MHMW150- Fe₁-10 la TI 180 minute

La ambii TI, TiO₂ dopat cu 2% Fe a avut o eficiență mai bună față de cel dopat cu 1% Fe, acest lucru observându-se și din imaginile foto ale plăcilor Petri unde, în cazul utilizării a MHMW150-Fe₂-10, coloniile s-au dezvoltat mai puțin (figura 6.11.a) față de proba tratată cu MHMW150- Fe₁-10, unde coloniile sunt în număr mult mai mare.

Tabelul 6.12. Eficiența bactericidă a nanocristalelor de TiO₂ dopate cu Fe sintetizate prin metoda MHMW

Tip material	Doza [g]	Timp expunere [minute]	UFC/cm ³	Eficiența bactericidă [%]
MHMW150- Fe ₁ -10	0,05	60	colonii confluențe	0
		180	9X10	10
	0,1	60	colonii confluențe	0
		180	8X10 ²	20
MHMW150- Fe ₂ -10	0,05	60	colonii confluențe	0
		180	7X10 ²	30
	0,1	60	8X10 ²	20
		180	5X10 ²	50

Timpul de iradiere de 60 de minute nu a fost suficient pentru punerea în evidență a efectului bactericide ale TiO₂ dopat cu Fe sintetizat prin MHMW, excepție făcând tratarea cu 0,1 g de MHMW150- Fe₂-10, unde s-a observat o ușoară îmbunătățire, obținându-se o eficiență bactericidă de 20%.

Și în acest caz, pentru nanocristalele de TiO₂ dopate cu Fe sintetizate prin MHMW se remarcă o activitate bactericidă mai slabă. Și de această dată rezultatele obținute au fost previzibile datorită rezultatelor obținute din investigațiile spectrofotometrice de reflectanță difuză UV-VIS și din valorile energetice ale benzii interzise prezentate în capitolul 5

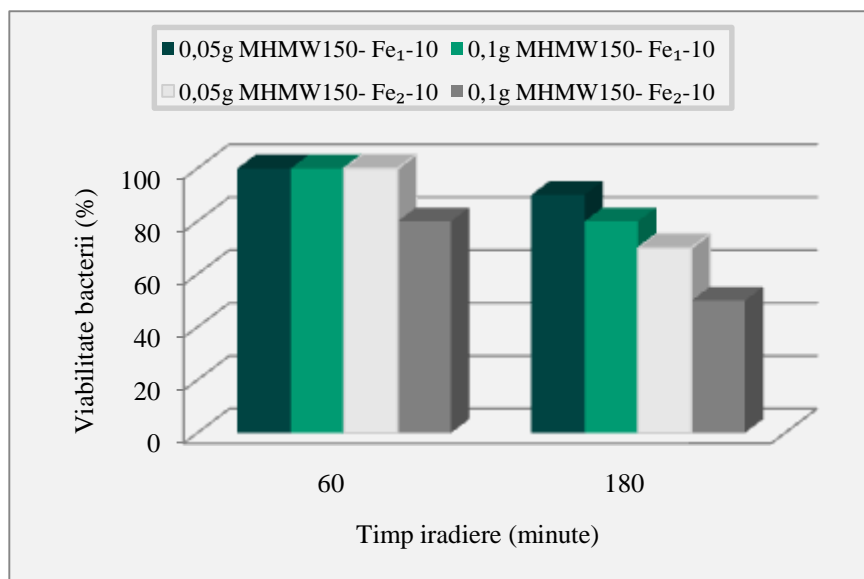


Figura 6.12. Viabilitatea bacteriilor *E.coli* tratate cu nanocristale de TiO_2 dopate cu Fe sintetizate prin metoda MHMW

Și în acest caz, pentru nanocristalele de TiO_2 dopate cu Fe sintetizate prin MHMW se remarcă o activitate bactericidă mai slabă, care se poate corela cu rezultatele obținute prin spectrometrie cu reflectanță difuză UV-VIS și din calculul energiei benzii interzise, obținute în capitolul 5.

Din rezultatele experimentale obținute la testarea efectului bactericid ale nanocristalelor de TiO_2 dopate cu Ag sau Fe, sintetizate prin cele trei metode (SG, MHC, MHMW), se poate observa că viabilitatea bacteriilor variază în funcție de tipul de dopant, de doza de material utilizată și timpul de iradiere. Metoda de sinteză și gradul de dopare ale nanocristalelor de TiO_2 au prezentat influențe semnificative în eficiența bactericidă, excepție făcând TiO_2 dopat cu Ag sintetizat prin MHMW unde s-au obținut cele mai bune rezultate experimentale.

Dintre cei doi cationi utilizați în doparea dioxidului de titan, Ag^+ (la ambele concentrații) a prezentat un efect bactericid important, rezultatele cele mai bune înregistrându-se la TI de 180 minute unde viabilitatea bacteriilor a fost zero, obținându-se probe sterile.

Dioxidul de titan dopat cu Fe a prezentat o eficiență bactericidă inferioară comparativ cu cea a dioxidului de titan dopat cu Ag. Timpul de iradiere de 180 minute nu a fost suficient pentru a obține o eficiență bactericidă de 100%. Rezultatele obținute au fost previzibile în urma rezultatelor obținute din investigațiile spectrofotometrice de reflectanță difuză UV-VIS în special din valorile energetice ale benzii interzise prezentate în capitolul 5. Din analiza spectrelor a reieșit că TiO_2 dopat cu Ag, sintetizat prin toate cele trei metode, prezintă maxime

de absorbție peste 390 nm, adică în domeniul vizibil, iar valorile energetice ale benzii interzise sunt sub 3,2 eV. ceea ce a permis activarea materialelor și generarea de radicali liberi.

În cazul TiO₂ dopat cu Fe, din analiza spectrelor a rezultat că maximele de absorbție sunt sub 400 nm, iar valorile energetice ale benzii interzise sunt peste 3 eV. Aceste valori pot explica eficiența bactericidă slabă a nanocristalelor de TiO₂ dopat cu Fe sintetizat prin metodele enumerate anterior. O posibilă optimizare a activității bactericide a nanocristalelor de TiO₂ dopate cu Fe, s-ar fi obținut dacă iradierea s-ar fi realizat cu o lampă cu spectrul în domeniul UV. Este însă demonstrat faptul că radiația UV însăși distruge celulele bacteriene. În această situație ar fi fost irelevante evaluările efectului bactericid al materialelor proiectate și sintetizate ceea ce ar fi contravenit scopului urmărit în cercetările realizate în acest studiu.

Rezultatele obținute sunt în acord cu raportările din literatura de specialitate.

Pham și colaboratorii au observat o tendință similară în timpul inactivării bacteriene. Efectul a fost atribuit probabilității crescute de coliziune între radicalii hidroxil și spori bacterieni [299].

Activitatea antibacteriană a materialului nanocristalin Ag-TiO₂ este direct legată de nanoparticule de Ag. Pentru mecanismul de acțiune antibacteriană al Ag, există două teorii diferite. Prima teorie susține că argintul metalic poate reacționa cu apa eliberându-se ioni de Ag, aceștia împreună cu sulfidrilul existent în bacterii determină blocarea lanțului respirator care în final duce la moartea microorganismului. A doua teorie consideră că argintul poate reacționa cu oxigenul dizolvat în apă care generează specii de oxigen reactive (ROS), care lezează grav membrana celulară, provocând moartea bacteriei [300-304].

Este în general acceptat faptul că inactivarea fotocatalitică a microorganismelor se datorează în principal interacțiunii acestora cu speciile de oxigen reactive (ROS), în special a radicalilor hidroxil. Cu toate că mulți cercetători au propus explicații pentru mecanismul de distrugere a microorganismelor în prezența TiO₂, acțiunea radicalilor de pe membranele celulelor bacteriene rămâne în mare parte neclară [305-307].

L. Caballero și colaboratorii au explicat că eficiența scăzută a TiO₂, probabil se datorează faptului că, lucrându-se în suspensie, nu se realizează foarte bine contactul direct dintre bacterii și TiO₂, și astfel scade probabilitatea unui atac al radicalilor liberi [308].

6.4. Concluzii

Din determinările experimentale reiese că probele nanocristaline testate prezintă comportamente diferite în funcție de metoda de sinteză, tipul dopantului, dozele de materiale utilizate, timpii de expunere și într-o oarecare măsură și gradul de dopare. Nu toate tipurile de materiale, testate în domeniul vizibil, au avut efect bactericid, iar unele dintre ele au prezentat un efect scăzut.

Nanocristalele de TiO_2 nedopat nu au avut efect bactericid, indiferent de metodele de sinteză, cantitățile utilizate sau timpii de iradiere.

Din determinările eficienței bactericide ale nanoparticulelor de TiO_2 dopate cu Ag sintetizate prin cele trei metode menționate, rezultă că activitatea bactericidă depinde de cantitatea de fotocatalizator utilizată, de timpul de iradiere și foarte puțin de gradul de dopare. Eficiența bactericidă maximă se obține la 0,1g și TI 180 minute. Se poate afirma că toate materialele s-au încadrat în categoria bactericidelor sigure, care trebuie să prezinte eficiență bactericidă peste 75%. Totuși TiO_2 dopat cu Ag obținut prin metoda de sinteză MHMW a prezentat cea mai bună performanță privind activitatea bactericidă.

Rezultatele aplicării materialelor bactericide în procesul de dezinfectie se corelează cu cele ale caracterizării, atât din punct de vedere a domeniului de absorbție legat de VIZ cât și a suprafeței specifice. Astfel, TiO_2 dopat cu Ag obținut prin MHMW, caracterizat prin cea mai mare suprafață specifică, cea mai mică valoare a energiei benzii interzise și domeniul de absorbție în VIZ a prezentat cea mai bună activitate bactericidă pentru aplicarea sa în dezinfectia apei.

Pe baza rezultatelor obținute pentru materialele sintetizate prin cele trei metode SG, MHC, MHMW, metoda de sinteză MHMW a prezentat superioritate din punct de vedere economic legat de consumul de energie și timpul de sinteză cât și din punct de vedere al performanțelor activității bactericide ale materialelor.

Nanocristalele de TiO_2 dopate cu Fe, obținut prin cele trei metode de sinteză, au prezentat o eficiență bactericidă inferioară față de nanocristalele de TiO_2 dopate cu Ag. Eficiența maximă, de 60%, s-a obținut în cazul utilizării a 0,1 g de SG-500Fe₂-5, la TI de 180 minute.

CAPITOLUL VII

CONCLUZII FINALE

Contribuțiile originale ale acestei teze se regăsesc atât în reliefaarea performanțelor aplicării unei metode noi de sinteză, comparativ cu rezultatele obținute prin utilizarea unor metode clasice pentru obținerea TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau Fe, cât și în rezultatele obținute prin caracterizarea și testarea acestor materiale fotocatalitice cu rol bactericid în procesul de dezinfectie al apei.

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

Stabilirea comparativă a performanțelor materialelor sintetizate, a TiO_2 nedopat și dopat cu Ag sau Fe a necesitat o abordare sistematică, pornind de la metodele de sinteză, continuând cu metodele de caracterizare și încheind cu testarea acestora ca bactericid în decontaminarea biologică a apei.

Realizarea fiecărei etape a permis obținerea următoarelor concluzii:

- ▶ Dioxidul de titan nedopat și dopat cu ioni de Ag sau Fe a fost sintetizat atât prin metodele clasice, sol-gel și hidrotermală clasică, cât și prin metoda neconvențională, hidrotermală în câmp de microunde, care și-au dovedit eficiența, utilizând precursorul tetraclorura de titan;
- ▶ 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 1%, respectiv 2% (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, tetraclorura de titan, iar ca variabile,

concentrații ale acidului oxalic de 1%, respectiv 5% și temperatura de calcinare de 500°C, respectiv 600°C, timp de 3 ore;

- ▶ Sinteza hidrotermală a nanocristalelor de dioxid de titan, nedopat și dopat cu ioni de Ag sau Fe, s-a realizat în soluție de acid oxalic de concentrație 5%, temperaturile de autoclavare fiind de 150°C și respectiv 200°C timp de 4 ore, la un grad de umplere al autoclavei de 80%;
- ▶ Parametrii fizici ai procesului de tratare hidrotermală în câmp de microunde a amestecului de reacție pentru obținerea nanocristalelor de dioxid de titan, nedopat și dopat cu ioni de Ag sau Fe, au fost similari cu cei ai sintezei prin metoda hidrotermală clasică, timpul de autoclavare fiind însă mult mai redus, 10 respectiv 30 de minute pentru fiecare valoare stabilită pentru temperatură;
- ▶ Condițiile de sinteză ale dioxidului de titan, nedopat și dopat cu ioni de Ag sau Fe, au fost proiectate astfel încât să poată fi utilizat un spectru cât mai larg de valori ale parametrilor care influențează compoziția, proprietățile morfologice și structurale ale acestuia, corelat cu activitatea bactericidă a catalizatorului; valorile obținute permit optimizarea condițiilor de sinteză a catalizatorului, în vederea utilizării acestuia pentru realizarea obiectivelor propuse în cadrul acestor studii.
- ▶ 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 fazală și s-au evaluat diametrele medii ale particulelor probelor de interes sintetizate, prin metoda Scherrer:
 - Rezultatele indică dimensiunile medii ale particulelor ca fiind de aproximativ 10-15 nm;
 - Structura cristalină a probelor de dioxid de titan nedopat și dopat cu Ag sau Fe utilizând gradele de dopare 1%, respectiv 2% obținute prin metoda sol-gel, este influențată de concentrația acidului oxalic și de temperatura de calcinare. O concentrație de 5% acid oxalic și o temperatură de 500°C permit obținerea formei

cristaline anatas. O concentrație mai scăzută de acid oxalic (1%) favorizează, alături de temperaturi de calcinare mai ridicate (600°C), tranziția de fază spre forma rutil;

- Natura dopantului și gradul de dopare al dioxidului de titan sintetizat prin metoda sol-gel nu influențează structura cristalină a nanomaterialelor obținute;
- Pe baza acestor rezultate, s-a ales o concentrație mai ridicată a acidului oxalic (5%), ceea ce a condus la obținerea formei anatas a dioxidului de titan și prin celelalte două metode de sinteză (hidrotermală clasică și hidrotermală în câmp de microunde);
- Structura probelor constând în dioxid de titan nanocristalin sintetizate prin metoda hidrotermală clasică este influențată de temperatura de autoclavare. La o temperatură de autoclavare de 150°C s-a obținut forma cristalină anatas pentru toate tipurile de materiale sintetizate (TiO_2 nedopat și dopat cu 1% și respectiv 2% Ag sau Fe);
- La temperatura de autoclavare de 200°C , când are loc tranziția de fază anatas - rutil, proporțiile celor două faze au fost condiționate de natura și concentrația dopantului; în aceste condiții, se observă ca Ag încetinește tranziția anatas-rutil, indiferent de gradul de dopare, în timp ce influența Fe a fost semnificativă doar pentru un grad de dopare de 2%;
- Sinteza dioxidului de titan prin metoda hidrotermală în câmp de microunde a condus la obținerea formei anatas la temperatura de autoclavare de 150°C într-un interval de 10 minute; un timp de autoclavare prelungit (de 30 minute) a creat condiții incipiente pentru dezvoltarea fazei rutil, dar în cantități reduse;
- Sinteza dioxidului de titan prin metoda hidrotermală în câmp de microunde la o temperatură de autoclavare de 200°C a condus la apariția formei rutil, însă ponderea acestuia este mai redusă decât în cazul metodei hidrotermale clasice;
- În cazul utilizării unei concentrații de 1% Fe la temperatura de autoclavare de 200°C , timp de 30 minute, s-a obținut amestecul celor două faze cristaline, anatas și rutil, rutilul fiind predominant;

► Analiza FT-IR a probelor selectate, sintetizate prin cele trei metode, au arătat următoarele:

- Benzile de absorbție în domeniul lungimilor de undă cuprinse între 400 și 600 cm^{-1} reflectă prezența unei legături metal-oxigen de tipul Ti-O-Ti, în care oxigenul are rol de punte între cei doi cationi metalici;
 - Prezența maximului de absorbție, care atestă vibrațiile de flexiune ale legăturii C-H la lungimi de undă de 2846 cm^{-1} și 2915 cm^{-1} , s-a evidențiat pentru toate probele obținute;
 - Prezența Ag ca dopant, în domeniul IR influențează nesemnificativ maximele de absorbție comparativ cu Fe care le influențează mult mai puternic, diferențiat însă, corespunzător metodei de sinteză;
 - Spectrele FT-IR obținute pentru materialele sintetizate prin MHMW prezintă diferențe în ceea ce privește benzile caracteristice și modurile de întindere a legăturii Ti-OH din domeniul de undă 3345-3548 cm^{-1} ;
- Căderea valorii energetice a benzii interzise și a domeniului de absorbție în spectrul UV-VIS pentru materialele selectate, sintetizate prin cele trei metode a arătat că:
- Probele de dioxid de titan obținute, indiferent de metoda de sinteză, au prezentat aceeași valoare energetică a benzii interzise (3,2 eV), în domeniul UV ($\lambda < 390$ nm);
 - Doparea dioxidului de titan cu Ag (1% și respectiv 2%) a produs micșorarea valorii energetice a benzii interzise; cea mai mică valoare a fost obținută pentru TiO_2 dopat cu 2% Ag, sintetizat prin MHMW, tot în acest caz s-a obținut și cel mai larg domeniu de absorbție, deplasat către vizibil (550 nm);
 - Doparea dioxidului de titan cu Fe, nu a indus micșorarea valorii energetice a benzii interzise și nici deplasarea spre vizibil;
- Rezultatele analizelor prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) au arătat că:
- Prin metoda sol-gel s-au obținut probe de dioxid de titan nanocristalin nedopate și dopate cu Ag și respectiv Fe (1% sau 2%) având forma sferică cu diametrul de maxim 20 nm;
 - Analiza elementală a pus în evidență puritatea nanomaterialelor, iar conținutul de dopant este proporțional cu gradul de dopare pentru ambii ioni dopanți (Ag și Fe);
 - Natura dopantului influențează gradul și modul de aglomerare al nanoparticulelor de dioxid de titan.

- Imaginile SEM ale nanocristalelor de dioxid de titan sintetizate prin MHC prezintă similarități cu cele obținute pentru probele nanocristaline de dioxid de titan sintetizate prin metoda sol-gel, gradul de aglomerare fiind însă mai redus;
- ▶ Determinările suprafeței specifice, care reprezintă o caracteristică foarte importantă pentru aplicațiile materialelor în studiul efectului bactericid, arată că:
 - Suprafața specifică a probelor de dioxid de titan obținute este influențată, în general de metoda de sinteză, cea mai mare suprafață specifică fiind obținută prin MHMW;
 - Suprafața specifică a dioxidului de titan dopat și nedopat depinde de metoda de sinteză, în plus, aceasta depinde de natura și cantitatea dopantului (posibil și datorită modului în care s-a realizat doparea: substituțional sau interstițial);
 - Prezența argintului conduce la creșterea semnificativă a suprafeței specifice a materialelor dopate comparativ cu prezența fierului care nu prezintă o influență la fel de importantă; rezultatul s-ar putea pune pe seama observațiilor din investigațiile de difracție de raze X și anume doparea substituțională în cazul fierului și interstițială în cazul argintului;
 - Suprafața specifică cea mai mare s-a obținut pentru dioxidul de titan dopat cu 2% Ag sintetizat prin MHMW, de 203,34 m²/g;
- ▶ Analizele de mai sus au permis identificarea caracteristicilor esențiale ale nanocristalelor de dioxid de titan pe baza cărora s-au realizat testările acestora, în aplicații de decontaminare biologică (dezinfecție) a apei. Astfel, pe baza rezultatelor obținute prin XRD, s-au identificat formele cristaline ale dioxidului de titan și s-au selectat acele probe, care sunt constituite exclusiv sau majoritar din nanocristale cu forma cristalină anatas, pentru a fi testate. Rezultatele obținute prin analiza UV-VIS și BET au arătat superioritatea materialelor sintetizate prin MHMW și în special a celor constituite din dioxid de titan dopat cu 2% Ag, ipoteză confirmată de testările acestora în dezinfecția apei prin activare cu radiații din domeniul vizibil al spectrului;
- ▶ Din determinările experimentale privind efectul bactericid în domeniul VIS a reieșit că materialele testate prezintă comportamente diferențiate, în funcție de metoda de sinteză, tipul și concentrația dopantului, timpii de expunere și într-o oarecare măsură de gradul de dopare;

- ▶ Probele nanocristaline de dioxid de titan obținute și testate, indiferent de metodele de sinteză, cantitățile utilizate, sau timpii de iradiere, nu au prezentat efect bactericid, așa cum era de așteptat, ca rezultat al faptului că nanocristalele nu au fost activate deoarece iradierea probelor s-a efectuat în spectrul vizibil;
- ▶ În cadrul experimentelor de testare, rezultatele studiilor eficienței bactericide a probelor nanocristaline de dioxid de titan (anatas) dopate cu Ag sintetizate prin cele trei metode menționate, au arătat că activitatea bactericidă depinde de doza de fotocatalizator utilizată, de timpul de iradiere și foarte puțin de gradul de dopare; Eficiența bactericidă maximă s-a obținut la 0,1g și timpul de iradiere 180 minute. Se poate afirma că toate materialele pe baza de dioxid de titan dopate cu Ag s-au încadrat în categoria bactericidelor sigure, care trebuie să prezinte eficiență bactericidă peste 75%; Totuși, dioxidul de titan dopat cu Ag, obținut prin metoda MHMW, a prezentat cea mai bună performanță privind activitatea bactericidă;
- ▶ Nanocristalele de dioxid de titan dopate cu Fe, obținute prin cele trei metode de sinteză, au prezentat o eficiență bactericidă inferioară față de nanocristalele de dioxid de titan dopate cu Ag. Eficiența maximă, 60%, s-a obținut în cazul utilizării a 0,1 g de TiO_2 dopat cu Fe obținut prin metoda sol-gel, proba SG-500Fe₂-5, la timpul de iradiere de 180 minute, rezultat care în acest stadiu, nu corespunde exigențelor impuse unui material bactericid sigur;
- ▶ Rezultatele obținute în urma studiului eficienței probelor nanocristaline de TiO_2 , cu proprietăți bactericide în procesul de dezinfecție al apei, se corelează cu observațiile și concluziile desprinse din studiul fizico-chimic, atât din punct de vedere al domeniului de absorbție în VIZ, cât și al suprafeței specifice; astfel, nanocristalele de dioxid de titan dopat cu Ag, obținut prin MHMW, s-au caracterizat prin cea mai mare suprafață specifică, cea mai mică valoare a energiei benzii interzise, iar valoarea absorbției în VIZ, pentru această formă a dioxidului de titan, a indicat cea mai bună activitate bactericidă în procesul de dezinfecție a apei;
- ▶ Pe baza rezultatelor obținute în cazul nanocristalelor de dioxid de titan sintetizate prin cele trei metode: SG, MHC, MHMW, se poate concluziona că metoda MHMW este superioară atât din punct de vedere economic în ceea ce privește consumul de energie și timpul de sinteză, cât și din punct de vedere al performanțelor activității bactericide a materialelor sintetizate prin această metodă;

- ▶ Corelarea condițiilor de testare aplicativă a TiO_2 dopat cu Ag cu cele de sinteză și caracterizare permite optimizarea metodelor de obținere și aplicare;
- ▶ Superioritatea metodei de sinteză hidrotermală în câmp de microunde, propusă și utilizată, atât din punct de vedere a performanței materialelor cât și din punct de vedere economic o propun ca și metodă de sinteză viabilă de obținere a materialelor la scară pilot;
- ▶ Obținerea și aplicarea acestor materiale ca și dezinfectante, nu numai în tehnologia de tratare a apei, poate fi privită ca un instrument promițător de îmbunătățire a managementului durabil al resurselor de apă. Mai mult, ușurința obținerii, caracterul netoxic și stabilitatea sa, îl prezintă ca material catalitic adecvat diferitelor utilizări în domeniul protecției mediului;

Elementele de noutate aduse de acest studiu se referă la:

- Sinteza materialelor fotocatalitice de TiO_2 și TiO_2 dopate cu Ag și Fe prin metode convenționale și alternative;
- Caracterizarea materialelor sintetizate precum și modul de corelare a caracteristicilor materialelor cu testarea aplicativă a acestora ca bactericid;
- 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 Ag și Fe care să prezinte funcționalitate foarte bună ca bactericid sub iradiere în domeniul vizibil, și stabilitate;
- Abordarea și optimizarea metodei neconvenționale de sinteză de tip hidrotermal în câmp de microunde pentru obținerea TiO_2 și TiO_2 dopat care să prezinte activitate fotocatalitică în vizibil;
- Stabilirea performanței materialelor dopate ca bactericid pentru distrugerea E coli 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 și TiO_2 dopat cu Ag și Fe;

Ținând cont de complexitatea și elementele de noutate ale problematicii propuse pentru studiu, aceasta a fost concepută și abordată ca o etapă necesară și obligatorie care să preceadă aplicarea efectivă și implementarea la nivel industrial.

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 a formei cristaline anatas a TiO_2 și TiO_2 dopat cu Ag și Fe și aplicarea acestuia ca bactericid în domeniul vizibil, 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 și TiO_2 dopat cu Ag și Fe 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 și TiO_2 dopat cu Ag și Fe în anumite proporții prin corelarea caracteristicilor specifice și performanța aplicativă fotocatalitică.

BIBLIOGRAFIE

1. Natara N.C., Funaga N., No MG, *Thin Solid Films*, (1998), 322.
2. R. Lindsay, A. Wander, A. Ernst, B. Montanari, G. Thornton, N.M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), 246.
3. S. Livraghi, K. Elghniji, A.M. Czoska, M.C. Paganini, E. Giamello, M. Ksibi, *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.* 205, (2009), 93.
4. Philips L.G., Barbano D.M., *J. Dairy Sci*, (1997), 80.
5. Hewitt J., *Cosmet Toiletries*, (1999), 114.
6. Schulz J., Hohenberg H., Pfu"ck F., Ga"rtner E., Will T., Pfeiffer S., et al., *Adv Drug Deliv Rev.*, (2002), 54.
7. Schwaz V.A., Klein S.D., Hornung R., Knochenmuss R., Wyss P., Fink D, et al., *Lasers Surg Med.*, (2001), 29.
8. Cord A.T., Saunder H.F., US Patent No. 273019, (1971).
9. Hund F. Z., *Anorg Allg Chem*, (1985), 525.
10. Parker F.J., *J Am Ceram Soc*, (1990), 73.
11. Simons P.Y., Dachille F., *Acta Cryst*, (1967), 23.
12. Latroche M., Brohan L., Marchand R., Tournoux M., *J Solid State Chem*, (1989), 79.
13. Carp O., Huisman C.L., Reller A., *Progress in Solid State Chemistry* 32, (2004), 33.
14. Dassler A., Feltz A., Jung J., Ludwig W., Kaiserberger E., *J Therm Anal*, (1988), 33.
15. So W.W., Park S.B., Kim K.J., Shin C.H., Moon S.J., *J Mater Sci*, (2001), 36.
16. Zhang H., Banfield J.F., *J Mater Res*, (2000),15.
17. Linsbigler A.L., Lu G.Q., Yates Jr. J.T., *Chem Rev*, (1995),95.
18. Ha P.S., Youn H.J., Jung H.S, Hong K.S., Park Y.H., Ko K.H., *J Colloid Interface Sci*, (2000),16.
19. Arrayo R., Co'doba G., Padilla J., Lara V.H., *Mater Lett*, (2002), 54.
20. Hu Y., Tsai H.L., Huang C.L., *J Eur Ceram Soc*, (2003), 23.
21. Wang C.C., Ying J.Y., *Chem Mater*, (1999), 11.
22. Gouma P.I., Dutta P.K., Mills M.J., *Nanostruct Mater*, (1999), 11.
23. Stir M., Traykova T., Nicula R., Burkel E., Baethz C., Knapp M., et al. *Nucl Instrum Meth Phys. Res B*, (2003), 59.
24. Earle M.D., *Phys. Rev.* 61, (1942), 56.
25. Cronemeyer D.C., Gilleo M.A., *Phys. Rev.* 82, (1951), 975.
26. Cronemeyer D.C., *Phys. Rev.* 87, (1952), 876.
27. Breckenridge R.G., Hosler W.R., *Phys. Rev.* 91, (1953), 793.
28. Tang H., Prasad K., Sanjines R., Schmid P.E., Levy F., *J. Appl. Phys.* 75, (1994), 2042.
29. Forro L., Chauvet O., Emin D., Zuppiroli L., Berger H., Lévy F., *J. Appl. Phys.* 75, (1994), 633.
30. Hendry E., Wang F., Shan J., Heinz T.F., Bonn M., *Phys. Rev. B* 69, 081101, (2004), 4.
31. Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W., *Chem. Rev.*, (1995), 95.
32. Millis A., Hunte S. L., *J. Photochem. Photobiol. A*, 1, (1997), 108.
33. Nakamura, R.; Tanaka, T.; Nakato, Y. *J. Phys. Chem. B*, 108, (2004), 106.
34. Parmon V., Emeline A., Serpone N., *International Journal of Photoenergy*, 4, (2002),91.
35. Mills A., Le Hunte S., *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 108, (1997), 1.
36. Fujishima A., Honda K., *Nature (London)*, 238, (1972), 37.
37. Xu Y., Schoonen M. *American Mineralogist*, 85, (2000), 543.
38. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates Jr., J. T. *Chem. Rev.* 95, (1995), 735.

39. Gao Y., Thevuthasan S., McCready D. E., Engelhard M., *Journal of Crystal Growth*, 212, (2000), 178.
40. Wang Y.M., Liu S. W., Lü M. K., Wang S. F., Gu F., Gai X. Z., Cui X. P., Pan J., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 215, (2004), 137.
41. Kennedy J., Datye A., *Journal of Catalysis*, 179, (1998), 375.
42. Nahar Mst. S., Hasegawa K., Kagaya S., Kuroda S., *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, (2007), 286.
43. Ananpattarachai J., Kajitvichyanukul P., Seraphin S., *Journal of Hazardous Materials*, 168, (2009), 253.
44. Navio JA., Testa JJ., Djedjeian P., Padron JR., Rodriguez D., Litter MI., *Appl Catal A: Gen*, (1999), 178.
45. Sonea D., Manea F., Pode R., **Lăzău C.**, Rațiu C., Grozescu I., Burtică G., *The XVIth Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged, Hungary, (2009).
46. Rațiu C., **Lăzău C.**, Orha C., Sfirloagă P., Manea F., Burtică G., Iovi A., Grozescu I., *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11, 6, ISSN: PRINT: 1454 – 4164, (2009), 838.
47. Corneanu C.G., Corneanu M., **Lăzău C.**, *Buletinul SNBC*, 36: 115. ISSN: 1584-5532, (2008).
48. Corneanu G., Crăciun C., Corneanu M., **Lăzău C.**, Grozescu I., *A 7-a ediție a Seminarului național de nanoștiință și nanotehnologie*, București, (2008).
49. Palmisano L, Augugliaro V, Sclafani A, Schiavello M. *J Phys Chem*, 95, (1988), 6710.
50. Anpo M., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130, (2000), 157.
51. Li D., Haneda H., Hishita S., Ohashi N., *Materials Science and Engineering B*, 117, (2005), 67.
52. Premkumar J., *Chemistry Materials*, 16, (2004), 3980.
53. Suda Y., Kawasaki H., Ueda T., Ohshima T., *Thin Solid Films*, 453-454, (2004), 162.
54. Livraghi S., Votta A., Cristina P., Giamello E, *Chemistry Communications*, (2005), 498.
55. Serpone N., Maruthamuthu P., Pichat P., Pelizzetti E., Hidaka H., *J Photochem Photobiol A: Chem*, 85, (1995), 247.
56. Li XZ., Li FB., Yang CL., Ge WK., *J Photochem Photobiol A: Chem*, 141, (2001), 209.
57. Kwon YT., Song KY., Lee WI., Choi GJ., Do YR., *J Catal*, 191, (2000), 192.
58. Wang C., Zhao JC., Wang XM., Mai BX., Sheng GY., Peng PJ. et al. *Appl Catal B: Environ*, 39, (2002), 269.
59. Pilkenton S., Raftery D., *Solid State Nucl Magn Reson*, 24, (2003), 236.
60. Tennakone K., Bandara J., *Appl Catal A: Gen*, 208, (2001), 335.
61. Sun D., Meng TT., Loong TH., Hwa TJ., *Water Sci Technol*, 49, (2004), 193.
62. Hoffman M., Martin S., Choi W., Bahnemann D., *Chemical Review*, 95, (1995), 69.
63. Linsebigler A., Lu G., Yates J., *Chemical Review*, 95, (1995), 735.
64. Goswami Y., *Advances in Solar Energy*, 10, (1995), 165.
65. Lohmann F., Bunsenge Ber., *Phys. Chem.*, 70, (1966), 87.
66. Shkrob I., Sauer M., *Journal of Physical Chemistry B*, 4, (2004), 1.
67. Colombo P., Bowman R., *Journal of Physical Chemistry*, 100, (1996), 18445.
68. Almquist C., Biswas P., *Journal of Catalysis*, 212, (2002), 145.
69. Cavicchioli A., Gutz I., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13, 4, (2002), 441.
70. Diebold U., "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports*, 48, 146(2003), 53.
71. Lindan P., Harrison N., *Physical Review Letters*, 80, 4, (1998), 762.

72. Shapovalov V., Stefanovich E., Truong T., "Nature of the excited states of the rutile TiO₂, (2002).
73. Kowalskia W.J., Bahnfletha W.P, Striebigb B.A., Whittamc T.S., AIHA Journal, 64, (2003), 222.
74. Bahnemann D.W., Bockelmann R., Elsevier Science Publisher, (1993), 301.
75. Jimmy C. Yu , Hung Yuk Tang , Jiaguo Yu , H.C. Chan, Lizhi Zhang , Yinde Xie , H. Wang, S.P. Wong, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 153, (2002) 211.
76. Dunlop P.S.M., Byrne J.A., Manga N., Eggins B.R., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 148 , (2002), 355.
77. Wolfrum E. J., Huang J., Huang Z., Maness P.-C., ,National Renewable Energy Laboratory.
78. Takashi S. , Yoshiyuki K. , Masahito T., Biochemical Engineering Journal, 14, (2003), 149.
79. Sunada K., Watanabe T., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 156, (2003).
80. Cho M., Chung H., Choi W., Yoon J., Applied and Environmental Microbiology, 71,1, (2005), 270.
81. Fridovich I., Archives of Biochemistry and Biophysics, 247, (1986), 1.
82. Morey P.R., Feeley J.C. Jr., Otten J.A., eds. Biological Contaminants in Indoor Environments. ASTM, Baltimore, MD, (1990).
83. Gummy D., Morais C., Bowen P., Pulgarin C., Giraldo S., Hajdu R., Kiwi J., Applied Catalysis B: Environmental, 63, 22, (2006), 76.
84. Sökmen M., Candan F., Sümer Z., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 143, (2001), 241.
85. Rincón A. G., Pulgarin C., Applied Catalysis B: Environmental, 44, (2003), 263.
86. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T., Jr. Chem. Rev., 95, (1995), 735.
87. Serpone N., Res. Chem. Intermed., 20, (1994), 953.
88. Kamat P.V., Chem. Rev., 93, (1993), 267.
89. Neiland J.B., Ann. Rev. Microbiol., 36, (1982), 285.
90. Youngman R.J., Trends in Biochemical Sciences, 9, (1984) 280.
91. Geffcken W., Berger E. – Germ. Pat. No. 736411,(1939).
92. Johnson D.W., Rabinovich E.M., Fleming D.A., Mac C.J.B., J. Mater. Sci., 24, (1989), 2214.
93. Sownan G., U. S. Pat. No. 3795524, (1974).
94. Zaharescu M., Crişan M., Pârlog C., Crişan D., Drăgan N., Simionescu L., Rev. Roum. Chim., 41, 1, (1996), 63.
95. Ravidramathan P., Komarneni S., Bhalia A.S., Roy R., J. Am. Ceram. Soc., 74, 12, (1991), 2996.
96. Răileanu M., Popa M., Moreno J.M.C., Stanciu L., Bordeianu L., Zaharescu M., J. Membrane Sci., 210, 2, (2002), 197.
97. Crişan M., Jitianu A., Zaharescu M., Fujio M., Shu-ichi N., J. Dispers. Sci. Technol., 24, 1, (2003), 129.
98. Orha C., **Lăzău C.**, Raţiu C., Sfirloagă P., Vlăzan P., Barvinschi P., Muşcutariu I., Grozescu I., 2009 APS March Meeting, Pittsburgh, Pennsylvania, Bulletin of the American Physical Society (BAPS), 54, 1, (2009).
99. Monros G., Garda J., Tena M.A., Escribano P., J. Mat. Sci. Letters, 9, (1990), 484.
100. Faria E. H., Marçal A. L., Nassar E. J., Ciuffi K. J., Calefi P. S., Materials Research, 10, 4, (2007), 413.
101. Fridrikhsberg D.A., A course in colloid chemistry, Mir Publishers, Moscow, (1986).

102. Livage J., Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids, Kulver Academic Publisher, (1993), 305.
103. Ciontea L., Petrisor T., Chimia si fizica ceramicii, Ed. U.T.Press, Cluj-Napoca, (2004).
104. Ponton A., Warlus S., Griesmar P., Coll J., Interface Sci., 249, (1998), 209.
105. Brinker C.J., Scherer G.W., The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York, (1989).
106. Winter R.W., Hua D.W., Song X., Mantulin W., Jonas J., J. Phys. Chem., 94, 6, (1990), 2706.
107. Chang J. A., Vithal M., Baek I. C., Seok S. I., Journal of Solid State Chemistry, 182, 4, (2009), 749.
108. Bernache A. D., L'Ind. Ceram. and Verr., 925, 4, (1997), 97.
109. Orha C., **Lăzău C.**, Rațiu C., Sfirloagă P., Vlăzan P., Ioățescu A., Manea F., Barvinschi P., Mușcutariu I., Grozescu I., APS March Meeting, Pittsburgh, Pennsylvania, Bulletin of the American Physical Society (BAPS), 54, 1, (2009).
110. Fujishima A., Zhangb X., Donald A., Tryk c Surface Science Reports 63, (2008), 515.
111. Zhao X., Liu M., Zhu Y., Thin Solid Films, 515, 18, (2007), 7127,
112. Sunagawa I., Tsukamoto K., Maiwa K. and Onuma K., Prog. Crystal Growth and Charact. 30, (1995), 153.
113. Drnovšek N., Daneu N., Rečnik A., Mazaj M., Kovač J., Novaka S., Surface & Coatings Technology 203, (2009), 1462.
114. Riman R. E., In High Performance Ceramics: Surface Chemistry in Processing Technology, Edited by R. Pugh and L. Bergström (Marcel-Dekker, U.S.A.), (1993), 29.
115. Torkhov D. S., Meskin P. E., Kolen'ko Yu. V., Ketsko V. A., Burukhin A. A., Churagulov B. R., Doklady Chemistry, 394, 2, (2004), 36.
116. Chen D., Xu R., Mat. Res. Bull., 29, (1994), 1183.
117. Mukhopadhyay A. K., Mitra P., Chatterjee A.P., Maiti H.S., J. Mat. Sci. Letts. 17, (1998), 625.
118. Tanaka Y., Tsuji M., Mat. Res. Bull., 29, (1994), 1183.
119. Qian Y., Chen Q., Chen Z., Fan C., Zhou G., J. Mater. Chem., 3(2), (1993), 203.
120. Cheng H., Ma J., Zhao Z., and Qi L., Chem. Mater., 7, (1995), 663.
121. **Lăzău C.**, Sfirloagă P., Vlăzan P., Novaconi Ș., Miron I., Rațiu C., Mocanu L., Ioățescu A., Grozescu I., Chem. Bull., "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara), Volume 53 (67), (2008), 273.
122. Aruna S.T., Tirosh S., Zaban A., J. Mater. Chem., 10, (2000), 2388.
123. Kolen'ko Yu.V., Burukhin A.A., Churagulov B.R., Oleynikov N.N., Mater. Lett., 57, (2003), 1124.
124. Kolen'ko Y. V., Burukhin Al. A., Churagulov B. R., Oleynikov N. N., Materials Letters 57, (2003), 1124.
125. Pavasupree S., Suzuki Y., Yoshikawa S., Kawahata R., Journal of Solid State Chemistry 178, (2005), 3110.
126. Hua T., Junfeng M., Kang L., Jinjun L., Ceramics International, 35, 3, (2009), 1289.
127. Rațiu C., Orha C., **Lăzău C.**, Sfirloagă P., Ioățescu A., Manea F., Grozescu A., Barvinschi P., Vlăzan P., and Grozescu I., Moldavian Journal of the Physical Sciences, 8 (2009), ISSN 1810-648X, 70.
128. Chan K. Y.S., Goh G. K.L., Thin Solid Films, 516, 16, (2008), 5582.
129. Ueda M., Uchibayashi Y., Otsuka-Yao-Matsuo S., Okura T., J. Alloys Comp. 459, (2008), 369.
130. Cheng F.T., Shi P., Man H.C., Scr. Mater. 51, (2004), 1041.
131. Obata A., Kasuga T., Key Eng. Mater. 361-363, (2008), 609.
132. Wong M.H., Cheng F.T., Man H.C., Scr. Mater. 56, (2007), 205.

- 133.Hart J.N., Menzies D., Cheng Y.-B., Simon G.P., Spiccia L., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91, (2007), 6.
- 134.Komarneni S., Rajha R.K., Katsuki H., *Mater. Chem. Phys.* 61, (1999), 50.
- 135.Hart J.N., Cervini R., Cheng Y.-B., Simon G.P., Spiccia L., *Sol. Energy Mater. Sol.Cells* 84, (2004), 135.
- 136.Wu X., Jing Q.-Z., Ma Z.-F., Fu M., Shangguan W.-F., *Solid State Commun.* 136, (2005), 513.
- 137.Corradi B. A., Bondioli F., Focher B., Ferrari A.M., Grippo C., Mariani E., Villa C., *J. Am. Ceram. Soc.* 88, (2005), 2639.
- 138.Mingos D.M.P., Baghrust D.R., *J. Chem. Soc.,Chem. Commun.*, (1992), 674.
- 139.Mingos D.M.P., Baghrust D.R., *Chem. Soc. Rev.* 20, (1991), 1.
- 140.Ohgushi T., Ishimaru K., Komarneni S., *J. Porous Mater.* 8, (2001), 23.
- 141.Jia X., He W., Zhang X., Zhao H., Li Z., Feng Y., *Nanotechnology* 18, (2007), 075602.
- 142.Jaroenworarluck A., Panyathanmaporn T., Soontornworajit B., Supothina S., *Surf. Interf. Anal.* 38, (2006), 765.
- 143.Neans E.D., Collins M.J., American Chemical Society, Whashington , DC , (1993).
- 144.Katsuki H., Furuta S., *J. Am. Ceram. Soc.* 82, (1999), 2257.
- 145.Murugan A.V., Samuel V., Ravi V., *Mater. Lett.* 60 ,(2006), 479.
- 146.He Z., Yang S., Ju Y., Sun C., *Journal of Environmental Sciences*, 21, 2, (2009), 268.
- 147.Murugan A.V., Kwon C.W., Campet G., Kale B.B., Mandale A.B., Sainker S.R., Gopinath C.S., Vijayamohan K., *J Phys Chem B*, (2004),108.
- 148.Wilson G.J., Will G.D., Frost R.L., Montgomery S.A., *J. Mater. Chem.* 12, (2002), 1787.
- 149.Wilson G.J., Matijasevich A.S., Mitchell D.R.G., Schulz J.C., Will G.D., *Langmuir* 22, (2006), 2016.
- 150.Li Y., Li H. , Li T., Li G., Cao R., *Microporous and Mesoporous Materials*, 117,(2009), 444.
- 151.Chen Z., Li W., Zeng W., Li M., Xiang J., Zhou Z., Huang J., *Materials Letters* 62, (2008), 4343.
- 152.Zhang P. , Yin S., Sato T., *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 , (2009), 118.
- 153.Zhang R., Gao L., *Mater Res Bull*, 37, (2002), 1659.
- 154.Chhabra V., Ayyub P., Chattopadhyay S, Maitra AN. *Mater Lett* , 26, (1996), 21.
- 155.Hong S.S., Lee M.S., Lee G.D., Lim K.T., Ha B.J., *Mater Lett*, 57, (2003), 297.
- 156.Nagaveni N., Hegde M.S., Ravishankar N., Subbanna G.N., Madras G., *Langmuir*, (2004), 20.
- 157.Nagaveni K., Sivalingam G., Hegde M.S., Madras G., *Appl Catal B, Environ*, 48, (2004), 83.
- 158.Zhang X., Yao B., Zhao L., Liang C., Mao Y., *J Electrochem Soc*, 148, (2001), 398.
- 159.Karuppuchamy S., Amalnekhar D.P., Yamaguchi K., Yoshida T., Sugiura T., Minoura H., *Chem Lett*, (2001), 78.
- 160.Ishikawa Y., Matsumoto Y., *Electrochim Acta*, 46, (2001), 2819.
- 161.Kamada K., Mukai M., Matsumoto Y., *Electrochim Acta*, 47, (2002), 3309.
- 162.Siegel B. M., Beaman D. R., *Physical Aspects of Electron Microscopy and Microbeam Analysis*, New York, John Willey, (1975).
- 163.Lyman C. E. et all., *Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis and Analytical Electron Microscopy (A Laboratory Workbook)*, Plenum Press, New York, (1990).
- 164.Pumnea C., Dima I., Sorescu F., Dumitru M., Niculescu T., *Tehnici speciale de analiza fizico-chimica a materialelor metalice*, Ed. Tehnica, Bucuresti, (1988).

165. Williams D. B., Carter B., Transmission Electron Microscopy, Plenum Publishing Corporation, (1996).
166. Bojin D., Vasiliu F., Microscopie Electronică, Bucuresti, (1990).
167. Danilatos G. D., Robinson V. N. E., Principles of Scanning Electron Microscopy at High Pressures, Scanning, (1989).
168. Becherescu D., Cristea V., Marx Fr., Menessy I., Winter Fr., Metode Fizice în Chimia Silicaților, Ed. Științifică și Enciclopedică, (1977).
169. Bally D., Metode Fizice în Studiul Corpului Solid, E. D. P., București, (1966).
170. Klug H. P., X-Ray Diffraction Procedures, John Willey and Sons, New York, London, Sydney, (1967).
171. Ștefănescu M., Metode Fizico-Chimice aplicate în chimia analitică, Editura Politehnică, Timișoara, (1998).
172. Canuti E. and Van der Linde D. W., JRC European Commission Report, EUR 22142 EN, (2006).
173. Tassan S., Ferrari G. M., A sensitivity analysis of the "Transmittance-Reflectance" method for measuring light absorption by aquatic particles retained on filters, J. Plankton Res., 24, (2002), 757.
174. Cole R. B., Electrospary Ionization Mass Spectrometry: fundamentals, instrumentation and applications, John Wiley & Sons Inc., (1997).
175. *** Frank A. S., Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, (1997).
176. Almquist C. B., Biswas P., Journal of Catalysis 212, (2002), 145.
177. Sivalingam G., Nagaveni K., Hegde M.S., Madras G., Applied Catalysis B: Environmental 45, (2003), 23.
178. He C., Yu Y., Hu X., Larbot A., Applied Surface Science 200, (2002), 239.
179. Webb P.A., Introduction to Chemical Adsorbtion Analytical Techniques and their Applications to Catalysis, MIC Technical Publications, Norcross –Georgia, (2003).
180. Brooks Ph., Experimental Chemistry Laboratory Manual, Departamentul de Chimie, Universitatea Rice, Houston, Texas.
181. Brauner S., Emmett P. H., Teller E., J. Am. Chem. Soc., 60, (1938), 309.
182. Fujishima A., Inoue T., Honda K., J. Am. Chem. Soc. 101, (1979), 5582.
183. Mills A., Davies R.H., Worsley D., Chem. Soc. Rev. 22, (1993), 417.
184. **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.
185. **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.
186. Negishi N., Iyoda T., Hashimoto K., Fujishima A., Chem. Lett., (1995), 841.
187. Zhang H., Banfield J.F., J. Phys. Chem. B 104, (2000), 3481.
188. Hengerer R., Bolliger B., Erbudak M., Grätzel M., Surf. Sci. 460, (2000), 162.
189. Liang Y., Gan S., Chambers S.A., Altman E.I., Phys. Rev. B, 63, (2001), 235.
190. Hirasawa M., Seto T., Orii T., Aya N., Shimura H., Appl. Surf. Sci. 197-198, (2002), 661.
191. Wagner C., Traud W., Mansfeld F., Corrosion 62, (2006), 843.
192. Heller A., Acc. Chem. Res. 28, (1995), 503.
193. Tang H., Prasad K., Sanjines R., Schmid P.E., Levy F., J. Appl. Phys. 75, (1994), 2042.
194. Aduda B.O., Ravirajan P., Choy K.L., Nelson J., Int. J. Photoenergy 6, (2004), 141.
195. Frank S.N., Bard A.J., J. Am. Chem. Soc. 99, (1977), 303.

196. Gelover S., Gómez L. A., Reyes K., Leal Ma. T., *Water Research*, 40, 17, (2006), 3274.
197. Blanco G. J., Fernandez I. P., Malato R. S., *J. Solar Energy Eng.* 129, (2007), 4.
198. Rațiu C., Manea F., **Lăzău C.**, Burtică G., Grozescu I., Schoonman J., trimis la J. Hazard. Mater.
199. Oller I., Gernjak W., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L.A., Sánchez-Pérez J.A., Malato S., *Hazard J., Mater.* 138, (2006), 507.
200. Herrmann J. M., Guillard C., Disdier J., Monnet C., Dussaud J., Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., *Appl. Catal. B: Environ.* 46, (2003), 319.
201. McCullagh C., Robertson J.M.C., Bahnemann D.W., Robertson P.K.J., *Res. Chem. Intermed.* 33, (2007), 359.
202. Nakashima T., Ohko Y., Kubota Y., Fujishima A., *Photochem J., Photobiol. A: Chem.* 160, (2003), 115.
203. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A., *Japan. J. Appl. Phys.* 44, (2005), 8269.
204. Rincón A.G., Pulgarin C., *Solar Energy* 77, (2004), 635.
205. Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T., Wake H., *FEMS Microbiol. Lett.* 29, (1985), 211.
206. Fujishima A., Zhang X., *C. R. Chimie* 9, (2006).
207. Grinshpun S.A., Adhikari A., Honda T., Kim K.Y., Toivola M., Ramchander- Rao K.S., Reponen T., *Environ. Sci. Technol.* 41, (2007), 606.
208. Pelizzetti E., Minero C., Maurino V., Hidaka H., Serpone N., *Ann Chim (Rome)*, (1990), 80.
209. Ichiura H., Kitaoka T., Tanaka H., *Chemosphere* 51, (2003), 855.
210. Jo W.K., Park K.H., *Chemosphere* 57, (2004), 555.
211. Kubritskaya T. D., Drako I. V., Sorokina V. N., Drondina R. V., *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 6, (2000), 62.
212. Brillias E., Sauleda R., Casado J., *J. Electrochem. Soc.*, 144, (1997), 2374.
213. Brillias E., Sauleda R., Casado J., *J. Electrochem. Soc.*, 145, (1998), 759.
214. Bringmann F., Ebert K., Galla U., Schmieder H., *J. Appl. Electrochem.* 25, (1995), 846.
215. Alvaro M.A.Q., Ferro S., Martinez H. C.A., Vong Y.M., *J. Braz. Chem. Soc.* 17, (2006), 227.
216. Rajeshwar K., Ibanez J., *Environmental Electrochemistry*, Academic Press, San Diego, (1997).
217. Martinez H. C., Ferro S., *Chem. Soc. Rev.* 35, (2006), 1324.
218. Ruddon R.W., *Cancer Biology*. 3rd ed. Oxford University Press, Oxford, (1995), 3.
219. Cai R., Itoh K., Fujishima A. and Kubota Y., *Photomedicine and Photobiology* 10, (1988), 253.
220. Fujishima A., *Kikan Kagaku Sosetsu* 23, (1994), 129.
221. Zhang L., Xia D., Shen Q., *Journal of Nanoparticle Research*, 8(1), (2006), 23.
222. Sakai H., Cai R., Kato T., Hashimoto K., Fujishima A., Kubota Y., Ito E., Yoshioka T., *Photomed. Photobiol* 12, (1990), 135.
223. Kubota Y., Shuin T., Kawasaki C., Hosaka M., Kitamura H., Cai R., Sakai H., Hashimoto K., Fujishima A., *Br. J. Cancer* 70, (1994), 1107.
224. Sakai H., Baba R., Hashimoto K., Kubota Y., Fujishima A., *Chem. Lett.*, (1995), 185.
225. **Lăzău C.**, Mocanu L., Miron I., Sfirloagă P., Tănăsie G., Tatua C., Gruiab A., Grozescu I., *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2, 3, (2007), 257.
226. Sarić R., Luo L., Eisenberg A., Maysinger D. *Miscellar nanocontainers distribute to defined cytoplasmic organelles.* *Science*, 300, (2003), 615.
227. Gottbrath S., Muller-Goymann C.C., *SOFW-Journal*, 129(3), (2003), 11.
228. Liang S.S., Makamba H., Huang, S.Y., Chen, S.H., *Journal of Chromatography A*, 1116(1-2), (2006), 38.

229. Xu J., Sun Y., Huang J., Chen C., Liu G., Jiang Y., Zhao Y., Jiang Z., *Bioelectrochemistry*, 71, (2007), 217.
230. ***The Council of the European Communities water for human consumption, 80, 778, EEC, 183.
231. Rojanschi V., Bran F., Diaconu G., *Protectia si ingineria Mediului*, Ed. Economica, Bucuresti, (1997).
232. Burtică G., Vlaicu I., Negrea A., *Tratarea cu clor a apei în scop potabil*, Ed. Politehnică Timișoara, (2002).
233. Burtică G., Negrea A., Micu D., Orha C., *Poluanții și mediul înconjurător*, Editura Politehnică, Timișoara, , ISBN 973-625-262-0, (2005).
234. Longley K.E., Roberts B., *Water engineering and management, Reference Handbook*, 31, (1982), 27.
235. Regli S. et al., *In Safety of Water Disinfection: Balancing Chemical & Microbial Risks*, ILSI Press, Washington, (1993), 39.
236. Alvarez M.E., O'Brien R.T., *Appl. Envir. Microbiol.*, 44, (1982) , 1064.
237. Ghandbari E. H., *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, R. L. Jolley, et al. (editors), Lewis, Chelsea, MI., (1983).
238. Roller S. D., *Water Res.*, 14, (1980), 635.
239. Bedulivich T.S., Svetlakova M.N., Trakhtman N.N., *Chemical Abstracts*, 48, (1954), 2953.
240. Bernarde M.A. et al , *J. Appl. Microbiol.*, 15, 2, (1967), 257.
241. Gates D.J., *The Chlorine Dioxide Handbook; Water Disinfection Series*. AWWA Publishing, Denver, CO, (1998).
242. AWWA (American Water Works Association), *Water Quality and Treatment*. F.W. Pontius (editor). McGraw-Hill, New York, NY, (1990).
243. Langlais B., Reckhow D.A., Brink D.R. (editors), *Ozone in Drinking Water Treatment: Application and Engineering*. AWWARF and Lewis Publishers, Boca Raton, F, (1991).
244. USEPA, Office of Water (4607) EPA 815-R-99-014, *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*, 3, (1999).
245. Glaze W.H., Kang J.W., *J.AWWA*, 88, 5, (1988), 57.
246. Price M.L., *Ozone and Biological Treatment for DBP Control and Biological Stability*, AWWARF and AWWA, Denver, CO, (1994), 252.
247. Haas C.N., Engelbrecht R.S., *Water Res.*, 14, (1980), 1744.
248. USEPA, Office of Water (4607) EPA 815-R-99-014, *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*, 6 , (1999).
249. Wolfe R.L., Ward N.R., Olson B.H., *J. AWWA*, 76, 5, (1984), 74.
250. Farouq S., Kuruncz C.N., Waite T.D., *Water research*, 27, (1993), 1177.
251. PUROLITE International Ltd. Cat., Paris, Milano, Cardiff, (1993).
252. Hazen & Sawyer, *Disinfection Alternatives for Safe Drinking Water*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, (1992).
253. C. Orha, Teză de doctorat, Universitatea „Politehnică” Timișoara, Seria 4: Inginerie Chimică, nr. 12, Ed. Politehnică, 2008.
254. Hurum D.C., Agrios A. G., Gray K. A., Rajh T., Thurmauer M.C., *J. Phys. Chem. B*, (2003), 107.
255. Hung W.-C., Fu S.-H., Tseng J.-J., Chu H., Ko T.-H., *Chemosphere*, 66, (2007), 2142.
256. Rațiu C., Orha C., Sfirloagă P., **Lăzău C.**, Manea F., Păcală A., Vlaicu I., Burtică G., Grozescu I., *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ.*, 53(67), (2008), 171.
257. Rațiu C., **Lăzău C.**, Sfirloagă P., Orha C., Sonea D., Novaconi Ș., Manea F., Burtică G., Grozescu I., *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, 2, ISSN 1582-9596, (2009), 237.

- 258.Hermann J.M., Tahiri H., Ait-Ichou Y., Lassaletta G., Gonzalez-Elipse A.R., Fernandez A., *Appl. Catal. B: Environ.*, 13, (1997), 219.
- 259.Junxia Yu, Jingyu Wang, Jian Zhang, Zhike He , Zhihong Liu, Xinping Ai, *Materials Letters* 61 (2007) 4984.
- 260.Rengaraj S., Li X.Z., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* ,243, (2006), 60.
- 261.Depero L.E., Sangaletti L., Allieri B., Bontempi E., Marino A., Zocchi M., *Journal of Crystal Growth*, 198, (1999), 516.
- 262.Sharma R.K. and Bhatnagar M.C., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 56, (1999), 215.
- 263.Lu A.-X., Lin N., *J. Cent. South Univ. Technol.*, 11, 2, (2004).
- 264.Yang P., Lu C., Hua N., Du Y., *Materials Letters*, 57, (2002), 794.
- 265.Sena S., Mahantya S., Roy S., Heintzb O., Bourgeoisb S., Chaumontb D., *Thin Solid Films*, 474, (2005), 245.
- 266.Lăzău C., Rațiu C., Sfirloagă P., Ioiteșcu A., Miron I., Vlăzan P., Orha C., Grozescu A., Manea F., Barvinschi P., Grozescu I., *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials - Symposia*, 1, ISSN: Print: 2066-057, (2009), 12.
- 267.Cot, F., Larbot, A., Nabias, G., Cot, L., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, (1998), 2175.
- 268.Hung W.-C., Fu S.-H., Tseng J.-J., Chu H., Ko T.-H., *Chemosphere*, 66, (2007), 2142.
- 269.Music, S., Gotic, M., Ivanda, M., Popovic, S., Turkovic, A., Trojko, R.,Sekulic, A., *Mater. Sci. Eng. B.*, 47, (1997), 33.
- 270.Chena Y.-F., Lee C.-Y., Yenga M.-Y., Chiu H.-T., *Journal of Crystal Growth*, 247, (2003), 363.
- 271.Sivakumar S., Pillai P.K., Mukundan P., Warriar K.G.K., Sol-gel synthesis of nanosized anatase from titanyl sulfate. *Mater. Lett.*, 57, (2002), 330.
- 272.Yamauchi T., Barillon R., Balanzat E., Asuka T., Izumi K., Masutani T., Odaa K., *Radiation Measurements*, 40, (2005), 224.
- 273.Benjelloun O. T., Akkurt M., Yıldırım S. Ö., Daoudi M., Ben Hadda T., Boukir A., Büyükgüngör O., Jalboute A. F., *ARKIVOC*, (2008), 80.
- 274.García Serrano J., Gómez H. E., Ocampo F. M., *U. Pal ,Current Applied Physics*, 9, (2009), 1097.
- 275.J Lu A-X., Lin N. ,Li X., Tan C.-Y., *Cent. South Univ. Technol* , (2004), 402.
- 276.Kubelka P., Munk F.Z., *Technol. Phys.*, 12, (1931), 593.
- 277.Stengl V., Bakardjieva S., Murafa N., *Materials Chemistry and Physics*, 114, (2009), 217.
- 278.Litter M. I., *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, (1999), 89.
- 279.Zhu J., Zheng W., He B., Zhang J., Anpo M., *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 216,(2004), 35.
- 280.Bergey's manual of determinative bacteriology, ED.9,1994.
- 281.Volk B., Kadner P., *Essentials of medical microbiology*, fourth edition, J.B. Lippicott, Company Philadelphia, 1991.
- 282.Popa M. I., *Microbiologie generală si microbiologie specială*”, Editura Concept Publishing House, 1999.
- 283.Sonntag von C., *Wat. Supply* 4, (1986), 11.
- 284.Larson R.A., Berenbaum M.R., *Environ. Sci. Technol.* 22, (1988), 354.
- 285.Farr S.B., Kogoma T., *Microbiol. Rev.*, 55, (1991), 561.
- 286.Carrell T., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, (1995), 2491.
- 287.Dandliker P.J., Holmlin R.E. and Barton J.K., *Science* 275, (1997), 1465.
- 288.Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T. and Wake, H., *FEMS Microbiol. Lett.*, 29, (1985), 211.
- 289.Brewster M.E., Loftsson T., *Advanced Drug Delivery Reviews*, 59, (2007), 645.
- 290.Wei, C. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 28, (1994), 934.

-
291. Ireland, J. C., Klostermann, P., Rice, E. W. and Clark, R. M., *Appl. Environ. Microbiol.*, 59,(1993), 1668.
292. **Lăzău C.**, Rațiu C., Orha C., Mișcă C., Anghelina A., Manea F., Grozescu I., *The XVIth Symposium on Analytical and Environmental Problems*, , Szeged, Hungary, (2009).
293. DENG Hua, K. Cheuk, ZHENG Wei-ning, *Trans. Nanoferrous Met. Soc. China*, 17, (2007), 700.
294. Laura K. Adams, Delina Y. Lyon and Pedro J.J. Alvarez, *Water Research*, 19, (2006), 3527.
295. Rajendran C.G., Ilham F.O., Amir Amani, Marcel De Matas, Anderson D., *Nanotoxicology*, 3, (2009), 33.
296. ISO 9308-1: Water quality - Detection and enumeration of Escherichia Coli and coliform bacteria-Part 1: membrane filtration method, 2000.
297. Blake D. M., Maness P.-C., Huang Z., Wolfrum E. J. and Huang J., *Separation and Purification Methods*, 28(1), (1999), 1.
298. Pham H.N., McDowell T., Wilkins E., *Environ J., Sci. Health A*, 30, (1995), 627.
299. Zhang Z. W., *Rare Metal Mater. Eng.*, 1, (1996), 49 .
300. Vallee B O, Ulmer D D, *Ann. Res. Biochem.* 41, (1972), 91.
301. Rahn R O , Landry L C, *Photochem. Photobiol*, 6, (1973), 29.
302. Ritchie și Jones, 1990 Ritchie J A and Jones C L, *Lett. Appl. Microbiol.* 111. (1990), 52.
303. Sun B., Zhang Wenqin and Wang D., *Bull. Mater. Sci.*, 31, 1, (2008), 61.
304. Kuhn K.P., Chaberny I.F., Massholder K., Stickler M., Benz V.W., Sonntag H.G., Erdinger L., *Chemosphere* 53, (2003), 71.
305. Maness P.C., Smolinski S., Blake D.M., Huang Z., Wolfrum E.J., Jacoby W.A., *Applied and Environmental Microbiology* 65, (1999), 4094.
306. Sunada K., Watanabe T., Hashimoto K., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, (2003), 227.
307. Caballero L., Whitehead K.A., Allen N.S., Verran J., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202, (2009), 92.