

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI**



SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR MATERIALE OXIDICE CU APLICAȚII SPECIALE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Doctorand: Sescu Amalia Maria

Conducător de doctorat: Prof.dr.habil.ing. Harja Maria

IAȘI, 2024

UNIVERSITATEA TEHNICĂ “GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 23.09.2024 la ora 11 în Sala de Consiliu a Facultății de Ingineriei Chimică si Protecția Mediului „Cristofor Simionescu”, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

“SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR MATERIALE OXIDICE CU APLICAȚII SPECIALE”

elaborată de doamna ing. **SESCU Amalia Maria** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

Prof.univ.dr.ing, Măluțan Teodor	președinte
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași	
Prof.univ.dr.habil.ing. Harja Maria	conducător de doctorat
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași	
Conf.univ.dr.ing. Favier Gabriela-Lidia	referent oficial
Univ Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS	
CS II dr.ing. CIOLACU Diana Elena	referent oficial
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași	
Prof.univ.dr.habil.ing. Lisă Gabriela	referent oficial
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași	

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,

Prof.univ.dr.ing. Dan Cascaval

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagit

Cuvânt înainte

Prezenta teză de doctorat reprezintă încheierea unui lung proces de cercetare, dedicare și pasiune.

În primul rând, doresc să îmi exprim profunda recunoștință față de conducătorul meu de doctorat, doamna prof. univ. dr. habil. ing. Maria Harja, a cărei expertiză, răbdare și îndrumare constantă au fost esențiale pentru finalizarea acestui studiu.

Aș dori să mulțumesc, de asemenea, comisiei de doctorat pentru timpul depus în evaluarea acestei lucrări.

Mulțumirile mele se îndreaptă și comisiei de îndrumare: doamnei Conf. univ. dr. ing. Doina Lutic, domnului Conf. univ. dr. habil. ing. Adrian Ungureanu și doamnei Șef lucr. dr. chim. Gabriela-Antoaneta Apostolescu, pentru sfaturile constructive oferite de-a lungul timpului.

O deosebită recunoștință se îndreaptă către doamna Conf. univ. dr. ing. Doina Lutic, de la Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Iași, și către doamna Conf. univ. dr. ing. Lidia Gabriela Favier, de la Univ Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes pentru ajutorul și îndrumarea oferite pe tot parcursul acestui drum și care au contribuit la îmbunătățirea calității cercetării mele.

Nu în ultimul rând, doresc să le mulțumesc părinților mei Ioan și Maria, fraților Alexei și Cosmin și prietenilor pentru dragostea necondiționată, sprijinul moral și încrederea pe care au avut-o în mine pe parcursul acestor ani. Vouă vă dedic această reușită.

*Amalia Maria Sescu
Iași, 2024*

Cuprins

Introducere	5
Partea I. Studiu bibliografic	15
CAP. 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL OBȚINERII MATERIALELOR OXIDICE CU PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE	17
1.1. Considerații generale.....	17
1.2. Potențiale aplicații ale materialelor oxidice.....	19
1.3. Materiale oxidice utilizate în fotocataliză.....	25
1.3.1. Materiale oxidice pe bază de dioxid de titan (TiO ₂).....	25
1.3.2. Materiale oxidice pe bază de dioxid de titan dopat.....	30
1.3.3. Materiale pe bază de oxizi micși.....	32
1.4. Metode de sinteză a materialelor oxidice.....	33
1.5. Metode de dopare a materialelor oxidice.....	42
1.6. Metode de caracterizare a materialelor oxidice.....	45
1.7. Studii de literatură referitoare la proprietățile fotocatalitice ale materialelor oxidice.....	50
Partea a II-a. Contribuții proprii	55
CAP. 2. METODOLOGIA CERCETĂRII EXPERIMENTALE	57
2.1. Obținerea catalizatorilor pe bază de TiO ₂ comercial dopat.....	57
2.2. Sinteza TiO ₂ mezoporos și a TiO ₂ mezoporos dopat.....	60
2.3. Sinteza oxizilor micști Zn ₃ La(OH) ₈ (COOCH ₂).....	66
2.4. Infrastructura de caracterizare fizico-chimică a materialelor solide.....	68
2.5. Compuși organici studiați în fotocataliză.....	69
2.6. Teste și studii fotocatalitice.....	71
CAP. 3. CARACTERIZAREA MATERIALELOR OXIDICE SINTETIZATE	81
3.1. Caracterizarea materialelor pe bază de TiO ₂	82
3.2. Caracterizarea oxizilor micști Zn ₄ La.....	99
3.3. Caracterizarea materialelor oxidice prin spectroscopie UV-DR pentru stabilirea benzii interzise....	106
CAP. 4. STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FOTOCATALITICE ALE MATERIALELOR OXIDICE SINTETIZATE	111
4.1. Testarea materialelor obținute în degradarea fotocatalitică a diverși compuși organici.....	111
4.2. Stabilirea metodei de sinteză pentru obținerea unor materiale oxidice eficiente fotocatalitic.....	121
4.3. Stabilirea influenței diferiților parametri asupra procesului de fotocataliză.....	128
4.4. Studiul comparativ al performanțelor materialelor oxidice sintetizate.....	142
CAP. 5. STUDII REFERITOARE LA STABILITATEA CATALIZATORILOR ȘI CAPACITATEA MAXIMĂ DE MINERALIZARE	157
5.1. Stabilitatea catalizatorilor.....	157
CAP. 6. PROVOCĂRI ȘI PERSPECTIVE DE VIITOR	165
CONCLUZII GENERALE	169
Bibliografie	180

Notă: Rezumatul tezei de doctorat prezintă într-o formă succintă introducerea, metodologia cercetării experimentale și o parte din rezultatele obținute, concluziile generale și bibliografia selectivă. În acest rezumat s-a păstrat numerotarea capitolelor, paragrafelor, figurilor și tabelor utilizate în cadrul tezei de doctorat.

Introducere

Apa este o resursă esențială pentru susținerea vieții, prin urmare calitatea apelor naturale și a celor tratate este domeniul de cea mare importanță pentru protejarea mediului înconjurător și pentru îmbunătățirea condițiilor de viață ale oamenilor.

Evoluția rapidă a industriei duce la producerea unor cantități semnificative de ape ce conțin diverși poluanți. Aceștia pun în pericol sănătatea populația și mediul acvatic. În acest context, se recomandă găsirea unor noi soluții cu privire la gestionarea, prevenirea și depoluarea apelor. Dezvoltarea unor ramuri industriale a determinat deversarea în mediul înconjurător a unor poluanți, care prin efectul nociv au devenit o amenințare pentru calitatea mediului. Dintre poluanți, compușii organici utilizați în medicină sau în produsele fitosanitare sunt deosebit de periculoși deoarece sunt toxici, cancerigeni și mutageni.

Tehnologiile clasice de tratare a apelor poluate generează, la rândul lor, deșeuri secundare care pot prezenta toxicitate, practic realizându-se un transfer al poluanților dintr-un factor de mediu în altul. De aceea, s-au dezvoltat noi metode de depoluare, cum ar fi: procesele de oxidare avansată, procese Fenton și procese de separare membranare. Dintre procesele de oxidare avansată (AOP), fotocataliza eterogenă permite îndepărtarea compușilor organici din apele uzate prin transformarea acestora în produși cu toxicitate redusă pentru mediu.

În ultimii ani, sinteza, caracterizarea și modificarea nano- și micromaterialelor au atras atenția unui număr mare de cercetători datorită potențialelor lor aplicații, cum ar fi: catalizatori, fotocatalizatori, electrozi pentru baterii, senzori de gaze, celule de combustie, celule solare, dispozitive optoelectronice etc.

Nanotehnologia are ca domeniu principal de activitate sinteza, caracterizarea, explorarea și exploatarea materialelor nanostructurate. Nanomaterialele sunt materiale realizate cu ajutorul nanotehnologiilor, în care cel puțin un component funcțional are dimensiuni cuprinse între 1-100 nm, având proprietăți diferite datorită suprafeței specifice mari; sunt considerate a fi materialele secolului XXI. Pe scurt, nanotehnologia reprezintă știința de a realiza obiecte, lucrând la scale apropiate de dimensiunile atomilor.

Pe baza acestor considerente, cercetările desfășurate în cadrul tezei de doctorat au vizat investigarea proprietăților materialelor pe bază de TiO_2 , obținute prin sinteză sau doparea unor produse comerciale și a unor materiale pe bază de oxizi micști, în vederea găsirii unor metode eficiente de sinteză, cu costuri reduse și eficiență fotocatalitică îmbunătățită.

Teza de doctorat „*Sinteza și caracterizarea unor materiale oxidice cu aplicații speciale*” are ca scop general obținerea unor materiale oxidice pe bază de dioxid de titan cu proprietăți îmbunătățite, prin metodele inovative de dopare și prin sinteza de oxizi micști, cu performanțe fotocatalitice deosebite atât în domeniul UV, cât și în vizibil.

Obiectivele specifice propuse pentru realizarea temei sunt:

- ◆ stabilirea metodelor de sinteză cele mai promițătoare, prin studierea datelor din literatura de specialitate;
- ◆ obținerea de noi materiale fotocatalitice oxidice;
- ◆ caracterizarea fizico-chimică a materialelor obținute;
- ◆ testarea materialelor obținute în procese fotocatalitice;
- ◆ analiza critică a procesului de fotocataliză și corelarea performanțelor catalitice cu proprietățile structurale și cele texturale;

- ◆ efectuarea de studii de optimizare pentru a investiga influența condițiilor de operare asupra performanței procesului fotocatalitic: doză de fotocatalizator, pH-ul de lucru, concentrația soluției de poluant și timpul de reacție;
- ◆ modelarea procesului;
- ◆ stabilirea influenței metodei de sinteză asupra eficienței fotocatalizatorilor.

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat prezintă un înalt grad de noutate și originalitate, justificat prin:

- ✓ sinteza unor noi materiale prin metode inovatoare;
- ✓ stabilirea influenței parametrilor asupra gradului de degradare și mineralizare;
- ✓ realizarea unor studii comparative între materiale pe bază de oxid de titan și oxizi micști.

Rezultatele obținute în cadrul tezei de doctorat au fost publicate în 9 articole științifice (5 lucrări în reviste cotate ISI și 4 lucrări indexate BDI), fiind comunicate la 30 conferințe naționale și internaționale.

Teza de doctorat cuprinde două părți, prima fiind dedicată unui studiu detaliat de literatură în care se prezintă stadiul actual al cunoașterii științifice în domeniul temei abordate, iar a doua cuprinde contribuțiile originale proprii în domeniu.

Tema abordată este importantă atât pentru cercetarea fundamentală strategică, cât și pentru cea aplicativă asociată domeniului inginerie chimică. Astfel, teza își propune dezvoltarea unor materiale pe bază de TiO_2 , TiO_2 dopat și oxizi micști, care să prezinte o eficiență fotocatalitică ridicată, un grad avansat de mineralizare și posibilitatea de regenerare pentru reutilizare. Prin analizele și testele specifice efectuate în condiții de laborator s-au evidențiat caracteristicile chimice, morfologice și structurale, precum și proprietățile fotocatalitice ale materialelor obținute. Principalele caracteristici morfo-structurale și texturale ale materialelor oxidice obținute s-au analizat prin combinarea unor tehnici de caracterizare avansată, precum: microscopia electronică de baleiaj (SEM), difracția de raze X (XRD), respectiv adsorbția/desorbția azotului la 77 K.

Teza de doctorat este structurată pe 6 capitole, cuprinzând 15 tabele, 104 figuri și 173 de referințe bibliografice.

Capitolul 1 „Stadiul actual al cercetărilor în domeniul obținerii materialelor oxidice cu proprietăți fotocatalitice”, oferă o prezentare generală a literaturii de specialitate referitor la materialele oxidice, concentrându-se pe materialele pe bază de TiO_2 și aplicațiile lor în procesele de fotodegradare catalitică. În cadrul publicațiilor studiate sunt discutate metodele generale de obținere și caracterizare a materialelor oxidice. O atenție deosebită este acordată datelor din literatură referitoare la utilizarea acestor materiale, în special a TiO_2 , în procesele fotocatalitice, pentru a oferi o imagine comprehensivă a domeniului studiat.

Capitolul 2, intitulat „**Metodologia cercetării experimentale**”, detaliază abordarea metodologică a cercetării și planul experimental urmat în lucrare. În acest capitol sunt descrise metodele de sinteză a probele, se descriu echipamentele și montajele experimentale utilizate în etapa de obținere a materialelor, precum și în studiile de fotocataliză.

În **capitolul 3 „Caracterizarea materialelor oxidice sintetizate”**, sunt prezentate rezultatele analizei morfologice și structurale a materialelor obținute, utilizând microscopia electronică de baleiaj și difracție de raze X. De asemenea, au fost prezentate informații despre suprafața specifică și porozitate prin metoda BET (Brunauer–Emmett–Teller). Măsurarea lărgimii benzii interzise a fost realizată aplicând metode specifice de prelucrare a spectrelor electronice UV obținute în modul reflectanță difuză (DR), precum Kubelka-Munk și Tauc plots. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) a fost utilizată pentru a identifica grupările funcționale și pentru a oferi informații suplimentare despre structura chimică a materialelor sintetizate.

Capitolul 4, cu titlul „**Studiul proprietăților fotocatalitice ale materialelor oxidice sintetizate**”, prezintă rezultatele obținute din testele de fotocataliză eterogenă, menite să demonstreze potențialul fotocatalitic al diverselor materiale în degradarea unor compuși organici utilizați frecvent ca molecule-test, precum 2,4-dinitrofenolul, Rodamina 6G și acidul clofibric. Materialele cu cea mai bună activitate au fost selectate pentru investigații detaliate privind metoda de obținere a materialului fotocatalitic, doza de fotocatalizator, concentrația inițială a poluantului organic, intensitatea luminii și tipul de apă utilizat.

În **capitolul 5** „**Studii referitoare la stabilitatea catalizatorilor și capacitatea maximă de mineralizare**”, se demonstrează capacitatea fotocatalizatorilor de a fi reutilizați în mai multe cicluri consecutive și gradul de mineralizare atins în diverse condiții experimentale.

Capitolul 6, intitulat „**Provocări și perspective de viitor**”, sintetizează principalele provocări legate de procesele de fotocataliză eterogenă, identificând dificultățile majore întâmpinate în acest domeniu. Capitolul oferă, de asemenea, potențiale soluții pentru depășirea acestor obstacole, prezentând strategii de optimizare care ar putea îmbunătăți eficiența și aplicabilitatea fotocatalizatorilor.

Concluziile generale prezintă principalele realizări din teza de doctorat, după care se prezintă noutatea și originalitatea tezei, contribuțiile personale și bibliografia care a stat la baza redactării tezei de doctorat.

CAP. 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL OBȚINERII MATERIALELOR OXIDICE CU PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE

1.1. Considerații generale

În ultimii ani, utilizarea excesivă a produselor farmaceutice, a pesticidelor, agenților tensioactivi etc. a condus la acumularea nedorită în mediu a acestora. Diferite tipuri de poluanți au fost detectați în apele de suprafață, apele subterane, apele uzate și în apa potabilă. Una dintre problemele majore legate de aceste contaminări ale mediului ține în principal de persistența lor, motiv pentru care prin metodele convenționale de tratare a apelor (fizice, chimice și biologice), acestea nu pot fi complet eliminate.

În acest context, procesele de oxidare avansată sunt considerate metode alternative promițătoare de tratare a apelor. Principiul acestora este de a produce radicali hidroxil în apă, care sunt capabili să oxideze o gamă largă de substanțe organice.

În prezent, fotocataliza eterogenă, proces care implică utilizarea unui fotocatalizator semiconductor și iradierea cu lumină UV sau vizibilă, este utilizată pe scară largă pentru eliminarea diferiților compuși organici refractari.

Numeroase cercetări au fost conduse în scopul obținerii unor materiale fotocatalitice care să prezinte activitate catalitică în domeniul vizibil. Proprietățile fizico-chimice ale acestor materiale depind de procesul și condițiile de sinteză, fiind posibilă obținerea unor materiale cu structură amorfă sau cristalină. Proprietățile structurale, electrice și optice pot fi modificate prin schimbarea condițiilor procesului de preparare (Kumar și colab., 2020).

1.2. Potențiale aplicații ale materialelor oxidice

Micro- și nanomaterialele oxidice pot fi utilizate într-o mare varietate de aplicații (fig. 1.2), în numeroase domenii industriale, protecția mediului, cercetare etc., datorită dimensiunilor mici

ale particulelor și implicit a suprafeței active mari. Când dimensiunile particulelor sunt reduse la scară nano, materialul obținut prezintă proprietăți fizice și chimice diferite de proprietățile aceluiași material la scară macro.

Nanotehnologia oferă o serie de instrumente pentru a găsi răspunsuri la probleme urgente, schimbând radical calitatea vieții. În prezent, nanotehnologiile oferă enorm de multe oportunități pentru a crea materiale cu proprietăți speciale/specifice, având aplicații în diverse domenii.

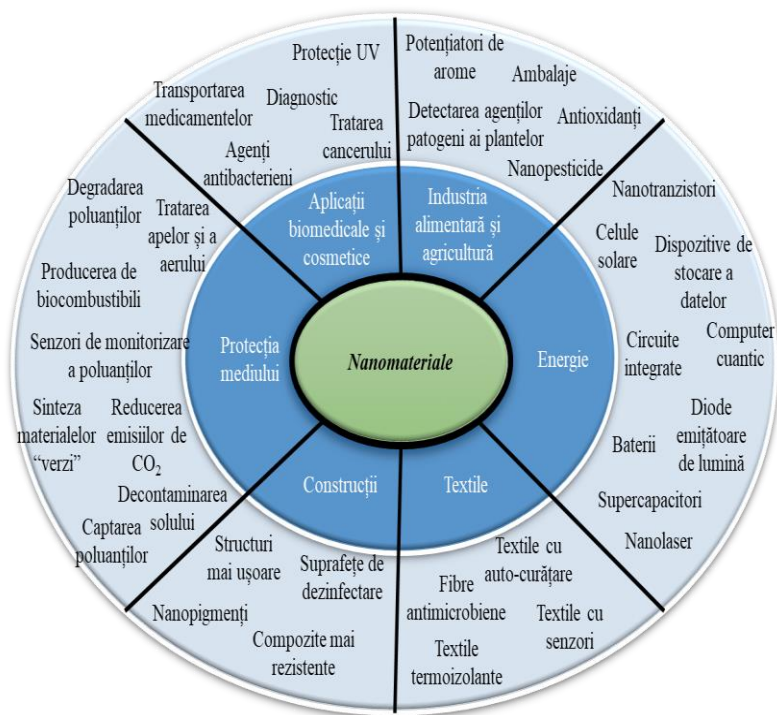


Fig. 1.2. Posibile aplicații ale oxidizilor metalici

Fotocataliza eterogenă

Cele mai interesante aplicații ale nanomaterialelor oxidice în protecția mediului sunt în procesele de oxidare avansată (AOP), ce s-au dezvoltat ca noi procese mai eficiente în tratarea apelor uzate pentru a înlocui sau completa tehnologiile convenționale, fizico-chimice și biologice, prin care nu este posibilă degradarea compușilor organici refractari.

Procesele de oxidare avansată constituie un grup de tehnologii similare, dar nu identice, bazate predominant pe producția unor radicali hidroxil, foarte reactivi. AOP includ procesele de fotocataliză eterogenă și omogenă, procesele Fenton, ozonare, utilizarea ultrasunetelor, microundelor și iradierea γ , procese electrochimice și procese de oxidare umedă.

Dintre procesele de oxidare avansată, fotocataliza eterogenă este larg abordată în cercetarea științifică, fiind un proces prietenos cu mediul și care nu necesită energie termică (operează la temperatura ambiantă), catalizatorul fiind activat de fotoni.

Fotocataliza eterogenă este o tehnologie bazată pe iradierea unui catalizator, de obicei un semiconductor, care poate fi fotoexcitat pentru a forma centre donoare de electroni (reducătoare) și centre acceptoare de electroni (oxidante). Orbitalii moleculari ai semiconductorilor au o structură în benzi. Benzile de interes în fotocataliză sunt banda de valență ocupată cu electroni (BV) și banda de conducție neocupată (BC), separate de banda liberă/interzisă (E_b).

Atunci când semiconductorul este iradiat, fotonii sunt absorbiți, iar energia lor este transferată unor electroni din banda de valență care trec în banda de conducție. Are loc astfel separarea electronilor (e^-) de golurile (h^+) rămase în banda de valență, care fie se pot recombină generând căldură, fie sunt implicate în reacțiile cu transfer de electroni cu alte specii prezente în soluție (reacții de reducere cu specii acceptoare de electroni (A) și respectiv reacții de oxidare cu specii donoare de electroni (D)). Pentru ca reacțiile de oxidare să aibă loc, potențialul de oxidare al benzii de valență trebuie să fie mai mare decât al speciei oxidate.

Cel mai important criteriu în alegerea fotocatalizatorilor îl reprezintă eficiența de degradare a poluanților, care depinde de eficiența generării radicalilor liberi. Pe lângă aceasta, fotocatalizatorii trebuie să prezinte stabilitate chimică, să nu fie toxici, să fie ușor de obținut și convenabili din punct de vedere economic (disponibili comercial și ieftini).

1.3. Materiale oxidice utilizate în fotocataliză

1.3.1. Materiale oxidice pe bază de dioxid de titan (TiO_2)

Dioxidul de titan (TiO_2), unul dintre cei mai studiați oxizi metalici, are activitate fotocatalitică excelentă, potențial antimicrobian și capacitate de autocurățare. TiO_2 a atras un deosebit interes datorită multiplelor sale avantaje, cum ar fi: rezistența la coroziune, stabilitate, lipsa toxicității, costuri reduse, făcându-l un candidat ideal pentru aplicații energetice și de mediu (Verma și colab., 2022). De la descoperirea proprietăților TiO_2 numeroase cercetări s-au concentrat pe înțelegerea mecanismului fundamental și pe exploatarea sa în diferite domenii, ca de exemplu: senzori, celule solare, baterii, fotocatalizatori, pigmenți și vopseluri, făcându-l unul dintre cele mai importante materiale în viața de zi cu zi.

1.3.2. Materiale oxidice pe bază de dioxid de titan dopat

Din cauza limitărilor TiO_2 menționate mai sus, mulți cercetători dezvoltă materiale oxidice prin doparea TiO_2 , aceasta fiind una dintre cele mai simple și eficiente strategii de a îmbunătăți activitatea TiO_2 în procesele de fotocataliză eterogenă.

Cea mai mare provocare privind limitările TiO_2 o reprezintă recombinația rapidă a perechilor electron-gol. Evitarea recombinației păstrează sarcinile pe solid, determinând generarea de radicali liberi, responsabili pentru eficiența degradării fotocatalitice (Onkani și colab., 2020).

1.3.3. Materiale pe bază de oxizi micști

Utilizarea materialelor compozite de tip oxizi micști a atras atenția în ultimii ani datorită posibilității de a le modifica proprietățile pentru o mai bună performanță în fotocataliză (Juma și colab., 2017). Prin asamblarea a doi sau mai mulți oxizi metalici cu valori diferite ale energiei benzilor interzise, se formează o heterojuncțiune la interfețele oxizilor, facilitând generarea perechilor electron-gol generate și limitarea recombinațiilor acestora (Kubiak și colab., 2020). Un avantaj al acestor materiale îl reprezintă obținerea prin metode simple și ieftine.

1.4. Metode de sinteză a materialelor oxidice

Alegerea metodei de sinteză este un factor cheie în obținerea unor materiale eficiente și reprezintă o provocare pentru cercetători. În funcție de originea materialelor și metoda de sinteză selectată, materialele posedă diferite proprietăți fizico-chimice, structurale și morfologice, ce sunt importante într-o mare varietate de aplicații (Dhand și colab., 2015).

Metoda sol-gel

Este în prezent una dintre cele mai investigate metode chimice de sinteză a solidelor, deoarece poate fi aplicată unei game largi de materiale, fiind un procedeu versatil utilizat pentru sinteza diferitelor materiale oxidice, permițând totodată posibilitatea de a controla forma, textura, dimensiunile și distribuția dimensiunilor particulelor. Metoda sol-gel facilitează prepararea fotocatalizatorilor fie ca pulberi, fie ca straturi subțiri (pelicule). În plus, metoda este foarte eficientă pentru sinteza materialelor nanocompozite în care diferite faze pot fi bine dispersate într-o matrice anorganică. Un astfel de exemplu este doparea dioxidului de titan cu diferiți ioni metalici sau nemetalici.

Comparativ cu alte metode, metoda sol-gel are diferite avantaje, cum ar fi:

- permiterea dopării prin metoda impregnării umede;
- produsul prezintă o bună omogenitate și puritate;
- procesul poate fi condus la temperaturi scăzute, chiar la temperatura ambiantă;
- procesul oferă un control excelent asupra stoechiometriei sistemelor multifazice, formă, dimensiuni și proprietăți fizico-chimice;
- metoda poate fi utilizată pentru sinteza diferitelor materiale hibride.

Metoda (co)precipitării

Precipitarea oxizilor metalici din soluție și varianta de coprecipitare (utilizarea unui amestec de două sau mai multe săruri de metale diferite) este una dintre cele mai simple și rapide metode, care necesită montaje simple și înregistrează consum mic de energie și care poate duce la obținerea materialelor nanostructurate la temperaturi joase (Rangel și colab., 2020).

Această metodă presupune amestecarea soluțiilor de săruri metalice precursore la temperaturi joase, de obicei apropiate de temperatura ambiantă (excepțional 60-80 °C), cu o soluție de bază anorganică (cel mai comun, NaOH) adăugată treptat, pentru precipitarea hidroxizilor metalici; de multe ori, în cazul metalelor tranziționale, hidroxizii se deshidratează spontan (parțial) la oxizi. Precipitatul obținut este filtrat, spălat, uscat și poate fi suspus ulterior unor tratamente termice. Reproducibilitatea calității produsului de (co)precipitare depinde de valorile concentrațiilor precursorilor și agentului de (co)precipitare, valoarea aleasă și menținerea constantă a pH-ului, viteza de adăugare a precipitantului, intensitatea agitării, temperatură etc.

1.5. Metode de dopare a materialelor oxidice

Noțiunea de dopare sau impurificare se referă la introducerea de atomi străini într-un material semiconductor. Gradul de impurificare a unui material oxidic metalic este dat de concentrația molară a impurităților, adică de raportul dintre numărul de atomi străini și numărul atomilor-gazdă.

Particulele de oxid de metal sunt considerate a avea potențialul de a genera specii reactive cu conținut de oxigen, unul dintre mecanismele cheie care stau la baza nanotoxicității.

Doparea oxizilor metalici se face pentru a obține performanțe electronice, optice și catalitice îmbunătățite. Scopul major al acestei operații este de a obține control asupra dopării, care influențează caracteristicile transferului de electroni prin schimbări în structura cristalină a particulelor.

Impregnare în exces de soluție

În această metodă, solidul supus dopării se pune în contact cu un volum relativ mare de soluție ce conține precursorul. După un anumit timp de contact necesar pentru a permite difuzia dopantului în structura poroasă a solidului, excesul de solvent este eliminat prin uscare (temperatura de uscare se alege în așa fel încât difuzia dopantului în pori să fie avantajată de

creșterea concentrației de dopant să fie benefică pentru avansarea dopării asociată cu difuzia dopantului în pori). Consistența amestecului se schimbă în decursul evaporării solventului, formându-se o pastă a cărei supraîncălzire trebuie evitată.

Impregnare incipientă umedă (Incipient Wet Impregnation - IWI)

În această metodă, precursorul de dopant este dizolvat într-un volum redus de solvent, de obicei apropiat de valoarea volumului liber al porilor solidului. Soluția conținând metal este turnată brusc pentru solidul încălzit un timp (2 h sau mai mult) la o temperatură care să asigure curățarea suprafeței de orice specie adsorbită (200 °C), astfel încât porii liberi să aibă activat întregul potențial de adsorbție. Porii exercită adsorbția soluției de dopant foarte rapid, prin capilaritate. Astfel, întregul volum de pori se umple cu soluție și se asigură repartizarea uniformă a dopantului în interiorul acestora. Temperatura mare folosită la aplicarea procedurii are și rolul de a evapora rapid solventul din pori, evitând difuzia particulelor spre zona deschiderii porilor și evitând riscul înfundării sau îngustării majore a acestora. Drept solvenți pentru dopare prin IWI se preferă alcoolii.

Solidul obținut este apoi uscat și calcinat pentru activare. Încărcarea maximă cu dopant este limitată de solubilitatea precursorului. Profilul de concentrație al compusului impregnat depinde de condițiile de transfer de masă din pori în timpul impregnării și uscării.

1.6. Metode de caracterizare a materialelor oxidice

Pe măsură ce nevoia utilizării nanomaterialelor în diferite procese crește, este necesară caracterizarea acestora pentru o mai bună înțelegere a activității lor și pentru un control mai bun asupra calității produselor.

Caracterizarea nanomaterialelor joacă un rol important în determinarea proprietăților optice și fizico-chimice ale nanomaterialelor. Sunt disponibile multe instrumente pentru măsurarea acestor caracteristici, printre care cele mai comune și utilizate sunt microscopia difractometria de raze X (XRD), electronică de baleiaj (SEM), analiza chimică elementală (EDS), analiză Brunauer-Emmett-Teller (BET), spectroscopia UV-VIS, spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR).

1.7. Studii de literatură referitoare la proprietățile fotocatalitice ale materialelor oxidice

Interesul pentru utilizarea nanomaterialelor semiconductoare pe bază de oxizi metalici în procesele de fotocataliză eterogenă a crescut considerabil în ultimele decenii, datorită proprietăților de reactivitate activată de lumină, precum și de stabilitatea lor, costurilor mici și metode relativ simple de obținere, fig. 1.16.

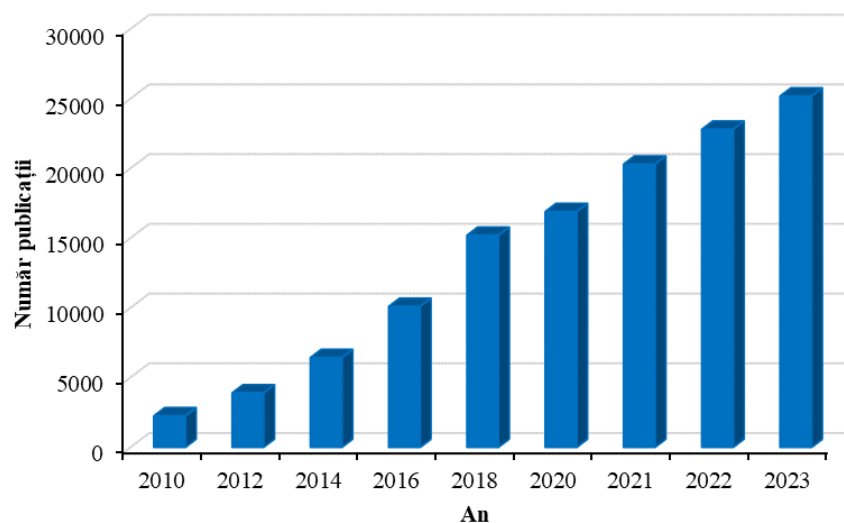


Fig. 1.16. Numărul publicațiilor recente referitoare la utilizarea nanomaterialelor în procesele de fotodegradare

Un factor important în îmbunătățirea activității fotocatalizatorilor este modificarea structurii superficiale, ce modifică transferul de sarcini electrice, prin doparea catalizatorilor cu oxizi sau ioni. Aceste dopări pot duce la modificarea lățimii sau poziției benzii interzise.

Tab. 1.2. prezintă diferite materiale oxidice utilizate în procesul de fotocataliză eterogenă pentru degradarea unor compuși organici.

Tab.1.2. Efectul dopanților în activitatea fotocatalitică a diferiți catalizatori

Catalizator	Metodă de sinteză	Condiții proces fotocataliză	Degradare, %	Referință
TiO ₂ P25 1% Au/TiO ₂ 1% Pd/TiO ₂ 0,5% Au- 0,5% Pd/TiO ₂	Imobilizare sol modificată	3 g/L catalizator 1 mM fenol Lungime de undă 350 nm	64,5 73,4 86,4 69	Yilleng și colab. 2018
TiO ₂ anatas 1% Pd-TiO ₂	Impregnare în exces de soluție	1 g/L catalizator 0,5 mM fenol Lungime de undă 365 nm	63 98	Fodor și colab., 2017
TiO ₂ 0,25Pd/TiO ₂ 0,5Pd/TiO ₂ 0,75Pd/TiO ₂ 1Pd/TiO ₂	Sol-gel	1 g/L 20 mg/L albastru de metilen pH = 7 Iradieră UV	96,7 98,4 99,4 98,4 96,4	Nguyen și colab., 2018
TiO ₂ 1,0Pt/TiO ₂	Metoda hidrotermală Reducere chimică	2 g/L 5x10 ⁻⁵ mol/L metil oranj pH = 6,5 Iradieră solară	80 100	Lakshmanareddy și colab., 2019
BiOI In-1 BiOI	Precipitare	800 mg/L catalizator 20 mg/L p-cloroanilină	18 79	Li și colab., 2017

In-2 BiOI	Metoda hidrotermală	iradiere lumină vizibilă	90	
In-4 BiOI			70	
Ag ₃ PO ₄	Precipitare	800 mg/L catalizator	40	Lee și colab., 2020
SO ₄ -Ag ₃ PO ₄		5 mg/L tiaclopid	99	
		Iradiere lumină vizibilă		
Cu ₂ O	Metoda solvotermală	600 mg/L catalizator	76,1	Xu și colab, 2021
0,1Zn-Cu ₂ O		20 mg/L ciprofloxacin	82,4	
0,05Zn-Cu ₂ O		Iradiere lumină vizibilă	94,6	
0,01Zn-Cu ₂ O			81,7	

Chen și colab., (2013) au obținut nanotuburi de titați (TNT) pentru reducerea NO, pornind de la forma comercială P-25 de TiO₂, prin metoda hidrotermală. P-25 a fost amestecat cu o soluție 10 mol/L NaOH și apoi transferat într-o autoclavă. Tratamentul hidrotermal a fost efectuat la 140 °C timp de 24 h, după care precipitatul a fost filtrat și spălat. Probele de TNT au fost spălate cu soluție 0,1 M NaOH la pH 12 (TNT-AL), cu soluție 0,1 M HCl la pH 2 (TNT-AC) și cu apă până la pH 7 (TNT-NE). Suporturile TNT au fost dopate cu Mn prin impregnare umedă.

CAP. 2. METODOLOGIA CERCETĂRII EXPERIMENTALE

Cercetarea experimentală a avut ca scop îmbunătățirea proprietăților fotocatalitice a unor materiale comerciale și sinteza unor noi materiale oxidice pe bază de TiO₂ și oxizi micști. Scopurile sintezei și dopării au fost obținerea unor materiale în care să se reducă viteza de recombinare a perechii electron-gol și mărirea vitezei de reacție.

În acest scop, pe baza datelor din literatură și a unor teste inițiale, s-au adoptat diferite metode de dopare și sinteză. Pentru a realiza micșorarea vitezei de recombinare electron-gol, catalizatorii conținând TiO₂ au fost sintetizați prin metodele sol-gel, sol-gel modificată și metoda auto-asamblării induse de evaporare (EISA - evaporation-induced self assembly). Pentru doparea cu metale nobile a dioxidului de titan comercial au fost utilizate două metode: metoda impregnării umede incipiente și metoda impregnării în exces de soluție.

2.1. Obținerea catalizatorilor pe bază de TiO₂ comercial dopat

În cercetările vizând doparea cu metale nobile, s-a folosit dioxidul de titan comercial achiziționat de la Acros Organics, cu conținut de anatas peste 98%. Ca dopanți s-au folosit ioni de Pd, Au și Pt provenind din clorură de paladiu (PdCl₂), clorură de aur (AuCl) și clorură de platină (PtCl₂), de la Sigma-Aldrich.

Alți reactivi: acidul clorhidric (HCl, 37%) și etanolul absolut (EtOH) au fost achiziționați de la Silal-Trading SRL și, respectiv, Sigma-Aldrich. Toate substanțele chimice se folosesc fără nici o purificare sau modificare anterioară.

Doparea TiO₂ cu ioni metalici (0,5% molar și 1% molar) a fost făcută prin metoda impregnării umede incipiente (IWI) și metoda impregnării în exces de soluție în prezență de ultrasunete (US). Soluțiile de dopant au fost preparate prin dizolvarea clorurilor într-o cantitate redusă de HCl, peste care s-a adăugat EtOH.

Operațiile efectuate pentru obținerea TiO₂ comercial dopat cu ioni de metale nobile sunt prezentate în Fig. 2.2.

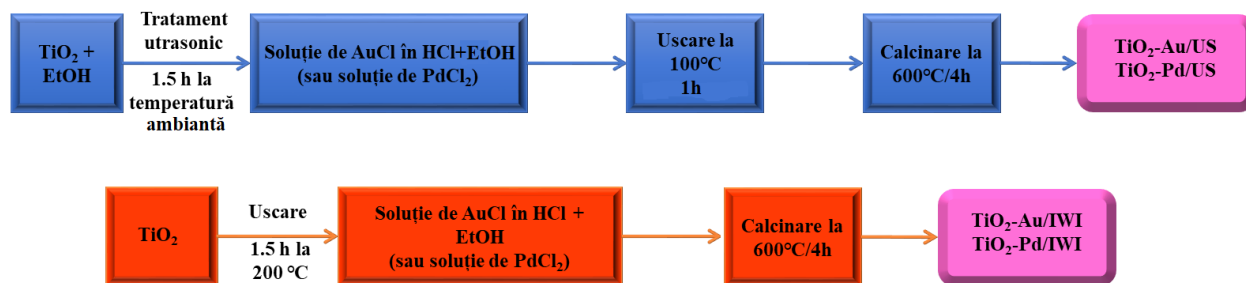


Fig. 2.2. Principale etape pentru prepararea TiO_2 comercial dopat

Impregnarea incipientă umedă (IWI)

Pentru obținerea probelor prin metoda impregnării umede incipiente, pulberea de TiO_2 a fost activată în etuvă, la temperatura de $200^\circ C$ timp de 2h pentru golirea avansată a porilor de vapori de apă, urme de substanțe organice, dioxid de carbon etc. Peste pulberea fierbinte s-a adăugat rapid soluția alcoolică de dopant și creuzetul a fost imediat acoperit cu un capac. Probele obținute au fost răcite, apoi calcinate la $600^\circ C$, timp de 4h, cu o viteză de încălzire de $2^\circ C/min$, pentru descompunerea sărurilor și obținerea metalului nobil dispersat pe TiO_2 , urmată de răcire spontană.

Impregnare în exces de soluție și tratare cu ultrasunete

Pentru această procedură s-a utilizat dispozitivul Sonics VCX-750 Vibra Cell Ultra Sonic Processor, folosind cicluri de puls/pauze de 2/2 s. Dioxidul de titan a fost dispersat în etanol, apoi supus acțiunii ultrasunetelor timp de 1,5 h prin intermediul unui horn ultrasonic, după care s-a adăugat soluția alcoolică de dopant ($PdCl_2$, respectiv $AuCl$), continuând ultrasonarea pentru încă o oră, fig. 2.4.



a) Sinteza TiO_2_{US}



b) Îndepărtarea solventului

Fig. 2.4. Sinteza fotocatalizatorilor dopați prin metoda US

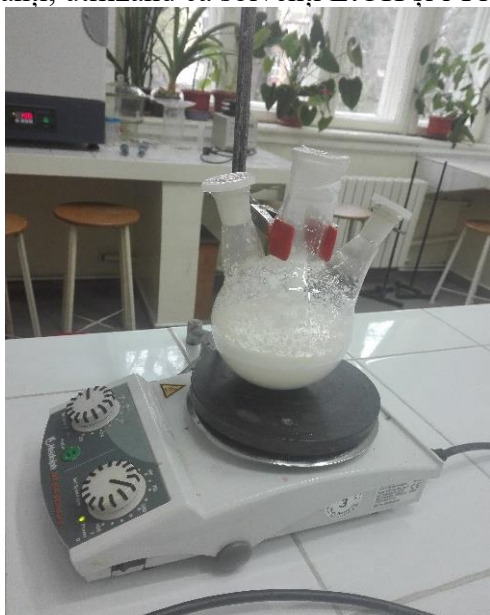
Pentru a elimina solventul, probele obținute au fost încălzite pe o plită magnetică sub agitare și la temperatură de $100^\circ C$. După eliminarea solventului, probele au fost calcinate la $600^\circ C$, timp de 4 h, cu o viteză de încălzire de $2^\circ C/min$, urmată de răcire spontană.

2.2. Sinteza TiO_2 mezoporos și a TiO_2 mezoporos dopat

O serie de materiale mezoporoase pe bază de TiO_2 au fost obținute prin metoda sol-gel, metoda sol-gel asistată de ultrasunete și metoda auto-asamblării induse de evaporare. Tetrabutoxidul de titan (TIBT) folosit a fost produs Merck, tetraizopropoxidul de titan (TTIP), etanolul (EtOH) și bromura de cetiltrimetilamoniu (CTAB) au fost produse Sigma-Aldrich, izopropanolul (i-PrOH) provenit de la Chemical Company, acidul clorhidric (HCl) de la Silal Trading, iar ureea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) de la Reactivul București.

Metoda sol-gel (fig. 2.5)

Pentru sintezele probelor $\text{TiO}_2/\text{EtOH}_{550}$, $\text{TiO}_2/\text{EtOH}_{650}$, $\text{TiO}_2/\text{EtOH}_{750}$, $\text{TiO}_2/\text{i-PrOH}_{550}$, $\text{TiO}_2/\text{i-PrOH}_{650}$, $\text{TiO}_2/\text{i-PrOH}_{750}$, au fost păstrate aceleași rapoarte molare între reactanți, utilizând ca solvenți EtOH și i-PrOH.



a) Sinteza TiO_2 mezoporos



b) Sinteza sub reflux

Fig. 2.5. Sinteza TiO_2 mezoporos prin metoda sol-gel

Rapoartele molare pentru aceasta sinteză au fost:



CTAB a fost dizolvată în jumătate din cantitatea de apă și ulterior s-a adăugat o jumătate din cantitatea de EtOH, respectiv i-PrOH. Separat, a fost preparată soluția de TTIP în EtOH, respectiv i-PrOH, agitându-se pentru 30 min. S-a adăugat picătură cu picătură TTIP în soluția de CTAB, menținând agitarea. Separat s-a dizolvat ureea în cealaltă jumătate de apă și s-a adăugat în amestecul TiO_2 , apoi amestecul a fost transvazat într-un balon cu fund rotund și s-a încălzit pe baie de ulei la temperatura de 125°C sub reflux și sub agitare la 1000-1200 rpm, timp de 14 ore. După răcire, amestecul a fost centrifugat timp de 10 min, la 4000 rpm și spălat cu apă distilată. Pentru a elimina excesul de apă, produsul a fost centrifugat din nou și lăsat la uscat în etuvă, la 60°C , după care a fost mojarat și calcinat la 550°C , 650°C și 750°C , cu rata de încălzire de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, timp de 6h.

Proba TiO₂/EtOH_10%La_550 a fost obținută prin doparea unei părți din proba TiO₂/EtOH_550 prin metoda IWI (peste proba activată timp de 2 h la temperatura de 200°C s-a adăugat rapid o soluție conținând ioni de La).

2.3. Sinteza oxizilor micști Zn₃La(OH)₈(COOCH₂)

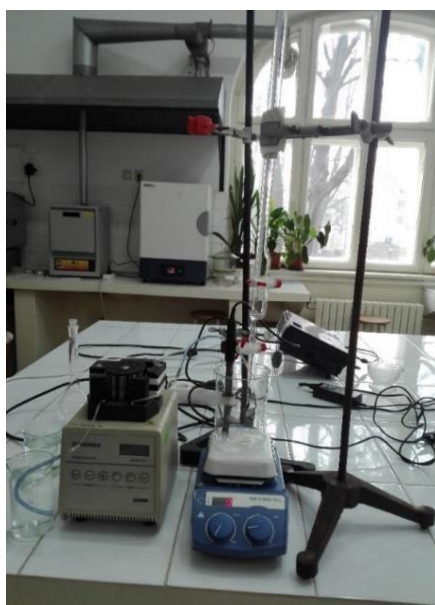
Oxizii micști au fost sintetizați prin coprecipitarea unui amestec de săruri solubile de zinc și lantan, la o valoare constantă a pH-ului de 10, prin utilizarea unei soluții de NaOH 1M.

Substanțele chimice folosite au fost de calitate analitică și au fost folosite fără purificări preliminare (azotat de zinc, acetat de lantan și hidroxid de sodiu, Sigma-Aldrich). Preparările au fost făcute folosind apă distilată. S-au preparat 500 mL de soluție de săruri precursore prin amestecarea soluțiilor individuale ale celor două săruri, astfel încât să conțină o concentrație totală de metale de 0,5 mol/L și un raport molar Zn:La de 4:1. Amestecul de soluții de săruri a fost adăugat lent, cu o pompă peristaltică (debit de 10 mL/min) într-un pahar, sub agitare continuă magnetică, adăugând în același timp o soluție de NaOH 1M, în debit de picături reglate pentru a menține valoarea pH-ului la 10 ± 0,2. Pentru a stabili valoarea pH-ului corespunzător încă de la începutul reacției, un volum inițial de 30 mL de apă a fost introdus în pahar înainte de a picura amestecul de săruri metalice și soluția de NaOH.

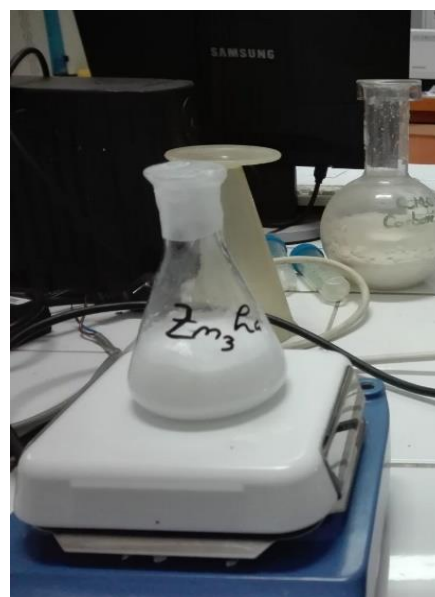
În tabelul 2.3. și fig. 2.10 se găsesc informațiile referitoare la condițiile de lucru pentru obținerea oxidului micști Zn-La.

Tab. 2.3. Condiții de lucru pentru sinteza oxizilor micști

Co-precipitare				
Substanțe	Zn(CH ₃ CO ₂) ₂	La(CH ₃ CO ₂) ₃	H ₂ O	Calcinare
Catalizator	g	g	mL	°C
Zn ₄ La	22	6,42	250	-
Zn ₄ La_400	22	6,42	250	400



a) oxizi micști nedopați



b) oxizi micști dopați

Fig. 2.10. Sinteza oxizilor micști

După terminarea adăugării reactanților, amestecul a fost maturat la temperatura camerei timp de 30 de minute sub agitare continuă, apoi a fost încălzit pe o baie cu ulei, sub reflux, la 100 °C sub agitare intensă (750 rpm), timp de 14 ore.

După răcire, produsul a fost separat prin centrifugare (10 min la 4000 rpm), spălat de cinci ori cu apă distilată și apoi uscat timp de 24 de ore la 60 °C.

O parte din solidul obținut a fost calcinat la temperatura de 400°C, cu viteza de încălzire de 1°C/min, timp de 4h. Altă porțiune a fost supusă la schimb ionic astfel: o cantitate de Zn₄La a fost introdusă într-o soluție de NaWO₄ și agitată 24h. Reconstrucția a presupus agitarea timp de 24 ore a unei porțiuni din proba calcinată în soluție de acetat de lantan.

2.4. Infrastructura de caracterizare fizico-chimică a materialelor solide

Materialele obținute au fost caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX), spectroscopie în infraroșu (IR), difracție de raze X (XRD), adsorbția azotului la 77K (BET) și spectroscopie cu reflexie difuză (UV-DR) pe solide.

Microscopie electronică de baleiaj (SEM) - Imaginile SEM și EDX au fost obținute cu ajutorul microscopului JEOL JSM 7100 F EDS EBSD Oxford. **Difractogramele de raze X** au fost obținute cu sistemul Shimadzu D6000 (2 theta = 5–80°), utilizând radiație CuK α ($\lambda = 1.5406$ Å). Adsorbția azotului pentru determinarea suprafețelor specifice a fost realizată cu aparatul Nova 2200. **Spectrele UV-DR** folosește la determinarea mărimii benzii interzise au fost trasate pe un spectrofotometru Shimadzu 1700.

Spectrele IR au fost obținute cu ajutorul sistemului IS5FT-IR, de la ThermoScientific.

2.5. Compuși organici studiați în fotocataliză

a) Acid clorfibric

Acidul clofibric (CA) (denumire IUPAC: acid 2-(4-clorofenoxi)-2-metilpropanoic) este un compus farmaceutic refractar, identificat ca poluant de mediu, care atrage atenția din cauza biodegradabilității sale scăzute și persistenței îndelungate în mediu. CA este utilizat ca erbicid și agent de creștere a plantelor și este, de asemenea, un metabolit al clofibratului folosit ca agent de scădere a colesterolului, ajungând astfel după excreție în apele uzate.

b) Rodamina 6G

Rodamina 6G (R6G) este un colorant organic fluorescent, foarte stabil în soluții apoase, utilizat pe scară largă ca trasor pentru a evidenția caracteristicile proprietăților de curgere, fluorescența, precum și în stabilirea diagnosticului ELISA în medicină și patologia plantelor. Este, de asemenea, utilizat și în industria textilă drept colorant pentru lână, bumbac, mătase și hârtie.

c) 2,4-dinitrofenol

2,4-dinitrofenolul (2,4DNP) aparține grupului fenolilor, bine cunoscut pentru potențialul lor cancerigen și utilizat pe scară largă ca precursor pentru coloranți și pesticide. Este un compus foarte toxic și, datorită biodegradabilității sale scăzute, este dificil de îndepărtat prin tratamente de epurare convenționale a apelor uzate (Lutic și colab., 2017).

2.6. Teste și studii fotocatalitice

Catalizatorii obținuți au fost utilizați în procese fotocatalitice eterogene pentru degradarea unor compuși organici din soluții apoase. Experimentele inițiale au fost efectuate într-un reactor cilindric, cu agitare magnetică în interiorul căruia s-a introdus un tub cilindric de cuarț, în care a

fost plasată o lampă Osram UV-A de 9W (având lungimea de undă maximă de 370 nm). Reactorul fotocatalitic este prezentat în fig. 2.12



Fig. 2.12. Reactorul fotocatalitic utilizat pentru testarea preliminară a materialelor obținute (volum util de 0,25 L)

Înainte de iradiere, soluția a fost ținută în întuneric timp de 30 min pentru a ajunge la echilibru adsorbție-desorbție. Reacțiile fotocatalitice au fost efectuate pe durata de 120 min, la o concentrație a poluantului de 20 ppm și doze de 1g/L fotocatalizator.

Pentru a studia detaliat influența diferiților parametri asupra procesului de degradare fotocatalitică, s-au folosit două sisteme fotocatalitice.

Primul reactor (Fig. 2.13a), cu volumul util de 1 L, agitare magnetică și iradiere internă a fost utilizat în studiul materialelor pe bază de TiO_2 dopat. Sursa de lumină UV a fost o lampă cu vapori de mercur (Philips PL-S 24W/10/4P), plasată în interiorul unui tub cilindric de cuarț.



Fig. 2.13 (a) Reactorul fotocatalitic utilizat pentru testarea materialelor obținute cu o capacitate utilă de 1 L



Fig. 2.13 (b) Reactorul fotocatalitic utilizat pentru testarea materialelor obținute cu o capacitate utilă de 0,25 L

Al doilea reactor (Fig. 2.13b), cu un volum util de 0,25L și agitare magnetică a fost utilizat în studiul materialelor TiO_2 mezoporos și a oxizilor micști, fie sub acțiunea luminii ultraviolete, fie a luminii vizibile. Sursa de lumină UV a fost o lampă cu vapori de mercur (Philips PL-S 9W), emite radiații între 350 și 400 nm (lungimea de undă maximă de emisie a fost centrată la 365 nm), iar sursa de lumină vizibilă a fost o lampă fluorescentă (Sylvania, 9W), plasate într-un tub de sticlă pyrex și poziționat axial în interiorul reactorului. Omogenitatea soluțiilor s-a păstrat prin agitare magnetică. Sistemele utilizate pentru testele fotocatalitice sunt prezentate în fig. 2.13

Înainte de a iradia fotocatalizatorul cu lumină UV, respectiv VIS, soluția apoasă împreună cu fotocatalizatorul au fost ținute în întuneric timp de 30 min pentru a ajunge la echilibru adsorbție-desorbție. Probele au fost prelevate folosind seringi, la durate de timp stabilite, filtrate prin filtre cu porozitate de 0,45 microni adaptabile la seringă, pentru separarea particulelor de fotocatalizator, și analizate spectrofotometric sau prin HPLC pentru determinarea concentrației de poluant.

Pentru studiul procesului de fotocataliză, au fost variați diferiți parametri cum ar fi concentrația poluantului, doza de fotocatalizator, fluxul de lumină, tipul de apă (pură sau imitând sisteme reale), influența sărurilor și a inhibitorilor.

Metode de analiză

a) Spectrofotometrie UV-VIS

Concentrația reziduală de poluant, în cazul experimentelor preliminare, a fost analizată prin spectrofotometrie UV-VIS, utilizând sistemul Shimadzu 1700.

b) Concentrația reziduală determinată prin cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC), utilizând un sistem WATERS 600 PDA.

c) Analiza carbonului organic total (COT)

Conținutul în carbon al tuturor probelor (măsură globală a cantității de substanță organică dizolvată în apă) a fost analizată cu SHIMADZU TOC-VCPH.

CAP. 3. CARACTERIZAREA MATERIALELOR OXIDICE SINTETIZATE

Proprietățile optice și fizico-chimice ale materialelor sintetizate (Tabel 3.1) în această teză au fost evaluate prin microscopie electronică de baleiaj pentru determinarea morfologiei particulelor, analiza chimică elementală pentru identificarea elementelor constitutive ale straturilor de atomi de la suprafață, iar structura chimică a fost analizată prin spectroscopie în infraroșu (FT-IR). Determinarea structurii cristalografice s-a realizat prin difractometria de raze X, iar structura poroasă a solidelor s-a efectuat prin măsurarea cantităților adsorbite și desorbite de N la 77K (BET). Spectroscopia UV-VIS a fost utilizată pentru determinarea benzii interzise.

Tab. 3.1. Tipurile de fotocatalizatori caracterizați

Tipul de fotocatalizator	Denumire probă	Metodă de sinteză	Caracterizări
TiO ₂ comercial dopat	TiO ₂ -Au/IWI TiO ₂ -Pd/IWI	Impregnare incipientă umedă	SEM, EDX, XRD, BET, FT-IR, UV-DR
Materiale mezoporoase	TiO ₂ _SG TiO ₂ /EtOH_550 TiO ₂ /EtOH_650 TiO ₂ /EtOH_750 TiO ₂ /i-PrOH_550 TiO ₂ /i-PrOH_650 TiO ₂ /i-PrOH_750	Sol-gel	UV-DR, BET, XRD SEM, XRD, BET, FT-IR, UV-DR
	TiO ₂ _SG-US TiO ₂ _SG-US/W TiO ₂ _SG-US/Ce TiO ₂ -SG-USN	Sol-gel asistată de ultrasunete	UV-DR, BET
	TiO ₂ _EISA TiO ₂ _EISA_W	Auto-asamblare indusă de evaporare	BET
Oxizi micști	Zn ₄ La Zn ₄ La_400	Co-precipitare	SEM, EDX, XRD, BET, FT-IR, UV-DR

3.1. Caracterizarea materialelor pe bază de TiO₂

Microscopia electronica de baleiaj (SEM)

TiO₂ Acros dopat

În fig.3.1. sunt prezentate imaginile SEM ale celor trei catalizatori dopați. Morfologia este asemănătoare, oricare ar fi specia de metal nobil folosit, iar distribuția dopanților pe suprafața suportului este uniformă.

Pentru imaginile notate (a, c), detecția se bazează pe captarea electronilor secundari emiși în timpul bombardării probei cu electroni incidenți (SEI), în timp ce imaginile notate (b, d) sunt obținute din captarea electronilor retrodifuzati, oferind un contrast specific conform compoziției probei. Se poate observa ca proba dopată cu Au oferă o imagine mai luminoasă decât proba dopată cu paladiu, aurul fiind un conductor electronic mai bun.

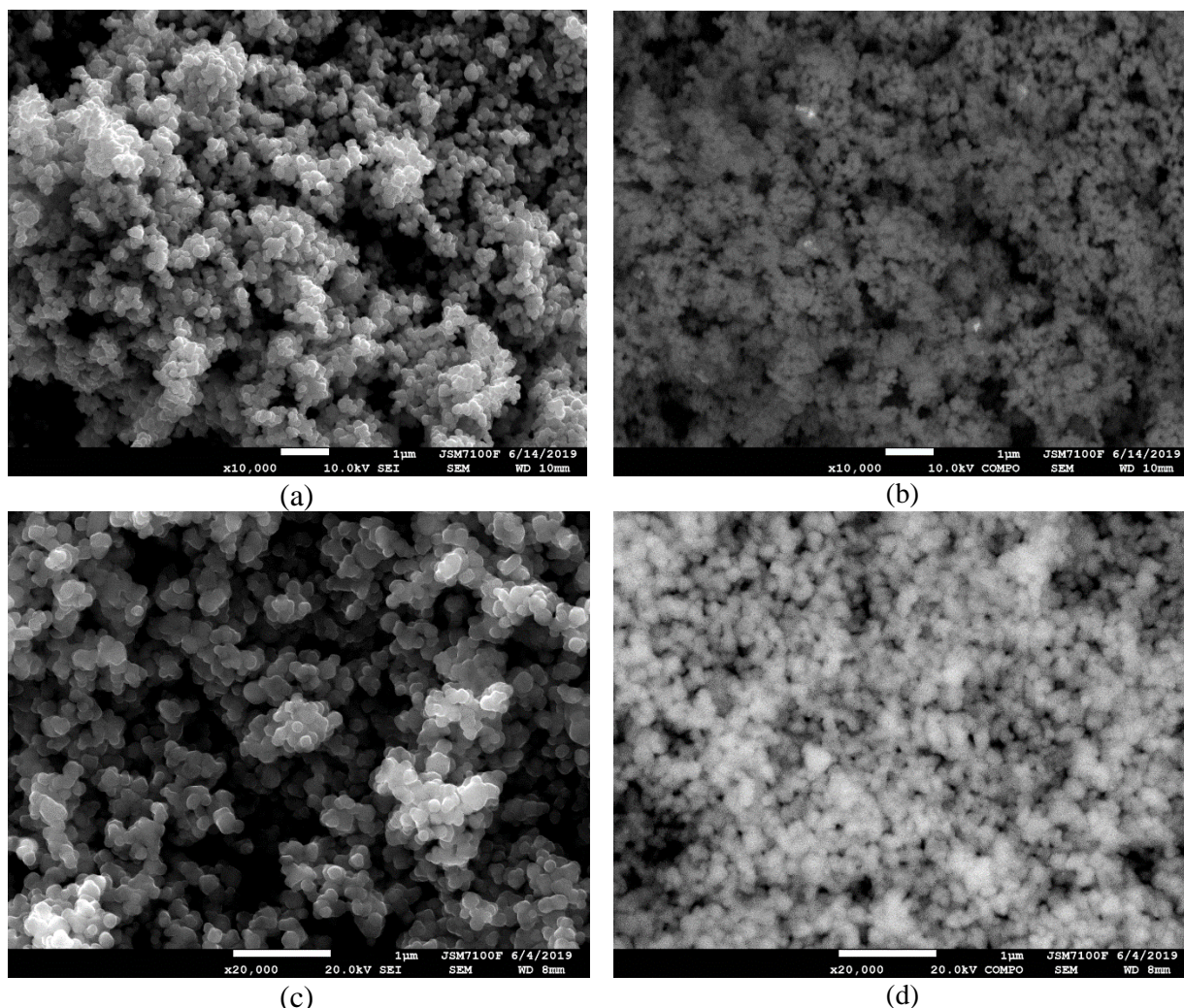


Fig. 3.1. Imagini SEM pentru TiO₂-Pd (a, b), TiO₂-Au (c, d)

Probele prezintă aglomerări de particule, cu forme neregulate, dar au o morfologie relativ uniformă, fiind alcătuite din particule poliedrice, cu dimensiuni asemănătoare cuprinse între 100-200nm.

Investigarea porozității probelor

TiO₂ Acros dopat

Valorile suprafețelor specifice probelor de TiO₂ Acros și a acelor de TiO₂ Acros dopat cu metale nobile (Pd și Au), determinate folosind porțiunea liniară a izotermei dintre cu valori ale P/Po mai mici de 0,35 și aplicând modelul adsorbției în multistrat (BET), au fost de 10,35 m²/g pentru TiO₂ Acros, 11,57 m²/g pentru TiO₂ -Pd și respectiv de 10,1 m²/g pentru TiO₂-Au.

Izotermele de adsorbție prezentate în fig.3.6 sunt de tip II fără buclă de histerezis. Acest fapt indică materiale mai degrabă neporoase, adsorbția având loc preponderent pe suprafața granulelor. Doparea cu paladiu determină o ușoară creștere a suprafeței specifice, cu păstrarea aceluiași caracteristici texturale ale probei.

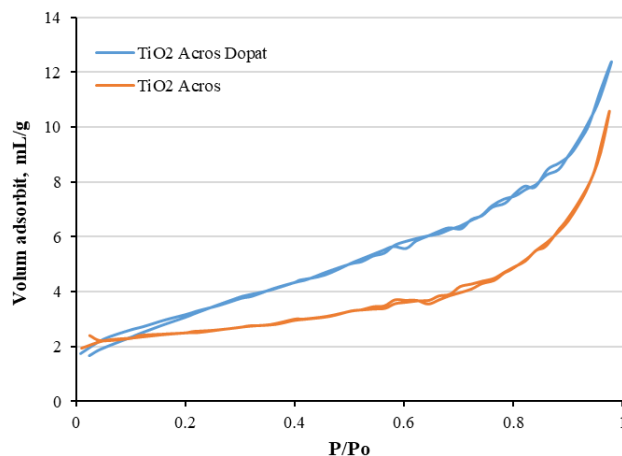


Fig. 3.6. Izoterme pentru proba de TiO_2 comercial și cea dopată cu Pd

3.2. Caracterizarea oxizilor micști Zn_4La

Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

După cum se poate observa în fig. 3.13, morfologia probelor de Zn_4La este formată din “fulgi” mai mult sau mai puțin compacți, asemănătoare cu cea a hidroxizilor dubli stratificați care conțin ioni bivalenți și trivalenți de tip hidrotalcit (Yang și colab., 2023).

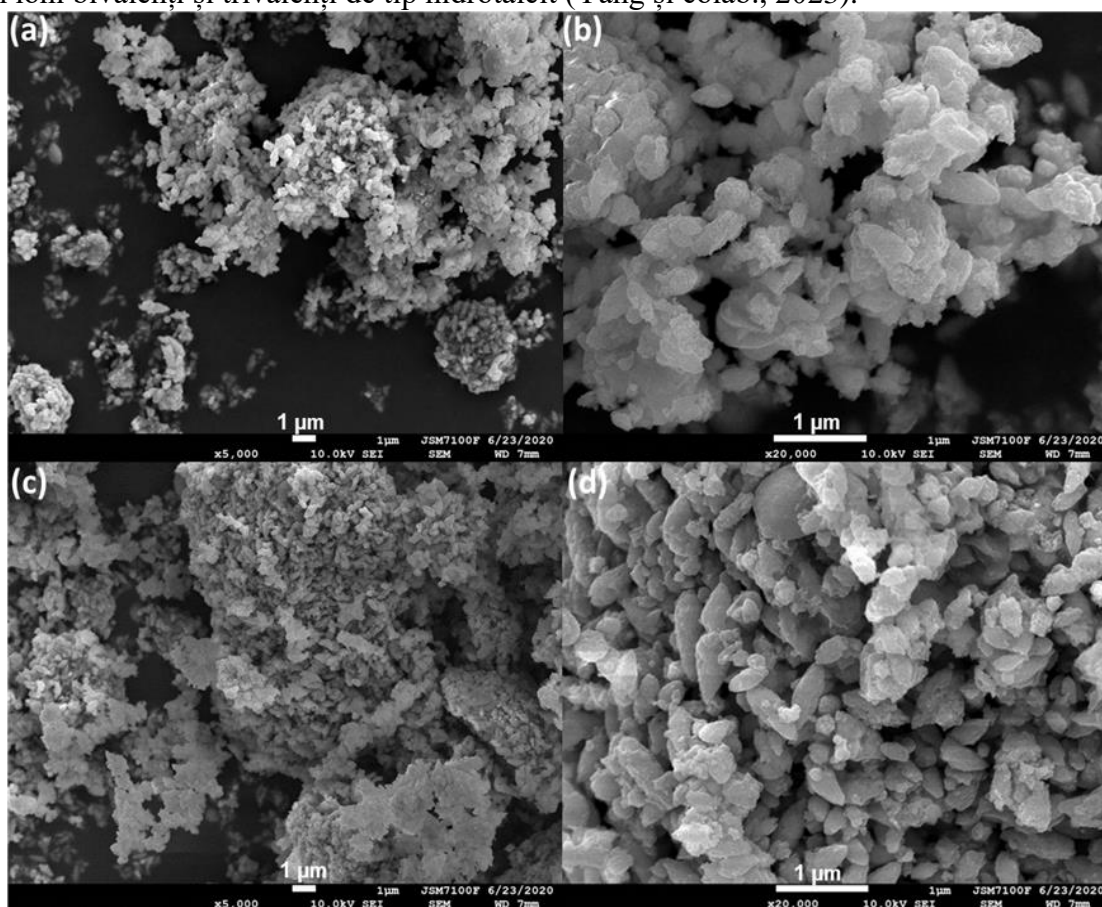


Fig. 3.13. Imagini SEM ale oxizilor micști, a) Zn_4La - 5000x, b) Zn_4La - 20000x, c) Zn_4La_{400} - 5000x și d) Zn_4La_{400} - 20000x

Pentru proba Zn4La, particulele de forme și dimensiuni destul de uniforme se formează prin stivuirea a numeroase particule cu margini neregulate, generând aglomerații de particule. După calcinare, proba Zn4La400 prezintă particule eterogene ca mărime, având suprafața externă rugoasă, cu dimensiuni de aproximativ 0,3 - 0,5 micrometri. Este interesant de observat că aglomerarea particulelor este mai redusă pentru forma calcinată a solidului, ca și o relativă uniformitate dimensională.

Investigarea structurii cristaline prin difracția razelor X pe pulberi (XRD)

Datele de difracție a razelor X arată că atât probele necalcinate, cât și cele calcinate prezintă maxime intense caracteristice corespunzătoare oxidului de zinc. Acestea apar la unghiuri de 31,8, 34,4, 36,3, 47,9, 56,6, 63 și 68 ° și sunt atribuite planelor (100), (002), (101), (102), (110), (103) și (112) caracteristice ZnO wurtzit, conform JCPDS: 89-7102. Prezența unor maxime de mai mică intensitate la 20 și 28° s-a atribuit planelor (100) și (101) corespunzătoare fazei La(OH)₃ și respectiv La₂O₃, a fost evidențiat de picul de la 30,4°, atribuit planului (101) (fig. 3.14.) (Ismail și colab., 2024).

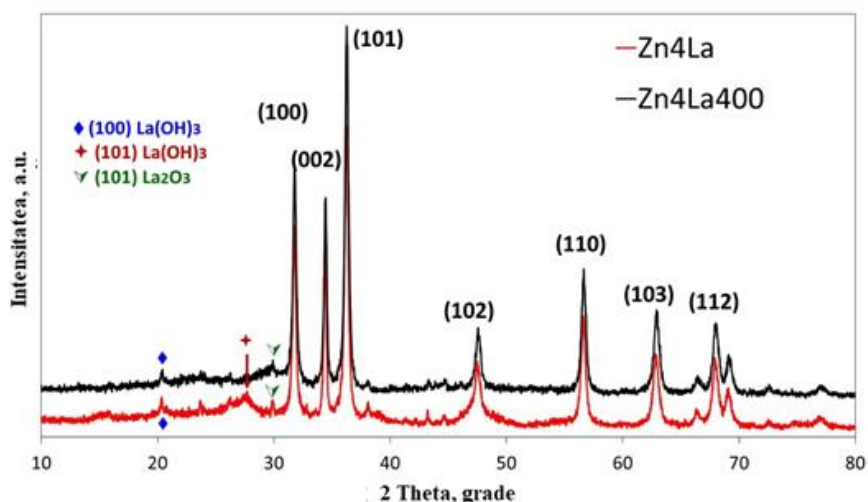


Fig. 3.14. Date XRD pentru Zn₄La și Zn₄La400

Aceeași alură a difractogramelor de raze X a fost obținută în cazul ZnO dopat cu până la 7% La, deși raportul La:Zn în preparat a fost mai mare decât în probele noastre. Prin urmare, au fost necesare investigații pentru a afla compoziția probelor și pentru a afla motivul manifestării mai slabe a semnalelor asociate lantanului detectabile prin XRD. Trebuie remarcat faptul că datele XRD și imaginile SEM ale ZnO pur preparate urmând un protocol similar cu cel utilizat în această lucrare de Litic și colab. (2022), arată că prezența lantanului influențează foarte puternic morfologia materialului obținut prin coprecipitarea Zn și La.

Spectroscopie IR

Spectrele FTIR ale probelor obținute sunt prezentate în fig. 3.18. Banda largă centrată la aproximativ 3450 cm⁻¹ este atribuită vibrațiilor de întindere a moleculelor de apă încorporate în solid (ν H₂O), în timp ce la 1567 cm⁻¹ apare o bandă de deformare a moleculelor de apă (δ H₂O); banda largă scade puternic în intensitate, iar cea de deformare dispare complet prin calcinare la

400°C. Picul ascuțit de la 3604 cm^{-1} din spectrul probei inițiale Zn4La este atribuit grupărilor OH din $\text{La}(\text{OH})_3$.

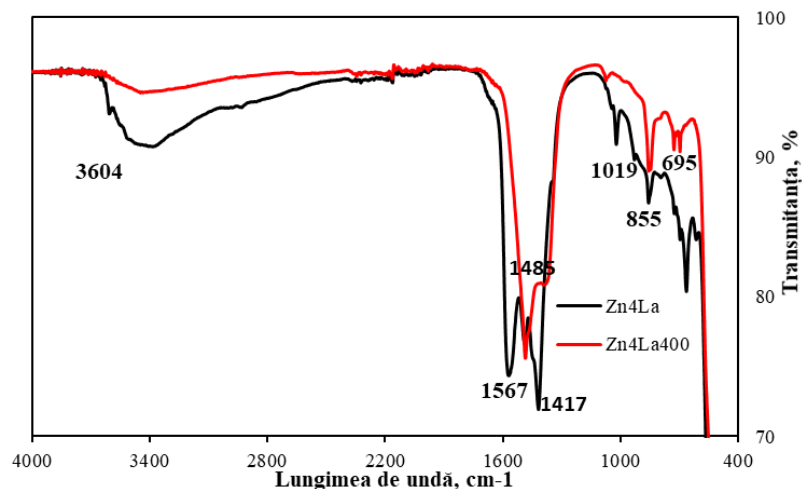


Fig. 3.18. Spectrele IR ale oxizilor micști

Benzile situate la 1567 și 1417 cm^{-1} corespund întinderii asimetrice a grupelor C–O–O, banda de la 1019 cm^{-1} , cea de la 855 cm^{-1} este asociată cu vibrațiile de îndoire ale grupei C–O, se datorează vibrațiilor de întindere a grupelor C–O din acetatul folosit în sinteză. După calcinare, benzile datorate grupelor hidroxil practic dispar, ca și benzile asociate cu ionii acetat. Descompunerea acestuia nu este însă completă: în produsul calcinat rămân două benzi caracteristice grupelor C – O, la 1485 și 855 cm^{-1} . Banda de la 662 cm^{-1} este asociată cu vibrațiile de întindere La – O. Benzile din domeniul $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ sunt asociate cu vibrațiile Zn–O și La–O și suferă schimbări evidente de intensitate și deplasări după calcinare (Kabir și colab., 2018).

3.3. Caracterizarea materialelor oxidice prin spectroscopie UV-DR pentru stabilirea benzii interzise

TiO₂ Acros dopat

Proprietățile semiconductoare ale probelor au fost investigate prin spectroscopie UV-DR, ceea ce a permis calculul benzii interzise fie prin extrapolarea porțiunii liniare a curbei UV-DR sau prin trasarea graficelor Tauc (fig. 3.19).

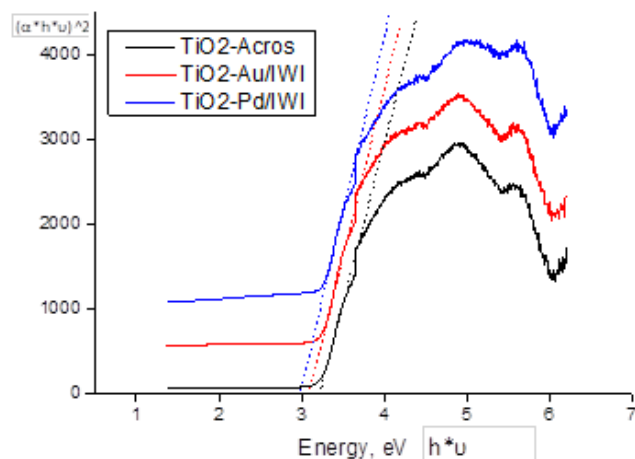


Fig. 3.19. Diagrame Tauc pentru probele derivate din TiO_2

Valorile benzii interzise deduse pentru probele de TiO_2 comercial Acros și cele dopate cu metale nobile sunt, respectiv, 3,2 eV (TiO_2), 3,08 ($\text{TiO}_2\text{-Au/IWI}$) și 2,98 eV ($\text{TiO}_2\text{-Pd/IWI}$). Procedura de dopare scade ușor banda interzisă, putând îmbunătăți performanța fotocatalitică a solidului.

Oxizi micști Zn_4La

Pentru îmbunătățirea acurateții măsurării valorii BG, se aplică prelucrarea matematică prin definirea funcției Tauc, arătând că există o proporționalitate între $(\alpha h \nu)^{1/n} \propto (h\nu - \text{BG})$, unde α este coeficientul de adsorbție al materialului, h constanta lui Planck, ν frecvența de activare a luminii și E_g este energia benzii interzise. Reprezentarea grafică a lui $(\alpha h \nu)^2$ față de $h\nu$ (energia electronului) pentru tranziția directă a electronilor permite determinarea valorii BG, prin extrapolarea funcției Tauc la intersecția cu axa x (fig. 3.21).

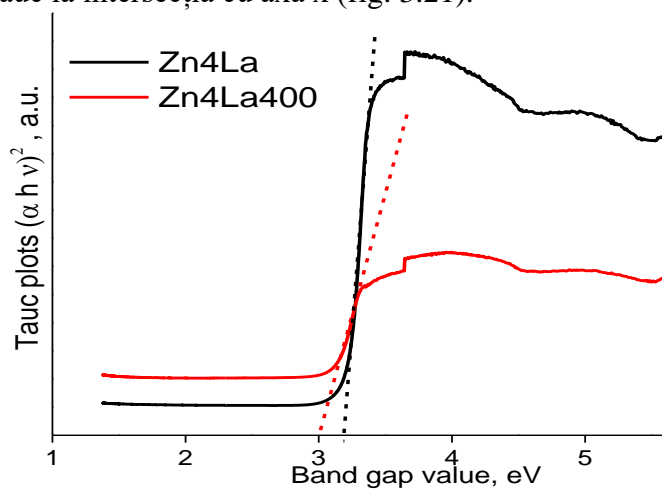


Fig. 3.21. Graficele Tauc pentru probele Zn_4La și $\text{Zn}_4\text{La400}$.

Valoarea intervalului de bandă se modifică de la 3,23 eV în cazul probei necalcinate Zn_4La la 3 eV pentru proba $\text{Zn}_4\text{La400}$.

CAP. 4. STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FOTOCATALITICE ALE MATERIALELOR OXIDICE SINTETIZATE

4.1. Testarea materialelor obținute în degradarea fotocatalitică a diverși compuși organici

Dintre potențialele aplicații prezentate în capitolul 1, s-a testat capacitatea fotocatalitică a materialelor sintetizate, folosind ca molecule model compuși organici din diverse clase, utilizați ca și coloranți (R6G), pesticide (2,4DNP) sau ca precursori de medicamente (CA) (detalii în capitolul 2).

TiO₂ Across - TiO₂ Across dopat

Testarea probelor de TiO₂ Across și TiO₂ Across dopat în procesul de fotocataliză eterogenă pentru eliminarea 2,4-dinitrofenolului (2,4DNP) a fost realizată în instalația fotocatalitică prezentată în Fig. 2.12 la o concentrație inițială a poluantului de 20 mg/L și 1 g/L catalizator.

Eficiența degradării fotocatalitice a 2,4DNP, folosind dioxid de titan dopat cu Au și Pd în comparație cu TiO₂ comercial (Across) a fost exprimată prin relația 2.2. Rezultatele experimentale sunt sistematizate în fig. 4.1.

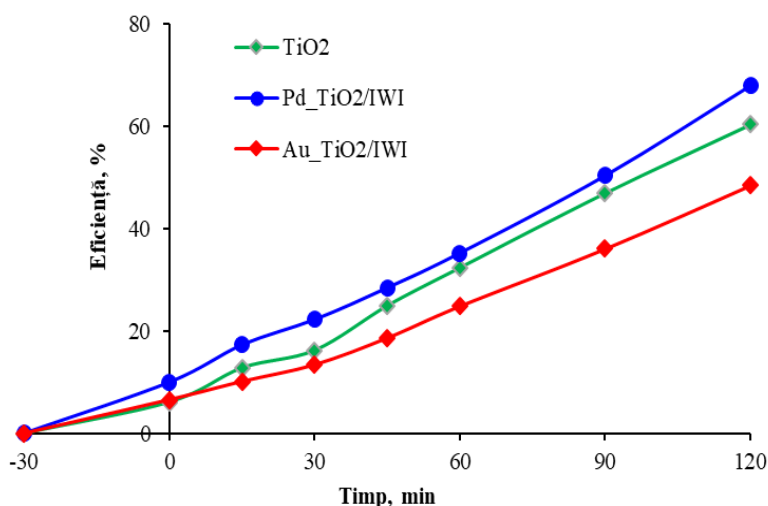


Fig. 4.1. Evoluția concentrației 2,4 DNP în prezența fotocatalizatorilor

TiO₂ dopat cu Pd prezintă cea mai intensă activitate fotocatalitică, realizând un randament de eliminare a 2,4-DNP de 70% după 120 de minute de iradiere. Dimpotrivă, dopajul cu Au reduce activitatea fotocatalitică comparativ cu TiO₂ nedopat cu mai mult de 10%; catalizatorul TiO₂-Au/IWI realizează un grad de eliminare de doar 50% în același timp de reacție. Scăderea activității fotocatalitice observată pentru TiO₂-Au/IWI se poate datora faptului că particulele de Au pot bloca unii centri activi ai TiO₂, având un efect dăunător asupra activității fotocatalitice.

Efectul benefic al Pd ca dopant asupra eficienței fotocatalitice a fost raportat pentru degradarea diferiților poluanți ai apei (Obaiah și colab., 2023). Diverse studii au confirmat că ionii de Pd pot îmbunătăți activitatea fotocatalitică prin generarea unui număr mai mare de purtători de sarcină și încetinirea recombinării e⁻/h⁺. Astfel, crește formarea speciilor reactive responsabile de degradarea poluanților organici, rezultând o activitate fotocatalitică mai mare.

Oxizi micști Zn₄La

Dată fiind toxicitatea și dificultățile întâmpinate în procesul de degradare a R6G, s-a studiat și posibilitatea degradării cu oxizi micști de tipul Zn₄La.

Condițiile de fotocataliză au fost identice cu condițiile anterioare: 20 mg/L R6G și 1 g/L catalizator. Rezultatele obținute sunt prezentate în Fig. 4.8.

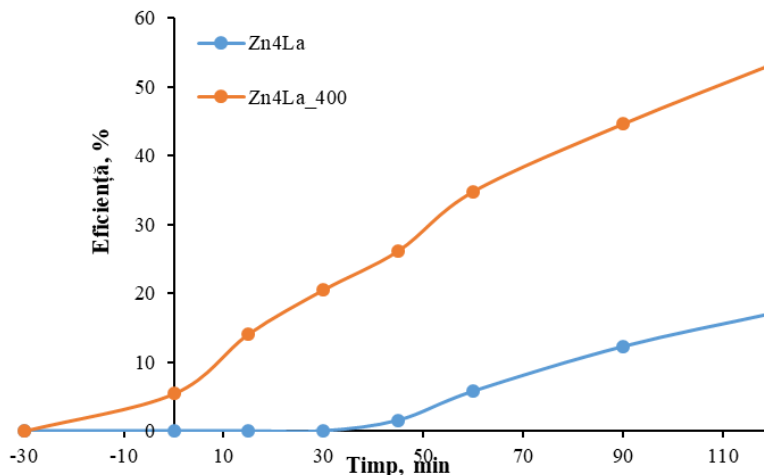


Fig. 4.8. Eliminarea R6G în prezența de oxizi micști

După cum se poate observa în fig. 4.8, cea mai mare activitate o prezintă proba Zn₄La, calcinată la 400°C cu o eliminare de aproximativ 53%, după 120 min iradiere, fiind de 3 ori mai mare decât în cazul probei necalcinate. Acest comportament se poate datora formării oxizilor metalici bine cristalizați, prin calcinare, îmbunătățind activitatea fotocatalitică.

4.2. Stabilirea metodei de sinteză pentru obținerea unor materiale oxidice eficiente fotocatalitic

Influența metodei de dopare

Întrucât în cercetările din cadrul acestei teze au fost aplicate mai multe metode și strategii de preparare a fotocatalizatorilor, a fost util de comparat performanța solidelor obținute și a determina metoda optimă de dopare. Acest scop a fost atins prin compararea activității fotocatalitice efectuate pe TiO₂ dopat cu aur (TiO₂-Au) pentru degradarea 2,4 DNP. Au fost utilizate două metode, și anume impregnarea asistată de ultrasunete (US) și impregnarea umedă incipientă (IWI). Prezentul studiu a fost realizat în condiții de iradiere UV-A în soluție model (apă distilată) după o perioadă de pre-echilibrare de 30 min. Testele preliminare de adsorbție-desorbție martor efectuate la întuneric în prezența catalizatorului, au arătat că pentru 2,4-DNP, echilibrul de adsorbție se obține într-un timp de contact mai mic de 15 minute (s-a ales o durată de 30 min pentru a asigura o timp de extra-garanție în restul experimentelor) și că mai puțin de 10% din eliminarea poluanților prin reținere pe solid prin adsorbție s-a observat în aceste condiții.

Conform rezultatelor din fig.4.10, atât UV-A, cât și catalizatorul sunt necesare pentru a îmbunătăți reacția fotocatalitică. Mai mult, aceste rezultate arată că metoda utilizată în prepararea fotocatalizatorului influențează activitatea fotocatalitică a acestuia. În cazul catalizatorului dopat prin metoda IWI, s-a observat un randament de eliminare mai mare (50%) după 120 min de iradiere, în timp ce doar 37% a fost îndepărtat cu cel obținut prin metoda US.

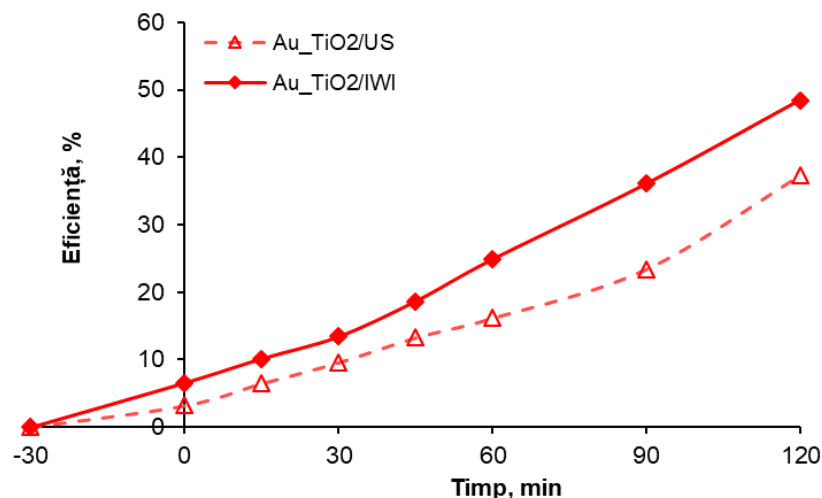


Fig. 4.10. Degradarea 2,4DNP în prezența TiO_2 dopat cu Au, obținut prin metoda US și IWI

Un astfel de comportament se datorează faptului că metoda incipientă de impregnare umedă, având loc la o viteză mare de contact între suport și dopant, determină umplerea rapidă a tuturor porilor cu soluție de dopant și evaporarea rapidă a solventului, ceea ce împiedică procesele difuzionale mai lente ce pot avea loc în fază lichidă, care ar favoriza obținerea de granule mari de dopant (clusteri). Cu cât dopantul este prezent pe suprafață sub formă de particule mai mici, cu atât numărul de centri activi fotocatalitic crește, prin apariția de numeroase nano-regiuni în care contactul dintre faza de TiO_2 și dopant este suficient de strâns încât să scadă rata de recombinație a perechii electron-gol, prin captarea electronului din banda de conducție a TiO_2 , pe banda de conducție a metalului nobile. Acest fenomen este larg documentat în literatură (Ribao și colab., 2019) și se întâmplă pe porțiunea de suprafață accesibilă pentru iradiere și adsorbție, unde poluantul adsorbit interacționează ușor cu radicalii oxidanți activi eliberați din interacțiunea dintre moleculele de apă și electronii promovați. Reacțiile redox care au loc pe suprafața catalizatorului concurează cu recombinația purtătorului de sarcină, menținând activitatea fotocatalitică.

Activitatea fotocatalitică generală a TiO_2_Au/IWI poate fi evidențiată și prin suprapunerea spectrelor UV-VIS înregistrate la diferiți timpi de iradiere între 0-120 min în intervalul 200-800 nm (fig. 4.11), din care se observă dispariția progresivă a 2,4DNP.

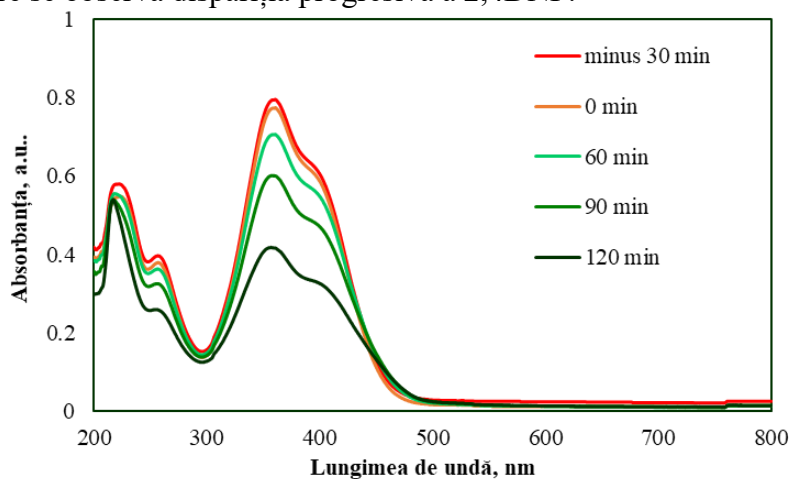


Fig. 4.11. Spectrele UV-VIS la diferiți timpi de iradiere

Influența alcoolului utilizat și a temperaturii de calcinare pentru obținerea TiO_2 mezoporos (în prezență de uree)

Parametrii principali investigați în acest studiu au fost temperatura de calcinare și tipul solventului organic utilizat pentru sinteza catalizatorului. Înainte de testele fotocatalitice, au fost efectuate teste de adsorbție și fotoliză pentru a evalua influența acestor fenomene în eliminarea AC. Datele experimentale au arătat o ușoară descreștere a concentrației de poluant, confirmând contribuția minimă a acestor fenomene la eliminarea AC. Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele raportate în literatură (Chen și colab., 2017).

Aceste studii confirmă că molecula țintă luată în considerare în acest studiu prezintă stabilitate chimică, fiind dificil de eliminat prin fotoliză (mai puțin de 10%) și prezentând o capacitate de adsorbție foarte scăzută pe suprafața catalizatorului.

În acest studiu, s-au efectuat inițial testele fotocatalitice în prezența catalizatorilor obținuți cu EtOH și i-PrOH. Concentrația inițială a poluantului considerată pentru aceste experimente a fost de 10 mg/L CA, iar concentrația catalizatorului a fost de 0.5 g/L.

Fig. 4.13 prezintă rezultatele obținute cu fotocatalizatorii preparați cu EtOH și, respectiv, i-PrOH calcinați la diferite temperaturi. Se poate observa că, odată cu creșterea temperaturii de calcinare crește și activitatea fotocatalizatorului.

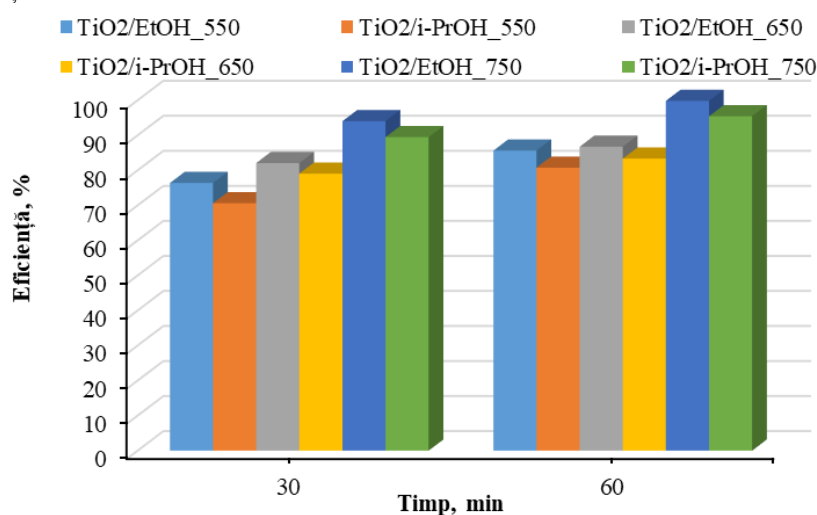


Fig. 4.13. Activitatea fotocatalitică a probelor preparate cu etanol (seria TiO_2/EtOH) și izopropanol (seria $\text{TiO}_2/\text{i-PrOH}$) în degradarea CA sub iradiere UV

Sistemul obținut cu EtOH și calcinat la 750°C a arătat cea mai bună eficiență de degradare, eliminând 94% CA după 30 min. de iradiere, în timp ce doar 76% și 82% CA a fost eliminată în prezența catalizatorilor calcinați la 550°C și respectiv 650°C. Mai mult, $\text{TiO}_2/\text{EtOH}_750$ a eliminat complet molecula după 60 min de reacție.

Explicația pentru activitatea fotocatalitică superioară observată cu fotocatalizatorul $\text{TiO}_2/\text{EtOH}_750$ este că faza rutil a TiO_2 sintetizat a crescut odată cu creșterea temperaturii de calcinare, iar structura de heterojoncțiune anatas/rutil inhibă recombinarea purtătorilor de sarcină și, în consecință, intensifică activitatea fotocatalitică.

Tipul de solvent utilizat în sinteza catalizatorului pare să joace un rol nesemnificativ în eliminarea poluantului, $\text{TiO}_2/\text{i-PrOH}_750$ arătând o activitate cu doar 5% mai mică decât cea a $\text{TiO}_2/\text{EtOH}_750$. Având în vedere toate acestea, activitatea fotocatalitică bună a acestor sisteme poate fi datorată prezenței ambelor faze polimorfe, anatas și rutil, format în urma calcinării.

4.3. Stabilirea influenței diferiților parametri asupra procesului de fotocataliză

Tratamentele convenționale ale apelor uzate nu sunt capabile să elimine complet CA, prin urmare se fac eforturi pentru a găsi tehnologii noi, ieftine și eficiente în acest sens (Wang și colab., 2017). Materialele cu cea mai bună activitate fotocatalitică au fost supuse unui studiu detaliat în vederea stabilirii influenței condițiilor de sinteză (metodelor de sinteză/tipul materialului oxidic) și a parametrilor procesului de fotodegradare.

Fotodegradarea acidului clofibric pe TiO_2 dopat

Experimentele s-au efectuat într-un reactor discontinuu cu volumul de lucru de 1 L, cu iradiere internă, realizat cu o lampă cu vapori de mercur (cu lungimea de undă maximă de emisie la 365 nm) și agitare magnetică. Testele au fost efectuate la temperatura ambiantă și la pH-ul nativ al soluției de CA. Soluțiile de CA au fost preparate zilnic, prin dizolvarea unei cantități specifice de CA în apă ultrapură. Înainte de iradiere, soluția de CA ce conține fotocatalizatorul a fost agitată la întuneric timp de 30 de minute, pentru a ajunge la echilibrul de adsorbție-desorbție. Pentru testele fotocatalitice, a fost considerat un timp de iradiere de 110 min. Probele au fost extrase la intervale de timp prestabilite cu ajutorul unor seringi cu filtrare de 0,45 μm pentru a îndepărta catalizatorul. Concentrațiile reziduale ale soluțiilor au fost analizate prin HPLC și gradul de mineralizare a fost monitorizat prin TOC.

Influența prezenței luminii și a fotocatalizatorului

Pentru a determina eficiența fotocatalizatorului TiO_2 -Pd/IWI, s-au efectuat studii, prezentate în Fig. 4.15 pentru îndepărtarea CA prin fotocataliză (lumină UV), adsorbție fără iradiere (TiO_2 -Pd/întuneric) și în condiții de fotocataliză (TiO_2 -Pd/IWI și lumină UV-A).

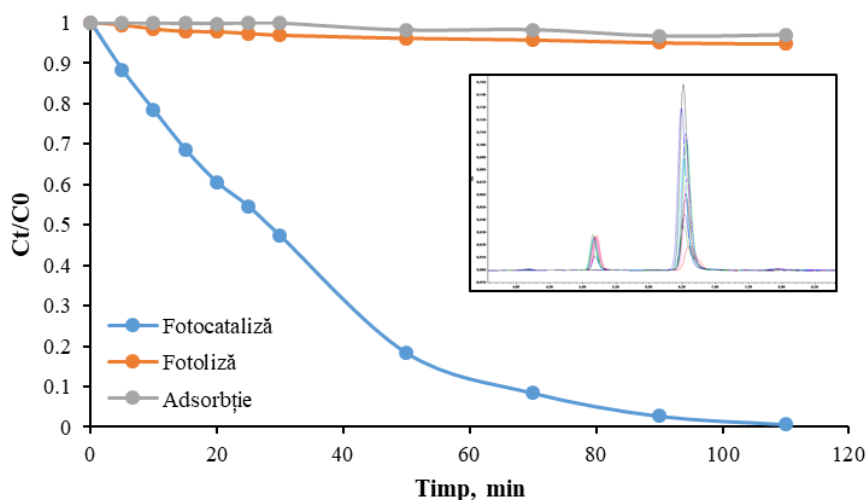


Fig. 4.15. Eliminarea CA în prezența de TiO_2 dopat cu Pd

Datele indică faptul că adsorbția și fotoliza ar putea elimina cantități mici din CA inițial; după 110 min, îndepărtarea CA a fost de numai 3% prin adsorbție și respectiv de 5% prin fotoliză. În schimb, eliminarea completă a CA a fost posibilă după 110 min. de iradiere, ca urmare a fotocatalizei. Aceste date arată clar că în prezența TiO_2 eficiența de degradare au fost mult mai mari comparativ cu iradierea doar în prezența luminii UV sau doar prin adsorbție. Un astfel de

comportament s-ar putea datora, în principal, speciilor active generate în timpul procesului de fotocataliză în prezența unui catalizator, cum ar fi radicalul $\text{OH}\cdot$ și golurile.

Influența dozei de fotocatalizator

Întrucât transformările fotocatalitice presupun reacțiile care au loc între speciile oxidante active generate pe suprafața fotocatalizatorului, datorită efectelor electron-gol asupra apei și oxigenului dizolvat, și moleculele organice adsorbite pe solid, doza de fotocatalizator este un factor important care influențează progresul transformării. O doză mare de fotocatalizator aduce cu siguranță mai multe oportunități pentru adsorbția moleculei care ar trebui să fie transformată pe suprafața solidului. Însă, o doză prea mare va avea ca rezultat absorbția și împrăștierea luminii datorită interacțiunii cu particulele și, astfel, conversia energiei luminoase pentru promovarea electronului din banda de valență în banda de conducție va scăde foarte mult.

Trebuie luat în considerare un echilibru optim în stabilirea unui număr de particule solide pe unitate de volum, astfel încât să favorizeze oxidarea moleculei țintă. Dozele de fotocatalizator au fost variate între 0,05-0,5 g/L la o concentrație inițială de poluant de 25 mg/L. Între timp, au fost efectuate și experimente martor pentru a evalua rolul iradierii UV în degradarea soluției apoase de CA și contribuția adsorbției CA pe solidul fără iradiere, la eliminarea globală a poluantului organic din soluție. Rezultatele sunt ilustrate în fig. 4.17.

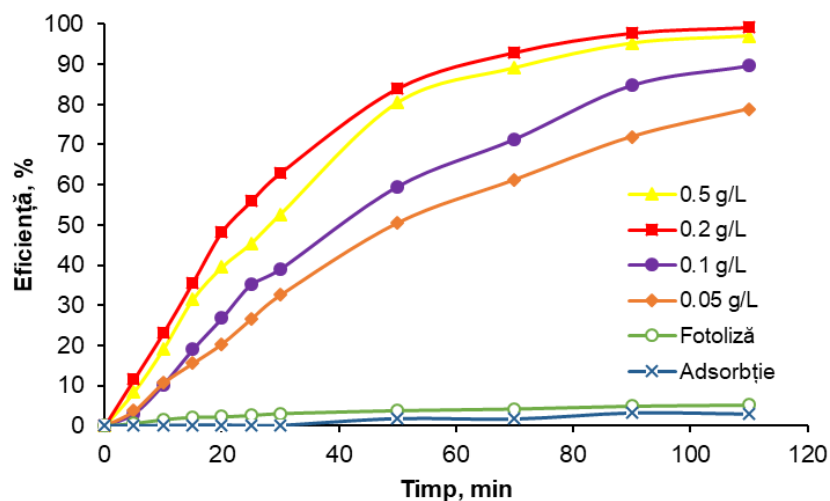


Fig. 4.17. Influența dozei de $\text{TiO}_2\text{-Pd/IWI}$ asupra degradării CA

Experimentele fotoliză și adsorbție demonstrează necesitatea iradierii fotocatalizatorului, doar 3% din CA a fost reținut prin adsorbție și 5% îndepărtat prin fotoliză. Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele găsite în alte studii efectuate pe același poluant (Koliai și colab., 2024; Roslan și Aris, 2024). Deci, datele demonstrează că îndepărtarea CA a crescut semnificativ atunci când atât iradierea, cât și fotocatalizatorul au fost aplicate în mediul de reacție. Datele din fig.4.17 arată că chiar și o doză foarte mică de fotocatalizator de 0,05 g/L este capabilă să producă o conversie CA de aproape 79% după 110 minute de contact, în timp ce creșterea dozei la 0,2 g/L duce la degradarea totală a moleculei de CA. Dimpotrivă, adaosul suplimentar de fotocatalizator până la o doză de 0,5 g/L aduce o scădere ușoară a gradului de degradare. Depășirea unei limite optime a concentrației fotocatalizatorului ar putea aduce teoretic vorbind mai multe situri active disponibile, dar randamentul captării luminii scade, datorită faptului că turbiditatea suspensiei

crește atât de mult încât iradierea nu poate ajunge la toate siturile disponibile de pe suprafața fotocatalizatorului semiconductor.

De observat că valoarea dozei de catalizator dincolo de care efectul acestui parametru a devenit mai puțin pronunțat depinde de mai mulți parametri precum concentrația CA, geometria reactorului, sursa de lumină (în principal intensitatea și lungimea de undă a acesteia).

Evaluarea efectului matricei apei

Toate rezultatele fotocatalitice discutate până acum au fost realizate în soluții apoase preparate folosind apă ultrapură. Totuși, pentru o potențială aplicație practică, este crucial să se evalueze viabilitatea tratamentului fotocatalitic în condiții experimentale mai apropiate de cele reale. Prin urmare, s-a examinat, degradarea CA în probele de apă de la robinet (TW) și de apă subterană (WW). Rezultatele obținute pentru eficiența de degradare în matricele de apă considerate precum și cea obținută în apă ultrapură (UPW) sunt ilustrate în fig. 4.19. În consecință, cea mai mare eficiență de degradare a fost obținută în UPW (99%) după 50 de minute de reacție, în timp ce doar 47% și 36% din eficiențe a fost obținute pentru același timp de reacție în apele subterane și, respectiv, în apa de la robinet.

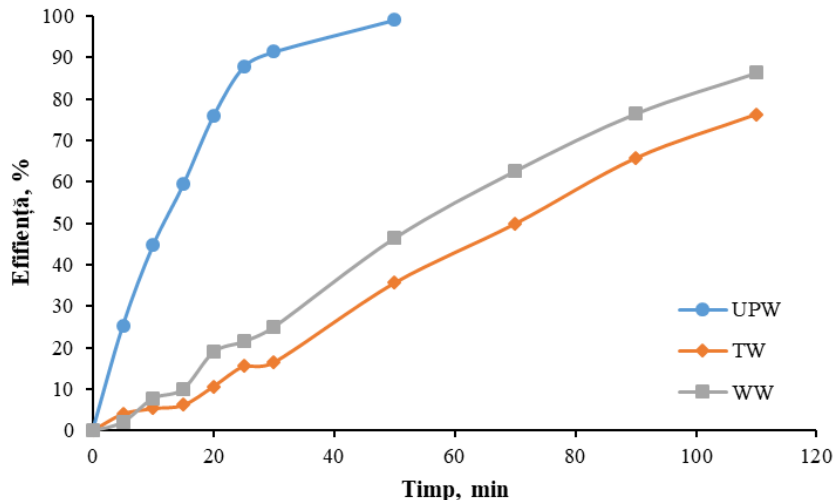


Fig.4.19. Efectul apei asupra degradării CA pe $TiO_2/Pd/IWI$ în proces fotocatalitic UV-A [CA] = 5 mg/L, 0.2 g/L fotocatalizator)

O posibilă explicație a variațiilor observate în performanța fotocatalizatorului în cazul probelor reale de apă este că materia organică prezentă în aceste probe concurează cu molecula de poluant pentru centri activi de la suprafața catalizatorului, reducând astfel activitatea fotocatalitică. Alți autori au mai raportat că materia organică recalcitrantă prezentă în apele naturale are un efect negativ asupra vitezei de degradare, deoarece această sursă de carbon organic concurează cu moleculele de poluant pentru radicalii hidroxil sau alte specii oxidative (Lin și Lin, 2024; Stoll și colab., 2024).

Fotodegradarea acidului clofibric pe oxizi micști

Pentru a confirma activitatea fotocatalitică a oxizilor micști Zn_4La , au fost efectuate teste preliminare de fotocataliză (în prezența catalizatorului și a luminii UV), fotoliză (iradiere UV, în absența catalizatorului) și adsorbție (în prezența catalizatorului, în întuneric). Testele au fost efectuate la o concentrație a acidului clofibric de 3 mg/L și 500 mg/L catalizator pentru a evalua

eliminarea CA în timpul acestor procese și pentru a determina timpul de contact necesar pentru a atinge echilibrul adsorbție-desorbție. Conform rezultatelor din fig. 4.22, a fost găsită o afinitate foarte mică de adsorbție a Zn₄La400 față de molecula țintă pentru condițiile investigate. Un comportament destul de similar în ceea ce privește eficiența eliminării CA este observat în acest caz în comparație cu fotoliza directă. Astfel, adsorbția și fotoliza nu sunt mecanisme determinante în îndepărtarea acestei molecule.

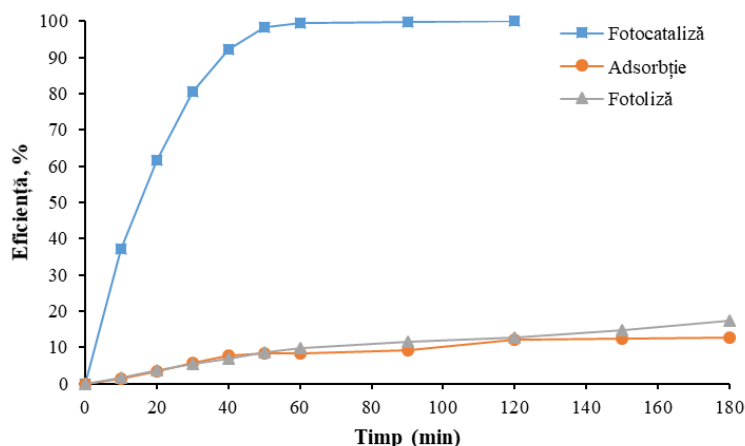


Fig. 4.22. Eliminarea CA în timpul proceselor de fotocataliză, fotoliză și adsorbție

Mai mult, se poate observa că 60 de minute de contact în întuneric au fost suficiente pentru a finaliza echilibrul de adsorbție. Rezultatele arată că îndepărtarea poluantului este puternic îmbunătățită în prezența iradierii Zn₄La400 și UV-A, confirmând eficiența acestui solid și rolul pozitiv al fotocatalizei în eliminarea compusului țintă. Poluantul a fost complet foto-degradat, după un timp de reacție de 60 min, ceea ce este foarte promițător, având în vedere recalcitranta acestei molecule. Ținând cont de datele prezentate, este evident că eliminarea acidului clofibrice este cauzată exclusiv de interacțiunea dintre iradierea Zn₄La400 și UV-A, în timp ce rolul altor posibile mecanisme, cum ar fi fotoliza directă sau adsorbția în îndepărtarea acestei molecule, poate fi considerat nesemnificativ.

Influența concentrației inițiale de CA

Un alt parametru care poate afecta activitatea fotocatalitică a catalizatorului este concentrația inițială de poluant. Astfel, degradarea moleculei țintă pentru sistemul Zn₄La400 în funcție de concentrația inițială de acid clofibrice a fost, de asemenea, luată în considerare. Fig. 4.24 prezintă profilurile obținute pentru eliminarea CA în funcție de concentrația sa inițială. Așa cum era de așteptat, s-a constatat o anumită scădere a eliminării poluanților odată cu creșterea concentrației de CA. Pentru cea mai mică concentrație investigată, 3 mg/L, au fost necesare doar 60 de minute de iradiere pentru a elimina complet AC din mediul de reacție. Între timp, rata de degradare a fost, respectiv, de aproximativ 70% pentru 10 mg/L CA și 40% pentru 50 mg/L, respectiv după 60 de minute.

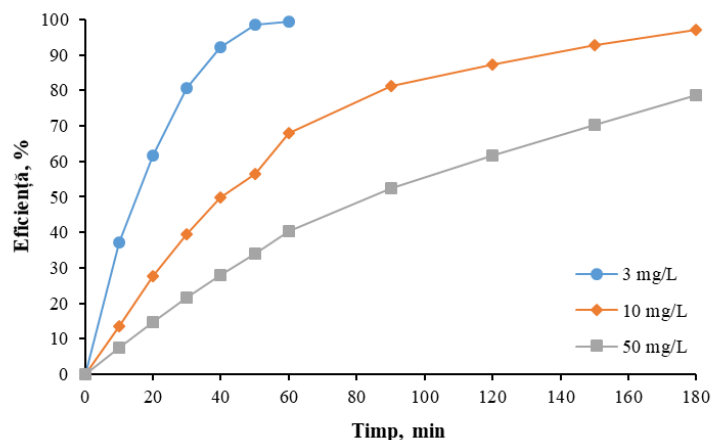


Fig. 4.24. Influența concentrației inițiale a CA

Comportamentul observat poate fi atribuit faptului că pentru o anumită cantitate a catalizatorului și o iradiere a luminii, o concentrație aproape constantă de specii active va fi generată în soluție și, în funcție de conținutul inițial de poluant din amestecul de reacție, vor fi sau nu un factor limitativ pentru procesul fotocatalitic (Petala și colab., 2019). Datele obținute în această lucrare sugerează o astfel de limitare a reactanților asupra degradării poluantului. Trebuie avut în vedere faptul că unele dintre potențialii centri de adsorbție pentru AC din fotocatalizator rămân o perioadă indisponibili pentru adsorbție, deoarece producții de degradare primară se formează în timpul reacției la suprafață, în stare adsorbită și apare o întârziere în eliberarea centrilor activi prin desorbție. Acest efect este mai pronunțat la concentrații inițiale mari (Makama și colab., 2020).

Pentru a simula cât mai fidel condițiile reale, o serie de teste fotocatalitice s-au efectuat utilizând ape naturale, cum ar fi apa de robinet, apă uzată și apă îmbuteliată. Experimentele au fost efectuate în condițiile optime găsite (3 mg/L AC, 500 mg/L Zn₄La400). Influența tipului de apă asupra fotodegradării AC în prezență de Zn₄La400 este arătată în fig. 4.25.

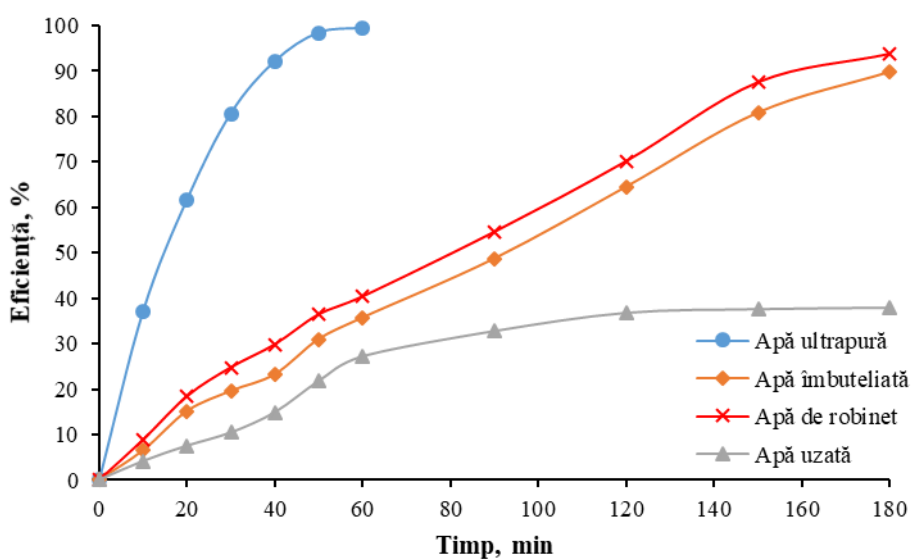


Fig. 4.25. Influența matricei apoase asupra eficienței de degradare a CA

Diferențe importante pot fi observate. O degradare completă a AC a fost obținută în apă ultrapură după 60 min., în timp ce 93% și 89% au fost obținute după 180 min., în apa de robinet, respectiv cea îmbuteliată. O descreștere drastică a degradării s-a observat în cazul apei uzate, obținându-se aproximativ 38% după 180 min. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că alte substanțe dizolvate prezente în apele naturale și uzate, cum ar fi specii de carbonați, săruri, materie organică dizolvată ar putea acționa ca inhibitori ai radicalilor hidroxil și/sau pot concura cu molecula țintă pentru centri activi de adsorbție, ducând astfel la un efect dăunător asupra eliminării fotocatalitice a AC (Cruz și colab., 2017).

Aceste rezultate recomandă acest fotocatalizator ca fiind potrivit în special pentru îndepărtarea avansată a urmelor de concentrații de compuși organici persistenti din apă.

4.4. Studiul comparativ al performanțelor materialelor oxidice sintetizate

Pentru a studia comparativ materialele sintetizate s-a luat drept criteriu de comparație cinetica reacției, respectiv ordinul și constanta vitezei de reacție. Timpul scurt de iradiere pentru obținerea unor grade înalte de degradare se traduce în reducerea duratei tratamentului, cu economii însemnate de energie. În raport cu acest parametru, s-a considerat drept criteriu de alegere a unui tip de material oxidic consumul de energie implicat de proces.

Datele obținute din experimentele fotocatalitice efectuate în etapa de testare a catalizatorilor au fost prelucrate utilizând modelul reacției de ordinul pseudo-întâi:

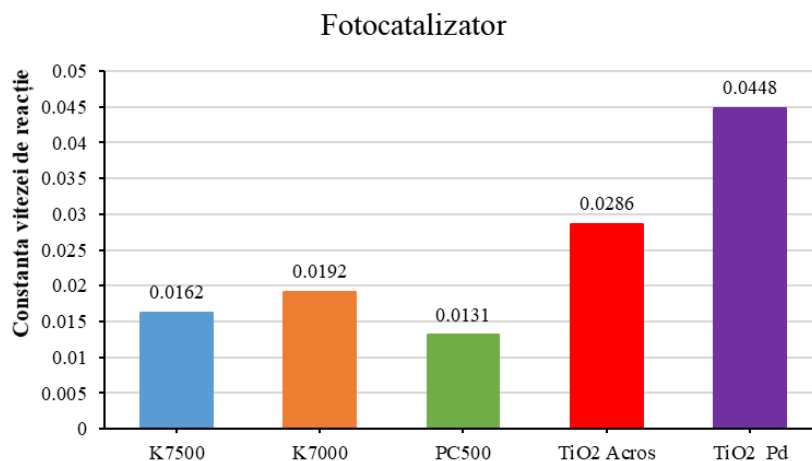
$$\ln(C_t/C_0) = -k_a t \quad (4.2)$$

unde C_0 și C_t sunt concentrațiile de poluanți (mg/L) în soluția apoasă la momentul t și la momentul inițial și k_a este constanta de viteză de ordinul pseudo-întâi.

Verificarea modelului cu datele experimentale obținute a fost evaluată prin valoarea coeficientului de regresie liniară R^2 , iar valorile k_a au fost determinate din panta dreptelor calculate pentru primele 30 de minute de iradiere.

Modelarea matematică pentru TiO_2_Pd/IWI

Activitatea fotocatalitică a probei de TiO_2_Pd/IWI a fost comparată cu cea obținută pe o serie de produse comerciale de dioxid de titan (vezi subcap. 4.1) poate fi evidențiată și prin reprezentarea grafică a datelor prelucrate folosind ecuația 4.2 (fig. 4.33). Valorile ridicate obținute pentru toți coeficienții de corelație calculați (peste 95%), confirmă că pentru toate solidele fotodegradarea compusului țintă este bine descrisă de modelul cinetic de ordinul pseudo-întâi.



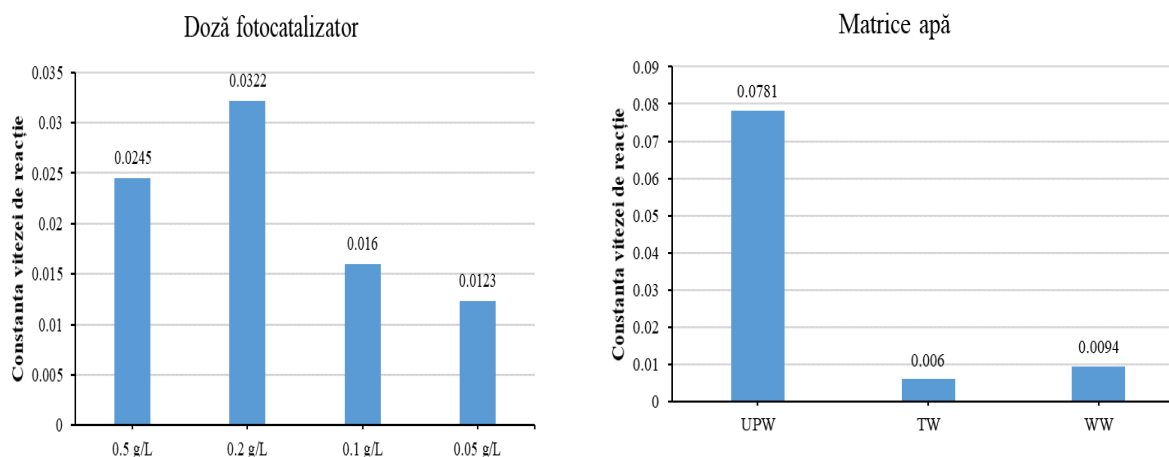


Fig. 4.33. Constantele vitezelor de reacție în condițiile studiate în prezența TiO_2_Pd/IWI

Este important de menționat că aceste rezultate indică dovezi puternice despre capacitatea TiO_2-Pd/IWI de a degrada poluanții organici din apă și, prin urmare, de a fi un catalizator eficient care poate fi utilizat cu succes în procese fotocatalitice eterogene.

Modelarea matematică pentru oxizi micști

Eficiența superioară a Zn_4La_{400} față de proba necalcinată (Zn_4La) a fost confirmată și de datele rezultate din calcularea ratelor de fotodegradare, la o concentrație a poluantului de 20mg/L și doza de catalizator de 0.5g/L. După cum se poate observa în fig. 4.34, coeficienții de corelație R^2 sunt mai mari de 98%, confirmând că procesul de fotodegradare a CA în prezența ambilor fotocatalizatori studiați urmează o cinetică de ordinul pseudo-întâi.

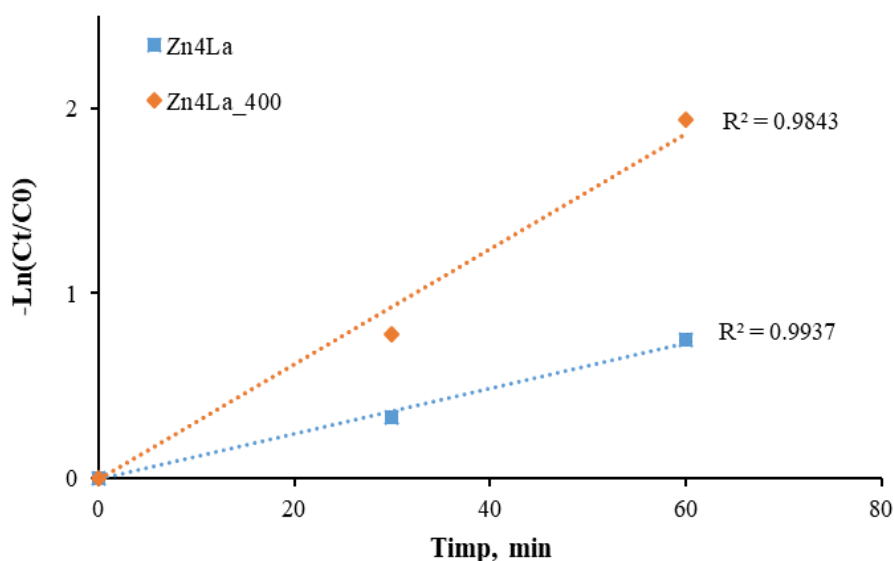


Fig. 4.34. Model de ordinul pseudo-întâi pentru fotodegradarea CA în prezența oxizilor micști ($[CA] = 20 \text{ mg/L}$, 0.5 g/L catalizator). ■ Zn_4La ($y=0.0122x$) ♦ Zn_4La_{400} ($y=0.031x$)

Constantele vitezelor de reacție pentru oxizii micști sunt ilustrate în fig. 4.38.

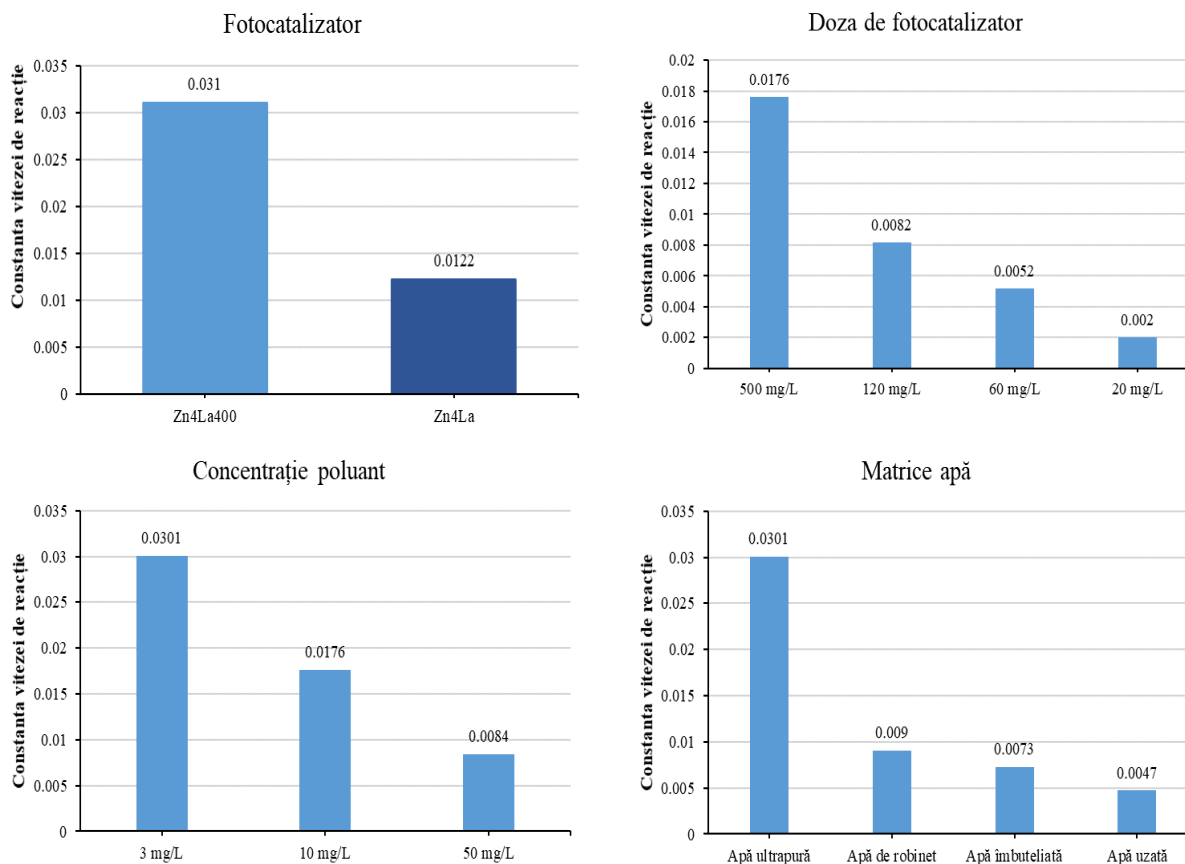


Fig. 4.38. Constantele vitezelor de reacție în condițiile studiate în prezența oxizilor micști

Valorile calculate pentru K_a au fost cuprinse între 3.1×10^{-2} 1/min și 2×10^{-3} 1/min pentru fotodegradarea CA. Acesta a indicat că fotocatalizatorii pe bază de oxizi micști prezintă o activitate mare de degradare pentru CA, cel mai eficient fiind Zn₄La400. Valorile calculate, prezentate în fig. 4.38 demonstrează rezultatele prezentate anterior referitoare la influența dozei de adsorbant, a concentrației inițiale a CA și a matricei apei, respectiv prezența unor anioni în apă.

CAP. 5. STUDII REFERITOARE LA STABILITATEA CATALIZATORILOR ȘI CAPACITATEA MAXIMĂ DE MINERALIZARE

5.1. Stabilitatea catalizatorilor

Un alt aspect fundamental pentru a verifica eficiența unui catalizator este stabilitatea acestuia în procesele fotocatalitice (Elhalil și colab., 2017). Luând în considerare acest fapt, au fost efectuate teste fotocatalitice, folosind soluții proaspete de poluant și catalizator recuperat. **TiO₂_Pd/IWI.**

Reciclabilitatea și recuperarea catalizatorilor sunt criterii importante în evaluarea posibilităților de utilizare a unui fotocatalizator în aplicațiile practice ale fotocatalizei ca proces avansat de oxidare. Fig. 5.1 prezintă rezultatele în ceea ce privește eficiența eliminării poluanților.

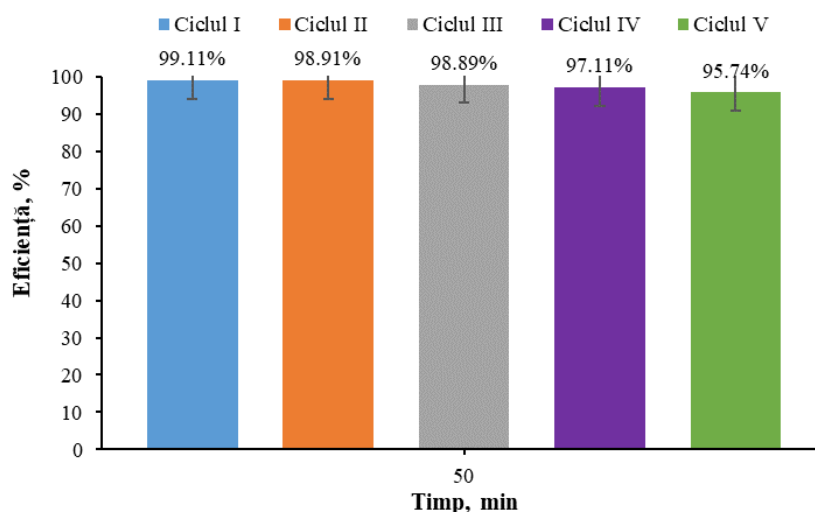


Fig. 5.1. Performanța TiO_2_Pd/IWI pentru degradarea CA după 5 cicluri de utilizare ($[CA] = 5$ mg/L, doza fotocatalizator 0.2 g/L).

Pentru a investiga eficiența fotodegradării CA în prezența TiO_2_Pd/IWI , aceeași probă de solid a fost utilizată în cinci cicluri succesive. Pentru a demonstra capacitatea de reutilizare, experimentele fotocatalitice au fost efectuate în prezența materialului separat la sfârșitul unui experiment fotocatalitic. După primul ciclu constând din 50 de minute sub iradiere maximă, fotocatalizatorul a fost colectat prin filtrare, spălat de două ori cu apă ultrapură, uscat și apoi reutilizat într-un nou test fotocatalitic. Datele experimentale au arătat că nu s-a înregistrat nicio pierdere semnificativă în activitatea fotocatalitică a TiO_2_Pd/IWI după cinci cicluri succesive. Pentru seria de teste considerată, randamentele de eliminare sunt următoarele: 99,11, 98,91, 98,89, 97,11, respectiv 95,74%. Constatările sunt în acord cu studiile anterioare Sescu și colab. (2020) evaluând fotodegradarea 2,4-dinitrofenolului în același sistem catalitic.

Rezultate demonstrează în mod clar că fotocatalizatorul TiO_2_Pd/IWI prezintă o stabilitate chimică ridicată și o bună reciclabilitate. Prin urmare, este important de subliniat faptul că astfel de caracteristici califică acest material în aplicații practice viitoare pentru apă/ape uzate.

Oxizi micști

Pentru fotocatalizatorul Zn_4La400 s-a procedat similar, evaluând stabilitatea fotocatalitică a acestuia pentru degradarea moleculei în 3 cicluri consecutive. Rezultatele sunt prezentate în Fig. 5.2.

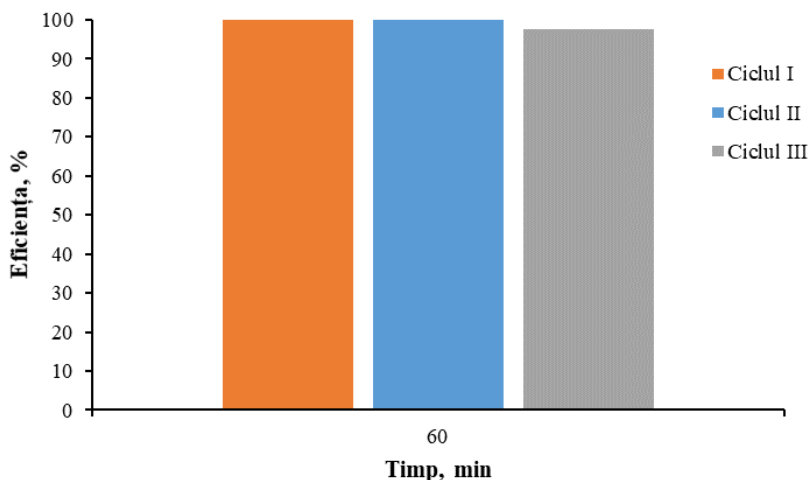


Fig. 5.2. Performanța Zn_4La_{400} pentru degradarea CA după 3 cicluri de utilizare ($[CA] = 3$ mg/L, doza fotocatalizator 500 mg/L).

Experimentele au fost efectuate la pH-ul natural al soluției. După fiecare ciclu, catalizatorul a fost separat prin filtrare, clătit de două ori cu apă ultrapură, uscat peste noapte la 100°C și apoi utilizat într-un nou experiment fotocatalitic. Fiecare ciclu a fost realizat utilizând aceleași condiții experimentale. Conform rezultatelor obținute (fig. 5.2), pentru prima încercare efectuată în prezența catalizatorului proaspăt, poluantul a fost complet îndepărtat după 60 de minute de iradiere.

În cel de-al doilea ciclu, activitatea fotocatalitică a Zn_4La_{400} rămâne neschimbată și doar o ușoară pierdere a activității sale (6%) a fost observată după al treilea ciclu fotocatalitic, după 60 de minute de reacție. Scăderea activității fotocatalitice a Zn_4La_{400} poate fi atribuită pierderii de material în timpul etapelor de separare sau spălare a catalizatorului, precum și blocării unora dintre centrii activi de fragmentele rămase rezultate în timpul degradării în timpul reacțiilor anterioare de oxidare. În concluzie, aceste rezultate arată faptul că fotocatalizatorul reutilizat și-a păstrat aproape total activitatea fotocatalitică în degradarea unei molecule de înaltă stabilitate, ceea ce îl face de promițător în aplicații reale.

5.2. Gradul de mineralizare

Gradul de descompunere, determinat prin HPLC, arată doar transformările incipiente ale moleculei țintă, adică divizarea parțială a acesteia în diferite fragmente. Uneori, acest pas duce la transformarea poluantului inițial, stabil, în unele molecule mai mici, biodegradabile, dar sunt posibile cazuri când aceste fragmente sunt încă nebiodegradabile și chiar mai toxice decât molecula inițială. Mineralizarea totală indică un proces care anulează total prezența compușilor organici toxici în apă.

TiO_2_Pd/IWI

Gradul de mineralizare al CA pe TiO_2_Pd după 190 de minute de iradiere depinde semnificativ de intensitatea radiației (Fig. 5.3).

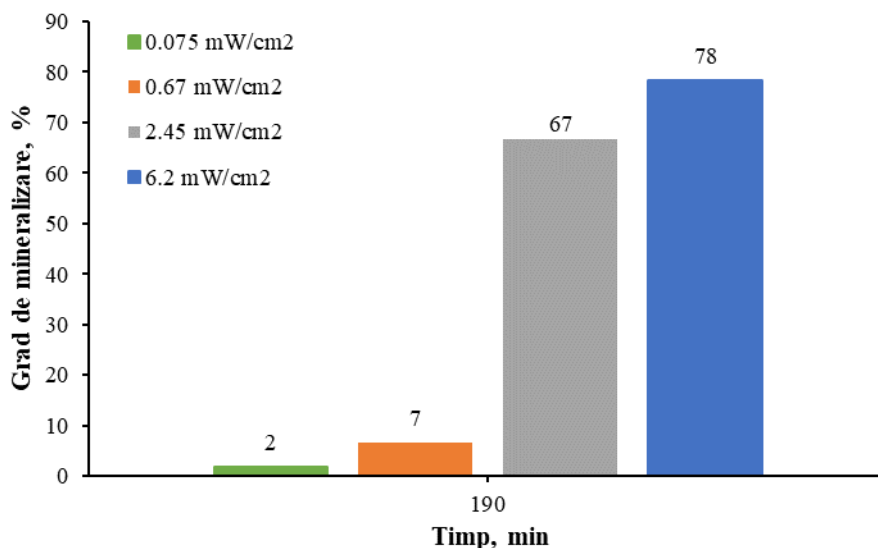


Fig. 5.3. Gradul de mineralizare CA în prezența TiO₂-Pd/IWI. ([CA] = 5 mg/L, doza fotocatalizator 0.5 g/L)

▲ 0.075 mW/cm²; ■ 0.76 mW/cm²; ◆ 2.45 mW/cm²; ● 6.2 mW/cm².

Fig. 5.4 prezintă variația gradului de mineralizare în funcție de doza de catalizator.

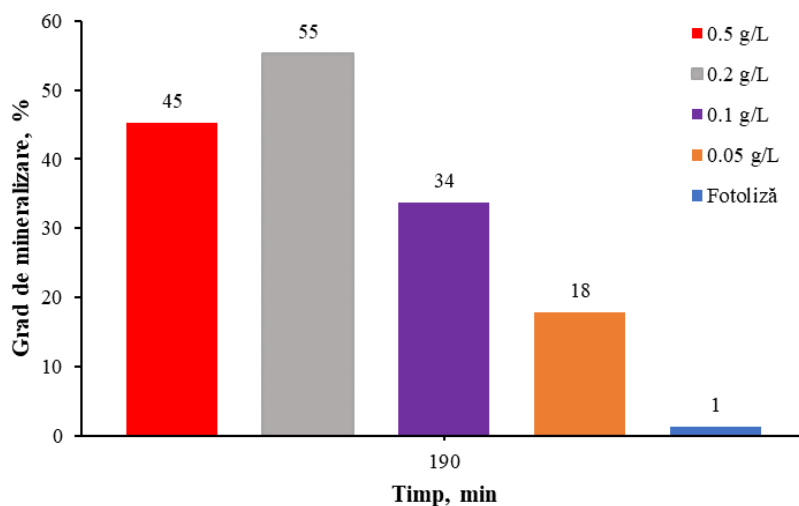


Fig. 5.4. Influența dozei de TiO₂-Pd/IWI asupra gradului de mineralizare ([CA] = 25 mg/L).

▲ 0.5 g/L ■ 0.2 g/L; ● 0.1 g/L; ◆ 0.05 g/L ○ fotoliză

În ceea ce privește gradul de mineralizare, efectul mult mai bun al dozei de 0,2 g/L în comparație cu dozele mai mari (0,5 g/L) și mai mici (0,1 g/L) este și mai evident. Gradul de mineralizare de 55% (la 0,2 g/L) este mai mare decât grade de mineralizare de 45% și respectiv 34% obținute la doze de 0,5 și 0,1 g/L. După cum era de așteptat, gradele de mineralizare obținute sunt mai mici decât cele de îndepărtare a CA, deoarece mineralizarea poluanților implică o succesiune de reacții chimice pentru transformarea intermediarilor de reacție în dioxid de carbon și apă.

Oxizi micști

Fig. 5.7. prezintă rezultatele obținute pentru randamentele de mineralizare a AC pentru diferite concentrații inițiale de poluanți și 500 mg/L de catalizator. Pentru concentrația scăzută de CA de 3 mg/L, s-a realizat o mineralizare de aproximativ 72% după 180 de minute de reacție. O creștere suplimentară a timpului de contact ar putea îmbunătăți probabil mineralizarea poluantului. Eficiența mineralizării scade la 44% și 30% pentru concentrații ale AC de 10 mg/L, respectiv 50 mg/L. Cu toate acestea, aceste valori sunt mult mai mici decât randamentele de degradare determinate de HPLC, deoarece conținutul ridicat de reactanți intermediari face mai dificilă finalizarea mineralizării.

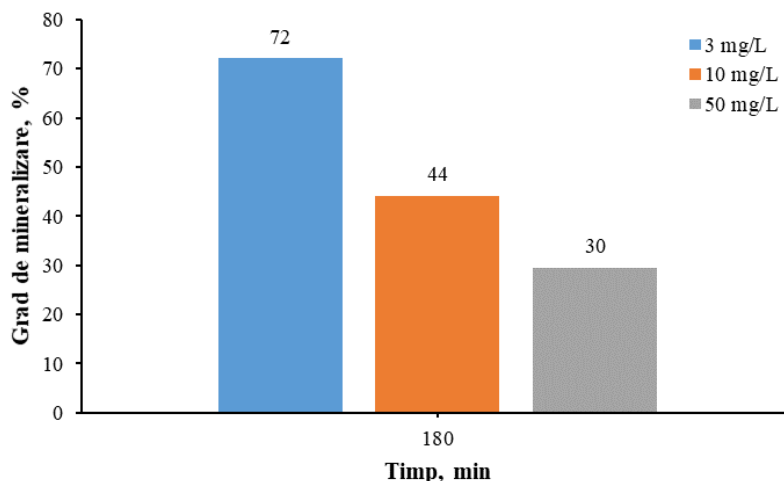


Fig. 5.7. Efectul concentrației CA asupra gradului de mineralizare pe oxizi micști

Aceste rezultate sunt foarte promițătoare în ceea ce privește degradarea și mineralizarea poluanților, confirmând că oxizii micști sintetizați pot fi considerați catalizatori potriviți pentru viitoarele aplicații fotocatalitice.

CAP. 6. PROVOCĂRI ȘI PERSPECTIVE DE VIITOR

Unul dintre cei mai relevanți factori care ilustrează eficiența procesului este performanța economică.

Având în vedere faptul că fotocataliza eterogenă este un proces consumator de energie, calculul consumului prezintă un interes practic. Pentru o concentrație inițială scăzută de poluant, așa cum este cazul studiului nostru, un parametru util care ar putea fi luat în considerare este energia electrică consumată (E_{EO}). E_{EO} este definită ca energia electrică exprimată prin numărul de kilowați-ore (kWh) consumați pentru a reduce concentrația de poluant cu 1 ordin de mărime pe unitate de volum de apă contaminată.

Pentru un reactor E_{EO} (kWh/m^3), s-ar putea obține următoarea ecuație:

$$E_{EO} = \frac{P \cdot t \cdot 100}{V \cdot 60 \cdot \log\left(\frac{C_i}{C_f}\right)} \quad (6.1)$$

unde P este puterea nominală (kW) a lămpii UV-A utilizată pentru reacția de oxidare fotocatalitică, t este timpul de iradiere (min), V este volumul de lucru al reactorului (L) și C_i și C_f sunt concentrația inițială și, respectiv, concentrația finală de poluant.

După cum s-a menționat mai sus, interesul pentru doparea cu metalele nobile nu este doar extinderea fotoactivității catalizatorului, ci și reducerea consumului de energie necesar reacției fotocatalitice. Într-adevăr, factorul economic este adesea dominant pentru implementarea viitoare a procesului. Astfel, valorile E_{E0} pentru degradarea 2,4 DNP, sub iradiere UV, folosind TiO_2 -Acros, TiO_2 -Au/IWI și TiO_2 -Pd/IWI au fost calculate pentru un timp de reacție de 120 minute, conform ecuației 6.1. Valorile E_{E0} au fost determinate pentru condițiile de funcționare considerate, utilizând acești trei fotocatalizatori, afișate în fig.6.1.

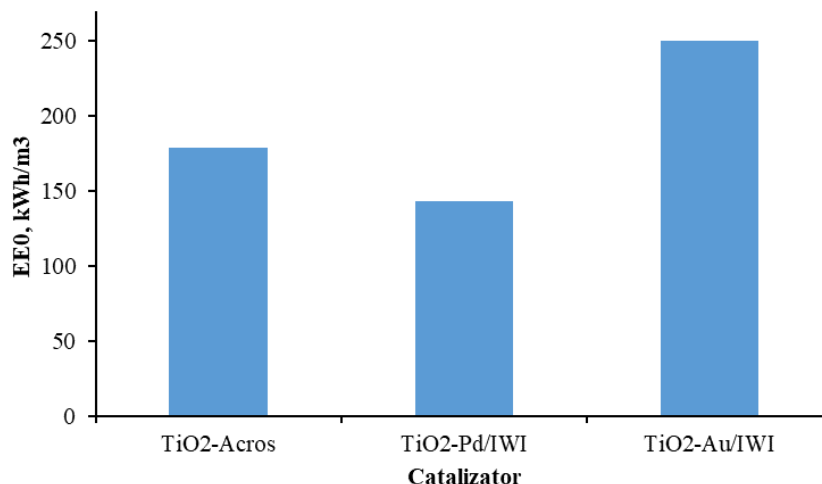


Fig. 6.1. Consumul de energie pentru procesul fotocatalitic în prezența TiO_2 Across și TiO_2 dopat

O scădere importantă a consumului de energie a fost realizată utilizând catalizatorul TiO_2 -Pd/IWI datorită dopării, în comparație cu materialul nedopat. La calcularea raporturilor dintre consumul de energie, valoarea pentru proba de TiO_2 -Pd/IWI este mai mică cu un factor de 1,45 față de TiO_2 -Au/IWI și cu 1,25 față de TiO_2 nedopat. Aceste rezultate demonstrează că sistemul TiO_2 -Pd obținut prin impregnare umedă incipientă reprezintă o opțiune interesantă pentru eliminarea acestui poluant organic atât datorită eficienței sale în degradarea fotocatalitică, cât și datorită reducerii substanțiale a necesarului de energie.

În cazul **oxizilor micști**, scăderea consumului de energie a fost de aproximativ 2,4 ori pentru procesul de degradare a CA sub iradiere UV în prezența Zn_4La400 față de Zn_4La (fig. 6.2), dovedind eficiența superioară a probei calcinate și din punct de vedere economic.

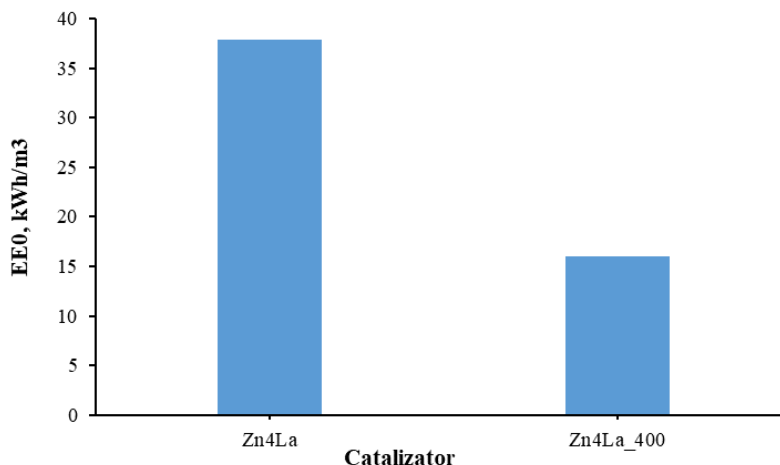


Fig. 6.2. Consumul de energie pentru procesul fotocatalitic în prezența oxizilor micști

Cercetările conduse în domeniul utilizării nanomaterialelor în procesele de oxidare avansată au dus la progrese importante în înțelegerea procesului. Cu toate acestea, rămân provocări substanțiale.

Una din cele mai importante perspective de viitor este dezvoltarea materialelor avansate cu acțiune fotocatalitică în domeniul vizibil, datorită potențialului de utilizare a energiei solare disponibile gratuit, pentru remedierea mediului, eliminând astfel costurile aferente consumului de energie. În acest fel, fotocataliza eterogenă ar putea fi extinsă la un proces industrial, care ar putea fi competitiv din punct de vedere economic cu tehnologiile existente.

Având în vedere acest aspect, oxidul mixt Zn₄La₄₀₀ a fost selectat pentru testarea în domeniul vizibil, utilizând ca poluant țintă CA.

Fig. 6.3 ilustrează eficiența fotocatalizatorului în procesul de degradare fotocatalitică a CA la o concentrație de 3 mg/L, utilizând o doză de catalizator de 500 mg/L, sub iradiere UV-A și VIS timp de 60 de minute.

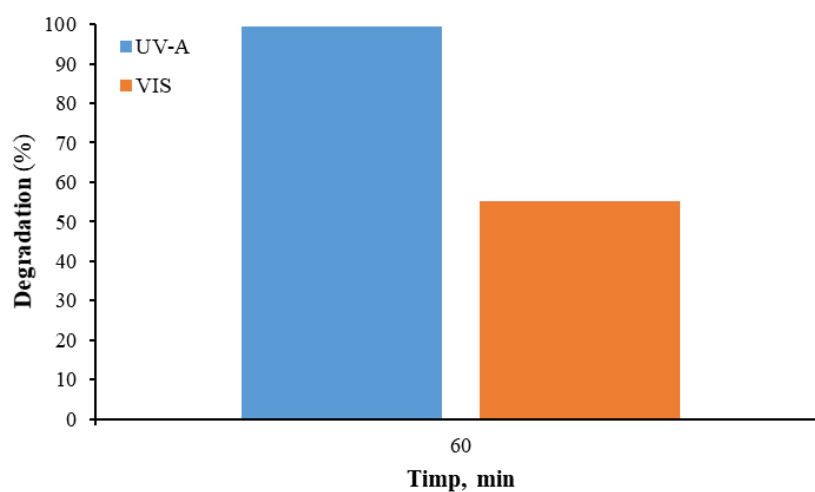


Fig. 6.3. Degradarea CA sub acțiunea Zn₄La₄₀₀ în lumină UV-A și vizibilă

Datele arată că după 60 min de iradiere cu lumină UV-A, CA este eliminată aproape complet, în timp ce sub iradiere VIS se obține un randament de degradare de 55%. În cazul luminii vizibile, eficiența generării radicalilor hidroxil poate fi mai redusă din cauza energiei mai mici a fotonilor.

Cu toate acestea, rezultatul este unul promițător, dovedind activitatea Zn₄La400 inclusiv în spectrul vizibil. Prin mărirea timpului de iradiere s-ar putea obține un randament de degradare crescut, lumina vizibilă fiind disponibilă fără costuri suplimentare.

Degradarea fotocatalitică sub iradiere cu lumină vizibilă reprezintă o metodă promițătoare și ecologică pentru depoluarea mediului. Când iradierea se face cu lumină vizibilă, se asigură utilizarea unei surse de energie mai eficiente și mai puțin costisitoare comparativ cu lumina UV.

Studiul de fezabilitate economică este crucial pentru promovarea aplicării proceselor de fotocataliză eterogenă la scară industrială. Aceste strategii includ, de obicei, optimizarea structurii cristalului, a suprafeței și a morfologiei; manipularea defectelor native sau introducerea de dopanți pentru a îmbunătăți proprietățile optice. Printre materialele fotocatalizatoare, cele mai promițătoare abordări implică utilizarea unor sisteme complexe multicomponente, cum ar fi oxizii micști.

CONCLUZII GENERALE

Producția materialelor avansate multifuncționale se bazează din ce în ce mai mult pe nanomateriale. Acestea prezintă un potențial ridicat în multe aplicații și atrag, în ultimii ani, tot mai mult atenția atât cercetătorilor, cât și potențialilor utilizatori industriali. Nanotehnologia este un domeniu de cercetare în plină expansiune și are potențialul de a fi cheia unei noi lumi în vaste domenii. Proprietățile materialelor fabricate la scară nanometrică pot fi utilizate în beneficiul dezvoltării multor domenii de cercetare, de la conversia energiei solare la medicină. Un domeniu de perspectivă de utilizare practică este epurarea avansată a apelor uzate prin aplicarea metodelor fotocatalitice. Această abordare este "verde", întrucât reacțiile de degradare a poluanților decurg la temperaturi ambiante, materialele fotocatalitice sunt neutre din punct de vedere al impactului asupra mediului, iar activarea celor mai avantajoase materiale este posibilă la lumina solară.

Calitatea nanomaterialelor folosite în calitate de fotocatalizatori depinde de metoda de sinteză aleasă, iar condițiile experimentale sunt factori importanți pentru eficiența proceselor. Metodele de sinteză influențează mărimea, morfologia, stabilitatea și proprietățile acestora. Sinteza nanostructurilor cât și modul lor de asamblare și organizare este, în prezent, unul din cele mai atractive aspecte ale nanoștiinței.

Materialele oxidice, în special oxizii metalici semiconductori au atras o atenție sporită în ultimii ani, în special datorită activității lor fotocatalitice.

În prezent, TiO₂ este cel mai utilizat fotocatalizator pentru tratarea fotocatalitică a apelor, datorită multiplelor avantaje pe care le oferă: stabilitate chimică și biologică ridicată, capacitatea de a fi activat de lumina solară (în cazul catalizatorilor dopați), posibilitatea de a fi obținut prin procedee relativ simple și necostisitoare, precum și utilizarea sa fără riscuri de poluare secundară.

Metodele de sinteză și dopare joacă un rol foarte important în îmbunătățirea activității TiO₂. Au fost dezvoltate mai multe metode fizice și chimice pentru a spori performanțele materialelor, dintre care metoda sol-gel este o metodă preferată, datorită posibilității obținerii materialelor oxidice cu proprietăți superioare, la temperaturi relativ mici.

Prin hidroliza alcoxizilor se pot sintetiza, în prezența sau în lipsa catalizatorilor, nanopulberi de TiO₂ cu proprietăți fotocatalitice, cu obținerea de faze cristaline.

Prezența dopanților în structura TiO_2 influențează activitatea fotocatalitică, datorită modificării benzilor de energie și recombinației lente a perechilor electron-gol.

În această lucrare s-au folosit următoarele solide fotocatalitice:

- TiO_2 Acros Organics (nedopat și dopat cu ioni de Au sau Pd)
- Probe de TiO_2 comerciale (K500, K7000, PC500)
- TiO_2 obținut prin hidroliza-condensarea butoxidului de titan ($\text{TiO}_2\text{-SG}$, $\text{TiO}_2\text{-SG-US}$, $\text{TiO}_2\text{-SG-USN}$)
- TiO_2 obținut prin hidroliza-condensarea tetraizopropoxidului de titan (seriile TiO_2/EtOH și $\text{TiO}_2/\text{i-PrOH}$, $\text{TiO}_2\text{-EISA}$, $\text{TiO}_2\text{-EISA-W}$)
- Oxizi micști (Zn_4La , $\text{Zn}_4\text{La400}$)

Caracterizarea fizico-structurală a fotocatalizatorilor obținuți a fost efectuată prin tehnicile SEM, EDX, XRD, BET, FT-IR, UV-DR), iar activitatea fotocatalitică a fost testată în degradarea unor specii organice: acid clofibrin (CA), Rodamina 6G (R6G) și 2,4-dinitrofenol (2,4DNP).

În această lucrare s-a prezentat influența dopanților Au și Pd în procesul de fotocataliză, pentru degradarea unui compus organic (2,4-dinitrofenol - 2,4DNP). Rezultatele au arătat că fotocatalizatorul TiO_2 dopat cu Pd 1% molar, prin impregnare umedă incipientă, a fost fotocatalizatorul optim, în condițiile studiate.

Doparea cu metal nobil al TiO_2 este o metodă versatilă de îmbunătățire a activității fotocatalitice, în special atunci când dopantul este accesibil și are un preț rezonabil. În studiul de față, o probă comercială de dioxid de titan care conține doar anatas (Across Chemicals, Vienna, Austria) a fost dopată cu aur și paladiu, fie prin aplicarea impregnării în exces de soluție și utilizarea ultrasunetelor (US), fie prin utilizarea tehnicii incipiente de impregnare umedă (IWI). Materialele obținute au fost caracterizate (XRD, SEM, EDAX, adsorbția azotului la 77 K-BET, UV-DR) și s-a confirmat formarea unor particule mici pe suprafața suportului.

Testele de degradare a 2,4 DNP prin fotocataliză au evidențiat faptul că prin tehnica IWI se obțin materiale fotocatalitice mai eficiente decât cele obținute cu metoda US. Consumul de energie pentru iradierea UV a scăzut cu 25% în cazul $\text{TiO}_2\text{-Pd/IWI}$ în comparație cu suportul TiO_2 .

Mai mult, potențialul fotocatalitic al probei de TiO_2 dopată cu Pd a fost evaluat prin utilizarea a două specii organice, 2,4-dinitrofenol (2,4 DNP) și Rodamina 6G (R6G). În ciuda moleculei sale voluminoase și complexe, R6G a fost degradat mai rapid decât 2,4 DNP; în 120 de minute de la acțiunea fotocatalizatorului sub iradiere UV, 96% din eliminare a fost găsită pentru colorantul R6G. Rezultatele obținute au arătat, de asemenea, că cinetica reacției atât pentru 2,4 DNP, cât și pentru R6G a fost bine adaptată modelului cinetic de pseudo-ordinul I. Datele obținute au demonstrat stabilitatea fotocatalizatorului $\text{TiO}_2\text{-Pd/IWI}$, prezentând o bună activitate în degradarea 2,4DNP, fiind foarte promițător pentru aplicații viitoare.

$\text{TiO}_2\text{-Pd/IWI}$ a fost, de asemenea, utilizat în studiul degradării moleculei de acid clofibrin (AC), demonstrând o activitate foarte bună la o concentrație mică (0,2 g/L) și o intensitate a luminii de 6,2mW/cm², conducând la descompunerea totală a moleculei după 50 min de iradiere și un grad de mineralizare de 78% după 190 min, fiind superior unor produse comerciale pe bază de anatas. Studiul influenței unor parametri de operare a reacțiilor fotocatalitice, precum doza de catalizator, concentrația inițială de AC, influența calității apei (apă ultrapură, apă de robinet și apă subterană) și cea a unor săruri (sulfat de sodiu și fosfat de sodiu) adăugate în mediul de reacție. Randamentele de degradare și mineralizare au scăzut drastic în cazul probelor de apă naturală și a utilizării sărurilor. Testele de reutilizare a catalizatorului au arătat că valorile degradării AC a rămas peste 95%, după cinci cicluri de reacție fotocatalitică de 50 min.

Prin urmare, metoda IWI reprezintă o opțiune promițătoare pentru sinteza dioxidului de titan dopat cu paladiu cu activitate fotocatalitică ridicată pentru oxidarea poluanților organici persistenți în condiții de iradiere UV-A.

În cazul unor probe de TiO_2 mezoporos preparat în mediu de alcool etilic și alcool izopropilic, TiO_2/EtOH și $\text{TiO}_2/\text{I-PrOH}$, rezultatele au arătat că ureea ar putea fi utilizată cu succes ca stabilizator de pH, cu rol de agent de reglare a raportului de hidroliză-condensare în obținerea dioxidului de titan mezoporos dintr-un precursor de tetraizopropoxid de titan prin metoda sol-gel.

Natura alcoolului utilizat pentru diluarea precursorului înainte de amestecarea acestuia cu soluțiile apoase a jucat un rol semnificativ în raport cu structura, puritatea fazei și stabilitatea termică a produsului: când s-a folosit izopropanol în preparate, formarea fazei rutil a fost complet împiedicată la temperaturi de calcinare sub 650°C .

Testele fotocatalitice efectuate folosind acid clofibrin ca moleculă-țintă au arătat că cele două serii de fotocatalizatori, E și P, au avut rezultate similare în ceea ce privește randamentele de descompunere fotocatalitică și gradul de mineralizare. După 180 de minute de reacție fotocatalitică, randamentele de mineralizare au fost în jur de 90% atunci când se utilizează solide din seria E, în timp ce valori între 80-95% au fost obținute cu seria P.

Rezultatele obținute în această serie de experimente evidențiază clar că ambele probe mezoporose (seria E și P) au prezentat o activitate fotocatalitică interesantă în legătură cu eliminarea acidului clofibrin. Mai mult, aceste date evidențiază, de asemenea, importanța temperaturii de calcinare în îmbunătățirea performanței fotocatalitice. Probele investigate au păstrat o activitate fotocatalitică foarte interesantă și, de asemenea, o eficiență de mineralizare profundă.

Oxizii micști pe bază zinc și lantan sub formă de oxid au fost preparați prin coprecipitare dintr-o soluție care conține săruri ale ambelor metale dizolvate în apă ultrapură. Rezultatele au arătat că produsul sintetizat a constat dintr-un amestec de oxid de zinc, hidroxid de lantan și oxid de lantan.

În urma calcinării la 400°C , hidroxidul de lantan a fost transformat în oxid de lantan, scăzând concentrația de lantan în stratul exterior, datorită difuziei sale în interiorul particulelor. Această transformare a adus diminuarea suprafeței specifice de două ori și o scădere ușoară a valorii benzii interzise.

Proprietățile fotocatalitice ale oxizilor micști obținuți au fost testate în îndepărtarea acidului clofibrin (CA), din soluțiile diluate pentru a evalua activitatea acestora. În ciuda scăderii valorii suprafeței specifice, proba calcinată a prezentat o performanță fotocatalitică mult mai bună, dezvăluind că formarea speciilor oxidante promovată de valoarea inferioară a benzii interzise exercită o influență mult mai consistentă asupra procesului general decât o mai bună adsorbție datorită valorii mai mari ale suprafeței specifice. Formarea speciilor reactive oxidante din electronii promovați și/sau goluri și apă se dovedește a fi etapa de reacție determinantă, disponibilitatea moleculelor adsorbite fiind mai ușor de atins.

Au fost efectuate investigații detaliate privind performanța fotocatalitică pe proba calcinată. S-a constatat că cea mai avantajoasă doză de fotocatalizator este de 500 mg/L. Randamentul de descompunere depinde puternic de concentrația de CA. La 3 mg/L CA, descompunerea a fost completă în 60 de minute și, în plus, activitatea s-a păstrat aproape în totalitate după trei cicluri de utilizare a aceluiași solid.

Rezultatele obținute la soluții de CA mai concentrate au relevat și faptul că solidul este foarte activ: s-a obținut un randament de peste 93% după 150 min începând de la 10 mg/L, în timp ce aproape 80% s-a degradat în 180 min dintr-o soluție de 50 mg/L.

Gradul de mineralizare măsurat prin TOC a fost 72% pentru o concentrație de CA de 3 mg/L, scăzând până la 29,5% în cazul concentrației de 50 mg/L CA, după 180 min de fotocataliză.

De asemenea, Zn₄La400 a arătat o performanță fotocatalitică promițătoare inclusiv sub iradiere cu lumină vizibilă, obținând un randament de degradare de 55% al CA pentru o concentrație inițială de 3 mg/L după un timp de iradiere de 60 min.

Aceste rezultate recomandă acest fotocatalizator ca fiind potrivit în special pentru îndepărtarea avansată a unor compuși organici persistenti din apă.

Programul experimental conceput și realizat în cadrul tezei a făcut posibilă obținerea unor rezultate având caracter de noutate în ceea ce privește îndepărtarea compușilor organici persistenti pe materiale oxidice obținute prin doparea unor catalizatori comerciali, sinteza TiO₂ prin metode avansate, puțin studiate, dar și sinteza unor oxizi micști pe bază de oxid de zinc.

NOUATEA ȘI ORIGINALITATEA rezultatelor experimentale prezentate în teză:

- cunoștințe noi referitoare la proprietățile fotocatalitice ale unor clase de materiale oxidice;
- studiul unor noi metode sinteză în scopul creșterii eficienței fotocatalitice și a utilizării acestora pentru degradarea unor compuși organici greu degradabili, ce pot fi prezenți în apele uzate în concentrații mici;
- obținerea fotocatalizatorilor de tip TiO₂_dopant, TiO₂ mezoporos și oxizi micști, precum și testarea posibilității utilizării ca fotocatalizatori, rezultate valoroase deoarece s-au utilizat metode simple (ca de exemplu coprecipitarea), eficiența fiind maximă la timpuri reduși de iradiere;
- studii comparative privind degradarea acidului clofibrin pe diverse clase de materiale oxidice sintetizate;
- stabilirea influenței parametrilor și chiar a unor factori mai puțin studiați cum ar fi natura matricei apei sau prezența unor anioni;
- modelarea proceselor de fotocataliză cu stabilirea constantelor vitezelor de reacție.
- Studii de mineralizare pentru materialele studiate și compușii organici considerați ca molecule model;
- Studii de reutilizare a fotocatalizatorilor, în vederea reducerii prețului procesului de fotocataliză;
- Stabilirea eficienței energetice a procesului de fotocataliză;
- Utilizarea unui fotocatalizator în procesul de fotocataliză eterogenă sub iradiere cu lumină vizibilă

Noutatea cercetărilor efectuate este confirmată și de publicarea a 9 lucrări științifice (5 lucrări în reviste cotate ISI și 4 lucrări în reviste indexate BDI), precum și 30 participări la manifestări științifice naționale și internaționale (dintre care 12 sunt comunicări).

Activitatea științifică în cadrul tezei de doctorat

Lucrări publicate în reviste ISI

1. Lutic, D., Sescu, A. M., Siamer, S., Harja, M., Favier, L. (2022). Excellent ambient oxidation and mineralization of an emerging water pollutant using Pd-doped TiO₂ photocatalyst and UV-A irradiation. *Comptes Rendus. Chimie*, 25(S3), 1-13. <https://doi.org/10.5802/crchim.145>, **Factor de impact: 2,550**
2. Favier, L., Sescu, A. M., Abdelkader, E., Oughebbi Berthou, L., Lutic, D. (2021). Urea-assisted synthesis of mesoporous TiO₂ photocatalysts for the efficient removal of clofibrac acid from water. *Materials*, 14(20), 6035.- **Factor de impact 3,623**
3. Sescu, A. M., Favier, L., Lutic, D., Soto-Donoso, N., Ciobanu, G., Harja, M.* (2020). TiO₂ doped with noble metals as an efficient solution for the photodegradation of hazardous organic water pollutants at ambient conditions. *Water*, 13(1), 19. **Factor de impact 2,544**
4. Sescu, A. M., Harja, M., Favier, L., Berthou, L. O., Gomez de Castro, C., Pui, A., Lutic, D. (2020). Zn/La mixed oxides prepared by coprecipitation: Synthesis, characterization and photocatalytic studies. *Materials*, 13(21), 4916. **Factor de impact 3,057**
5. Sescu, A. M., Favier, L., Ciobanu, G., Cimpeanu, S. M., Teodorescu, R. I., Harja, M.* (2018). Studies regarding photocatalytic degradation of two different organic compounds. *Sci Pap Ser E Land Reclam Earth Observ Surv Environment Engineering*, 7, 74-77.– **Factor de impact 0.**

Lucrări publicate în reviste BDI

6. Harja, M., Sescu, A. M., Favier, L., Lutic, D. (2020). Doping titanium dioxide with palladium for enhancing the photocatalytic decontamination and mineralization of a refractory water pollutant. *Revista de Chimie-Bucharest*, 71(7), 145-152.
7. Sescu A. M., Harja M., Lutic D., Favier L., Ciobanu G. (2019). Photocatalytic activity of doped TiO₂ over organic compounds degradation, *Annals of the Academy of Romanian Scientists Series on Physics and Chemistry*, 4 (2), 69-75.
8. Sescu A.M., Favier L., Lutic D., Ciobanu G., Harja M. (2020). TiO₂-W Material used as adsorbent and/or photocatalyst in water depollution, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Chimie si Inginerie Chimica*, 66 (70), 3, 59-66
9. Harja M., Sescu A.M., Favier L., Lutic D., Ciobanu G. (2018). Photodegradation of rhodamine 6g in presence OF Ag/TiO₂ photocatalyst, SIMI-2018, Sustainable environmental technologies adminincdecoind-ro, Conference: International Symposium “The Environment and the Industry”, September 20-21, 2018, Bucharest, Romania, DOI: <http://doi.org/10.21698/simi.2018.fp12>

Lucrări prezentate în cadrul unor manifestări științifice naționale/internaționale

Comunicări

1. Sescu A. M., Harja M., Favier L., Lutic D., Synthesis methods of nanomaterials for various applications, Conferința Școlii Doctorale – TUIASI, 23-24 Mai, 2018, Iași, România, <http://www.csd2018.tuiasi.ro/program.php>
2. Sescu A.M., Favier L., Lutic D., Ciobanu G. and Harja M*., Successful use of UV light driven photocatalytic oxidation for the removal of an emergent water contaminant, *Advances in Science, Technology & Innovation, IEREK Interdisciplinary Series for Sustainable Development*, Series Ed.: Amer, Mourad, ISSN: 2522-8714 – Scopus, Sustainable

- Environmental Solutions - Proceedings of the 16th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2019), Greece, <https://www.springer.com/series/15883>.
3. Harja M., Duduman Nutescu C., Apostolescu G.A., Gómez de Salazar J.M., Gómez de Castro C., **Sescu A.M.**, Favier L. and Ciobanu G., Enhanced of TiO₂-Ag photocatalysis performance for removal of methylene blue in presence of acetone, 16th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2019), Greece,
 4. Favier L., Laslau A., Simion A.I., **Sescu A.M.**, Harja M., Rusu L., New evidence of accelerated elimination of an emergent water pollutant by TiO₂ assisted photo-oxidation, 16th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2019), Greece
 5. Harja M., **Sescu A.M.**, Favier L., Lutic D., Ciobanu G., Photodegradation of rhodamine 6G in presence OF Ag/TiO₂ photocatalyst, SIMI-2018, Sustainable environmental technologies adminincedcoind-ro, Conference: International Symposium “The Environment and the Industry”, September 20-21, 2018, Bucharest, Romania.
 6. **Sescu A.M.**, Favier L., Harja M., Ciobanu G., Modelling of photocatalytic degradation processes of organic compounds in presence of TiO₂, IașiChem2017, Chemistry Conference, 26-28 October 2017, Iași, Romania
 7. **Sescu A.M.**, Favier L., Lutic D., Ciobanu G. and Harja M., Destructive removal of persistent organic water pollutants using TiO₂ doped with noble metals, Conference New trends in environmental and materials engineering, 23th - 25th October 2019, Galati, <http://www.teme.ugal.ro/>, *Comunicare- premiu cea mai bună prezentare*
 8. Favier L., **Sescu A. M.**, Lutic D., Teodosiu C. and Harja M., Cleaning trace drugs from water through TiO₂ photocatalysis ICEEM 11th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM11) Sept. 8 – 10, 2021, Muttentz, Switzerland <http://iceem.ro/>, 199-201, ISSN 2457-7049
 9. Favier L., **Sescu A.M.**, Harja M., Siamer S. and Lutic D., Can mixed oxides act as efficient photocatalysts for the elimination of organic water pollutants? 17th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2021). The conference will be held in Athens, Greece from 1 to 4 September 2021, <https://cest.gnest.org/>
 10. Favier L., **Sescu A. M.**, Lutic D., Harja M., Significantly enhanced UV-A driven oxidative destruction of an organic contaminant of emerging concern from aqueous medium using nanosized catalysts, 1st International Conference on Sustainable Chemical and Environmental Engineering, https://ik.imagekit.io/jschssyeh/viv/theme8/pdf/SustEng_2022_Programme.pdf
 11. **Sescu A. M.**, Favier L., Harja M., The influence of different synthesis methods of metal oxide nanomaterials on the removal of organic pollutants, The 6. International Göbeklitepe scientific studies congress, 29-30 JULY 2023 Şanlıurfa, Turkey
 12. Favier L., **Sescu A. M.**, Lutic D., Alonzo V., Harja M., Design and characterization of titanium dioxide mesoporous samples for advanced photocatalytic oxidation of an emergent water contaminant, 6th Edition International Conference EmergeMAT, EMERGING TECHNOLOGIES IN MATERIALS ENGINEERING, <https://imnr.ro/wp/en/6th-international-conference-emergemat/>

Susținute ca postere

13. **Sescu A. M.**, Favier L., Lutic D., Ciobanu G., Harja M., Synthesis, characterization and photocatalytic activity of new oxidic nanostructures, EUROINVENT, 10th European

- Exhibition of Creativity and Innovation, Iasi, Romania, 17-19 May 2018, www.euroinvent.org – Medalie de argint
14. **Sescu A. M.**, Favier L., Ciobanu G., Cimpeanu S. M., Teodorescu R. I., Harja M., Studies regarding photocatalytic degradation of two different organic compounds , Agriculture for Life, University of Agronomic Sciences and Veterinary Medicine of Bucharest, 07-09 June 2018 in Bucharest. <http://agricultureforlife.usamv.ro/index.php/en/>
 15. **Sescu A. M.**, Lutic D., Favier L., Rusu L., Ciobanu G., Harja M., Influence des dopants sur l'activite photocatalytique du TiO₂, Dixième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, 27 – 29 June 2018, Bacău, ROUMANIE, COFrRoCA – 2018, <http://cofroca.ub.ro/>
 16. Favier L., **Sescu A. M.**, Lutic D., Rusu L., Harja M., Heterogeneous Photocatalysis for the Removal of Leveticetam from Waste Water, using TiO₂, 4th International Conference on Chemical Engineering (ICCE 2018) - Innovative materials and processes for a sustainable development. October 31 - November 2, 2018, Iasi, Romania
 17. **Sescu A. M.**, Favier L., Lutic D., Rusu L., Harja M., Investigation of Controlling Parameters for an Efficient Elimination of an Emergent Contaminant by TiO₂ Assisted Photo-Oxidation, 4th International Conference on Chemical Engineering (ICCE 2018) - Innovative materials and processes for a sustainable development. October 31 - November 2, 2018, Iasi, Romania
 18. **Sescu A. M.**, Favier L., Lutic D., Ciobanu G., Harja M., ISynthesis method of oxide nanomaterials for different applications, A.M. Sescu, L. Favier, D. Lutic, G. Ciobanu, M. Harja, Conferința Facultății de Chimie, IasiChem 2018, 25-26 octombrie 2018, <http://www.chem.uaic.ro/ro/manifestari/zu-2018.html>
 19. **Sescu A. M.**, Favier L., Lutic D., Ciobanu G., Harja M., Improved efficiency of TiO₂ doped with noble metals for the removal of persistent organic compounds, International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM), 18-21 sept. 2019 Iasi, Romania, <http://iceem.ro/>
 20. **Sescu A.M.**, Laslau A., Harja M., Simion A.I., Rusu L., Hemidouche S., Barka N., Favier L., Enhanced oxidation of a hazardous phenolic compound from water over a TiO₂/UV system. International conference on multi-scale approaches in environmental chemistry, (2019). (AMARE), 23-25 April, Rennes (France).2019 Workshop on Applications of Multi-scale Approaches in Environmental Chemistry (AMARE 2019) 22-28 April 2019 Rennes, France, <https://amare2019.sciencesconf.org/>
 21. Laslau A., Favier L., **Sescu A.M.**, Rusu L., Simion A. I., Harja M., Hlihor R., Vidu R. Efficient TiO₂ assisted degradation of a relevant organic water pollutant under UV light irradiation. (2019). International conference on multi-scale approaches in environmental chemistry (AMARE), 23-25 April, Rennes (France), <https://amare2019.sciencesconf.org/>
 22. **Sescu A.M.**, Favier L., Lutic D., Ciobanu G., Harja M., TiO₂ doped with noble metals for the removal of POPs from wastewater, Conferința Facultății de Chimie, IașiChem 2019, IasiChem2019<http://www.chem.uaic.ro/files/File/2019-2020/zu-2019/iasichem-2019-program.pdf>
 23. Soto-Donoso N., **Sescu A.-M.**, Harja M., Venegas D., Le Fur E., Lutic D., Favier L., Synthesis and characterization of lanthanum doped titanium dioxide for the enhanced photocatalytic elimination of an emergent water contaminant, 5th International Conference on Chemical Engineering (ICCE 2020) which will take place on October 28-30, in Iași, Romania
 24. Siamer S., Bouafia S., **Sescu A.-M.**, Harja M., Favier L., Synthesis of ZnO as an efficient photocatalyst for the elimination of organic dyes in aqueous suspension over solar light

- irradiation, 5th International Conference on Chemical Engineering (ICCE 2020) October 28-30, in Iași, Romania
25. Siamer S., Bouafia S., **Sescu A.-M.**, Harja M., Simion A.I., Grigoras C.G., Pacala M.L., Favier L., Toward the efficient elimination of a toxic organic compound from aqueous suspension under solar light irradiation, The 17th International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building Field, oprotech, 25-27 May 2022, <https://oproteh.ub.ro/assets/program202205.pdf?v=04kdf9i4kr>
26. **Sescu A. M.**, Favier L., Lutic D., Enachi A., Harja M., Synthesis and photodegradation activities of mixed oxides under UV-A irradiation for water treatment applications, 6th International Conference on Chemical Engineering (ICCE 2022) October 5-7, 2022 in Iasi, Romania
27. **Sescu A.M.**, Favier L., Lutic D., Harja M., Rusu L., Simion A.I., Grigoraș C.G., An investigation into synthesis of mixed oxides and their use on water decontamination, 18th International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building – OPROTEH 2023, 11-13 MAY, Bacau
28. Nistor L., Favier L., **Sescu A.M.**, Harja M., Lutic D., Mesoporous titania as a promising photocatalyst for the advanced removal of an emerging water pollutant, 12th International Conference on Environmental Engineering and Management ICEEM12, which will be held between 13th - 16th of September 2023, Iasi
29. Favier L., **Sescu A.M.**, Lutic D., Alonzo V., Hanganu D., Harja M., TiO₂ mesoporous catalysts: sol-gel fabrication and photocatalytic degradation of a water contaminant of emerging concern, Life sciences today for tomorrow, International Congress, October 19-20, 2023, in Iasi, <https://www.usamviasicongres.ro/horticulture-registration-form/>
30. Favier L., **Sescu A.M.**, Lutic D., Alonzo V., Vidu R., Harja M., Synthesis, characterization of TiO₂ mesoporous catalysts and their effectiveness for the removal of clofibrac acid in aqueous solutions, 44th ARA Congress, Timisoara, Romania, October 23-25, 2023. <https://www.americanromanianacademy.org/44-program>

Bibliografie selectivă

- Chen, J., Liu, X. P., Yang, X. D., Jiang, L. L., Mao, C. J., Niu, H., Zhang, S. (2017). A novel Ag₃PO₄/CuO nanocomposite with enhanced photocatalytic performance. *Materials Letters*, 188, 300-303.
- Chen, X., Cen, C., Tang, Z., Zeng, W., Chen, D., Fang, P., Chen, Z. (2013). The key role of pH value in the synthesis of titanate nanotubes-loaded manganese oxides as a superior catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Journal of Nanomaterials*, 2013.
- Cruz, M., Gomez, C., Duran-Valle, C. J., Pastrana-Martínez, L. M., Faria, J. L., Silva, A. M., Bahamonde, A. (2017). Bare TiO₂ and graphene oxide TiO₂ photocatalysts on the degradation of selected pesticides and influence of the water matrix. *Applied Surface Science*, 416, 1013-1021.
- Dhand, C., Dwivedi, N., Loh, X. J., Ying, A. N. J., Verma, N. K., Beuerman, R. W., Ramakrishna, S. (2015). Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview. *Rsc Advances*, 5(127), 105003-105037.

- Elhalil, A., Elmoubarki, R., Sadiq, M., Abdennouri, M., Kadmi, Y., Favier, L., Barka, N. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of caffeine as a model pharmaceutical pollutant by Ag-ZnO-Al₂O₃ nanocomposite. *Desalination and Water Treatment*, 94, 254-262.
- Favier, L., Sescu, A. M., Abdelkader, E., Oughebbi Berthou, L., Lutic, D. (2021). Urea-assisted synthesis of mesoporous TiO₂ photocatalysts for the efficient removal of clofibrac acid from water. *Materials*, 14(20), 6035.
- Fodor, S., Kovács, G., Hernádi, K., Danciu, V., Baia, L., Pap, Z. (2017). Shape tailored Pd nanoparticles' effect on the photocatalytic activity of commercial TiO₂. *Catalysis Today*, 284, 137-145.
- Ismail, W., Belal, A., Abdo, W., El-Shaer, A. (2024). Investigating the physical and electrical properties of La₂O₃ via annealing of La(OH)₃. *Scientific Reports*, 14(1), 7716.
- Juma, A. O., Arbab, E. A., Muiva, C. M., Lepodise, L. M., Mola, G. T. (2017). Synthesis and characterization of CuO-NiO-ZnO mixed metal oxide nanocomposite. *Journal of alloys and compounds*, 723, 866-872.
- Kabir, H., Nandyala, S. H., Rahman, M. M., Kabir, M. A., Stamboulis, A. (2018). Influence of calcination on the sol-gel synthesis of lanthanum oxide nanoparticles. *Applied Physics A*, 124, 1-11.
- Koliai, R., Merouani, S., Dehane, A., Djaballah, M. L., Belghit, A., & Hamdaoui, O. (2024). Experimental and theoretical insights into advanced removal of the refractory cibacron green H3G dye by UV/chlorine innovative oxidation process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 447, 115234.
- Kubiak, A., Bielan, Z., Kubacka, M., Gabała, E., Zgoła-Grześkowiak, A., Janczarek, M., Jesionowski, T. (2020). Microwave-assisted synthesis of a TiO₂-CuO heterojunction with enhanced photocatalytic activity against tetracycline. *Applied Surface Science*, 520, 146344.
- Kumar, S., Saralch, S., Jabeen, U., Pathak, D. (2020). Metal oxides for energy applications. In *Colloidal Metal Oxide Nanoparticles* (pp. 471-504). Elsevier.
- Lakshmanareddy, N., Rao, V. N., Cheralathan, K. K., Subramaniam, E. P., Shankar, M. V. (2019). Pt/TiO₂ nanotube photocatalyst—Effect of synthesis methods on valence state of Pt and its influence on hydrogen production and dye degradation. *Journal of colloid and interface science*, 538, 83-98.
- Lee, Y. J., Kang, J. K., Park, S. J., Lee, C. G., Moon, J. K., Alvarez, P. J. (2020). Photocatalytic degradation of neonicotinoid insecticides using sulfate-doped Ag₃PO₄ with enhanced visible light activity. *Chemical Engineering Journal*, 402, 126183.
- Lin, H. H. H., Lin, A. Y. C. (2024). Peracetic acid as an alternative disinfectant for micropollutants degradation and disinfection byproducts control in outdoor swimming pools. *Journal of Hazardous Materials*, 464, 132988.
- Lutic, D., Coromelci, C. G., Juzsakova, T., Cretescu, I. (2017). New mesoporous Titanium oxide-based photoactive materials for the removal of dyes from wastewaters. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 16(4).
- Lutic, D., Sescu, A. M., Siamer, S., Harja, M., Favier, L. (2022). Excellent ambient oxidation and mineralization of an emerging water pollutant using Pd-doped TiO₂ photocatalyst and UV-A irradiation. *Comptes Rendus. Chimie*, 25(S3), 1-13.
- Makama, A. B., Salmiaton, A., Choong, T. S. Y., Hamid, M. R. A., Abdullah, N., Saion, E. (2020). Influence of parameters and radical scavengers on the visible-light-induced degradation of ciprofloxacin in ZnO/SnS₂ nanocomposite suspension: Identification of transformation products. *Chemosphere*, 253, 126689.

- Nguyen, C. H., Fu, C. C., Juang, R. S. (2018). Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. *Journal of cleaner production*, 202, 413-427.
- Obaiah, G. O., Gireesha, J., Mylarappa, M. (2023). Comparative study of TiO₂ and palladium doped TiO₂ nano catalysts for water purification under solar and ultraviolet irradiation. *Chemistry of Inorganic Materials*, 1, 100002.
- Onkani, S. P., Diagboya, P. N., Mtunzi, F. M., Klink, M. J., Olu-Owolabi, B. I., Pakade, V. (2020). Comparative study of the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under UV irradiation using pristine and Ag-doped species of TiO₂, ZnO and ZnS photocatalysts. *Journal of environmental management*, 260, 110145.
- Petala, A., Noe, A., Frontistis, Z., Drivas, C., Kennou, S., Mantzavinos, D., Kondarides, D. I. (2019). Synthesis and characterization of CoO_x/BiVO₄ photocatalysts for the degradation of propyl paraben. *Journal of hazardous materials*, 372, 52-60.
- Rangel, W. M., Santa, R. A. A. B., Riella, H. G. (2020). A facile method for synthesis of nanostructured copper (II) oxide by coprecipitation. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(1), 994-1004.
- Ribao, P., Corredor, J., Rivero, M. J., Ortiz, I. (2019). Role of reactive oxygen species on the activity of noble metal-doped TiO₂ photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 372, 45-51.
- Roslan, M. Q. J., Aris, A. Z. (2024). Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Product (PPCP) Contaminants in the Aquatic Environment Using a Functionalized Metal-Organic Framework. In *Pharmaceuticals in Aquatic Environments* (pp. 130-144). CRC Press.
- Sescu, A. M., Favier, L., Lutic, D., Soto-Donoso, N., Ciobanu, G., Harja, M. (2020). TiO₂ doped with noble metals as an efficient solution for the photodegradation of hazardous organic water pollutants at ambient conditions. *Water*, 13(1), 19.
- Stoll, S., Baik, J. H., Chen, J., Lee, W. H. (2024). Application and Role of Nanotechnology in the Degradation of Pharmaceutical Chemicals from the Aquatic System. In *Pharmaceuticals in Aquatic Environments* (pp. 87-107). CRC Press
- Verma, V., Al-Dossari, M., Singh, J., Rawat, M., Kordy, M. G., Shaban, M. (2022). A review on green synthesis of TiO₂ NPs: photocatalysis and antimicrobial applications. *Polymers*, 14(7), 1444.
- Wang, B., Cai, Y., Xia, C., Kim, J. S., Liu, Y., Dong, W., Zhu, B. (2017). Semiconductor-ionic membrane of LaSrCoFe-oxide-doped ceria solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 248, 496-504.
- Xu, H., Shang, H., Wang, C., Du, Y. (2021). Recent progress of ultrathin 2D Pd-based nanomaterials for fuel cell electrocatalysis. *Small*, 17(5), 2005092.
- Yang, L., Chen, Z., Cao, Q., Liao, H., Gao, J., Zhang, L., Lu, J. (2023). Structural Regulation of Photocatalyst to Optimize Hydroxyl Radical Production Pathways for Highly Efficient Photocatalytic Oxidation. *Advanced Materials*, 2306758.
- Yilleng, M. T., Gimba, E. C., Ndukwe, G. I., Bugaje, I. M., Rooney, D. W., Manyar, H. G. (2018). Batch to continuous photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ and Au-Pd nanoparticles supported on TiO₂. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 6382-6389.