



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMFOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția
Mediului



Studii privind eliminarea poluanților prioritari din apele uzate prin processe fotocatalitice

- Rezumatul tezei de doctorat -

Conducător de doctorat:
Prof. univ. dr. Ing. Carmen Teodosiu

Doctorand:
Ing. Apopei Petru

IAȘI – 2012



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”.

Proiectul „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”, POSDRU/88/1.5/S/59410, ID 59410, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare prin programe doctorale pentru îmbunătățirea participării, creșterii atractivității și motivației pentru cercetare. Dezvoltarea la nivel european a tinerilor cercetători care să adopte o abordare interdisciplinară în domeniul cercetării, dezvoltării și inovării.”.

Proiect finanțat în perioada 2009 - 2012.

Finanțare proiect: 18.943.804,97 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihaela-Luminița LUPU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI
OIOPSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI RECTORATUL

Către.....

Vă facem cunoscut că, în data de **5 Octombrie 2012** la ora **11.00** în **Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

„STUDII PRIVIND ELIMINAREA POLUANȚILOR PRIORITARI DIN APELE UZATE PRIN PROCESSE FOTOCATALITICE”

elaborată de inginer APOPEI PETRU în vederea conferirii titlului științific de doctor în Inginerie Mediului

- | | |
|---|------------------------|
| 1. Prof.univ.dr.ing. Dan CAȘCAVAL
Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași | președinte |
| 2. Prof.univ.dr.ing. Carmen TEODOSIU
Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Conf. univ. dr. ing. Sebastien ROYER
Universitatea din Poitiers | referent oficial |
| 4. Prof.univ.dr.ing. Emil DUMITRIU
Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași | referent oficial |
| 5. Prof.univ.dr.ing. Anca DUȚĂ CAPRĂ
Universitatea Transilvania din Brașov | referent oficial |

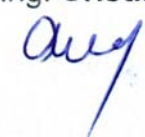
Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumnevoastră.

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

RECTOR,
Prof.univ.dr.ing. ION GIURMA



Secretar universitate
ing. Cristina Nagiț



Mulțumiri

*Mulțumesc în mod deosebit doamnei prof. univ. dr. ing. **CARMEN TEODOSIU**, coordonatoarea științifică a acestei teze de doctorat, pentru sprijinul și îndrumarea activității mele științifice. Mulțumiri pentru exemplul deosebit pe care mi l-a oferit ca profesor și mentor, sfaturile prețioase și încurajările permanente acordate în decursul acestor ani de studii doctorale.*

Doresc să mulțumesc și domnului Conf. dr. ing. Sebastien Royer de la Universitatea din Poitiers, Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (Franța) pentru contribuția substanțială acordată în perioada desfășurării stagiului de cercetare extern.

Mulțumesc domnului conf. dr. ing. Cezar Catrinescu, cu care am colaborat pentru realizarea unora dintre experimentele prezentate.

De asemenea, aș vrea să le mulțumesc profesorilor de la Catedra de Ingineria și Managementul Mediului pentru formarea și pregătire mea în timpul studiilor.

Nu în cele din urmă aș dori să exprim recunoștință și mulțumire întregii familii, în mod deosebit soției și fiicei mele, care m-au susținut și încurajat necondiționat pe parcursul acestor ani.

Mulțumesc tuturor colegilor pentru încurajările și ajutorul pe care mi l-au acordat în toți acești ani, în special celor din grupul nostru de cercetare.

Întregul demers științific prezentat în această lucrare nu ar fi fost posibil fără suportul financiar al proiectului „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”, ID 59410.

CUPRINS

Introducere	1
Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor privind epurarea apelor uzate prin procese fotocatalitice	9
1.1. Procese de oxidare fotocatalitice pentru epurarea avansată a apelor uzate	11
1.1.1. Procese catalitice și fotocatalitice omogene	16
1.1.1.1. Sistemul de tipul H_2O_2/UV	16
1.1.1.2. Sistemul de tip Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})	17
1.1.1.3. Sistemul de tip Fenton (H_2O_2/Fe^{3+})	19
1.1.1.4. Sistemul de tip Foto-Fenton ($UV/H_2O_2/Fe^{2+}$)	19
1.1.1.5. Sistemul UV/O_3	20
1.1.2. Procese fotocatalitice eterogene	20
1.1.2.1. Mecanismul reacțiilor fotocatalitice eterogene	22
1.1.2.2. Cinetica reacțiilor fotocatalitice eterogene	24
1.1.2.3. Influența parametrilor de process	27
1.2. Fotocatalizatori utilizați în procesele de epurare avansată a apelor uzate	33
1.2.1. Dioxidul de titan ca fotocatalizator în procesele de epurare avansată	36
1.2.1.1. Metode de obținere ale fotocatalizatorului TiO_2	38
1.2.1.2. Utilizarea TiO_2 în fotocataliza eterogenă	40
1.2.2. Fotocatalizatori micști de tipul TiO_2 /materiale mezoporoase	44
1.2.2.1. Metode de obținere ale fotocatalizatorilor de tipul TiO_2 /materiale mezoporoase	44
1.2.2.2. Utilizarea fotocatalizatorilor de tipul Ti-SBA-15	48
1.2.2.3. Utilizarea fotocatalizatorilor de tipul Ti-KIT-6	50
1.2.2.4. Utilizarea fotocatalizatorilor de tipul Ti-MCM-41	51
Capitolul 2. Materiale, metode și proceduri experimentale	53
2.1. Materiale	53
2.2. Metode de caracterizare a fotocatalizatorilor sintetizați	54
2.2.1. Spectroscopie de reflectanță difuză în domeniul UV-VIS	54
2.2.2. Spectroscopie Raman	57
2.2.3. Difracția de raze X	58
2.2.4. Fizisorbția azotului (determinarea suprafeței specifice și a mărimii porilor)	61
2.2.5. Microscopie electronică de transmisie/ Energia de dispersie a razelor X	66
2.3. Metode de analiză a calității apelor uzate sintetice	68
2.3.1. Determinarea conținutului de compuși fenolici	68
2.3.2. Determinarea conținutului de carbon organic total (Total Organic Carbon TOC)	68
2.3.3. Cromatografie în fază gazoasă cuplată cu spectrometrie de masă GC-MS	69
2.4. Proceduri experimentale	70
2.4.1. Metode de prepararea a fotocatalizatorilor	70
2.4.2. Instalația experimentală și realizarea testelor fotocatalitice	71
Capitolul 3. Studiul efectului sinergic dintre Anatas și Rutil în oxidarea fotocatalitică a 4-CP din apele uzate	75
3.1. Strategia experimentală și programarea experimentelor	75
3.2. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor comerciali	77
3.2.1. Caracterizarea fotocatalizatorilor comerciali	77
3.2.1.1. Spectroscopie DR UV-VIS	77
3.2.1.2. Spectroscopie Raman	82
3.2.1.3. Difracția de Raze X (X Ray Diffraction, XRD)	84
3.2.1.4. Fizisorbția azotului	86

3.2.1.5. Microscopie electronică de transmisie (TEM-HRTEM)/Energia de dispersie a razelor X (EDX).....	88
3.2.2. Testarea proprietăților fotocatalitice ale catalizatorilor comerciali.....	91
3.3. Separarea fazelor componente din pulberea comercială Degussa P25, caracterizarea și testarea acestora.....	96
3.3.1. Separarea fazelor componente din pulberea comercială Degussa P25.....	96
3.3.2. Caracterizarea fotocatalizatorilor separați din pulberea comercială Degussa P25.....	97
3.3.2.1. Spectroscopie DR UV-VIS.....	97
3.3.2.2. Spectroscopie Raman.....	100
3.3.2.3. Difrakția de Raze X (X Ray Diffraction, XRD).....	102
3.3.2.4. Fizisorbția azotului.....	103
3.3.2.5. Microscopie electronică de transmisie (TEM-HRTEM)/Energia de dispersie a razelor X (EDX).....	105
3.3.3. Testarea proprietăților fotocatalitice ale fotocatalizatorilor separați din Degussa P25.....	107
3.4. Influența metodelor de separare asupra fotocatalizatorilor Anatas și Rutil.....	109
3.4.1. Caracterizarea fotocatalizatorilor supuși tratamentelor de separare.....	110
3.4.1.1. Spectroscopie DR UV-VIS.....	111
3.4.1.2. Spectroscopie Raman.....	113
3.4.1.3. Difrakția de Raze X (X Ray Diffraction, XRD).....	114
3.4.1.4. Fizisorbția azotului.....	116
3.4.1.5. Microscopie electronică de transmisie (TEM-HRTEM)/Energia de dispersie a razelor X (EDX).....	118
3.4.2. Influența metodelor de separare asupra activității fotocatalitice.....	119
3.5. Concluzii parțiale.....	121
Capitolul 4. Sinteza, caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor de tipul nanoparticulelor de TiO₂ și TiO₂-suport mezoporos.....	125
4.1. Strategia experimentală și programarea experimentelor.....	125
4.2. Sinteza, caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor de tipul nanoparticulelor de TiO₂.....	126
4.2.1. Sinteza și caracterizarea fotocatalizatorilor de tipul nanoparticulelor de TiO ₂	126
4.2.1.1. Spectroscopie DR UV-VIS.....	127
4.2.1.2. Spectroscopie Raman.....	131
4.2.1.3. Difrakția de Raze X (X Ray Diffraction, XRD).....	133
4.2.1.4. Fizisorbția azotului.....	134
4.2.1.5. Microscopie electronică de transmisie (TEM-HRTEM).....	135
4.2.2. Testarea proprietăților fotocatalitice ale fotocatalizatorilor de tipul nanoparticulelor de TiO ₂	137
4.2.3. Influența parametrilor de reacție.....	142
4.3. Sinteza, caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor de tipul TiO₂-suport mezoporos.....	145
4.3.1. Sinteza și caracterizarea fotocatalizatorilor de tipul TiO ₂ -suport mezoporos.....	145
4.3.1.1. Spectroscopie DR UV-VIS.....	146
4.3.1.2. Difrakția de Raze X (X Ray Diffraction, XRD).....	147
4.3.1.3. Fizisorbția azotului.....	150
4.3.1.4. Microscopie electronică de transmisie (TEM-HRTEM)/Energia de dispersie a razelor X (EDX).....	152
4.3.2. Testarea fotocatalizatorilor de tipul TiO ₂ -suport mezoporos.....	154
4.3.3. Influența parametrilor de reacție.....	157
4.4. Degradarea 4-clorfenolului din apele uzate prin procesul de oxidare de tip foto-Fenton..	159
4.5. Concluzii parțiale.....	160
Concluzii generale.....	165

Bibliografie	171
Anexe	188
Activitate științifică	194

Introducere

Dezvoltarea economică și socială actuală implică utilizarea intensă a resurselor de apă, cu efecte negative asupra degradării calității acesteia și cu impacturi directe asupra ecosistemelor acvatice și sănătății umane. Aceste aspecte, corelate cu schimbările climatice sau cu managementul inefficient al resurselor de apă pot provoca probleme în alimentarea cu apă la nivel local, regional, național.

Tehnologiile convenționale de epurare, așa cum sunt cele mecano-biologice, sunt procedee care nu permit eliminarea compușilor organici prioritari, poluanți cunoscuți ca fiind greu biodegradabili, refractari și inhibitori ai metabolismului bacterian. O soluție în acest sens constă în utilizarea proceselor de oxidare avansată (AOPs), considerate ca fiind metode eficiente pentru eliminarea poluanților prioritari și care se bazează pe înaltul potențial oxidativ al radicalilor hidroxil. Aceste procedee pot fi: chimice, catalitice, fotocatalitice, sonochimice, electrochimice sau radiochimice.

Dintre procesele de oxidare avansată (AOPs), o alternativă intens studiată privind degradarea compușilor organici prioritari din apele uzate este fotocataliza eterogenă.

Procesule fotocatalitice eterogene se remarcă în principal prin potențialul ridicat de mineralizare a compușilor organici prioritari și capacitatea de transformare a acestora în produși inofensivi, așa cum sunt CO_2 și H_2O . Aceste procese se desfășoară în prezența fotocatalizatorilor, a surselor de lumină (domeniul UV și/sau vizibil) și a agenților oxidanți.

În acest context, studiile realizate în cadrul tezei de doctorat cu titlul ***„Studii privind eliminarea poluanților prioritari din apele uzate prin procese fotocatalitice”*** au avut ca obiectiv general **evaluarea performanțelor fotocatalitice** ale unor fotocatalizatori de TiO_2 în procesul fotocatalitic eterogen de oxidare a 4-clorfenolului din apele uzate.

Pentru îndeplinirea obiectivului general au fost abordate următoarele direcții de cercetare:

1. **Studiul efectului sinergic dintre Anatas și Rutil, faze componente ale fotocatalizatorului comercial (TiO_2) Degussa P25, în oxidarea 4-clorfenolului din apele uzate;**
2. **Sinteza, caracterizarea și testarea nanoparticulelor de TiO_2 (Anatas, Brookit și Rutil) în degradarea fotocatalitică a 4-clorfenolului din apele uzate;**
3. **Sinteza, caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor de tipul TiO_2 -suport mezoporos în oxidarea 4-clorfenolului din apele uzate.**

Derivate din obiectivul general și principalele direcții de cercetare, s-au propus următoarele obiective secundare:

- ✓ *caracterizarea și evaluarea performanțelor fotocatalitice ale formelor comerciale de (TiO_2): Degussa P25, Anatas și Rutil;*
- ✓ *separarea fazelor componente din fotocatalizatorul (TiO_2) Degussa P25, caracterizarea și evaluarea performanțelor fotocatalitice ale Anatasului separat și Rutilului separat;*

- ✓ *identificarea intermediarilor de reacție din procesul fotocatalitic eterogen, utilizând fotocatalizatori pe bază de TiO_2 ;*
- ✓ *sinteza, caracterizarea și evaluarea performanțelor fotocatalitice ale nanoparticulelor de TiO_2 (Rutil, Anatas și Brookit);*
- ✓ *sinteza, caracterizarea și evaluarea performanțelor fotocatalitice ale fotocatalizatorilor de tipul TiO_2 -suport mezoporos ($20\%\text{TiO}_2\text{-SBA15}$, $40\%\text{TiO}_2\text{-SBA15}$, $20\%\text{TiO}_2\text{-KIT6}$).*

Teza de doctorat este structurată în două părți principale. Prima parte a tezei de doctorat cuprinde Capitolul 1, care se referă la stadiul actual al cercetărilor privind epurarea apelor uzate prin procese fotocatalitice și care prezintă o analiză critică a principalelor studii în domeniul fotocatalizei eterogene aplicate pentru degradarea poluanților organici prioritari. Capitolul 2 cuprinde descrierea materialelor, metodelor și procedurilor experimentale, utilizate în scopul realizării obiectivelor propuse. Cea de a doua parte a tezei de doctorat include Capitolele 3 și 4, care prezintă studiile originale referitoare la sinteza, caracterizarea și testarea performanțelor fotocatalitice ale fotocatalizatorilor utilizați pentru degradarea 4-clorfenolului din apele uzate.

Primul capitol conține un studiu bibliografic privind informațiile din literatură referitoare la tipurile de procese de oxidare avansată (AOP), performanțele, avantajele și dezavantajele utilizării lor în epurarea avansată a apelor uzate. O atenție deosebită este acordată proceselor fotocatalitice eterogene. Capitolul descrie mecanismele, cinetica, influența parametrilor de proces, precum și tipurile de fotocatalizatori utilizați în astfel de procese.

Datorită performanțelor fotocatalitice superioare dovedite de TiO_2 , studiul este orientat către metodele de obținere, caracterizare și de testare a diferitor tipuri de fotocatalizatori sub formă de TiO_2 .

În acest capitol sunt prezentate și aspectele referitoare la caracteristicile poluantului model ales, a 4-clorfenolului, precum și argumentele care susțin selectarea acestui poluant pentru prepararea și testarea soluțiilor de ape uzate sintetice.

Al doilea capitol se referă la materialele, metodele și procedurile experimentale utilizate în cadrul acestei teze de doctorat. Capitolul descrie tehnicile utilizate la caracterizarea fotocatalizatorilor, metodele de separare/sinteză a pulberilor de TiO_2 , procedeele utilizate pentru evaluarea performanțelor fotocatalitice și instalația experimentală.

Capitolele 3 și 4 prezintă contribuțiile originale aduse de teza de doctorat în domeniul epurării apelor uzate prin procesele fotocatalitice eterogene care decurg în prezența radiației UV și a fotocatalizatorilor pe bază de TiO_2 utilizați în formă de suspensie.

Capitolul 3 prezintă un studiu amplu referitor la elucidarea efectului sinergic discutat în literatura de specialitate, efect manifestat între fazele componente (Anatas și Rutil) ale pulberii comerciale (TiO_2) Degussa P25.

Capitolul debutează cu studiul fotocatalizatorilor comerciali de Anatas, Rutil și Degussa P25 și realizarea mixturilor fizice comerciale de Anatas și Rutil. Ulterior, s-a considerat separarea fazelor componente din structura fotocatalizatorului comercial Degussa P25, cu

izolarea celor două forme constituente și realizarea mixturilor fizice de Anatas separat și Rutil separat, inclusiv reconstrucția fotocatalizatorului Degussa P25 (**element de originalitate al tezei de doctorat**).

Studiul se încheie cu prezentarea influenței metodelor de separare asupra proprietăților fizico-chimice ale fotocatalizatorilor și implicit a performanțelor fotocatalitice asociate, prin aplicarea tratamentelor specifice acestor metode probelor comerciale de Rutil și Anatas (**element de originalitate a tezei de doctorat**).

În vederea identificării proprietăților fizico-chimice, pentru fiecare fotocatalizator utilizat de TiO_2 , fie comercial, separat, individual sau sub formă de mixturi fizice, s-au efectuat caracterizări prin următoarele tehnici: Spectroscopie DR UV-VIS, Spectroscopie Raman, Difrakția de Raze X (XRD), Fizisorbția azotului și Microscopie electronică de transmisie (TEM-HRTEM) cuplată cu Energia de Dispersie a Razelor X (EDX).

Pentru a putea evalua performanțele fotocatalitice ale fotocatalizatorilor studiați s-au realizat teste fotocatalitice de îndepărtare a 4-clorfenolului din apele uzate sintetice. Pentru o bună interpretare și comparare a rezultatelor, parametrii de proces au fost menținuți la valori constante. Gradele de epurare obținute, exprimate prin concentrația de compus fenolic din apă, sunt o măsură a activității fotocatalitice.

În cadrul acestui studiu au fost caracterizați și testați din punct de vedere al performanțelor fotocatalitice un număr de 17 fotocatalizatori, gradele de epurare exprimate prin concentrația de compus fenolic din apele uzate înregistrând valori cuprinse între 23% și 100%.

Un alt aspect prezentat în cadrul acestui capitol este legat de identificarea intermediarilor de reacție în procesul de oxidare fotocatalitică a 4-clorfenolului, prin utilizarea cromatografiei în fază gazoasă, cuplată cu spectrometria de masă (GC-MS).

Capitolul 4 prezintă rezultatele originale obținute în urma sintezei, caracterizării și testării nanoparticulelor de TiO_2 (Anatas, Brookit și Rutil), precum și a fotocatalizatorilor de tipul TiO_2 -suport mezoporos, în oxidarea fotocatalitică a 4-clorfenolului din apele uzate.

Fiind bine cunoscut faptul că fotocatalizatorii caracterizați de dimensiuni mici ale particulelor și suprafețe specifice mari, prezintă activitate fotocatalitică superioară, o primă direcție de cercetare din cadrul acestui capitol a urmărit obținerea fotocatalizatorilor de tip nano- TiO_2 , cu proprietăți morfologice și texturale deosebite, în special a formei Anatas, tocmai datorită atenției acordate în studiile din literatura de specialitate, dar și a formei Brookit, insuficient studiată în astfel de procese.

În cadrul acestui studiu au fost testați din punct de vedere al activității fotocatalitice un număr de 4 fotocatalizatori, gradele de epurare exprimate prin concentrația de 4-clorfenol din apa uzată sintetică fiind cuprinse între 36% și 71%, iar cele exprimate prin carbon organic total (TOC) între 36% și 49%.

Un alt aspect prezentat în cadrul acestui capitol este cel legat de obținerea fotocatalizatorilor de tip TiO_2 depus pe suport mezoporos, studiu argumentat de inconvenientele care pot apărea la recuperarea fotocatalizatorilor din sistemul de reacție în cazul utilizării la scară

industrială a fotocatalizatorilor de TiO_2 cu proprietăți texturale și morfologice superioare (în special dimensiuni mici ale particulelor și suprafețe specifice mari).

Astfel, au fost sintetizați, caracterizați și evaluați din punct de vedere al activității fotocatalitice 3 fotocatalizatori de tipul TiO_2 -suport mezoporos : $20\text{TiO}_2\text{-SBA15}$, $40\text{TiO}_2\text{-SBA15}$ și $20\text{TiO}_2\text{-KIT-6}$. Utilizarea acestor fotocatalizatori în procesul de oxidare fotocatalitică a 4-clorfenolului din apele uzate reprezintă **un alt element de originalitate al tezei de doctorat**. Gradele de epurare exprimate prin concentrația de compus fenolic au prezentat valori cuprinse între 19% și 85%, iar cele exprimate prin carbon organic total (TOC) între 26% și 57%.

Studiul privind influența parametrilor de reacție în procesul fotocatalitic de degradare a 4-clorfenolului din apele uzate, atât în cazul utilizării fotocatalizatorilor sintetizați de tip nano TiO_2 cât și TiO_2 -suport mezoporos a urmărit modul în care performanțele procesului sunt influențate de pH-ul mediului de reacție, doza de catalizator utilizată și concentrația inițială de poluant .

Capitolul 4 se încheie cu un studiu preliminar privind degradarea aceluiași poluant model selectat: 4-clorfenol, prezent în apele uzate, prin aplicarea unui alt proces de oxidare avansată, cel de tip foto-Fenton eterogen. Rezultatele sunt similare celor obținute în cadrul utilizării procesului studiat în cadrul tezei de doctorat (fotocatalitic eterogen). În acest caz, aspectele care conduc la selectarea procesului adecvat trebuie să considere și aspectele de ordin economic.

În finalul tezei de doctorat sunt prezentate concluziile generale, contribuțiile originale și științifice, lista de tabele, lista de figuri și referințele bibliografice.

Teza de doctorat se încadrează în Domeniul Ingineriei Mediului și prezintă caracter interdisciplinar, abordând două dintre domeniile importante de cercetare la nivel european: Domeniul Mediu (Modalități și mecanisme pentru reducerea poluării mediului) și Domeniul Materiale, Procese și Produse Inovative (Materiale avansate).

Rezultatele științifice obținute în cadrul programului doctoral au fost diseminate astfel: **3 articole (2 articole ISI publicate în reviste cu factor de impact, 1 articol ISI în curs de evaluare), 6 lucrări prezentate la conferințe internaționale și naționale (în calitate de autor și coautor).**

Capitolul 2. Materiale, metode și proceduri experimentale

Materialele utilizate în cadrul tezei de doctorat sunt fotocatalizatori pe bază pe TiO_2 , sub diferite forme ale acestuia: **forme comerciale de TiO_2** (Degussa P25, Anatas, Rutil, mixturi de tipul Anatas/Rutil comercial), **forme separate din structura Degussa P25** (Anatas izolat din Degussa P25, Rutil izolat din Degussa P25, mixturi de tipul Anatas/Rutil din Degussa P25), **nanoparticulelor sintetizate de Anatas, Rutil și Brookit, fotocatalizatori sintetizați de tip TiO_2 /suport mezoporos.**

Pentru o caracterizare completă a probelor, sunt necesare informații legate de compoziție, structură, morfologie și proprietățile optice. Tehnicile de analiză folosite în acest scop au fost: Spectroscopia DR UV-VIS, Spectroscopia Raman, Difracția Razelor X (XRD), Fizisorbția

azotului și Microscopia Electronică de Transmisie (TEM) cuplată cu Energia de Dispersie a Razelor X (EDX).

Caracterizarea apelor uzate s-a realizat utilizând metode de analiză pentru determinarea compușilor fenolici, carbonului organic total și a intermediarilor de reacție.

Activitatea fotocatalitică a pulberilor de TiO_2 este asociată cu gradul de îndepărtare a 4-clorfenolului din apele uzate. În acest sens, s-a utilizat un reactor fotocatalitic echipat cu lampă imersată UV-A de 9 W, agitator magnetic și barbotare cu aer. În scopul izolării optice, reactorul a fost prevăzut cu o manta din polietilenă.

Capitolul 3. Studiul efectului sinergic dintre Anatas și Rutil în oxidarea fotocatalitică a 4-CP din apele uzate

3.1. Strategia experimentală și programarea experimentelor

Un prim obiectiv al tezei de doctorat este legat de clarificarea efectului sinergic manifestat între cele două forme polimorfe de TiO_2 , Anatas și Rutil, în fotodegradarea 4-clorfenolului din apele uzate.

În acest sens, s-au utilizat atât pulberi comerciale cât și faze separate din structura catalizatorului comercial Degussa P25. Catalizatorii comerciali utilizați au fost: Degussa P25 (catalizator de referință), Anatas comercial, Rutil comercial, precum și mixturi fizice Anatas: Rutil comercial, cu respectarea diferitelor rapoarte masice (1:1; 1:3; 3:1), tocmai pentru a observa în ce măsură prezența ambelor forme de TiO_2 manifestă acest efect sinergic invocat în literatură (Apopei și colab., 2012).

Deoarece metodele de separare utilizate pot afecta caracteristicile pulberilor obținute, în cadrul studiului, atenția este îndreptată și pe modul în care sunt afectate proprietățile fizico-chimice ale fotocatalizatorilor, respectiv activitățile acestora în degradarea poluantului model considerat: 4-clorfenolul.

În tabelul 3.1. se prezintă sintetic tipurile de fotocatalizatorilor studiați, metodele de obținere, caracterizarea și testarea lor în vederea studiului efectului sinergic în procesul fotocatalitic eterogen de oxidare a 4-clorfenolului din apele uzate.

Tabel 3.1. Programarea experimentelor privind studiul efectului sinergic dintre Anatas și Rutil

Tipuri de fotocatalizatori / Metode de obținere	Metode de caracterizare	Testarea activității fotocatalitice
Studiul efectului sinergic dintre fazele componente ale fotocatalizatorului comercial Degussa P25		
Fotocatalizatori comerciali: ➤ Degussa P25 ➤ Anatas comercial ➤ Rutil comercial Mixturi ale fotocatalizatorilor comerciali: ➤ Anatas comercial: Rutil comercial 3:1 ➤ Anatas comercial: Rutil comercial 1:1 ➤ Anatas comercial: Rutil comercial 1:3 Fotocatalizatori separați din Degussa P25: ➤ Anatas separat (Metoda Bunsho și colab., 2007) ➤ Rutil separat (Metoda Ohno și colab., 2001) ➤ Anatas separat: Rutil separat 3:1 (P25 reconstruit) ➤ Anatas separat: Rutil separat 1:1 ➤ Anatas separat: Rutil separat 1:3	Spectroscopie DR UV-VIS Spectroscopie Raman Difracția Razelor X (XRD) Fizisorbția azotului Microscopia Electronică de Transmisie (TEM) / Energia de Dispersie a Razelor X (EDX)	$V_{\text{soluției}} = 500 \text{ mL}$ $C_{4\text{-CP}} = 20 \text{ mg/L}$ $M_{\text{catalizator}} = 200 \text{ mg/L}$ lampă UV-A (9W) $\text{pH} = 5$ agitare 500 rpm aerare 1,8L/min $t_{\text{reacție}} = 2 \text{ h}$
Tipuri de fotocatalizatori / Metode de obținere	Metode de caracterizare	Testarea activității fotocatalitice
Influența metodelor de separare asupra fazelor Anatas și Rutil		
Influența metodei Ohno și colab., 2001: ➤ Anatas comercial tratat 3h ➤ Anatas comercial tratat 6h ➤ Anatas comercial tratat 12h Influența metodei Bunsho și colab., 2007: ➤ Rutil comercial tratat 6h cu HF ➤ Rutil comercial tratat 12h cu HF ➤ Rutil comercial tratat 24h cu HF	Spectroscopie DR UV-VIS Spectroscopie Raman Difracția Razelor X (XRD) Fizisorbția azotului Microscopia Electronică de Transmisie (TEM)/Energia de Dispersie a Razelor X (EDX)	$V_{\text{soluției}} = 500 \text{ mL}$, $C_{4\text{-CP}} = 20 \text{ mg/L}$, $M_{\text{catalizator}} = 200 \text{ mg/L}$, lampă UV-A(9W) $\text{pH} = 5$ agitare 500 rpm, aerare 1,8 L/min $t_{\text{reacție}} = 2 \text{ h}$

3.2. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor comerciali

3.2.1. Caracterizarea fotocatalizatorilor comerciali

3.2.1.1. Spectroscopie DR UV-VIS

Spectrele DR UV-VIS înregistrate pentru fotocatalizatorii studiați, oferă informații legate atât de proprietățile optice (energia benzii interzise) cât și de natura fazelor componente (Anatas sau Rutil). Valorile energiilor benzilor interzise se calculează din lungimea de undă corespunzătoare punctelor de inflexiune, utilizând formula:

$$E_g = h \cdot C / \lambda \quad (3.1)$$

Unde: h - constanta lui Planck, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

λ – lungimea de unda, nm

C - viteza luminii, $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Spectroscopia DR UV-VIS a făcut posibilă determinarea valorilor energiilor benzilor interzise prin utilizarea graficelor Tauc și a derivatelor de ordinul I ale spectrelor înregistrate în modul reflectanță. Valorile obținute (Tabelul 3.2.) pentru fotocatalizatorii utilizați au fost în deplină concordanță cu cele raportate în literatura de specialitate.

Deconvoluția Gaussiană pentru derivatele de ordinul I ale spectrelor DR UV-VIS înregistrate în modul reflectanță (Figura 3.1) au oferit informații precum că atât fotocatalizatorul comercial Rutil, cât și fotocatalizatorul comercial Anatas, nu sunt faze pure, în compoziția lor identificându-se urme de Anatas, respectiv Rutil. În cazul pulberii comerciale Degussa P25, se identifică prezența a 3 picuri, cel asociat lungimii de undă de 335 nm presupunând o interpretare mai dificilă, asociat ipotetic unei faze amorse de TiO_2 (Apopei și colab., 2012).

Tabel 3.2. Valori determinate pentru energia benzilor interzise

Proba	Eg (eV)			
	Derivate de ordinul I pentru spectre DR UV VIS		Grafice Tauc	
	Rutil	Anatas	Tranziție directă permisă n=1/2	Tranziție indirectă permisă, n=2
Anatas	3,1	3,38	3,41	3,33
Rutil	3,07	3,35	3,13	3,07
Degussa P25	3,17	3,43	3,28	3,2

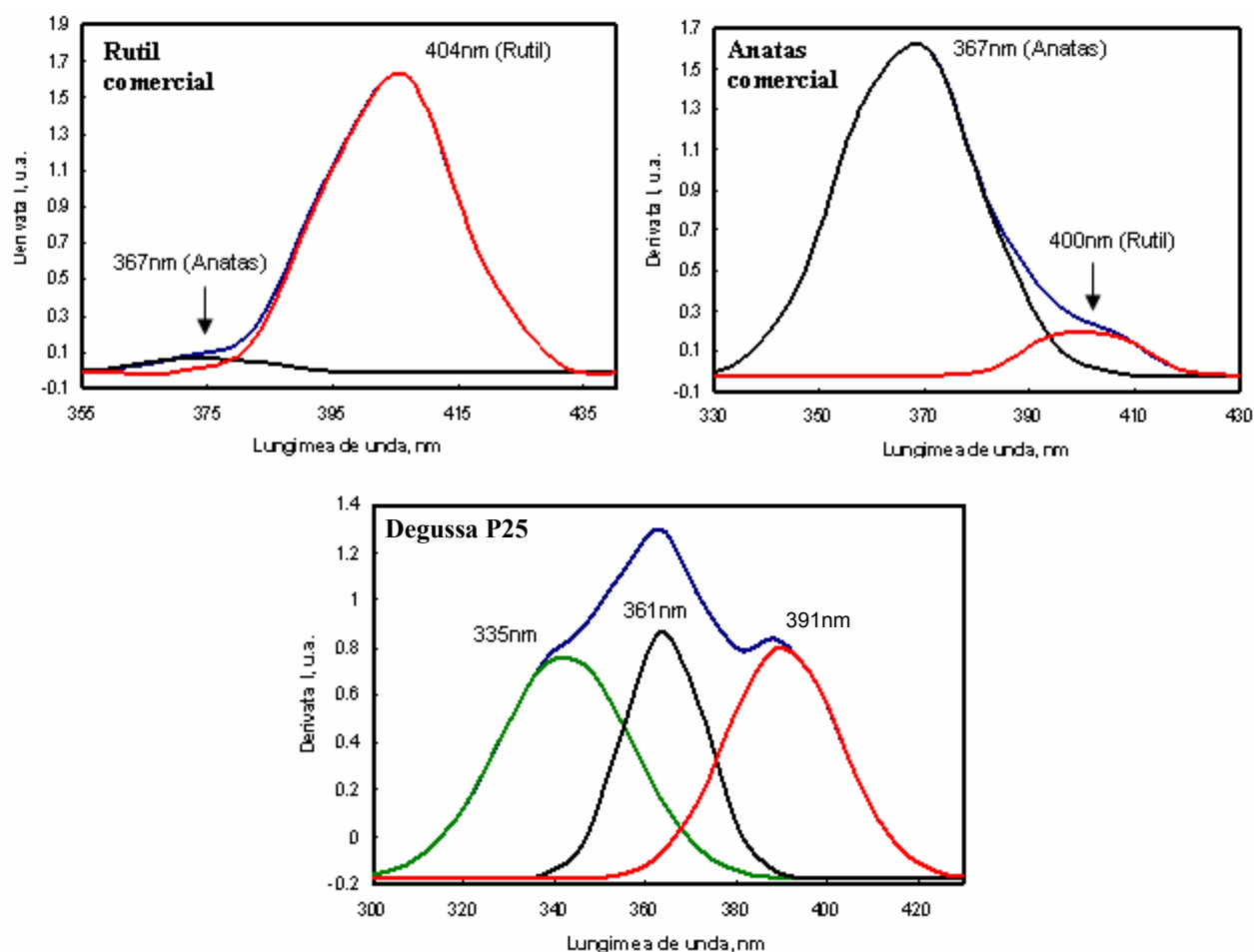


Figura 3.1. Fitare Gaussiană pentru derivatele de ordinul I ale spectrelor DR UV-VIS

3.2.1.2. Spectroscopie Raman

Pentru a studia natura fazelor cristaline de TiO_2 s-a decurs la utilizarea unei alte tehnici specifice de caracterizare, spectroscopia Raman (Bonne și colab., 2010). Deși spectroscopia Raman este o tehnică sensibilă în determinarea fazelor cristaline ale TiO_2 , în cazul de față nu s-a observat prezența urmelor de Anatas în proba comercială de Rutil, respectiv urmelor de Rutil în proba de Anatas comercial (Figura 3.2) (Apopei și colab., 2012).

În Tabelul 3.3. sunt prezentate benzile de frecvență specifice celor două forme cristaline ale TiO_2 , Anatas și Rutil (Orendorz A. și colab., 2006).

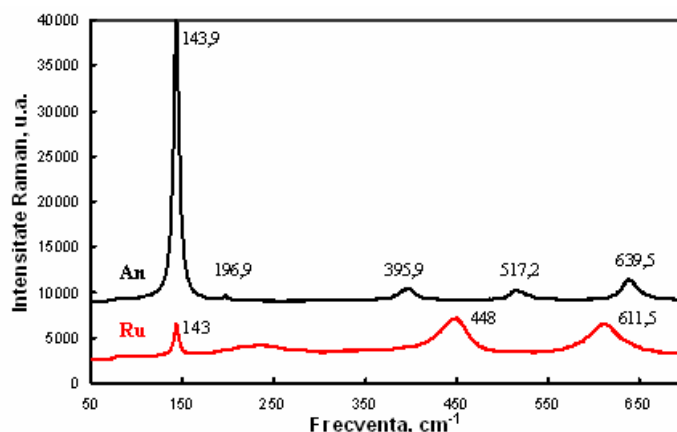


Figura 3.2. Spectre Raman înregistrate pentru probele de Anatas comercial și Rutil comercial

Tabel 3.3. Frecvențe Raman specifice Rutilului și Anatasului

Probă	Benzi de frecvență (cm^{-1})					
Anatas	E_g	E_g	B_{1g}	A_{1g}	B_{1g}	E_g
	144	197	399	513	519	639
Rutil	B_{1g}	E_g	A_{1g}	B_{2g}		
	143	447	612	826		

3.2.1.3. Difracția de Raze X (X Ray Diffraction, XRD)

Din difractogramele de raze X înregistrate pentru probele analizate (Figura 3.3.), se identifică prezența celor două faze, Anatas și Rutil, în conformitate cu datele de referință JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Așa cum s-a evidențiat și prin deconvoluția derivatelor de ordinul I a spectrelor DR UV-VIS, difractogramele de raze X, confirmă faptul că probele comerciale de Rutil și Anatas nu sunt pure, înregistrându-se prezența unui pic de intensitate scăzută specific Rutilului pentru proba de Anatas comercial, respectiv prezența fazei Anatas în pulberea de Rutil comercial (Apopei și colab., 2012).

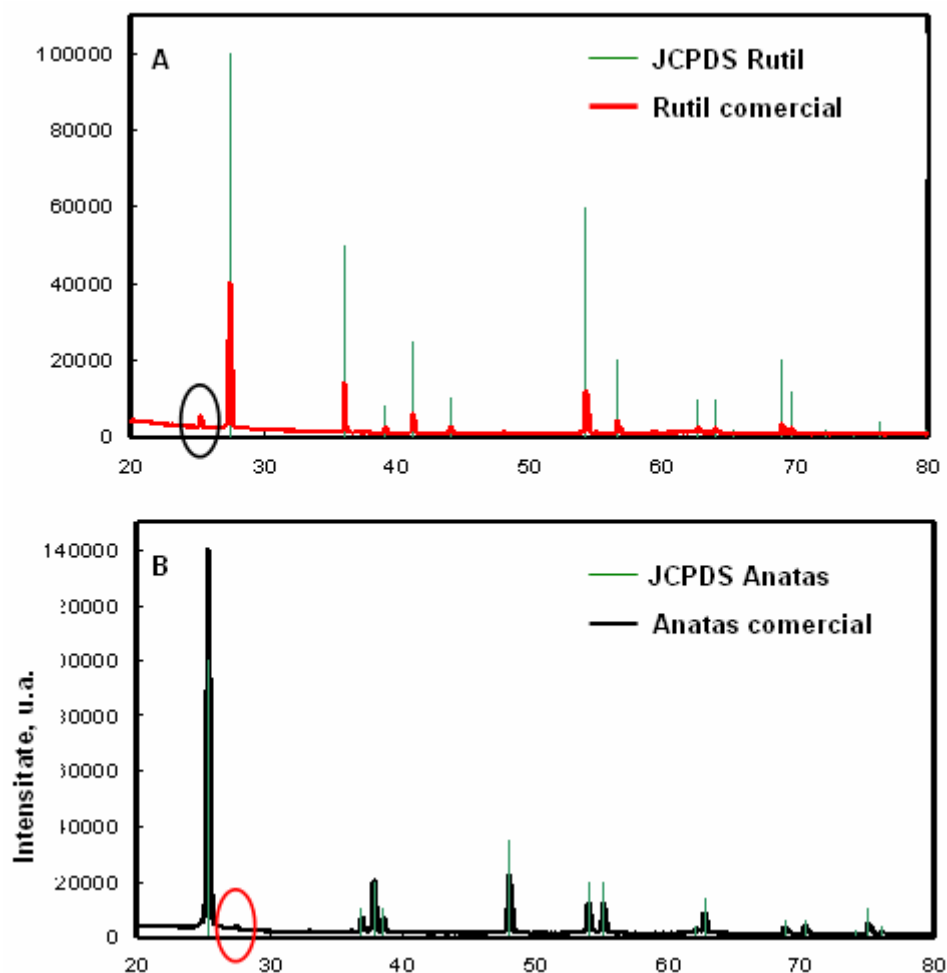


Figura 3.3. Difractograme de raze X înregistrate pentru catalizatorilor comerciali (A) Rutil comercial, (B) Anatas comercial
JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

3.2.1.4. Fizisorbția azotului (determinarea suprafeței specifice și a mărimii porilor)

Caracteristicile texturale identificate în cadrul acestor studii sunt prezentate în Tabelul 3.4 și sunt în acord cu cele raportate în literatura de specialitate (Joseph și Viswanathan, 2009).

Izotermele de adsorbție/desorbție ale azotului înregistrate pentru fotocatalizatorii comerciali sunt specifice materialelor neporoase.

Tabel 3.4. Proprietăți texturale ale fotocatalizatorilor comerciali

Fotocatalizator	A_{BET} , m^2/g	V_{por} , cm^3/g	D_p , $\text{\AA}$
Rutil	3.4631	0.005243	30.2779
Anatas	11.8762	0.023013	38.7551
Degussa P25	57.2913	0.127294	44.4374

3.2.1.5. Microscopie electronică de transmisie (TEM-HRTEM)/Energia de dispersie a razelor X (EDX)

Microscopia electronică de transmisie a fost utilizată pentru a examina dimensiunea particulelor, cristalinitatea și morfologia probelor comerciale. Imaginile TEM sunt prezentate în Figura 3.4 și 3.5.

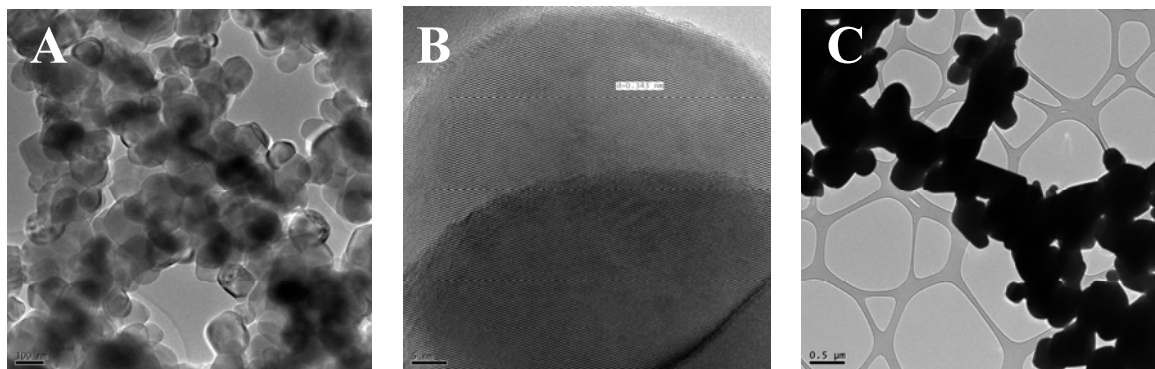


Figura 3.4. Imagini înregistrate pentru fotocatalizatorii comerciali: (A) - imagini TEM pentru Anatas; (B) - imagini HRTEM pentru Anatas, (C) - imagini TEM pentru Rutil

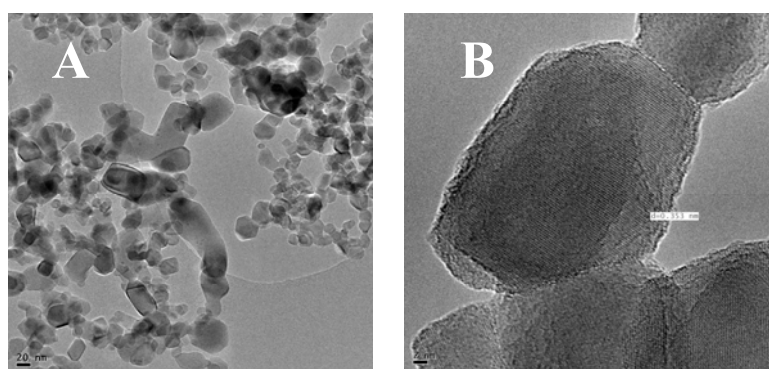


Figura 3.5. Imagini înregistrate pentru pulberea comercială Degussa P25, (A) - imagini TEM; (B) – imagini HRTEM

Proba de Anatas comercial (Figura 3.4. A și B) se constituie în general din particule sferice și neagregate, cu o cristalinitatea bine definită. Pe de cealaltă parte, proba de Rutil comercial (Figura 3.4.C) prezintă particule de dimensiuni mai mari, predominant de formă granulară. Imaginile TEM înregistrate pentru pulberea Degussa P25 (Figura 3.5. A și B) ilustrează prezența atât a particulelor sferice specifice Anatasului cât și a granulelor de dimensiuni mai mari caracteristice Rutilului (Apopei și colab., 2012).

Calculul diametrului particulelor constituente s-a realizat prin trasarea histogramelor care reprezintă distribuția particulelor funcție de dimensiunile lor (Figura 3.6). Aceste histogramme au fost realizate utilizând algoritmul de calcul al software-ului Image J 1.39 (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>).

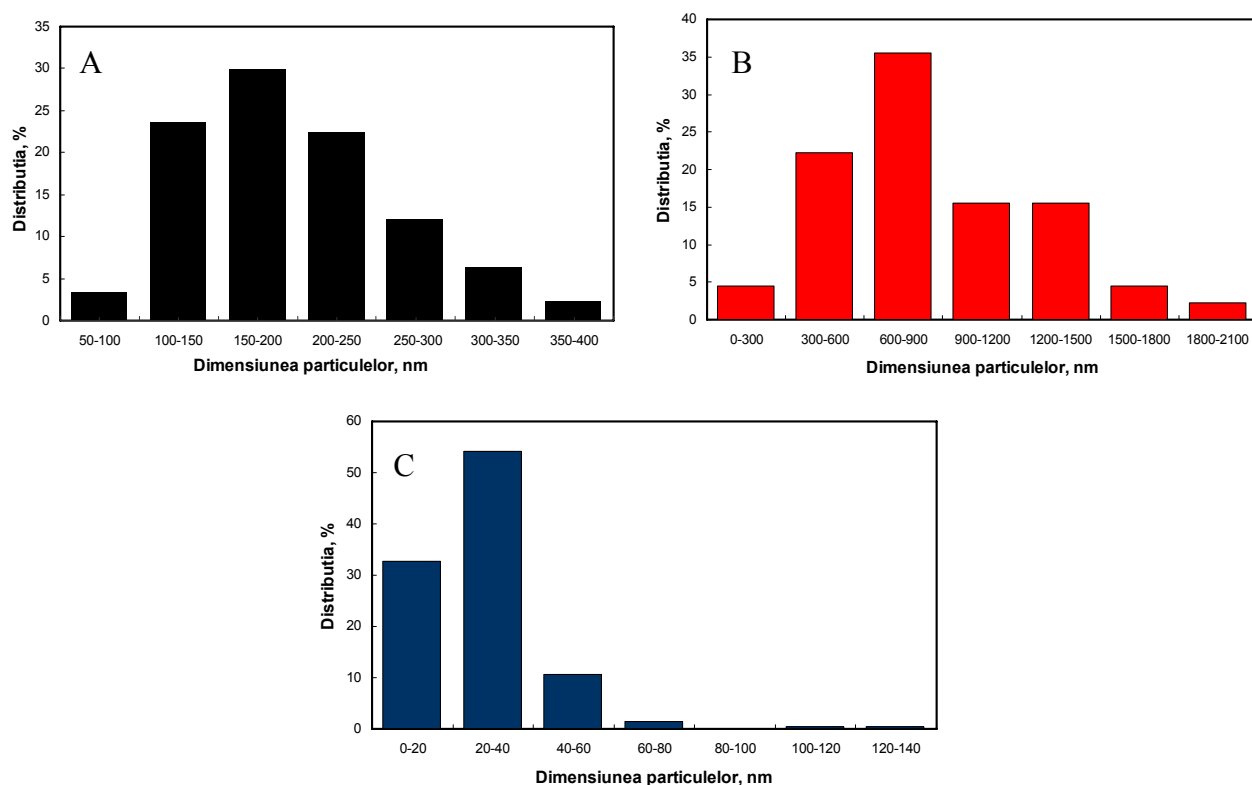


Figura 3.6. Distribuția particulelor funcție de dimensiunea (diametrul) lor, pentru fotocatalizatorii comerciali: (A) - Anatas; (B) - Rutil, (C) – Degussa P25

Conform acestor histograme proba de Anatas comercial se constituie predominant din particule cu dimensiuni cuprinse între 150 și 200 nm (Figura 3.6.A). Rutilul (Figura 3.6.B) prezintă particule de dimensiuni mai mari, cu diametrul de 300-600 nm, iar pulberea Degussa P25 (Figura 3.6.C) conține particule de Anatas de dimensiuni mai mici (20-40 nm) față de cele identificate în pulberea de Anatas comercial. Conținutul în particule de Rutil este inferior, iar mărimea acestora variază în intervalul 100-140 nm.

Compoziția chimică a particulelor identificate prin TEM a fost stabilită prin **energia de dispersie a razelor X (EDX)**, tehnică spectroscopică cuplată cu TEM (TEM /EDX).

Microanalizele EDX efectuate în diferite zone ale imaginilor TEM, (Figura 3.7) indică prezența simultană a titanului și oxigenului.

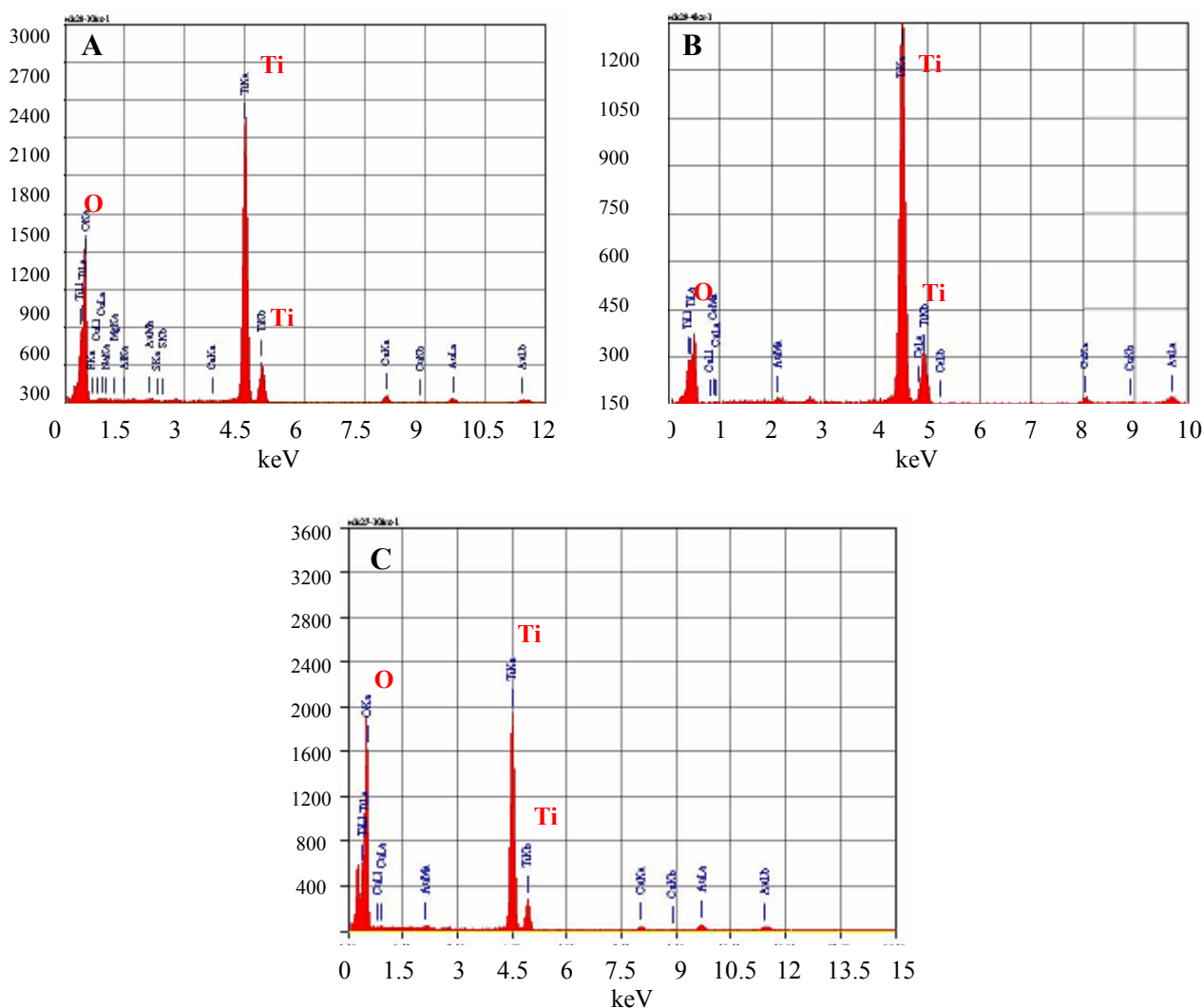


Figura 3.7. Spectre EDX înregistrate pentru pulberile comerciale:
(A) - Anatas , (B) - Rutil și (C) - Degussa P25

3.2.2. Testarea proprietăților fotocatalitice ale catalizatorilor comerciali

Acest subcapitol prezintă rezultatele obținute în urma testării proprietăților fotocatalitice corespunzătoare pulberilor comerciale de TiO₂ (Degussa P25, Anatas și Rutil) în procesul de oxidare a 4-clorfenolului din apă. Interesând în mod direct comportamentul fotocatalitic al amesturilor de Anatas și Rutil, s-a urmărit modul în care acestea, prezintă sau nu activitate fotocatalitică superioară cazului utilizării individuale (clarificarea efectului sinergic).

Conform Figurii 3.8, dintre toți catalizatorii comerciali, pulberea Degussa P25 prezintă activitatea fotocatalitică cea mai ridicată, asociată unui grad de epurare a 4-clorfenolului din apele uzate de 100%, urmată de proba de Anatas, cu un grad de epurare de 90% și Rutil cu 30%.

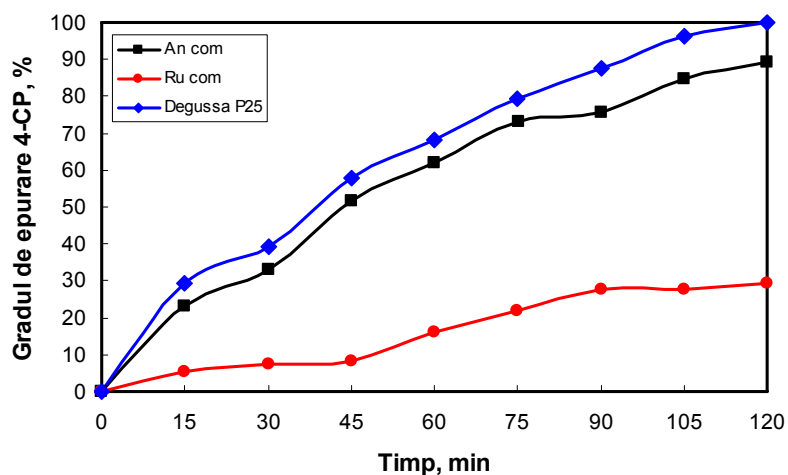


Figura 3.8. Evoluția gradului de epurare în timp (% 4-CP) în cazul utilizării fotocatalizatori comerciali Degussa P25, Anatas și Rutil

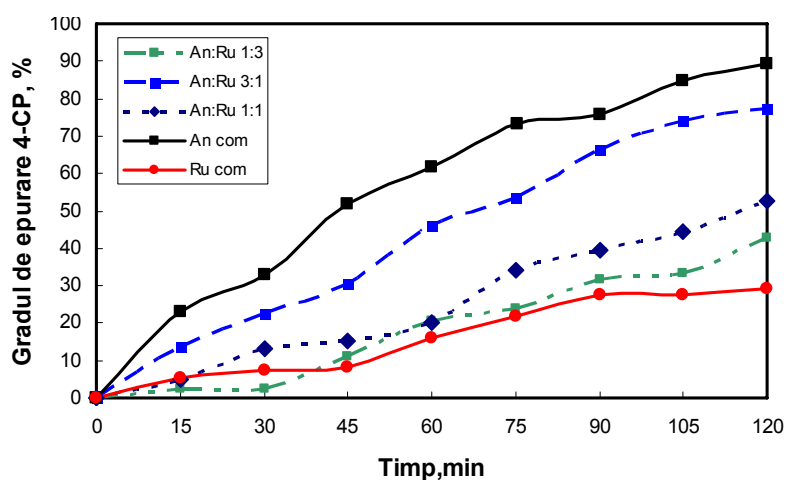


Figura 3.9. Evoluția gradului de epurare în timp (% 4-CP) în cazul utilizării fotocatalizatori comerciali (Anatas și Rutil) și a mixturilor acestora

Așa cum se poate observa din Figura 3.9, mixturile preparate, prezintă grade de epurare care cresc odată cu creșterea conținutului de Anatas în mixtură, cu respectarea următoarei ordini de activitate: An: Ru 3:1 > An: Ru 1:1 > An: Ru 1:3. Prin urmare, **adaosul de Rutil în mixtură scade activitatea fotocatalitică a pulberii, deci nu se identifică manifestarea efectului sinergic**, conform căruia, pentru o mai bună eficiență a fazei Anatas, este nevoie de prezența Rutilului (Apopei și colab., 2012).

Identificarea intermediarilor de reacție din procesul de oxidare fotocatalitică a 4-clorfenolului

Ținând cont de faptul că în procesul de oxidare fotocatalitică a 4-clorfenolului, rezultă numeroși produși intermediari, care pot fi chiar mai rezistenți decât poluantul inițial, este necesară identificarea acestora. Prin utilizarea cromatografiei în fază gazoasă, cuplată cu spectrometria de masă s-a recurs la identificarea acestor intermediari. Din corelarea timpilor de retenție raportați în literatură (Tabelul 3.5) cu cromatogramele GC-MS înregistrate (Figura 3.10),

se identifică prezența intermediarului 4-clorcatechol, care până la finalul procesului este descompus.

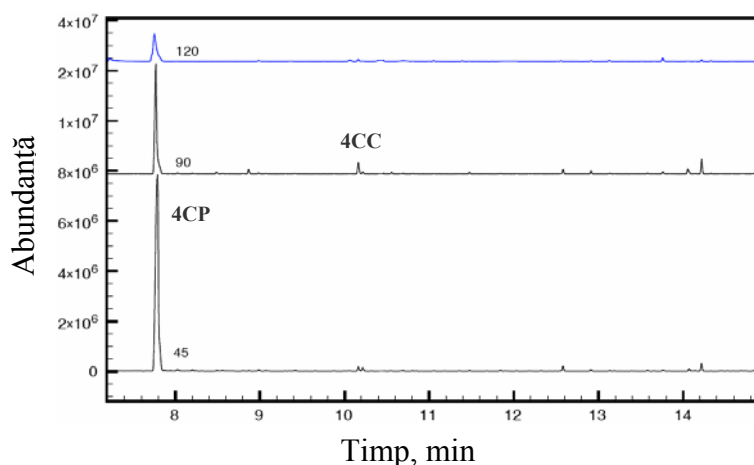


Figura 3.10. Cromatograme GC-MS înregistrate la diferite intervale de timp ale procesului fotocatalitic de oxidare a 4-clorfenolului

Tabel 3.5. Timpi de retenție specifici principalilor intermediari de reacție obținuți în procesul de oxidare al 4-clorfenolului (Catrinescu și colab., 2011a)

Timpi de retenție, min	Compus
7.6	4-Clorfenol
8.9	2,4-Diclorofenol
9.4	Hidrochinonă
10.2	Clorcatechol
10.5	Clorohidrochinonă
11.3	Diclorocatechol
11.8	Benzentriol

3.3. Separarea fazelor componente din pulberea comercială Degussa P25, caracterizarea și testarea acestora

3.3.1. Separarea fazelor componente din pulberea comercială Degussa P25

Separarea formelor cristaline de TiO_2 din pulberea comercială Degussa P25 a avut drept scop studiul activității fotocatalitice și a efectului sinergic manifestat între Anatas și Rutil (Apopei și colab., 2010a; Apopei și colab., 2010b; Apopei și colab., 2012; Catrinescu și colab., 2011b).

- o **Izolarea Anatasului din compoziția pulberii Degussa P25** s-a realizat adoptând metoda descrise în literatură de Bunsho și colab., (2007).
- o **Separarea Rutilului din compoziția pulberii comerciale Degussa P25** s-a realizat prin tratament cu soluție de HF Ohno și colab., (2001).

3.3.2. Caracterizarea fotocatalizatorilor separați din pulberea comercială Degussa P25

3.3.2.1. Spectroscopie DR UV-VIS

Similar pulberilor comerciale, calculul valorilor energiilor benzilor interzise s-a realizat atât prin conversia spectrelor în absorbnanță Kubelka Munk (graficele Tauc) cât și derivatele de ordinul I ale spectrelor UV-VIS. Energiile benzilor interzise obținute în cazul fotocatalizatorilor separați din compoziția pulberii Degussa P25 sunt prezentate în Tabelul 3.6. Pentru pulberea reconstruită din Anatas separat: Rutil separat 3:1 (raport masic), graficele Tauc și metoda de deconvoluție Gaussiană a derivatelor de ordinul I pentru spectrele DR UV-VIS, oferă exact aceleași valori obținute în cazul pulberii comerciale Degussa P25.

Tabel 3.6. Valori determinate pentru energia benzilor interzise, specifice fazelor separate din compoziția pulberii comerciale Degussa P25

Proba	Eg (eV)		
	Derivate de ordinul I pentru spectre DR UV VIS	Grafice Tauc	
		Tranziție directă permisă, $n=1/2$	Tranziție indirectă permisă, $n=2$
Anatas separat	3,43	3,34	3,25
Rutil separat	3,17	3,15	3,01
Degussa P25 reconstruit		3,28	3,2

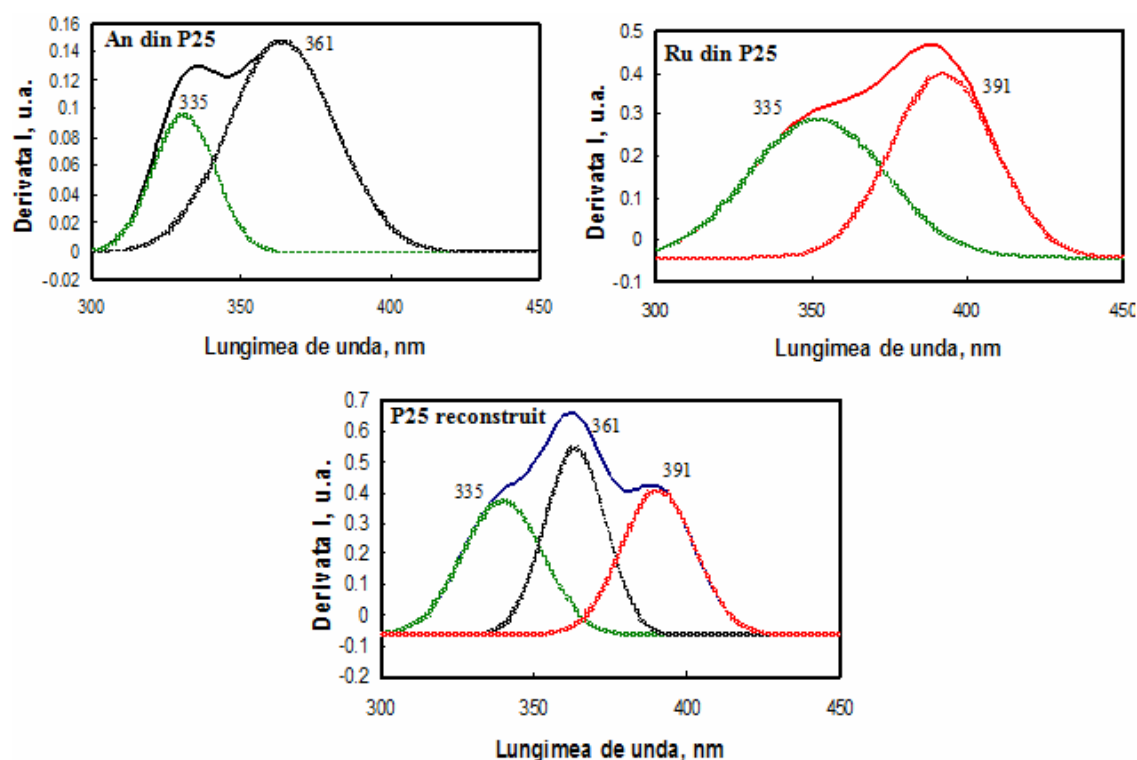


Figura 3.11. Fitare Gaussiană pentru derivatele de ordinul I ale spectrelor DR UV-VIS înregistrate în modul reflectanță pentru fotocatalizatorii separați din Degussa P25

Ca și în cazul fotocatalizatorilor comerciali, graficele obținute prin deconvoluția Gauss (Figura 3.11), oferă informații referitoare la compoziția fotocatalizatorului, dar și valorile

energiilor benzilor interzise. Pentru probele separate, fitarea Gaussiană indică dispariția picului specific fazei Anatas (361 nm) în cazul tratamentului pulberii Degussa P25 cu HF, respectiv a fazei Rutil (391 nm) în cazul tratamentului cu H_2O_2 și NH_4OH . De menționat, este faptul că în ambele situații se identifică prezența picului corespunzător lungimii de undă de 335 nm, asociat ipotetic fazei amorfe de TiO_2 . Din analiza graficelor se poate afirma că metodele au fost aplicate cu succes. Construcția mixturii Anatas separat: Rutil separat (raport masic de 3:1), prezintă o alură perfect similară celei prezentate în Figura 3.24, specifică pulberii comerciale Degussa P25.

3.3.2.2. Spectroscopie Raman

Spectroscopia Raman este utilizată drept metodă de identificare a fazelor cristaline din pulberile analizate. Conform spectrelor Raman (Figura 3.12), proba de Anatas separată, nu indică prezența urmelor de Rutil, lucru reciproc valabil și în cazul fotocatalizatorului de Rutil separat din Degussa P25. Spectrul Raman înregistrat pentru fotocatalizatorul reconstruit Degussa P25, prezintă aceeași alură ca cea descrisă de pulberea comercială Degussa P25, caracterizată de prezență simultană a benzilor de frecvență specifice atât Rutilului cât și Anatasului.

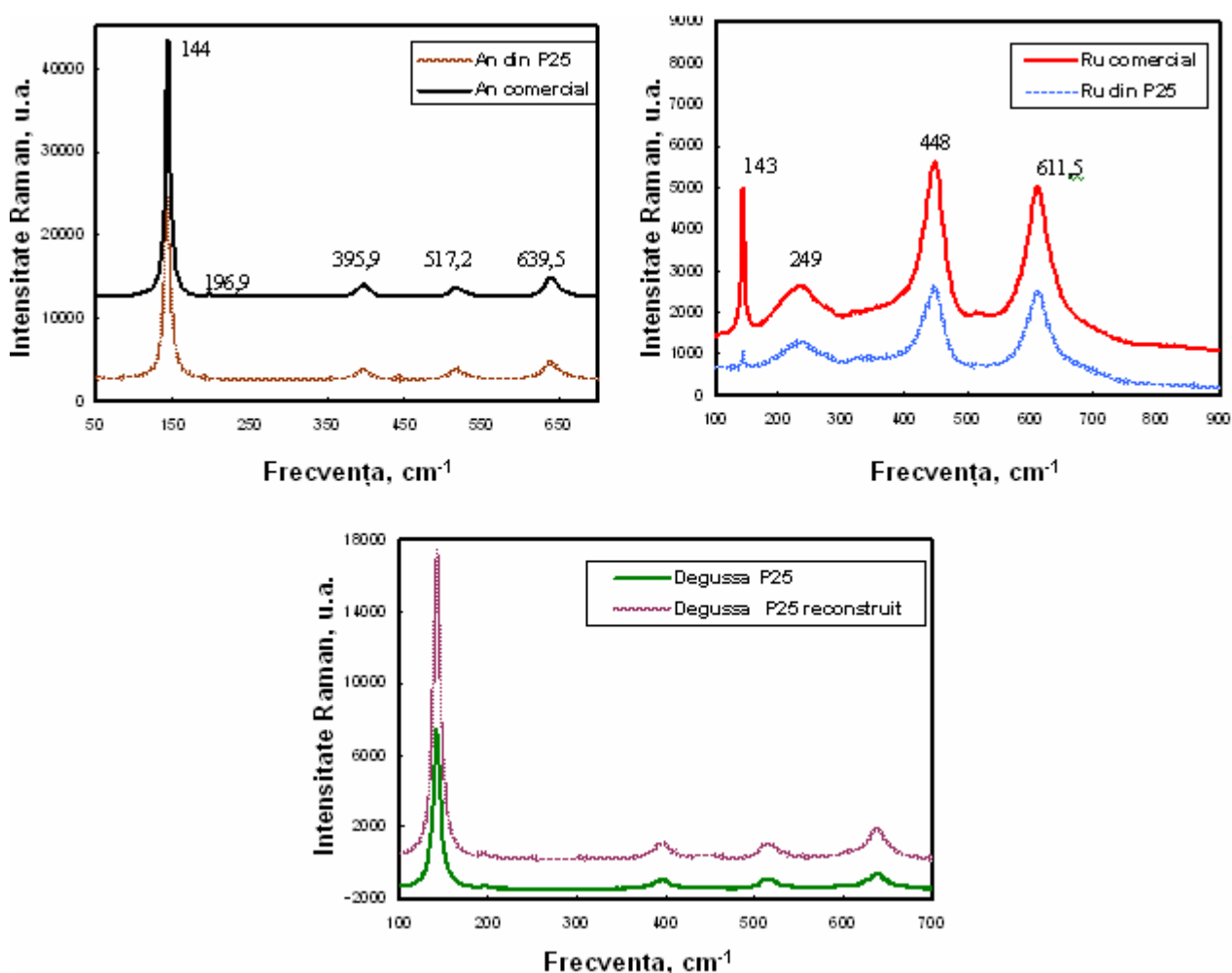


Figura 3.12. Spectre Raman înregistrate pentru fotocatalizatorii separați din compoziția pulberii Degussa P25 și pulberile comerciale de TiO_2

Din graficele specifice Rutilului și Anatasului se observă că intensitățile picurilor specifice formelor comerciale sunt superioare, lucru pus pe seama faptului că pulberile separate prezintă particule de dimensiuni mai mici.

3.3.2.3. Difrakția de Raze X (X Ray Diffraction, XRD)

Conform acestor difractograme, fazele separate sunt mai pure decât fazele comerciale de Anatas și Rutil, iar pulberea Degussa P25 reconstruită are aceeași compoziție ca cea a fotocatalizatorului comercial „original” Degussa P25.

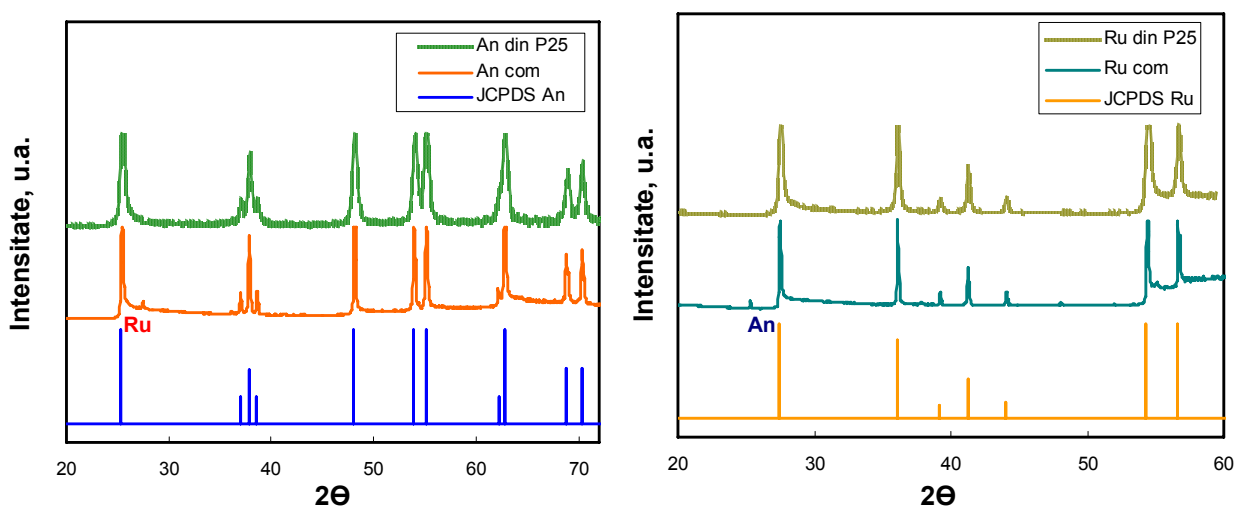


Figura 3.13. Difractograme de raze X normalizate, specifice probelor de Anatas – (A) și Rutil – (B)

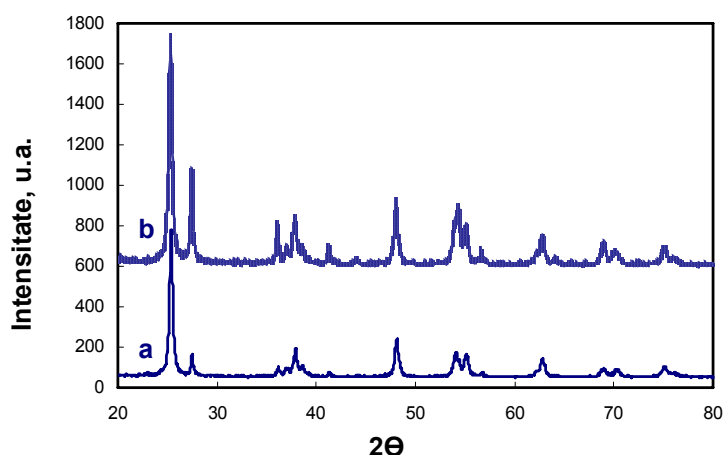


Figura 3.14. Difractograme de raze X înregistrate pentru catalizatorul comercial Degussa P25 - (a) și pulberea reconstruită Degussa P25 - (b)

3.4.2.4. Fizisorbția azotului (determinarea suprafeței specifice și a mărimii porilor)

Proprietățile texturale ale fotocatalizatorilor separați din Degussa P25, respectiv a pulberii reconstruite, sunt diferite de cele ale fotocatalizatorilor comerciali. Figura 3.15. prezintă o comparație între parametrii specifici fazelor comerciale și a celor separate. Se poate observa că

suprafața BET, volumul porilor, diametrul mediu al porilor specific probelor separate (inclusiv a pulberii Degussa P25 reconstruite), prezintă valori superioare celor asociate fazelor comerciale.

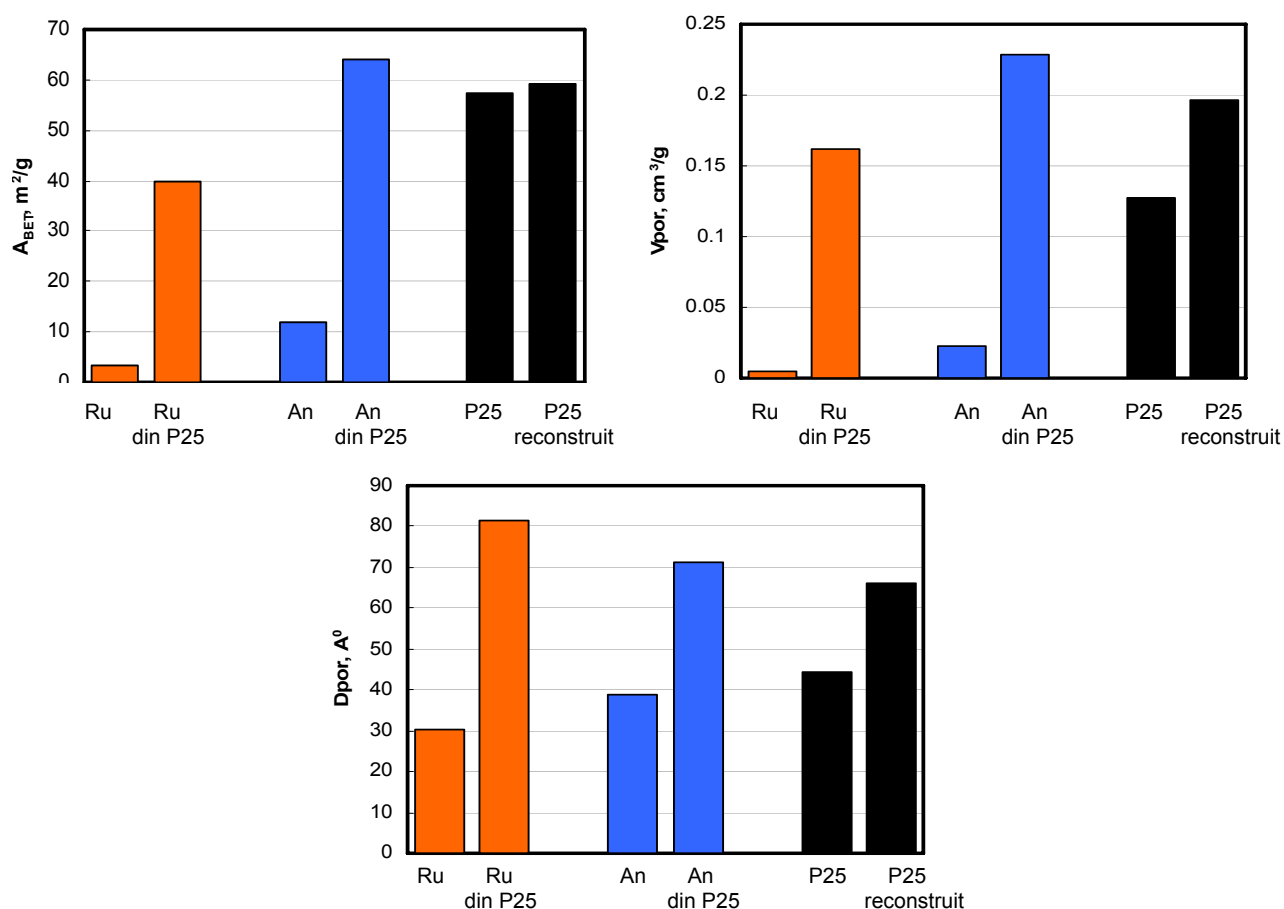


Figura 3.15. Comparații privind proprietățile texturale specifice fotocatalizatorilor comerciali și separați

3.5.2.5. Microscopie electronică de transmisie (TEM-HRTEM)/Energia de dispersie a razelor X (EDX)

Imaginile TEM specifice fotocatalizatorilor separați sunt prezentate în Figura 3.16 Distribuția particulelor specifice fazelor separate din Degussa P25, funcție de dimensiunea lor, este reprezentată prin trasarea histogramelor realizate utilizând algoritmul de calcul al software-ului ImageJ (Figura 3.17).

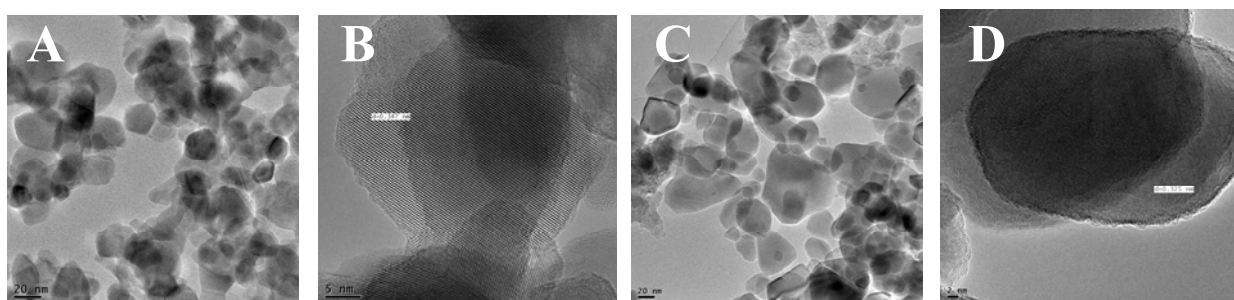


Figura 3.16. Imagini înregistrate pentru fotocatalizatorii separați din pulberea comercială Degussa P25: (A) - imagini TEM pentru Anatase separat; (B) - imagini HRTEM pentru Anatase separat, (C) - imagini TEM pentru Rutile separat, (D) - imagini HRTEM pentru Rutile separat

Figura 3.16. A și B oferă informații referitoare la proba de Anatas separat, constituit din particule sferice și neagregate. Pentru proba de Rutil separat (Figura 3.16 C și D) se observă prezența particulelor de dimensiuni mai mari, de formă granulară.

Dacă pulberile comerciale de Anatas și Rutil se constituie preponderent din particule cu dimensiuni cuprinse între 150-200 nm și respectiv 600-900 nm, în cazul de față, particulele specifice fazelor separate de Anatas și Rutil sunt mult mai mici, 30-40 nm, respectiv 40-60 nm. Ținând cont de aceste valori, la realizarea mixturii fizice de Anatas și Rutil în raport masic de 3:1 (reconstrucția pulberii Degussa P25), este de așteptat să se obțină un material constituit din particule a căror dimensiuni sunt ușor superioare celor specifice pulberii comerciale Degussa P25, caracterizată de prezența particulelor cu diametrul mediu de 20-40 nm.

În ceea ce privește corelarea acestor proprietăți cu activitatea fotocatalitică, este cunoscut faptul că fotocatalizatorii constituiți din particule mai mici (suprafață specifică mai mare) descriu o activitate mai bună.

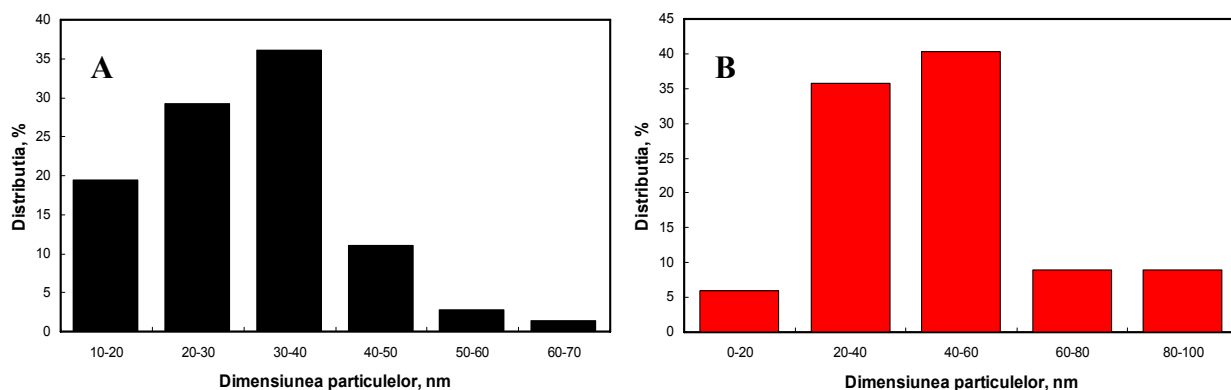


Figura 3.17. Distribuția particulelor funcție de dimensiunea (diametrul) lor, pentru fotocatalizatorii separați din pulberea comercială Degussa P25: (A) - Anatas; (B) – Rutil

Compoziția chimică a particulelor de Anatas și Rutil separate din Degussa P25, a fost stabilită prin **energia de dispersie a razelor X (EDX)**, tehnică spectroscopică cuplată cu TEM (TEM /EDX). Microanalizele EDX efectuate în diferite zone ale imaginilor TEM, (Figura 3.18) indică prezența simultană în probele analizate a titanului și oxigenului.

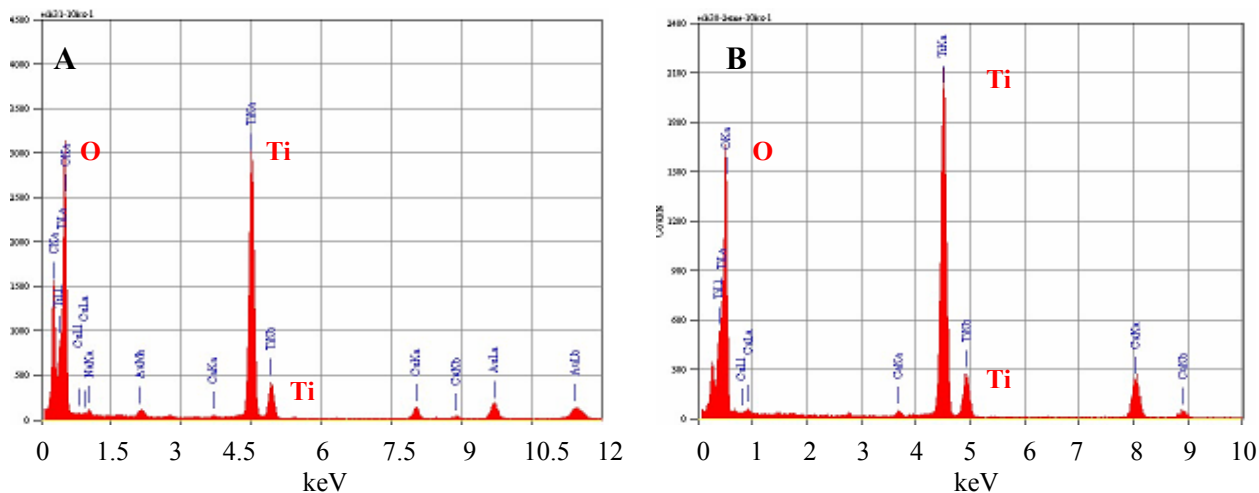


Figura 3.18. Spectre EDX pentru pulberile separate din Degussa P25: (A) - Anatas, (B) – Rutil

3.3.3. Testarea proprietăților fotocatalitice ale fotocatalizatorilor separați din Degussa P25

În vederea unei analize mai profunde privind manifestarea efectului sinergic între Anatas și Rutil, s-a recurs la testarea fazelor separate din pulberea Degussa P25, atât în formă individuală, cât și în formă de mixtură, Anatas separat: Rutil separat 1:1, 1:3 și 3:1 (Degussa P25 reconstruit). Activitățile fotocatalitice ale pulberilor separate, corelate cu eficiența îndepărtării 4-clorfenolului din apele uzate, sunt prezentate în Figura 3.19.

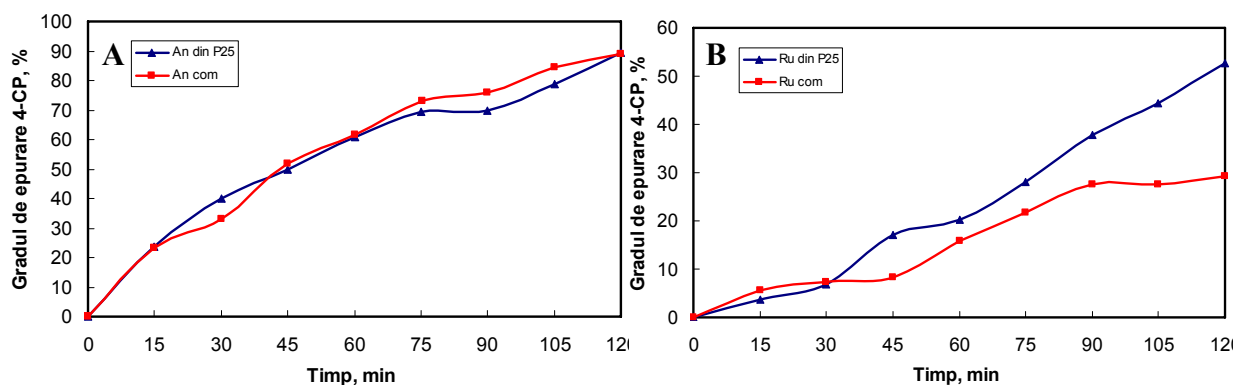


Figura. 3.19. Comparări privind evoluția gradului de epurare în timp (% 4-CP) pentru fazele separate din Degussa P25 și cele comerciale (A) - Anatas , (B) – Rutil

Se poate observa că proba de Anatas separată din Degussa P25 prezintă activitate fotocatalitică comparabilă cu cea înregistrată de fotocatalizatorul comercial de Anatas (Figura 3.19.A), lucru care nu se poate afirma însă și în cazul pulberii de Rutil din Degussa P25 (Figura 3.19.B), care înregistrează o eficiență mai mare de îndepărtare a poluantului, în comparație cu cea descrisă de forma ei comercială. Acest comportament este explicat de proprietățile texturale și morfologice superioare ale Rutilului separat, prezentate anterior (suprafață specifică mai mare și dimensiuni ale particulelor mai mici).

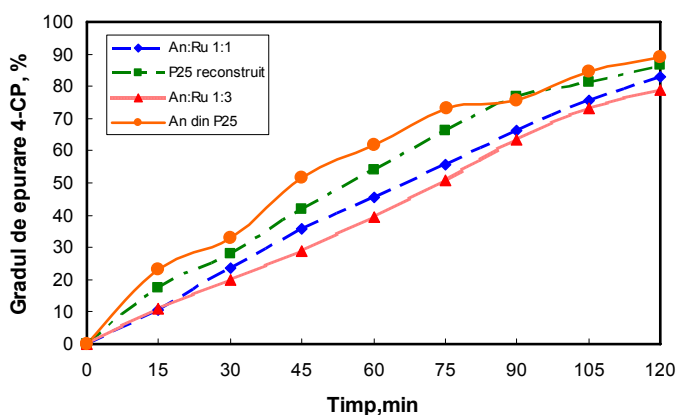


Figura. 3.20. Evoluția gradului de epurare în timp (% 4-CP) pentru mixturi ale fazelor separate din Degussa P25

Ca și în situația mixturilor din fotocatalizatori comerciali, se observă că odată cu creșterea conținutului de Anatas în proba analizată, gradul de epurare crește. Mixtura de Anatas separat: Rutil separat 3:1 (Degussa P25 reconstruit), prezintă activitate superioară celorlalte două

mixturi, dar în același timp, nu mai mare decât cea înregistrată de proba de Anatas separat din Degussa P25 (Figura 3.20). Prin urmare, adaosul de Rutil în proba de Anatas, nu numai că nu îmbunătățește activitatea fotocatalitică (așa cum ar fi fost normal în cazul manifestării unui eventual efect sinergic), ci chiar scade această activitate.

Reconstrucția pulberii Degussa P25 din fazele separate și testarea activității fotocatalitice conduce la un grad de epurare a 4-clorfenolului din apele uzate inferior pulberii comerciale de TiO_2 (Figura 3.21). Și de această dată, ipoteza conform căreia co-prezența și interconectarea cristalelor de Rutil și Anatas ar conduce la o creștere a activității fotocatalitice, este contrazisă.

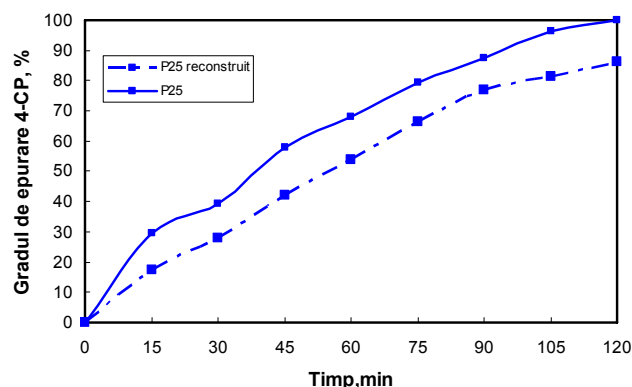


Figura. 3.21. Comparării privind evoluția gradului de epurare în timp (% 4-CP) pentru Degussa P25 și Degussa P25 reconstruit

În aceste condiții, activitatea fotocatalitică superioară a pulberii comerciale Degussa P25 nu poate fi pusă pe seama unui efect sinergic între fazele cristaline constitutive. Se pare că, așa cum consideră și alți autori (Ohtani și colab., 2010), pe lângă cele două faze de TiO_2 componente, în structura acestui fotocatalizator ar exista o fază amorfă de TiO_2 , mai dificil de identificat. Ipoteza este plauzibilă, dacă ținem cont de rezultatele oferite de derivatele de ordin I ale spectrelor DR UV-VIS înregistrate în modul reflectanță, când, în urma deconvoluției Gauss s-a identificat prezența a trei picuri și nu doar două, așa cum părea să fie firesc, dacă ținem cont de compoziția acestei pulberi, așa cum este ea raportată în majoritatea studiilor din literatură (Anatas 75%, Rutil 25%).

3.4. Influența metodelor de separare asupra fotocatalizatorilor Anatas și Rutil

3.4.1. Caracterizarea fotocatalizatorilor supuși tratamentelor de separare

Pentru a putea observa modul în care metodele utilizate la separarea celor două faze din compoziția fotocatalizatorului referință Degussa P25, influențează proprietățile acestora și respectiv activitatea fotocatalitică, s-a considerat aplicarea acestor tratamente pe probele comerciale de Anatas și Rutil, respectiv tratarea pulberii comerciale de Anatas cu H_2O_2 și NH_4OH și tratarea pulberii comerciale de Rutil cu HF.

Funcție de durata de tratament a fiecărei metode de separare, s-au considerat anumite intervale de timp, pentru care catalizatorul supus tratamentului a fost caracterizat și ulterior testat

pe ape uzate sintetice. Astfel, pentru tratamentul cu H_2O_2 și NH_4OH , a cărei metodă presupune un timp de reacție de 12 h, s-au considerat trei situații distincte, corespunzătoare tratamentului Anatasului comercial timp de 3h, 6h și 12h. Probele de Anatas astfel tratate sunt denumite în continuare: An 3h, An 6h și An 12h. Similar, în cazul utilizării metodei de separare cu HF, pulbera comercială de Rutil este supusă tratamentului timp de 6h, 12h și 24h, cu obținerea a 3 fotocatalizatori (denumiți în continuare astfel: Ru 6h, Ru 12h și Ru 24h). Pulberile comerciale astfel tratate, sunt caracterizate din punct de vedere al proprietăților fizico-chimice.

3.4.1.1. Spectroscopie DR UV-VIS

În urma derivării spectrelor DR UV-VIS (Figura 3.22), se observă prezența aceluiași pic (maxim de absorbție) corespunzător lungimii de undă de 404 nm în cazul probelor de Rutil supuse tratamentului cu HF, respectiv 367 nm pentru probele de Anatas supuse tratamentului cu NH_4OH și H_2O_2 , cu observația general valabilă, că odată cu creșterea timpului de tratare, intensitatea picurilor specifice scade. Din trasarea graficelor Tauc și a derivatelor de ordin I, s-au determinat valorile energiilor benzilor interzise, prezentate în Tabelul 3.7.

Semiconductorii supuși tratamentelor de separare nu prezintă modificări ale valorilor energiilor benzilor interzise.

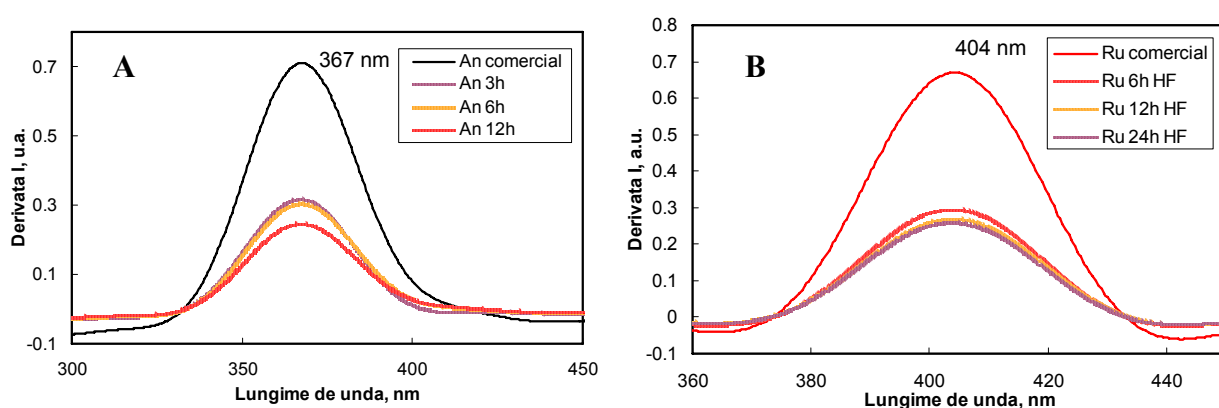


Figura 3.22. Derivate de ordinul I ale spectrelor DR UV-VIS pentru fotocatalizatorii comerciali supuși tratamentului cu NH_4OH și H_2O_2 -(A) și HF-(B), la diferite intervale de timp

Tabel 3.7. Valori determinate pentru energia benzilor interzise specifice catalizatorilor supuși tratamentelor de separare

Proba	Eg (eV)		
	Derivate de ordinul I pentru spectre DR UV VIS	Grafice Tauc	
		Tranziție directă permisă, $n=1/2$	Tranziție indirectă permisă, $n=2$
Anatas comercial	3.1	3.41	3.33
An 3h NH_4OH și H_2O_2	3.1	3.41	3.27
An 6h NH_4OH și H_2O_2	3.1	3.41	3.27
An 12h NH_4OH și H_2O_2	3.1	3.41	3.27
Rutil comercial	3.07	3.13	3.07
Ru 6h HF	3.07	3.13	3.07
Ru 12h HF	3.07	3.13	3.07
Ru 24h HF	3.07	3.13	3.07

3.4.1.2. Spectroscopie Raman

Din analiza spectrelor Raman (Figura 3.23), nu se identifică modificări ale compoziției probelor analizate, spectrele specifice probei de Anatas păstrând caracteristicile date de prezența celor 5 linii, observate la 143.9 cm^{-1} , 196.9 cm^{-1} , 395.9 cm^{-1} , 517.2 cm^{-1} și 639.5 cm^{-1} , asociate benzilor de frecvență specifice (E_g), (E_g), (B_{1g}), ($A_{1g} + B_{1g}$) și (E_g). Aceeași observație este valabilă și din interpretarea spectrelor Raman înregistrate pentru proba de Rutil, care descriu aceleași benzi de frecvență caracteristice (B_{1g}), (E_g) și (A_{1g}), asociate frecvențelor 143 cm^{-1} , 448 cm^{-1} și 611.5 cm^{-1} (Orendorz A. și colab., 2006).

Informațiile oferite prin utilizarea spectroscopiei Raman nu descriu modificări ale proprietăților fotocatalizatorilor comerciali supuși tratamentelor specifice metodelor aplicate la separarea Rutilului și Anatasului din pulberea Degussa P25.

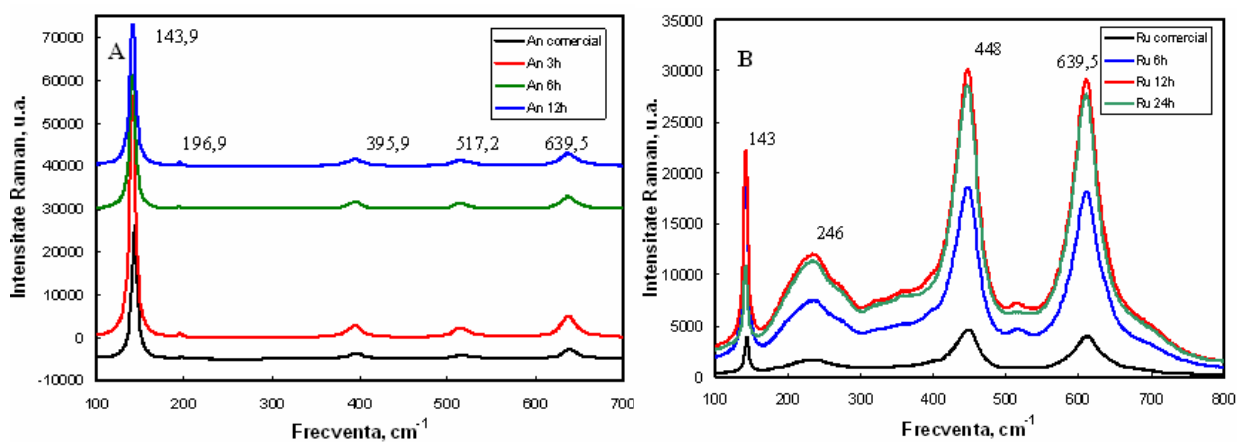


Figura 3.23. Spectre Raman înregistrate pentru probele comerciale de Anatas și Rutil supuse tratamentului cu NH_4OH și H_2O_2 -(A), respectiv HF-(B), la diferite intervale de timp

3.4.1.3. Difrakția de Raze X (X Ray Diffraction, XRD)

Difractogramele de raze X înregistrate la unghiuri mari, specifice probelor analizate, sunt prezentate în Figura 3.24. Fotocatalizatorii tratați prin metodele specifice de separare, la diferite intervale de timp, descriu difractograme identice cu formele comerciale ale acestora. În urma tratamentelor, așa cum era de așteptat, se observă dispariția picurilor de slabă intensitate specifice urmelor de Anatas și Rutil din pulberile comerciale de Rutil, respectiv Anatas.

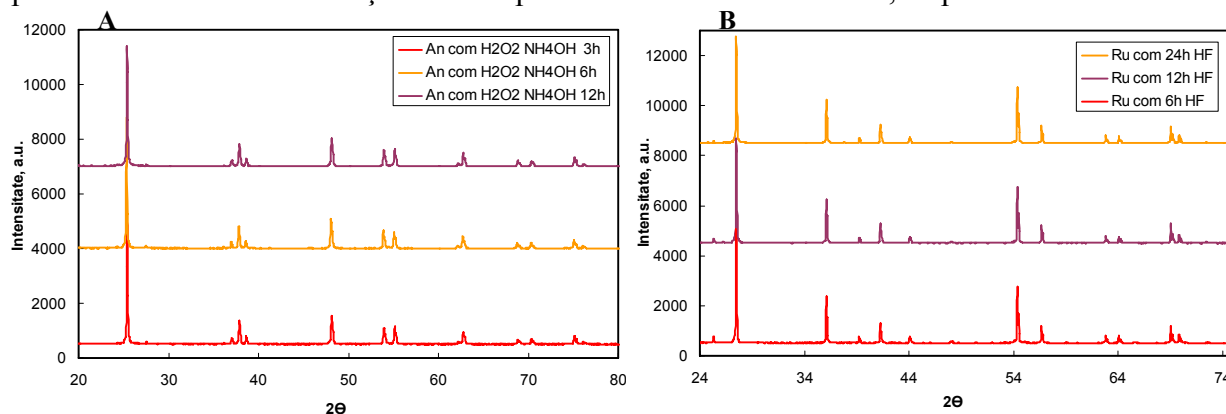


Figura 3.24. Difractograme de raze X înregistrate pentru catalizatorilor comerciali supuși tratamentului cu NH_4OH și H_2O_2 -(A), respectiv HF-(B), la diferite intervale de timp

Utilizarea acestei tehnicii de caracterizare, confirmă informațiile oferite de analizele Raman, conform cărora pulberile comerciale de Anatas și Rutil, tratate la diferite intervale de timp, nu suferă modificări ale compoziției. Mai mult, intensitățile de aceleași mărimi asociate picurilor din difractogramele de raze X ne sugerează păstrarea acelorași dimensiuni ale particulelor, pentru fiecare tip de fotocatalizator.

3.4.1.4. Fizisorbția azotului (determinarea suprafeței specifice și a mărimii porilor)

Din analiza tabelelor ce prezintă proprietățile texturale a pulberilor comerciale, respectiv a pulberilor comerciale tratate (Tabelul 3.8 și Tabelul 3.9), se remarcă ușoare modificări ale parametrilor caracteristici (A_{BET} , V_{por} și D_p). Diferențele fiind foarte mici, nu putem considera aceste variații relevante în schimbarea texturii materialelor analizate.

Tabel 3.8. Proprietăți texturale ale pulberii comerciale Anatas, supusă tratamentului cu H_2O_2 și NH_4OH la diferite intervale de timp

Fotocatalizator	A_{BET} , m^2/g	V_{por} , cm^3/g	D_p , $\text{\AA}$
Anatas	11.8762	0.023013	38.7551
Anatas 3h	12.0303	0.022686	37.7157
Anatas 6h	12.4313	0.025557	41.1169
Anatas 12h	15.1939	0.033259	43.7798

Tabel 3.9. Proprietăți texturale ale pulberii comerciale Rutil, supusă tratamentului cu HF la diferite intervale de timp

Fotocatalizator	A_{BET} , m^2/g	V_{por} , cm^3/g	D_p , $\text{\AA}$
Rutil	3.4631	0.005243	30.2779
Rutil 6h	3.3144	0.00473	28.5415
Rutil 12h	3.4748	0.005558	31.9906
Rutil 24h	4.2916	0.006513	30.351

3.4.1.5. Microscopie electronică de transmisie (TEM-HRTEM)/Energia de dispersie a razelor X (EDX)

Utilizarea Microscopiei Electronice de Transmisie (TEM-HRTEM) în cazul probelor comerciale supuse tratamentului cu HF, respectiv H_2O_2 și NH_4OH , a făcut posibilă identificarea eventualelor schimbări morfologice, care ar putea apărea în urma tratamentelor utilizate.

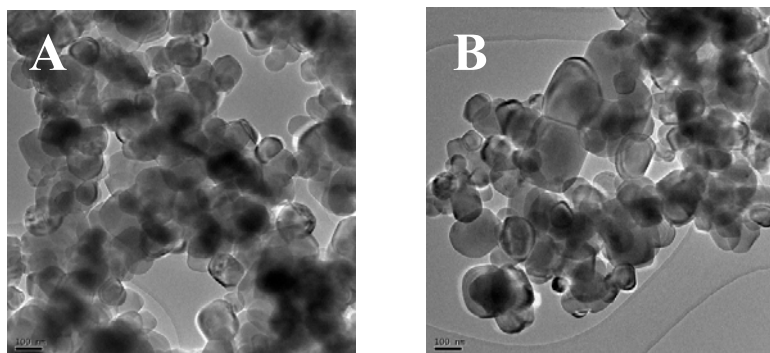


Figura 3.25. Imagini TEM înregistrate pentru fotocatalizatorul comercial Anatas, înainte (A) și după tratamentul cu H_2O_2 și NH_4OH timp de 12h - (B)

În Figura 3.25 sunt prezentate imaginile TEM înregistrate pentru proba de Anatas comercial și Anatas comercial tratat timp de 12 cu H_2O_2 și NH_4OH . Imaginile prezintă particule neagregate, de formă sferică, specifice acestui tip de fotocatalizator. La o primă vedere, se poate aprecia că în urma tratamentului, pulberea de Anatas păstrează aceleași dimensiuni ale particulelor, dar pentru o interpretare mai precisă s-a decurs la trasarea histogramelor privind distribuția mărimii particulelor (Figura 3.26). Din analiza acestora, se observă că proba tratată se constituie preponderent din particule de dimensiuni mai mici (50-100nm) față de fotocatalizatorul comercial (150-200nm).

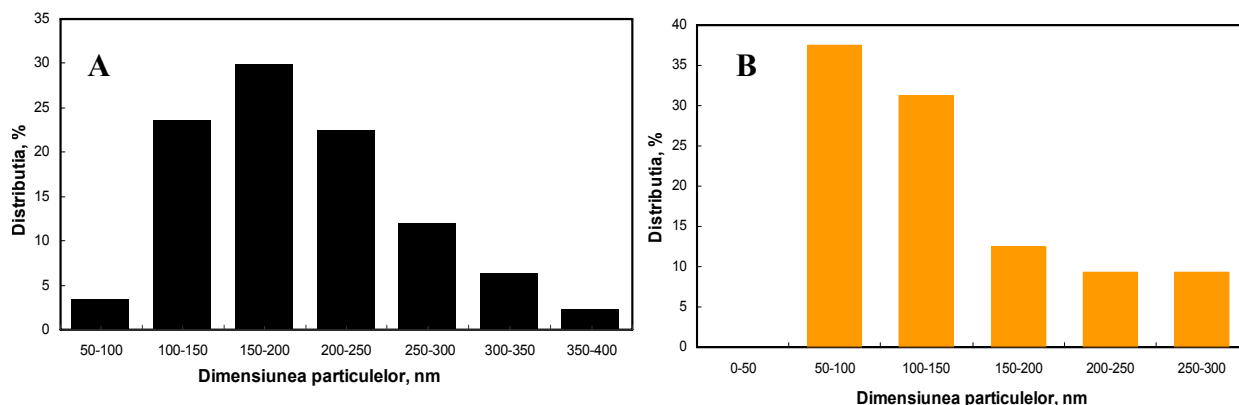


Figura 3.26. Distribuția particulelor de Anatas comercial funcție de dimensiunea (diametrul) lor, înainte - (A) și după tratare cu H_2O_2 și NH_4OH timp de 12h - (B)

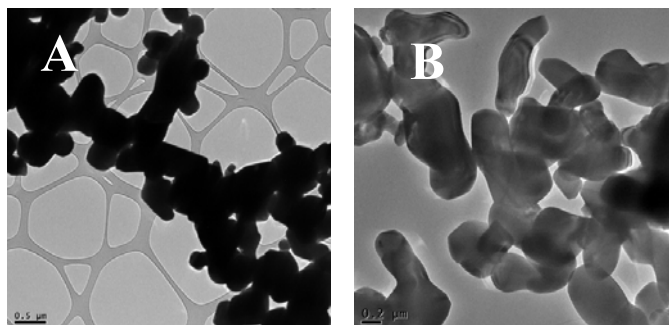


Figura 3.27. Imagini TEM înregistrate pentru fotocatalizatorul comercial Rutil, înainte (A) și după tratamentul cu HF, timp de 24h - (B),

Figura 3.27 ilustrează imaginile TEM înregistrate pentru proba de Rutil comercial înainte și după tratamentul cu HF timp de 24h. În ambele situații se observă prezența particulelor de dimensiuni mai mari, de formă granulară. Trasarea și analiza histogramelor specifice privind distribuția mărimii particulelor, indică similar cazului anterior, o ușoară micșorare a dimensiunilor particulelor de Rutil, după 24h de tratament cu HF (Figura 3.28).

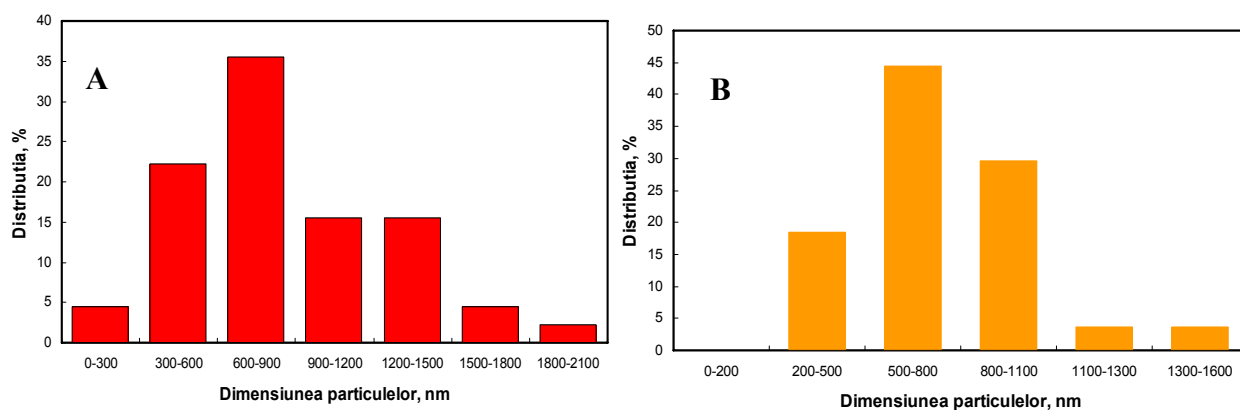


Figura 3.28. Distribuția particulelor de Rutil comercial funcție de dimensiunea (diametrul) lor, înainte de tratamentul cu HF - (A) și după tratare cu HF timp de 24h - (B)

3.4.2. Influența metodelor de separare asupra activității fotocatalitice

Plecând de la premisa că metodele utilizate la separarea celor două faze, anatas și rutil din compoziția fotocatalizatorului referință Degussa P25 ar putea influența activitățile fotocatalitice ale acestora, s-a urmărit evoluția gradului de epurare a 4-clorfenolului din apele uzate sintetice, corespunzător situației utilizării pulberii comerciale de anatas tratată cu H_2O_2 și NH_4OH , timp de 3h, 6h și 12h, respectiv a formei comerciale rutil, tratată cu HF timp de 6h, 12h și 24h. În Figura 3.29 sunt redată gradele de epurare obținute pentru fiecare catalizator, supus tratamentelor specifice metodelor de separare.

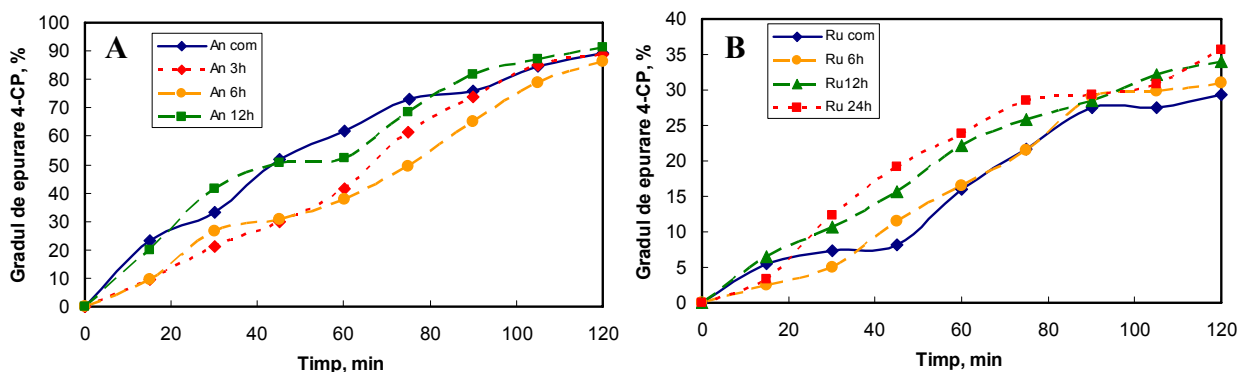


Figura. 3.29. Influența tratamentelor de separare asupra activității fotocatalitice ale catalizatorilor comerciali de (A)- anatas, (B)- rutil

Din analiza graficelor de mai sus, se observă că în urma aplicării metodelor utilizate la separarea fazelor componente din structura pulberii comerciale Degussa P25, pe fotocatalizatorii comerciali, comportamentul fotocatalitic al acestora nu este influențat. Gradele de epurare obținute sunt comparabile (între 86 - 91% pentru pulberea de Anatas comercial și 29-35% pentru Rutil comercial)

Corelând aceste rezultate cu caracteristicile morfologice și texturale ale catalizatorilor rutil comercial tratat cu HF, (Ru 6h, Ru 12h și Ru 24h) și anatas comercial tratat cu H_2O_2 și NH_4OH (An 3h, An 6h și An12h), descrise anterior, este de așteptat să fie așa, atât timp cât după tratamentele aplicate, aceste pulberi păstrează practic aceleași proprietăți. Prin urmare, metodele

de separare care au stat la baza obținerii, caracterizării și testării în mod independent a fazelor rutil și anatas, constituenți ale fotocatalizatorului referință Degussa P25, sunt metode care pot fi aplicate cu succes, fără să influențeze proprietățile și activitățile fotocatalitice ale acestor materiale.

Capitolul 4. Sinteza, caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor de tipul nanoparticulelor de TiO_2 și TiO_2 -suport mezoporos

4.1. Strategia experimentală și programarea experimentelor

O altă direcție de cercetare urmărită în cadrul tezei este legată de sinteza nanoparticulelor de TiO_2 cu obținerea celor trei forme polimorfe: Anatas, Rutil și Brookit. Fotocatalizatorii astfel obținuți sunt caracterizați prin tehnici fizico-chimice specifice și testați în degradarea 4-clorfenolului prezent în apele uzate.

De asemenea, studiul vizează sinteza, caracterizarea și utilizarea fotocatalizatorilor de tipul TiO_2 – suport mezoporos în mineralizarea 4-clorfenolului din apele uzate, fapt ce constituie un alt element de originalitate al tezei.

În tabelul 4.1. se prezintă sintetic tipurile de fotocatalizatori sintetizați, metodele de sinteză, caracterizarea și testarea lor în vederea eliminării 4-clorfenolului din apele uzate.

Tabel 4.1. Programarea experimentelor utilizarea fotocatalizatorilor de tipul nanoparticulelor de TiO_2 și TiO_2 - suport mezoporos

Sinteza nanoparticulelor de TiO_2: Anatas, Rutil și Brookit		
➤ Anatas (Metoda Cassaignon și colab., 2007) ➤ Brookit (Metoda Cassaignon și colab., 2007) ➤ Rutil (Metoda Cassaignon și colab., 2007) ➤ Anatas (Metoda Kartini și colab., 2004)	Spectroscopie DR UV-VIS, Spectroscopie Raman, Difracția Razelor X (XRD) Fizisorbția azotului, Microscopia Electronică de Transmisie (TEM)	$V_{\text{soluției}}=500\text{mL}$, $C_{4\text{-CP}}=20\text{mg/L}$, $M_{\text{catalizator}}=200\text{mg/L}$, lampă UV-A (9W), $\text{pH} = 5$, agitare 500rpm, aerare 1,8L/min, $t_{\text{reacție}} = 2\text{h}$
Prepararea fotocatalizatorilor de tipul materiale mezoporoase/TiO_2		
• [20%]TiO_2-SBA-15 (Metoda Bonne și colab., 2010). • [40%]TiO_2-SBA-15 (Metoda Bonne și colab., 2010). • [20%]TiO_2-KIT-6 (Metoda Kleitz, și colab., 2003; Zhang și colab., (2010)	Spectroscopie DR UV-VIS Difracția Razelor X (XRD) Fizisorbția azotului, Microscopia Electronică de Transmisie (TEM) / Energia de Dispersie a Razelor X (EDX)	$V_{\text{soluției}}=500\text{mL}$, $C_{4\text{-CP}}=20\text{mg/L}$, $M_{\text{catalizator}}=100\text{mg/L}$, lampă UV-A(9W), $\text{pH} = 5$, agitare 500 rpm, aerare 1,8L/min, $t_{\text{reacție}} = 10\text{h}$

4.2. Sinteza, caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor de tipul nanoparticulelor de TiO_2

4.2.1. Sinteza și caracterizarea fotocatalizatorilor de tipul nanoparticulelor de TiO_2

În studiul realizat de Cassaignon și colab., (2007), se propune o metodă de obținere a celor trei nano-forme de TiO_2 : Anatas, Rutil și Brookit. Metoda presupune obținerea pe o cale relativ ușoară a nanoparticulelor dorite, prin simplul control al acidității mediului de reacție. Această metodă a fost adoptată și în teza de doctorat, cu modificări ale concentrației inițiale de acid azotic, respectiv 1mol/L și 5mol/L HNO_3 . Deoarece în urma aplicării metodei adoptate după

Cassaignon și colab., (2007) s-au obținut parțial nano-fazele de TiO_2 dorite, pentru obținerea nanoparticulelor de Anatas s-a adoptat metoda hidrotermală descrisă în literatură de Kartini și colab., (2004).

4.2.1.1. Spectroscopie DR UV-VIS

Calculul energiilor benzilor interzise s-a realizat prin utilizarea graficelor Tauc și derivatele de ordinul I ale spectrelor DR UV-VIS înregistrate în modul reflectanță (Figura 4.1). Valorile obținute sunt prezentate în Tabelul 4.1.

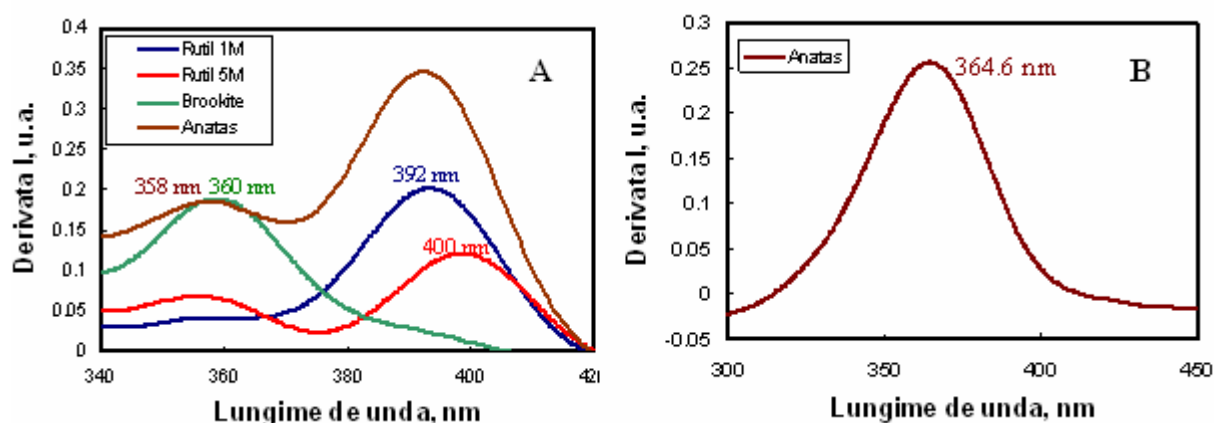


Figura 4.1. Derivata de ordinul I a spectrului DR UV-VIS înregistrat pentru nanoparticulele de TiO_2 sintetizate prin metoda adaptată după Cassaignon și colab., (2007) – (A); metoda Kartini și colab., (2004) – (B)

Din graficele derivatelor de ordinul I prezentate în Figura 4.1. A, se poate observa că spectrul atribuit probei de Anatas sintetizate prin metoda adaptată după Cassaignon și colab., (2007), descrie prezența a două picuri corespunzătoare lungimilor de undă 358 nm și 392 nm. Prezența celui de-al doilea pic, de intensitate superioară, corespunzător lungimii de undă de 392 nm, poate fi asociat fazei Rutil. Prin urmare, se poate afirma că nanoparticulele de Anatas sintetizate prin metode descrisă de Cassaignon și colab., (2007) nu sunt pure, proba constituindu-se practic dintr-un amestec de Rutil și Anatas. Spectrele atribuite probelor de Rutil (1M și 5M) prezintă un maxim de adsorbție corespunzător lungimii de undă, de 392 nm, respectiv 400 nm, atribuite Rutilului. Și în cazul acestor două spectre se poate observa prezența celui de al doilea pic, specific Anatasului (358 nm). O acuratețe mai precisă în ceea ce privește compoziția acestor pulberi va fi dată însă de tehnicile următoare de caracterizare (Difracția de Raze X și spectroscopia Raman).

Maximul de absorbție pentru nanoparticulele sintetizate de Brookite corespunde lungimii de undă de 360 nm, fără identificarea altor picuri care să sugereze prezența altor forme de TiO_2 (Rutil sau Anatas).

Pe de altă parte, în Figura 4.1. B, derivata I a spectrelor DR UV-VIS pentru nanoparticulele de Anatas sintetizate după metoda descrisă de Kartini și colab., (2004), prezintă în mod clar prezența unui singur pic, cel atribuit Anatasului, corespunzător lungimii de undă de 364.6 nm.

Conform Tabelului 4.2, valorile energiilor benzilor interzise calculate pentru nanoparticulele de Anatas sintetizate după metoda descrisă de Kartini și colab., (2004), sunt în acord cu cele raportate în literatură (3,23-3,59 eV), în cazul utilizării graficelor Tauc (tranziție indirectă permisă) și a metodei de derivare a spectrelor DR UV-VIS. Utilizarea aceluiași metode, conduce la valori corespunzătoare ale energiilor benzilor interzise și în cazul probelor de Rutil (3.02-3.23 eV) (Beltran și colab., 2006; Serpone, 2006; Dorian și Charles, 2011).

Nanoparticulele de Brookit prezintă valori ale energiilor benzilor interzise corespunzătoare celor prezentate în literatură (3.40-3.45 eV), în cazul utilizării metodei de derivare a spectrelor DR UV-VIS (Koelsch și colab., 2002).

De remarcat este acuratețea metodei de derivare a spectrelor DR UV-VIS, pentru care, toate valorile energiilor benzilor interzise obținute, sunt comparabile cu cele din literatura de specialitate.

Tabel 4.1. Valori ale energiilor benzilor interzise, specifice nanoparticulelor de TiO₂ sintetizate

Proba	Eg (eV)		
	Derivate de ordinul I pentru spectre DR UV VIS	Grafice Tauc	
		Tranziție directă permisă, n=1/2	Tranziție indirectă permisă, n=2
Metoda Kartini și colab., (2004)			
Anatas	3.4	3.44	3.2
Metoda Cassaignon și colab., (2007)			
Anatas	3.47	3.2	3.02
Brookit	3.45	3.42	3.24
Rutil 5M	3.1	3.8	3.07
Rutil 1M	3.16	3.66	3.07

4.2.1.2. Spectroscopie Raman

Spectrele Raman înregistrate pentru nanoparticulele de TiO₂ sunt prezentate în Figura 4.2 și Figura 4.3. Conform acestor spectre, nanoparticulele sintetizate de Anatas (Metoda Cassaignon și colab., 2007) nu sunt pure, în compoziția acestei probe identificându-se prezența Rutilului, lucru confirmat de apariția picurilor corespunzătoare frecvențelor 143 cm⁻¹, 448 cm⁻¹ și 611,5 cm⁻¹ asociate benzilor de frecvență (B1_g), (E_g) și (A1_g) (Orendorz A. și colab., 2006). Această informație este în acord cu observațiile făcute anterior, în cazul derivatelor de ordin I a spectrelor DR UV-VIS.

Din analiza spectrelor Raman specifice probelor de Rutil (Figura 4.2 A), se identifică benzile de frecvență caracteristice acestei faze (B1_g), (E_g) și (A1_g), asociate frecvențelor 143 cm⁻¹, 448 cm⁻¹ și 611,5 cm⁻¹ (Orendorz A. și colab., 2006).

Spectrul Raman înregistrat pentru proba de Brookit sintetizat (Figura 4.2 C.), descrie în mod clar prezența benzilor de frecvență specifice acestei faze (Di Paola și colab., 2007).

Tabel 4.2. Frecvențe specifice fazei Brookit (Di Paola și colab., 2007)

Probă	Benzi de frecvență (cm ⁻¹)									
Brookit	153	247	323	366	413	500	545	584	633	

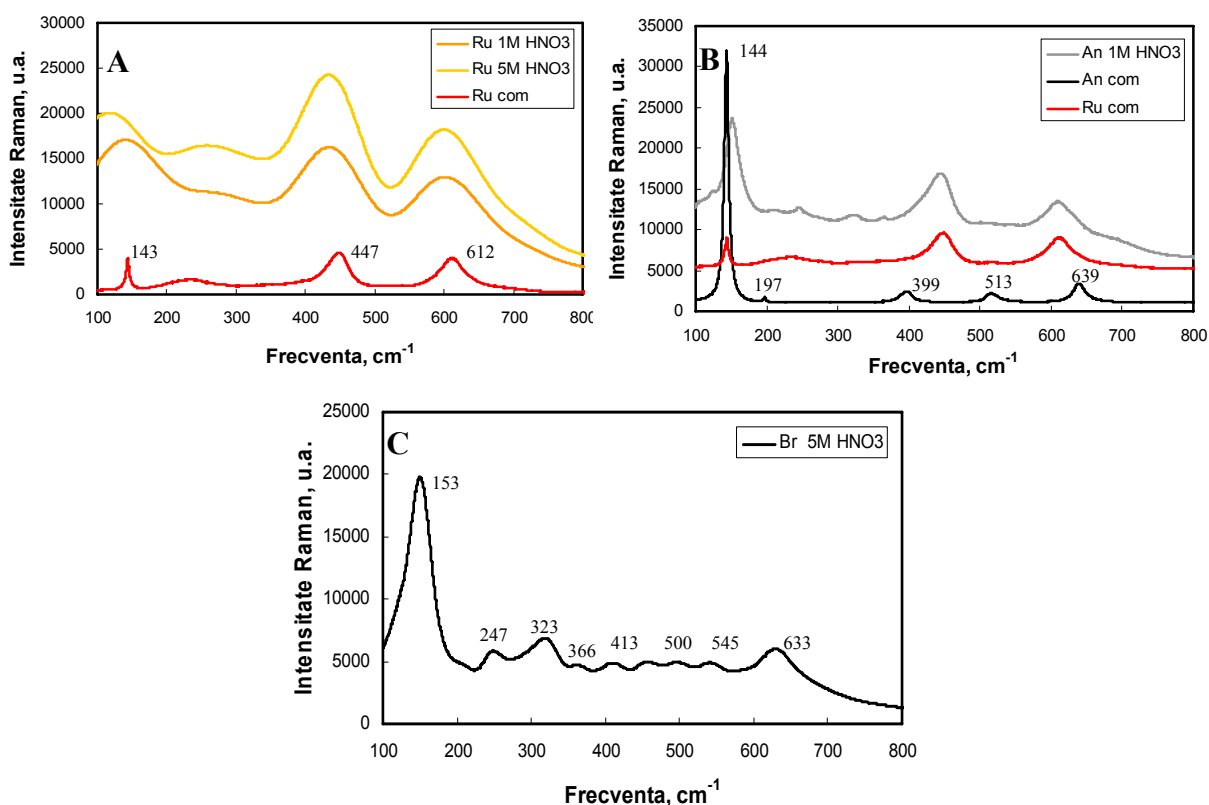


Figura 4.2. Spectre Raman înregistrate pentru nanoparticulele sintetizate de TiO₂: Rutil –(A), Anatas – (B) și Brookit – (C) (Metoda Cassaignon și colab., 2007)

În Figura 4.3., se poate identifica prezența celor 5 linii specifice fazei Anatas, observate la 144cm⁻¹, 197cm⁻¹, 399 cm⁻¹, 513cm⁻¹ și 639 cm⁻¹, asociate benzilor de frecvență specifice (E_g), (E_g), (B_{1g}), (A_{1g} + B_{1g}) și (E_g) (Orendorz A. și colab., 2006).

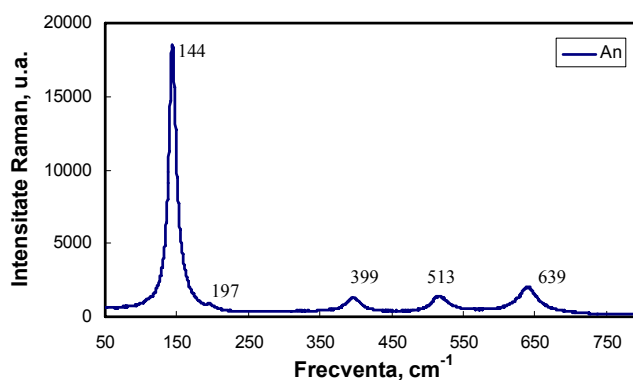


Figura 4.3. Spectre Raman înregistrate pentru nanoparticulele de Anatas sintetizate (Metoda Kartini și colab., 2004)

În urma caracterizării prin spectroscopiei Raman a nanoparticulelor sintetizate, se poate afirma că sintezele nanoparticulelor de Brookit (Metoda Cassaignon și colab., 2007) și Anatas (Metoda Kartini și colab., 2004) au decurs cu succes. Totodată, spectroscopia Raman, confirmă că proba de Anatas sintetizată prin metoda Cassaignon și colab., (2007) se constituie practic dintr-o mixtură de Anatas și Rutil.

4.2.1.3. Difrakția de Raze X (X Ray Diffraction, XRD)

Difractogramele de raze X înregistrate pentru nanoparticulele de TiO_2 sunt prezentate în Figura 4.4 și Figura 4.5. Din analiza acestora se poate observa că atât nanoparticulele de Rutil, cât și cele de Anatas sintetizate prin metoda adoptată după Cassaignon și colab., (2007), nu sunt pure, constituindu-se practic din amestecuri de tipul Anatas-Rutil și chiar Anatas-Rutil-Brookit, informații confirmate de prezența picurilor specifice fazei Anatas și Brookit în probele de Rutil, respectiv Rutil și Brookit în proba de Anatas (Figura 4.4 A și Figura 4.4 B). Difractograma înregistrată pentru proba de Brookit, respectă în mod evident referința JPCDS specifică acestei forme de TiO_2 (Figura 4.4 C).

Același lucru se poate observa și în cazul nanoparticulele de Anatas sintetizate prin metoda descrisă de Metoda Kartini și colab., (2004), difractograma înregistrată fiind în perfectă concordanță cu referința JPCDS specifică fazei Anatas (Figura 4.5).

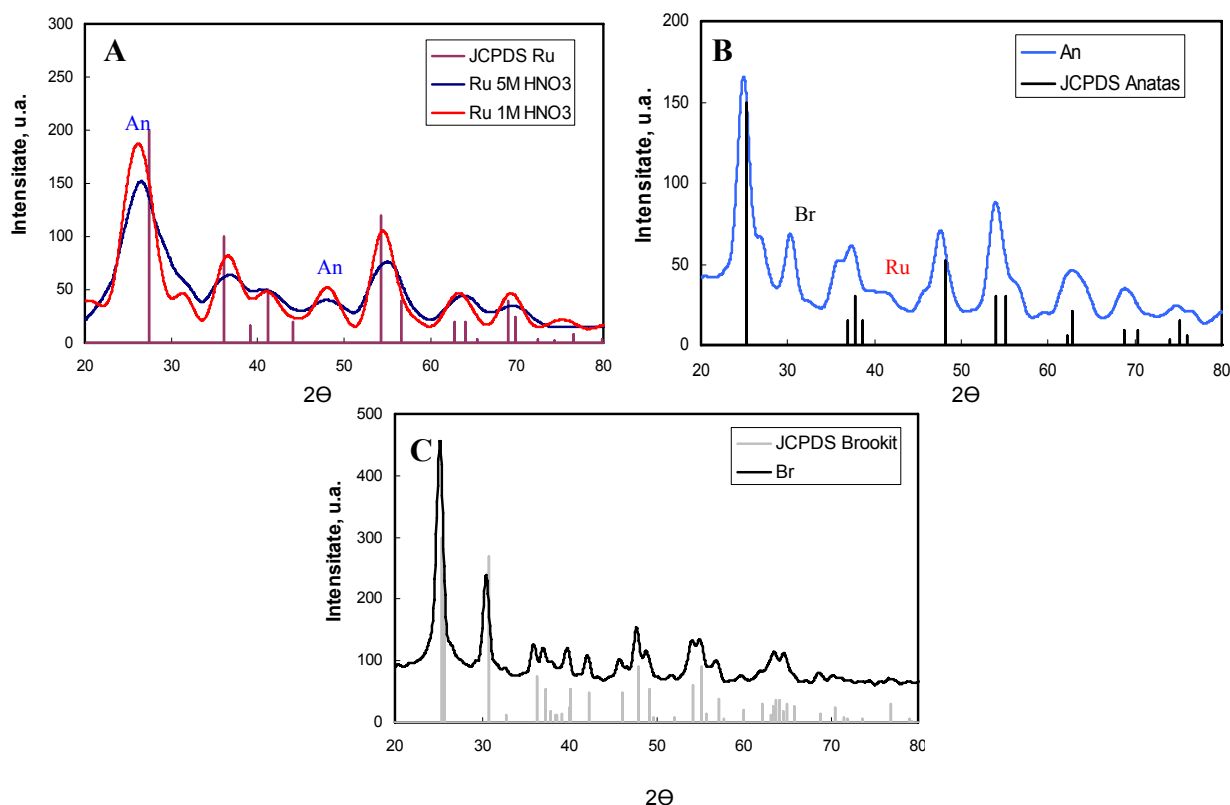


Figura 4.4. Difractograme de raze X înregistrate pentru nanoparticulele de TiO_2 : Rutil –(A), Anatas – (B) și Brookit – (C) (Metoda Cassaignon și colab., 2007)

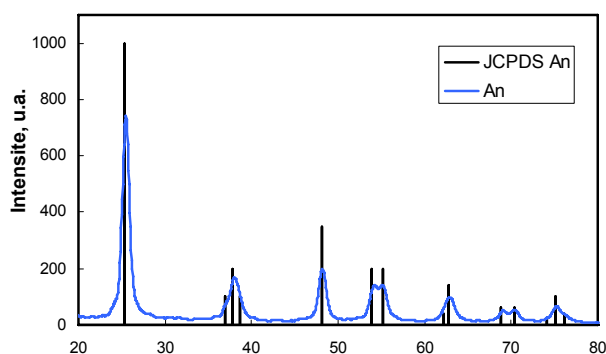


Figura 4.5. Difractograme de raze X înregistrate pentru nanoparticulele de Anatas sintetizate (Metoda Kartini și colab., 2004)

Această metodă de caracterizare confirmă informațiile oferite de spectroscopia DR UV-VIS și spectroscopia Raman, conform cărora, sintezele nanoparticulelor de Brookit (Metoda Cassaignon și colab., 2007) și Anatas (Metoda Kartini și colab., 2004) au decurs cu succes. În completarea informațiilor obținute prin utilizarea celorlalte tehnici de caracterizare, difractogramele de raze X indică prezența urmelor de Anatas și de Brookit în compoziția probelor de Rutil, respectiv a urmelor de Rutil și Brookit în proba de Anatas sintetizată după metoda descrisă de Cassaignon și colab., (2007).

4.2.1.4. Fizisorbția azotului (determinarea suprafeței specifice și a mărimii porilor)

Izotermele de adsorbție/desorbție, specifice nanoparticulelor de TiO_2 sintetizate, sunt prezentate în Figura 4.6. Aceste izoterme sunt specifice materialelor mezoporoase, de tipul IV.

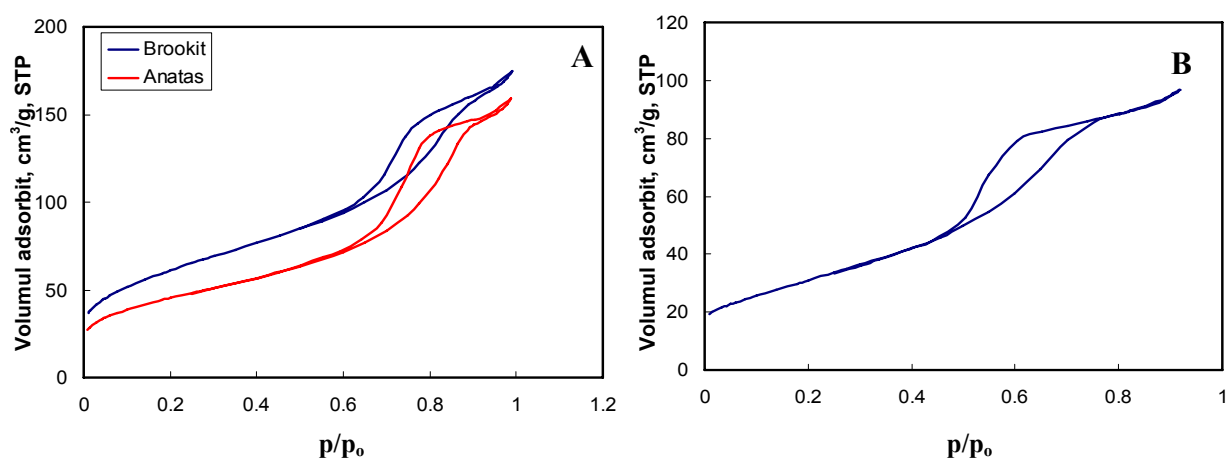


Figura 4.6. Izoterme de adsorbție/desorbție specifice nanoparticulelor de TiO_2 : Anatas și Brookit – (A) (Metoda Cassaignon și colab., 2007); Anatas - (B), (Metoda Kartini și colab., 2004)

Proprietățile texturale ale fotocatalizatorilor studiați sunt prezentate în Tabelul 4.3. În cazul acestor probe s-au identificat suprafețe specifice net superioare catalizatorilor comerciali de Anatas, Rutil, sau Degussa P25.

Tabel 4.3. Proprietăți texturale ale nanoparticulelor de TiO_2

Fotocatalizator	A_{BET} , m^2/g	V_{por} , cm^3/g	D_p , Å°
Anatas (Cassaignon și colab., 2007)	217.5781	0.260946	23.9864
Anatas sintetizat (Kartini și colab., 2004)	109.5082	0.168157	30.7113
Brookit sintetizat (Cassaignon și colab., 2007)	160.7896	0.236978	29.4768

4.2.1.5. Microscopie electronică de transmisie (TEM-HRTEM)

Microscopia Electronică de Transmisie (TEM-HRTEM) este utilizată la descrierea proprietăților morfologice specifice fiecărei nano-pulberi de TiO_2 sintetizată. Imaginile TEM specifice catalizatorilor sintetizați sunt prezentate în Figura 4.7 și Figura 4.8.

Figura 4.7 A și B oferă informații referitoare la proba de Anatas sintetizată după metoda Cassaignon și colab., (2007). Acest fotocatalizator prezintă agregate cu dimensiuni cuprinse între 40-60 nm, formate din particule de formă rotundă, cu dimensiuni medii de 5 nm. Pe lângă particulele sferice, într-un număr mai redus, se identifică prezența particulelor granulare, de

dimensiuni mai mari (10-15 nm) specifice Rutilului. Proba de Brookit (Figura 4.7 C și D), prezintă agregate cu dimensiuni cuprinse între 40-60 nm, constituite din particule sferice, de 5-7 nm, cu o distanță între planurile cristaline de 0.345nm. Informațiile obținute sunt în conformitate cu cele raportate în literatură (Pottier și colab., 2001).

Figura 4.8 A, B și C descrie proprietățile morfologice ale probei de Anatas sintetizată prin metoda adoptată după Kartini și colab., (2004). Așa cum se poate observa această probă este caracterizată de prezența particulelor uniforme, rotunde, structură cristalină bine definită, cu dimensiuni medii de 10 nm.

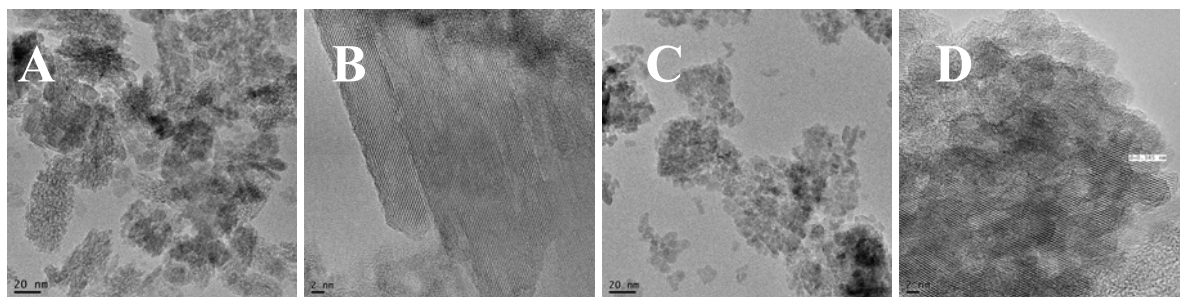


Figura 4.7. Imagini înregistrate pentru fotocatalizatorii sintetizați prin metoda adaptată după Cassaignon și colab., (2007): (A) - imagini TEM pentru Anatas, (B) - imagini HRTEM pentru Anatas, (C) - imagini TEM pentru Brookit, (D) - imagini HRTEM pentru Brookit

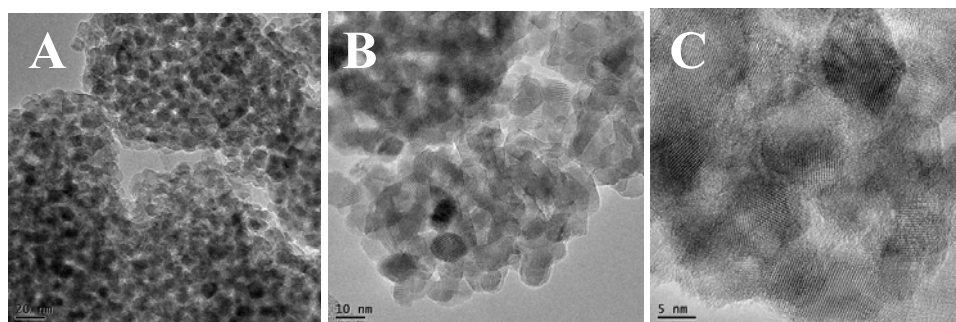


Figura 4.8. Imagini înregistrate pentru nanoparticulele de Anatas, sintetizate prin metoda adaptată după Kartini și colab., 2004: (A), (B) - imagini TEM; (C) - imagini HRTEM pentru Anatas

4.2.2. Testarea proprietăților fotocatalitice ale fotocatalizatorilor de tipul nanoparticulelor de TiO₂

În urma testării activității fotocatalitice a nanoparticulelor de Anatas sintetizate după metoda Kartini și colab., (2004) se obține o valoare inferioară a gradului de epurare a 4-clorfenolului din apele uzate (71%), dacă ne raportăm la situația utilizării forme comerciale de Anatas (90%) (Figura 4.9). Acest lucru pare la o primă vedere contrar așteptărilor, ținând cont de caracteristicile texturale și morfologice superioare ale pulberii sintetizate de Anatas, contrazicând informațiile raportate în literatură.

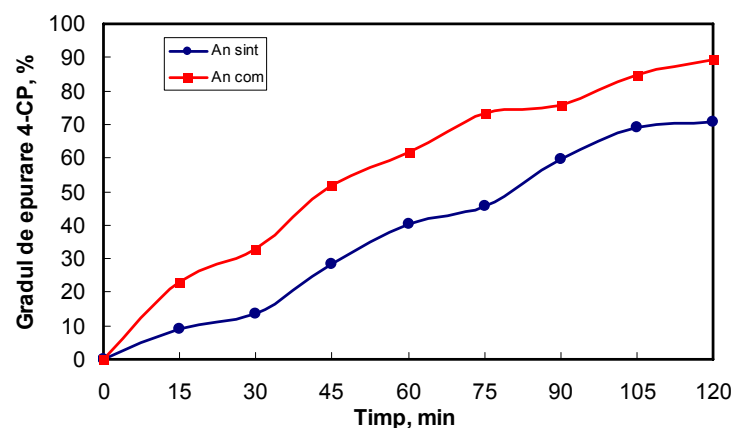


Figura. 4.9. Comparații privind evoluția gradului de epurare în timp (% 4-CP) pentru forma comercială de Anatas și nanoparticulele sintetizate de Anatas (Metoda Kartini și colab., 2004)

Ținând cont că activitatea fotocatalitică a unui semiconductor este influențată de o varietate de factori și nu doar de dimensiunea particulelor și suprafața specifică ale fotocatalizatorului, s-a recurs la corelarea spectrelor DR UV-VIS înregistrate în modul absorbantă pentru fotocatalizatorii studiați, cu spectrul de emisie al lămpii UV-A utilizate (Figura 4.10).

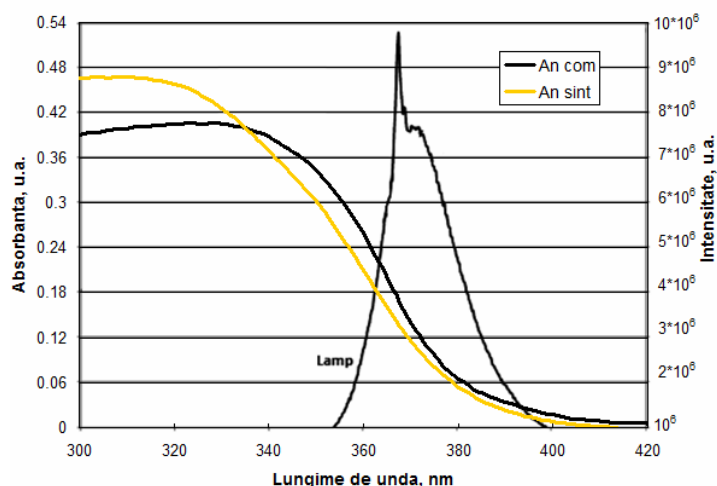


Figura 4.10. Spectrul de emisie al lămpii UV și spectre DR UV-VIS înregistrate în modul absorbantă pentru nanoparticulele de Anatas sintetizate (metoda Kartini și colab., 2004) și proba comercială de Anatas

Așa după cum se poate observa, spectrul DR UV-VIS specific probei de Anatas sintetizat, în comparație cu proba comercială, absoarbe mai puțin intens în domeniul de emisie al lămpii utilizate (356 – 400 nm), ceea ce explică comportamentul fotocatalitic inferior al acestui fotocatalizator, pentru sistemul fotocatalitic utilizat în cadrul studiului. Situația este una particulară, iar activitatea fotocatalitică a nanoparticulelor de Anatas sintetizate în procesele fotocatalitice poate fi observată în cazul utilizării unei lămpi de tipul UV B, a căror spectre de emisie se găsesc în domeniul lungimilor de undă de 280 nm – 315 nm, unde așa cum se observă și din Figura 4.10, nanoparticulele sintetizate absorb mai mult lumina UV, față de proba de Anatas comercial.

Carbonul organic total a fost analizat pentru caracterizarea gradului de mineralizare al compușilor organici în fază lichidă. Gradul de epurare (exprimat prin % TOC) pentru fotocatalizatorul Anatas sintetizat (metoda Kartini și colab., 2004) este redat în Figura 4.11.

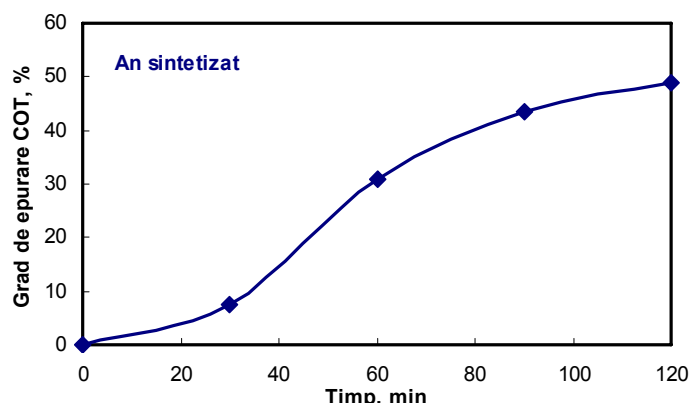


Figura 4.11. Evoluția gradului de epurare (% TOC) în timp, catalizator Anatas sintetizat (metoda Kartini și colab., 2004)

Gradul de epurare, exprimat prin concentrația carbonului organic total este inferior gradului de epurare exprimat prin 4-clorfenol. Aceste rezultate indică faptul că oxidarea decurge în mai multe etape, cu formarea intermediarilor de reacție, mai rezistenți la oxidare decât poluantul inițial, așa cum sunt compușii carboxilici cu catena scurtă.

Sinteza nanoparticulelor de Brookit și testarea acestora pe ape uzate cu conținut de 4-clorfenol conduce la obținerea unui grad de mineralizare a 4-clorfenolului de 60% pentru un timp de reacție de 2h (Figura 4.12).

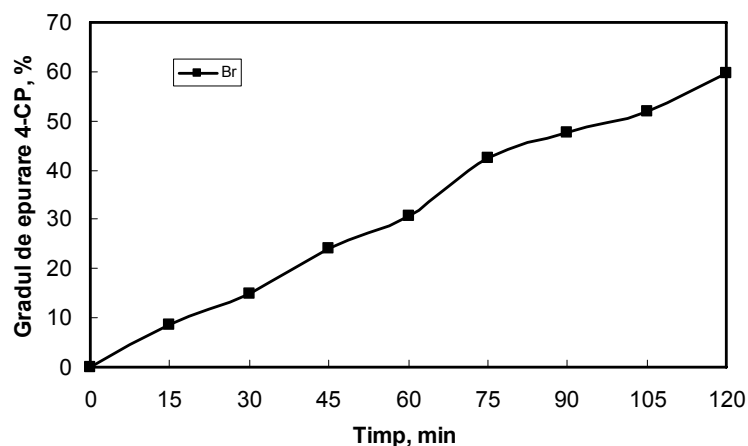


Figura. 4.12. Evoluția gradului de epurare în timp (% 4-CP) pentru nanoparticulele sintetizate de Brookit (Metoda Cassaignon și colab., 2007)

Din analiza spectrului DR UV-VIS înregistrat pentru nanoparticulele de Brookit și spectrul lămpii UV utilizate (Figura 4.13), se poate observa o absorbție inferioară comparativ cu cea descrisă de pulberea comercială Degussa P25 în domeniul UV-B (280-315nm) și UV-A (315-400nm). Activitatea fotocatalitică a fazei Brookit ar trebui urmărită în domeniul UV-C (100-280 nm), acolo unde absorbția radiației luminoase este peste cea descrisă de pulberea Degussa P25.

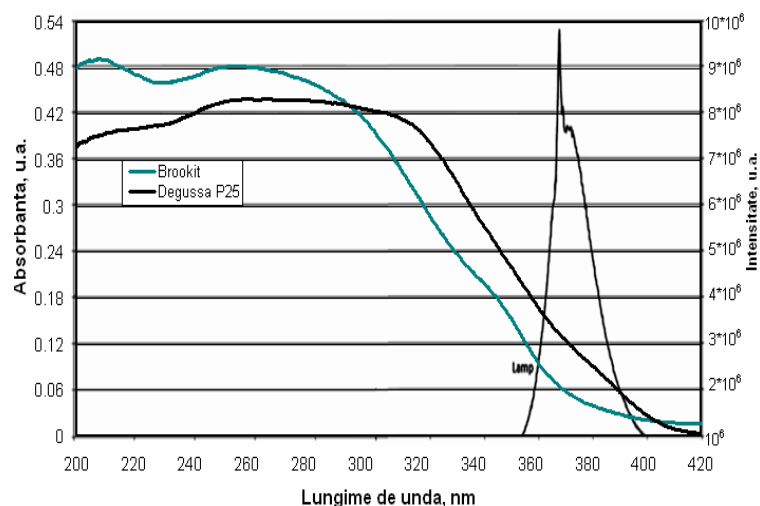


Figura 4.13. Spectrul de emisie al lămpii UV-A și spectre DR UV-VIS înregistrate pentru nanoparticulele sintetizate de Brookite (Metoda Cassaignon și colab., 2007) și Degussa P25

Ca și în cazul anterior, cel al utilizării nanoparticulelor de Anatas, procesul fotocatalitic ce se desfășoară în prezența nanoparticulelor de Brookite descrie un grad de epurare al 4-clorfenolului din apele uzate, superior celui exprimat prin carbon organic total (Figura 4.14), tocmai datorită faptului că procesul de oxidare decurge în etape, generându-se întâi intermediarii de reacție, mai rezistenți la oxidare față de poluantul inițial (4-CP).

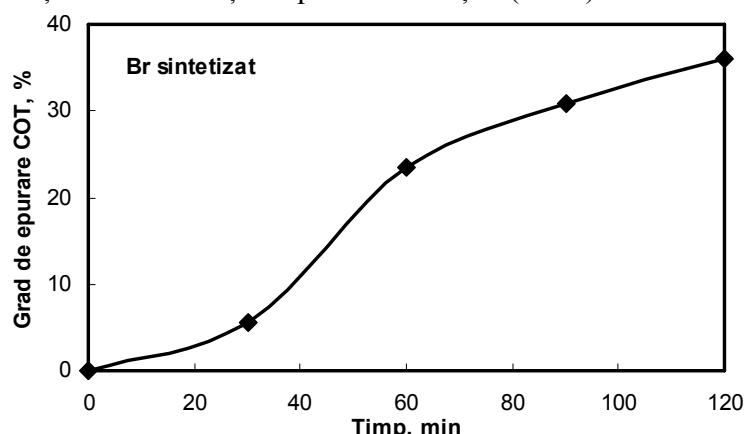


Figura 4.14. Evoluția gradului de epurare (% TOC) în timp, pentru fotocatalizatorul Brookite (Metoda Cassaignon și colab., 2007)

Așa cum s-a descris anterior, metoda de obținere a fazei Brookite (Cassaignon și colab., 2007), decurge și cu obținerea nanoparticulelor de Rutil, regăsite în precipitat, după etapa de peptizare selectivă (tratament cu HNO_3 3 mol/L). Testarea acestor fotocatalizatori pe sistemul fotocatalitic considerat conduce la o eficiență a îndepărtării 4-clorfenolului din apa uzată, prezentată în Figura 4.15. Se observă că activitatea fotocatalizatorului Rutil sintetizat, este superioară fazei comerciale de Rutil, lucru pus pe seama proprietăților morfologice și texturale superioare fazei comerciale de Rutil.

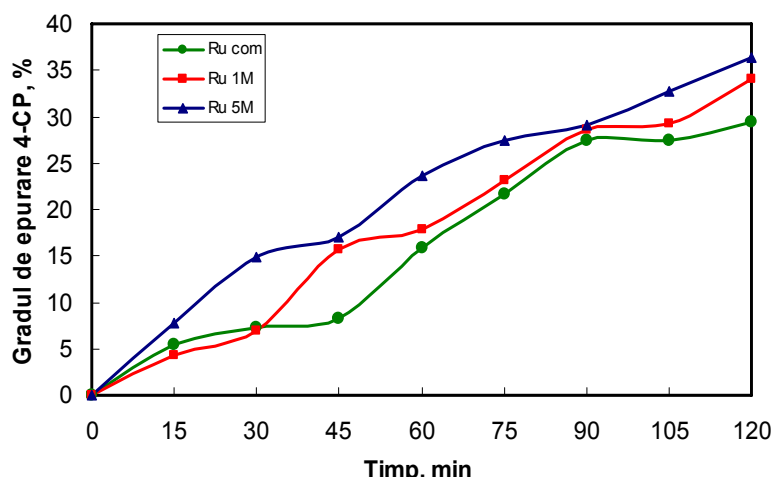


Figura. 4.15. Comparații privind evoluția gradului de epurare în timp (% 4-CP) pentru nanoparticulele sintetizate de Rutil (Metoda Cassaignon, 2007) și Rutil comercial

4.2.3. Influența parametrilor de reacție

Studiul influenței parametrilor de proces în cazul utilizării drept fotocatalizatori a nanoparticulelor de Anatas și Brookit, au relevat că eficiența procesului fotocatalitic este superioară atunci când pH-ul apelor uzate este ușor acid ($\text{pH} = 5$).

De asemenea, se observă că viteza degradării poluantului din mediu de reacție scade odată cu creșterea concentrației inițiale de poluant.

Pentru o creștere a dozei de fotocatalizator de la 100 mg/L la 200 mg/L, se înregistrează o îmbunătățire considerabilă a performanței procesului. Peste această valoare, prin dublarea dozei de fotocatalizator (400mg/L), se obțin aceleași grade de epurare a poluantului, activitatea fotocatalitică fiind practic aceeași. Procesul devine inhibat de turbiditatea creată în mediul de reacție (apa uzată).

4.3. Sinteza, caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor de tipul TiO_2 -suport mezoporos

Pentru un fotocatalizator eterogen, este important să prezinte o suprafață specifică mare, cu un număr mare de centri activi. Cercetătorii folosesc adesea TiO_2 cu dimensiuni mici ale particulelor, ceea ce conduce la o suprafață specifică mare și implică la o îmbunătățire a activității fotocatalitice. Din punct de vedere industrial, aplicabilitatea proceselor fotocatalitice care implică utilizarea particulelor de dimensiuni mici de TiO_2 este limitată, tocmai recuperării dificile a acestora din mediu de reacție, în condițiile utilizării sub formă de suspensie. Drept urmare, studiile actuale își îndreaptă atenția spre o creștere a suprafeței specifice a fotocatalizatorilor, fără scăderea dimensiunilor particulelor (Ribbens și colab., 2012).

4.3.1. Sinteza și caracterizarea fotocatalizatorilor de tipul TiO_2 -suport mezoporos

Materialele de tipul TiO_2 -SBA-15 au fost obținute prin sinteză indirectă. Pentru obținerea suportului mezoporos de tipul SBA-15 s-a utilizat metoda descrisă în literatură de Roggenbuck și colab., (2006). Încorporarea speciilor de titan în structura SBA-15 s-a realizat utilizând metoda impregnării umede, descrisă în literatură de Bonne și colab., (2010).

Sinteza silicei mezoporoase KIT-6 s-a realizat după metoda descrisă în literatură de Kleitz, și colab., (2003). Pentru încorporarea speciilor de titan, metoda descrisă de Zhang și colab., (2010).

4.3.1.1. Spectroscopie DR UV-VIS

Pentru probele de TiO_2 -suport mezoporos spectrele DR UV-VIS înregistrate (Figura 4.16.) descriu un semnal de absorbție înregistrat în intervalul 250 – 350 nm, indicând prezența dioxidului de titan în suportul mezoporos (Berube și colab., 2008). Mai precis, banda de absorbție corespunzătoare lungimii de undă de 300 nm, este specifică nanoparticulelor de TiO_2 dispersate în structura suportului mezoporos (Luan și colab., 1999).

Din spectrele înregistrate nu se identifică prezența nanoparticulelor neîncorporate, care ar oferi un semnal specific lungimii de undă de 330 nm (Ungureanu și colab., 2008).

Comparând cele două spectre specifice probelor $20\text{TiO}_2\text{-SBA15}$ și $40\text{TiO}_2\text{-SBA15}$, odată cu creșterea conținutului de titan, se identifică o deplasare a benzii de absorbție către lungimi de undă mai mari, lucru observat și în alte studii de literatură (Lachheb și colab., 2011).

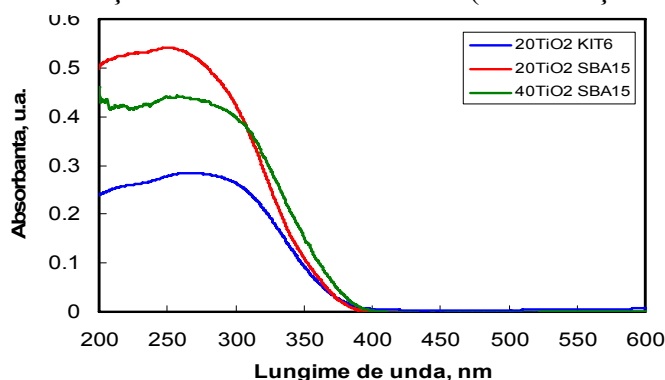


Figura 4.16. Spectre UV-VIS înregistrate pentru fotocatalizatorii micști de tipul TiO_2 -suport mezoporos

4.3.1.2. Difracția de Raze X (X Ray Diffraction, XRD)

Difractogramele de raze X înregistrate pentru catalizatorii micști de tipul TiO_2 -suport mezoporos sunt prezentate în Figura 4.17 și Figura 4.18.

Difractogramele specifice celor trei fotocatalizatori, înregistrate la unghiuri mici (Figura 4.17), prezintă trei picuri intense de difracție (100), (110), și (200), în jurul valorilor 0.87° , 1.49° respectiv 1.72° , caracteristice structurii mezoporoase hexagonale (Sharma și colab., 2008).

Odată cu creșterea încărcării de TiO_2 , aceste picuri devin din ce în ce mai puțin pronunțate, lucru care se observă și la difractogramele înregistrate la unghiuri mari. În același timp, prezența acestor trei picuri ne indică faptul că structura mezoporoasă este menținută și după încărcarea cu TiO_2 .

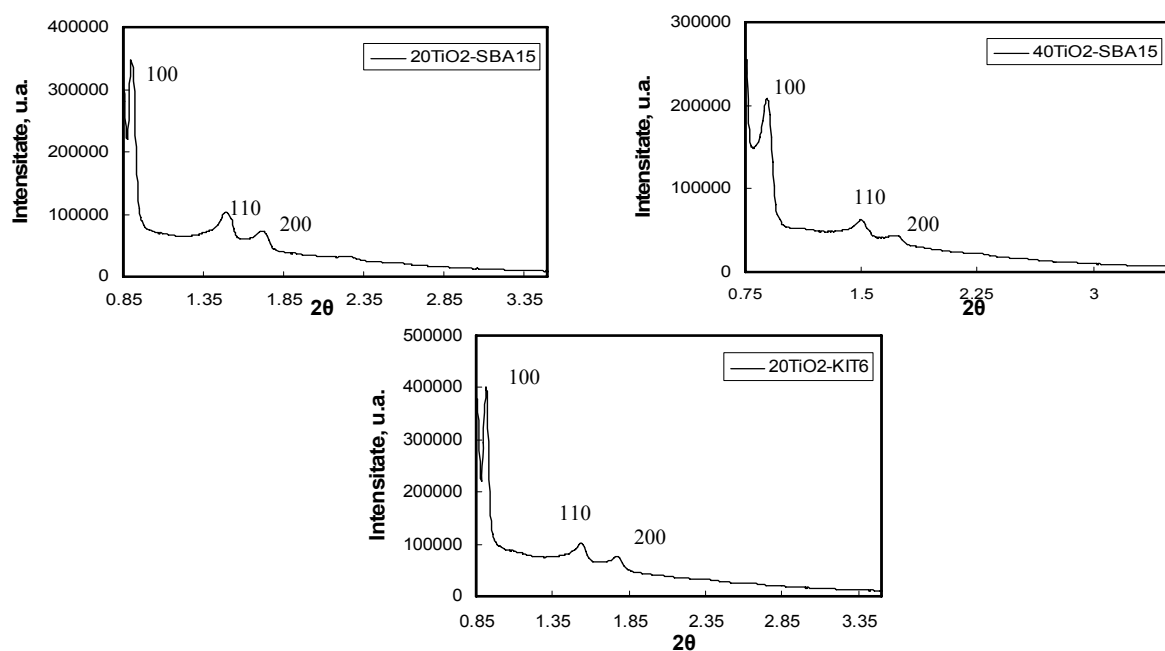


Figura 4.17. Difractograme de raze X înregistrate la unghiuri mici pentru fotocatalizatorii micști de tipul TiO_2 -suport mezoporos

Din difractogramele înregistrate la unghiuri mari (Figura 4.18) pentru catalizatorul $20\text{TiO}_2\text{-SBA15}$ se identifică prezența picurilor specifice Anatasului, la 25.3° , 48.08° , 55.10° , 62.74° , 70.37° , și 75.10° . Odată cu creșterea conținutului de TiO_2 în suportul mezoporos ($40\text{TiO}_2\text{-SBA15}$) aceste picuri sunt mai bine definite, crescând în intensitate.

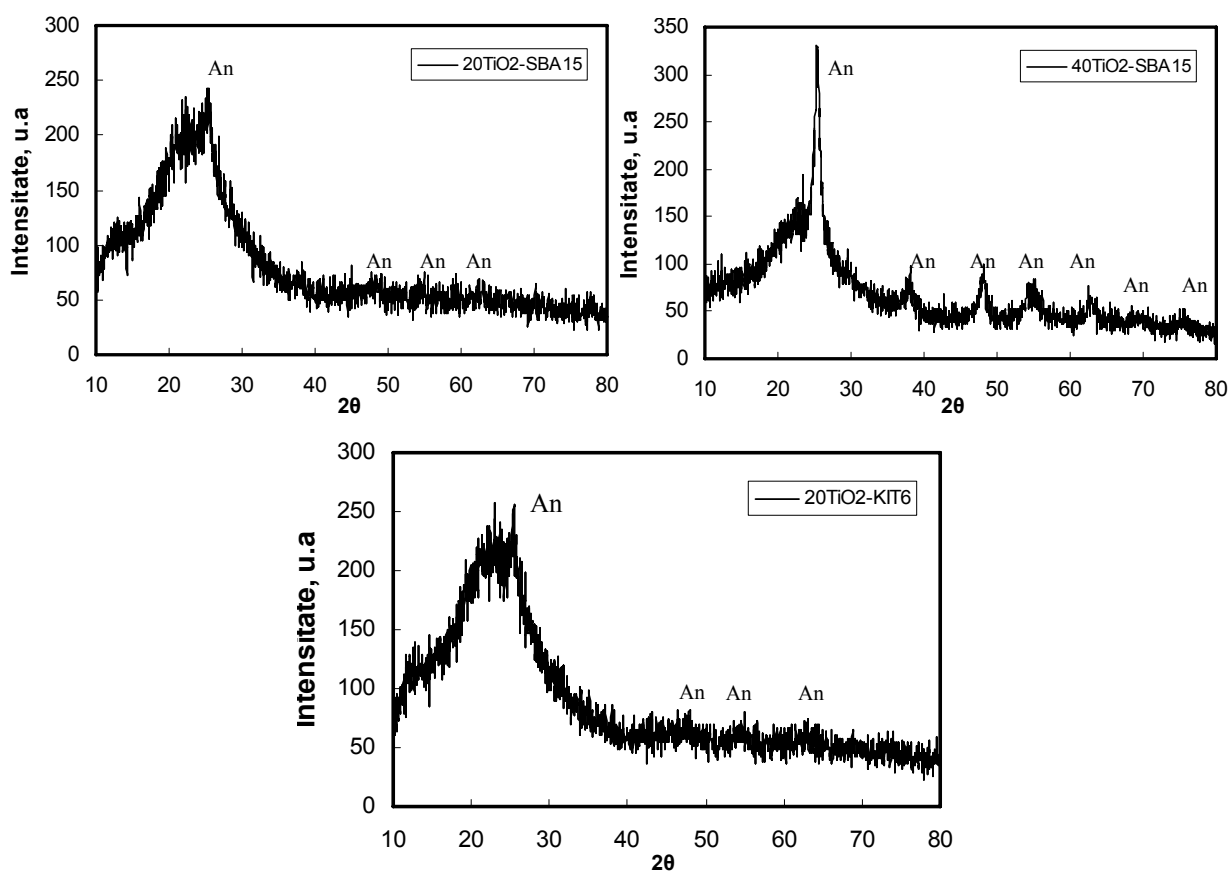


Figura 4.18. Difractograme de raze X înregistrate la unghiuri mari pentru fotocatalizatorii micști de tipul TiO_2 -suport mezoporos

Pentru probele 20TiO₂-SBA15 și 20TiO₂-KIT6, se identifică prezența picului corespunzător valorii 23°, explicat de prezența particulelor solide de dimensiuni foarte mici (Lachheb și colab., 2011). Se poate observa că odată cu creșterea cantității de TiO₂, intensitatea acestui pic devine tot mai redusă (40TiO₂-SBA15).

4.3.1.3. Fizisorbția azotului (determinarea suprafeței specifice și a mărimii porilor)

Izotermele de adsorbție/desorbție ale azotului înregistrate pentru fotocatalizatorii micști sunt prezentate în Figura 4.19. Izotermele sunt de tipul IV, cu bucle histeresis specifice de tip H1, conform clasificării IUPAC.

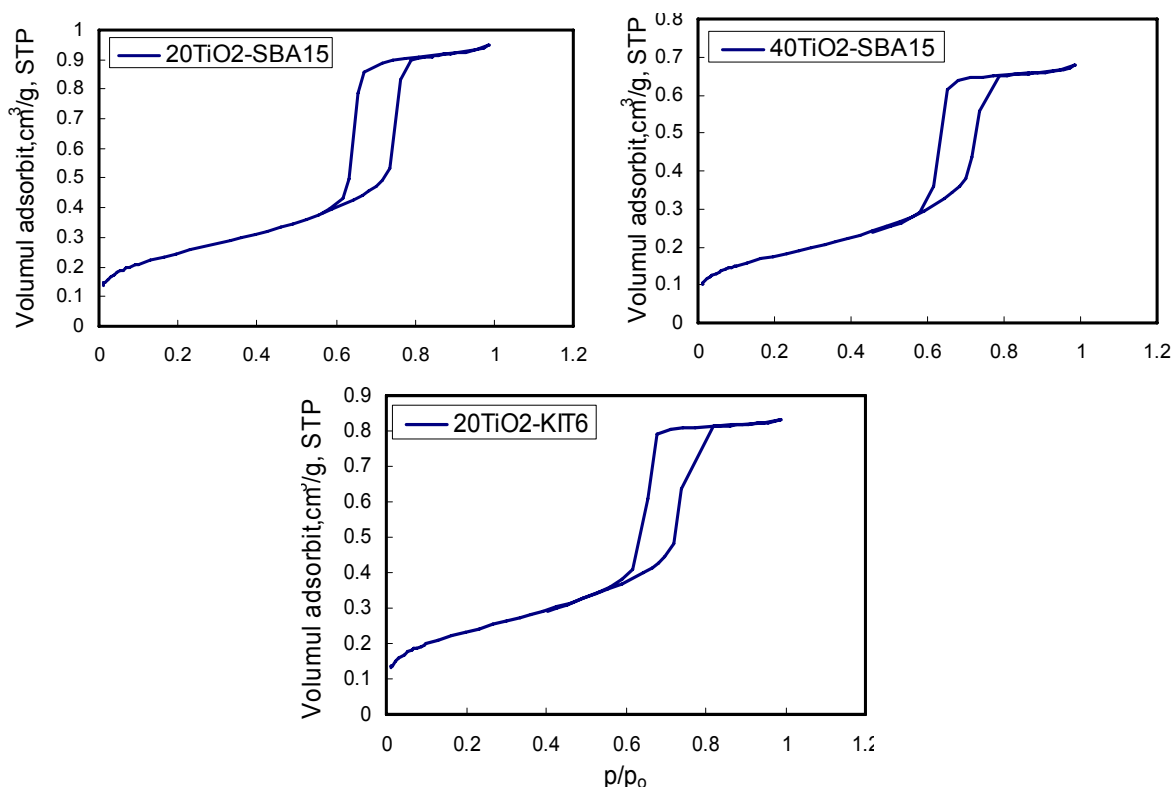


Figura 4.19. Izoterme de adsorbție/desorbție pentru fotocatalizatorii de tipul TiO₂-suport mezoporos

Proprietățile texturale ale fotocatalizatorilor de tip TiO₂-suport mezoporos sunt prezentate în Tabelul 4.4. Suprafețele specifice determinate sunt în acord cu cele raportate în literatură (Lachheb și colab., 2011). Se observă că valoarea suprafeței specifice scade odată cu creșterea cantității de TiO₂.

Tabel 4.4. Proprietăți texturale ale fotocatalizatorilor de tipul TiO₂-suport mezoporos

Fotocatalizator	A_{BET} , m ² /g	V_{por} , cm ³ /g	D_p , Å°
20TiO ₂ -SBA15	567.4109	0.939401	66.2237
40TiO ₂ -SBA15	405.3564	0.669752	66.0902
20TiO ₂ -KIT6	536.6459	0.827051	61.646

Din Figura 4.20 se poate observa că fotocatalizatorii 20TiO₂-KIT6, 20TiO₂-SBA15 și 40TiO₂-SBA15, prezintă distribuții înguste ale mărimii porilor, cu diametru de 7.7 nm, 8,7 nm,

respectiv 5,7 nm. Pulberea 40TiO₂-SBA15 descrie un sistem suplimentar de mezopori, cu diametre de 3,5 nm format în urma blocării sistemului primar de pori.

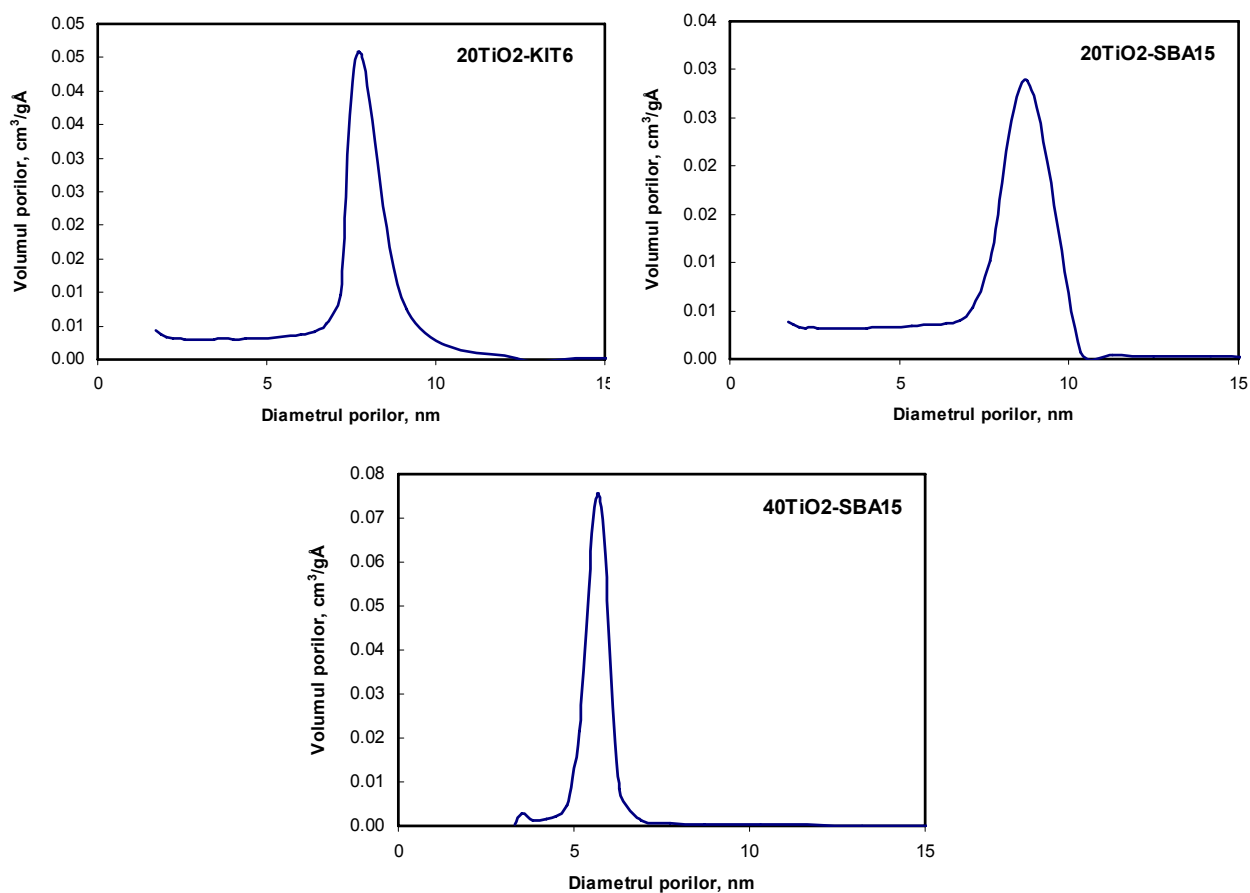


Figura 4.20. Distribuția BJH a mărimii porilor pentru fotocatalizatorii de tipul TiO₂-suport mezoporos

4.3.1.4. Microscopie electronică de transmisie (TEM-HRTEM)/Energia de dispersie a razelor X (EDX)

Imaginile TEM înregistrate pentru fotocatalizatorii sintetizați (Figura 4.21), descriu materiale bine organizate structural, cu pori uniformi, fără să prezinte agregate sau particule de TiO_2 externe structurii mezoporoase. Imaginile de rezoluție mai mare (Figura 4.21 B,C,E,F,H și I) ilustrează repartitia uniformă a particulelor de TiO_2 în porii suporturilor de SBA-15 și KIT6.

Din imaginile TEM înregistrate, se observă că nanoparticulele de TiO_2 încorporate în structura mezoporoasă prezintă dimensiuni medii de 6nm, lucru confirmat și de proprietățile texturale prezentate în Tabelul 4.5, unde pentru toate cele trei materiale sintetizate, diametrul porilor variază între 6.1 și 6.6nm.

Compoziția chimică a fotocatalizatorilor sintetizați a fost stabilită prin **energia de dispersie a razelor X (EDX)**, tehnică spectroscopică cuplată cu TEM (TEM /EDX). Microanalizele EDX efectuate în diferite zone ale imaginilor TEM, (Figura 4.22) indică prezența siliciului, titanului și oxigenului.

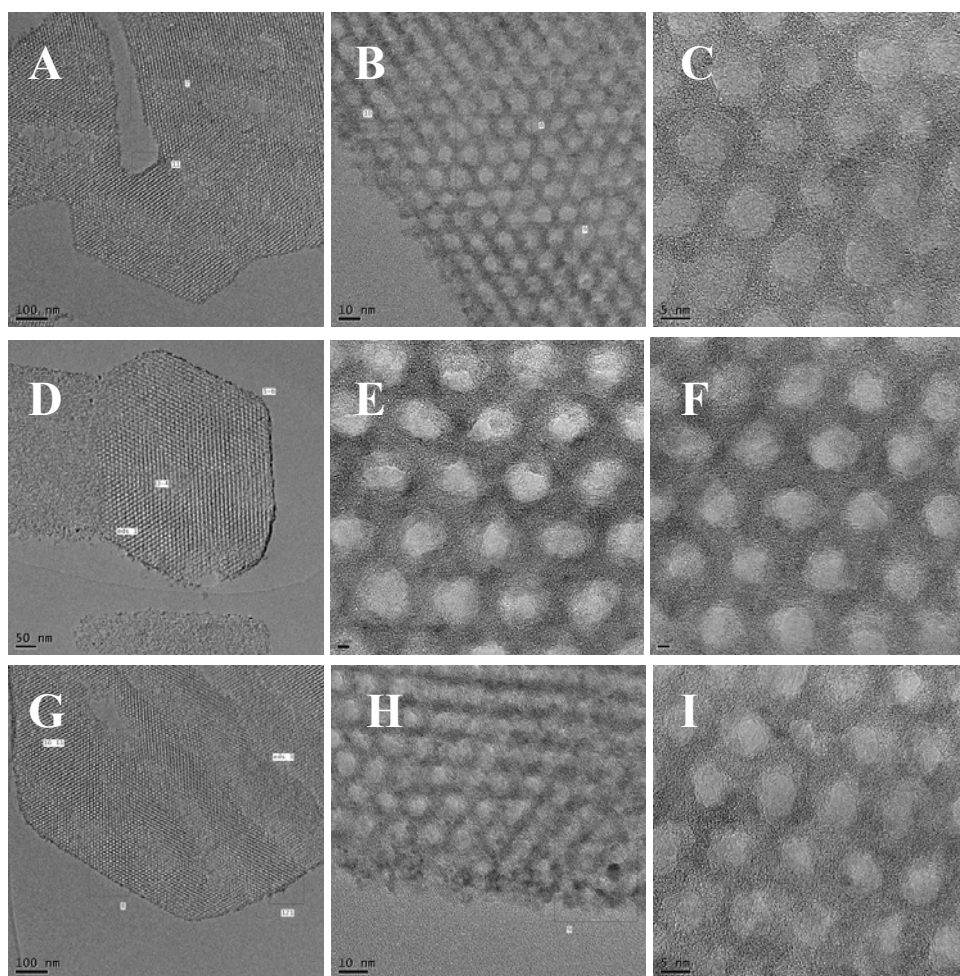


Figura 4.21. Imagini înregistrate pentru fotocatalizatorii de tip TiO_2 -suport mezoporos: 20 TiO_2 -SBA15 – (A), (B), (C); 40 TiO_2 -SBA15 – (D), (E), (F); și 20 TiO_2 -KIT6 – (G), (H), (I);

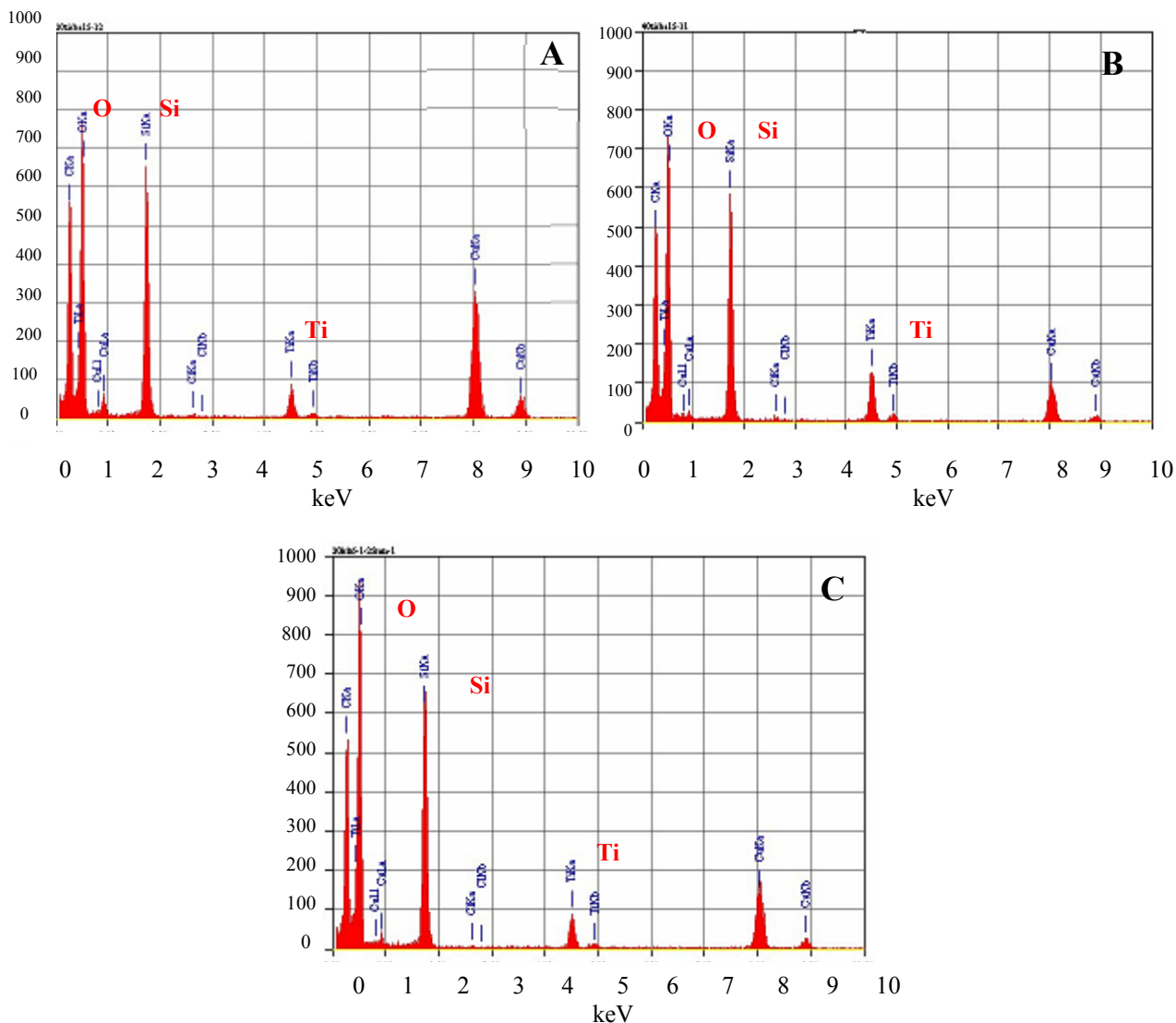


Figura 4.22. Spectre EDX înregistrate pentru fotocatalizatorii de tip TiO₂-suport mezoporos: 20TiO₂-SBA15 – (A); 40TiO₂-SBA15 – (B) și 20TiO₂-KIT6 – (C)

4.3.2. Testarea fotocatalizatorilor de tipul TiO₂-suport mezoporos

Testarea materialele de tipul TiO₂-suport mezoporos în degradarea 4-clorfenolului din apele uzate s-a realizat păstrând aceleași condiții de reacție, utilizând însă timpi de reacție mai mari, tocmai conținutului de TiO₂ mai mic în probele sintetizate. Dacă la utilizarea formelor individuale de TiO₂, doza de fotocatalizator (200mg/L) conținea 100% TiO₂, în cazul fotocatalizatorilor micști, doza utilizată reprezintă doar 20%TiO₂ (cazul pulberilor 20TiO₂-SBA15 și 20TiO₂-KIT6), respectiv 40% TiO₂ (pulberea 40TiO₂-SBA15) din 200mg/L fotocatalizator.

Gradele de epurare ale 4-clorfenolului din apele uzate rezultate în urma testării activității fotocatalitice a celor 3 pulberi de tip TiO₂-suport mezoporos sunt prezentate în figura 4.23.

Așa cum era de așteptat, activitatea fotocatalitică pentru pulberile de tip TiO₂-SBA15 crește odată cu creșterea conținutului de TiO₂, ajungând până la un grad de epurare al 4-clorfenolului de 85%. Pulberea 20TiO₂-KIT6 prezintă activitate superioară fotocatalizatorului 20TiO₂-SBA15, deși conținutul de TiO₂ este același.

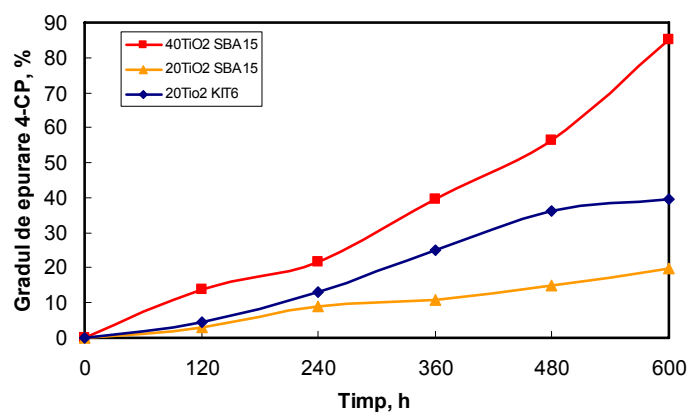


Figura 4.23. Evoluția gradului de epurare în timp (% 4-CP) pentru fotocatalizatorii sintetizați de tipul TiO_2 -suport mezoporos

Activitățile fotocatalitice înregistrate respectă ordinea intensității de absorbție a luminii UV, în domeniul de emisie al lămpii (Figura 4.24).

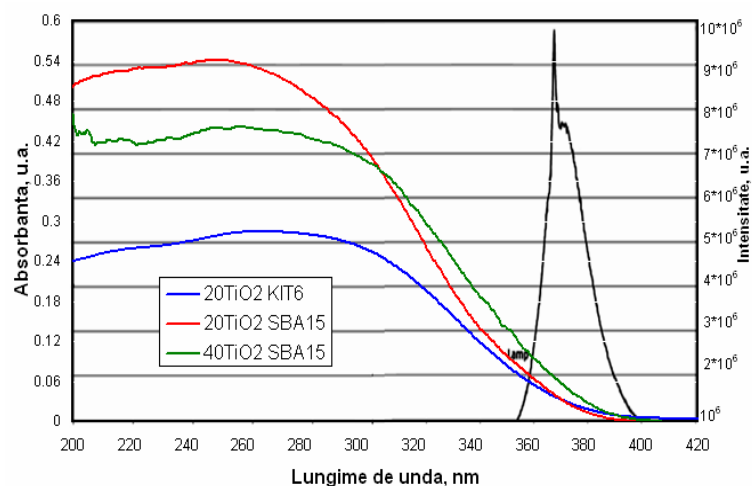


Figura 4.24. Spectrul de emisie al lămpii UV-A și spectre DR UV-VIS înregistrate pentru fotocatalizatorii sintetizați de tipul TiO_2 -suport mezoporos

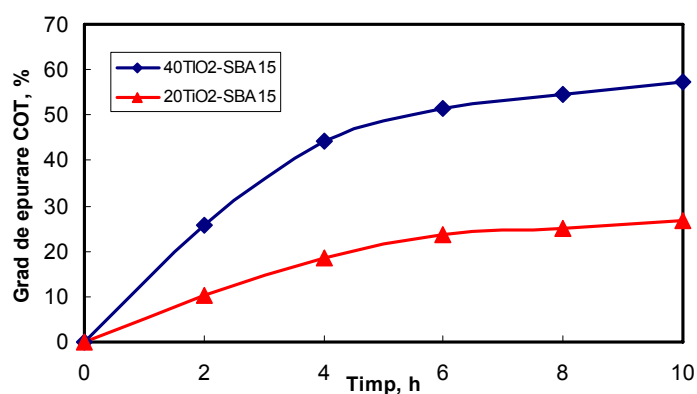


Figura 4.25. Evoluția gradului de epurare (% TOC) în timp, pentru fotocatalizatorii $20\text{TiO}_2\text{-SBA15}$ și $40\text{TiO}_2\text{-SBA15}$

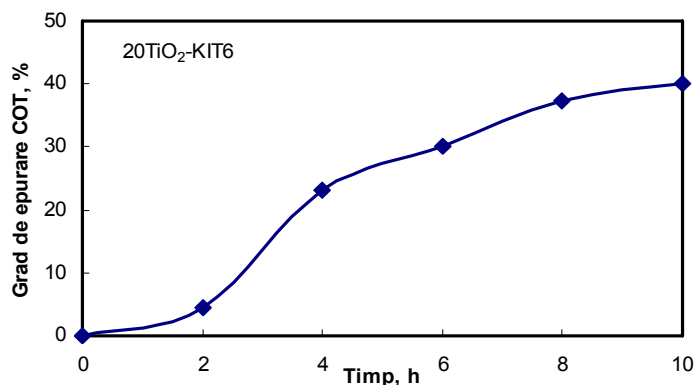


Figura 4.26. Evoluția gradului de epurare (% TOC) în timp, pentru fotocatalizatorii 20TiO₂-KIT6

Gradele de epurare exprimate prin carbon organic total obținute în cazul utilizării fotocatalizatorilor TiO₂-suport mezoporos sunt prezentate în Figura 4.25 și Figura 4.26. Se poate observa că odată cu creșterea conținutului de TiO₂ în suportul mezoporos crește și gradul de epurare. Ca și în cazul utilizării nanoparticulelor de TiO₂, gradele de epurare exprimate prin carbon organic total sunt inferioare gradelor de epurare exprimate prin concentrația de 4-clorfenol.

4.3.3. Influența parametrilor de reacție

Studiul influenței parametrilor de reacție pentru procesul fotocatalitic eterogen ce se desfășoară în prezența fotocatalizatorului 40-TiO₂SBA15 a evidențiat faptul că gradul de epurare al 4-clorfenolului este maxim în cazul utilizării unor ape uzate cu pH = 5. Viteza de degradare a poluantului scade odată cu creșterea concentrației inițiale de 4-clorfenol. Ca și în cazul utilizării nanoparticulelor de TiO₂, creșterea cantității de fotocatalizator în mediul de reacție, conduce la creșterea activității fotocatalitice. Peste o anumită doză (200 mg/L 40TiO₂-SBA15), procesul este însă inhibat de turbiditatea din apă.

4.4. Degradarea 4-clorfenolului din apele uzate prin procesul de oxidare de tip foto-Fenton

O altă direcție de cercetare, reprezentată de un studiu comparativ a constat în urmărirea degradării poluantului model ales (4-clorfenol) prezent în apele uzate utilizând un alt tip de oxidare avansată, cel de tipul foto-Fenton eterogen (Arsene D., 2011; Catrinescu și colab., 2011a; Catrinescu și colab., 2011c; Catrinescu și colab., 2011d; Catrinescu și colab., 2012).

Procesele Fenton eterogene decurg de obicei în prezența peroxidului de hidrogen și a catalizatorilor solizi pe bază de fier. Prezența radiațiilor UV, catalizează formarea radicalilor hidroxil, iar vitezele de reacție sunt îmbunătățite. În această situație, procesul se numește foto-Fenton eterogen.

Catalizatorul selectat în acest tip de oxidare, Al-Fe PILC, este un material sintetizat în cadrul grupului de cercetare, o argilă intercalată cu stâlpi micști de oxid de aluminiu-oxid de fier, preparat și caracterizat anterior în studiile realizate de Arsene și colab., (2011) și Catrinescu și colab., (2012).

Testele au fost realizate considerând trei situații distincte, procesul de tip Fenton desfășurându-se în prezența luminii din domeniul vizibil, a luminii UV-A și la întuneric. Pentru a

urmări evoluția concentrației de 4-clorfenol din soluție, în timpul testelor s-au prelevat probe la intervale de 15 min, filtrate și analizate ca și în cazurile anterioare, conform metodei standardizate de determinare a compușilor fenolici din apele uzate: SR 6439:2001, cu ajutorul spectrofotometrului UV Jasco V 530.

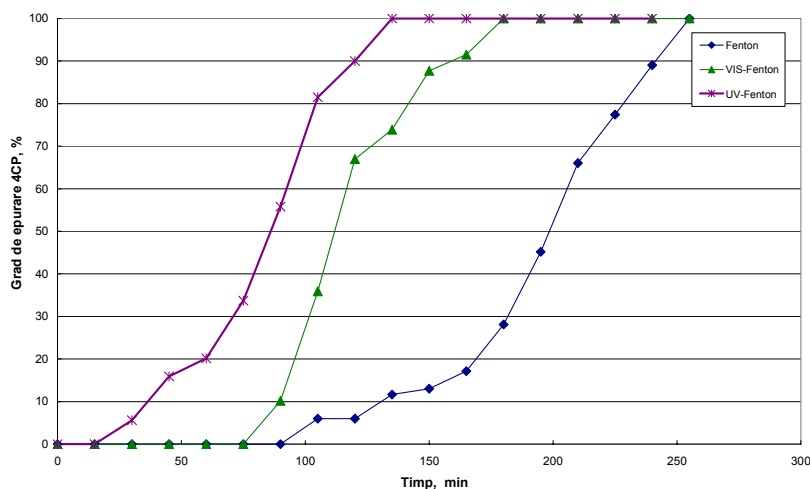


Figura 4.27. Eficiența îndepărtării 4-clorfenolului uzate în procesul Fenton desfășurat în prezența luminii UV, luminii vizibile și la întuneric

Gradele de epurare obținute pentru cele 3 situații distincte sunt prezentate în Figura 4.27. Eficiența de oxidare a 4-clorfenolului din apele uzate este maximă în cazul procesului foto-Fenton (UV-Fenton), obținându-se o degradare completă a poluantului după aproximativ 2h de reacție (Catrinescu și colab., 2012).

Rezultatele au evidențiat același grad de epurare ca și în cazul procesului fotocatalitic eterogen de tipul UV/TiO₂. În această situație, selectarea procesului convenabil în epurarea avansată a apelor uzate, este dictat de aspectele economice.

Concluzii generale

Teza de doctorat intitulată „*Studii privind eliminarea poluanților prioritari din apele uzate prin procese fotocatalitice*” a urmărit sinteza, caracterizarea și evaluarea performanțelor fotocatalitice ale unor fotocatalizatori de TiO₂ în procesul fotocatalitic eterogen de oxidare a 4-clorfenolului din apele uzate.

Principalele obiective ale tezei de doctorat au fost:

- **Studiul efectului sinergic dintre Anatas și Rutil, faze componente ale fotocatalizatorului comercial (TiO₂) Degussa P25, în oxidarea 4-clorfenolului din apele uzate;**
- **Sinteza, caracterizarea și testarea nanoparticulelor de TiO₂ (Anatas, Brookit și Rutil) în degradarea fotocatalitică a 4-clorfenolului din apele uzate;**
- **Sinteza, caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor de tipul TiO₂-suport mezoporos în oxidarea 4-clorfenolului din apele uzate.**

În cadrul acestei teze de doctorat, studiile au urmărit degradarea compusului 4-clorfenol, considerat poluant model în cadrul cercetărilor efectuate, datorită prezenței în apele uzate

industriale și municipale, a proprietăților tipice unui poluant organic prioritar, dar și datorită posibilității transformării ulterioare (în aval de punctele de deversare) în compuși mai toxici (de exemplu prin clorinare rezultă pentaclorfenolul, compus cu o toxicitate mărită) (Arsene și colab., 2011; Teodosiu și colab., 2011).

Concluziile și aspectele originale ale acestei teze de doctorat, specifice fiecărui obiectiv de cercetare, sunt prezentate în continuare:

a) Studiul efectului sinergic dintre Anatas și Rutil, faze componente ale fotocatalizatorului comercial (TiO₂) Degussa P25, în oxidarea 4-clorfenolului din apele uzate:

- ✓ Au fost caracterizați și testați din punct de vedere al performanțelor fotocatalitice un număr de **17 fotocatalizatori**, dintre care **3 comerciali** (Anatas, Rutil și Degussa P25), **2 separați** din pulberea comercială Degussa P25 (Anatas și Rutil), **6 mixturi fizice** de tipul Anatas:Rutil, raport masic 1:1, 1:3 și 3:1 (construite atât din faze comerciale cât și din forme izolate din structura fotocatalizatorului comercial Degussa P25) și **6 fotocatalizatori supuși** tratamentelor specifice metodelor de separare (Anatas tratat timp de 3h cu H₂O₂ și NH₄OH, Anatas tratat timp de 6h cu H₂O₂ și NH₄OH, Anatas tratat timp de 12h cu H₂O₂, Rutil tratat 6h cu HF, Rutil tratat 12 h cu HF și Rutil tratat 24h cu HF).
- ✓ Realizarea mixturilor fizice de tipul Anatas comercial: Rutil comercial (raport masic 1:1, 1:3 și 3:1) a avut drept scop studiul efectului sinergic dintre Anatas și Rutil, pentru creșterea activității fotocatalitice, în cazul utilizării formelor comerciale.
- ✓ Izolarea fazelor Anatas și Rutil din structura fotocatalizatorului comercial Degussa P25 (**element de originalitate al tezei de doctorat**), s-a realizat prin tratamentul pulberii comerciale Degussa P25 cu H₂O₂ și NH₄OH, respectiv prin tratare cu soluție de HF;
- ✓ Realizarea mixturilor fizice de tipul Anatas separat: Rutil separat (raport masic 1:1, 1:3), inclusiv reconstrucția fotocatalizatorului Degussa P25 (raport masic 3:1) (**element de originalitate al tezei de doctorat**), a urmărit identificarea efectului sinergic dintre aceste două faze izolate din Degussa P25.
- ✓ Pentru a putea observa dacă metodele utilizate la separarea celor două faze din fotocatalizatorul Degussa P25 influențează proprietățile fizico-chimice ale fotocatalizatorilor izolați și implicit a performanțelor fotocatalitice asociate, s-a urmărit aplicarea acestor tratamente pe pulberile comerciale de Anatas și Rutil (**element de originalitate a tezei de doctorat**).
- ✓ Utilizarea spectroscopiei DR UV-VIS a făcut posibilă determinarea valorilor energiilor benzilor interzise prin trasarea graficelor Tauc și derivarea spectrelor DR UV-VIS. În cazul pulberii comerciale Degussa P25, deconvoluția Gaussiană aplicată pentru derivatele de ordinul I ale spectrelor DR UV-VIS a condus la identificarea unei componente dificil de interpretat, fiind considerată ipotetic fază amorfă de TiO₂, tocmai datorită nedetectării acesteia prin utilizarea celorlalte tehnici de caracterizare;

- ✓ Spectroscopia Raman și a Difracției de raze X a permis identificarea fazelor componente din structura fotocatalizatorilor. S-a observat că Degussa P25 este compusă din Anatas și Rutil, iar fotocatalizatorii comerciali Rutil și Anatas sunt pulberi ce conțin urme de Anatas, respectiv Rutil în structura lor. Fazele izolate din compoziția pulberii comerciale Degussa P25 se constituie 100% din anatas, respectiv 100% din rutil, fapt ce sugerează că metodele aplicate la izolarea celor două componente au fost aplicate cu succes.
- ✓ Caracteristicile texturale ale fotocatalizatorilor au fost studiate prin fizisorbția azotului. Pulberile comerciale de Rutil, Anatas și Degussa P25, prezintă valori ale suprafeței specifice (BET) de 3,4 m²/g, 11,8 m²/g, respectiv 57,2 m²/g. Fazele separate din Degussa P25: Rutil și Anatas, descriu valori superioare ale suprafeței specifice: 39,8 m²/g respectiv 64,1 m²/g. Pulberea Degussa P25 reconstruită păstrează practic aceeași suprafață specifică ca a pulberii comerciale „originale”: 59.2 m²/g.
- ✓ Examinarea dimensiunii particulelor, a cristalinității și morfologiei fotocatalizatorilor studiați s-a realizat prin utilizarea microscopiei electronice de transmisie. Formele comerciale de Rutil și Anatas sunt alcătuite predominant din particule cu diametrul mediu cuprins între 600-900 nm, respectiv 150-200 nm. Componentele separate din Degussa P25, sunt alcătuite din particule cuprinse între 30-40nm (Anatas) și 40-60nm (Rutil).
- ✓ Compoziția chimică a fotocatalizatorilor studiați a fost confirmată prin Energia de Dispersie a Razelor X (EDX), tehnică cuplată cu Microscopia Electronică de Transmisie.
- ✓ Pentru a putea studia modul în care metodele de separare afectează caracteristicile fizico-chimice și implicit activitățile fotocatalitice a celor două forme polimorfe de TiO₂, s-a recurs la aplicarea acestor tratamente pe probele comerciale de Anatas (tratament cu H₂O₂ și NH₄OH) și Rutil (tratament cu HF). După aplicarea acestor tratamente și caracterizarea ulterioară s-a putut observa că fotocatalizatorii studiați păstrează aceleași valori ale energiilor benzilor interzise, nu prezintă modificări ale compoziției, valorile suprafețelor specifice sunt neglijabil modificate (de la 11,8 m²/g la 15,1 m²/g pentru Anatas și de la 3,4 m²/g la 4,2 m²/g pentru Rutil), iar particulele constituate prezintă dimensiuni ușor variate (de la 150-200 nm la 50-100 nm pentru Anatas și de la 600-900 nm la 500-800 nm pentru Rutil).
- ✓ Performanțele fotocatalitice au fost corelate cu gradul de epurare al poluantului din apă, valorile obținute fiind cuprinse între 23% și 100%.
- ✓ Identificarea intermediarilor de reacție s-a realizat prin utilizarea Cromatografiei în fază Gazoasă cuplată cu Spectrometria de Masă (GC-MS). În procesul studiat s-a identificat prezența intermediarului 4-clorcatechol.
- ✓ Realizarea testelor fotocatalitice (atât în situația utilizării mixturilor obținute din formele comerciale de Rutil și Anatas cât și a mixturilor preparate din fazele izolate din pulberea Degussa P25), nu indică manifestarea efectului sinergic dintre aceste două

forme. Mai mult, adaosul de Rutil în mixturile preparate, scade activitatea fotocatalitică.

- ✓ Studiul realizat în cadrul acestei teze de doctorat infirmă ipotezele din literatură, conform cărora, activitatea fotocatalitică superioară a pulberii comerciale Degussa P25 este pusă pe seama efectului sinergic dintre Anatas și Rutil.
- ✓ Pornind de la rezultatele oferite prin deconvoluția Gaussiană pentru derivatele de ordin I ale spectrelor DR UV-VIS înregistrate în modul reflectanță pentru pulbere Degussa P25, studiile viitoare ar trebui să vizeze clarificarea prezenței celei de a treia faze, care în cadrul acestui studiu este considerată de natură amorfă.

b) Sinteza, caracterizarea și testarea nanoparticulelor de TiO_2 (Anatas, Brookit și Rutil) în degradarea fotocatalitică a 4-clorfenolului din apele uzate:

- ✓ Obținerea și utilizarea nanoparticulelor de TiO_2 în procesul de oxidare al 4-clorfenolului din apele uzate reprezintă un alt **element de originalitate** al tezei de doctorat.
- ✓ În cadrul acestui studiu au fost sintetizați, caracterizați și testați un număr de 4 fotocatalizatori. Activitatea fotocatalitică a fost asociată cu gradele de epurare exprimate prin concentrația de compus fenolic și carbon organic total (TOC), valorile maxime obținute fiind 71%, respectiv 50%.
- ✓ Sinteza nanoparticulelor de TiO_2 , a fost realizată pentru obținerea formelor Anatas (datorită rezultatelor menționate în studiile de specialitate) și a formei Brookit (nestudiată până în prezent în astfel de procese), constituite din particule de dimensiuni nanometrice și caracterizate de suprafețe specifice superioare formelor de TiO_2 disponibile comercial.
- ✓ Determinarea mărimilor suprafețelor specifice, a volumului porilor și a diametrului porilor s-a realizat prin intermediul fizisorbției azotului. Aceste mărimi sunt net superioare formelor de TiO_2 disponibile comercial.
- ✓ Morfologia nanoparticulelor de TiO_2 sintetizate a fost studiată prin Microscopia Electronică de Transmisie. S-a identificat astfel că fotocatalizatorul Brookit este constituit din agregate (40-60 nm) formate din particule sferice, de 5-7 nm. Pulberea de Anatas este caracterizat de prezența particulelor uniforme rotunde (dimensiuni medii de 10 nm), cu o structură cristalină bine definită.
- ✓ Performanțele fotocatalitice ale fotocatalizatorilor sintetizați s-au evaluat prin realizarea testelor fotocatalitice de degradare a 4-clorfenolului din apele uzate, care decurg în prezența radiației UV-A și a fotocatalizatorului aflat în formă de suspensie.
- ✓ Studiul influenței parametrilor de proces au indicat că procesului fotocatalitic decurge în condiții optime în condițiile unui pH ușor acid al apelor uzate (pH = 5), iar viteza degradării poluantului din apele uzate scade odată cu creșterea concentrației inițiale de poluant. Ameliorarea performanțelor procesului prin creșterea dozei de fotocatalizator este considerabilă până la o valoare de 200 mg/L fotocatalizator. Peste această valoare, procesul este inhibat de particulele coloidale din mediul de reacție.

- ✓ Performanțele fotocatalitice obținute, corespund situației utilizării sursei de lumină în domeniul UV-A, corelarea spectrelor DR UV-VIS cu domeniile UV, indicând o absorbție superioară a radiației luminoase în domeniile UV-B și UV-C, caracterizate de lungimi de undă mai mici, 280-315 nm, respectiv 100-280 nm.

c) Sinteza, caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor de tipul TiO_2 -suport mezoporos în oxidarea 4-clorfenolului din apele uzate:

- ✓ Obținerea și evaluarea performanțelor fotocatalitice ale fotocatalizatorilor de tip TiO_2 -suport mezoporos în procesul de oxidare al 4-clorfenolului din apele uzate constituie o **abordare originală** a acestei teze de doctorat.
- ✓ Această direcție de cercetare a fost susținută de argumentul conform căruia recuperarea nanoparticulelor de TiO_2 din sistemele fotocatalitice care operează cu fotocatalizatori aflați în formă de suspensie, este o operație dificilă. Studiul a urmărit obținerea unor materiale care să păstreze aceleași proprietăți ca și cele specifice nanoparticulelor de TiO_2 , dar care să elimine acest inconvenient.
- ✓ Au fost sintetizați, caracterizați și evaluați din punct de vedere al activității fotocatalitice 3 fotocatalizatori de tipul TiO_2 -suport mezoporos : 20 TiO_2 -SBA15, 40- TiO_2 -SBA15 și 20 TiO_2 -KIT-6. Încorporarea TiO_2 în suporturile mezoporoase s-a realizat adaptând metodele descrise în literatură de Roggenbuck și colab., (2006) și Zhang și colab., (2010).
- ✓ Informațiile furnizate de spectroscopia DR UV-VIS și Difractogramele de raze X înregistrate (la unghiuri mici și unghiuri mari), au evidențiat caracteristici tipice structurii mezoporoase hexagonale, indicând totodată prezența nanoparticulelor de TiO_2 în structura suportului.
- ✓ Din punct de vedere al proprietăților texturale, s-a observat că fotocatalizatorii de tip TiO_2 -suport mezoporos, prezintă suprafețe specifice care scad odată cu creșterea cantității de TiO_2 .
- ✓ Imaginile TEM de înaltă rezoluție, au confirmat încorporarea nanoparticulelor de TiO_2 în structura mezoporoasă a suporturilor, fără sa se identifice zone cu defecte ale rețelei porilor.
- ✓ Compoziția chimică fost obținută prin energia de dispersie a razelor X (EDX), analizele indicând prezența simultană a siliciului, titanului și a oxigenului.
- ✓ În urma evaluării activității fotocatalitice a fotocatalizatorilor studiați s-a observat că odată cu creșterea conținutului de TiO_2 în suportul mezoporos, crește eficiența îndepărtării 4-clorfenolului din apele uzate, pulberea 40 TiO_2 -SBA15 înregistrând un grad maxim de epurare exprimat prin concentrația de compus fenolic din apă de 85%. Gradul maxim de epurare exprimat prin carbon organic total (TOC) a fost de 57%.
- ✓ Studiul influenței parametrilor de reacție pentru procesul fotocatalitic eterogen ce se desfășoară în prezența fotocatalizatorilor TiO_2 -suport mezoporos prezintă performanțe superioare în situația utilizării unui mediu de reacție slab acid. Creșterea cantității de fotocatalizator în mediul de reacție, conduce la creșterea activității fotocatalitice până la

o anumită valoare, (200 mg/L 40TiO₂-SBA15), iar viteza de mineralizare a poluantului scade odată cu creșterea concentrației inițiale de 4-clorfenol.

- ✓ Utilizarea fotocatalizatorilor de tipul TiO₂-suport mezoporos necesita timpi de reacție mai mari, dar înlătură dezavantajele care intervin la recuperarea nanoparticulelor de TiO₂.

d) Degradarea 4-clorfenolului prezent în apele uzate, în procesul de tip foto-Fenton eterogen (studiu comparativ):

- ✓ O ultimă direcție de cercetare în cadrul acestei teze de doctorat a constatat în realizarea unui studiu referitor la degradarea poluantului model ales (4-clorfenol), utilizând un alt proces de oxidare avansată, procesul foto-Fenton eterogen și un alt tip de catalizator, o argilă intercalată cu stâlpi micști de oxid de aluminiu-oxid de fier, preparat și caracterizat anterior.
- ✓ Plecând de la aceeași concentrație a poluantului și respectând aceiași timpi de proces, rezultatele obținute au indicat grade de epurare similare (100% 4CP) cazului procesului fotocatalitic eterogen.

Toate studiile efectuate în această lucrare demonstrează faptul că fotocataliza eterogenă este un proces complex, a cărui eficiență depinde de structura și proprietățile fotocatalizatorilor utilizați, de condițiile de reacție, și de concentrația poluanților în apa uzată.

Posibilitatea de a utiliza acest proces la scară industrială trebuie analizată după parcurgerea investigațiilor necesare la scară de laborator și pilot și evaluarea eficienței economice a procesului.

Bibliografie selectivă

- Apopei P.**, Catrinescu C., Royer S., Teodosiu C., (2012), "Mixed-phase photocatalysts prepared from commercial TiO₂ powders: characterization and photocatalytic activity in the oxidation of 4-chlorophenol from wastewater", under review, Materials Chemistry and Physics Manuscript.
- Apopei P.**, Catrinescu C., Teodosiu C., (2010a), "*Degradation of 4-Chlorophenol from wastewater by photocatalytic processes*" participare cu poster la conferința națională „Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ediția a VII-a” organizată de Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului în perioada 17-19 noiembrie 2010, Iași, România.
- Apopei P.**, Catrinescu C., Ungureanu A., Luca D., Teodosiu C., (2010b), "*Photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol over pure rutile and anatase separated from Degussa P-25 TiO₂ powder*", participare cu prezentare orală și poster: "9th International Symposium of the Romanian Catalysis Society ROMCAT 2010" organizată de Societatea de Cataliză din România (SCR), Universitatea din București și Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași în perioada 23-26 iunie 2010, Iași, România.
- Arsene D., (2011), Studii privind epurarea avansată a apelor uzate prin procese de oxidare catalitică în prezența apei oxigenate, EDITURA Politehniun, Iași, ISBN 978-973-621-345-8.
- Arsene D., Musteret C.P., Catrinescu C., **Apopei P.**, Barjoveanu G., Teodosiu C., (2011), "Combined oxidation and ultrafiltration processes for the removal of priority organic pollutants from wastewaters", Environmental Engineering and Management Journal, 10, 12, 1967-1976.
- Beltran A., Gracia L., Andrés J., (2006), Density Functional Theory Study of the Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs, *J. Phys. Chem. B*, 110 (46), 23417–23423.
- Bérubé F., Kleitz F., Kaliaguine S., (2008), A Comprehensive Study of Titanium Substituted SBA-15 Mesoporous Materials Prepared by Direct Synthesis, *J. Phys. Chem. C*, 112 (37), 14403–14411.

- Bonne M., Pronier S., Batonneau Y., Can F., Courtois X., Royer S., Marécot P., Duprez D., (2010), Surface properties and thermal stability of SiO₂-crystalline TiO₂ nano-composites, *J. Mater. Chem.*, **20**, 9205-9214.
- Cassaignon S., Koelsch M., Jolivet J.P., (2007), Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanoparticles: thermolysis of TiCl₄ in aqueous nitric acid, *J Mater Sci* **42**, 6689–6695.
- Catrinescu C., **Apopei P.**, Teodosiu C., (2011b), “Anatase/rutile TiO₂ composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol from wastewater”, prezentare orală (coautor) la conferința internațională ”Environmental Engineering and Management” organizată în perioada 1-4 septembrie 2011, Balaton Ungaria, de către Departamentul de Ingineria și Managementul Mediului, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași, România și Universitatea din Pannonia, Veszprem, Ungaria.
- Catrinescu C., Arsene D., **Apopei P.**, Teodosiu C., (2011c) „Al-Fe pillared clays as Fenton and photo-Fenton-like catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol. The key role of iron leaching”, prezentare orală (coautor) la conferința internațională “EUROPEAN CLAY CONFERENCE” organizată în perioada 26 iunie-1 iulie 2011, de către Dedeman Antalya Hotel & Convention Center, Antalya, Turcia.
- Catrinescu C., Arsene D., **Apopei P.**, Teodosiu C., (2011d), Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by AlFe PILC”, prezentare orală (coautor) la conferința internațională “1st Danube – Black Sea Regional, Young Water Professionals Conference, Innovations in the field of water supply, sanitation and water quality” organizată în perioada 14-15 iunie 2011, la Palatul Parlamentului București, România.
- Catrinescu C., Arsene D., **Apopei P.**, Teodosiu C., (2012), Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC, *Applied Clay Science*, **58**, 96-101.
- Catrinescu C., Arsene D., Teodosiu C., (2011a), Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays, *Applied Catalysis B: Environmental*, **101**, (3–4), 451–460.
- Di Paola A., Addamo M., Bellardita M., Cazzanelli E., Palmisano L., (2007), Preparation of photocatalytic brookite thin films, *Thin Solid Films*, **515**, 3527–3529.
- Dorian A. H.H., Charles C. S., (2011), Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of Materials Science* **46**, (4), 855-874.
- Freddy Kleitz, Shin Hei Choi and Ryong Ryoo, (2003), Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes Affiliation Information, *Chem. Commun.*, 2136-2137, DOI: 10.1039/B306504A.
- Joseph K A. R. and Viswanathan B., (2009), Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile, *Indian Journal of Chemistry* **48A**, 1378-1382.
- Kartini I., Meredith P., Diniz da Costa J.C., Lu G.Q., (2004), A Novel Route to the Synthesis of Mesoporous Titania with Full Anatase Nanocrystalline Domains, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **31**, 185–189.
- Koelsch, M., Cassaignon, S., Guillemales, J.F., Jolivet, J.P., (2002), Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol-gel method, *Thin Solid Films* **403–404**, 312–319.
- Lachheba H., Ahmeda O., Houasa A., Nogierb J.P., (2011), Photocatalytic activity of TiO₂–SBA-15 under UV and visible light, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **226**, 1, 1–8.
- Luan Z., Maes E.M., van der Heide P.A.W., Zhao D., Czernuszewicz R.S., Kevan L., (1999), Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15, *Chem. Mater.*, **11**, 3680-3686.
- Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M., (2001), Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases, *Journal of Catalysis* **203**, 82–86.
- Ohtani B., Prieto-Mahaney O. O., Li D.; Abe R., (2010), What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **216**(2-3): 179-182
- Orendorz A., Brodyanski A., Lösch J., Bai L.H., Chen Z.H., Le Y.K., Ziegler C., Gnaser H., (2006), *Structural transformation in nanocrystalline anatase TiO₂ films upon annealing in air*, *Surface Science* **600**, 4347-4351.

- Pottier A., Cassaignon S., Chanéac C., Villain F., Tronc E., Jolivet J.P., (2003), Size tailoring of TiO₂ anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy., *J. Mater Chem* 13(4):877-882.
- Ribbens S., Beyers E., Schellens K., Mertens M., Ke X., Bals S., Van Tendeloo G., Meynen V., Cool P., (2012), Systematic evaluation of thermal and mechanical stability of different commercial and synthetic photocatalysts in relation to their photocatalytic activity, *Microporous and Mesoporous Materials*, 156, 62–72.
- Serpone N., (2006), Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, 48, 24287–24293.
- Sharma M.V. P., Kumari V. D., Subrahmanyam M., (2008), TiO₂ supported over SBA 15: An efficient photocatalyst for the pesticide degradation using solar light, *Chemosphere*, 73, 9, 1562–1569
- Teodosiu C., Catrinescu C., Musteret C. P., Cailean D., Arsene D., **Apopei P.**, (2011), „Assessment of various integrated advanced treatment processes for the removal of 4-chlorophenols from wastewater”, participare cu poster (coautor) la Conferința națională „Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Editia a 8-a, secțiunea „Managementul mediului, dezvoltare durabilă”, organizat de Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului în perioada 17-18 noiembrie 2011, Iasi.
- Ungureanu A., Drăgoi B., Chirieac A., Catrinescu C., Dumitriu E., Synthesis of highly ordered titanium-containing SBA-15 mesoporous silicas for catalytic eco-friendly oxidations, *Environmental Engineering and Management Journal*, 7, (3), 255-262.
- Zhang Z., Zuo F., Feng P., (2010), Hard template synthesis of crystalline mesoporous anatase TiO₂ for photocatalytic hydrogen evolution, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 2206-2212.
<http://rsb.info.nih.gov/ij/>

Activitatea științifică

Articole publicate în reviste de specialitate internaționale cotate ISI

1. Catrinescu C., Arsene D., **Apopei P.**, Teodosiu C., (2012) “*Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by AlFe PILC*”. **Lucrare publicata** in revista cotata ISI, *Applied Clay Science*, Vol. 58, 96-101 (factor de impact 2,303), ISSN 0169-1317.
2. Arsene D., Musteret C.P., Catrinescu C., **Apopei P.**, Barjoveanu G., Teodosiu C., (2011), “*Combined oxidation and ultrafiltration processes for the removal of priority organic pollutants from wastewaters*”. **Lucrare publicata** in revista cotata ISI, *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol.10, No.12., 1967-1976. (factor de impact 1,04), ISSN 1582-9596.
3. **Apopei P.**, Catrinescu C., Royer S., Teodosiu C., (2012), “*Mixed-phase photocatalysts prepared from commercial TiO₂ powders: characterization and photocatalytic activity in the oxidation of 4-chlorophenol from wastewater*”. **Lucrare în curs de evaluare** la revista cotata ISI, *Materials Chemistry and Physics* (factor de impact 2,353).

Lucrări prezentate la conferințe, expoziții, simpozioane internaționale și naționale

1. Conferința internațională ”9th International Symposium of the Romanian Catalysis Society ROMCAT 2010” organizată de Societatea de Cataliză din România (SCR), Universitatea din București și Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași în perioada 23-26 iunie 2010, Iași , România. **Participare cu prezentare orală și poster: P. Apopei**, C. Catrinescu, A. Ungureanu, D. Luca, C. Teodosiu, “*Photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol over pure rutile and anatase separated from Degussa P-25 TiO₂ powder*”.

2. Conferința națională „Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ediția a VII-a” organizată de Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului în perioada 17-19 noiembrie 2010, Iași, România. **Participare cu poster: P. Apopei**, C. Catrinescu, C. Teodosiu, “*Degradation of 4-Chlorophenol from wastewater by photocatalytic processes*”.
3. Conferința internațională “1st Danube – Black Sea Regional, Young Water Professionals Conference, Innovations in the field of water supply, sanitation and water quality” organizată în perioada 14-15 iunie 2011, la Palatul Parlamentului București, România. **Participare cu prezentare orală (coautor):** C. Catrinescu, D. Arsene, **P. Apopei**, C. Teodosiu, “*Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by AlFe PILC*”.
4. Conferința internațională “Environmental Engineering and Management” organizată în perioada 1-4 septembrie 2011, Balaton Ungaria, de către Departamentul de Inginerie și Managementul Mediului, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași, România și Universitatea din Pannonia, Veszprem, Ungaria. **Participare cu prezentare orală (coautor):** C. Catrinescu, **P. Apopei**, C. Teodosiu, “*Anatase/rutile TiO₂ composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol from wastewater*”.
5. Conferința internațională “EUROPEAN CLAY CONFERENCE” organizată în perioada 26 iunie-1 iulie 2011, de către Dedeman Antalya Hotel & Convention Center, Antalya, Turcia. **Participare cu prezentare orală (coautor):** C. Catrinescu, D. Arsene, **P. Apopei**, C. Teodosiu, “*Al-Fe pillared clays as Fenton and photo-Fenton-like catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol. The key role of iron leaching*”.
6. Conferința națională „Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a 8-a, secțiunea „Managementul mediului, dezvoltare durabilă”, organizat de Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului în perioada 17-18 noiembrie 2011, Iași, **Participare cu poster (coautor):** C. Teodosiu, C. Catrinescu, C. P. Musteret, D. Cailean, D. Arsene, **P. Apopei**, „ASSESSMENT OF VARIOUS INTEGRATED ADVANCED TREATMENT PROCESSES FOR THE REMOVAL OF 4-CHLOROPHENOLS FROM WASTEWATER”.

Experiența acumulată în proiecte naționale în calitate de membru în colectiv

1. Proiect PN II – IDEI “Procese combinate de epurare avansată a apelor uzate pentru eliminarea poluanților organici persistenti și îmbunătățirea biodegradabilității apelor uzate”, CNCSIS – UEFISCSU, contract nr. 739/19.01.2009, cod 368/2008, finanțat de Guvernul României (director de proiect C. Teodosiu).
2. Proiect PN II Parteneriate, “Sistem integrat pentru reducerea impacturilor și riscurilor de mediu și asupra sănătății umane în ciclul de utilizare al apei, WATUSER”, PN-II-PT-PCCA-2011-3.2- 1491, contract nr. 60/2012, perioada 2012 – 2015, finanțat de Guvernul României (director de proiect C. Teodosiu).

Stagii în străinătate, cursuri de specializare:

Stagiu de cercetare în cadrul *Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique*, UMR 6503 CNRS, Université de Poitiers, Franța (perioada : 1 septembrie 2011- 29 februarie 2012).