

UNIVERSITATEA „AL. I. CUZA” DIN IAȘI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE ȘI ȘTIINȚE ALE VIEȚII ȘI
PĂMÂNTULUI

.....

Vă aducem la cunoștință că în data de 26.11.2014, ora 12.00, în amfiteatrul P3, doamna Cristina – Giorgiana Pastravanu (căs. Coromelci) va susține, în ședință publică, teza de doctorat cu titlul “*Optimizarea design-ului unor nanofotocatalizatori semiconductori – materiale performante utilizate în procese de epurare avansată a apelor uzate provenite din industria textilă*”, în vederea obținerii titlului științific de doctor în CHIMIE.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte:

Prof.Univ.Dr. Aurel Pui, Universitatea “Al. I. Cuza”, din Iași

Conducător științific:

Prof.Univ.Dr.Em. Evelini Popovici, Universitatea “Al. I. Cuza”, din Iași

Referenți:

Cercet. St. I, Dr., Prof.asoc, Brumă Maria, Institutul de Chimie
Macromoleculară “Petru Poni” Iași

Prof.Univ.Dr. Mircea Nicolae Palamaru, Universitatea “Al. I. Cuza”, din Iași

Prof.Univ.Dr.Ing. Igor Crețescu, Universitatea Tehnică “Gh. Asachi” din Iași

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, în dublu exemplar, eventualele observații și aprecieri.

Vă invităm să participați la ședința de susținere publică a tezei.

Teza poate fi consultată la Biblioteca Facultății de Chimie.

Mulțumiri

Prezenta teză de doctorat reprezintă rezultatul cercetărilor personale care au fost posibile datorită celor care m-au îndrumat și sprijinit pe parcursul acestei perioade. Le mulțumesc pe această cale pentru toate acele lecții de viață pe care mi le-au dat de-a lungul timpului, pentru exemplul viu pe care l-au constituit pentru mine.

*Cele mai alese gânduri de stimă, sincere mulțumiri și profundă recunoștință doamnei **Profesor Univ.Dr.Em. Eveline Popovici** pentru șansa oferită în formarea mea ca cercetător și ca om, pentru că mi-a oferit sfaturi utile de fiecare dată și a răspuns cu foarte multă răbdare întrebărilor și cerințelor mele.*

*De asemenea, mă adresez cu recunoștință și respect, domnului **Profesor dr.ing. Igor Crețescu**, care mi-a îndrumat pașii spre acest domeniu, împărtașindu-mi cu bucurie pasiunea pe care o are pentru cercetare și descoperirea lucrurilor noi.*

*Mulțumiri se cuvin a fi aduse, de asemenea, doamnei **Lector.dr.Doina Lutic** cu care am avut o colaborare deosebit de frumoasă și care a avut întodeauna grijă să mă încurajeze atunci când am avut nevoie.*

*Mulțumiri speciale doamnei **Dr. Maria Ignat** pentru colaborările deosebit de frumoase, pentru sprijinul acordat pe parcursul realizării tezei de doctorat, cât și pentru faptul că a fost alături de mine, atât în perioade dificile cât și în momente de mare bucurie, atât profesionale, cât și personale.*

*În același timp, aduc mulțumiri domnișoarei **Prof.dr. Aurelia Vasile**, doamnei **Conf. dr. Maria Alexandroaei** și domnului **Lect.dr. Iulian Asaftei**, pentru discuțiile utile și încurajările acordate pe tot parcursul pregătirii tezei de doctorat.*

În egală măsură, adresez alese mulțumiri referenților și membrilor comisiei de îndrumare, pentru bunăvoința și acceptul lor de a analiza această lucrare și pentru valoroasele aprecieri.

*Gânduri de recunoștință se îndreaptă cu drag către toți actualii și foștii colegi, doctoranzi sau cercetători post-doc, care au contribuit la dezvoltarea mea, atât personală, cât și profesională, în special doamnei **Dr. Roșu Iuliana**, doamnei **Dr. Alina Tomoiagă**, doamnei **Dr. Elena Seftel** și doamnei **Dr. Gina Mihai**.*

*Îmi manifest cu drag recunoștința față de părinții mei **Eliza** și **Mihai Pastravanu**, pentru toate eforturile depuse în creșterea și educația mea, pentru înțelegerea și încrederea necondiționată și pentru timpul pus la dispoziție, necesar realizării acestei teze.*

*Nu în ultimul rând vreau să multumesc soțului meu, **Vasile Coromelci** pentru liniștea, echilibrul și clipele de răgaz oferite în momentele cele mai dificile ale parcursului meu științific.*

Drd. Cristina Pastravanu Coromelci

Cuprins

Abrevieri.....	vii
Lista de figuri	ix
Lista de tabele.....	xiv
Introducere.....	xv
I. PARTE TEORETICĂ	
Capitolul 1. Stadiul actual al cunoașterii privind designul unor nanofotocatalizatori semiconductori cu aplicații în epurarea avansată a apelor uzate	2
1.1. Aplicații ale materialelor nanostructurate	2
1.2. Necesitatea epurării apelor uzate	5
1.3. Variante tehnologice de epurare a apelor uzate	7
1.4. Procese de oxidare avansată	10
1.5. Fotocataliza eterogenă	13
1.5.1. Definiție și mecanism	13
1.5.2. Factori care influențează activitatea fotocatalitică a semiconductoarelor	20
1.5.2.1. Tipul de catalizator	23
1.5.2.2. Natura colorantului (anionic sau cationic).....	27
1.5.2.3. Parametrii operaționali ai reactorului fotocatalitic	28
1.5.3. Modalități de îmbunătățire a activității fotocatalitice a unor semiconductori	34
1.5.3.1. Adsorbția unui excitator (sensitizer)	34
1.5.3.2. Modificarea suprafeței fotocatalizatorului prin ancorarea chimică a unor substanțe complexe	35
1.5.3.3. Doparea cu azot.....	36
1.5.3.4. Doparea cu argint.....	37
1.5.3.5. Doparea cu metale tranziționale (Pd^{2+} , Nd^{3+} , Fe^{3+}) și Pt^{4+}	38
1.5.3.6. Heterostructurarea	40
1.6. Metode de sinteză a nanoparticulelor semiconductoare	42
1.6.1. Tehnici top-down (de la mare la mic) de sinteză a nanoparticulelor	43
1.6.1.1. Măcinare chimico-mecanică	44
1.6.1.2. Procese în fază de vapori	45
1.6.2. Tehnici bottom-up (de la mic la mare) de sinteză a nanoparticulelor.....	47
1.6.2.1. Procese în fază lichidă	47
1.6.2.2. Procese în fază de vapori	51
1.6.2.3. Sinteza prin combustie la temperatură joasă	52

1.7. Metode de sinteză utilizate în prepararea TiO ₂	54
1.7.1. Metoda Sol Gel	54
1.7.2. Metoda micelilor și a micelilor inverse	55
1.7.3. Metoda sol	56
1.7.4. Metoda de sinteză hidrotermală	57
1.7.5. Metoda solvotermală.....	59
1.7.6. Metoda oxidării directe	59
1.7.7. Depunerea chimică din fază de vapori	60
1.7.8. Depunerea fizică din fază de vapori	61
1.7.9. Electrodepunerea	62
Bibliografie	64
II. CONTRIBUȚII ORIGINALE	
Capitolul 2. Protocol de lucru și infrastructura experimentală	80
2.1. Studiul proprietăților materialelor sintetizate	80
2.1.1. Proprietăți structurale ale nanoparticulelor semiconductoare	80
2.1.1.1. Difractometria de raze X	80
2.1.1.2. Spectroscopia FT – IR	81
2.1.1.3. Spectroscopia UV-Vis cu reflectanță difuză	81
2.1.2. Proprietăți texturale ale nanoparticulelor semiconductoare. 2.1.2.1. Tehnica de adsorbție / desorbție a N ₂	82
2.1.3. Studiul proprietăților morfologice	82
2.1.3.1. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)	82
2.1.4. Analiza proprietăților fotocatalitice	83
2.1.4.1. Spectroscopia UV-Vis	83
2.1.4.2. Analiza TOC/TC/ TN	83
2.2. Studiul proprietăților fotocatalitice ale probelor sintetizate	84
2.2.1. Tipuri de fotoreactoare utilizate	84
2.2.2. Coloranți studiați	87
Bibliografie	95
Capitolul 3. Sinteza și caracterizarea unor materiale fotocatalitice active	96
3.1. ZnO nanostructurat	96
3.1.1. Sinteza ZnO nanostructurat	96
3.1.2. Studiul proprietăților ZnO nanostructurat	97
3.1.3. Studiul activității fotocatalitice a ZnO nanostructurat sintetizat	100
3.1.3.1. Influența concentrației catalizatorului	100
3.1.3.2. Influența concentrației colorantului	101
3.1.3.3. Influența pH-ului mediului de reacție	104
Concluzii	106

3.2. TiO ₂ Degussa P25.....	107
3.2.1. Studiul proprietăților TiO ₂ P25	107
3.2.2. Studiul activității fotocatalitice a pulberilor TiO ₂ P25	109
3.2.2.1. <i>Influența pH-ului soluției</i>	110
3.2.2.2. <i>Influența concentrației de TiO₂</i>	111
3.2.2.3. <i>Efectul concentrației de colorant asupra procesului de degradare</i>	112
3.2.2.4. <i>Alte tipuri de catalizatori TiO₂</i>	113
3.2.2.5. <i>Studiul mineralizării colorantului</i>	114
3.2.3. Modelarea și optimizarea procesului de fotocataliză	115
3.2.4. Studiul reutilizării TiO ₂ P25 în procesul de fotodegradare	122
3.3. TiO ₂ mezoporos.....	124
3.3.1. Sinteza TiO ₂ mezoporos.....	124
3.3.2. Studiul proprietăților TiO ₂ mezoporos sintetizat.....	126
3.3.3. Activitatea fotocatalitică a probelor TiO ₂ mezoporos sintetizate.....	133
Concluzii.....	136
3.4. TiO ₂ modificat - compozite carbon mezoporos acoperit cu TiO ₂	136
3.4.1. Sinteza compozitelor carbon mezoporos acoperit cu TiO ₂	136
3.4.2. Studiul proprietăților compozitelor carbon mezoporos acoperit cu TiO ₂	138
3.4.2.1. <i>Studiul proprietăților structurale prin difracția de raze X</i>	138
3.4.2.2. <i>Studiul structurii chimice prin spectroscopia IR</i> ...	140
3.4.2.3. <i>Studiul proprietăților texturale prin tehnica adsorbției /desorbției azotului</i>	141
3.4.2.4. <i>Morfologia compozitelor carbon mezoporos acoperit cu TiO₂</i>	145
3.4.3. Activitatea fotocatalitică a compozitelor carbon mezoporos acoperit cu TiO ₂	147
Concluzii.....	151
3.5. Pulberi de TiO ₂ modificat - Compozite TiO ₂ /C mezoporos ordonat	152
3.5.1. Sinteza compozitelor TiO ₂ /C mezoporos ordonat.....	152
3.5.2. Studiul proprietăților compozitelor carbon mezoporos acoperit cu TiO ₂	153
3.5.2.1. <i>Studiul proprietăților structurale prin tehnica difracției de raze X</i>	153
3.5.2.2. <i>Studiul proprietăților texturale prin tehnica sorbției N₂</i>	153
3.5.2.3. <i>Studiul morfologiei probelor sintetizate</i>	155

3.5.3. Studiul activității fotocatalitice.....	155
Concluzii.....	157
3.6. TiO ₂ dopat cu azot.....	157
3.6.1. Sinteza TiO ₂ dopat cu azot.....	157
3.6.2. Studiul activității fotocatalitice a TiO ₂ dopat cu azot.....	159
3.7. TiO ₂ dopat cu WO ₃ și WO ₃ +Pt	161
3.7.1. Sinteza	161
3.7.2. Studiul activității fotocatalitice.....	162
3.7.2.1. <i>Influența concentrației colorantului</i>	162
3.7.2.2. <i>Influența pH-ului soluției</i>	164
3.7.2.3. <i>Influența concentrației de catalizator</i>	166
3.7.2.4. <i>Influența tipului și cantității de dopant</i>	169
3.8. Compozite TiO ₂ /zeolit și ZnO/TiO ₂ /zeolit.....	170
3.8.1. Sinteza compozitelor TiO ₂ /zeolit și ZnO/TiO ₂ /zeolit.....	170
3.8.2. Studiul activității fotocatalitice.....	171
3.9. Compozite Bi ₂ Fe ₄ O ₉	174
Concluzii.....	177
Bibliografie	178
Concluzii generale	181
Anexe	185

CUVINTE CHEIE: nanomateriale semiconductoare, materiale mezoporoase, ape uzate, coloranți, procese de epurare avansată, fotocataliză, oxizi, oxid de titan, dopare, heterostructurare, perechi electron-gol, banda interzisă, bandă de valență, bandă de conducție, reutilizarea fotocatalizatorului, recuperarea fotocatalizatorului, reactoare fotocatalitice, lumină din domeniul vizibil al spectrului electromagnetic, lumină UV, lumină solară, eficiența reacției fotocatalitice, grad de decolorare.

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă într-o formă succintă, capitolele, concluziile generale, activitatea științifică și bibliografia selectivă. La redactare, pentru capitole, subcapitole, figuri, scheme și tabele s-au păstrat notațiile utilizate în textul tezei de doctorat.

Conceptul de nanotehnologie a stimulat imaginația colectivă a inginerilor, cercetătorilor științifici și a comunităților de afaceri. Atracția a ceea ce poate fi posibil prin explorarea și dezvoltarea științei și ingineriei la nivel nano, a revigorat eforturile cercetătorilor din aproape întregul spectru disciplinar.

Studiile efectuate asupra materialelor nanostructurate care prezintă dimensiuni nanometrice cu forme bine definite, au condus la posibilitatea de manipulare și control a acestora la scară atomică, cât și la realizarea unor structuri, dispozitive și sisteme miniaturizate cu proprietăți și funcții noi.

Există două aspecte fundamentale care particularizează comportamentul materialelor nanostructurate, și anume creșterea suprafeței specifice, care conduce la creșterea reactivității chimice, și creșterea dominanței efectelor cuantice, cu influență asupra proprietăților optice, magnetice sau electrice ale materialelor.

Pentru epurarea apelor reziduale cu conținut de poluanți organici nebiodegradabili, cele mai eficiente metode implică utilizarea proceselor de oxidare avansată (AOPs). Unul dintre aceste procese este fotocataliza heterogenă, care implică generarea de radicali hidroxil la temperatura și presiunea ambiantă, în prezența unor fotocatalizatori activați de radiații cu diferite lungimi de undă.

În ciuda aspectelor promițătoare pentru utilizarea TiO_2 ca fotocatalizator, există un mare dezavantaj și anume faptul că fotoexcitarea eficientă se poate realiza doar cu lumină UV ($\lambda > 350$ nm) ceea ce conduce la utilizarea doar a unei mici fracții (aproximativ 3%) din lumina solară, iar viteza de recombinare a purtătorilor de sarcină astfel creați este mare.

Lucrările de cercetare desfășurate pe parcursul acestei teze de doctorat au avut ca scop modificarea design-ului fotocatalizatorului TiO_2 pentru a extinde absorbția către zona vizibil, dar și pentru a mări activitatea fotocatalitică.

Obiectivul general al tezei de doctorat a urmărit efectuarea de studii și cercetări experimentale pentru realizarea unui nou design al fotocatalizatorilor semiconductori de ultimă generație, folosind metode inovative și performante.

Teza este structurată în trei capitole, conținând un număr de 190 pagini, 102 figuri, 11 tabele și 268 referințe bibliografice, din care capitolul 1 este alocate părții de studiu de literatură, în care este prezentat stadiul actual al cunoașterii și alte două capitole de cercetări originale.

Teza se încheie cu referințe bibliografice cuprinzând lucrări de specialitate și publicații proprii în diferite reviste din domeniu sau participări la manifestări științifice.

Stadiul actual al cunoașterii

Capitolul 1 descrie concis importanța materialelor nanoporoase, factorii care determină creșterea performanțelor lor, strategiile de sinteză ale acestora dar și utilizarea acestora ca nanofotocatalizatori semiconductori pentru epurarea apelor uzate provenite din industria textilă.

Procesul fotocatalitic eterogen, este un proces de suprafață care decurge după următoarele secvențe (Figura 1.1):

1. fotoexcitarea semiconductorului cu lumină care are energia egală sau mai mare decât energia benzii interzise;
2. generarea perechilor electron-gol;
3. separarea electronilor și golerilor; viteza de reacție a acestui proces trebuie să fie mai mare decât viteza procesului de recombinare a electronilor și golerilor, pentru a împiedica dezaactivarea catalizatorului;
4. adsorbția poluanților pe suprafața catalizatorului;
5. reacții redox la suprafața catalizatorului între electroni, goluri și moleculele adsorbite pe suprafața catalizatorului; procesele care au loc în această etapă sunt determinante în formarea produșilor finali;
6. desorbția produșilor de la suprafața catalizatorului.

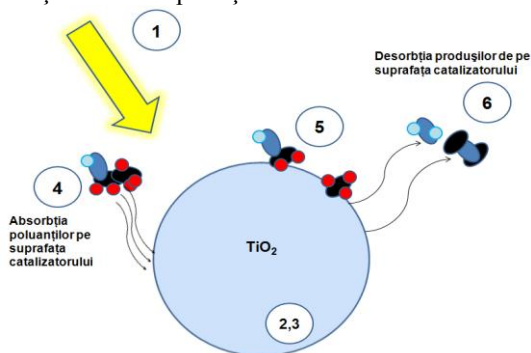


Figura 1.1. Procese care au loc la suprafața unui catalizator

Datele din literatură precizează drept factori cheie ai design-ului fotocatalizatorilor semiconductori cu răspuns în vizibil: cristalinitatea, puritatea și creșterea controlată a mărimii cristalului, pe de o parte, cât și doparea și hetero-structurarea fotocatalizatorilor pe de altă parte (Figura 1.6).

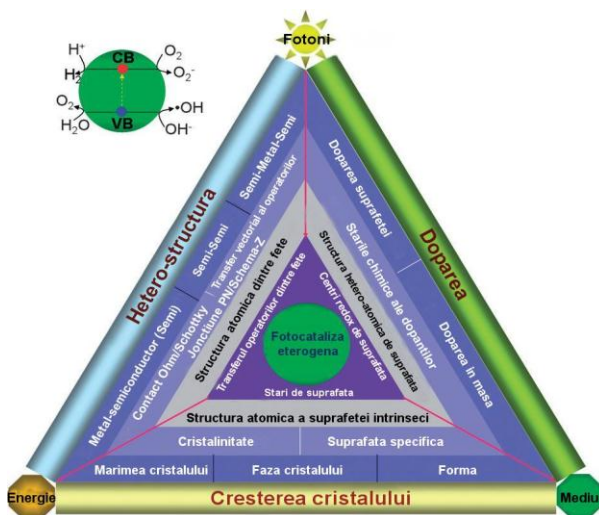


Figura 1.6. Factori cheie care influențează design-ul fotocatalizatorilor semiconductori (Hoffmann și colab., 1995).

Contribuții originale

Un fotocatalizator ideal ar trebui să fie stabil, ieftin, non-toxic și, desigur, foarte fotosensibil. Cu scopul de a obține astfel de nanomateriale, s-a urmărit realizarea unui nou design al fotocatalizatorilor semiconductori de ultimă generație, folosind metode inovative și performante.

Capitolul 2. Protocol de lucru și infrastructură experimentală

Al doilea capitol al tezei descrie instrumentele, instalațiile și aparatura de laborator folosite pentru studierea proprietăților caracteristice ale materialelor sintetizate, precum și coloranții utilizați drept compuși poluanți model pentru studiul proprietăților fotocatalitice ale semiconducturilor. Pe graficele care ilustrează fotodegradarea, pe axa timpului momentul zero corespunde cu aprinderea lămpii UV, astfel că momentul amestecării pulberii de fotocatalizator în soluție are loc la timpul de “- 30” de minute.

Capitolul 3. Sinteza și caracterizarea unor materiale fotocatalitice active

3.2. TiO_2 mezoporos

3.3.1. Sinteza TiO_2 mezoporos

Un material TiO_2 mezoporos cu activitate catalitică ridicată a fost sintetizat prin asamblarea de particule nanocristaline utilizând o metodă hidrotermală modificată, asistată de ultrasunete, după schema prezentată în figura 3.28. Primul pas a fost sinteza de particule nanocristaline. A urmat apoi un tratament la $80\text{ }^\circ\text{C}$, fără agitare, sub reflux. Această etapă înlocuiește partea de sinteză în autoclavă așa cum este prezentată în literatură.

Al doilea pas a fost sinteza TiO_2 mezoporos. Urmează etapa de ultrasonare, care se realizează timp de 2 ore.

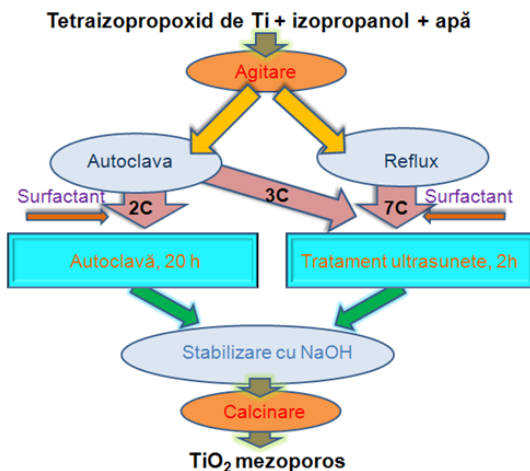


Figura 3.28. Reprezentarea schematică a procesului de sinteză a TiO_2 mezoporos.

3.3.2. Studiul proprietăților TiO_2 mezoporos sintetizat

Adsorbția/desorbția N_2

Izotermele de adsorbție / desorbție a N_2 și distribuția mărimii porilor BJH pentru probele sintetizate sunt prezentate în figurile următoare.

Toate cele trei izoterme pot fi considerate de tip IV conform clasificării IUPAC, cu buclă de histeresis, tip caracteristic materialelor mezoporoase. Buclele de histeresis sunt identificate ca fiind de tip H3, care, de obicei, este dat de agregate de particule aplatizate sau de adsorbânți care conțin pori în formă de fantă. Diferențele care apar între izoterme sugerează caracteristici

diferite de porozitate. Astfel, proba 2c, sintetizată în autoclavă, folosind Pluronic P123 ca modelator de structură, prezintă pori relativ uniformi, de formă puțin regulată și dimensiuni mai mari. Proba 3c, obținută prin metoda hidrotermală asistată de ultrasunete, în prezența surfactantului Pluronic F127, prezintă pori regulați, de dimensiuni reduse, bucla de histerezis închizându-se la o valoare mai mică a presiunii relative. Pulberea 7c, obținută prin reflux, urmat de ultrasonare, utilizând Pluronic P123 ca agent de structurare, prezintă pori parțial obturați, cu două dimensiuni caracteristice. Aceste proprietăți sunt susținute și de graficul distribuției mărimii porilor, dimensiunile caracteristice obținute fiind de aproximativ 5nm pentru proba 2c, 3,7nm pentru proba 3c și 3 – 6 nm pentru proba 7c. Densitatea mare a porilor cu diametrul de 3 – 7 nm și valorile suprafețelor BET de 200 – 290 m²/g demonstrează de asemenea faptul că probele preparate sunt materiale mezoporoase.

Tabelul 3.8. Proprietăți dimensionale ale materialelor sintetizate.

	2c	3c	7c
Suprafața specifică BET (m ² /g)	229,60	290,00	211,00
Diametrul porilor (nm)	5,3	3,9	5,10
Volumul porilor (cm ³ /g)	0,33	0,46	0,42
Diametrul particulelor calculat cu formula Debye – Scherrer (nm)	14,17	7,44	7

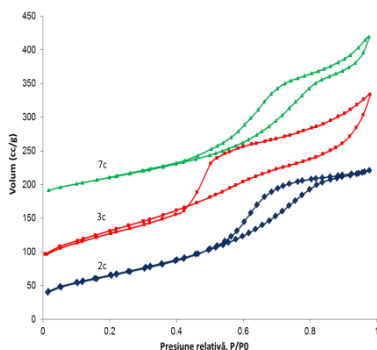


Figura 3.31. Izotermele de adsorbție-desorbție a N₂

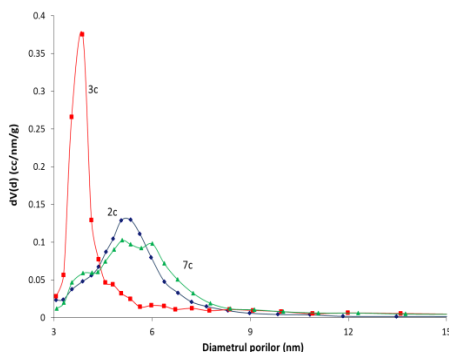


Figura 3.32. Distribuția mărimii porilor pentru probele sintetizate.

3.3.3. Activitatea fotocatalitică a probelor TiO₂ mezoporos sintetizate

Pentru toți fotocatalizatorii testați, are loc adsorbția puternică a colorantului în primele 30 de minute înainte de expunerea la UV, iar gradul de decolorare a soluției prin adsorbție este de 19,4%, 19,9% și 52% din valoarea inițială pentru pulberile notate cu 2c, 3c, și respectiv, 7c. Reacția fotocatalitică urmează o pantă lent descrescătoare. După primele două ore de iradiere, valorile gradului de îndepărtare a RB pentru probele sintetizate în autoclavă (53% și 58%) sunt net inferioare celei corespunzătoare probei 7c, supusă refluxării (93%).

A fost studiată posibilitatea recuperării catalizatorului TiO₂ prin spălare cu alcool izopropilic. Astfel, după 180 min timp de reacție fotocatalitică, solidul recuperat prin centrifugare a fost spălat de 3 ori, utilizând 15 mL de alcool, după care s-a centrifugat și uscat la 60 °C.

S-a concluzionat că fotocatalizatorul uzat a putut fi reciclat în același proces de mai multe ori, obținându-se următoarele grade de degradare a Rose Bengal: 95,16%, 83,43% și 80,69% pentru prima, a doua și respectiv a treia utilizare a catalizatorului.

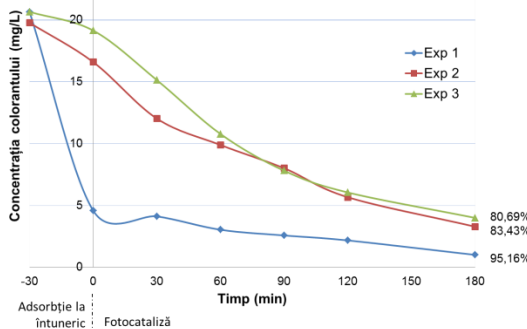


Figura 3.37. Reutilizarea catalizatorului TiO₂ mezoporos sintetizat prin reflux și ultrasunete, recondiționat prin spălare cu alcool izopropilic.

3.2. TiO₂ modificat - compozite carbon mezoporos acoperit cu TiO₂

3.4.1. Sinteza compozitelor carbon mezoporos acoperit cu TiO₂

Fotocatalizatori de tip carbon mezoporos acoperit cu TiO₂ s-au preparat cu succes printr-o metodă sol-gel asistată de ultrasunete, urmată de diferite tratamente termice (asistate de un cuptor cu microunde sau calcinate în cuptor) în aer, după cum se prezintă în schema următoare. După acoperirea cu TiO₂, s-a investigat influența tratamentelor termice convenționale sau cu microunde asupra compozitelor TiO₂-C. Caracteristicile structurale, texturale, chimice și morfologice au demonstrat că utilizarea microundelor a condus la îmbunătățirea caracteristicilor compozitului TiO₂-C. Proba 7MW a prezentat cea mai mare suprafață specifică, cel mai mare volum total al porilor, cea mai

mică dimensiune a cristalitelor, particule cu dimensiunea cea mai mică, conținutul cel mai mare de carbon și cea mai mică valoare a benzii interzise – caracteristici care sunt foarte utile pentru procesele fotocatalitice eterogene.

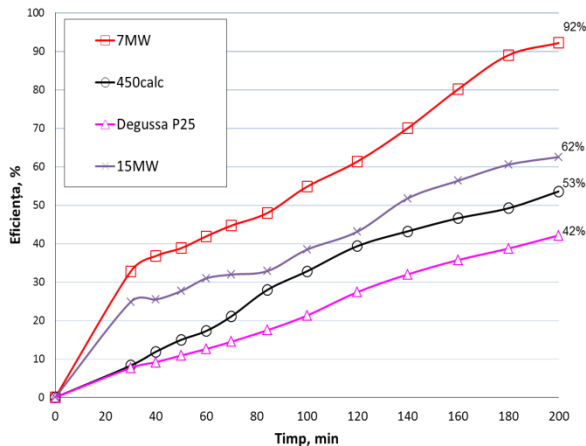
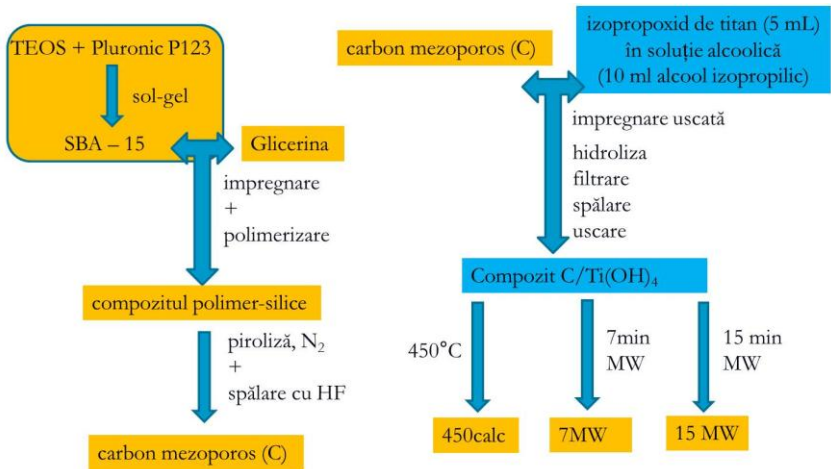


Figura 3.46. Eficiența degradării MO în prezența carbonului mezoporos acoperit cu TiO_2 sintetizat, cu o concentrație de fotocatalizator 167 mg/L și lumină UV cu lungimea de undă de 254 nm.

Testele fotocatalitice au arătat următoarele:

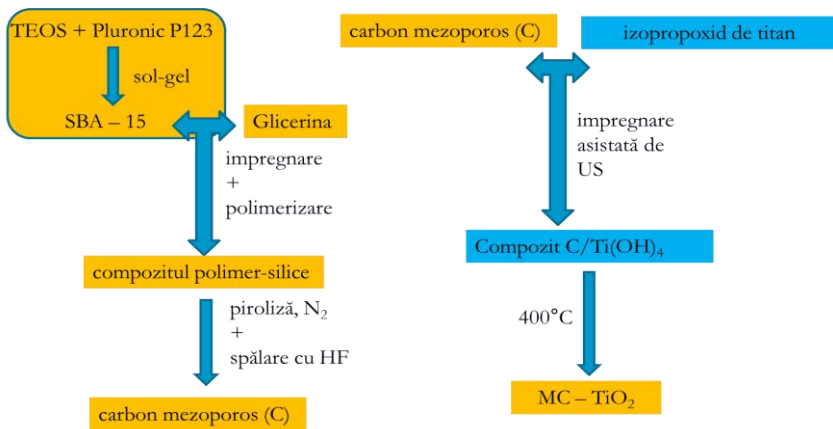
- Nanocompozitele $\text{TiO}_2\text{-C}$ prezintă activități mai mari decât nanoparticulele pure de TiO_2 .

- Compozitul TiO₂-C calcinat la microunde în timpul cel mai scurt (7 minute) a prezentat cea mai mare capacitate de îndepărtare a MO, cu un procent de degradare de 92%
- Dispersia TiO₂ în nanocompozite a fost bună accentuând efectul sinergic al adsorbției și degradării catalitice.

3.4. Pulberi de TiO₂ modificat - Compozite TiO₂/C mezoporos ordonat

3.5.1. Sinteza compozitelor TiO₂/C mezoporos ordonat

Materialul fotocatalitic activ a fost obținut prin inserarea precursorului de TiO₂ între fibrele de carbon mezoporos printr-o metodă de impregnare asistată de ultrasunete, după cum se poate observa în schema de mai jos.



3.5.2.2. Studiul proprietăților texturale prin tehnica sorbției N₂

Metoda BET a permis calcularea caracteristicilor texturale pentru probele MC și MC-TiO₂, după cum se prezintă în tabelul 3.10. Se poate observa o scădere a suprafeței specifice BET și a volumului total al porilor, ceea ce indică blocarea mezoporilor de către particulele de TiO₂. Apariția caracteristicilor microporoase ar putea fi, de asemenea, atribuite formării de micropori între nanoparticule de TiO₂ și pereții MC.

Tabelul 3.10. Caracteristici texturale ale probelor sintetizate

Caracteristici	MC	MC-TiO ₂
Suprafața specifică (m ² /g)	1483	1034
Volumul total al porilor STP (cm ³ /g)	1,91	0,8
Diametrul porilor (nm)	3,8	3,8
Volumul microporilor STP (cm ³ /g)	0	0,09
Suprafața specifică a microporilor (m ² /g)	0	196

Natura grafitică a carbonului joacă un rol-cheie în îmbunătățirea eficienței procesului de fotocataliză în prezența TiO_2 .

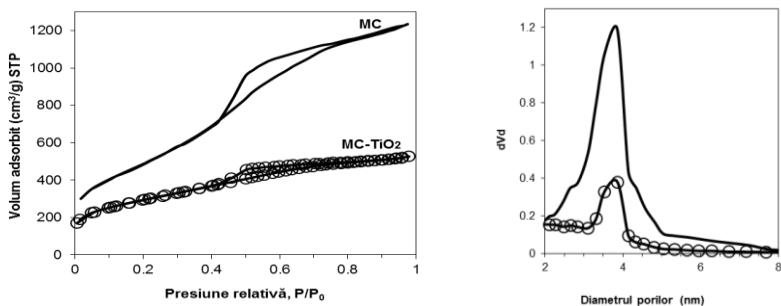


Figura 3.49. Izotermele de sorbție a N_2 și distribuția mărimii porilor corespunzătoare pentru probele MC (carbon mezoporos) și MC-TiO_2 (oxid de titan după pe carbon mezoporos)

3.5.2.3. Studiul morfologiei probelor sintetizate

Morfologia de tip fibră subțire a materialului carbon mezoporos, a fost observată după cum se arată în imaginile SEM (figura 3.50). Imaginea SEM a compozitului MC-TiO_2 arată în mod clar că pe suprafața cărbunului există unele grupări funcționale care sunt adecvate pentru a fixa nanoparticulele de dioxid de titan. Datorită structurii de tip grafit, există, de asemenea, multe situri hidrofobe pe suprafața carbonului, care sunt responsabile în fixarea moleculelor de fenol la suprafață și, astfel, crește concentrația locală a speciei fenol.

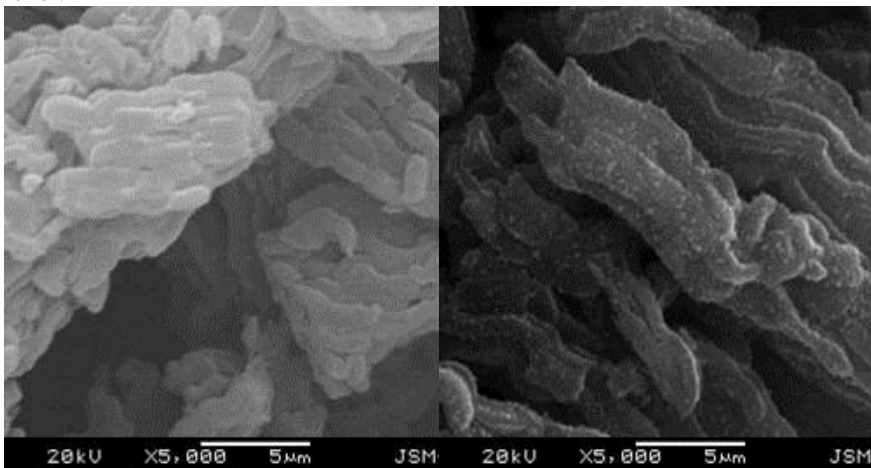


Figura 3.50. Imagini SEM ale compozitelor MC-TiO_2

3.5.3. Studiul activității fotocatalitice a compozitelor MC-TiO₂

Din studiul de descompunere al fenolului am constatat că proba MC-TiO₂ (compozitul sintetizat) posedă eficiență fotocatalitică ridicată sub acțiunea luminii vizibile.

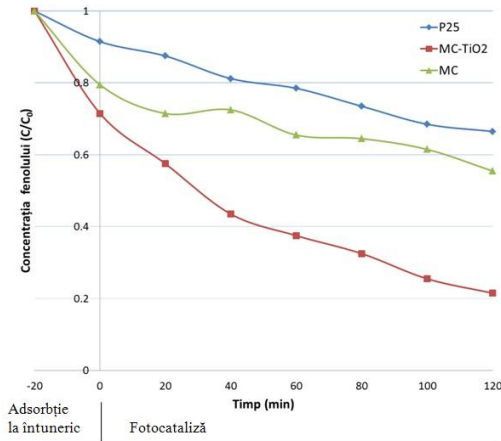


Figura 3.51. Degradarea fotocatalitică a fenolului

CM acoperit cu anatas a prezentat o viteză de fotodegradare mare, iar performanțele sale deosebite sunt datorate următoarelor cauze:

- (1) captarea electronilor are loc la interfața dintre nanoparticulele de TiO₂ anatas și părțile grafitice ale suportului CM și, ca urmare, recombinare electron – gol este mult întârziată;
- (2) între nanoparticule de TiO₂ anatas și suportul CM există interacțiuni;
- (3) zona de interfață a fost întinsă; și
- (4) absorbția fotonilor a fost îmbunătățită în prezența carbonului mezoporos.

Rezultatele arată că materialul carbon mezoporos acoperit cu TiO₂ prezintă activitate fotocatalitică sub acțiunea luminii vizibile pentru degradarea fenolului. Se poate concluziona că procedura noastră este una performantă pentru uz industrial și reutilizare ulterioară (Ignat și colab., 2012).

3.6. TiO₂ dopat cu azot

3.6.1. Sinteza și studiul proprietăților TiO₂ dopat cu azot

TiO₂ mezoporos obținut prin metoda descrisă în subcapitolul 3.3. (TiO₂ mezoporos) a fost supus unei etape de dopare, utilizând ureea ca precursor pentru azot. Astfel, pulberile solide au fost supuse impregnării cu diferite cantități de uree, astfel încât să obținem diferite rapoarte molare Ti:uree în soluția finală: 1:0,4; 1:1 și respectiv 1:2. Amestecurile obținute au fost agitate magnetic timp de 5h, apoi lăsate în repaos la temperatura camerei,

pentru 48 h. Soluțiile obținute au fost apoi filtrate, iar filtratul a fost spălat cu H_2SO_4 foarte diluat și apă distilată și uscat la $60\text{ }^\circ\text{C}$. Reziduurile uscate au fost transferate într-un cuptor și calcinate la $450\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 2 ore, pentru a obține probele finale, care au fost denumite $TiO_2\text{-N } 1:0,4$; $TiO_2\text{-N } 1:1$ și respectiv $TiO_2\text{-N } 1:2$.

Spectroscopia UV-Vis DR

Spectrul UV-vis ale probei $TiO_2\text{-N } 1:0,4$ este prezentat comparativ cu TiO_2 mezoporos nedopat în figura de mai jos. Proba TiO_2 nedopat prezintă muchii ascuțite, cu o singură bandă de absorbție la 387 nm (caracteristică pentru TiO_2). Doparea cu azot conduce la două modificări ale spectrului UV-Vis al oxidului de titan. Prima constă în mărirea absorbției în domeniul $210 - 415\text{ nm}$, iar a doua în apariția unei ușoare devieri a spectrului spre lungimi de undă mai mari. Această deviere permite oxidului de titan dopat cu azot să folosească lumina din domeniul vizibil al spectrului electromagnetic cu o eficiență de până la $20\text{-}30\%$.

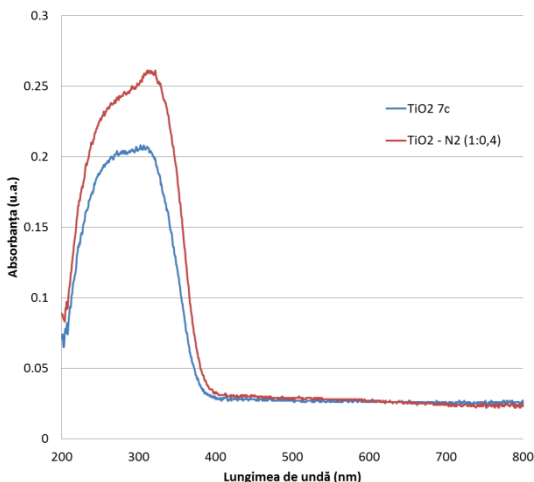


Figura 3.52. Spectrele UV-Vis cu reflectanță difuză pentru proba de TiO_2 mezoporos dopat cu azot (1:0,4) și nedopat.

3.6.2. Studiul activității fotocatalitice a TiO_2 dopat cu azot

În cazul probei $TiO_2 - N$ 1:0,4 s-a studiat posibilitatea degradării colorantului Rose Bengal sub acțiunea luminii solare naturale. Experimentele au fost efectuate utilizând instalația 2, în luna mai 2014, începând cu ora 9.00, în aer liber. Amestecul soluție – fotocatalizator a fost agitat magnetic la întuneric, timp de 30 de minute, după care reactorul a fost supus acțiunii luminii naturale. După 3 ore de reacție fotocatalitică, proba de TiO_2 dopat a

condus la obținerea unui grad de conversie a colorantului de 92,7%, în timp ce oxidul nedopat nu a prezentat activitate fotocatalitică. Prin doparea oxidului de titan mezoporos cu azot se obține un fotocatalizator inovativ, cu activitate sub influența iradierii cu lumină solară.

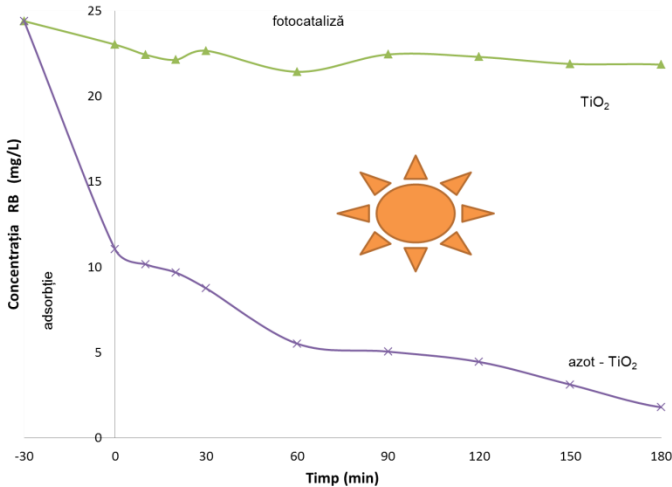


Figura 3.54. Degradarea fotocatalitică a RB sub acțiunea luminii solare, în prezența fotocatalizatorului TiO₂ nedopat și TiO₂ – N 1:0,4 sintetizați

Concluzii Generale

Plecând de la cererea stringentă, de actualitate științifică și economică, privind îmbunătățirea eficienței metodelor fotocatalitice de degradare a poluanților organici nedorți, prezenți în apele uzate, teza de doctorat *“Optimizarea design-ului unor nanofotocatalizatori semiconductori – materiale performante utilizate în procese de epurare avansată a apelor uzate provenite din industria textilă”* s-a concretizat în realizarea unor fotocatalizatori semiconductori eficienți, de ultimă generație, care au permis separarea sarcinilor fotoinduse și întârzierea recombinației acestora, scăderea energiei benzii interzise și implicit realizarea unor procese fotocatalitice simple, ieftine și curate, care se încadrează în așa numita „tehnologie verde”.

Pe parcursul cercetărilor efectuate, au fost obținute noi sisteme fotocatalitice nanostructurate: pulberi de oxid de titan mezoporos dopat cu azot, WO₃, WO₃+Pt; compozite TiO₂ – carbon mezoporos; TiO₂ – carbon mezoporos ordonat; TiO₂-zeolit; TiO₂-ZnO-zeolit și compozite Bi₂Fe₄O₉, care se remarcă prin eficiență și originalitate.

Activitatea fotocatalitică a noilor sisteme fotocatalitice nanostructurate obținute s-a studiat comparativ cu cea caracteristică oxidului de titan comercial P25, considerat drept etalon. Noile sisteme fotocatalitice nanostructurate realizate în procese de degradare a patru coloranți: Rhodamina 6G, Rose Bengal, Metil-oranj și Albastru de metilen cât și pentru degradarea fenolului.

Cercetările originale realizate au parcurs mai multe etape:

Studiile de început, s-au axat pe posibilitatea îmbunătățirii design-ului fotocatalizatorului pe bază de nano-oxid de zinc, obținut prin metoda precipitarii, folosind medii bazice diferite pe durata sintezei (NaOH sau uree) și studiul comparativ al activității sale fotocatalitice în procesul de degradare a colorantului Rhodamina 6G (R6G), folosit drept compus organic model și TiO₂ - fotocatalizator etalon. Modificările structural-adsorbitive și morfologice evidențiate s-au răsfrânt asupra procesului de degradare a R6G, în ambele cazuri, în condiții similare de lucru, valoarea conversiei este apropiată de cea specifică TiO₂ comercial.

S-au studiat parametrii operaționali optimi (pH, concentrație catalizator, concentrație colorant), în cazul utilizării sistemelor fotocatalitice comerciale bazate pe TiO₂ P25, asupra degradării colorantului Rose Bengal în soluții apoase.

S-a constatat că degradarea a fost mai rapidă în cazul în care valoarea pH-ului a fost de 5,6, constatare explicată prin faptul că suprafața TiO₂ fiind încărcată pozitiv, facilitează adsorbția colorantului anionic, și totodată, întreg procesul fotocatalitic.

Păstrând factorii experimentali la valorile optime determinate experimental (pH = 5,6, C_{CAT} = 0,25 g/L, C_{0dye} = 20 mg/L), pentru procesul de mineralizare, investigat prin analiza TOC, s-a obținut următoarea ierarhie în ceea ce privește performanța catalizatorilor comerciali în decolorarea colorantului Rose Bengal:

TiO₂ UV 100 (83%) > Degusa P25 (76%) > ZnO (70 %).

S-a efectuat un studiu referitor la activitatea fotocatalitică a unor particule prezentând diferite micro/nanostructuri, de tipul Bi₂Fe₄O₉, cu câteva morfologii specifice (nanodiscuri sub formă de flori, microstructuri ierarhice, cristale unice sub formă de discuri perfect pătrate, etc.) obținute în condiții specifice de sinteză hidrotermală.

S-a evidențiat că nu numai dimensiunea micro/nanocristalelor influențează proprietățile lor fotocatalitice, dar și forma acestora, deoarece diferitele fațete ale cristalelor au niveluri de energie diferite ale benzilor de conducție și de valență.

S-a efectuat un studiu original prin care s-a urmărit îmbunătățirea design-ului fotocatalizatorilor TiO₂ P25 și TiO₂ mezoporos, prin dopare cu 2% WO₃, 5% WO₃ și 2%WO₃+1%Pt. Analiza procesului fotocatalitic de degradare a colorantului Rhodamina 6G, sub influența noilor fotocatalizatori,

s-a axat pe investigarea influenței unor parametri operaționali (concentrația catalizatorului, pH-ul), care au condus la evidențierea unor corelații teoretice și practice importante: materialele mezoporoase dopate sunt mai eficiente în etapa inițială de adsorbție a colorantului; ionizarea intensă a moleculelor de colorant explică eficiența procesului fotocatalitic, mai ridicată pentru valorile extreme a pH-ului studiate, datorită înlesnirii adsorbției acestora; la $\text{pH} > \text{PZC}$, suprafața catalizatorului se încarcă negativ și atrage moleculele colorantului cationic R6G din apă.

Design-ul fotocatalizatorilor pe baza de TiO_2 s-a optimizat și prin realizarea unui nanocompozit format dintr-o matrice de clinoptilolit (forma hidrogen), folosită ca suport (inactiv fotocatalitic) pentru nanoparticulele fotoactive de TiO_2 și ZnO .

Îmbunătățirea constatată a activității fotocatalitice, considerăm că este cauzată de formarea unor hetero-joncțiuni între oxizii metalici cuplați și oxizi metalici – clinoptilolit.

Rezultatele obținute subliniază posibilitatea de a transforma clinoptilolitul din Chilioara în materiale fotocatalitice eco-prietenoase, cu aplicații îmbunătățite.

Un aspect original al cercetarilor efectuate a vizat sinteza unor noi fotocatalizatori, cu activitate fotocatalitică ridicată, bazat pe TiO_2 mezoporos sintetizat inovativ, prin asamblarea de particule nanocristaline folosind ca agenți de structurare: Pluronic P123 (sinteza în autoclavă, sinteza sub reflux și ultrasunete) și F127 (sinteza în autoclavă și la ultrasunete) ca liganzi organici și modelatori de structură.

S-a studiat doparea cu azot, prin impregnare la diferite rapoarte molare: $\text{TiO}_2 - \text{N}$ 1:0,4; $\text{TiO}_2 - \text{N}$ 1:1, $\text{TiO}_2 - \text{N}$ 1:2, a fotocatalizatorului **TiO_2 mezoporos**, caracterizat prin atingerea conversiei de 97,86%, și s-a efectuat testarea în procesul de fotodegradare a colorantului albastru de metilen, în soluție apoasă. Nu s-a reușit sporirea eficienței fotocatalitice, precizându-se că atât oxidul de titan dopat cât și cel nedopat, sunt fotocatalizatori foarte activi sub acțiunea luminii UV.

În schimb, atunci când s-a testat activitatea fotocatalitică a oxidului de titan dopat și nedopat sub acțiunea luminii solare, s-au obținut rezultate remarcabile în cazul fotocatalizatorului dopat, gradul de conversie a colorantului Rose Bengal fiind de 92,7%, spre deosebire de cel nedopat, care nu a prezentat activitate fotocatalitică.

În scopul creșterii eficienței procesului de degradare fotocatalitică, s-a realizat sistemul fotocatalitic compozit, pe bază de carbon mezoporos acoperit cu TiO_2 , prin sinteza inovativă, asistată de microunde, folosind efectul sinergic datorat proprietăților structural-adsorbitive deosebite ale carbonului mezoporos (care au facilitat difuzia și concentrarea moleculelor de colorant în jurul particulelor de TiO_2) și activitatea fotocatalitică deosebită manifestată de TiO_2 .

Probele de carbon mesoporos au fost preparate prin metoda nanocasting, utilizând SBA-15 ca modelator de structură și glicerina ca sursă de carbon, iar materialul compozit a fost obținut prin metoda impregnării uscate, urmată de calcinare convențională, în cuptor, la 450 °C sau tratament cu microunde.

Un alt aspect original al cercetărilor efectuate, se referă la realizarea unui nou sistem fotocatalitic performant în vizibil, obținut prin dispersia TiO₂ pe suprafața internă și externă a carbonului mezoporos ordonat (CM), folosind metoda de impregnare asistată de ultrasunete.

Acoperirea cu TiO₂ anatas a facilitat captarea electronilor la interfața extinsă dintre nanoparticulele de TiO₂ anatas și părțile grafitice ale suportului CM, întârziind substanțial procesul de recombinare electron – gol și conducând la o mare viteză de fotodegradare a fenolului, sub acțiunea luminii vizibile.

Rezultatele experimentale au condus la realizarea unui important obiectiv al tezei de doctorat: realizarea unui nou design al fotocatalizatorilor semiconductori de ultimă generație, care prezintă activitate fotocatalitică sub acțiunea luminii vizibile și a luminii solare naturale.

Bibliografie selectivă

- Aiyer H. N., Vijaykrishnan V., Subanna G. N. and Rao C.N.R., Investigations of Pd Clusters by the Combined Use of HREM, STM, High – Energy Spectroscopies and Tunneling Conductance Measurements, *Surface Science*, 313(3), 1994, pp. 392-398.
- Allen J. Bard, Design of Semiconductor Photoelectrochemical Systems for Solar Energy Conversion, *Journal of Physical and Chemical* 86, 1982, pp.172-177
- Armstrong, G.; Armstrong, A. R.; Canales, J.; Bruce, P. G. TiO₂(B) Nanotubes as Negative Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries. *Electrochem. Solid St.* 2006, 9,A139–A143
- Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., “Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen- Doped Titanium Oxides”, *Science*, Vol. 293. no. 5528, 2001, pp. 269 – 271.
- Beydoun D., Amal R., Low G. and McEvoy S., “Role of Nanoparticles in Photocatalysis”, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 1, 1999, p. 439-458.
- Billas I.M.L., Châtelain A., W.A. de Heer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 168, 1997, p. 64.

- Cai D., Du D., Yu S., Cheng J., Oriented growth of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ crystal and its photocatalytic activity, *Proc. Eng.*, 27, 2012, pp. 577–582.
- Cao G., „Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications”, Imperial College Press, London, 2004
- Chen F., Zhao J., Hidaka H., Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite photocatalyst”, *International Journal of Photoenergy*, pp. 209-217, 2003.
- Choi W., Ryu J., Proceedings of Second International Conference on Semiconductor Photochemistry, July 2–25 2007, Aberdeen, Scotland.
- Coromelci-Pastravanu C.**, Ignat M., Popovici E., Harabagiu V., TiO_2 -coated mesoporous carbon: Conventional vs. microwave-annealing process, *Journal of Hazardous Materials*, 278, 2014, pp. 382–390.
- Corradi, A. B.; Bondioli, F.; Focher, B.; Ferrari, A. M.; Grippo, C.; Mariani, E.; Villa, C. J. *Am. Ceram. Soc.*, 88, 2005, p. 2639.
- Gheorghies C., Controlul structurii fine a metalelor cu radiatii X. Editura Tehnică, București, 1990.
- Gheorghiu F., Tanasa R., Buscaglia M.T., Buscaglia V., **Pastravanu C.G.**, Popovici E., Mitoseriu L., Preparation of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ particles by hydrothermal synthesis and functional properties, *Phase Transitions: A Multinational Journal*, Volume 86, Issue 7, 2013, pp. 726-736.
- Hartmann M., Vinu A., Mechanical stability and porosity analysis of large-pore SBA-15 mesoporous molecular sieves by mercury porosimetry and organics adsorption, *Langmuir*, 18, 2002, 8010–8016.
- Ignat M., **Coromelci C.**, Popovici E., TiO_2 -coated Ordered Mesoporous Carbon for Phenol Photodegradation, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 63, no. 4, 2012.
- Ignat M., Van Oers C.J., Vernimmen J., Mertens M., Potgieter-Vermaak S., Meynen V., Popovici E., Cool P., Textural property tuning of ordered mesoporous carbon obtained by glycerol conversion using SBA-15 silica as template, *Carbon*, 48, 2010, pp. 1609–1618.
- Iliev M.N., Litvinchuk A.P., Hadjiev V.G., Gospodinov M.M., Skumryev V., Ressouche E., Phonon and magnon scattering of antiferromagnetic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, *Phys. Rev. B*, 81, 2010, pp. 024302–0243028.
- Jung W.Y., Baek S.H., Yang J.S., Lim K.-T., Lee M.S., Lee G.-D., Park S.S., Hong S.-S., *Catalysis Today*, 131, 2008, 437–443.
- Kim B.-S., Sekino T., Yamamoto Y., Nakayama T., Kusunose T., Wada M., Niihara K., *Mater. Lett.*, 2004, p. 58, 17.
- Kitaoka K., Kozuka H., Yoko T., Preparation of lead lanthanum zirconate titanate (PLZT, (Pb, La) (Zr, Ti)O₃) fibers by sol–gel method, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1189–1196.
- Linsebigler A. L., Lu G., Yates J.T. Jr., *Chemical Reviews*, vol. 95, nr. 3, 1995, pp. 735-758.

- Lutic D., **Coromelci – Pastravanu C.**, Crețescu I., Poullos I., Stan C.D., Photocatalytic Treatment of Rhodamine 6G in Wastewater Using Photoactive ZnO, *International Journal of Photoenergy*, Volume 2012, Article ID 475131, 2012, 8 pages.
- Mallik K., Mandal M., Pradhan N., Pal T., Seed mediated formation of bimetallic nanoparticles by UV irradiation: a photochemical approach for the preparation of "core-shell" type structures, *Nano Letters*, 1, 2001, p. 319.
- Meynen V., Beyers E., Cool P., Vansant E.F., Mertens M., Weyten H., Lebedev O.I., G. Van Tendeloo, Post-synthesis deposition of V-zeolitic nanoparticles in SBA-15, *Chemical Communications*, 7, 2004, pp. 898 – 899.
- Meynen V., Cool P., Vansant E.F., Verified syntheses of mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 125, 2009, pp. 170–223.
- Okamoto K., N. Iyi and T. Sasaki, „The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion”, *Applied Clay Science*, vol. 37, pp. 23–31, 2007.
- Palpant B., Prevel B., Lerme J., Cottancin E., Pellarin M., Treilleux M., Perez A., Vialle J. L., Broyer M., Optical properties of gold clusters in the size range 2-4 nm, *Physical Review B*, 57, 1998, p. 1963-1970
- Pastravanu C.**, Poullos I., Popovici E., Crețescu I., A case study of textile wastewaters treatment by heterogeneous photocatalytic degradation, *Annals of the Dunărea de Jos University of Galați, Mathematics, physics, theoretical mechanics, Fascicle II*, 2009
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Elsevier Ltd., Amsterdam, 1999, ISBN978-0-12-598920-6.
- Ruan Q.J. and W.D. Zhang, Tunable morphology of Bi₂Fe₄O₉ crystals for photocatalytic oxidation, *J. Phys. Chem. C*, 113, 2009, pp. 4168–4173.
- Stan C.D., Crețescu I., **Pastravanu C.**, Poullos I., Drăgan M., Treatment of Pesticides in Wastewater by Heterogeneous and Homogeneous Photocatalysis, *International Journal of Photoenergy* Volume 2012, Article ID 194823, 6 pages, doi:10.1155/2012/194823
- Tani T., Mädler L., Pratsinis S. E., Homogeneous ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis, *Journal of Nanoparticle Research* 4, 2002, pp. 337-343.
- Tepper F., Lerner M. and Ginley D., Nanosized Alumina Fibers, *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 80, No. 6, 2001, pp. 57–60.
- Terauchi S., Koshizaki N. and Umehara H., Fabrication of Au nanoparticles by radiofrequency magnetron sputtering, *Nanostructured Materials*, Vol. 5. No. 1., 1995, pp. 71–78.

- Tsuzuki T., McCormick P. G., ZnO nanoparticles synthesised by mechanochemical processing, *Scripta Materialia*, 44, 2001, pp. 1731–1734.
- Ulmann M., Friedlander S., Schmidt-Ott A., Nanoparticle formation by laser ablation, *Journal of Nanoparticle Research*, 4, 2002, pp. 499–509.
- Umebayashi T., Yamaki T., Ito H., Asahi K., Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, *Appl. Phys. Lett.* 81, 2002, pp. 454–456.
- Ung T., Liz-Marza L. and Mulvaney P., Gold nanoparticle thin films, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, no. 202, 2002, pp. 119–126.
- Varin R., Li S., Calka A. and Wexler D., Formation and environmental stability of nanocrystalline and amorphous hydrides in the 2Mg-Fe mixture processed by controlled reactive mechanical alloying (CRMA), *Journal of Alloys and Compounds*, no. 373, 2004, pp. 270–286.
- Xie Y., Yuan C., Visible-light responsive cerium ion modified titania sol and nanocrystallites for X-3B dye photodegradation, *Appl. Catal., B: Environ.*, 46 (2), 2003, 251–259.
- Yao-Tung Lin, Chih-Huang Weng, Hui-Jan Hsu, Yu-Hao Lin, and Ching-Chang Shiesh, The Synergistic Effect of Nitrogen Dopant and Calcination Temperature on the Visible-Light-Induced Photoactivity of N-Doped TiO₂, *International Journal of Photoenergy*, Volume 2013, Article ID 268723, 13 pages
- Yin B., Wang J., Xu W., Long D., Qiao W., Ling L., Preparation of TiO₂/mesoporous carbon composites and their photocatalytic performance for methyl orange degradation, *New Carbon Mater.*, 28 (1), 2013, 47–54.
- Zaleska A., Gorska P., Sobczak J.W., Hupka J., *Appl. Catal. B*, 76, 2007, p. 1
- Zaleska A., Sobczak J.W., Grabowska E., Hupka, J., *Appl. Catal. B*, 78, 2008, p. 92
- Zhang M., Yang H., Xian T., Wei Z.Q., Jiang J.L., Feng Y.C., Liu X.Q., Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of Bi₂Fe₄O₉ nanoparticles, *J. Alloy Compd.*, 509, 2011, pp. 809–812.
- Ziolkowski L., Vinodgopal K., Kamat P.V., Photostabilization of organic dyes on poly(styrenesulfonate)-capped TiO₂ nanoparticles, *Langmuir*, 13 (12), 1997, 3124–3128.
- Zhang M., Yang H., Xian T., Wei Z.Q., Jiang J.L., Feng Y.C., Liu X.Q., Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of Bi₂Fe₄O₉ nanoparticles, *J. Alloy Compd.*, no. 509, 2011, pp. 809–812.
- Zhao J., Wu T., Wu K., Oikawa K., Hidaka H., Serpone N., Photoassisted degradation of dye pollutants. Degradation of the cationic dye rhodamine B in aqueous anionic surfactant/TiO₂ dispersions under visible light irradiation-evidence for the need of substrate adsorption on TiO₂ particles, *Environ. Sci. Technol.* 32, 1998, p. 2394.

Zhong C. J., Maye M. M., Luo J., Han L. and Kariuki N. N., Nanoparticles in Catalysis, in Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology ed. by Rotello, V.M., Kluwer Academic Publishers, Chapter 5, 2004, pp. 113–144.

Lucrări științifice publicate

În reviste recunoscute ISI:

Cristina Coromelci-Pastravanu, Maria Ignat, Evelini Popovici, Valeria Harabagiu, TiO₂-coated mesoporous carbon: Conventional vs. microwave-annealing process, Journal of Hazardous Materials 278 (2014) 382–390, IF₂₀₁₃ = 4.331, SRI = 3,083 (Anexa 1).

D. Lutic, **C. Coromelci-Pastravanu**, I. Cretescu, I. Poullos, C.D. Stan, „Rhodamine 6G Removal in Wastewaters using Photoactive ZnO”, International Journal of Photoenergy, Vol. 2012, doi:10.1155/2012/475131, IF₂₀₁₂ = 2,66, SRI = 1,236 (Anexa 2).

Maria Ignat, **Cristina Coromelci**, Evelini Popovici, “TiO₂-coated Ordered Mesoporous Carbon for Phenol Photodegradation”, Revista de Chimie, 63, nr. 4, 2012, pp. 358-361, **IF = 0,693**, SRI = 0,126 (Anexa 3).

Felicia Gheorghiu, Radu Tanasa, Maria Teresa Buscaglia, Vincenzo Buscaglia, **Cristina G. Pastravanu**, Eveline Popovici, Liliana Mitoseriu, Preparation of Bi₂Fe₄O₉ particles by hydrothermal synthesis and functional properties, Phase Transitions: A Multinational Journal, Volume 86, Issue 7, 2013, Special Issue: The Third COST MP0904 WG Workshop, 23-24 April 2012, **IF2012 = 0,863**, SRI₂₀₁₂ = 1,117 (Anexa 4).

Catalina Daniela Stan, Igor Cretescu, **Cristina Pastravanu**, Ioannis Poullos, Maria Drăgan, Treatment of Pesticides inWastewater by Heterogeneous and Homogeneous Photocatalysis, International Journal of Photoenergy Volume 2012, Article ID 194823, 6 pages, doi:10.1155/2012/194823, **IF₂₀₁₂ = 2,66**, SRI = 1,236 (Anexa 5).

Lucrări științifice în reviste de tip Proceedings indexate ISI

C. Pastravanu, I.F. Alexa, I. Cretescu, E. Popovici, Photocatalytic properties of N-doped TiO₂. The effect of the synthesis procedure, IEEE CAS 2010 Proceedings, International Semiconductor Conference, October 11-13, 2010;

IEEE Catalog Number: CFP10CAS-PRT, ISBN: 978-1-4244-5781-6, ISSN: 1545-827X

Maria Ignat, **Cristina Păstravanu**, Evelini Popovici, Mesoporous Carbon Pipes – Suitable Materials for Photocatalytic Supports, IEEE CAS 2010 Proceedings, International Semiconductor Conference, October 11-13, 2010; IEEE Catalog Number: CFP10CAS-PRT, ISBN: 978-1-4244-5781-6, ISSN: 1545-827X

Lucrări științifice cotate BDI

C. Pastravanu, I. Poullos, E. Popovici, I. Cretescu, “A Case Study of Textile Wastewater Treatment by Heterogeneous Photocatalytic Degradation”, THE ANNALS OF THE “DUNAREA DE JOS” UNIVERSITY OF GALATI FASCICLE II - MATHEMATICS, PHYSICS, CHEMISTRY, INFORMATICS (CD-ROM) YEAR III (XXXII) 2009, 31-38 (Anexa 8)

Lucrări științifice publicate in-extenso la conferințe naționale

C.G. Pastravanu, M. Ignat, I.F. Alexa, E. Popovici, Synthesis of n-doped titanium oxide for dyes degradation in visible light, SCSSMD 2011, Sesiunea de comunicări științifice a studenților, masteranzilor și doctoranzilor „Chimia - frontieră deschisă spre cunoaștere” Second Edition, Iași, June 24-25, 2011 , ISSN 2067-2438, ISSN (online) 2067- 2446.

Lucrări prezentate la manifestări științifice internaționale

Cristina Giorgiana Pastravanu, Maria Ignat, Evelini Popovici, Nitrogen-doped titania: hydrothermal vs. Ultrasound synthesis, 5th International Symposium Advanced Micro- and Mesoporous Materials, September 6-9 2013, Golden Sands, Bulgaria

Pastravanu Cristina, Cretescu Igor, Ignat Maria, Popovici Eveline, “Preliminary Study On Recycling Wasted Degussa Photocatalysts In The Degradation Of Rose Bengal From Textile Wastwaters”, The V International Conference-Symposium ECOLOGICAL CHEMISTRY 2012, March 2-3, 2012, Academy of Sciences of Moldova (ASM)

Ignat Maria, **Coromelci Cristina Giorgiana**, Popovici Eveline, “Mesoporous Carbon With High Sorption Property As Excellent Candidate For Wastewater Decontamination”, The V International Conference-Symposium ECOLOGICAL CHEMISTRY 2012, March 2-3, 2012, Academy of Sciences of Moldova (ASM)

C. Păstrăvanu, M. Ignat, E. Popovici, I. Cretescu, Preparation and Characterization of N-doped TiO₂ with Enhanced Photocatalytic Activity, International Conference on Nanotechnology and Biomedical Engineering, Chisinau, July 7-8, 2011

C. Pastravanu, I.F. Alexa, I. Cretescu, E. Popovici, Photocatalytic properties of N-doped TiO₂. The effect of the synthesis procedure, The International Semiconductor Conference (CAS), October 10-13, 2010, Sinaia, Romania

Maria Ignat, **Cristina Păstravanu**, Evelini Popovici, Mesoporous Carbon Pipes – Suitable Materials for Photocatalytic Supports – 33rd International Semiconductor Conference CAS 2010, 11-13 Octombrie, Sinaia, Romania

Pastravanu C., Seftel E.M., Alexa I.F., Cretescu I., Popovici, E., N-doped Mesoporous TiO₂ as Photocatalyst in Textile Wastewater Treatment. The Effect of the Synthesis Procedure, IMA 2010, BONDS AND BRIDGES: MINERAL SCIENCES AND THEIR APPLICATIONS, 21-27 AUGUST 2010, BUDAPEST, HUNGARY

Alexa, I.F., Seftel, E.M., **Pastravanu, C.G.**, Popovici, E., ACE anionic inhibitors-clay nanocomposites: Synthesis and characterization, 5th Mid-European Clay Conference”, 25 – 29 august, Budapest, Hungary

C. Pastravanu, E.M. Seftel, I.F. Alexa, I. Cretescu and E. Popovici, International Conference of Physical Chemistry ROMPHYSICHEM 14, June 2-4, 2010, Bucharest – ROMANIA, The Effect of the Synthesis Procedure on the Visible Light Response of N-doped Mesoporous TiO₂ Photocatalyst

I. F. Alexa, E. M. Seftel, **C. Pastravanu**, E. Popovici, International Conference of Physical Chemistry ROMPHYSICHEM 14, June 2-4, 2010, Bucharest – ROMANIA, LDHs in drug delivery systems. The influence of the synthetic route on the loading and release of ACE inhibitors

G.D. Mihai, **C. Pastravanu**, N. Bilba, International Conference of Physical Chemistry ROMPHYSICHEM 14, June 2-4, 2010, Bucharest – ROMANIA, Mesoporous materials supported ZnO nanoparticles: A comparative physicochemical and photocatalytic study

E. M. Seftel, G. D. Mihai, **C. Pastravanu**, D. Humelnicu, E. Popovici, International Conference of Physical Chemistry ROMPHYSICHEM 14, June 2-4, 2010, Bucharest – ROMANIA, Uranyl anchored within some mesoporous silica: Synthesis and characterization

Lucrări prezentate la manifestări științifice naționale

ZU 2009 (University Days), October 30-31, 2009, The effect of Different Photocatalytic Systems on the Oxidation of Rose Bengal, **C. Pastravanu**, I.F. Alexa, I. Cretescu, I. Poulis, E. Popovici

ZU 2009 (University Days), October 30-31, 2009, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of some new TiO₂ / LDH nanocomposites, Elena M. Seftel, **C. Păstrăvanu**, Evelini Popovici, H. Y. Zhu, E. F. Vansant, P. Cool

ZU 2009 (University Days), October 30-31, 2009, Nano-sized TiO₂ / SnO₂ photocatalytic systems embeded into SBA-15 mesoporous matrix: Synthesis

and Characterization, Elena M. Seftel, Gina D. Mihai, **C. Păstrăvanu**, Daniel Timpu, Nicolae Bîlbă, Ignat Maria, Evelini Popovici

“Noi frontiere în chimie și inginerie chimică” (“New Frontiers in Chemistry and Chemical Engineering”), November 18-20, 2009, Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Rose Bengal from aqueous solutions, **C. Pastravanu**, I. Poulios, I. Cretescu, E. Popovici

A 9-a editie a “Seminarului National de nanostiinta și nanotehnologie”, (The 9th edition of the “National Seminar on Nanoscience and Nanotechnology”, March 16th, 2010, Study on Experimental Parameters Influence in Textile Wastewater Treatment Using Degussa P25 Photocatalyst, **C. Pastravanu**, I. Cretescu, E. Popovici

“CERCURI ȘTIINȚIFICE STUDENȚEȘTI”, (Students Scientific Meeting), “Gheorghe Asachi” Technical University of Iași, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, May 12-14, 2010, Epurarea avansata prin fotocataliza a apelor uzate provenite din industria textila, (Textile Wastewater Advanced Treatment Using Photocatalysis), **C. Pastravanu**, I. Cretescu

“SECOND NANOSTRUCTURED MULTIFUNCTIONAL MATERIALS NATIONAL CONFERENCE (NMM 2010)”, Visible Light Response of N-doped Mesoporous TiO₂ Photocatalyst. The Effect of the Synthesis Procedure, **C. Pastravanu**, E.M. Seftel, I. Cretescu and E. Popovici

Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului (University Days), November 17-19, 2010, Efectul procedurilor de sinteză asupra proprietăților fotocatalitice ale TiO₂ dopat cu azot, **C. Pastravanu**, I. Cretescu, E. Popovici

SCSSMD 2011, Sesiunea de comunicări științifice a studenților, masteranzilor și doctoranzilor „Chimia - frontieră deschisă spre cunoaștere” Second Edition, Iași, June 24-25, 2011: “Synthesis of n-doped titanium oxide for dyes degradation in visible light”, **C.G. Pastravanu**, M. Ignat, I.F. Alexa, E. Popovici., ISSN 2067-2438, ISSN (online) 2067- 2446.

ZU 2011 (Zilele Universității), November 12-13, Contributions to Synthesis and Characterization of Nitrogen Doped TiO₂ Photocatalyst with Visible Light Response for the Degradation of Rose Bengal, **C. Pastravanu**, E. Popovici, I. Cretescu.

Membru în granturi de cercetare/dezvoltare cu finanțare externă:

1. 01.2013 – 12.2013, Grant “Synthesis and structure of nanooxides used for degradation of organics from waste waters”, Protocol no. 4178-4-2011/2013, Topic No. 04-4-1069-2009/2014, IUCN-DUBNA
2. 01.2012 – 12.2013, Member in “Efficient photocatalytic degradation of organics from waste waters using nanosized oxides designed with micro and

mesoporous materials”, Protocol number 4178-4-2011/2013, Topic No. 04-4-1069-2009/2014, within IUCN, Romania – JINR-Dubna

3. 01.2012 – 12.2013, Membru în Proiectul Bilateral Romania - Grecia, Nr. 576/2012: Solar Photocatalytic Oxidation and Decolorization of Dye Solutions in Aqueous Media, Acronim: PHOTODYEOUT

4. 08.2010 – Grant pentru studenți – pentru lucrarea N-doped Mesoporous TiO_2 as Photocatalyst in Textile Wastewater Treatment. The Effect of the Synthesis Procedure, IMA 2010, BONDS AND BRIDGES: MINERAL SCIENCES AND THEIR APPLICATIONS, 21-27 AUGUST 2010, BUDAPEST, HUNGARY, **Pastravanu C.**, Seftel E.M., Alexa I.F., Crețescu I., Popovici E.

Premii

BEST PAPER AWARD pentru lucrarea “Photocatalytic properties of N-doped TiO_2 . The effect of the synthesis procedure”, **C. Pastravanu**, I.F. Alexa, I. Cretescu, E. Popovici, prezentată la The International Semiconductor Conference (CAS), October 10-13 2010