



Universitatea
Transilvania
din Braşov

ŞCOALA DOCTORALĂ INTERDISCIPLINARĂ

Facultatea de Design de Produs şi Mediu

Ing. Silvioara GHEORGHITĂ

**Materiale compozite cu matrice de oxid metalic şi
umplutură de compuşi carbonici cu proprietăţi
fotocatalitice solar- şi vis-active**

**Composite materials with metal oxide matrix and
filler of carbonic compounds with VIS- and solar-
active photocatalytic properties**

REZUMAT

Conducător ştiinţific

Prof. dr. ing. Anca DUŢĂ-CAPRĂ

BRAŞOV, 2024

Cuprins

	Pg. teză	Pg. rezumat
Introducere.....	5	4
CAPITOLUL I. Materiale compozite cu matrice de oxid metalic și umplură de compuși carbonici cu proprietăți fotocatalitice solar- și VIS-active. Stadiul actual al cunoașterii.....	7	4
I.1. Materiale semiconductoare cu proprietăți fotocatalitice. Dioxidul de titan.....	8	5
I.2. Materiale semiconductoare Vis-active cu proprietăți fotocatalitice.....	11	5
I.2.1. Fotocatalizatori de tip semiconductori dopați.....	11	7
I.2.2. Fotocatalizatori de tip semiconductori cuplați în structuri de tip diodă sau de tip tandem.....	12	8
I.2.3. Materiale compozite Vis-active cu matrice de dioxid de titan și umplură de nitru de carbon grafitată, utilizate în procese fotocatalitice heterogene.....	16	8
I.3. Metode de obținere a materialelor fotocatalitice.....	19	9
I.3.1. Metode de obținere a pulberilor fotocatalitice.....	19	9
I.3.2. Metode de obținere a straturilor subțiri fotocatalitice	20	9
I.4. Epurarea apelor uzate în vederea reutilizării.....	21	11
I.5. Procese de oxidare avansată a poluanților din apele uzate. Fotocataliza heterogenă.....	22	13
Concluziile Capitolului I.....	25	13
Scopul și obiectivele programului de doctorat.....	27	14
CAPITOLUL II. Tehnici experimentale pentru obținerea și caracterizarea straturilor subțiri fotocatalitice utilizate în îndepărtarea poluanților organici din apă prin procese de oxidare avansată.....	28	12
II.1. Materiale, reactivi și echipamente utilizate pentru depunerea și caracterizarea straturilor subțiri fotocatalitice.....	28	12
II.2. Obținerea și caracterizarea pulberii de nitru de carbon grafitată.....	30	14
II.2.1. Pulbere de nitru de carbon grafitată obținută prin calcinarea precursorului uree.....	30	14
II.2.2. Pulbere de nitru de carbon grafitată obținută prin calcinarea precursorului melamină.....	31	14
II.3. Depunerea straturilor subțiri cu proprietăți fotocatalitice.....	31	14
II.3.1. Depunerea prin pulverizare cu piroliză (SPD) a stratului intermediar de TiO ₂	32	14
II.3.2. Obținerea prin metoda sol- gel (SG) a stratului subțire TiO ₂ _SG și a stratului compozit de tip TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _SG.....	32	15

II.3.3. Obținerea compozitelor dublu-strat de tip TiO ₂ _SPD / TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _SG utilizând metoda SPD și depunerea prin pulverizare a solului compozit.....	33	15
II.3.3.1. Obținerea de straturi subțiri compozite în care s-a utilizat pulberea de g-C ₃ N ₄ obținută prin calcinarea precursorului uree.....	34	15
II.3.3.2. Obținerea de straturi subțiri compozite în care s-a utilizat pulberea de g-C ₃ N ₄ obținută prin calcinarea precursorului melamină.....	35	15
II.4. Caracterizarea straturilor subțiri fotocatalitice.....	35	16
II.5. Testarea activității fotocatalitice a straturile subțiri compozite, la nivel de laborator, în regim static sub iradiere cu radiație UV și radiație UV+VIS.....	36	16
II.6. Testarea activității fotocatalitice a straturilor subțiri compozite, în regim dinamic, la nivel de demonstrator.....	37	16
II.7. Evaluarea stabilității straturilor subțiri fotocatalitice în mediul apos.....	37	17
CAPITOLUL III. Straturi subțiri fotocatalitice de tip TiO₂_SPD și TiO₂_SG utilizate pentru fotodegradarea poluantului standard, albastru de metilen.....	40	17
III.1. Caracterizarea structurală, morfologică, de compoziție elementală, și rugozitate a straturilor TiO ₂ _SPD și TiO ₂ _SG.....	40	17
III.2. Selectarea pH-ului mediului de lucru.....	42	20
III.3. Eficiența de fotodegradare a poluantului standard albastru de metilen utilizând straturile TiO ₂ _SPD și TiO ₂ _SG.....	43	18
III.4. Evaluarea stabilității straturilor TiO ₂ _SPD și TiO ₂ _SG în mediul apos.....	45	18
Concluziile capitolului III.....	47	18
CAPITOLUL IV. Compozite dublu-strat TiO₂_SPD/TiO₂ – g-C₃N₄_SG utilizate în fotodegradarea poluanților organici din apă. Experimente fotocatalitice în regim static.....	48	19
IV.1. Caracterizarea structurală, morfologică și de compoziție elementală superficială a pulberilor de g-C ₃ N ₄	48	19
IV.2. Influența temperaturii de tratament termic a compozitelor dublu strat TiO ₂ _SPD/TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _SG asupra stabilității straturilor și asupra eficienței de fotodegradare a poluantului standard albastru de metilen.....	49	20
IV.3. Influența stratului intermediar TiO ₂ _SPD asupra eficienței de fotodegradare a poluantului standard albastru de metilen.....	57	22
IV.4. Influența conținutului de g-C ₃ N ₄ în stratul compozit (1 ... 20%) asupra eficienței de fotodegradare a albastrului de metilen și asupra stabilității filmului fotocatalitic sub iradiere cu radiație UV și sub iradiere cu radiație UV+VIS.....	59	24
Concluziile capitolului IV.....	72	26

CAPITOLUL V. Investigarea compozitului dublu-strat optimizat de tip TiO₂_SPD / TiO₂ – g-C₃N₄_SG, în regim dinamic, la nivel de demonstrator	74	27
V.1. Caracterizarea structurală și morfologică a compozitului dublu-strat, utilizat în fotoreactorul demonstrator.....	74	27
V.2. Eficiența de fotodegradare a poluantului standard albastru de metilen utilizând compozitul dublu-strat TiO ₂ _SPD/TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _SG, în fotoreactorul demonstrator, în regim dinamic, sub iradiere cu radiație solară simulată.....	75	27
V.3. Influența debitului soluției de poluant asupra eficienței de fotodegradare și asupra stabilității compozitului dublu-strat la nivel de demonstrator.....	75	27
V.4. Stabilitatea compozitului dublu-strat în procese fotocatalitice la nivel de demonstrator, în regim dinamic, pe parcursul a trei cicluri succesive de fotocataliză.....	78	28
V.5. Investigarea Vis-activării straturilor subțiri compozite; eficiența de fotodegradare cu radiație solară-simulată a poluantului imidacloprid la nivel de demonstrator.....	82	29
Concluziile Capitolului V.....	84	30
Concluzii finale	87	30
Contribuții originale.....	93	36
Lista lucrărilor publicate.....	95	37
Referințe selecție.....	97	39
Anexa 1 Scurt rezumat al tezei de doctorat.....	104	42

Introducere

În prezent, prin aplicarea proceselor de epurare convențională, apa este adusă la concentrațiile limită admisibile pentru deversare în emisar, conform NTPA-001, [1]. Însă pentru îndeplinirea ținutelor europene vizând reutilizarea apei, este necesară introducerea unei trepte suplimentare care să asigure condițiile de calitate a apelor pentru diferite folosințe.

Treapta suplimentară sau așa numita epurare avansată se aplică, de obicei după epurarea biologică și este eficientă la concentrații mici ale poluanților (organici), când treptele de epurare convențională nu mai sunt fezabile. Aplicarea proceselor de epurare avansată (AOP - Advanced Oxidation Processes) bazate pe materiale fotocatalitice de tip semiconductori au apărut ca o abordare nouă în degradarea poluanților organici aflați în concentrații mici în apele uzate pre-epurate, [2, 3]. Un proces de oxidare avansată, care a atras atenția cercetătorilor este fotocataliza heterogenă, eficientă în degradarea poluanților organici din apă aflați în concentrații foarte mici cu formare de compuși anorganici netoxici, însă implementarea acestuia la scară industrială, în epurarea avansată a apelor uzate nu este posibilă (încă) datorită costurilor de activare a materialelor fotocatalitice stabile și eficiente.

Dioxidul de titan TiO_2 , este printre cei mai utilizați semiconductori în procesele de oxidare avansată. Însă, utilizarea lui la scară industrială, în procesele fotocatalitice este limitată datorită activării acestuia cu radiație din domeniul spectral ultraviolet (UV), [2, 3]. Pentru procese fotocatalitice cu costuri reduse se vizează VIS-activarea semiconductoarelor stabili și eficienți, utilizând tehnica de dopare sau de cuplare a doi semiconductori diferiți.

Prezenta lucrare, intitulată " *Materiale compozite cu matrice de oxid metalic și umplutură de compuși carbonici cu proprietăți fotocatalitice solar- și VIS-active* " se încadrează în contextul acestor preocupări și urmărește dezvoltarea de noi materiale compozite fotocatalitice solar- și VIS - active pe bază de dioxid de titan (TiO_2) și umplutură de nitruură de carbon grafitată ($g-C_3N_4$) investigând cu precădere proprietățile de interes: îmbunătățirea activității fotocatalitice, VIS-activarea, stabilitatea și durabilitatea în mediul apos pentru utilizare în procese fotocatalitice, în epurarea avansată a apelor vizând recircularea și/sau reutilizarea.

CAPITOLUL I. Materiale compozite cu matrice de oxid metalic și umplutură de compuși carbonici cu proprietăți fotocatalitice solar- și VIS-active. Stadiul actual al cunoașterii

Pe lângă VIS-activare, utilizarea materialelor fotocatalitice în procesul de fotocataliză heterogenă, în aplicații precum epurarea avansată a apelor uzate sau ca suprafețe cu autocurățare vizează îmbunătățirea eficienței de fotodegradare a poluanților aflați în concentrații mici (ppm și ppb) și investigarea stabilității termice și stabilității chimice în mediul apos (de preferat pe un domeniu larg de pH), [4, 5].

Urmărind proprietățile mai sus menționate, lucrarea de doctorat vizează obținerea de materiale fotocatalitice solar- și VIS-active, stabile în mediul de lucru (pe domeniul de pH = 7 ... 8,50), pentru utilizare în procese de oxidare avansată prin fotocataliza heterogenă. Este vizat potențialul de

scalare a procesului de fotocataliză heterogenă la nivel industrial, pentru epurarea avansată a apelor uzate în vederea reutilizării.

I.1. Materiale semiconductoare cu proprietăți fotocatalitice. Dioxidul de titan

Materialele fotocatalitice sunt, în mod obișnuit, semiconductori, care prin expunerea la radiație luminoasă (VIS) sau UV produc perechi de electroni și goluri care participă la reacțiile redox de formare a speciilor reactive, în special a radicalilor hidroxil, responsabili de degradarea compușilor organici, [6, 7].

Semiconductorii sunt materiale a căror caracteristică principală este energia benzii interzise; prin expunere la radiația luminoasă, doar o parte din radiația incidentă (cea cu energie $h\nu \geq E_g$) este utilizată de material, când electronii sunt promovați din banda de valență (BV) în banda de conducție (BC), formând perechi electron-gol, [8, 9].

Semiconductorii se împart în două categorii în funcție de valoarea benzii interzise, E_g :

a) Semiconductori cu bandă interzisă largă ($E_g > 3,1$ eV, $\lambda_{\text{activare}} = 10 \dots 400$ nm), activi sub iradiere cu radiație din domeniul spectral UV.

b) Semiconductori cu banda interzisă îngustă ($E_g < 3,1$ eV, $\lambda_{\text{activare}} = 400 \dots 800$ nm), activi sub iradiere cu radiație din domeniul spectral VIS.

Dioxidul de titan, TiO_2 , este un semiconductor de tip n și prezintă proprietăți remarcabile cum ar fi rezistența la coroziune /eroziune pe termen lung, stabilitate foarte bună în mediul apos pe un domeniu larg de pH, nontoxicitate și cost de producție acceptabil, [3, 10]. Având în vedere că TiO_2 este un semiconductor cu bandă interzisă largă, $E_g = 3,2$ eV fiind activat doar sub iradiere cu radiație din domeniul spectral UV, pentru un proces eficient, este necesară utilizarea de surse de radiație artificiale, ceea ce implică costuri ridicate, iar introducerea procesului la scară industrială, în vederea epurării avansate a apelor uzate nu poate fi realizată în condiții fezabile, [11].

Pentru a reduce costurile procesului fotocatalitic este necesară identificarea unor soluții de extindere a activării semiconductorilor stabili și eficienți utilizând radiație din domeniul spectral VIS, utilizând astfel o mare parte din radiația solară. Diferite strategii de VIS-activare a fotocatalizatorului TiO_2 au fost proiectate utilizând procesele de dopare sau cuplare cu semiconductori activi în domeniul spectral VIS.

I.2. Materiale semiconductoare VIS-active cu proprietăți fotocatalitice

Datorită faptului că semiconductorii stabili și eficienți în fotocataliză sunt limitați de activarea sub iradiere cu radiație UV, s-a optat pentru doparea lor sau pentru cuplarea a doi semiconductori care să extindă activarea structurilor obținute utilizând radiație din domeniul spectral VIS. În acest din urmă caz, odată cu VIS-activarea apare și avantajul reprezentat de diminuarea procesului de recombinare electron – gol.

I.2.1. Fotocatalizatori de tip semiconductori dopați

Doparea – este un proces prin care o parte dintre ionii rețelei cristaline de bază sunt înlocuiți cu alți ioni cu sarcină de același semn, dar cu valoare diferită a sarcinii. Prin dopare se creează nivele energetice suplimentare în banda interzisă a semiconductorului, astfel încât activarea se petrece la valori ale energiei (mult) mai mici, [12]. Deși doparea îmbunătățește răspunsul în domeniul spectral VIS al semiconductorilor cu banda interzisă largă s-a ajuns la concluzia că doparea cu cationi este dăunătoare eficienței fotocatalitice (și toxică), iar doparea cu anioni este un fenomen greu de controlat, [12].

I.2.2. Fotocatalizatori de tip semiconductori cuplați în sisteme de tip diodă sau sisteme de tip tandem

Cuplarea poate fi realizată între doi semiconductori de tip n (n – n) sau de tip p (p – p) în **sisteme de tip tandem** sau între un semiconductor de tip n și un semiconductor de tip p (n-p) în **sisteme de tip diodă / heterojoncțiuni n - p**. Compozitele de tip diodă n – p sunt cel mai des utilizate, fiind bine-cunoscute din domeniul componentelor electronice, al celulelor fotovoltaice etc.

Prin cuplarea semiconductorilor cu bandă interzisă largă (ex. TiO_2 , ZnO) cu semiconductori cu bandă interzisă îngustă corespunzător poziționată (ex. sulfuri metalice, derivați de grafenă sau $g\text{-C}_3\text{N}_4$), banda interzisă a compozitului format este semnificativ îngustată ceea ce îl face VIS – activ, [13, 14].

Structura de tip diodă / tandem rezultată, prin poziționarea corespunzătoare a BV și BC a celor 2 semiconductori, Fig. 1, permite circuite separate pentru deplasarea electronilor și a golurilor acordând timp suficient golurilor din BV a semiconductorului cu bandă interzisă îngustă să reacționeze cu apa și anionii hidroxid (HO^-) pentru formarea speciilor oxidante (radicali hidroxil, HO^\bullet), fapt care contribuie la diminuarea recombinării electron – gol și prin urmare la creșterea eficienței fotocatalitice.

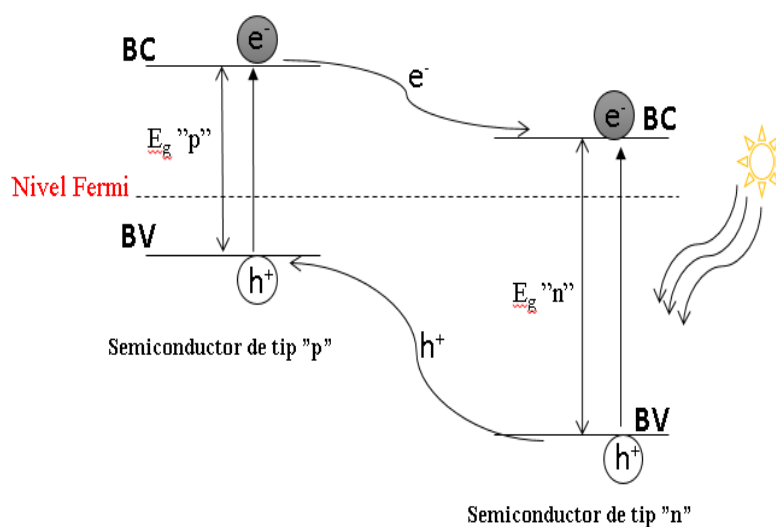


Fig. 1 Alinierea corespunzătoare a benzilor de energie în joncțiunea n-p, [13]

I.2.3. Materiale compozite VIS-active cu matrice de dioxid de titan și umplutură de nitrură de carbon grafitată, utilizate în procese fotocatalitice heterogene

O alternativă pentru obținerea unor structuri VIS-active cu cristalinitate ridicată este nitrura de carbon grafitată, $g-C_3N_4$. Nitrura de carbon grafitată a fost menționată pentru prima dată în anul 2009, fiind utilizată pentru producerea de H_2 (și O_2), [14], prin procese fotocatalitice. $g-C_3N_4$ se poate sintetiza în două structuri: *s*-triazină și tri-*s*-triazină, Fig. 2.

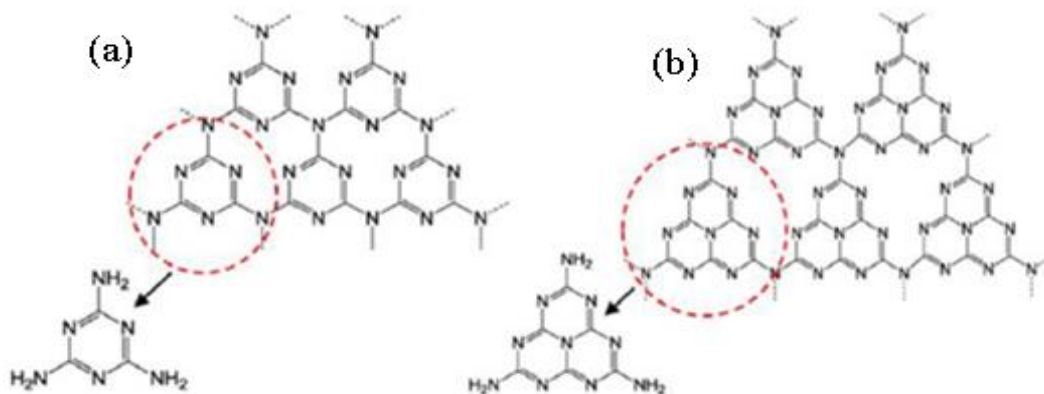


Fig. 2 Structura $g-C_3N_4$ (a) *s*-triazină și (b) tri-*s*-triazină, [15, 16]

Nitrura de carbon grafitată, $g-C_3N_4$, poate fi obținută cu ușurință prin polimerizarea în aer sau în atmosferă inertă (N_2 , Ar) a diferiților precursori organici solizi, bogați în N, precum: uree $(NH_2)_2C=O$, tiouree $(NH_2)_2C=S$, cianamidă CH_2N_2 , diciandiamidă $C_2H_4N_4$, melamină $C_3H_6N_6$ la temperaturi cuprinse între $450^\circ C$ și $600^\circ C$, [17]. Datorită punților de N, structura bidimensională tri-*s*-triazină a $g-C_3N_4$ prezintă stabilitate termică ridicată până la $600^\circ C$, la temperaturi cuprinse între $700 - 750^\circ C$ $g-C_3N_4$ se descompune complet, [17, 18].

Nitrura de carbon grafitată ($g-C_3N_4$) este un semiconductor de tip *n* și are banda interzisă îngustă ($E_g = 2,7$ eV, $\lambda_{activare} = 459,25$ nm) fiind activată sub iradiere cu radiație din domeniul spectral VIS, [15, 19]. Stabilitatea chimică și termică ridicată a $g-C_3N_4$ au făcut ca aceasta să devină unul dintre cele mai promițătoare materiale semiconductoare, însă utilizarea acesteia în mod individual, în procesul de fotocataliză conduce la eficiențe de fotodegradare reduse, datorită probabilității ridicate a recombinării electron – gol.

O strategie bună pentru îmbunătățirea eficienței fotocatalitice prin evitarea/diminuarea recombinării electron – gol, este cuplarea $g-C_3N_4$ cu semiconductorul (TiO_2) cu formare de heterojuncțiuni de tip *tandem n - n*.

Conform cu diagrama din Fig. 3, radiația VIS este absorbită direct de $g-C_3N_4$ (cu bandă interzisă îngustă) generând perechi electron - gol; electronii trec din banda de valență a $g-C_3N_4$ în banda de conducție lăsând în urmă un gol. Deoarece $g-C_3N_4$ are un potențial negativ mai mare în valoare absolută al benzii de conducție ($-1,19$ eV) față de TiO_2 ($-0,35$ eV), [20, 21], electronii din BC a $g-C_3N_4$ pot migra cu ușurință în BC a TiO_2 . Structura de tip tandem rezultată prin poziționarea avantajoasă a BV și BC a celor 2 semiconductori permite circuite separate pentru deplasarea electronilor (și a

golurilor) și de asemenea acordă timp suficient golurilor produse în BV a $g-C_3N_4$ (și/sau a TiO_2) să reacționeze cu apa și cu anionii hidroxid (HO^-) pentru formarea speciilor oxidante (radicali hidroxil, HO^\bullet), fapt ce contribuie la diminuarea recombinării electron – gol îmbunătățind astfel eficiența fotocatalitică.

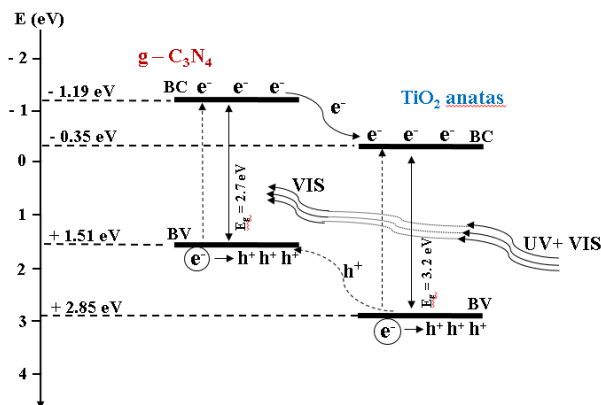


Fig. 3 Alinierea benzilor de energie în structurile de tip $TiO_2 - g-C_3N_4$, [21]

I.3. Metode de obținere a materialelor fotocatalitice

În procesele fotocatalitice, materialele semiconductoare se pot utiliza sub formă de pulberi sau sub formă de straturi subțiri. Aceste materiale sunt utilizate în procesul de fotocataliză heterogenă în aplicații precum epurarea avansată a apelor uzate sau ca suprafețe cu autocurățare. Diferite metode au fost dezvoltate și investigate urmărind cu precădere costul de obținere a materialelor fotocatalitice cu proprietăți clar formulate.

I.3.1. Metode de obținere a pulberilor fotocatalitice

Printre cele mai utilizate metode de obținere a pulberilor se pot menționa: metoda sol – gel și sinteza hidrotermală/ solvotermală.

Metoda sol – gel este una dintre cele mai utilizate metode de sinteză chimică, deoarece poate fi aplicată la o mare varietate de compoziții, oferind capacitatea de a controla forma, dimensiunea și distribuția dimensională a particulelor de produs, [22, 23]. Prin această metodă se pot obține cu ușurință (micro)-pulberi și micro-fibre. Pe lângă acestea se pot obține și straturi subțiri în urma depunerii prin pulverizare a solului (diluat/nediluat).

Deși utilizarea pulberilor este mai eficientă în aplicații fotocatalitice datorită suprafeței specifice mai mari, utilizarea acestora în epurarea avansată a apelor uzate ridică probleme tehnologice semnificative la trecerea la nivel industrial. Este necesară introducerea în procesul de epurare unei etape de filtrare avansată pentru separarea în vederea reutilizării pulberilor, care necesită timp, este costisitor și de asemenea implică pierderi inevitabile de micropulberi de fotocatalizatori, [23, 24]. Pentru eliminarea acestor costuri se optează de obicei pentru varianta utilizării materialelor sub formă de straturi subțiri (filme) fotocatalitice.

I.3.2. Metode de obținere a straturilor subțiri fotocatalitice

Straturile subțiri fotocatalitice se pot obține prin tehnici de depunere fizice sau chimice, dintre care se pot enumera: depunerea chimică din faza de vapori (Chemical Vapor Deposition - CVD), depunerea de straturi cu unități de dimensiuni atomice (Atomic Layer Deposition - ALD), metoda "doctor blade", depunerea prin pulverizare cu piroliză (Spray Pyrolysis Deposition - SPD), depunere prin pulverizarea suspensiilor la temperatura ambientală etc., [7, 24, 25, 26].

Tehnica de depunere prin pulverizare cu piroliză (SPD) este printre cele mai eficiente și utilizate metode datorită posibilității de control a parametrilor de depunere: temperatura substratului de depunere, presiunea gazului purtător, grosimea stratului (prin numărul de secvențe de pulverizare), etc. Aceasta constă în obținerea de filme subțiri pornind de la un aerosol (care conține mici picături de precursor dispersate în aer) antrenat spre o suprafață încălzită unde, în urma procesului de piroliză, are loc formarea stratului subțire, [7].

Materialele fotocatalitice (pulberi sau straturi subțiri) sunt investigate cu precădere pentru utilizarea lor în procese de fotocataliză heterogenă, cu aplicații atât în epurarea avansată a apelor uzate în vederea reutilizării cât și ca suprafețe cu autocurățare.

I.4. Epurarea apelor uzate în vederea reutilizării

Epurarea apelor uzate reprezintă un proces complex de reținere și neutralizare a poluanților prezenți în apă după utilizarea ei în diferite scopuri. Trimiterea în emisar a acestor ape epurate insuficient poate provoca consecințe grave asupra mediului. Acest aspect trebuie strict controlat printr-o epurare adecvată, conform restricțiilor din ce în ce mai severe impuse condițiilor de calitate a apelor epurate pentru deversare în emisar, [27]. După epurarea apelor prin procese convenționale, apa este adusă la concentrații limită admise pentru deversarea în emisar. Astfel pentru îndeplinirea țintelor europene de reutilizare a apei, este necesară introducerea unei trepte suplimentare de epurare avansată care să asigure condițiile de calitate a apelor.

În ultima perioadă (25 ... 30 ani) procesele de epurare prin oxidare avansată (Advanced Oxidation Processes - AOP) au reprezentat o abordare nouă în degradarea poluanților organici aflați în concentrații mici până la mineralizare (apă și dioxid de carbon), [24, 27]. Datorită presiunii puse în prezent pe apele naturale, în viitor se preconizează utilizarea extinsă a acestor metode pentru epurarea avansată a apelor uzate în vederea reutilizării.

I.5. Procese de oxidare avansată a poluanților din apele uzate. Fotocataliza heterogenă

Procesele de oxidare avansată sunt utilizate în epurarea apelor, în completarea metodelor tradiționale deoarece sunt eficiente în degradarea poluanților organici și biologici, aflați în concentrații foarte mici (ppm, ppb), aducând astfel apa în parametrii optimi de reutilizare și/sau recirculare. Aceste procese au loc în condiții normale de temperatură și presiune, și implică generarea de specii foarte reactive, în special radicali hidroxil (HO^{\bullet}), în cantități suficiente pentru degradarea poluanților, [22, 24].

Cele mai studiate procese avansate de oxidare sunt procesele fotolitice, deci procesele activate de radiații: fotoliză, fotocataliză omogenă și fotocataliză eterogenă.

Fotocataliza heterogenă este un proces avansat de oxidare sub iradiere cu radiație cu lungime de undă selectată, în care catalizatorul nu se află în aceeași stare de agregare cu reactanții. Acest proces a fost mult investigat, deoarece reprezintă cea mai eficientă alternativă de degradare a poluanților organici prezenți în apele uzate aflați în concentrații mici, rezultând compuși anorganici netoxici, [24].

Pe lângă faptul că este utilizată în procesele de epurare avansată, fotocataliza heterogenă se regăsește și în aplicații din domeniul arhitecturii și construcțiilor (ca suprafețe cu autocurățare) sau în domeniul sanitar (ca suprafețe antibacteriene), [28].

Ca orice proces catalitic desfășurat în sistem heterogen (S-L), mecanismul procesului fotocatalitic decurge parcurgând următoarele etape, [3]:

1. *Adsorbția poluantului pe suprafața fotocatalizatorului.*

2. *Iradierea fotocatalizatorului* de tip semiconductor cu radiație având energia mai mare sau cel puțin egală cu cea a benzii interzise ($h\nu \geq E_g$), ecuația 1.



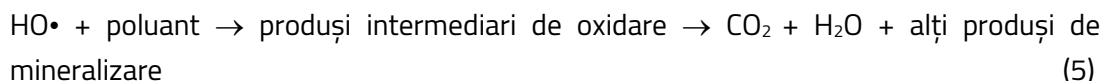
Un proces care se produce în paralel pe parcursul derulării mecanismului fotocatalitic este procesul de recombinare electron – gol care duce la dezactivarea (parțială) a fotocatalizatorului, [29].



3. *Generarea speciilor oxidante și oxidarea poluantului*, ecuațiile (3) și (4):



Speciile radicalice ($HO\cdot$) generate conform ecuațiilor (3) sau (4) sunt oxidanți care pot descompune poluanții adsorbiți pe suprafața semiconductorului până la dioxid de carbon și apă (mineralizare) și/sau produși intermediari, [30]:



Electronii fotogenerați pot reacționa cu oxigenul adsorbit pe suprafața fotocatalizatorului formând radicali anioni superoxid ($\cdot O_2^-$), îndeplinind rolul de agenți de oxidare, [31]:



4. *Desorbția produșilor de fotodegradare adsorbiți la suprafața catalizatorului.*

Pe lângă procesul de recombinare, eficiența procesului fotocatalitic depinde și de coeficientul de absorbție al luminii de către fotocatalizator și de viteza proceselor de reducere sau oxidare indusă de perechile electron – gol pe suprafață, [31]. Adsorbția poluantului pe suprafața fotocatalizatorului este un alt aspect care poate limita eficiența proceselor fotocatalitice, de aceea pentru implementarea cu succes a proceselor fotocatalitice este necesară crearea condițiilor favorabile adsorbției poluanților prin asigurarea încărcării superficiale optime a materialului fotocatalitic.

Deoarece extinderea tehnologiei fotocatalitice folosind pulberi de fotocatalizator implică costuri ridicate de proces și poate duce la pierderi de material fotocatalitic, este de preferat utilizarea straturilor subțiri, [32, 33].

Concluziile Capitolului I

Pentru integrarea apelor uzate în parametri optimi de reutilizare/recirculare, după epurarea convențională este necesară introducerea unei etape suplimentare de epurare avansată. Printre cele mai studiate procese de epurare avansată pentru îndepărtarea poluanților organici din apă este procesul de fotocataliză heterogenă, care este eficient inclusiv la concentrații mici de poluanți, de ordinul ppm și ppb. Deoarece este un proces netoxic și utilizează fotocatalizatori cu costuri acceptabile, fotocataliza heterogenă poate fi aplicată pe scară largă, după metodele de epurare convenționale.

Cele mai frecvent au fost raportate materialele fotocatalitice de tip TiO_2 și ZnO datorită stabilității lor în mediul apos, însă banda interzisă largă ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) permite activarea lor doar sub iradiere cu radiație din domeniul spectral UV limitând utilizarea acestora pe scară largă. Radiația din domeniul spectral UV reprezintă un procent redus din spectrul solar, deci pentru procese eficiente este necesară utilizarea radiației artificiale care ridică mult costurile procesului.

O alternativă de utilizare a TiO_2 sau ZnO pe scară largă este cuplarea acestora cu un semiconductor cu bandă interzisă îngustă, cu formarea sistemelor de tip diodă (n - p) sau a sistemelor de tip tandem (n - n) conducând astfel la VIS – activare, vizând în același timp obținerea de structuri care îndeplinesc toate condițiile pentru eficientizarea procesului fotocatalitic. De asemenea stabilitatea termică ridicată a g- C_3N_4 și a TiO_2 reprezintă un avantaj în obținerea de compozite cu cristalinitate ridicată, proprietate care favorizează eficiența fotocatalitică, limitează recombinarea electron-gol și asigură o stabilitate bună în mediul apos a materialelor obținute.

Ținând seama de aceste aspecte s-au formulat **Scopul și obiectivele programului de doctorat:**

Scopul programului de doctorat: Concepția, realizarea și optimizarea de materiale compozite de tip matrice de oxid metalic semiconductor (TiO_2) și umplutură de compuși carbonici ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) cu proprietăți fotocatalitice solar- și VIS- active utilizate în fotocataliza heterogenă pentru epurarea avansată a apelor uzate și ca suprafețe cu autocurățare

Obiectivele programului de doctorat

- O1. Proiectarea materialului compozit;
- O2. Obținerea, caracterizarea și optimizarea straturilor subțiri de dimensiuni reduse ($1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$) și testarea lor în procese fotocatalitice în regim static;
- O3. Obținerea, caracterizarea și optimizarea straturilor subțiri de dimensiuni mai mari ($20 \times 30 \text{ cm}^2$) și testarea lor în procese fotocatalitice la nivel de demonstrator, în regim dinamic;
- OS.1. Redactarea tezei de doctorat
- OS.2. Valorificarea și diseminarea rezultatelor

CAPITOLUL II. Tehnici experimentale pentru obținerea și caracterizarea straturilor subțiri fotocatalitice utilizate în îndepărtarea poluanților organici din apă prin procese de oxidare avansată

II.1. Materiale, reactivi și echipamente utilizate pentru depunerea și caracterizarea straturilor subțiri fotocatalitice

a) Materiale și reactivi

- precursor: tetraizopropoxid de titan (TTIP, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, Sigma Aldrich, 97%)
- agent de complexare: acetilacetonă (AcAc, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, Scharlau, 99%)
- solvent: etanol (EtOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Chimreactiv, 99%);
- corector pH: acid acetic (HAc, CH_3COOH , Scharlau, 99,8%);
- dispersie etanolică de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ de concentrație, $c = 70 \text{ mg/mL}$ preparată în laboratorul Institutului de Cercetare - Dezvoltare al Universității Transilvania, Brașov (ICDT) utilizând pulbere de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ obținută prin calcinarea precursorilor *uree* ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 99%, Scharlau) și respectiv *melamină* ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ 99%, Acros);
- apă distilată;
- soluție de acid clorhidric (HCl) de concentrație 0,1 N, preparată utilizând HCl 37%, Scharlau
- utilizată pentru evaluarea punctului izoelectric (PZC);
- soluție de hidroxid de sodiu (NaOH), soluție de concentrație 0,1 N preparată utilizând NaOH (solid 98%, Scharlau) – utilizată pentru ajustarea pH-ului de lucru și pentru evaluarea punctului izoelectric;
- albastru de metilen (MB, Scharlau C.I. 52015), soluție diluată de MB, concentrație 10 ppm;
- imidacloprid (IMD, 99,8%, Dr. Ehrenstorfer GmbH) soluție diluată de IMD, concentrație 10 ppm;

- substrat - plăcuțe de sticlă (dimensiuni 1,5 x 1,5 cm²) și de sticlă/FTO (dimensiuni 1,5 x 1,5 cm² și 20 x 30 cm² împărțită astfel: 5 plăci de 2 x 2 cm², 1 placă de 8 x 10 cm² și 5 plăci de 10 x 10 cm²), Pilkington TEC15 unde: FTO – strat de dioxid de staniu dopat cu fluor care acoperă substratul de sticlă.

b) Echipamente utilizate pentru depunerea straturilor subțiri

- vase și ustensile de laborator: creuzete, mojar cu pistil, pahare Erlenmayer, pahare Berzelius din cuarț cu volum de 50 mL, magneți, diuze de pulverizare, spatulă, sticlă de ceas;
- plită electrică cu încălzire și agitare, LHG Ceran 500 22EB-C și plită electrică cu încălzire, LHG Ceran 500 44EB-R;
- cuptor electric Nabertherm, LE14/11/B15, T_{max} = 1100 °C;
- baie cu ultrasunete, Ultrasonic Cleaner, DEKANG ;
- robot industrial pentru pulverizare tip ABB IRB 140 pentru depunerea straturilor subțiri de dimensiuni mici (1,5 x 1,5cm²) și robot industrial de pulverizare tip ABB IRB 2400 pentru depunerea straturilor subțiri de dimensiuni mari 20 x 30 cm²;
- balanță analitică, Kern, Als 120-4.

c) Echipamente utilizate pentru caracterizarea straturilor subțiri fotocatalitice

- *Difractometru de raze X* , Bruker D8 Discover - utilizat pentru investigarea fazelor cristaline și determinarea gradului de cristalinitate utilizând software-ul Diffrac.Eva V1.4 - tehnica Difracție de raze X;
- *Microscop electronic de baleiaj*, SEM S-3400N-Hitachi - utilizat pentru investigarea morfologiei straturilor - tehnica *Microscopie electronică de baleiaj SEM*;
- *Spectroscop cu raze X cu dispersie de energie*, EDX Thermo - utilizat pentru evaluarea compoziției elementale superficiale, echipament cuplat la *Microscopul electronic de baleiaj (SEM)* - tehnica *Spectroscopie cu raze X cu dispersie de energie, EDX*;
- *Microscopi de forță atomică*, AFM Ntegra Spectra, NT-MDT - utilizat pentru investigarea morfologiei straturilor și a rugozității pătratic medii (RMS) - tehnica *Microscopie de forță atomică, AFM*;
- *titrator SI Analytic Titroline 6000* - utilizat pentru evaluarea punctului izoelectric (PZC).

d) Echipamente utilizate pentru testarea straturilor subțiri în procese fotocatalitice:

- *fotoreactor de laborator* echipat cu 7 tuburi pentru simularea radiației solare: tuburi pentru radiație din domeniul spectral UV (F18W/T8, Philips, $\lambda = 340 - 400$ nm, $\lambda_{\max} = 365$ nm) și tuburi pentru radiație VIS (Philips, TL-D Super 80 18W/865, $\lambda = 400 - 700$ nm, $\lambda_{\max} = 565$ nm) utilizat pentru efectuarea testelor în regim static;
- *fotoreactor demonstrator* pentru efectuarea testelor fotocatalitice în regim dinamic utilizând fotocatalizator de dimensiuni mari (20 x 30 cm²), cu posibilitatea reglării debitului soluției de poluant;
- *simulator solar* vertical echipat cu 20 de lampi UV de tip Osram, Ultra-Vitalux 300 W și 52 de lampi VIS de tip Osram, HaloparALU 100W, cu intensitatea radiației solare simulate de ~ 800 W/m² din care 19 W/m² corespund radiației UV;

- piranometru de tip BF3, Delta-T utilizat pentru măsurarea intensității radiației (iradianței);
- pH - metru, Consort multi-parameter analyser – utilizat pentru măsurarea pH-ului soluțiilor de poluant.

II.2. Obținerea și caracterizarea pulberii de nitrură de carbon grafitată

Nitrura de carbon grafitată a fost obținută prin calcinarea precursorilor de tip uree și de tip melamină la două temperaturi, respectiv 550°C și 600°C.

II.2.1. Pulbere de nitrură de carbon grafitată obținută prin calcinarea precursorului uree

Pornind de la receptura, [34], în prima etapă s-a obținut pulberea de nitrură de carbon grafitată prin calcinarea precursorului de tip uree (CH_4N_2O) la două temperaturi diferite, $T = 550^\circ\text{C}$, respectiv $T = 600^\circ\text{C}$.

II.2.2. Pulbere de nitrură de carbon grafitată obținută prin calcinarea precursorului melamină

A doua etapă a constat în obținerea pulberii de nitrură de carbon grafitată prin polimerizarea/calcinarea precursorului de tip melamină ($C_3H_6N_6$) tot la temperaturi de $T = 550^\circ\text{C}$, respectiv $T = 600^\circ\text{C}$, [35].

Pulberile de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, au fost caracterizate din punct de vedere structural (XRD), morfologic (SEM, AFM) și al compoziției elementale superficiale (EDX). Pentru a putea fi inserate în sinteza sol-gel, pulberile de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ au fost dispersate în etanol, obținându-se astfel dispersii de concentrație 70 mg/mL.

II.3. Depunerea straturilor subțiri cu proprietăți fotocatalitice

S-a urmărit obținerea de straturi subțiri fotocatalitice VIS – active prin integrarea nitrurii de carbon grafitată în matricea de dioxid de titan, utilizând două dintre cele mai fezabile tehnici experimentale: (a) depunerea prin pulverizare cu piroliză (SPD) și (b) sinteza sol – gel urmată de depunerea prin pulverizare a solului diluat în raport volumic, sol:EtOH1:5_(v). Utilizând cele două tehnici, au fost obținute atât filme subțiri de tip *monostrat* (depunerea prin pulverizarea solului diluat de $\text{TiO}_2 - g\text{-C}_3\text{N}_4$ pe substrat de sticlă/FTO (de dimensiuni mici $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$) cât și filme subțiri *dublu-strat* (de dimensiuni mici $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ și de dimensiuni mari $20 \times 30 \text{ cm}^2$ prin depunerea unui strat 1 intermediar de TiO_2 utilizând metoda SPD peste care s-a depus un strat 2 de $\text{TiO}_2 - g\text{-C}_3\text{N}_4$ prin pulverizarea solului diluat).

II.3.1. Depunerea prin pulverizare cu piroliză (SPD) a stratului intermediar de TiO_2

Tehnica de depunere prin pulverizare cu piroliză (SPD) a constat în depunerea unui prim strat de dioxid de titan pe un substrat de sticlă/FTO ($1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$) la temperatura de 400°C cu un număr de 30 secvențe de pulverizare și pauză de 60 secunde între două secvențe consecutive. După obținere, straturile au fost tratate termic la temperatura de 450°C , timp de 3 ore rezultând stratul subțire:

sticlă/FTO/TiO₂_SPD. Sistemul precursor a utilizat: solvent – etanol, precursor tetraizopropoxid de titan și agentul de complexare acetilacetona în raport volumic TTIP : AcAc : EtOH = 1 : 1 : 15_(v).

Înainte de depunere, substraturile au fost curățate cu apă și detergent în baia de ultrasunete timp de 10 minute; au fost clătite mai întâi cu apă distilată și apoi cu etanol și uscate în flux de aer.

II.3.2. Obținerea prin metoda sol- gel (SG) a stratului subțire TiO₂_SG și a stratului compozit de tip TiO₂ – g-C₃N₄_SG

Au fost obținute straturi subțiri de TiO₂ și compozite de tip TiO₂ – g-C₃N₄ utilizând *sinteza sol-gel* urmată de pulverizarea solului diluat. În sinteza sol-gel a stratului compozit s-a utilizat ca precursor TTIP, dispersie etanolică de g-C₃N₄, c = 70 mg/mL (dispersia de g-C₃N₄ este etanolică, aceasta înlocuind parțial sau total mediul continuu, etanol, care trebuia adăugat în sinteza solului), agent de complexare acetilacetona, acid acetic pentru asigurarea pH-ului de reacție (pH = 5) și apă pentru hidroliză în raport volumic TTIP:g-C₃N₄:EtOH:AcAc:HAc:H₂O = 1:0,52:0,27:0,04:0,009:0,12_(v). Solul a fost ultrasonat timp de 1,5 ore, apoi diluat în raport volumic, sol:etanol = 1:5_(v) și ultrasonat înainte de depunere 0,5 ore. Depunerea prin pulverizare a solului diluat de TiO₂ și respectiv TiO₂ – g-C₃N₄ pe substratul de sticlă/FTO (1,5 x1,5 cm²) a fost efectuată la temperatura de 100°C cu un număr de 15 secvențe de pulverizare; pauza între două secvențe consecutive a fost de 60 secunde. După depunere, straturile au fost tratate termic, la temperatura de 450°C timp de 2 ore.

II.3.3. Obținerea compozitelor dublu-strat de tip TiO₂_SPD / TiO₂ – g-C₃N₄_SG utilizând metoda SPD și depunerea prin pulverizare a solului compozit

Evaluând rezultatele obținute utilizând compozitele monostrat, cercetarea a continuat cu depunerea compozitelor de tip dublu-strat, prin cuplarea celor două tehnici SPD și SG urmărind cu precădere proprietățile de interes ale fotocatalizatorilor: VIS-activarea, îmbunătățirea eficienței în procesele fotocatalitice și stabilitatea în mediul apos.

II.3.3.1. Obținerea de straturi subțiri compozite în care s-a utilizat pulberea de g-C₃N₄, obținută prin calcinarea precursorului uree

S-au depus compozite dublu-strat cu matrice de TiO₂ și umplutură de g-C₃N₄ utilizând în sinteza solului compozit, pulberea de g-C₃N₄ obținută prin calcinarea precursorului uree la T = 550°C și T = 600°C. Inițial s-a urmărit optimizarea temperaturii tratamentului termic aplicat compozitului final, acestea fiind tratate termic la trei temperaturi diferite: T = 150°C, T = 450°C și T = 480°C; apoi s-a urmărit influența stratului intermediar de TiO₂_SPD și optimizarea conținutului de g-C₃N₄ în compozit 1% ... 20%.

II.3.3.2. Obținerea de straturi subțiri compozite în care s-a utilizat pulberea de g-C₃N₄, obținută prin calcinarea precursorului melamină

Comparativ au fost obținute și compozite dublu-strat în care pulberea de g-C₃N₄ utilizată a fost obținută prin calcinarea precursorului melamină, conform Cap. II.2.2.

II.4. Caracterizarea straturilor subțiri fotocatalitice

Straturile subțiri obținute au fost caracterizate utilizând tehnicile de Difrakție de raze X (XRD), Microscopie de forță atomică (AFM) și Microscopie electronică de baleiaj (SEM), Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie EDX, Spectroscopie UV –VIS.

II.5. Testarea activității fotocatalitice a straturile subțiri compozite, la nivel de laborator, în regim static sub iradiere cu radiație UV și UV+VIS

După ce au fost caracterizate, straturile subțiri compozite, au fost testate în procese fotocatalitice. Activitatea fotocatalitică a straturilor subțiri compozite (plăcuțe de dimensiuni de 1,5 x 1, 5 cm²) a fost investigată prin fotodegradarea poluantului standard albastru de metilen (MB) într-o soluție diluată cu concentrația, $c = 10$ ppm (STAS:ISO 10678; 2010, [36]), în regim static. Pentru a evalua VIS-activarea compozitelor în urma integrării g-C₃N₄ în matricea de TiO₂, experimente fotocatalitice au fost efectuate sub iradiere cu radiație UV și cu radiație UV+VIS utilizând și poluantul incolor imidacloprid (IMD) de concentrație, $c = 10$ ppm.

În experimentele derulate în regim static, straturile subțiri compozite au fost imersate în 20 mL soluție de albastru de metilen (MB) de concentrație 10 ppm la pH natural, ($\text{pH}_{\text{soluție MB}} = 6,98$) și au fost ținute la întuneric timp de 1 oră pentru atingerea echilibrului de adsorbție-desorbție. Apoi au fost supuse iradierii timp de 8 ore în fotoreactorul de laborator utilizând:

- (a) radiație solară simulată UV+VIS (2 lampi UV + 5 lampi VIS) cu iradianță $G = 55 \text{ W/m}^2$
- (b) radiație UV (2 lampi UV) cu iradianță $G = 3 \text{ W/m}^2$.

În paralel au fost realizate teste de adsorbție în condiții similare celor de fotocataliză dar la întuneric, pentru a identifica contribuția adsorbției în procesul de îndepărtare a poluantului.

Experimente fotocatalitice au fost efectuate și la o valoare optimizată a pH-ului soluției diluate de MB sau IMD ($\text{pH}_{\text{soluție MB/IMD}} = 8,50$) în urma evaluării punctelor izoelectrice (PZC); experimentele au fost realizate în condiții similare celor utilizate în testele derulate la pH natural.

Eficiența procesului de fotodegradare a fost evaluată, conform ec. (7), prin măsurarea absorbției soluției de poluant din oră în oră utilizând spectrofotometrul UV-VIS (Perkin Elmer Lambda 950) la maximum de absorbție a albastrului de metilen ($\lambda_{\text{max MB}} = 664 \text{ nm}$) respectiv, al imidaclopridului ($\lambda_{\text{max IMD}} = 269 \text{ nm}$).

$$\eta = \frac{A_i - A_t}{A_i} \cdot 100 \quad [\%] \quad (7)$$

unde: η – eficiența procesului;

A_i – absorbția soluției inițiale de MB/IMD;

A_t – absorbția soluției de MB/IMD la momentele de timp fixate.

II.6. Testarea activității fotocatalitice a straturilor subțiri compozite, în regim dinamic, la nivel de demonstrator

Compozitul optimizat la nivel de laborator, a fost depus pe suprafețe mari (suprafață totală de 600 cm²). În experimentele fotocatalitice s-au utilizat 5 litri de soluție de albastru de metilen, 10 ppm, la $pH_{\text{soluție MB}} = 8,50$. Experimentul a fost efectuat în flux continuu, variind debitul soluției de poluant, $D = 0,5; 1$ și $1,5$ L/min în trei experimente diferite. Durata procesului de fotocataliză a fost 1 oră de adsorbție (la întuneric) urmată de 8 ore de iradiere cu radiație solară simulată UV+VIS, cu iradianță $G_{UV+VIS} = 800$ W/m², din care $G_{UV} = 19$ W/m². Eficiența de fotodegradare a albastrului de metilen utilizând straturile compozite și stabilitatea acestor straturi au fost testate prin realizarea a 3 cicluri succesive de fotocataliză cu specificarea că, după fiecare ciclu, fotocatalizatorul a fost regenerat prin spălare cu apă distilată (5 litri) în flux continuu, timp de 30 de minute, la debit de 0,5 L/min, 1 L/min, respectiv 1,5 L/min.

Pentru a evidenția VIS - senzitivizarea datorată colorantului albastrului de metilen sub iradiere cu radiație VIS și totodată pentru a investiga VIS-activarea compozitului, au fost efectuate teste de fotocataliză utilizând poluantul incolor imidacloprid (IMD), de concentrație 10 ppm.

II.7. Evaluarea stabilității straturilor subțiri fotocatalitice în mediul apos

Stabilitatea straturilor fotocatalitice a fost urmărită prin variații de transmitanță în domeniul VIS, $\lambda = 400 \dots 800$ nm, (Spectrofotometru UV – Vis – NIR, Perkin Elmer 950), prin investigarea morfologiei (SEM, S-3400N-Hitachi și AFM, Ntegra Spectra, NT-MDT) și evaluarea rugozității (RMS - AFM) fotocatalizatorului înainte și după procesul de fotocataliză.

CAPITOLUL III. Straturi subțiri fotocatalitice de tip TiO₂_SPD și TiO₂_SG utilizate pentru fotodegradarea poluantului standard, albastru de metilen

Straturile subțiri fotocatalitice cu suprafețe de dimensiuni mici (1,5 x 1,5 cm²) obținute prin metoda depunerii prin pulverizare cu piroliză (SPD) respectiv, prin tehnica sol-gel (SG) urmată de depunerea prin pulverizare a solului diluat de TiO₂, au fost caracterizate din punct de vedere al structurii (XRD), morfologiei (SEM și AFM), rugozității (valori RMS) și al compoziției elementale superficiale (EDX), fiind apoi investigate în teste de fotocataliză derulate în regim static, utilizând o soluție diluată de albastru de metilen (MB, 10 ppm) la pH natural și la pH optimizat.

III.1. Caracterizarea structurală, morfologică, de compoziție elementală și rugozitate a straturilor TiO₂_SPD și TiO₂_SG

Difractogramele de raze X, au indicat pentru ambele tipuri de probe prezența peak-urilor caracteristice fazei cristaline a polimorfului TiO₂ anatas, peak-uri cu intensitate mai mare în cazul stratului subțire obținut prin pulverizarea solului de TiO₂, care a avut grad de cristalinitate mai ridicat. Pe lângă peak-urile caracteristice fazei cristaline de TiO₂ anatas se evidențiază și peak-urile caracteristice SnO₂ cassiterite corespunzătoare substratului utilizat, sticlă/FTO care a confirmat depunerea de straturi subțiri.

În morfologia stratului de TiO_2 depus prin pulverizare cu piroliză, s-a observat un aspect relativ uniform, fiind prezente câteva aglomerate de TiO_2 pe suprafață, indicând astfel o bună aderență/compatibilitate a stratului depus pe substratul sticlă/FTO. Comparativ, stratul subțire de TiO_2 depus prin pulverizarea solului diluat prezintă o morfologie cu numeroase agregate/aglomerări de TiO_2 pe suprafață; de asemenea pe acest strat au fost prezente microfisuri, datorate obținerii unui strat prea gros sau datorită compatibilității mai reduse dintre stratul TiO_2 depus prin pulverizarea solului și substrat.

III.2. Selectarea pH-ului mediului de lucru

S-au evaluat punctele izoelectrice (PZC) ale straturilor subțiri, pentru a optimiza pH-ul de lucru. În urma evaluării s-au obținut 2 puncte de inflexiune evidente corespunzătoare substratului utilizat sticlă/FTO, PZC FTO 1 = 3,80 ... 4,27 și PZC FTO 2 = 8,26 ... 8,43 și un punct de inflexiune PZC corespunzător dioxidului de titan PZC = 4,34 ... 5,34,. Pentru a acoperi toate punctele de inflexiune și pentru a favoriza atracția între suprafața fotocatalitică și poluant, ținând cont că albastrul de metilen este încărcat pozitiv la $\text{pH} > 3,8$, [37], iar suprafața stratului subțire este încărcată negativ după valoarea PZC-ului maxim, în continuare s-a hotărât ca testele de fotocataliză să fie efectuate la $\text{pH}_{\text{soluție MB}} = 8,50$ și, pentru comparație, la pH-ul natural ($\text{pH} \sim 6,98$) al soluției de colorant.

III.3. Eficiența de fotodegradare a poluantului standard albastru de metilen utilizând straturile TiO_2 _SPD și TiO_2 _SG

Eficiențe de fotodegradare ale albastrului de metilen mai mari au fost obținute utilizând stratul subțire sticlă/FTO/ TiO_2 _SG. Aceste rezultate se datorează proprietăților acestui material: grad de cristalinitate mai ridicat și valori RMS, semnificativ mai bune. Eficiențe de fotodegradare mai mari au fost obținute la $\text{pH} = 8,50$, în cazul ambelor tipuri de straturi subțiri, fapt care confirmă că pH-ul trebuie atent optimizat pentru a favoriza atracțiile electrostatice poluant - fotocatalizator. Rezultatele de fotocataliză sub iradiere cu radiație UV+VIS s-au dovedit a fi similare cu cele obținute sub iradiere cu radiație UV, confirmând activitatea fotocatalizatorului TiO_2 numai sub iradiere cu radiație UV.

III.4. Evaluarea stabilității straturilor TiO_2 _SPD și TiO_2 _SG în mediul apos

Stabilitatea straturilor subțiri a fost evaluată prin analize de morfologie, de rugozitate și prin evaluarea transmitanței straturilor înainte și după procesul de fotocataliză. Modificarile mici ale morfologiei, ușoara creștere a rugozității și variațiile mici ale transmitanței ($\Delta T = 3\%$) înainte și după fotocataliză/adsorbție, a indicat o bună stabilitate a acestor straturi în mediul apos.

Concluziile capitolului III

Straturi subțiri de tip TiO_2 obținute prin metoda SPD și prin pulverizarea solului diluat de TiO_2 (sinteza sol-gel), au fost investigate la nivel de laborator în procese fotocatalitice, utilizând poluantul albastru de metilen dintr-o soluție diluată de concentrație 10 ppm. Eficiențe de

fotodegradare ale albastrului de metilen mai mari au fost obținute pe straturile subțiri de tip sticlă/FTO/TiO₂_SG, acestea fiind corelate cu proprietățile materialului. Efectuarea testelor de fotocataliză la pH = 8,50 au condus la eficiențe de fotodegradare ale poluantului mai mari în cazul ambelor tipuri de straturi subțiri, datorită eficiențelor de adsorbție mai mari (după o oră de întuneric), confirmând necesitatea optimizării pH-ului de lucru.

Stabilitatea bună în mediul apos a straturilor subțiri, a fost demonstrată prin variațiile mici de transmitanță și de rugozitate și prin modificările reduse ale morfologiei la valori de pH cuprinse între 7 – 8,50, valori de pH necesare/utilizate în procesele de epurare.

Având în vedere că rezultatele obținute confirmă activarea TiO₂ exclusiv sub iradiere cu radiație UV, pentru îmbunătățirea activității fotocatalitice este necesară utilizarea unor surse de energie artificiale, fapt care ridică costul procesului. Pentru a avea costuri cât mai reduse ale procesului, dar și activitate fotocatalitică bună, cea mai bună soluție este activarea fotocatalizatorului sub iradiere cu radiație VIS, utilizând astfel o mai mare proporție din radiația solară.

În această lucrare s-a propus obținerea straturilor subțiri compozite VIS-/solar active prin integrarea nitrurii de carbon grafitată în matricea de TiO₂ și investigarea acestora în procese fotocatalitice.

CAPITOLUL IV. Compozite dublu-strat TiO₂_SPD/TiO₂ – g-C₃N₄_SG utilizate în fotodegradarea poluanților organici din apă. Experimente fotocatalitice la nivel de laborator, în regim static

Au fost obținute compozite cu matrice de TiO₂ și umplutură de nitrură de carbon grafitată (g-C₃N₄). S-a studiat eficiența de fotodegradare a poluanților albastru de metilen și imidacloprid, VIS-activarea și stabilitatea compozitelor în mediul apos, urmărind: optimizarea temperaturii tratamentului termic aplicat compozitului final, influența stratului intermediar de TiO₂_SPD și influența conținutului de g-C₃N₄ în compozit.

IV.1. Caracterizarea structurală, morfologică și de compoziție elementală superficială a pulberilor de g-C₃N₄

Difractogramele de raze X, Fig. 4, au indicat obținerea nitrurii de carbon grafitată (g-C₃N₄) prin prezența peak-urilor caracteristice la $2\theta = 13^\circ$ și $2\theta = 27 \dots 28^\circ$ pentru toate cele patru tipuri de pulberi care au grad de cristalinitate de 46 ... 55%. Obținerea nitrurii de carbon grafitată a fost susținută și de rezultatele compoziției elementale superficiale.

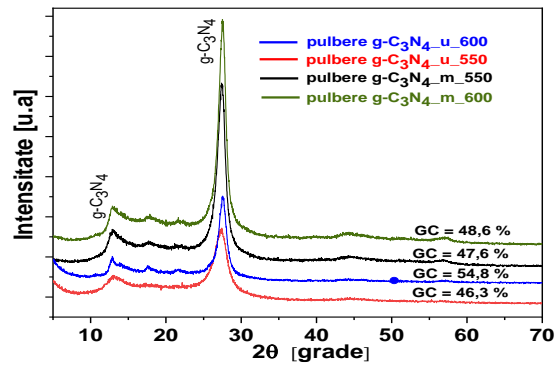


Fig. 4 Difractograma de raze X pentru cele 4 pulberi de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ obținute din precursor uree (u) și precursor melamină (m) la $T = 550^\circ\text{C}$ respectiv la $T = 600^\circ\text{C}$

IV.2. Influența temperaturii de tratament termic a compozitelor dublu strat $\text{TiO}_2\text{-SPD/TiO}_2 - g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-SG}$ asupra stabilității straturilor și asupra eficienței de fotodegradare a poluantului standard albastru de metilen

S-au obținut compozite dublu-strat de tip sticlă/FTO/ $\text{TiO}_2\text{-SPD/TiO}_2 - g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-SG}$ cu 5% $g\text{-C}_3\text{N}_4$ în stratul 2 compozit. Nitrura de carbon grafitată utilizată în sinteza sol-gel a acestor compozite, a fost obținută din precursor uree la $T = 550^\circ\text{C}$ și $T = 600^\circ\text{C}$. Straturile compozite au fost tratate termic la trei temperaturi diferite: $T_{\text{TT}} = 150^\circ\text{C}$; $T_{\text{TT}} = 450^\circ\text{C}$, respectiv $T_{\text{TT}} = 480^\circ\text{C}$ urmărind astfel influența temperaturii tratamentului termic aplicat compozitului dublu-strat asupra stabilității în mediul apos și asupra eficienței de fotodegradare a poluantului albastru de metilen dintr-o soluție diluată cu concentrația 10 ppm. Au fost efectuate caracterizări de structură și morfologie, respectiv determinări de rugozitate și de transmitanță a compozitelor dublu-strat.

Spectrele de difracție de raze X, au indicat prezența peak-urilor caracteristice fazei cristaline a polimorfului TiO_2 anatas, peak-uri cu intensitate mai mare în cazul compozitelor tratate termic la $T = 450^\circ\text{C}$ și $T = 480^\circ\text{C}$, comparativ cu compozitele tratate termic la $T = 150^\circ\text{C}$, unde intensitatea peak-urilor a fost mult mai redusă. Pe lângă acestea au fost evidențiate și peak-urile de SnO_2 cassiterite, acestea fiind datorate substratului utilizat. Formarea fazei cristaline a polimorfului TiO_2 -anatas la $T > 450^\circ\text{C}$, conduce la creșterea gradului de cristalinitate, iar diferența de cristalinitate relativ nesemnificativă între compozitele tratate termic la $T = 450^\circ\text{C}$ și $T = 480^\circ\text{C}$ se datorează variației mici de temperatură.

Straturile subțiri compozite au prezentat o morfologie cu agregate/aglomerări de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ acoperite cu TiO_2 distribuite neuniform pe suprafața filmului. În cazul compozitelor tratate termic la $T = 150^\circ\text{C}$ și $T = 450^\circ\text{C}$ se observă o distribuție mai uniformă a agregatelor pe suprafața filmului comparativ cu compozitul tratat termic la $T = 480^\circ\text{C}$, când are loc o reorganizare a agregatelor.

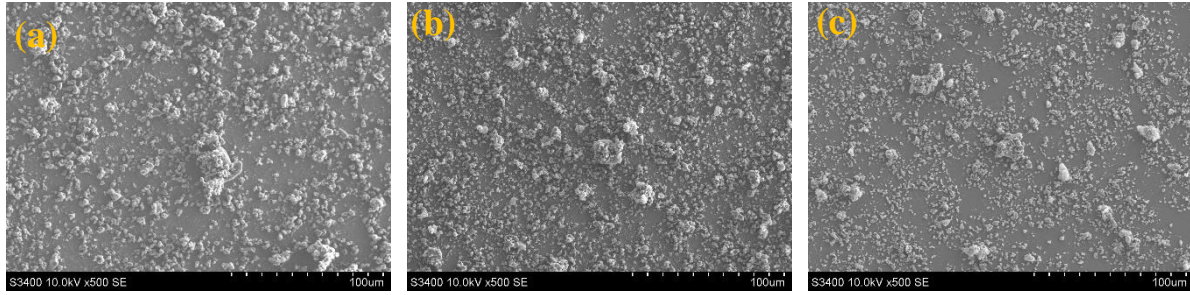


Fig. 5 Imagini SEM pentru straturi subțiri compozite de tip sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ – g-C₃N₄_550_SG; (a) $TT_{compozit} = 150^{\circ}C$; (b) $TT_{compozit} = 450^{\circ}C$; (c) $TT_{compozit} = 480^{\circ}C$

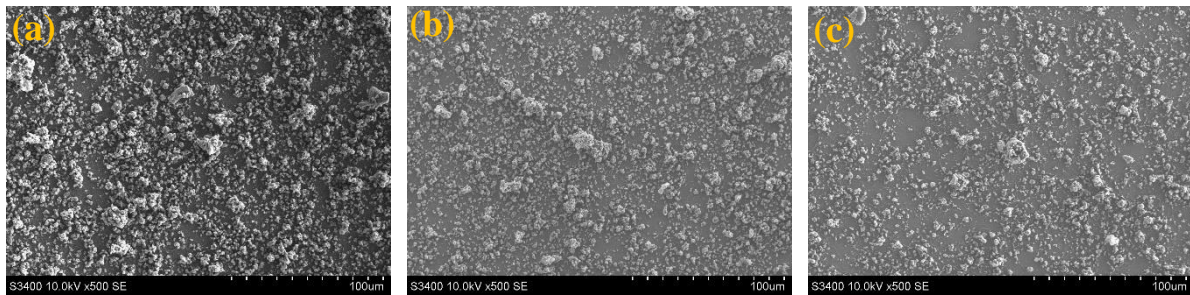


Fig. 6 Imagini SEM pentru straturi subțiri compozite de tip sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ – g-C₃N₄_600_SG; (a) $TT_{compozit} = 150^{\circ}C$, (b) $TT_{compozit} = 450^{\circ}C$; (c) $TT_{compozit} = 480^{\circ}C$

Valorile de rugozitate ale straturilor subțiri sunt și ele similare pentru cele două tipuri de pulberi utilizate în obținerea compozitelor, însă este de reținut creșterea rugozității odată cu creșterea temperaturii tratamentului termic, Tabel 1. Deși, variațiile de rugozitate între compozite sunt mici, acestea pot influența eficiența fotocatalitică prin favorizarea etapei de adsorbție.

Tabel 1 Valori ale rugozității compozitelor dublu-strat

Nume proba	$TT_{compozit}$	Valori RMS [nm]
<i>Rugozitatea compozitelor de tip sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ – g-C₃N₄_550_SG</i>		
(a) sticlă/FTO/TiO ₂ _SPD/TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _550_SG	150	265
(b) sticlă/FTO/TiO ₂ _SPD/TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _550_SG	450	273
(c) sticlă/FTO/TiO ₂ _SPD/TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _550_SG	480	301
<i>Rugozitatea compozitelor de tip sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ – g-C₃N₄_600_SG</i>		
(a) sticlă/FTO/TiO ₂ _SPD/TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _600_SG	150	270
(b) sticlă/FTO/TiO ₂ _SPD/TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _600_SG	450	267
(c) sticlă/FTO/TiO ₂ _SPD/TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _600_SG	480	297

Eficiențe de fotodegradare a MB mai ridicate, Fig. 7 au fost obținute utilizând compozitele tratate termic la temperatura de 450°C comparativ cu $T = 150^{\circ}C$. La temperaturi mai mari de 450°C procesul decurge cu eficiență mai redusă, aceste rezultate putând fi corelate cu valorile mai reduse ale gradului de cristalinitate și cu valorile RMS ale straturilor subțiri. De asemenea eficiențele de

fotodegradare mai mici sub iradiere cu radiație UV comparativ cu eficiențele de fotodegradare a MB obținute sub iradiere cu radiație UV+VIS ($\eta_{UV+VIS} > \eta_{UV}$) au demonstrat VIS - activarea compozitelor în urma integrării g-C₃N₄ ca umplutură. Experimentele fotocatalitice realizate la pH_{soluție MB} = 8,50 au decurs cu eficiențe de fotodegradare a MB cu aproximativ 10% mai mari, indicând din că selectarea pH-ului de lucru reprezintă o etapă importantă care trebuie atent realizată.

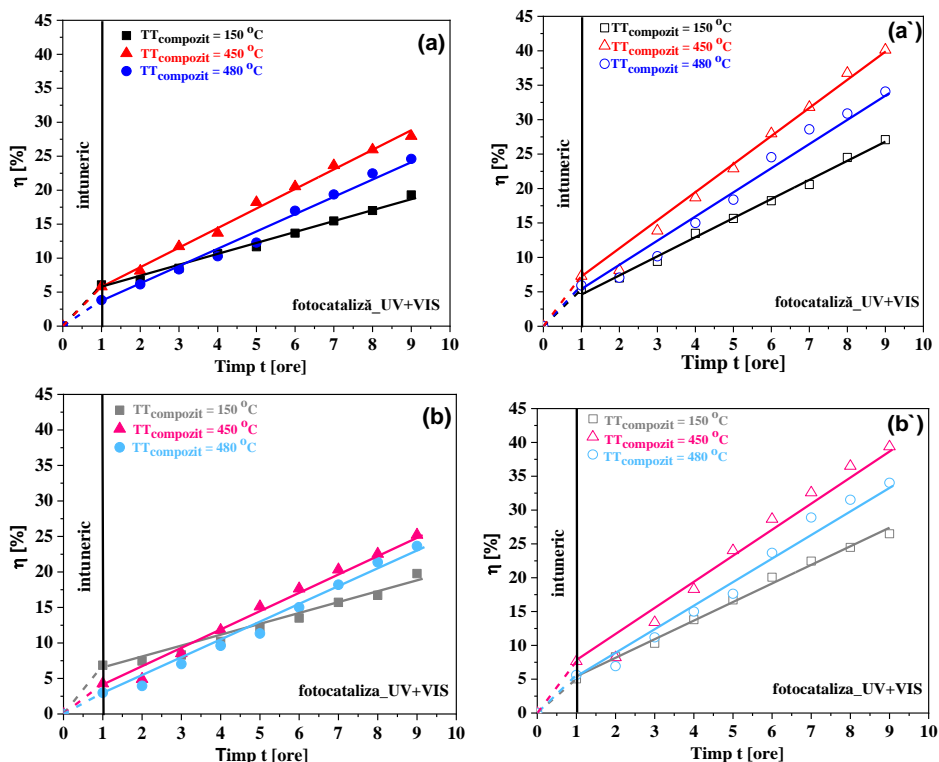


Fig. 7 Eficiențe de fotodegradare ale MB sub iradiere cu radiație UV+VIS pe compozite funcție de temperatura tratamentului termic și pH-ul de lucru:

sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ - g-C₃N₄_550_SG: (a) pH_{soluție MB} = 6,98 și (a') pH_{soluție MB} = 8,50 și sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ - g-C₃N₄_600_SG: (b) pH_{soluție MB} = 6,98 și (b') pH_{soluție MB} = 8,50

Rezultatele obținute au demonstrat că temperatura tratamentului termic aplicat compozitului final influențează atât eficiența de fotodegradare a MB cât și stabilitatea în mediul apos a straturilor subțiri compozite. Pentru investigațiile următoare s-a recomandat tratarea termică a compozitului final la, $T = 450^{\circ}C$, timp de 2 ore și utilizarea pulberii de g-C₃N₄ obținută din precursor uree, la $T = 550^{\circ}C$. Cercetarea a continuat cu obținerea compozitelor monostrat și dublu-strat urmărind influența stratului intermediar de TiO₂_SPD.

IV.3. Influența stratului intermediar TiO₂_SPD asupra eficienței de fotodegradare a poluantului standard albastru de metilen

În continuare a fost investigată influența stratului intermediar de TiO₂_SPD din structura compozitului dublu-strat asupra eficienței de fotodegradare a poluantului albastru de metilen.

Analiza spectrelor de difracție de raze X, Fig. 8, a indicat prezența peak-urilor caracteristice polimorfului TiO_2 anatase și SnO_2 corespunzător stratului FTO (sticlă/FTO) cu o intensitate mai accentuată a peak-ului de TiO_2 anatase în compozitul dublu-strat, aspect confirmat și de gradul de cristalinitate mai ridicat, Tabel 2. Gradul de cristalinitate mai mare pe compozitul dublu-strat se datorează aderenței ridicate a stratului 2 la substratul similar (film de TiO_2) care favorizează ordonarea stratului 2 ($\text{TiO}_2 - \text{g-C}_3\text{N}_4_SG$) pe un substrat sticlă/FTO/ TiO_2_SPD comparativ cu dezvoltarea stratului compozit pe un substrat cu care similaritățile sunt mai reduse (substratul sticlă/FTO).

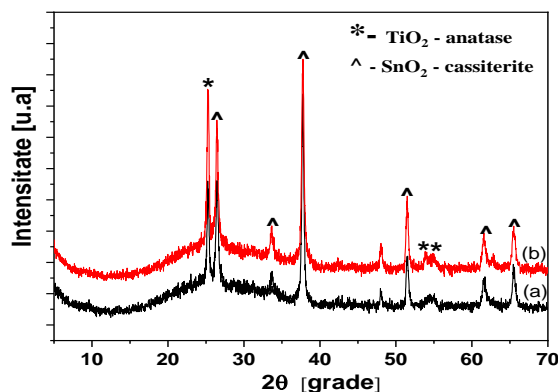


Fig. 8 Difractograma de raze X a straturilor subțiri compozite: (a) sticlă/FTO/ $\text{TiO}_2_SPD/\text{TiO}_2 - \text{g-C}_3\text{N}_4_SG_5\%$ și (b) sticlă/FTO/ $\text{TiO}_2 - \text{g-C}_3\text{N}_4_SG_5\%$

Tabel 2 Gradul de cristalinitate a straturilor subțiri compozite

Proba	Grad de cristalinitate, GC [%]
(a) sticlă/FTO/ $\text{TiO}_2 - \text{g-C}_3\text{N}_4_SG_5\%$	44,5
(b) sticlă/FTO/ $\text{TiO}_2_SPD/\text{TiO}_2 - \text{g-C}_3\text{N}_4_SG_5\%$	47,5

Comparativ cu filmele subțiri dublu-strat unde morfologia prezintă aglomerări distribuite mai uniform pe suprafața filmului, straturile subțiri compozite fără strat intermediar de TiO_2 au o morfologie cu mai multe aglomerări. Aceste se pot datora aglomerării aleatorii a $\text{g-C}_3\text{N}_4$ în anumite zone, concluzionând astfel, că depunerea stratului 2 compozit pe un substrat de tip sticlă/FTO/ TiO_2_SPD favorizează obținerea unui strat cu un grad de uniformitate mai ridicat, Fig. 9.

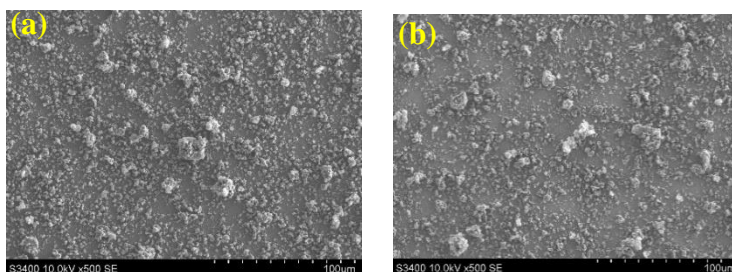


Fig. 9 Imagini SEM și AFM evidențiind morfologia straturilor subțiri compozite (a) sticlă/FTO/ $\text{TiO}_2_SPD/\text{TiO}_2 - \text{g-C}_3\text{N}_4_SG_5\%$ și (b) sticlă/FTO/ $\text{TiO}_2 - \text{g-C}_3\text{N}_4_SG_5\%$

Cele mai bune rezultate în procesul de fotodegradare a albastrului de metilen au fost obținute utilizând filmele subțiri compozite dublu-strat. Explicația acestor valori este datorată atât proprietăților structurale cât și morfologiei mai uniforme. Rezultatele înregistrate în investigarea influenței stratului intermediar asupra activității fotocatalitice, recomandă utilizarea compozitelor dublu-strat în continuarea studiilor.

Vizând obținerea de materiale cu proprietăți fotocatalitice bune (activitate fotocatalitică, stabilitate în mediul apos și VIS-activare), dar și costuri reduse ale procesului fotocatalitic, în continuare s-a investigat utilizarea g-C₃N₄ în compozit, urmărind optimizarea conținutului acestuia în structurile TiO₂ - g-C₃N₄.

IV.4. Influența conținutului de g-C₃N₄ în stratul compozit (1 ... 20%) asupra eficienței de fotodegradare a albastrului de metilen și asupra stabilității filmului fotocatalitic sub iradiere cu radiație UV și sub iradiere cu radiație UV + VIS

Compozite dublu-strat au fost obținute variind conținutul de g-C₃N₄ (1%; 3%; 5%; 10%; 15% și 20%). S-a urmărit influența conținutului de g-C₃N₄ (obținut din precursor uree) în stratul compozit asupra eficienței de fotodegradare a poluantului albastru de metilen și asupra stabilității filmului în procese fotocatalitice realizate în regim static, la nivel de laborator.

Spectrele de difracție reprezentate în Fig. 10 au indicat prezența peak-urile caracteristice polimorfului TiO₂ anatas și peak-urile de SnO₂ cassiterite pentru toate compozitele dublu strat. Peak-ul caracteristic de g-C₃N₄ la 2θ = 27... 28° a fost prezent doar pentru compozitul dublu-strat cu 20% g-C₃N₄ Fig. 10 (A) difractograma (g), dar mai vizibil se poate observa în Fig.10 (B) când compozitul cu 20% g-C₃N₄ a fost depus pe sticlă fără strat de FTO (eliminând astfel peak-ul de SnO₂ prezent la 2θ = 26,7°); absența peak-ului de g-C₃N₄ pentru celelalte compozite este (rezultatul) conținutul mic de g-C₃N₄ și distribuții uniforme a acestuia în compozit.

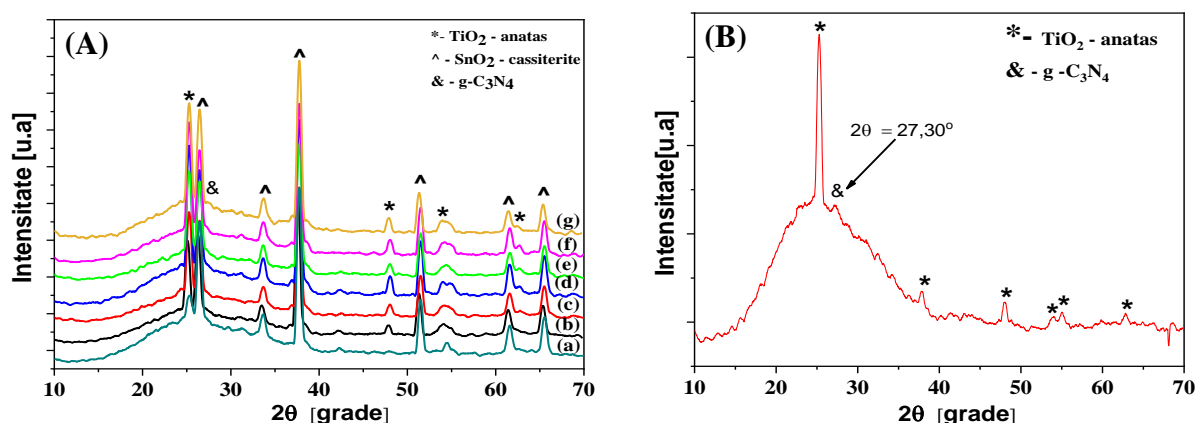


Fig. 10 Rezultatele analizelor XRD: (A) compozite dublu-strat: (a) sticlă/FTO/TiO₂_SPD; (b) sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ - g-C₃N₄_SG_1%; (c) sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ - g-C₃N₄_SG_3%; (d) sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ - g-C₃N₄_SG_5%; (e) sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ - g-C₃N₄_SG_10%; (f) sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ - g-C₃N₄_SG_15%; (g) sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ - g-C₃N₄_SG_20% și (B) compozit dublu-strat sticlă/ TiO₂_SPD/TiO₂ - g-C₃N₄_SG_20% depus pe substrat de sticlă (fără FTO)

Rezultatele analizelor XRD din Tabelul 3 arată o creștere a gradului de cristalinitate pentru compozitele dublu-strat investigate, odată cu creșterea conținutului de g-C₃N₄ în compozit până la un conținut de 10%; la conținut mai mare de g-C₃N₄, gradul de cristalinitate rămâne aproximativ constant probabil datorită aglomerării nitrurii de carbon grafitată.

Tabelul 3 Gradul de cristalinitate a stratului intermediar TiO₂_SPD și a compozitelor dublu-strat TiO₂_SPD/TiO₂ – g-C₃N₄_SG

Probă	Gradul de cristalinitate, GC [%]
(a) sticlă/FTO/TiO ₂ _SPD	39,5
(b) sticlă/FTO/TiO ₂ _SPD/TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _SG_1%	44,7
(c) sticlă/FTO/TiO ₂ _SPD/TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _SG_3%	46,3
(d) sticlă/FTO/TiO ₂ _SPD/TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _SG_5%	47,3
(e) sticlă/FTO/TiO ₂ _SPD/TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _SG_10%	49,8
(f) sticlă/FTO/TiO ₂ _SPD/TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _SG_15%	49,6
(g) sticlă/FTO/TiO ₂ _SPD/TiO ₂ – g-C ₃ N ₄ _SG_20%	50,2

Imaginile SEM au arătat că morfologia compozitelor variază în funcție de conținutul de g-C₃N₄, o creștere a acestui conținut având ca rezultat mai multe agregate și/sau plăcuțe de g-C₃N₄ acoperite cu TiO₂. Mai mult, la un conținut mai mare de g-C₃N₄ în compozit (15% și 20%) apar aglomerări semnificative ale umpluturii la suprafața filmului, confirmat de analiza compoziției elementale superficiale.

S-au observat mici modificări ale morfologiei compozitelor după procesul de fotocataliză (trecerea parțială a agregatelor de TiO₂ în soluție), însă efectuarea testelor la pH optimizat (pH = 8,50) nu pare să influențeze stabilitatea compozitelor. Micile modificări morfologice au fost corelate cu variațiile mici de rugozitate și variațiile de transmitanță demonstrând obținerea unor materiale fotocatalitice stabile pe domeniul de pH investigat (6,98 – 8,50).

Rezultatele de fotocataliză, au indicat VIS-activarea compozitelor chiar și la un conținut scăzut de g-C₃N₄ atunci când se utilizează sistemul tandem, înregistrându-se eficiențe de fotodegradare mai scăzute sub iradiere cu radiație UV în comparație cu eficiențele de fotodegradare înregistrate sub iradiere cu radiație UV + VIS. Eficiența de fotodegradare a albastrului de metilen la pH_{soluție MB} = 8,50 a indicat valori mai mari cu aproximativ 13% decât rezultatele înregistrate la pH-ul natural, confirmând din nou efectul pozitiv al atracției electrostatice poluant-fotocatalizator. Cele mai bune rezultate în fotodegradarea MB s-au obținut pe compozitele cu conținut de 5% g-C₃N₄, sugerând că acesta este conținutul optim în compozitele TiO₂ – g-C₃N₄.

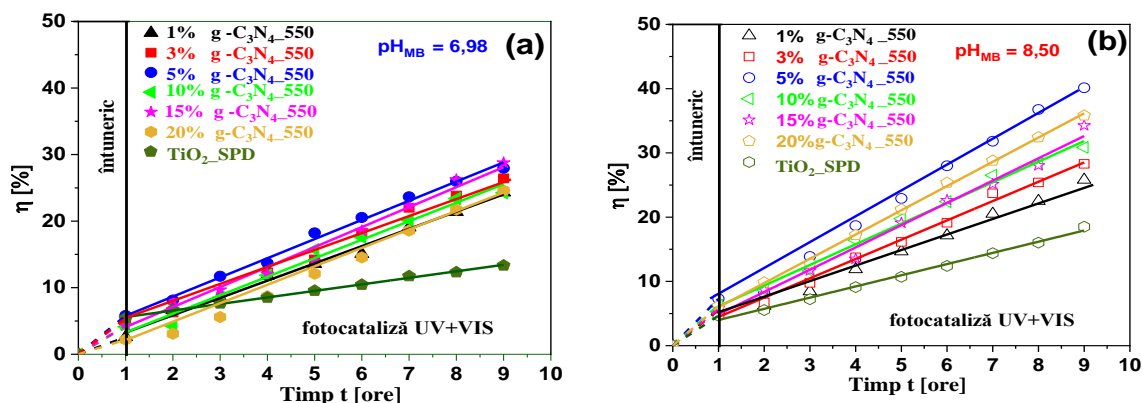


Fig. 11 Eficiența de fotodegradare a MB sub iradiere cu radiație UV + VIS înregistrată în timpul proceselor în regim static, pe stratul intermediar TiO_2_SPD și pe compozitele dublu strat $TiO_2_SPD/TiO_2 - g-C_3N_4$ 1 ... 20%_SG la: (a) $pH_{soluție\ MB} = 6,98$ și (b) $pH_{soluție\ MB} = 8,50$

Cele mai promițătoare rezultate vizând activitatea fotocatalitică și stabilitatea în condițiile de lucru au fost obținute utilizând compozitul dublu-strat sticlă/FTO/ $TiO_2_SPD/TiO_2 - g-C_3N_4_SG$ cu 5% $g-C_3N_4$ în compozit, recomandându-se utilizarea acestuia în continuarea studiilor de cercetare. De asemenea VIS-activarea compozitului optim a fost demonstrată și prin fotodegradarea poluantului incolor imidacloprid (IMD). Analizând toate aceste rezultate, se recomandă testarea la nivel de demonstrator a compozitului cu conținutul de 5% $g-C_3N_4$ într-o structură de tip sticlă/FTO/ $TiO_2_SPD/TiO_2 - g-C_3N_4_SG_5\%$, iar $g-C_3N_4$ utilizată să fie obținută prin calcinarea ureei la $T = 550^\circ C$.

Concluziile capitolului IV

S-au obținut compozite mono și dublu-strat cu matrice de TiO_2 și umplutură de $g-C_3N_4$ prin cuplarea tehnicii de *depunere prin pulverizare cu piroliză* (SPD) și *sinteza sol-gel* (SG) urmată de pulverizarea solului $TiO_2 - g-C_3N_4$, utilizând substraturi de sticlă și sticlă/FTO de dimensiuni mici ($1,5 \times 1,5\text{ cm}^2$). Activitatea fotocatalitică și stabilitatea compozitelor a fost urmărită vizând optimizarea temperaturii tratamentului termic aplicat stratului compozit, optimizarea structurii compozitelor mono sau dublu-strat și optimizarea conținutului de $g-C_3N_4$ în compozite (1% ... 20%).

Rezultatele obținute au demonstrat că temperatura tratamentului termic aplicat compozitului final influențează atât eficiența de fotodegradare a MB cât și stabilitatea în mediul apos a straturilor subțiri compozite. Temperatura și durata *optimă* de tratament termic aplicat compozitului au fost $T = 450^\circ C$, timp de 2 ore.

S-a demonstrat că utilizarea unui strat intermediar de TiO_2 deșus între substratul sticlă/FTO și stratul compozit $TiO_2 - g-C_3N_4$, îmbunătățește activitatea fotocatalitică a compozitelor, iar stabilitatea în mediul de lucru nu este afectată negativ din acest punct de vedere.

Investigând influența conținutului de $g-C_3N_4$ în compozit asupra activității fotocatalitice, rezultatele înregistrate în regim static, la scară de laborator, au sugerat un *conținut optim de 5% $g-C_3N_4$* în stratul compozit, când eficiența fotodegradării MB este de până la 41% după nouă ore de proces.

Eficiențele de fotodegradare mai mici sub iradiere cu radiație UV comparativ cu eficiențele de fotodegradare a MB înregistrate sub iradiere cu radiație UV+VIS demonstrează VIS - activarea compozitelor în urma integrării g-C₃N₄ ca umplutură în matricea de TiO₂, chiar și la conținuturi mici de g-C₃N₄. VIS-activarea compozitelor a fost confirmată și prin rezultatele experimentelor fotocatalitice utilizând ca poluant (incolor) pesticidul imidacloprid (IMD).

Analizând rezultatele obținute, straturile subțiri compozite de tip sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ – g-C₃N₄_SG cu conținut de 5% g-C₃N₄ (g-C₃N₄ obținut din precursor uree) au fost recomandate pentru utilizarea în procesele de epurare avansată a apelor uzate, în etapa următoare, pe fotoreactorul demonstrator.

CAPITOLUL V. Investigarea compozitului dublu-strat optimizat de tip sticlă/FTO/TiO₂_SPD/ TiO₂ – g-C₃N₄_SG, în regim dinamic, la nivel de demonstrator

Compozitul dublu-strat selectat ca fiind optim având structura sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ – g-C₃N₄_SG_5% a fost depus pe suprafețe mai mari (20 x 30 cm²) în condiții similare celor de obținere a compozitului pe suprafețe de dimensiuni mici (1,5 x 1,5 cm²) și a fost investigat prin efectuarea testelor de fotocataliză în fotoreactorul demonstrator, în regim dinamic.

V.1. Caracterizarea structurală și morfologică a compozitului dublu-strat, utilizat în fotoreactorul demonstrator

Structura și morfologia compozitului selectat pentru a fi depus pe suprafețe mari au fost similare cu cele înregistrate pe compozitul dublu-strat depus pe suprafețe mici.

V.2. Eficiența de fotodegradare a poluantului standard albastru de metilen utilizând compozitul dublu-strat TiO₂_SPD/TiO₂ – g-C₃N₄_SG în foto-reactorul demonstrator, în regim dinamic, sub iradiere cu radiație solară simulată

În experimentul fotocatalitic realizat la nivel de demonstrator s-au utilizat 5 litri de soluție diluată (10 ppm) de albastru de metilen la pH_{soluție MB} = 8,50. Experimentul a fost efectuat în flux continuu, la trei valori diferite ale debitului soluției de poluant: 0,5 L/min, 1 L/min și 1,5 L/min. Durata procesului de fotocataliză a fost similară cu cea utilizată în testele realizate în regim static, la nivel de laborator: 1 oră de adsorbție (la întuneric) urmată de 8 ore sub iradiere cu radiație solară simulată cu iradianță G_{UV+VIS} = 800 W/m² și G_{UV}=19 W/m². Activitatea fotocatalitică și stabilitatea fotocatalizatorului în mediul apos au fost investigate prin realizarea a 3 cicluri succesive de fotocataliză, după optimizarea debitului soluției de poluant.

V.3. Influența debitului soluției de poluant asupra eficienței de fotodegradare a MB și asupra stabilității compozitului dublu-strat utilizat la nivel de demonstrator

Testarea compozitului cu 5% g-C₃N₄ la nivel de demonstrator, în regim dinamic, a condus la eficiențe de fotodegradare ale poluantului MB semnificativ mai mari, comparativ cu eficiențele înregistrate la nivel de laborator în regim static. S-a observat o creștere continuă și relativ constantă a eficienței

de fotodegradare a MB pe tot parcursul testelor, indiferent de debitul soluției de poluant utilizat în proces, confirmând că fotocatalizatorul funcționează și după 9 ore de proces. S-a constatat că debitul soluției de poluant utilizat în proces, influențează activitatea fotocatalitică a fotocatalizatorului. Rezultatele de adsorbție mai mari, după o oră la întuneric au susținut eficiența de fotodegradare mai mare, cele mai bune rezultate fiind obținute la un debit de 1 L/min.

După testele de fotocataliză realizate la debite de 0,5 L/min și 1,5 L/min în imaginile SEM, au putut fi identificate microfisuri pe suprafața compozitului, Fig 12b și Fig. 12d. De asemenea, ușoara creștere a rugozității după procesele de fotocataliză realizate la debit de 0,5 L/min și 1,5 L/min, indică o posibilă încărcare a fotocatalizatorului. S-a observat și o ușoară scădere a transmitanței straturilor, confirmând încărcarea fotocatalizatorului cu produși de fotodegradare a MB sau molecule de MB adsorbite pe suprafață care nu au fost degradate, mai accentuată după procesele de fotocataliză realizate la debit de 0,5 L/min și 1,5 L/min.

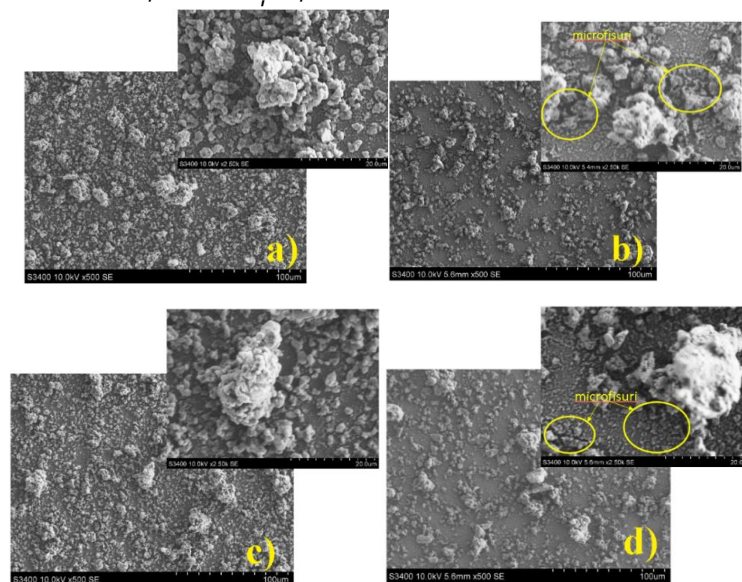


Fig. 12 Imagini SEM înainte și după procesul de fotocataliză, ale compozitului sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ – g-C₃N₄_SG_5% utilizat în regim dinamic: a) înainte de fotocataliză; și după fotocataliză la debit de b) 0,5 L/min; c) 1 L/min și d) 1,5 L/min

Cele mai bune rezultate la nivel de demonstrator variind debitul soluției de poluant au fost obținute în testele efectuate la un debit de 1 L/min atât din punct de vedere al eficienței de fotodegradare cât și din punct de vedere al stabilității compozitului în condițiile de lucru; astfel cercetarea a continuat cu investigarea cu precădere a stabilității și durabilității compozitului selectat, utilizat în fotoreactorul demonstrator, în regim dinamic prin efectuarea a 3 cicluri succesive de fotocataliză, la debit de 1 L/min.

V.4. Stabilitatea compozitului dublu-strat în procese fotocatalitice la nivel de demonstrator, în regim dinamic, pe parcursul a trei cicluri succesive de fotocataliză

Imaginile SEM și AFM înregistrate înainte și după fiecare ciclu de fotocataliză au indicat o stabilitate bună a filmului compozit în mediul apos, observându-se numai mici modificări ale morfologiei după

cele 3 cicluri de fotocataliză, prezența aglomeratelor inițiale fiind mai puțin pronunțată, cu agregate mai neuniform distribuite datorită unei posibile treceri (parțiale) în soluție a particulelor de TiO_2 , mai evidentă în analizele AFM. Stabilitatea compozitului a fost susținută și de variațiile mici ale rugozității și ale transmitanței, observându-se o scădere mai evidentă abia după Ciclul III; această scădere poate fi datorată spălării (parțiale) particulelor de la suprafața filmului și trecerea lor în soluția de MB. S-a observat o scădere a eficienței de fotodegradare a MB cu aproximativ 4% după al treilea ciclu de fotocataliză, însă această scădere este mică, demonstrând că fotocatalizatorul este eficient și după 27 de ore de proces.

Atât rezultatele de fotodegradare a MB cât și stabilitatea și durabilitatea în mediul apos pentru cele două tipuri de compozite, investigate la nivel de laborator, în regim static și la nivel de demonstrator în regim dinamic, recomandă structura sticlă/FTO/ TiO_2 _SPD/ TiO_2 – g- C_3N_4 _SG_5% pentru procesele de degradare fotocatalitică a poluantului MB din apele uzate, iar experimentele ulterioare au fost proiectate pentru a investiga și îndepărtarea altor poluanți utilizând fotoreactorul demonstrator.

V.5. Investigarea VIS-activării straturilor subțiri compozite; eficiența de fotodegradare cu radiație solară-simulată a poluantului imidacloprid la nivel de demonstrator

Investigarea morfologiei prin analize SEM și AFM înainte și după procesul de fotocataliză utilizând ambii poluanți (MB și IMD) a indicat o stabilitate bună a compozitului în mediul apos, deoarece s-au observat modificări nesemnificative ale morfologiei. De asemenea, variațiile de transmitanță înainte și după cele 3 cicluri de fotocataliză, sunt foarte mici; în cazul utilizării imidaclopridului ca poluant test, observându-se doar o ușoară creștere a transmitanței ($\Delta T = 1 \dots 2\%$) datorată trecerii parțiale a agregatelor de TiO_2 în soluția de IMD, aspect susținut și de scăderea rugozității compozitului. Totodată, variațiile mici de transmitanță și de rugozitate indică stabilitatea bună a compozitului în mediul apos și în condițiile de lucru, indiferent de tipul de poluant. Efectul de spălare (trecerea parțială a agregatelor de TiO_2 de pe suprafața filmului în soluția de IMD) a fost remarcat prin scăderea rugozității încă după primul ciclu de fotocataliză, cu o scădere relativ constantă după fiecare dintre următoarele două cicluri. Poluantul IMD poate fi mai dificil de degradat datorită flexibilității moleculei sale, care poate limita eficiența sa de adsorbție. Cu toate acestea, scăderea generală a eficienței fotodegradării după al 3-lea ciclu de fotocataliză (~ 4% pentru MB și ~ 7% pentru IMD) poate fi considerată acceptabilă, demonstrând că fotocatalizatorul este eficient chiar și după 27 de ore de proces.

Având în vedere rezultatele înregistrate în procesele de fotodegradare a MB și a IMD din punctul de vedere al eficienței de fotodegradare, al stabilității în mediul apos și durabilității fotocatalizatorului, compozitul sticlă/FTO/ TiO_2 _SPD/ TiO_2 -g- C_3N_4 _SG_5% este recomandat în epurarea avansată a apelor uzate, prin procese fotocatalitice și poate fi selectat pentru scalarea procesului în etapa următoare la scală industrială.

Concluziile Capitolului V

Experimentele fotocatalitice utilizând fotoreactorul demonstrator s-au realizat la 3 valori diferite ale debitului soluției de poluant: 0,5 L/min, 1 L/min, 1,5 L/min. Cele mai bune rezultate atât din punct de vedere al stabilității în mediul apos în condițiile de lucru cât și al eficienței de fotodegradare a albastrului de metilen au fost obținute la un debit de 1 L/min ($\eta_{MB} = 63\%$ după 8 ore de iradiere UV+VIS, $G = 800 \text{ W/m}^2$), indicând astfel valoarea optimă a debitului pentru operare în fotoreactorul demonstrator. Experimentele au demonstrat o creștere a eficienței de fotodegradare a MB cu aproximativ 23% comparativ cu rezultatele obținute la nivel de laborator datorată cu precădere iradianței radiației utilizate, de cca. 15 ori mai mare.

Investigarea eficienței de fotodegradare, a stabilității și a durabilității compozitului selectat, a continuat prin efectuarea a trei cicluri succesive de fotocataliză (cu durata totală de 27 de ore); scăderea relativ redusă a eficienței de fotodegradare a albastrului de metilen, după Ciclul II și Ciclul III (aproximativ 4%), a indicat o colmatare/încărcare "parțială" a suprafeței fotocatalizatorului cu produși de fotodegradare a MB incomplet îndepărtați prin regenerare. Însă variațiile mici de transmitanță și valorile rugozității (RMS) înainte și după procesul fotocatalitic, a indicat o bună stabilitate a compozitului în mediul apos, în regim dinamic.

Eficiența de fotodegradare mai scăzută după 8 ore de iradiere a imidaclopidului (IMD, $\eta_{IMD} = 56\%$) în comparație cu MB ($\eta_{MB} = 63\%$) evidențiază efectul de sensibilizare/activare datorat colorantului MB sub iradiere cu radiația VIS.

Stabilitatea bună și durabilitatea compozitului în mediul de lucru au fost evidențiate prin investigațiile de morfologie, prin variațiile mici ale transmitanței și ale rugozității. Aceste rezultate sunt promițătoare și au în vedere extinderea la nivel industrial a procesului fotocatalitic, utilizând compozitul *sticlă/FTO/TiO₂-SPD/TiO₂-g-C₃N₄-SG-5%* în epurarea avansată a apelor uzate vizând reutilizarea.

Concluzii finale

În prezent, prin aplicarea proceselor de epurare convențională, apa este adusă la concentrațiile limită admisibile pentru deversarea în emisar, însă pentru îndeplinirea cerințelor de re-utilizare, este necesară introducerea unei trepte suplimentare care să asigure condițiile minime de calitate a apelor epurate pentru utilizarea lor în diferite aplicații. În ultimii ani, au apărut diverse abordări pentru epurarea apelor uzate în vederea reutilizării, inclusiv adsorbția de schimb ionic, ultrafiltrarea/nano-filtrarea, separarea prin procese de membrană și procesele de oxidare avansată.

Procesele de oxidare avansată sunt recomandate în epurarea apelor uzate, în completarea metodelor tradiționale, deoarece sunt eficiente în degradarea poluanților organici aflați în concentrații foarte mici (concentrații de ordinul ppm, ppb).

Printre cele mai studiate procese de oxidare avansată, se află procesul de fotocataliză heterogenă. Pentru implementarea la nivel industrial a procesului de fotocataliză heterogenă, ca potențială

etapă suplimentară în epurarea apelor uzate în vederea re-utilizării, este necesară utilizarea de materiale fotocatalitice cu cost scăzut de producție și activare, cu precădere sub iradiere cu radiație din domeniul spectral VIS.

Cele mai utilizate materiale fotocatalitice sunt TiO_2 și ZnO datorită stabilității lor în mediul apos, însă banda interzisă largă ($E_g \sim 3,2 \text{ eV}$) permite activarea lor doar sub iradiere cu radiație din domeniul spectral UV, limitând utilizarea acestora pe scară largă, în procesul de fotocataliză introdus ca etapă suplimentară în epurarea avansată a apelor uzate. Radiația din domeniul spectral UV reprezintă 5 – 10 % din spectrul solar, deci pentru procese eficiente este necesară utilizarea radiației artificiale care ridică mult costurile de proces.

Metode alternative de utilizare pe scară largă a oxizilor metalici stabili și eficienți în procese fotocatalitice sunt doparea lor (cu cationi sau anioni) sau cuplarea acestora cu un semiconductor cu bandă interzisă îngustă, cu formarea sistemelor de tip dioda (n - p) sau a sistemelor de tip tandem (n - n sau p-p) conducând astfel la VIS – activare.

Structuri VIS – active de tip n-p sunt regăsite prin cuplarea semiconductorilor de tip derivați de grafenă (r)GO (semiconductori de tip p) cu semiconductorul TiO_2 (de tip n).

Dezavantajul derivaților de grafenă este stabilitatea termică redusă care limitează utilizarea metodelor de obținere a structurilor cu cristalinitate ridicată.

Pentru obținerea de structuri cu cristalinitate ridicată, un semiconductor care a atras atenția cercetătorilor în ultima perioadă este nitrura de carbon grafitată, g- C_3N_4 , semiconductor de tip n, activ în domeniul VIS. Cuplarea semiconductorului TiO_2 ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) cu semiconductorul g- C_3N_4 ($E_g = 2,7 \text{ eV}$), formează structuri de tip tandem n-n, VIS – active.

Pornind de la stadiul actual al cunoașterii, prin lucrarea "**Materiale compozite cu matrice de oxid metalic și umplutură de compuși carbonici cu proprietăți fotocatalitice solar- și VIS-active**" au fost dezvoltate straturi subțiri compozite cu matrice de TiO_2 și umplutură de g- C_3N_4 . Straturile subțiri compozite au fost investigate urmărind proprietățile principale ale materialelor fotocatalitice: eficiența de fotodegradare, VIS-activarea și stabilitatea în mediul apos care au fost corelate cu rezultatele obținute în investigarea cristalinității, a morfologiei, rugozității și transmitanței vizând utilizarea lor în procese fotocatalitice pentru epurarea avansată a apelor uzate în vederea re-utilizării.

1. Inițial s-au obținut straturi subțiri TiO_2 _SPD depuse prin pulverizare cu piroliză (SPD) la temperatura de 400°C urmată de tratament termic la 450°C timp de 3 ore și straturi subțiri TiO_2 _SG depuse utilizând tehnica sol-gel urmată de pulverizarea unui sol diluat de TiO_2 la temperatura de 100°C urmată de tratament termic la 450°C timp de 2 ore; substratul de depunere ales a fost sticlă acoperită cu un strat de FTO, cu dimensiuni mici $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$.

Straturile subțiri au fost investigate în procese fotocatalitice, în regim static, utilizând o soluție de albastru de metilen, 10 ppm și iradiere cu radiație solară – simulată UV+VIS, respectiv radiație UV cu intensitate redusă a radiației; în paralel s-au efectuat și teste de adsorbție (la întuneric).

Eficiențe de fotodegradare ale albastrului de metilen promițătoare au fost obținute utilizând straturile subțiri de tip sticlă/FTO/TiO₂_SG, fiind corelate cu proprietățile de cristalinitate și rugozitate mai mari comparativ cu valorile stratului sticlă/FTO/TiO₂_SPD confirmând importanța acestor proprietăți în fotodegradarea poluanților.

Selectarea pH-ului optim ($pH_{\text{soluție MB}} = 8,50$) a condus la eficiențe de fotodegradare ale albastrului de metilen mai mari comparativ cu rezultatele obținute la pH natural, pentru ambele straturi; variațiile mici ale transmitanței straturilor subțiri și morfologia straturilor înainte/după fotocataliză, au indicat o stabilitate bună a acestora în mediul apos.

Eficiențele de fotodegradare a MB sub iradiere cu radiație UV + VIS sunt similare cu eficiențele înregistrate sub iradiere cu radiație UV, demonstrând astfel că fotocatalizatorul TiO₂ este activ doar sub iradiere cu radiație UV;

Vizând VIS-activarea, îmbunătățirea eficienței fotocatalitice și reducerea costurilor de proces, în continuare s-a propus dezvoltarea de noi materiale compozite, cu matrice de TiO₂ și umplutură de nitrură de carbon grafitată (g-C₃N₄) urmată de testarea acestora în procese fotocatalitice;

2. Cercetarea a continuat cu obținerea compozitelor mono- și dublu strat pe bază de TiO₂ – g-C₃N₄, depuse pe suprafețe de sticlă/FTO de dimensiuni mici (1,5 x 1,5 cm²). Compozitele dublu-strat au fost obținute prin cuplarea celor două tehnici: SPD și sol-gel; inițial s-a obținut un strat intermediar (*strat 1*) de TiO₂ utilizând tehnica SPD peste care s-a depus un *strat 2* prin pulverizarea unui sol diluat de TiO₂ – g-C₃N₄. Obiectivul a fost obținerea de materiale compozite VIS-active, cu stabilitate bună în mediul apos și cost de producție redus, urmărindu-se optimizarea temperaturii de tratament termic aplicat compozitului final, influența stratului intermediar, influența conținutului de g-C₃N₄ în compozit și influența tipului de g-C₃N₄ utilizată, funcție de precursorul de obținere; nitrura de carbon grafitată, a fost sintetizată prin calcinarea precursorilor de tip uree și de tip melamină la temperatura de 500°C, respectiv 600°C.

- în urma analizelor de difracție de raze X și de compoziție elementală superficială (EDX) s-a confirmat obținerea de g-C₃N₄; pentru a putea fi utilizată în sinteza sol-gel, pulberea de g-C₃N₄ a fost disperastă în etanol.

2.1. În prima etapă au fost obținute compozite dublu strat de tip sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ – g-C₃N₄_SG cu un conținut de 5% g-C₃N₄; g-C₃N₄ utilizată a fost obținută din precursor uree la T = 550°C și T = 600°C; compozitele au fost tratate termic la T = 150°C, 450°C și 480°C, timp de 2 ore.

- s-a investigat influența temperaturii de tratament termic aplicat compozitului final asupra eficienței de fotodegradare a MB la $pH_{\text{soluție MB}} = 6,98$ (pH-ul natural al soluției de MB) și la o valoare de pH optimizat în urma evaluării punctelor izoelectrice ($pH_{\text{soluție MB}} = 8,50$); de asemenea, s-a investigat influența temperaturii de tratament termic asupra stabilității compozitului în mediul apos;

- rezultatele de structură (grad de cristalinitate), morfologie și de rugozitate (valori RMS) au demonstrat că temperatura de tratament termic influențează atât eficiența de fotodegradare a MB cât și stabilitatea compozitelor în mediul apos;

- cele mai bune rezultate au fost obținute utilizând compozitele dublu strat, tratate termic la $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, timp de 2 ore și $g\text{-C}_3\text{N}_4$ obținută prin calcinarea ureei la $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$;

2.2. În urma optimizării temperaturii de tratament termic aplicat compozitului final, cercetarea a continuat cu investigarea efectului depunerii unui strat intermediar de TiO_2 SPD asupra activității fotocatalitice și asupra stabilității în mediul de lucru.

- s-a constatat că utilizarea stratului intermediar de TiO_2 _SPD îmbunătățește proprietățile de interes ale materialelor fotocatalitice ridicând gradul de cristalinitate și rugozitatea, drept pentru care eficiențele de fotodegradare a MB au fost mai mari utilizând compozitele dublu-strat; stabilitatea în mediul apos s-a dovedit a fi bună pentru ambele tipuri de compozite, demonstrată prin variații mici ale transmitanței și rugozității compozitelor.

- urmărind proprietățile de interes a materialelor fotocatalitice, în continuarea studiilor se recomandă utilizarea compozitelor dublu-strat.

2.3. Testele de fotoliză au confirmat efectul de VIS-senzitivizare a colorantului albastru de metilen sub iradiere cu radiație UV + VIS deoarece concentrația de MB scade cu aproximativ 5,5% în decurs de 8 ore de iradiere, în absența fotocatalizatorului.

2.4. Pornind de la optimizarea condițiilor de obținere a compozitelor dublu strat, s-a investigat în continuare influența conținutului de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($g\text{-C}_3\text{N}_4$ obținut din precursor uree, la $T = 550^{\circ}\text{C}$) în stratul 2 compozit (1% ... 20%);

- spectrele de difracție ale materialelor fotocatalitice investigate, au confirmat prezența peak-ului corespunzător $g\text{-C}_3\text{N}_4$ doar pentru compozitul cu 20%; în cazul celorlalte compozite dublu strat, lipsa peak-ului de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se poate datora conținutului redus și distribuției uniforme a acestuia în compozit, susținută și de rezultatele EDX.

- micografiile SEM și analizele EDX au confirmat că odată cu creșterea conținutului de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ în compozit aceasta se aglomerează, aspect confirmat de prezența plăcuțelor de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ acoperite cu particule de TiO_2 , distribuite aleatoriu pe suprafață.

- testarea activității fotocatalitice indică o creștere continuă a eficienței de fotodegradare a MB odată cu creșterea conținutului de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ până la 5%; la un conținut de umplutură mai mare (10%, 15% și 20%) eficiența de fotodegradare scade ușor, posibil din cauza aglomerării de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ în compozite (conform analizelor SEM și EDX), atunci când interfețele dintre TiO_2 și $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sunt mai reduse ca suprafață;

- eficiențele de fotodegradare mai mici înregistrate sub iradiere cu radiație UV comparativ cu eficiențele de fotodegradare a MB obținute la iradiere cu radiație UV+VIS ($\eta_{UV+VIS} > \eta_{UV}$) demonstrează VIS - activarea compozitelor în urma integrării $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ca umplutură, chiar și la conținuturi mici de $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

- experimentele fotocatalitice utilizând ca poluant incolor imidaclopridul (IMD), au confirmat VIS-activarea compozitelor.

- eficiențe de fotodegradare a MB semnificativ mai mari au fost înregistrate în experimentele fotocatalitice desfășurate la o valoare optimizată a pH-ului (8,50) în comparație cu experimentele efectuate la pH-ul natural al soluției de MB (6,98), confirmă că adsorbția este o etapă cheie în mecanismul fotocatalitic.

- rezultatele vizând stabilitatea în mediul apos a compozitelor dublu strat obținute prin investigarea transmitanței, prin analize morfologice și prin variații ale rugozității înainte și după procesul de fotocataliză au indicat stabilitatea bună a acestor materiale indiferent de conținutul de $g-C_3N_4$.

- conform rezultatelor înregistrate în regim static, la nivel de laborator, s-a sugerat conținutul *optim de 5% $g-C_3N_4$* în stratul compozit, când eficiența de fotodegradare a MB este de până la 41% după nouă ore de proces.

2.5. Comparativ, în condiții similare, au fost obținute compozite dublu strat utilizând $g-C_3N_4$ obținută din precursor melamină. Procesul de fotocataliză utilizând aceste compozite, a decurs cu eficiențe mai reduse (cu ~10%) comparativ cu rezultatele obținute utilizând compozitele în care s-a folosit $g-C_3N_4$ obținut din precursor uree, datorită valorilor de rugozitate mai mici care au determinat eficiențe de adsorbție semnificativ mai reduse.

- compozitele de tip dublu strat sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ – $g-C_3N_4$ _SG cu conținut de 5% $g-C_3N_4$ obținut din precursor uree tratate termic la temperatura de 450°C, sunt recomandate pentru testarea, în procesele de epurare avansată a apelor uzate în etapa următoare, utilizând fotoreactorul demonstrator și radiație solară-simulată.

3. Compozitul dublu strat selectat sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ – $g-C_3N_4$ _SG_5% a fost depus pe suprafețe de dimensiuni mari (suprafața totală a compozitului depus a fost de 600 cm², suprafață compusă din: 5 placi de 10 x 10 cm², o placă 10 x 8 cm² și 5 plăcuțe de 2 x 2 cm²), pentru investigarea în procese fotocatalitice la nivel de demonstrator, în regim dinamic, utilizând radiație solară simulată.

- s-a urmărit eficiența fotocatalitică, stabilitatea compozitului în mediul apos și VIS-activarea compozitului la operare în regim dinamic, utilizând o soluție de albastru de metilen, 10 ppm și respectiv soluție de imidacloprid 10 ppm.

- rezultatele structurale și de morfologie au demonstrat transpunerea cu succes a compozitului selectat, depus pe suprafețe mari (20 x 30 cm²), utilizate pe fotoreactorul demonstrator.

- s-a constatat că debitul soluției de poluant influențează eficiența de fotodegradare a MB, cele mai bune rezultate au fost înregistrate la un debit = 1 L/min ($\eta_{MB} = 63\%$), indicând astfel valoarea optimă a debitului pentru testarea în fotoreactorul demonstrator. De asemenea, utilizarea radiației UV + VIS la o iradianță $G = 800 \text{ W/m}^2$ (valoare apropiată de iradianța solară) a condus la creșterea eficienței de fotodegradare a MB cu aproximativ 23% comparativ cu rezultatele obținute la nivel de laborator ($G = 55 \text{ W/m}^2$).

- evaluarea morfologiei și a rugozității compozitelor după procesul fotocatalitic a indicat o stabilitate mai redusă a compozitelor supuse testelor realizate la debite de 0,5 L/min și 1,5 L/min, confirmând valoarea *optimă* a debitului recomandat în testele fotocatalitice la nivel de demonstrator de 1 L/min.

3.1. Eficiența de fotodegradare, stabilitatea și durabilitatea compozitului selectat, au fost investigate în continuare, prin realizarea a trei cicluri succesive de fotocataliză, cu durată totală a

celor 3 cicluri de 27 de ore. În experimentele fotocatalitice debitul de soluție de poluant a fost 1 L/min.

- după fiecare de ciclu de fotocataliză (înainte de a fi utilizat în următorul ciclu), fotocatalizatorul a fost regenerat prin spălare cu apă distilată, în regim dinamic, timp de 30 minute.

- pentru fiecare ciclu de fotocataliză s-a utilizat o soluție de albastru de metilen proaspăt preparată, $c = 10$ ppm.

- o scădere relativ redusă a eficienței de fotodegradare a albastrului de metilen, după Ciclul II și Ciclul III (aproximativ 4%), a indicat colmatarea relativ nesemnificativă cu produși de fotodegradare a MB a suprafeței fotocatalizatorului, confirmând funcționarea optimă acestuia chiar și după 27 de ore de proces.

- modificările reduse ale morfologiei, variații mici ale transmitanței și ale rugozității compozitului după cele 3 cicluri de fotocataliză au demonstrat o bună stabilitate în mediul apos la operare în flux continuu.

3.2. Au fost realizate experimente fotocatalitice la nivel de demonstrator, în regim dinamic, utilizând compozite cu 10% $g-C_3N_4$ în compozit pentru a vedea în ce măsură rezultatele obținute la nivel de laborator sunt relevante și în experimentele la nivel de demonstrator;

- investigarea la nivel de demonstrator a activității fotocatalitice, a stabilității și a durabilității compozitului cu 10% $g-C_3N_4$ a fost realizată prin 3 cicluri succesive de fotocataliză, utilizând o soluție 10 ppm a poluantului albastru de metilen și un debit al soluției de poluant 1 L/min. Eficiența de fotodegradare a MB cu aproximativ 4% mai mică încă după primul ciclu de fotocataliză și cu o scădere semnificativă după Ciclul II și Ciclul III (aproximativ 10%) comparativ cu rezultatele obținute utilizând compozitul cu umplutură de 5% $g-C_3N_4$, au confirmat desemnarea corectă a compozitului cu 5% $g-C_3N_4$ ca fiind optim. De asemenea scăderea transmitanței ($\Delta T = 10\%$) și scăderea semnificativă a valorilor rugozității după cele 3 cicluri de fotocataliză, indică o stabilitate mai redusă a acestui compozit.

Acest ansamblu de rezultate, recomandă utilizarea compozitului *sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ - g-C₃N₄_SG_5%*, în continuare în cercetare.

3.3. VIS – activarea compozitului selectat a fost investigată prin teste la nivel de demonstrator utilizând și poluantul incolor imidaclopid, într-o soluție de concentrație 10 ppm. Testele de fotocataliză au fost efectuate în condițiile optimizate anterior, utilizând poluantul MB.

- eficiența de fotodegradare mai scăzută a imidaclopidului (IMD, $\eta_{IMD} = 56\%$) în comparație cu MB ($\eta_{MB} = 63\%$) evidențiază efectul de VIS-senzitivizare/activare a fotocatalizatorului la interacțiunea cu colorantul MB sub iradiere cu radiația VIS, iar valorile mai mici ale eficienței de fotodegradare a IMD se pot datora structurii mai complexe a moleculei acestui poluant. Este însă de remarcat stabilitatea și durabilitatea compozitului în mediul de lucru, indiferent de tipul de poluant.

Aceste rezultate sunt promițătoare și au în vedere, extinderea la scală industrială a procesului fotocatalitic, utilizând compozitul *sticlă/FTO/TiO₂_SPD/TiO₂ - g-C₃N₄_SG_5%*, pentru epurarea avansată a apelor uzate vizând re-utilizarea.

Contribuții originale

Pornind de la stadiul actual al cunoașterii, s-au dezvoltat noi materiale compozite solar- și VIS-active sub formă de straturi subțiri (monostrat și dublu strat) cu matrice de dioxid de titan (TiO_2) și umplutură de nitru de carbon grafitat ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). Compozitele mono- și dublu-strat au fost investigate pentru a fi utilizate în *îndepărtarea poluanților organici din apele uzate prin metode de epurare avansată, în vederea re-utilizării acestora în aplicații non-potabile*. Materialele fotocatalitice au fost realizate și optimizate gradual astfel încât să îndeplinească condițiile de îmbunătățire a eficienței de fotodegradare a poluanților organici aflați în concentrații mici, cu precădere prin activarea în domeniul spectral VIS și prin asigurarea stabilității și durabilității în condițiile de lucru.

Pentru dezvoltarea compozitelor VIS-active cu matrice de TiO_2 și umplutură de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ s-a utilizat două tehnici ușor scalabile:

- (1) pulverizare cu piroliză (SPD) pentru depunerea unui strat intermediar de TiO_2 pe substratul de sticlă/FTO la temperatura de 400°C (*strat 1*) urmată de:
- (2) tehnica sol-gel (SG) pentru depunerea unui strat compozit (*strat 2*) peste *stratul 1* prin pulverizarea solului de $\text{TiO}_2 - \text{g-C}_3\text{N}_4$, diluat 1:5 cu etanol.

Dezvoltarea materialelor compozite pe bază de $\text{TiO}_2 - \text{g-C}_3\text{N}_4$ sub formă de straturi subțiri depuse pe substraturi de dimensiuni mici ($1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$) și la nivel de demonstrator (suprafață totală de 600 cm^2) prin cuplarea celor două metode de depunere, prezintă un *grad cert de noutate*, în dezvoltarea materialelor fotocatalitice VIS-active.

Pentru a obține materiale cu cost de producție redus și cu proprietăți fotocatalitice bune, s-a urmărit optimizarea a doi parametri: temperatura de tratament termic aplicat compozitului final și conținutul de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ în compozit. Adicional, s-a investigat utilitatea unui strat intermediar de TiO_2 pentru a crește cristalinitatea și stabilitatea stratului compozit.

Varianta optimă de obținere a compozitelor, cu *grad avansat de noutate*, a fost:

- depunerea compozitelor dublu strat: un prim strat (*strat 1*) de TiO_2 utilizând metoda SPD peste care s-a depus un strat compozit (*strat 2*) de $\text{TiO}_2 - \text{g-C}_3\text{N}_4$ prin pulverizarea solului diluat, urmată de tratarea termică a compozitului final la temperatura de 450°C timp de 2 ore. În aceste compozite $\text{g-C}_3\text{N}_4$ utilizată a fost obținută pornind de la uree ca precursor, calcinată la temperatura de 550°C .

- pentru identificarea conținutului optim de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ în compozit s-a testat un interval larg (1% ... 20%) și s-au urmărit proprietățile de interes ale materialelor fotocatalitice: *eficiența de fotodegradare* a poluantului standard albastru de metilen, în soluție diluată (10 ppm) sub iradiere cu radiație solară simulată, la valori mici ale iradianței coroborat cu *VIS-activarea* compozitului; influența *conținutului de g-C₃N₄* asupra stabilității compozitelor în mediul apos. Urmărind aceste aspecte pe parcursul experimentelor efectuate la nivel de laborator, cele mai bune rezultate au fost

obținute utilizând compozitele dublu strat cu 5% g-C₃N₄ în stratul compozit, recomandând utilizarea acestui compozit în următoarea etapă, la scală de demonstrator.

Compozitul optimizat la nivel de laborator a fost depus pe suprafețe mai mari, pentru experimente în regim dinamic, la nivel de demonstrator utilizând radiație solară simulată (UV + VIS), cu iradianță apropiată de a radiației solare naturale. Proprietățile de interes au fost: eficiența fotocatalitică (îmbunătățită) și VIS-activarea, stabilitatea și durabilitatea în mediul de lucru (apos); acestea au fost evidențiate la nivel de demonstrator prin efectuarea a 3 cicluri succesive de fotocataliză, cu durata totală de 27 de ore de proces, prin utilizarea unui colorant (MB) și a unui poluant incolor (IMD), utilizând compozitul dublu strat cu conținut de 5% g-C₃N₄.

Geometria fotocatalizatorului în fotoreactorul demonstrator permite scalarea la nivel industrial a procesului de epurare avansată a apelor uzate prin procese de oxidare avansată. Astfel, atingerea obiectivelor propuse recomandă utilizarea acestui tip de material, în procese fotocatalitice la nivel industrial, rezultat cu *grad avansat de noutate*.

Lista lucrărilor publicate

Rezultatele obținute pe parcursul programului de doctorat au fost valorificate prin următoarele publicații:

1. Tismanar I., **Gheorghita S.**, Bogatu C., Covei M., Duta A., *Ceramic-based coatings for photocatalysts*, in *Advanced Ceramic Coatings for Energy Applications*, Gupta K. R., Motallebzadeh A., Kakooei S., Nguyen T. A., Behera A. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2024, pp. 249 – 271, DOI:10.1016/B978-0-323-99620-4.00011-7
2. Tismanar I., Bogatu C., **Gheorghita S.**, Duta A., *Visible- and solar-active photocatalytic ceramic coatings*, in *Advanced Ceramic Coatings: Fundamentals, manufacturing and classification*, Gupta K. R., Motallebzadeh A., Kakooei S., Nguyen T. A., Behera A. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2023, pp. 233 – 254, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99659-4.00016-4>
3. **Gheorghita S.**, Bogatu C., Duta A., *TiO₂ – g-C₃N₄ thin film photocatalyst on large substrates for advanced wastewater treatment*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Noiembrie 2023, DOI:10.1007/s10971-023-06263-y, (IF = 2,3)
4. **Gheorghita S.**, Bogatu C., Duta A., *Self-cleaning surfaces based on TiO₂ – g-C₃N₄*, Proceeding of the IEEE of the International Semiconductor Conference, CAS 2023, Sinaia, Romania, Noiembrie 2023, DOI: 10.1109/CAS59036.2023.10303656
5. Covei, M., Bogatu, C., **Gheorghita, S.**, Duta, A., Stroescu, H., Nicolescu, M., Calderon Moreno, J. M., Atkinson, I., Bratan, V., Gartner, M., *Influence of the deposition parameters on the properties of TiO₂ thin films on spherical substrates*, Materials, 2023, 16, 4899, <https://doi.org/10.3390/ma16144899>, (IF = 3,1)

6. **Gheorghita S.**, Bogatu C., Duta A., *Effect of the thermal treatment on the photocatalytic $TiO_2 - g-C_3N_4$ composites*, Proceeding of the IEEE of the International Semiconductor Conference, CAS 2022, DOI: 10.1109/CAS56377.2022.9934213
7. Bogatu C., **Gheorghita S.**, Perniu D., Obreja C., Buiu O., Duta A., *Photocatalytic activity and stability of the ZnO-GO composite thin films*, Proceeding of the IEEE of the International Semiconductor Conference, CAS 2021, DOI: 10.1109/CAS52836.2021.9604130
8. Perniu D., Bogatu C., **Gheorghita S.**, Covei M., Duta A., *Thin films based on ZnO-graphene oxide heterostructures for self-cleaning applications*, Published in Visa I., Duta A. (Editors) Solar Energy Conversion in Communities, Springer, pp. 435-447, 2020, https://doi.org/10.1007/978-3-030-55757-7_30.
9. Tismanar I., Bogatu C., **Gheorghita S.**, Obreja A. C., Buiu O., Duta A., *Stability of the composite thin films $MO_x - GO$ in photocatalytic processes*, Proceeding of the IEEE of the International Semiconductor Conference CAS 2020, Sinaia, România, 7-9 Octombrie 2020, DOI: 10.1109/CAS50358.2020.9268013

Lucrările aferente pozițiilor 1 și 2 sunt indexate ISI, iar lucrările 3 și 5 sunt cotate ISI.

Lucrările aferente pozițiilor 4, 6, 7, 8 și 9 sunt publicate în volume ale conferințelor:

1. International Semiconductor Conference, (CAS, 2020/2021/2023 Sinaia și CAS 2022 Brașov) pozițiile 4, 6,7 și 9
2. Conference for Sustainable Energy (CSE, 2020) poziția 8

Prezentări în conferințe

1. Gheorghita S., **Bogatu C.**, Duta A., *Stability of photocatalytic thin film $TiO_2 - g-C_3N_4$* , 12th International Conference on Environmental Engineering and Management, ICEEM2023, Iași, Romania, 12 – 16 September 2023 – poster
2. **Gheorghita S.**, Bogatu C., Duta A., *Effect of the thermal treatment on the photocatalytic $TiO_2 - g-C_3N_4$ composites*, International Semiconductor Conference, CAS 2022 – prezentare orală
3. Gheorghita S., **Bogatu C.**, Duta A., *Self-cleaning surfaces based on $TiO_2 - g-C_3N_4$* , International Semiconductor Conference, CAS 2023 - prezentarea orală
4. **Bogatu C.**, Gheorghita S., Covei M., Duta A., *Photocatalytic thin films based on $TiO_2 - g-C_3N_4$ composites for advanced wastewater treatment*, 7th Conference for Sustainable Energy, CSE 2023, România, 26-28 Ocombrie 2023 – prezentare orală
5. **Gheorghita S.**, Bogatu C., Duta A., *$TiO_2 - g-C_3N_4$ composite thin films for photocatalytic advanced wastewater treatment*, 12TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING Transilvania University of Brasov - Romania, BRAMAT 2022 - prezentare orală

6. Gheorghită S., Bogatu C., **Duta A.**, *VIS-active TiO₂ – g-C₃N₄ composites for photocatalytic applications*, 4TH International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering, EmergeMAT, 4 - 5 November 2021, Bucharest, Romania – *prezentare orală*

Autorul care a prezentat lucrarea este este evidențiat cu "bold type"

Referințe selecție

1. Normativul NTPA-001/2002 (consolidat în 2007) privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor uzate industriale și orășenești la evacuarea în receptorii naturali, publicat în Monitorul Oficial, Partea I nr. 187 din 20.03.2002, text actualizat la data de 19.03.2007.
2. Wetchakun K., Wetchakun N., Sakulsermsuk S., *An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors*. J. of Ind. Eng. Chem. 2019, 71:19 – 49.
3. Fujishima A., Honda K., *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature, 1972, 238:37-38.
4. Gheorghita S., Bogatu C., Duta A., *Self-cleaning surfaces based on TiO₂ – g-C₃N₄*, Proceeding of the IEEE of the International Semiconductor Conference, CAS 2023, Sinaia, Romania, Noiembrie 2023, DOI: 10.1109/CAS59036.2023.10303656
5. Perniu D., Bogatu C., Gheorghita S., Covei M., Duta A., *Thin films based on ZnO-graphene oxide heterostructures for self-cleaning applications*, Published in Visa I., Duta A. (Editors) *Solar Energy Conversion in Communities*, Springer, pp. 435-447, 2020, https://doi.org/10.1007/978-3-030-55757-7_30
6. Wetchakun K., Wetchakun N., Sakulsermsuk S., *An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 71, 2019, 19–49, pag. 20 – 47.
7. Covei M., Gartner M., Mihaie S., *Transparent conducting oxides in solar energy conversion*, Editura Universității Transilvania, Brașov, 2016.
8. Md. Rahman M., *Review on Semiconductors Including Applications and Temperature Effects in Semiconductors*, American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS) ISSN (Print) 2313-4410, ISSN, 2313-4402.
9. Ohtani B., *Photocatalysis A to Z - What we know and what we do not know in a scientific sense*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 11, 2010, 157-178
10. Anto M X., Davis J., Surender S., Saravana K. M. S. S., Elangovan P., *Structural, optical and electronic properties of copper doped TiO₂: Combined experimental and DFT study*, Inorganic Chemistry Communications. 146 (110168), 2022.

11. Hwang K-J., Lee J-W., Shim W-G, Jang H. D., Lee S-I., Yoo S-J., *Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO₂ particles prepared by sol-gel method for methylene blue degradation*, *Advanced Powder Technology*, 23, 2012, pag. 414–418.
12. Rehman S., Ullah R., Butt A. M., Gohar N. D., *Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active*, *Hazardous Materials*, 170, 2009, pag. 560–569
13. Bogatu C., Gheorghita S., Perniu D., Obreja C., Buiu O., Duta A., *Photocatalytic activity and stability of the ZnO-GO composite thin films*, *Proceeding of the IEEE of the International Semiconductor Conference, CAS 2021*, DOI: 10.1109/CAS52836.2021.9604130.
14. Dong F., Li Y., Wang Z., Ho W-K., *Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like g-C₃N₄ nanosheets via thermal exfoliation*, *Applied Surface Science* 358, 2015, 393–403.
15. Baris K., Markus A. ,*Colloidal properties of the metal-free semiconductor graphitic carbon nitride*, *Advances in Colloid and Interface Science* 283, 2020, 102229.
16. Timothy O. Ajiboye, Alex T. Kuvarega, Damian C. Onwudiwe , *Graphitic carbon nitride-based catalysts and their applications: A review*, *Nano-Structures & Nano-Objects* 24, 2020, 100577.
17. Mohammed I., *A review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis*, *Journal of Alloys and Compounds* 846, 2020, 156446.
18. Guo X., Duana J., Li C., Zhang Z., Wang W., *Fabrication of g-C₃N₄/TiO₂ photocatalysts with a special bilayer structure for visible light photocatalytic application*, *Colloids and Surfaces A* 599, 2020, 124931.
19. Boonprakob N., Wetchakun N., Phanichphant S., Waxler D. Sherrell P., Nattestad A., Chen J., Inceesungvorn B., *Enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄/TiO₂ films*, *Journal of Colloid and Interface Science* 417, 2014, 402–409.
20. Yang D., Zhao X., Chen Y., Wang W., Zhou Z., Zhao Z., and Jiang Z., *Synthesis of g-C₃N₄ Nanosheet/TiO₂ Heterojunctions Inspired by Bioadhesion and Biomineralization Mechanism*, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 58, 2019, 5516–5525.
21. Gheorghita S., Bogatu C., Duta A., *TiO₂ – g-C₃N₄ thin film photocatalyst on large substrates for advanced wastewater treatment*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Noiembrie 2023, DOI:10.1007/s10971-023-06263-y
22. Jeffrey B.C., Scherer W. G., *Sol-gel Science –The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, INC., 1990.
23. Malekshahi Byranvanda M., Nemati Kharat A., Fatholahi L., Malekshahi Beiranvand Z., *A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods*, *Journal of Nanostructures, JNS* 3, 2013, 1-9.
24. Andronic L., Duță A., *Analize fizico – chimice și metode avansate de epurare a apelor uzate*, Editura Universității Transilvania din Brașov, 2013, pag.12.1

25. Christian K., Kathleen Da., Ulf B., Jens U., Franziska S., *High-performance doctor bladed thermoelectric microlayers*, Materials & Design, Volume 196, November 2020, 109087
26. Mika S., Irina L., *Ion Exchange, Natural Organic Matter in Water – Characterization and Treatment Methods*, 2015, pag. 239 – 273.
27. Duță A., *Poluarea, monitorizarea și tratarea apelor*, Editura Universității Transilvania Brașov, 2001, pag. 55 – 70.
28. Spasiano D., Marotta R., Malato S., Fernandez-Ibanez P., Di Somma I., *Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach*, Applied Catalysis B: Environmental, 2015, pag. 90–123
29. De Lasa H., Serrano B., Salaiques M., *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer, New York, 2005.
30. Andronic L. C., *Materiale ceramice nanostructurate cu proprietăți fotocatalitice utilizate pentru distrugerea poluanților din ape*, Rezumat teză doctorat, Universitatea Transilvania Brașov, 2010, pag. 9 – 13.
31. Tismanar I., Bogatu C., Gheorghita S., Obreja A. C., Buiu O., Duta A., *Stability of the composite thin films $MO_x - GO$ in photocatalytic processes*, Proceeding of the IEEE of the International Semiconductor Conference CAS 2020, Sinaia, România, 7-9 Octombrie 2020, DOI: 10.1109/CAS50358.2020.9268013
32. Wan Z., Xiuru Y., Chunxi L., Xiaoxiao Q., Yanru W., Qian Y., Tao S., Wenya C., Xin L., Zhi C., *Facile Construction of All-Solid-State Z-Scheme $g-C_3N_4/TiO_2$ Thin Film for the Efficient Visible-Light Degradation of Organic Pollutant*, Nanomaterials 10, 2020.
33. Agidew S., Mulualem A., Perumal A., Esayas A., *Visible-Light-Driven $g-C_3N_4/TiO_2$ Based Heterojunction Nanocomposites for Photocatalytic Degradation of Organic Dyes in Wastewater: A Review*, Air, Soil and Water Research, 15, 2022.
34. Sehrish B., M. Mudassir H., Muhammad F. R., Muhammad N., Amtul J. S., Akhtar H., *An insect acetylcholinesterase biosensor utilizing $WO_3/g-C_3N_4$ nanocomposite modified pencil graphite electrode for phosmet detection in stored grains*, Food Chemistry 346 (2021) 128894
35. ISO 10678; 2010, *Determinare activității fotocatalitice a suprafețelor într-un mediu apos prin degradarea albastrului de metilen*.
36. Jihyun R. K., Branden S., Hyosang K., Eunsung K., *Heterogeneous Oxidation of Methylene Blue with Surface-Modified Iron-Amended Activated Carbon*, Journal of Analytical Chemistry, 2013, 4, 115-122.

Anexa 1 Scurt rezumat al tezei de doctorat

Materiale compozite cu matrice de oxid metalic și umplutură de compuși carbonici cu proprietăți fotocatalitice solar- și vis-active

Teza de doctorat are ca scop dezvoltarea de noi materiale fotocatalitice solar- și VIS –active sub formă de straturi subțiri compozite de tip dublu-strat pe bază de dioxid de titan (TiO_2) și umplutură de nitru de carbon grafitat ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). Structura inovativă de tip dublu-strat a fost obținută utilizând tehnica ușor scalabilă, depunerea prin pulverizare cu piroliză pentru obținerea unui strat intermediar de TiO_2 depus pe un substrat de sticlă/FTO la temperatura de 400°C și tratat termic după depunere la 450°C . Rolul stratului intermediar a fost de a crește compatibilitatea între substrat și stratul compozit. Peste stratul intermediar a fost depus un strat 2 compozit utilizând tehnica sol-gel (SG), prin pulverizarea solului diluat de $\text{TiO}_2 - \text{g-C}_3\text{N}_4$ la temperatura de 100°C . Luând în considerare stabilitatea termică ridicată a $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (până la 600°C) și obținerea fazelor cristaline a matricii oxidice TiO_2 ($>400^\circ\text{C}$), compozitele dublu-strat au fost tratate termic la 450°C timp de 2 ore pentru a crește gradul de cristalinitate și implicit eficiența de fotodegradare a poluanților (gradul de cristalinitate mare crește mobilitatea purtătorilor de sarcină și prin urmare recombinația electron-goleste diminuată). S-a urmărit cu precădere îmbunătățirea activității fotocatalitice și stabilitatea materialelor obținute în mediul apos. Astfel, compozitele dublu-strat au fost investigate prin teste fotocatalitice realizate la nivel de laborator (regim static) și teste fotocatalitice la nivel de demonstrator (regim dinamic) utilizând radiația solară-simulată cu iradianță aproximativă radiației solare. Eficiențele de fotodegradare promițătoare și stabilitatea bună în mediul apos pe durata a 27 de ore, au condus la selectarea materialului optim de tip $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4$ (5% conținut de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ în compozit) și propunerea utilizării acestuia la scară industrială. De asemenea acest material compozit s-a dovedit a fi VIS-activ în urma integrării $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ca umplutură în matricea de TiO_2 .

Composite materials with metal oxide matrix and filler of carbonic compounds with VIS- and solar-active photocatalytic properties

The aims of PhD thesis is to develop novel solar- and VIS-active photocatalytic materials of a double-layer composite based on titanium dioxide (TiO_2) and graphitic carbon nitride filler ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). The innovative double-layer structure was obtained using the easily scalable spray pyrolysis deposition technique to obtain a TiO_2 interlayer deposited on a glass/FTO substrate at 400°C and thermal treated after deposition at 450°C . The role of the interlayer was to increase the compatibility between the substrate and the composite layer. A composite layer 2 was deposited over the intermediate layer using the sol-gel (SG) technique, by spraying the sol diluted with $\text{TiO}_2 - \text{g-C}_3\text{N}_4$ at a temperature of 100°C . Considering the high thermal stability of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (up to 600°C) and obtaining the crystalline phases of the TiO_2 matrix ($>400^\circ\text{C}$), the double-layer composites were thermal treated at 450°C for 2 hours to increase the degree of crystallinity and by default the photodegradation efficiency of pollutants (the high degree of crystallinity increases the

mobility of charge carriers and therefore decreases electron-hole recombination). The main aim was to improve the photocatalytic activity and the stability of the materials obtained in the aqueous environment. Thus, the double-layer composites were investigated by photocatalytic tests performed at laboratory level (static regime) and photocatalytic tests at demonstrator level (dynamic regime) using simulated solar irradiation similar with the solar radiation. The promising photodegradation efficiencies and good stability in aqueous medium for 27 hours led to the selection of the optimal TiO_2 -g- C_3N_4 type material (5% g- C_3N_4 content in the composite) and the proposal of its use on an industrial scale. Also this composite material proved to be VIS-active following the integration of g- C_3N_4 as a filler in the TiO_2 matrix.