



**ȘCOALA DE STUDII AVANSATE A ACADEMIEI ROMÂNE**

**ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE CHIMICE  
INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ  
"PETRU PONI" DIN IAȘI  
DOMENIUL CHIMIE**

***NANOMATERIALE POROASE. PREPARARE, PROPRIETĂȚI,  
APLICAȚII***

**REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

**CONDUCĂTOR DE DOCTORAT:  
Dr. ing. VALERIA HARABAGIU**

**DOCTORAND:  
MAHU ELVIRA (CĂS. TURCU)**

**Iași  
2024**

## Mulțumiri

Cu ocazia definitivării acestei lucrări, doresc să exprim recunoștința mea sinceră și respectul profund față de toți acei oameni remarcabili care m-au îndrumat pe parcursul întregii activități de cercetare.

Adresez cele mai sincere mulțumiri doamnei **Dr. ing. Valeria Harabagiu**, coordonator științific, pentru îndrumarea științifică atentă și minuțioasă, precum și pentru generozitatea cu care și-a împărtășit vastele cunoștințe profesionale. Apreciez profund sprijinul constant și susținerea necondiționată, manifestate prin răbdare și o disponibilitate neobosită, care au fost esențiale în desfășurarea și finalizarea acestei lucrări. Profesionalismul și dedicarea dumneaei au constituit un pilon solid în parcursul meu academic, pentru care îi sunt profund recunoscătoare.

Exprim recunoștință doamnei **Dr. Maria Ignat**, pentru contribuția sa esențială la realizarea acestei teze de doctorat. Aprecierii mele deosebite se îndreaptă către domnia sa pentru ideile ingenioase și soluțiile inovative oferite, precum și pentru promptitudinea cu care a răspuns întrebărilor mele. Vreau să-i mulțumesc pentru încrederea acordată în evoluția mea, pentru sprijinul generos și constant oferit în momentele dificile pe parcursul întregului proces de elaborare și finalizare a tezei.

Doresc să adresez sincere mulțumiri colegilor, **Dr. Petrișor Samoilă** și **Dr. Corneliu Cojocaru**, pentru înțelegerea și încrederea manifestate, precum și pentru sfaturile utile și optimismul constant oferit pe parcursul acestor ani. Aprecierii mele profunde se îndreaptă către ei pentru sprijinul necondiționat și contribuția lor esențială la succesul acestei lucrări.

Mulțumiri **Academiei Române** și **Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”** pentru oportunitatea de a desfășura stagiul de doctorat și accesul la infrastructura esențială. De asemenea, mulțumesc **colegilor și prietenilor** din departamentele institutului pentru contribuțiile semnificative la realizarea analizelor.

Această lucrare a fost realizată cu sprijinul financiar oferit prin intermediul următoarelor proiecte de cercetare: **“InnMESO-nonSi” PN-III-P1-1.1-TE-2016-0805**, **“4WASTEUPGRADE” MySMIS 120696**, **“INStrEnStD” PN-III-P1-1.1-TE-2021-0762**, **„ROFCC” PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0194**.

Aprecierii mele profunde se îndreaptă către **fiecare membru al comisiei de doctorat** pentru timpul și efortul investit în evaluarea riguroasă și constructivă a lucrării, contribuind astfel la îmbunătățirea calității și rigoarea științifică a acesteia.

Profundă recunoștință **familiei mele** pentru iubire necondiționată și sprijin de neprețuit.

**Vă mulțumesc!**  
**Mahu Elvira (căs. Turcu)**

## CUPRINS

<b>LISTĂ CU ABREVIERI ȘI SIMBOLURI.....</b>	<b>4</b>
<b>INTRODUCERE .....</b>	<b>10</b>
<b>CAPITOLUL 1. NANOMATERIALE POROASE.....</b>	<b>13</b>
1.1 Scurt istoric: de la apariție până în prezent.....	13
1.1.1 Definirea nanomaterialelor .....	14
1.1.2 Clasificarea nanomaterialelor .....	15
1.2 Tipuri de nanomateriale poroase .....	21
1.2.1 Materialele microporoase .....	23
1.2.2 Materialele mezoporoase.....	24
1.2.3 Materialele macroporoase.....	26
1.1 Metode de sinteză a nanomaterialelor poroase .....	27
1.1.1 Reducerea sărurilor metalice .....	30
1.1.2 Termoliza derivaților metalici .....	31
1.1.3 Sinteza prin metoda sol-gel.....	31
1.1.4 Sinteza în spații confinate cuantic .....	34
1.2 Proprietăți texturale ale nanomaterialelor poroase .....	40
1.3 Domenii de interes în aplicarea nanomaterialelor poroase .....	43
1.3.1 Materiale poroase în aplicații de mediu.....	45
<b>CONCLUZII.....</b>	<b>60</b>
<b>SCOP ȘI OBIECTIVE.....</b>	<b>61</b>
<b>CAPITOLUL 2. PARTE EXPERIMENTALĂ .....</b>	<b>64</b>
2.1 Materiale utilizate .....	64
2.2. Metode de preparare .....	66
2.2.1. Obținerea nanomaterialelor oxidice de titan.....	66
2.2.2. Obținerea feritelor spinelice de Co și Ni .....	82
2.2.3. Obținerea materialelor carbonice poroase din biomasă lignocelulozică .....	83
<b>CAPITOLUL 3. NANOMATERIALE OXIDICE DE TITAN .....</b>	<b>85</b>
3.1 Introducere.....	85
3.2. Impactul variației parametrilor de sinteză în prepararea nanomaterialelor de TiO <sub>2</sub> .....	87
3.3 Studiul efectului regimului de ultrasonare asupra caracteristicilor TiO <sub>2</sub> .....	95
3.4 Evaluarea impactului sursei de titan asupra proprietăților TiO <sub>2</sub> .....	106
3.5 Investigarea trasăturilor nanomaterialelor TiO <sub>2</sub> generate în prezența diferitor surfactanți .....	116
3.6 Efectul captării speciilor active .....	124

3.7. Optimizarea sintezei oxidului de titan mezoporos considerând drept factori de control raportul surfactant/sursă de Ti și timpul de ultrasonare. ....	126
<b>Concluzii.....</b>	<b>135</b>
<b>CAPITOLUL 4. FERITE DE COBALT ȘI NICHEL CU STRUCTURĂ DE TIP SPINEL.....</b>	<b>138</b>
4.1 Introducere.....	138
4.2 Sinteza feritelor de Co și Ni cu structură de tip spinel prin metoda sol-gel autocombustie asistată de microunde.....	139
4.3 Caracterizare.....	142
4.4 Aplicații .....	150
<b>Concluzii.....</b>	<b>156</b>
<b>CAPITOLUL 5. MATERIALE CARBONICE .....</b>	<b>158</b>
5.1 Introducere.....	158
5.2 Sinteza materialelor carbonice din biomasa lignocelulozică.....	160
5.3 Caracterizare.....	161
5.4 Aplicații .....	181
<b>Concluzii.....</b>	<b>185</b>
<b>CAPITOLUL 6. CONCLUZII GENERALE.....</b>	<b>187</b>
<b>PERSPECTIVE .....</b>	<b>189</b>
<b>Bibliografie.....</b>	<b>190</b>
<b>Anexa 1. Metode de caracterizare a nanomaterialelor .....</b>	<b>220</b>
1 Metode fizico-chimice de caracterizare a nanomaterialelor oxidice de titan preparate .....	221
2 Metode fizico-chimice de caracterizare a feritelor de Co și Ni cu structură de tip spinel.....	231
3 Metode fizico-chimice de caracterizare a materialelor carbonice obținute .....	233
<b>Anexa 2. Activitate științifică.....</b>	<b>237</b>
<b>Anexa 3. Copii ale articolelor științifice publicate.....</b>	<b>242</b>

## INTRODUCERE

Nanotehnologia este un domeniu fascinant cu un impact deosebit de semnificativ în revoluționarea științei în diverse discipline, precum chimia, fizica, ingineria sau biologia. Aceasta permite manipularea materiei la nivel atomic sau molecular prin implicarea diverselor ramuri științifice, oferind oportunități unice pentru dezvoltarea tehnologică și inovarea în multiple domenii. În secolul XXI nanoștiința și nanotehnologia au un rol determinant în revoluția industrială, astfel nanotehnologia este privită ca o nouă forță motrice a creșterii economice.

În ultimii ani numărul produselor și aplicațiilor ce conțin sau utilizează nanomateriale a crescut considerabil. Astfel, este evident faptul că nanotehnologia, fiind o parte majoră a științei materialelor, devine și o parte a societății prin comercializarea nanomaterialelor. Acestea, prin schimbări revoluționare ale formelor, proprietăților și funcțiilor, promovează dezvoltarea industriei, medicinei, agriculturii, mediului înconjurător, mediului aerospațial, științelor informaționale, etc. și pot contribui la îmbunătățirea calității vieții umane [1,2].

Tema tezei de doctorat prezintă interes atât la nivel național cât și european. Lucrarea de doctorat intitulată “*Nanomateriale poroase. Preparare, proprietăți, aplicații*” are la bază obținerea unor nanomateriale poroase precum oxid de titan mezoporos, carbon mezoporos și ferite de Co și Ni cu structură de tip spinel pentru diverse aplicații în fotocataliză și procese de sorbție. În prima parte a lucrării, care cuprinde **Capitolul 1**, au fost prelucrate informațiile din literatura de specialitate referitoare la nanomaterialele poroase și proprietățile specifice, metodele de sinteză caracteristice și domeniile de aplicabilitate ale acestora. În cea de-a doua parte au fost propuse, elaborate și realizate noi experimente de sinteză în vederea, îmbunătățirii proprietăților materialelor vizate. Astfel, partea originală a tezei debutează cu definirea scopului și obiectivelor. Paragraful este urmat de descrierea metodelor experimentale utilizate pentru prepararea materialelor mezoporoase (**Capitol 2**) și continuă în capitolele ce urmează cu descrierea și interpretarea rezultatelor originale obținute. **Capitolul 3** prezintă un studiu cu privire la nanomateriale oxidice de titan obținute, utilizând tehnica sol-gel, urmărindu-se influența parametrilor de sinteză (condiții de ultrasonare, natura surselor de titan și a surfactanților) asupra caracteristicilor fizico-chimice și evaluarea proprietăților fotocatalitice de degradare a moleculelor organice de către materialele mezoporoase rezultate. Prepararea feritelor spinelice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  prin sinteza sol-gel autocombustie asistată de microunde utilizând agenții de combustie diferiți, precum și caracterizarea acestor materiale împreună cu evaluarea proprietăților de adsorbție ale poluanților

organici sunt descrise în *Capitolul 4*. În *Capitolul 5* sunt prezentate procese de piroliză ale biomasei de proveniență lignocelulozică cu obținerea materialelor carbonice, caracterizarea și investigarea proprietăților de sorbție a lichidelor uleioase de către acestea.

Pentru fiecare capitol sunt enumerate concluziile specifice, ulterior fiind expuse concluziile generale și sursele bibliografice. În finalul tezei sunt trecute ca anexe: metode de caracterizare a nanomaterialelor obținute (Anexa I), activitatea științifică desfășurată (Anexa II), și copii ale lucrărilor publicate, raportate la subiectul tezei (Anexa III).

### **Scop și obiective**

Scopul acestui studiu constă în stabilirea unor metode de preparare pentru materiale poroase cu structuri și proprietăți controlate prin sinteză, precum și în identificarea și definirea domeniilor lor de aplicare.

Pe parcursul stagiului doctoral am propus și realizat următoarele obiective:

#### **❖ Controlul condițiilor de sinteză asupra structurii și proprietăților oxidului mezoporos de titan (TiO<sub>2</sub>).**

Următorii parametri au fost corelați cu proprietățile produselor oxidice sintetizate:

#### ***Regimul de ultrasonare***

- Examinarea structurii și morfologiei prin spectroscopia FTIR, XRD, SEM
- Evaluarea proprietăților texturale din procese de adsorbție-desorbție N<sub>2</sub> și corelare cu cele optice (UV-DR);
- Investigarea proceselor fotocatalitice pentru degradarea coloranților persistenți utilizând catalizatorii sintetizați și implicarea unor specii active pentru determinarea posibilului mecanism de degradare.

#### ***Natura sursei de titan***

- Elaborarea unor sinteze ale oxidului de titan mezoporos cu surse de titan diferite și analizarea acestora prin intermediul tehnicilor SEM, XRD, FTIR, UV-DR, N<sub>2</sub> adsorbție/desorbție;
- Identificarea celor mai bune rezultate asupra caracteristicilor texturale, calitative, morfologice, structurale în vederea implementării materialelor în sisteme fotocatalitice.

### *Natura agentului de structurare*

- Investigarea structurală a materialelor oxidice sintetizate (XRD), determinarea influenței tipului de surfactant asupra dimensiunilor de cristalit ale noilor materiale;
- Analizarea caracteristicilor texturale ale materialelor sintetizate prin metoda de adsorbție-desorbție N<sub>2</sub>;
- Identificarea grupărilor caracteristice oxidului de titan mezoporos (FTIR), investigarea proprietăților morfologice (SEM) cât și determinarea proprietăților optice ale probelor sintetizate;
- Testări fotocatalice și implicarea unor specii active pentru determinarea posibilului mecanism de degradare.

### *Studiu de optimizare al factorilor de control în sinteza oxidului de titan, influența variației raportului sursă de titan/ surfactant și timpul de ultrasonare:*

- Sinteza TiO<sub>2</sub> prin variația raportului sursă de titan/surfactant și timpului de ultrasonare cu investigarea efectului acestora asupra proprietăților fizico-chimice ale materialelor sintetizate;
- Investigarea caracteristicilor morfologice, structurale, calitative, texturale, optice;
- Utilizarea materialelor în procesul de fotocataliză, sub iradierea luminii ultraviolete cu ajutorul unei lămpi interne.
- ❖ **Aplicarea unei metode inovatoare care combină sinteza sol-gel prin autocombustie cu microundele pentru obținerea feritelor de cobalt și nichel cu structură spinelică.**
  - Proiectarea unor metode de sinteză sol-gel prin autocombustie sub influența microundelor pentru realizarea unor ferite prin utilizarea unor agenți de combustie diferiți;
  - Investigarea caracteristicilor texturale, morfologice, structurale, magnetice și optice.
  - Testarea feritelor de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> în aplicații de adsorbție.
- ❖ **Obținerea și valorificarea materialelor carbonice din resurse regenerabile.**
  - Sinteze ale carbonului activ prin piroliza surselor vegetale;
  - Investigarea materialelor carbonice obținute prin diverse tehnici de analiză pentru determinarea proprietăților fizico-chimice cu scopul de a identifica domeniul de aplicabilitate al acestora (procese sorbtive).
  - Testarea cărbunelui activ în procesele de sorbție ale unor compuși organici.

### CAPITOLUL 3. NANOMATERIALE OXIDICE DE TITAN

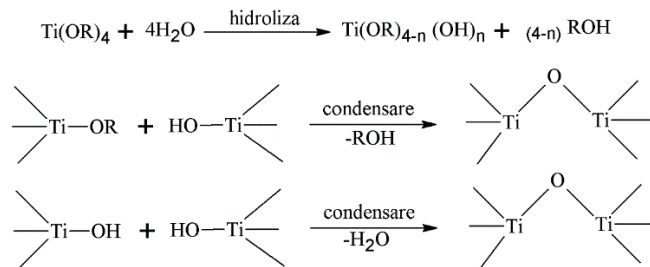
Acest capitol descrie un studiu realizat în laborator ce aduce o notă de originalitate prin investigarea efectului mai multor parametri de sinteză sol-gel a TiO<sub>2</sub> asupra caracteristicilor fizico-chimice și respectiv asupra proprietăților din care derivă aplicabilitatea acestora în domeniul fotocatalizei.

S-a observat că variația parametrilor de sinteză permite un control bun asupra proprietăților materialelor. Studiile de literatură au arătat că raportul surfactant/alcoxid de titan, metoda de sinteză și natura alcoxidului de titan influențează caracteristicile texturale, structurale și morfologice ale TiO<sub>2</sub> [118-120].

Dintre metodele de obținere cunoscute pentru sinteza TiO<sub>2</sub>, tehnica sol-gel atrage atenția multor cercetători în domeniu datorită faptului că aceasta permite asigurarea unei bune omogenități din punct de vedere chimic, dar și a faptului că la temperaturi relativ scăzute prin această tehnică se poate realiza un control mai bun asupra caracteristicilor fizico-chimice ale nanomaterialelor (morfologia suprafețelor, suprafața specifică, dimensiunea cristalitelor și a nanoparticulelor, cristalinitatea și tipul fazei).

#### 3.2. Impactul variației parametrilor de sinteză în prepararea nanomaterialelor de TiO<sub>2</sub>

Obținerea nanomaterialelor oxidice de titan a fost realizată prin sinteze sol-gel (**Schema 3.1**) pentru trei serii de probe diferite, fiecare cu variații ale parametrilor de sinteză. În acest context, au fost investigate efectele regimului de ultrasonare, sursei de titan și surfactantului asupra proprietăților TiO<sub>2</sub>. Regimul de ultrasonare a fost aplicat în mod pulsatoriu, alternând iradierea cu ultrasunete timp de câteva secunde (on) cu pauze (off). Ca surse de titan au fost utilizați alcoxizi de titan ((RO)<sub>4</sub>-Ti), notate în funcție de natura radicalului R: etil (TiO<sub>2</sub>ET), n-propil (TiO<sub>2</sub>PR), izopropil (TiO<sub>2</sub>IPR) și butil (TiO<sub>2</sub>BU). În calitate de surfactanți, au fost folosiți copolimeri bloc neionici (Pluronic F127 și F123) și surfactanți ionici (CTAB și SDS), cunoscuți pentru proprietățile lor tensioactive.

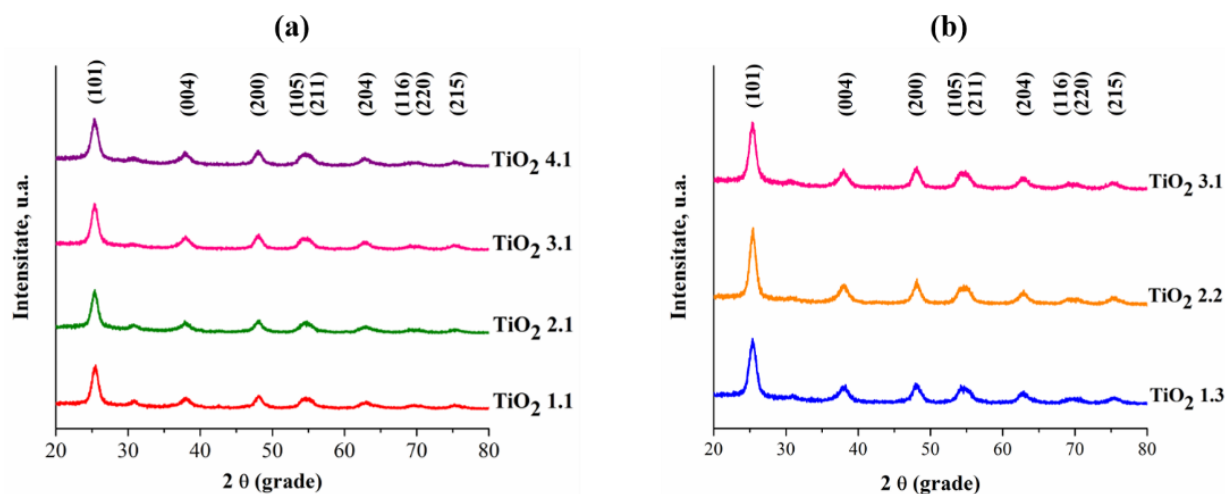


**Schema 3.1.** Schema reacțiilor de hidroliză și condensare în obținerea oxidului de titan mezoporos



### 3.3 Studiul efectului regimului de ultrasonare asupra caracteristicilor TiO<sub>2</sub>

În acest studiu, probele de TiO<sub>2</sub> sintetizate prin aplicarea diferitelor regimuri de ultrasonare au fost caracterizate prin difracție de raze X (XRD) pentru a evidenția modul în care ultrasunetele influențează structura cristalină a materialului. S-a constatat că regimul de ultrasonare joacă un rol esențial în procesele de nucleație și creștere a cristalelor. Difractogramele au arătat vârfuri caracteristice pentru oxidul de titan la unghiuri de difracție  $2\theta$  specifice fazei anatas cristalin (25,4°, 38°, 48°, 54°, 55,2°, 62,8°, 69,14°, 70,18° și 75,2°), conform JCPDS 21-1272. De asemenea, regimul de ultrasonare poate induce apariția unei faze secundare de brookit (B), observată prin prezența unui mic vârf de intensitate la unghiul  $2\theta = 31^\circ$ .



**Figura 3.7.** Difractograme de raze X ale probelor sintetizate în regim on/off ascendent/constant (a) și cu regim alternant on/off ascendent/escendent (b)

Conform ecuației Scherrer, dimensiunea cristalelor calculate pentru probele sintetizate a fost în intervalul de 7,1 – 7,9 nm (**Tabelul 3.3**). De asemenea, au fost obținute valori similare pentru dimensiunea cristalelor și în cazul aplicării teoriei Williamson-Hall.

**Tabel 3.3.** Parametrii structurali ai probelor de TiO<sub>2</sub> din seria I

Cod probă	$2\theta$ (grade)	FWHM	$D_{\text{Scherrer}}$ (nm)	$D_{\text{W-H}}$ (nm)	$d_{(101)}$ (nm)	$a_0$ (nm)	$\epsilon$
TiO <sub>2</sub> 1.1	25,42	1,15	7,8	8,2	0,35	0,40	0,0047
TiO <sub>2</sub> 2.1	25,37	1,18	7,6	7,0	0,35	0,40	0,002
TiO <sub>2</sub> 3.1	25,36	1,23	7,3	8,9	0,35	0,40	0,0051
TiO <sub>2</sub> 4.1	25,37	1,21	7,4	7,3	0,35	0,40	0,0034
TiO <sub>2</sub> 1.3	25,38	1,26	7,1	6,7	0,35	0,40	0,0018
TiO <sub>2</sub> 2.2	25,40	1,13	7,9	9,1	0,35	0,40	0,0051

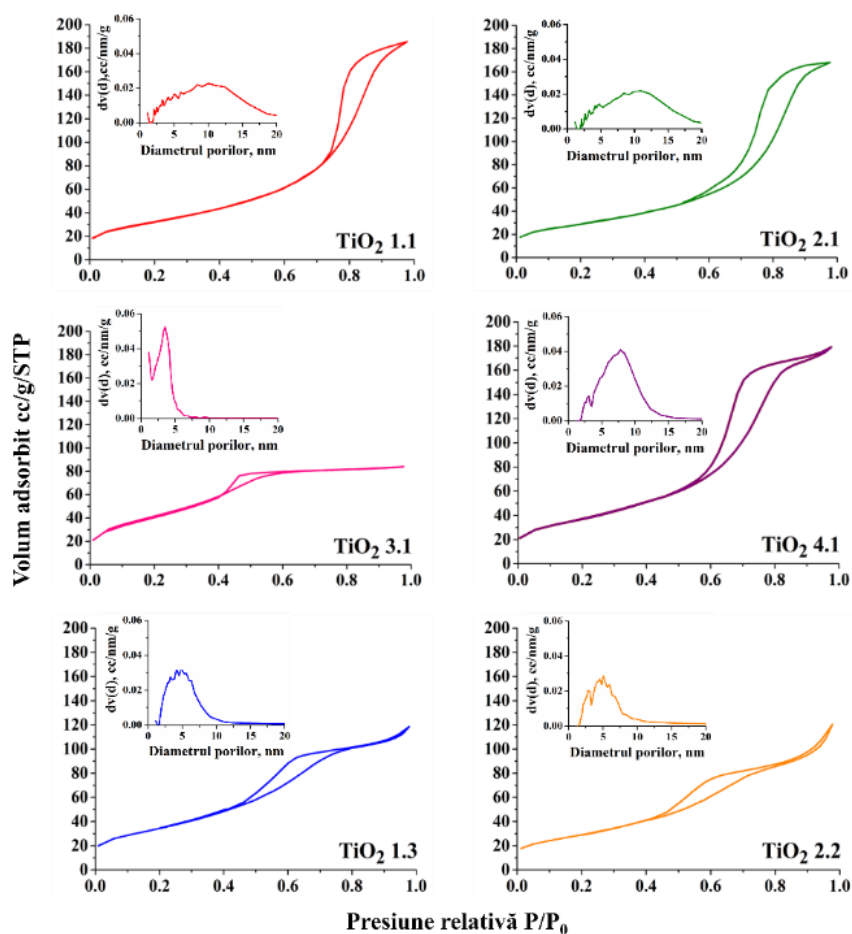
FWHM – Lățimea la jumătatea maximului pentru picul reprezentativ al anatasului (grade);  $D_{\text{Scherrer}}$  – dimensiunea de cristalit calculat după formula Sherrer (nm);  $D_{\text{W-H}}$  – dimensiunea de cristalit calculat prin utilizarea teoriei Williamson – Hall (nm);  $d(101)$  – distanța interplanară (nm);  $a_0$  – parametrul celulei elementare (nm);  $\epsilon$  – deformația relativă.

Având în vedere faptul că eficiența unui nanomaterial într-o anumită aplicație este influențată în mare parte și de proprietățile sale texturale [147], prin măsurători de sorbție a azotului a fost investigat efectul pe care îl poate avea regimul de ultrasunare aplicat în sinteza sol-gel a  $\text{TiO}_2$ , asupra parametrilor texturali. Cele șase probe sintetizate sunt materiale mezoporoase cu o structură complexă a porilor, conform clasificării IUPAC [148].

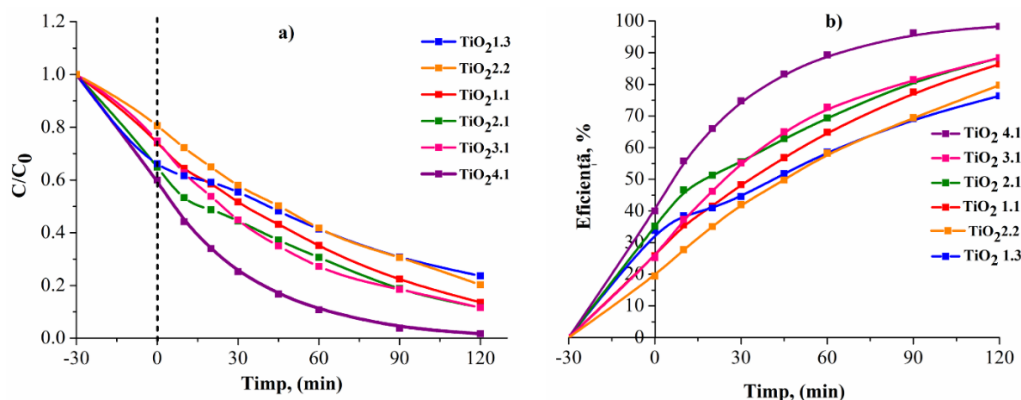
Izotermele obținute sunt de tip IV, cu histerezis de tip H2, caracteristic pentru

astfel de materiale. Condensarea capilară, care apare preponderent în mezopori, se observă la presiuni relative  $p/p_0 = 0,4-0,8$ . Tipul buclei de histerezis variază în funcție de regimul de ultrasunete aplicat. Ajustarea timpilor de ultrasunare poate permite obținerea unei distribuții mai uniforme sau formarea de porilor într-un interval mai larg (3-20 nm).

Rezultatele obținute indică faptul că materialele oxidice de titan preparate prin tehnica sol-gel asistată de ultrasunete prezintă proprietăți și caracteristici optime pentru aplicații în fotocataliză. Probele din seria I au fost testate în fotodegradarea colorantului azoic, roșu de Congo (CR), care nu este susceptibil la fotoliză sub lumină UV.



**Figura 3.9.** Izoterme de adsorbție-desorbție a  $\text{N}_2$  și distribuția porilor după dimensiune calculată prin metoda BJH pe izoterma de adsorbție, pentru probele  $\text{TiO}_2$  din seria I

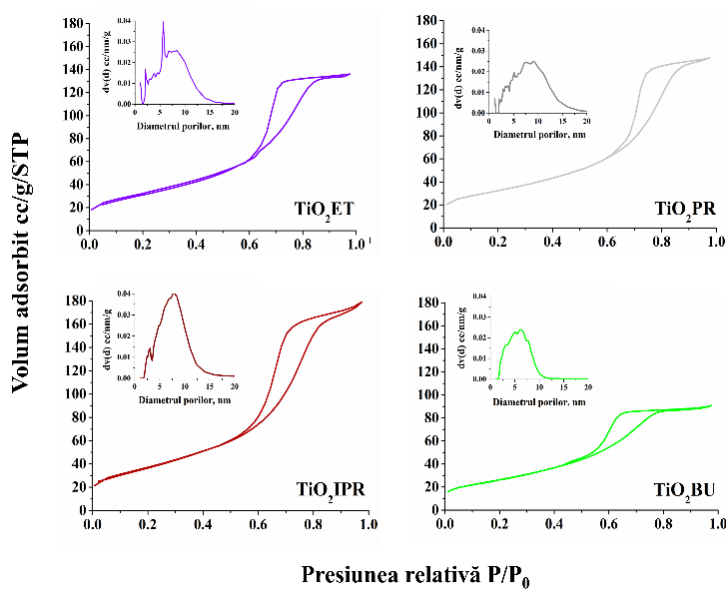


**Figure 3.12.** (a) Adsorbția în lipsa luminii și degradarea fotocatalitică a colorantului CR sub acțiunea luminii UV, (b) Eficiența îndepărtării colorantului CR în prezența fotocatalizatorilor TiO<sub>2</sub> (seria I), unde concentrația inițială a poluantului este 50,0 mg/L, dozaj al catalizatorului 1g/L, T = 20 ± 2 °C

S-a observat că atât cantitatea de colorant adsorbită, cât și viteza de degradare depind de natura fotocatalizatorului. Înainte de testele fotocatalitice, soluția CR a fost lăsată în contact cu probele de TiO<sub>2</sub> timp de 30 de minute pentru echilibrarea adsorbției. Proba TiO<sub>2</sub> 4.1 a prezentat cel mai mare potențial de adsorbție (40%). Eficiența în degradarea colorantului a crescut ușor la valori peste 70%. (Figura 3.12) Cele mai bune rezultate au fost înregistrate în cazul catalizatorilor TiO<sub>2</sub> 4-1, TiO<sub>2</sub> 3-1 și TiO<sub>2</sub> 2-1, obținuți prin aplicarea regimurilor de ultrasonare 4on-1off, 3on-1off și 2on-1off, respectiv.

### 3.4 Evaluarea impactului sursei de titan asupra proprietăților TiO<sub>2</sub>

S-a constatat că structura moleculară și reactivitatea diferitelor surse de titan utilizate în sinteza sol-gel a oxidului de titan influențează proprietăților texturale ale materialului oxidic, și anume porozitatea, distribuția porilor după dimensiune și suprafața specifică. Astfel, izotermele de sorbție a N<sub>2</sub> înregistrate pe probele seriei II (Figura 3.16) au permis evaluarea parametrilor texturali (Tabelul 3.8).



**Figura 3.16.** Izoterme de adsorbție-desorbție a N<sub>2</sub> și distribuția porilor după dimensiune corespunzătoare probelor de TiO<sub>2</sub> (seria II)

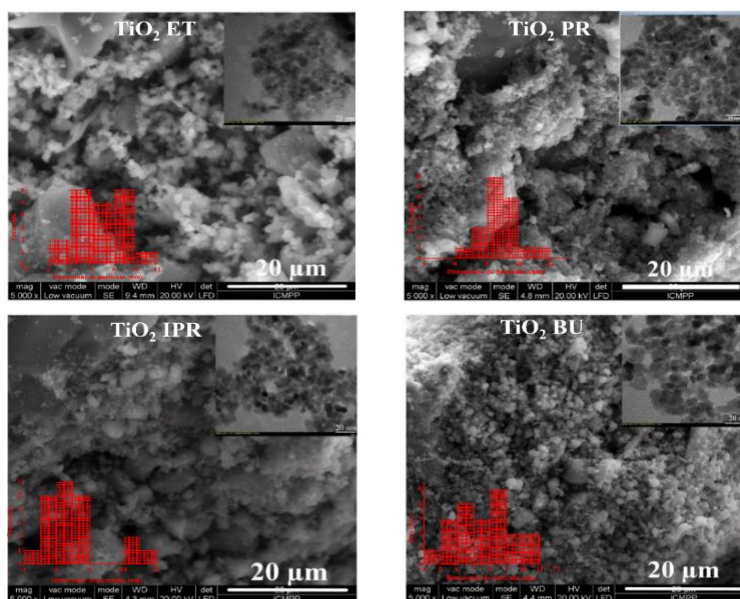
Analizând datele din **Tabelul 3.8**, se observă că odată cu creșterea numărului de atomi de carbon în lanțul alchil al sursei de titan, suprafața specifică BET a dioxidului de titan scade. Întrucât valorile suprafeței specifice sunt în ordine crescătoare, similar cu creșterea reactivității surselor de titan, probele din seria II pot fi aranjate în ordinea:  $\text{TiO}_2\text{IPR} > \text{TiO}_2\text{ET} > \text{TiO}_2\text{PR} > \text{TiO}_2\text{BU}$ .

**Tabel 3.8.** Parametri texturali ai probelor  $\text{TiO}_2$  (seria II)

Cod probă	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{tot}}$ , $\text{cc/g}$	$D_{\text{por}}$ , $\text{nm}$
<b><math>\text{TiO}_2\text{ET}</math></b>	116	0,20	8,50
<b><math>\text{TiO}_2\text{PR}</math></b>	108	0,22	9,16
<b><math>\text{TiO}_2\text{IPR}</math></b>	136	0,27	7,81
<b><math>\text{TiO}_2\text{BU}</math></b>	98	0,13	5,97

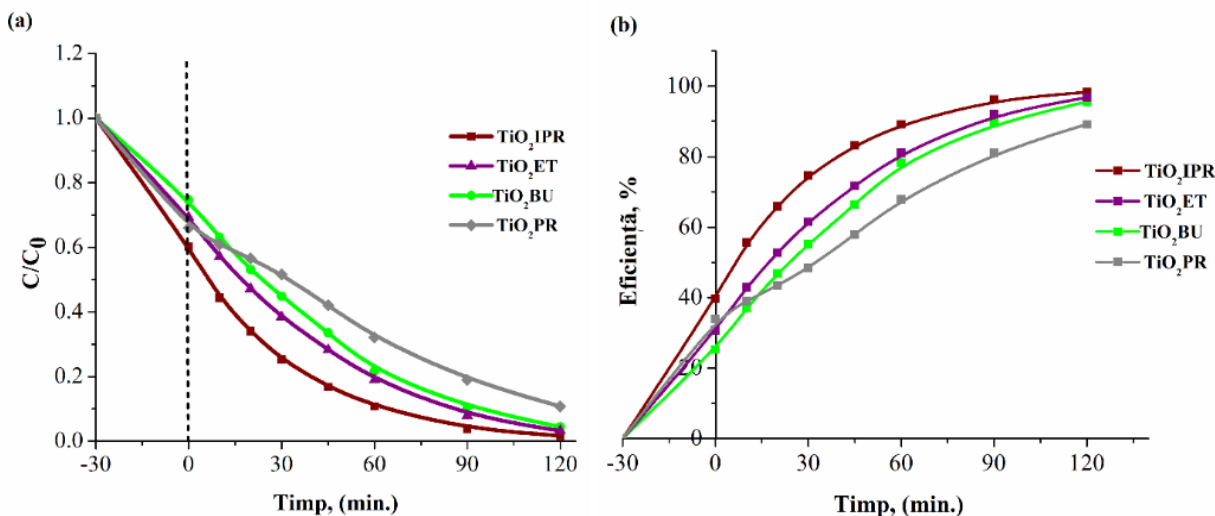
$S_{\text{BET}}$  - suprafața specifică BET;  $V_{\text{tot}}$  - volumul total al porilor;  $D_{\text{por}}$  – diametrul mediu al porilor

Efectul sursei de titan în sinteza sol-gel asistată de ultrasunete asupra morfologiei  $\text{TiO}_2$  mezoporos a fost investigat prin microscopie electronică (SEM și TEM). Studiul a arătat că alcoxizii cu lanț alchil diferit produc forme și dimensiuni ușor variate ale particulelor de oxid de titan, observate în imaginile din **Figura 3.17**. Aceste imagini indică aglomerări de particule poroase, confirmând rezultatele analizei BET.



**Figure 3.17.** Imagini SEM și TEM ale probelor sintetizate din surse de titan diferite și histogramele ce reprezintă distribuția particulelor după dimensiunilor (nm) ale probelor  $\text{TiO}_2$  (seria II)

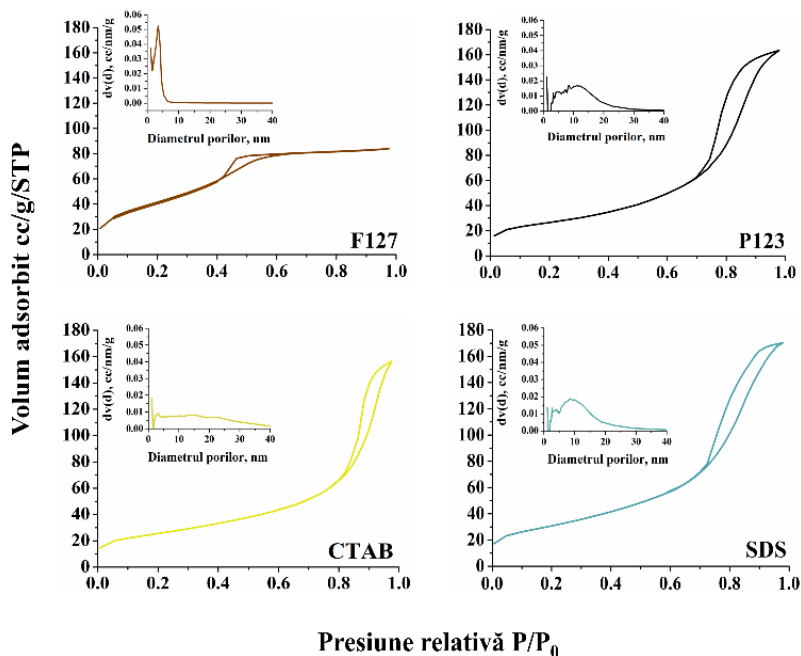
Materialele oxidice de titan din seria II, sintetizate cu surse diferite de titan, au evidențiat caracteristici texturale mezoporoase și structurale favorabile. Proba  $\text{TiO}_2$  obținută din tetraizopropoxid de titan a prezentat cele mai mari valori ale suprafeței specifice și volumului porilor. Dimensiunile cristalitelor ordonate descrescător în seria  $\text{TiO}_2\text{IPR} > \text{TiO}_2\text{BU} > \text{TiO}_2\text{PR} > \text{TiO}_2\text{ET}$ , s-au dovedit a fi majoritar în faza anatas sensibil în domeniul UV. Aceste caracteristici recomandă aceste materiale în calitate de fotocatalizatori pentru testare în degradare fotocatalitică a colorantului CR. Astfel, din **Figura 3.19**, se observă că degradarea colorantului CR în prezența fotocatalizatorilor sintetizați a avut loc cu succes.



**Figura 3.19.** Evoluția în timp a fotodegradării colorantului pe suprafața catalizatorilor TiO<sub>2</sub> ai seriei II (a) și eficiența fotocatalizatorilor în degradarea CR sub acțiunea luminii UV (b)

### 3.5 Investigarea trasăturilor nanomaterialelor TiO<sub>2</sub> generate în prezența diferitor surfactanți

Evaluarea parametrilor texturali prin prisma izotermelor de adsorbție-desorbție a N<sub>2</sub>, reprezentate în **Figura 3.23**, a pus în evidență structura poroasă, oferind astfel o perspectivă asupra modului în care diferiți surfactanți utilizați în sinteză pot influența proprietățile texturale ale nanomaterialelor oxidice de titan. Izotermele studiate pentru această serie (tip IV după IUPAC) indică



**Figura 3.23.** Izoterme de adsorbție-desorbție a N<sub>2</sub> și distribuția porilor caracteristice probelor de TiO<sub>2</sub> (seria III)

mezoporozitate cu structuri complexe ale porilor, definite de bucla de histerezis de tip H2. Distribuțiile porilor arată că proba F127 are o distribuție îngustă și uniformă a porilor, în timp ce

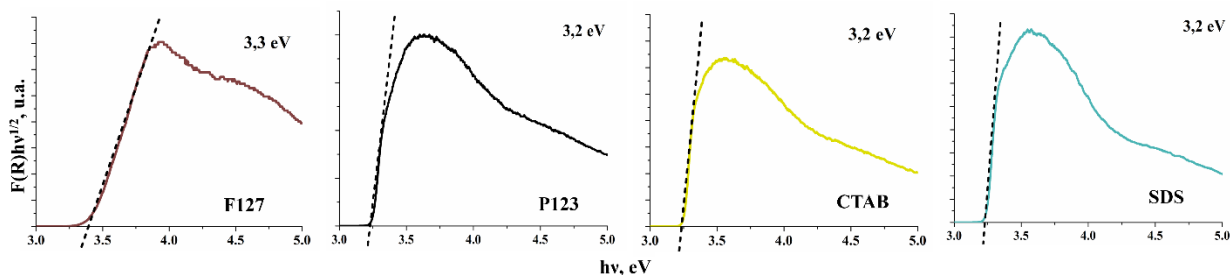
celelalte probe au o distribuție mai largă, explicabilă prin dimensiunile diferite ale miceliilor și interacțiunea dintre surfactant și precursor.

Datele izotermelor de adsorbție au fost utilizate pentru a calcula suprafețele specifice ( $S_{BET}$ ), volumele totale ale porilor ( $V_t$ ), iar din graficele de distribuție a porilor a fost determinat diametrul mediu al acestora ( $D_{por}$ ) (**Tabelul 3.13**).

**Tabel 3.13** Parametrii texturali ai probelor de  $TiO_2$  (seria III)

Cod probă	$S_{BET}$ , $m^2/g$	$V_{tot}$ , $cc/g$	$D_{por}$ , $nm$
<b>F127</b>	156	0,13	3,32
<b>P123</b>	88	0,25	10,9
<b>CTAB</b>	87	0,23	3,28
<b>SDS</b>	108	0,26	8,45

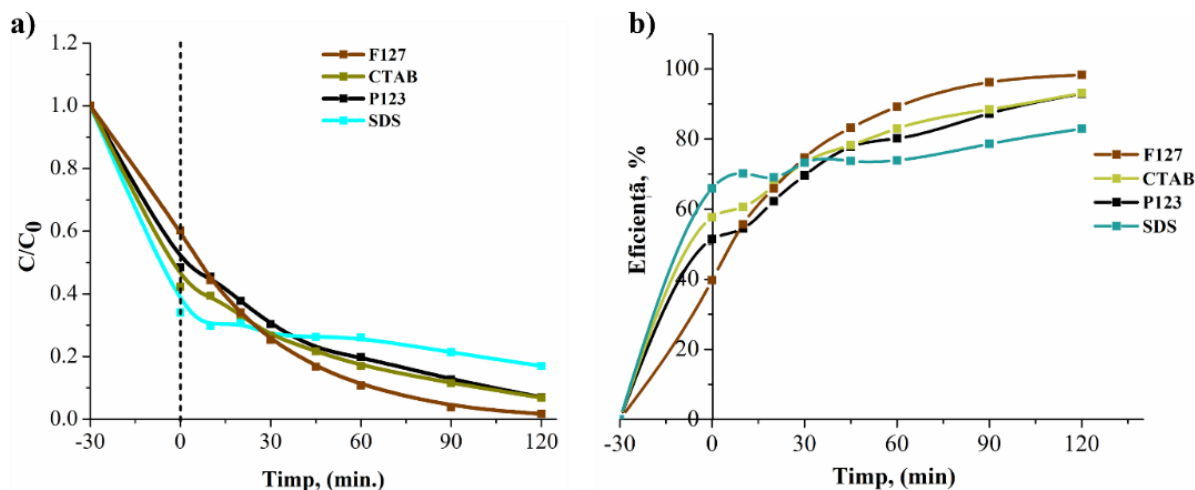
În urma analizei graficelor Tauc s-au determinat valorile energiei benzii interzise pentru fiecare probă în parte. Astfel, după cum se poate observa din **Figura 3.25** materialele obținute prezintă valori ale energiei benzii interzise apropiate, tipice fazei anatas. În acest context, materialele respective pot fi activate cu lumină UV, acest fapt este benefic în procesele de degradare a substanțelor organice periculoase [163].



**Figura 3.25.** Grafice Tauc ale probelor  $TiO_2$  (seria III)

Materialele seriei III au fost testate pentru evaluarea proprietăților fotocatalitice în fotodegradarea colorantului CR. Din **Figura 3.26.a,b** se observă că eficiența fotocatalitică descrește în ordinea  $F127 > CTAB > P123 > SDS$ . Proba F127 înregistrează cea mai înaltă activitate în degradarea colorantului, rezultatul fiind în corelare cu caracteristicile texturale întrucât F127 este materialul mezoporos cu cea mai înaltă suprafață specifică (**Tabel 3.14**).





**Figura 3.26.** Stabilirea echilibrului adsorpție/ desorpție a colorantului pe suprafața catalizatorilor și scăderea concentrației acestora în soluțiile apoase pe durata procesului de fotodegradare (a) și eficiența catalizatorilor în degradarea CR (b)

### 3.6 Efectul captării speciilor active

Activitatea fotocatalitică a nanomaterialelor de titan implică generarea speciilor reactive de oxigen (ROS) atunci când materialul este expus la lumină ultravioletă. Aceste specii reactive, cum ar fi radicalii hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ), au rol esențial în procesul de fotodegradare a contaminanților organici prezenți în mediu. În acest context, mecanismul de fotodegradare a moleculelor organice în prezența  $\text{TiO}_2$  a fost investigat. Astfel, au fost realizate experimente de fotodegradare a colorantului CR în prezența captatorilor de specii active din mediul de reacție. Alcoolul izopropilic (IPA), hidrochinona (HQ), acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA) și cromatul de potasiu ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) au fost utilizate ca și captatori pentru radicalii hidroxil  $\text{HO}\bullet$  [179], superoxid  $\text{O}_2\bullet^-$  [180], goluri  $\text{h}^+$  [181] și electroni  $\text{e}^-$ , respectiv [182].

Rezultatele investigațiilor au permis elaborarea unui mecanism pentru reacția de fotodegradare a colorantului CR pe fotocatalizatorii  $\text{TiO}_2$  sintetizați prin metoda sol-gel. Reprezentarea schematică a acestei reacții este prezentată în **Figura 3.29**. Astfel, absorbind energia luminii, electronii din BV a oxidului de titan trec în stare excitată la BC, lăsând în urmă goluri încărcate pozitiv în BV. Electronii și golurile generate de lumină pot suferi recombinare sau pot interacționa cu donatorii sau acceptorii de electroni de pe suprafața fotocatalizatorului de titan, cum ar fi radicalii hidroxil ( $-\text{OH}$ ) de pe suprafața  $\text{TiO}_2$  sau radicalii superoxid  $\text{O}_2\bullet^-$  prezenți în mediul de reacție. Acești radicali liberi atacă moleculele de colorant și le implică în reacții de oxidare până la mineralizarea completă a acestora [183-185].

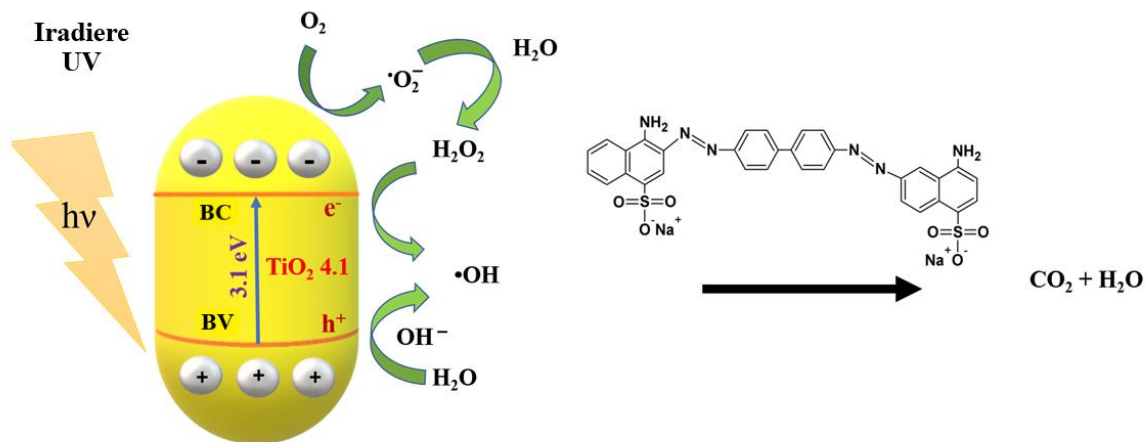


Figura 3.29. Reprezentare schematică a mecanismului reacției de degradare a CR în prezența fotocatalizatorului  $\text{TiO}_2$  4.1

### 3.7. Optimizarea sintezei oxidului de titan mezoporos considerând drept factori de control raportul surfactant/sursă de Ti și timpul de ultrasonare.

Pe lângă variația parametrilor de sinteză, obiectivul specific al acestui capitol a cuprins și un studiu de optimizare al factorilor de control în sinteza oxidului de titan mezoporos. Astfel, pentru optimizarea procesului de sinteză, o serie de nouă probe de  $\text{TiO}_2$  a fost preparată conform proiectării statistice - designul experimentelor (DoE) - variind simultan raportul masă surfactant/sursă de titan și timpul de ultrasonare (Figura 3.30).

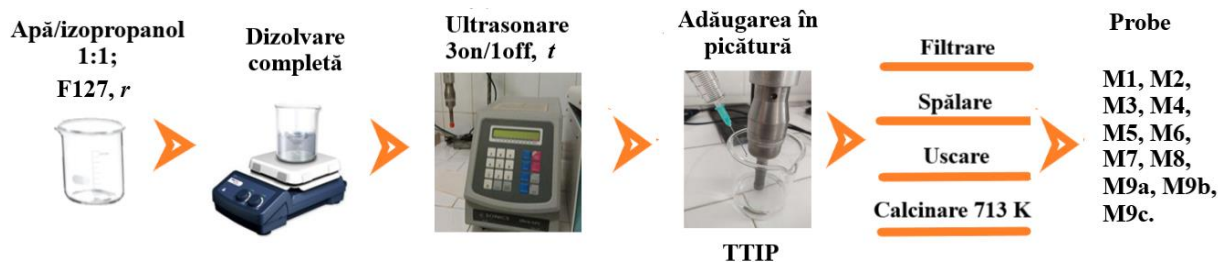
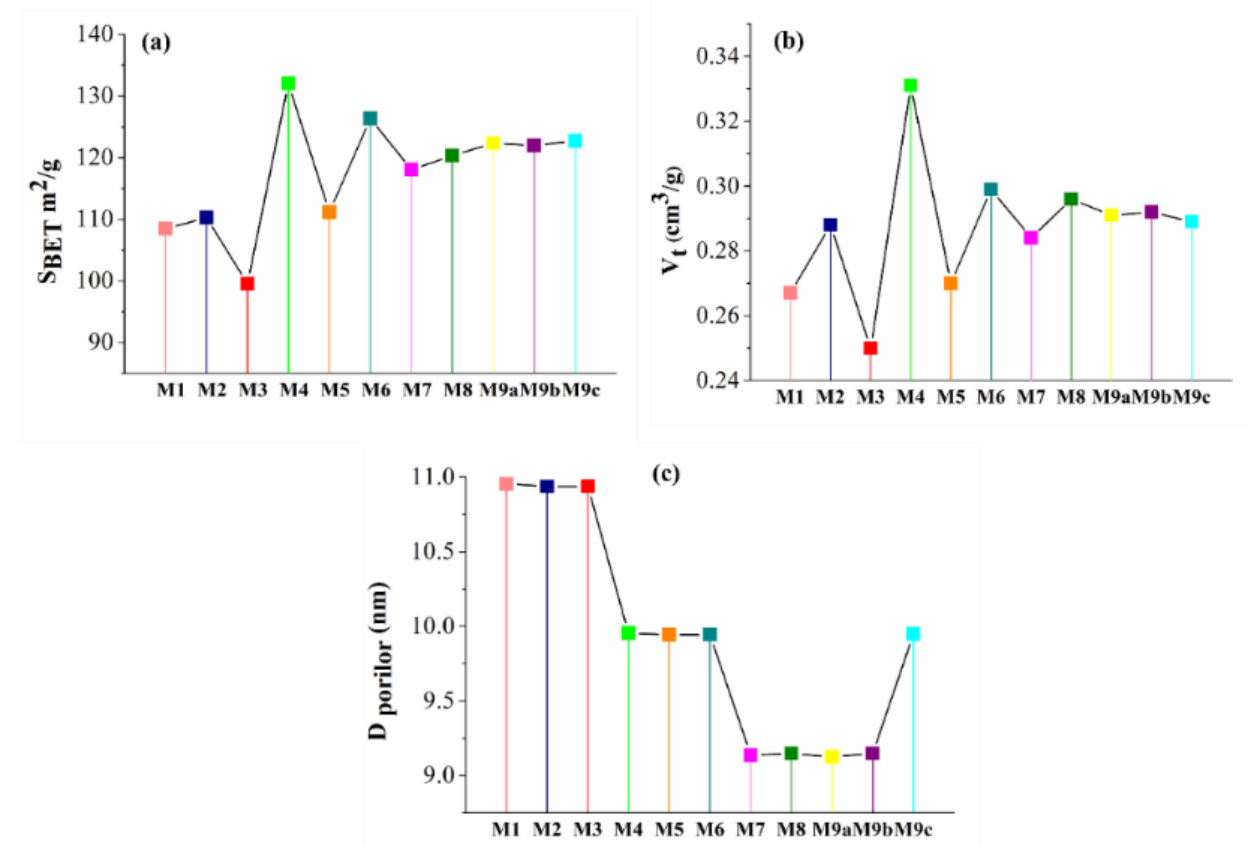


Figura 3.30. Reprezentarea schematică a sintezei sol-gel aplicată pentru obținerea nanomaterialelor de  $\text{TiO}_2$  în cadrul studiului de optimizare

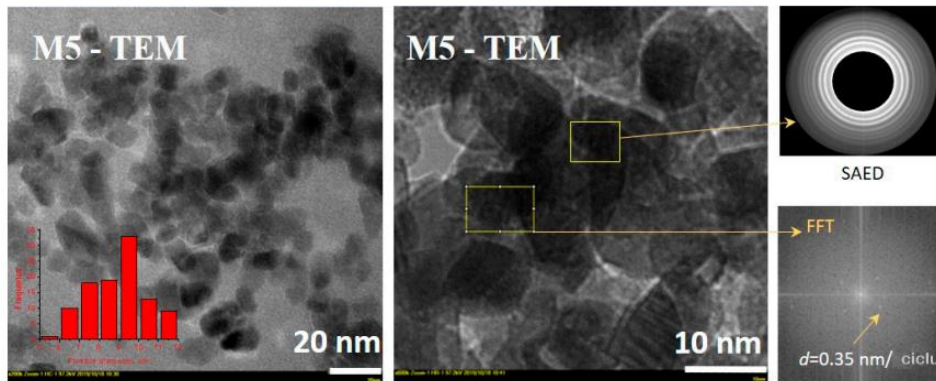
Studiul a avut ca scop investigarea factorilor ce pot influența procesul de sinteză și proprietățile materialelor obținute. Pentru aceasta, au fost înregistrate izotermele de adsorbție/desorbție a  $\text{N}_2$ . Pentru fiecare material sintetizat din seria M1-M9 au fost determinate valorile suprafețelor specifice și volumul porilor. După cum se poate observa din Figura 3.32, proba M4 are cea mai înaltă suprafață specifică  $132 \text{ m}^2/\text{g}$  și cel mai mare volum al porilor  $0,331 \text{ cm}^3/\text{g}$ .



Dimensiunea de particulă (**Figura 3.36.** histogramă) pentru proba M5 este  $D_{TEM} = 8,89$  nm, valoare care este în concordanță cu dimensiunea de cristalit. De asemenea, a fost obținută o imagine de difracție pe o arie selectată (SAED derivat din TEM **Figura 3.36.**), care indică faptul că proba M5 prezintă o difracție mare la unghiuri mici, indicând că porozitatea materialului de oxid de titan este ordonată.

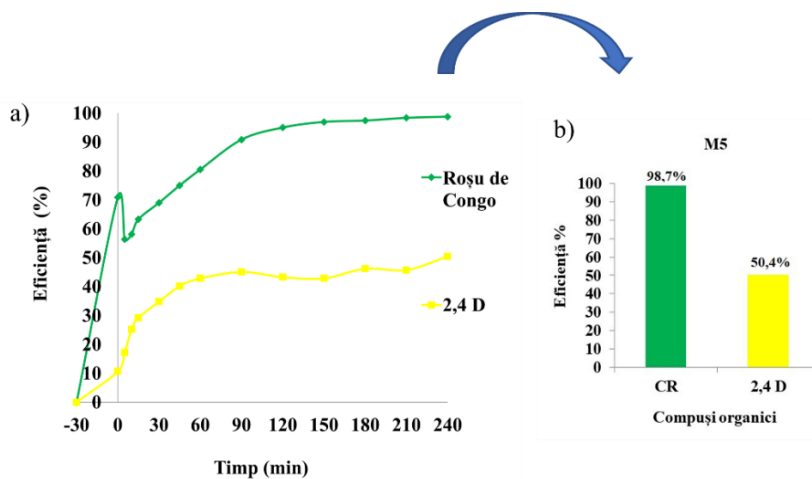


**Figura 3.32.** Variația suprafeței specifice (a) volumului total al porilor (b) distribuția porilor (c) în probele oxidice de titan



**Figura 3.36.** Imagini TEM pentru proba M5 cu histograma de distribuție a dimensiunii de particulă și difracția SAED corespunzătoare

Studiul a demonstrat că proba M5, utilizată într-un fotoreactor cu lampă imersată, manifestă eficiență fotocatalitică remarcabilă. **Figura 3.39.a** indică o eficiență de 98,7% în degradarea colorantului CR în 150 de minute, în timp ce degradarea erbicidului 2,4 D a fost de 50,4% după 240 de minute (**Figura 3.39.b**). Acest lucru este atribuit structurii mai complexe a moleculei de 2,4 D.



**Figura 3.39.** (a) Variația în timp a a eficienței în fotodegradarea CR și 2,4 D, în prezența catalizatorului M5, (b) Valorile eficienței fotocatalitice (%) a probei M5 la degradarea colorantului CR și erbicidului 2,4

## Concluzii

În concluzie, în acest studiu amplu, în primă fază a fost sintetizat un set de șase probe de  $\text{TiO}_2$  mezoporos prin metoda sol-gel asistată de ultrasunete (seria I), variind regimul de ultrasonare. Prin aceasta a fost căutat un regim de ultrasonare optim, care să favorizeze formarea unor materiale cu caracteristici fizico-chimice adecvate ce vor susține o eficiență fotocatalitică superioară. Toate materialele obținute au demonstrat prezența fazei anatas ca fază principală. Iar odată cu creșterea timpului den ciclul „on” al regimului de ultrasonare s-a observat o ușoară diminuare a dimensiunii de cristalit (de la 7,8 la 7,4 nm). Acestea au prezentat valori ale energiei benzii interzise (de 3,1 - 3,2 eV) specifice fazei anatas. Având în vedere că timpul de ultrasonare mai mare la ciclul „on” a generat un material oxidic de titan cu o suprafață specifică mai mare, aceasta ( $\text{TiO}_2$  4.1) s-a dovedit a avea eficiența maximă în degradarea colorantului azoic CR de 98,28 %. Drept urmare, s-a constatat că nanomaterialul oxidic de titan obținut în urma aplicării regimului de ultrasonare (4on/1off), a arătat cea mai mare constantă de viteză, de ordin I PFO, în procesul de degradare a CR de  $k_1 = 3,0 \times 10^{-2}$ ,  $\text{min}^{-1}$ ).

O a doua serie de materiale oxidice de titan sintetizate a fost obținută din surse diferite de titan. În acest caz, tetraizopropoxidul de titan s-a remarcat ca fiind sursa din care se obține un dioxid de titan mezoporos cu cea mai mare suprafață specifică, de  $136 \text{ m}^2/\text{g}$  și cel mai mare volum al porilor, de  $0,27 \text{ cc/g}$ . De asemenea, dimensiunea cristalitelor a fost cea mai mare pentru proba în cauză, urmând o tendință descrescătoare în ordinea  $\text{TiO}_2\text{IPR} > \text{TiO}_2\text{BU} > \text{TiO}_2\text{PR} > \text{TiO}_2\text{ET}$ . În coroborare cu investigațiile morfologice, rezultatele structurale au pus în evidență faptul că dimensiunile de particulă sunt aceleași cu dimensiunile de cristalit, prezentând o distribuție uniform și cristalinitate evidentă ce relevă prezența anatasului drept fază principală. Aceste caracteristici îmbunătățite ale materialulelor oxidice de titan, în comparație cu altele asemeni raportate în literatură de specialitate, le recomandă drept fotocatalizatori cu eficiență crescută în procese de degradare a compușilor organici. Astfel, rezultatele obținute în experimentele de degradare fotocatalitică a colorantului CR, demonstrează cu succes eficiența (de peste 89 %) fotocatalizatorilor din seria :  $\text{TiO}_2\text{IPR} > \text{TiO}_2\text{ET} > \text{TiO}_2\text{BU} > \text{TiO}_2\text{PR}$ , cu maximul de fotodegradare, de 98,28%, atins de proba  $\text{TiO}_2\text{IPR}$ .

Apoi, când un alt parametru de sinteză a fost modificat, și anume tipul de surfactant (CTAB, F127, P123, SDS) folosit drept agent de structurare în sinteza  $\text{TiO}_2$ , o a III-a serie de materiale oxidice de titan a fost obținută. Rezultatele au demonstrat faptul că structura  $\text{TiO}_2$

generată de micellele copolimerului bloc, F127, prezintă cea mai mare suprafață specifică și cel mai mic volum total al porilor. De asemenea, s-a observat că dimensiunea de cristalit este diferită, urmărind o tendință descrescătoare în seria: CTAB > F127 > P123 > SDS. Și de această dată, faza principală a fost anatasul pentru care și valorile energiei benzii interzise au fost cele bine cunoscute (3,2 eV). Cu toate acestea, eficiența fotocatalitică în fotodegradarea CR urmează o tendință descrescătoare în ordinea F127 > CTAB > P123 > SDS, proba F127 prezintă o eficiență de 98,2%.

S-a realizat și o optimizare a procesului de sinteză sol-gel asistată de ultrasunete a  $\text{TiO}_2$  mezoporos considerând doi factori experimentali drept variabile. Astfel, au fost variate raportul dintre surfactant și precurosul de titan ( $r$ ), precum și timpul de ultrasonare ( $t$ ), aplicând modelul de proiectare statistică (DoE) și metodologia suprafeței de răspuns (RSM) în vederea identificării parametrilor optimi de sinteză care pot conduce la formarea unui material oxidic de titan cu activitate fotocatalitică îmbunătățită. Astfel, în investigațiile de degradare a colorantului CR și a ierbicidului 2,4-D sub acțiunea luminii ultraviolete, s-a constatat că 3 g de Pluronic F127 și 60 min de ultrasonare sunt parametrii optimi de sinteză în generarea unui material  $\text{TiO}_2$  mai performant (proba M5) cu eficiențe maxime de degradare de 98,4% pentru CR și 46,3% pentru 2,4-D, respectiv. Cinetica proceselor de fotodegradare urmează modelul reacției de pseudo-ordin unu a căror constante de viteză sunt egale cu  $k_1 = 8,86 \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$  și  $k_2 = 6,84 \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$ , asociate sistemelor ( $\text{TiO}_2 + \text{CR}$ ) și respectiv ( $\text{TiO}_2 + 2,4\text{-D}$ ). În concluzie, sinergismul dintre dimensiunea cristalului, suprafața specifică, porozitate, morfologia particulelor și proprietățile optice este demonstrat cu succes, acesta fiind direct dependent de condițiile în care a fost obținut materialul oxidic de titan.

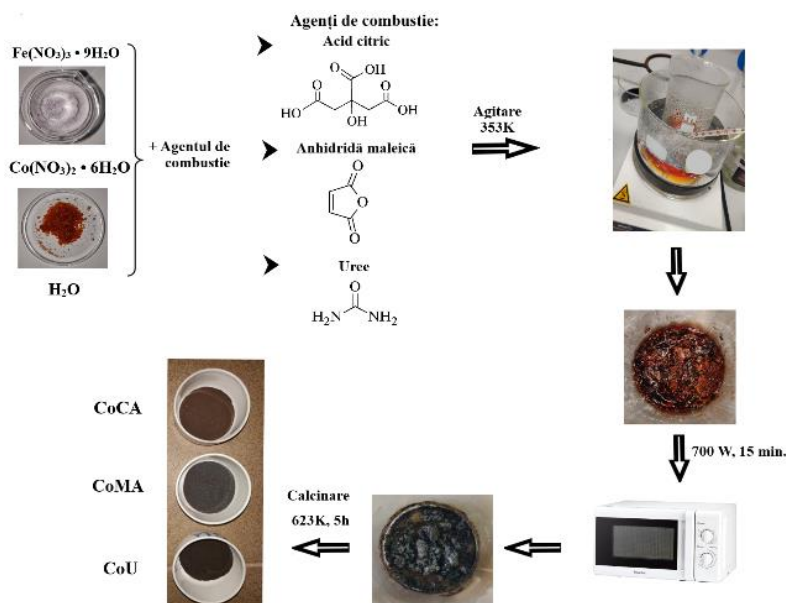
## CAPITOLUL 4. FERITE DE COBALT ȘI NICHEL CU STRUCTURĂ DE TIP SPINEL

### 4.1 Introducere

În acest studiu s-a propus obținerea și caracterizarea feritelor de tip spinel cu formula  $CoFe_2O_4$  și  $NiFe_2O$ . Obiectivul principal al acestui capitol este investigarea efectului naturii agentului de combustie asupra caracteristicilor feritelor de tip spinel obținute prin tehnica sol-gel, cu o notă de originalitate prin utilizarea combustiei declanșate de microunde. Totodată, pentru a răspunde cerințelor proceselor de sorbție, feritele investigate au fost aplicate ca și adsorbantți în procesele de îndepărtare a colorantului Orange II din ape poluate sintetice.

### 4.2 Sinteza feritelor de Co și Ni cu structură de tip spinel prin metoda sol-gel autocombustie asistată de microunde

Pentru sinteza feritelor  $CoFe_2O_4$  și  $NiFe_2O$ , nitrații metalici de fier, cobalt și respectiv nichel au fost utilizați ca surse cationice, iar acidul citric, anhidrida maleică și urea ca agenți de combustie.



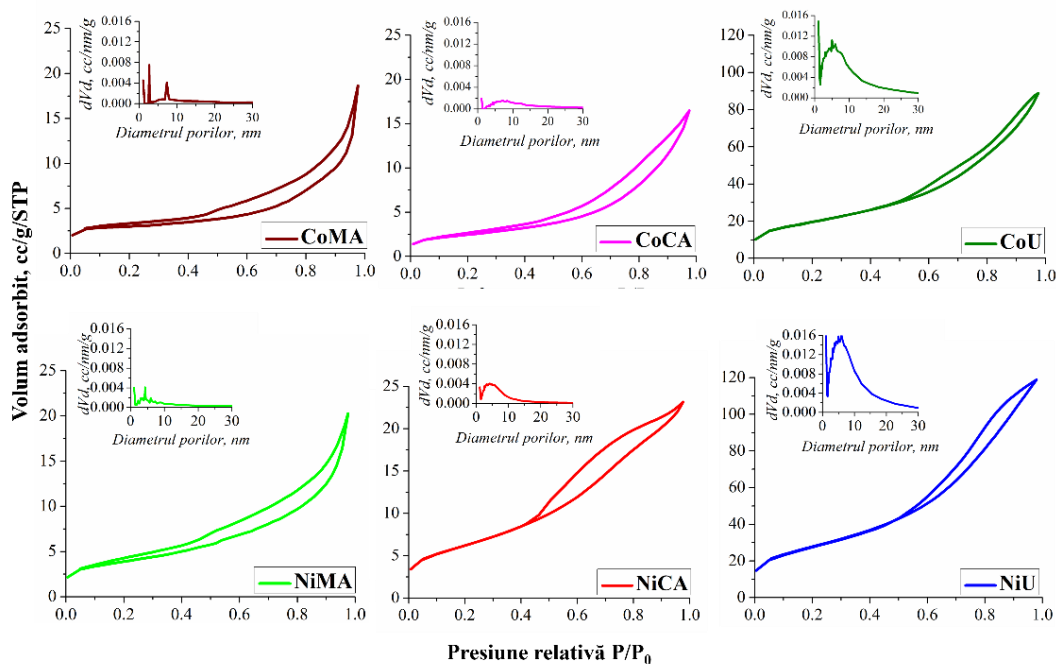
- $2Fe(NO_3)_3 + Co(NO_3)_2 + 3C_4H_2O_3 + 5O_2 \rightarrow CoFe_2O_4 + 8NO_2\uparrow + 12CO_2\uparrow + 3H_2O\uparrow$ ;
- $2Fe(NO_3)_3 + Co(NO_3)_2 + 3C_6H_8O_7 + 23/2O_2 \rightarrow CoFe_2O_4 + 8NO_2\uparrow + 18CO_2\uparrow + 12H_2O\uparrow$ ;
- $2Fe(NO_3)_3 + Co(NO_3)_2 + 3CO(NH_2)_2 + 17/2O_2 \rightarrow CoFe_2O_4 + 14NO_2\uparrow + 3CO_2\uparrow + 6H_2O\uparrow$ .

**Figura 4.1.** Reprezentarea schematică a sintezei sol-gel prin autocombustie la iradierea cu microunde a feritei de Co și reacțiile corespunzătoare fiecărui agent de combustie 1) anhidridă maleică, 2) acid citric și 3) uree

Prima etapă a constat în dizolvarea speciilor de nitrați în cantități stoichiometrice cu agentul de combustie corespunzător. Ulterior amestecul a fost supus agitării pe baie de apă la 80 °C până la formarea gelului. Combustia a fost declanșată prin iradierea cu microunde, după care materialele obținute au fost supuse calcinării (**Figura 4.1**).

### 4.3 Caracterizare

Agentul de ardere și microundele influențează semnificativ caracteristicile texturale ale nanoparticulelor, conform izotermelor de adsorbție-desorbție N<sub>2</sub> din **Figura 4.5a,b**. Izotermele pentru feritele de cobalt (CoMA, CoCA, CoU) și nichel (NiMA, NiCA, NiU) au alură sigmoidală de tip II, indicând materiale neporoase sau macroporoase. Însă, izotermele pentru NiCA, NiU și CoU sugerează o tranziție spre tipul IV, specific materialelor mezoporoase, cu histerezis de tip H3, indicând pori de tip fantă. Metoda BJH confirmă mezoporozitatea materialelor sintetizate. Feritele spinelice obținute cu acid citric și uree au o distribuție mai largă a dimensiunilor porilor decât cele obținute cu anhidrida maleică (CoAM, NiAM). Feritele CoAM și CoAC au pori mai mari decât CoU, NiAC și NiU. **Tabelul 4.2** prezintă suprafețele specifice ( $S_{BET}$ ), volumul total al porilor ( $V_t$ ) și dimensiunea porilor ( $D_{por}$ ) ale materialelor studiate. Natura agentului de combustie influențează semnificativ suprafața specifică și volumul total al porilor feritelor.

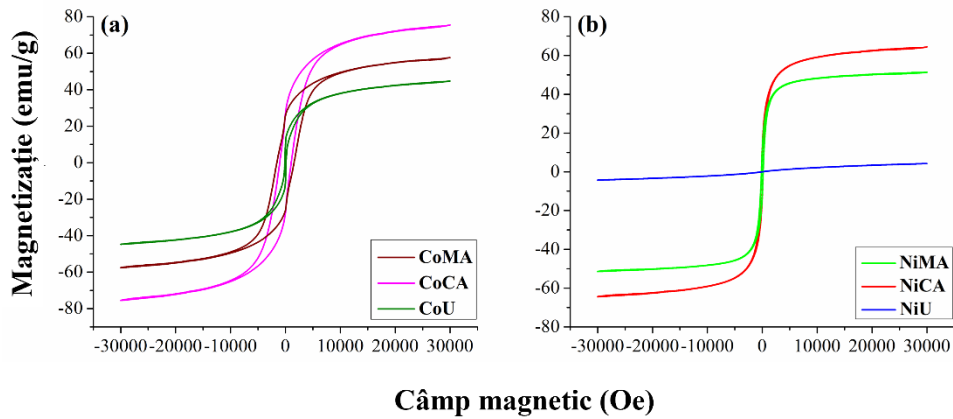


**Figura 4.5.** Izoterme de adsorbție-desorbție a N<sub>2</sub> și distribuția porilor după dimensiune corespunzătoare feritelor de Co și Ni

**Tabel 4.2.** Parametri texturali ai feritelor sintetizate

Probă	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_t$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{por.}}$ (nm)
CoMA	8,3	0,020	2,6; 7,3
CoCA	8,5	0,022	7,2; 12,3
CoU	66,3	0,128	5,03
NiMA	22,0	0,034	3,5; 4,3; 6,0
NiCA	12,6	0,025	4,3
NiU	94,0	0,176	5,9

Agenții de combustie pot determina variații în microstructura materialului, afectând dimensiunea cristalitelor, distribuția granulelor și densitatea defectelor, ceea ce impactează comportamentul magnetic. Proprietățile magnetice ale feritelor de cobalt și nichel, măsurate prin VSM la temperatura camerei, sunt prezentate în **Figura 4.8a,b**, iar parametrii magnetici, precum magnetizarea de saturatie și coercitivitatea, sunt detaliați în **Tabelul 4.3**.



**Figura 4.8.** Măsurători magnetice realizate la temperatura camerei pentru feritele de Co (a) și Ni (b) sintetizate prin metoda sol-gel prin autocombustie asistată de microunde cu diferiți agenți de combustie

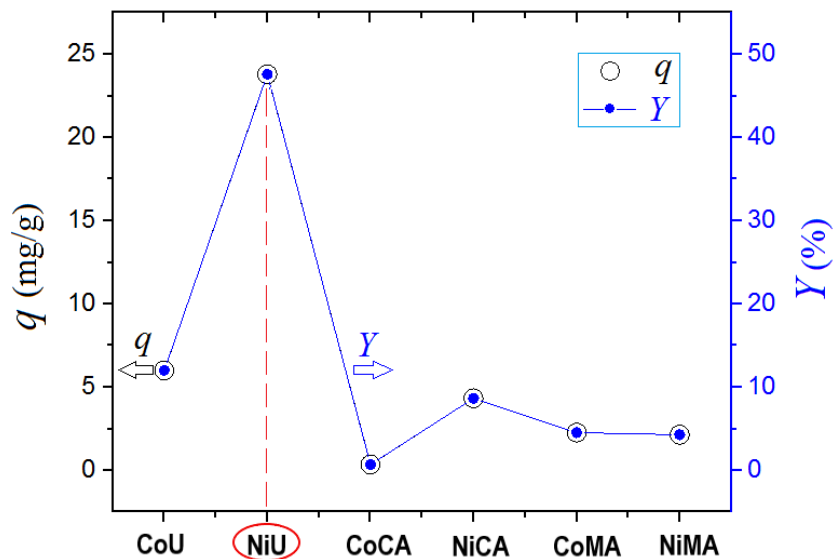
Rezultatele arată un comportament ferimagnetic [221] pentru toate probele de ferite de cobalt și nichel preparate cu acid citric și anhidridă maleică, și un comportament paramagnetic pentru proba NiU [222]. Proprietățile magnetice sunt corelate cu mărimea cristalitelor și deformarea internă. Magnetizarea de saturatie scade odată cu creșterea deformării interne, din cauza unui strat nemagnetic la suprafața nanoparticulelor [223].

**Tabel 4.3.** Proprietăți magnetice ale nanoparticulelor de Co și Ni

Probă	Ms (emu/g)	H <sub>c</sub> (Oe)
CoMA	76,6	8,0
CoCA	57,4	3,9
CoU	45,4	2,6
NiMA	64,2	3,5
NiCA	51,3	4,2
NiU	4,3	$4 \times 10^{-4}$

#### 4.4 Aplicații

Feritele sintetizate au fost testate pentru capacitatea de adsorbție a colorantului Orange-II din soluții apoase. Proba NiU (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) a demonstrat cea mai bună performanță, datorită suprafeței specifice și volumului total al porilor ridicate. Aceste proprietăți au condus la cea mai mare capacitate de adsorbție și eficiență în îndepărtarea colorantului, făcând proba NiU ideală pentru studiile cinetice și termodinamice ale procesului de adsorbție, rezultatele testării fiind reprezentate în **Figura 4.9**.



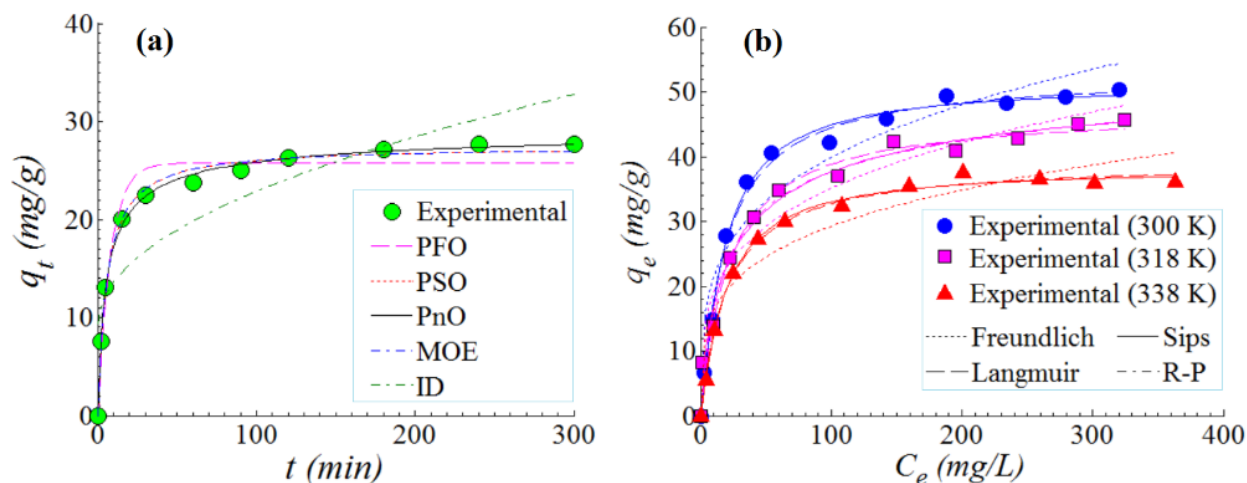
**Figura 4.9.** Test preliminar pentru evaluarea comparativă a diferitor adsorbanti (ferite spinel de Co și Ni) în vederea eliminării colorantului Orange-II din soluții apoase: valori ale capacității de adsorbție ( $q$ , mg/g) și ale eficienței de îndepărtare a culorii ( $Y$ , %) în funcție de tipul de adsorbant utilizat

#### *Cinetica și izotermele de adsorbție*

Cinetica adsorbției colorantului anionic Orange-II pe suprafața materialului NiU a fost studiată la 27 °C, pH  $5,0 \pm 0,2$ , cu o doză de adsorbant de 1 g/L și o concentrație inițială de colorant



de 50 mg/L. **Figura 4.10a** arată variația capacității de adsorbție  $q_t$  (mg/g) în funcție de timpul de contact  $t$  (min). Capacitatea de adsorbție a crescut rapid în primele 15 minute, a continuat să crească treptat între 15 și 120 minute, și a atins un platou de echilibru după aproximativ 100 minute. Datele experimentale au fost comparate cu valori obținute prin aplicarea diferitelor modele cinetice, detaliate în **Tabelul 4.4** și exprimate prin ecuații matematice neliniare. Parametrii cinetici calculați pentru fiecare model sunt, de asemenea, prezentați în **Tabelul 4.4**.



**Figura 4.10.** Adsorbția colorantului anionic Orange-II pe suprafața adsorbantului NiU ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ): (a) cinetica de adsorbție (date și modele) la  $T = 27^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH } 5,0 \pm 0,2$ ,  $\text{SD} = 1 \text{ g/L}$ ,  $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ ; (b) izoterme de adsorbție (date și modele), condiții:  $\text{SD} = 1 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH } 5,0 \pm 0,2$ ,  $t = 360 \text{ min}$ ; liniile continue, întrerupte și punctate reprezintă estimări oferite de modele teoretice

În **Tabelul 4.4**,  $q_e$  (mg/g) și  $q_t$  (mg/g) reprezintă capacitatea de adsorbție la echilibru și la orice moment de timp, respectiv. Parametrii modelelor cinetice au fost determinați prin regresie neliniară. Modelele cinetice sunt ilustrate în **Figura 4.10a**, iar acordul cu datele experimentale a fost evaluat folosind testul statistic ( $\chi^2$ ). Modelul pseudo-ordin n (PnO) a oferit cea mai bună potrivire, urmat de modelul de ordin mixt (MOE) și modelul de pseudo-ordin doi (PSO). Constanta vitezei PSO ( $k_2$ ) pentru sistemul NiU/Orange-II a fost  $6,36 \times 10^{-3} \text{ (g/mg} \cdot \text{min}^{-1})$ , similară cu valorile din literatură [228]. Izotermele de adsorbție pentru sistemul NiU/Orange-II au fost înregistrate la 27, 45 și 65 °C (**Figura 4.10b**), cu un timp de contact de 240 min pentru a atinge echilibrul. Capacitatea de adsorbție  $q_e$  (mg/g) a crescut odată cu concentrația la echilibru  $C_e$  (mg/L), dar a scăzut odată cu creșterea temperaturii, capacitatea maximă de adsorbție fiind de 50,32 mg/g la 27 °C.

**Tabel 4.4.** Parametri și modele cinetice pentru adsorbția colorantului Orange-II pe proba de absorbant NiU (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), condiții experimentale: T= 27 °C, SD=1 g/L, [Orange-II]<sub>0</sub> =50 mg/L și pH 5,0 ± 0,2

Model*	Kinetic model (rate equation)	Kinetic model (non-linear equation)	Parametri
<b>PFO</b>	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	$q_e = 25.779$ (mg/g) $k_1 = 1.244 \times 10^{-1}$ $\chi^2 = 1.7115$
<b>PSO</b>	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$q_e = 27.501$ (mg/g) $k_2 = 6.360 \times 10^{-3}$ $\chi^2 = 0.2001$
<b>PnO</b>	$\frac{dq_t}{dt} = k_n (q_e - q_t)^n$	$q_t = q_e - \left[ (n-1)k_n t + q_e^{(1-n)} \right]^{-\frac{1}{n-1}}$	$q_e = 29.813$ (mg/g) $k_n = 4.580 \times 10^{-4}$ $n = 2.80$ $\chi^2 = 0.0882$
<b>MOE</b>	$\frac{dq_t}{dt} = \sum_i K_i (q_e - q_t)^i$	$q_t = q_e \frac{1 - e^{(-K_1 t)}}{1 - \frac{K_2 q_e}{K_1 + K_2 q_e} e^{(-K_1 t)}}$	$q_e = 27.501$ (mg/g) $K_1 = 2.793 \times 10^{-6}$ $K_2 = 6.361 \times 10^{-3}$ $\chi^2 = 0.2000$
<b>ID</b>	$\frac{dq_t}{dt} = \frac{k_d}{2\sqrt{t}}$	$q_t = k_d \sqrt{t} + J$	$k_d = 1.349$ $J = 9.366$ $\chi^2 = 7.6391$

\* PFO – model pseudo ordin unu; PSO – model pseudo ordin doi; PnO – model pseudo ordin n; Moe – model de ordin mixt; ID - model cinetic de difuzie intra-particule

Valoarea negativă a energiei libere  $\Delta G$  (-25,65 kJ/mol) indică natura spontană a procesului de adsorbție. Valoarea negativă a entalpiei  $\Delta H$  (-1,46 kJ/mol) sugerează un efect exotermic moderat, iar valoarea negativă a entropiei  $\Delta S$  (-75,93 J/mol·K) reflectă reducerea gradelor de libertate la interfața solid/lichid. Astfel, pentru sistemul NiU/Orange-II, toți cei trei parametri termodinamici ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) sunt negativi, similar cu alte sisteme raportate în literatură, cum ar fi sepiolit modificat cu CTAB/Orange-II.

**Tabel 4.7.** Parametri termodinamici ai sistemului NiU (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)/Orange-II

Parametri termodinamici		
$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/ mol·K)
-25,65 ± 1,46	-1,46	-75,93 ± 0,49

## Concluzii

Nanoparticulele de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  cu structură spinel au fost sintetizate cu succes prin tehnica sol-gel combinată cu autocombustie asistată de microunde, folosind uree, acid citric și anhidridă maleică ca agenți de combustie. Utilizarea microundelor a redus semnificativ timpul și energia necesare comparativ cu metoda convențională. Analiza XRD a arătat că dimensiunile cristalitelor și deformarea internă sunt influențate de agentul de combustie, în concordanță cu rezultatele BET. Analiza TEM a confirmat forma neregulată și dimensiunile nanometrice ale particulelor. Analiza VSM a evidențiat comportamentul ferimagnetic al probelor, cu excepția materialului NiU, care a prezentat comportament paramagnetic.

Materialele de ferită spinel obținute prin procesul sol-gel asistat de microunde au fost testate pentru adsorbția Orange-II din apele uzate sintetice, identificând proba NiU ca fiind cea mai eficientă. Cinetica de adsorbție a urmat modelul PnO ( $n = 2,8$ ), iar izoterma Sips a oferit cea mai bună potrivire, cu o capacitate maximă de adsorbție de 50,32 mg/g la 27 °C. Energia liberă medie de sorbție conform izotermei DR a sugerat un mecanism de schimb ionic. Performanța superioară a probei NiU se datorează dimensiunii mici a cristalitelor și suprafeței specifice mari, precum și comportamentului său paramagnetic.

## CAPITOLUL 5. MATERIALE CARBONICE

### 5.1 Introducere

Obiectivul principal al acestui capitol este axat pe valorificarea deșeurilor vegetale provenite din biomasa lignocelulozică prin obținerea materialelor carbonice. Bineînțeles, proprietățile fizico- chimice pe care le poate deține un material carbonic vor depinde de natura probei lignocelulozice, aceste proprietăți influențând capacitatea de sorbție ale acestor materiale [241,242].

Acest capitol tratează subiectul obținerii materialelor carbonice din tulpini de floarea soarelui și porumb, ca resurse regenerabile. Materialele obținute în urma tratamentului termic au fost investigate din punct de vedere al caracteristicilor texturale, structurale, morfologice, și de suprafață, (caracterul hidrofil/hidrofob) necesare în stabilirea aplicațiilor ulterioare. A fost evaluată cu precădere capacitatea de sorbție a materialelor carbonice în calitate de sorbenți pentru ulei și produse petroliere (n-dodecan și 5W- 40) din apele contaminate.

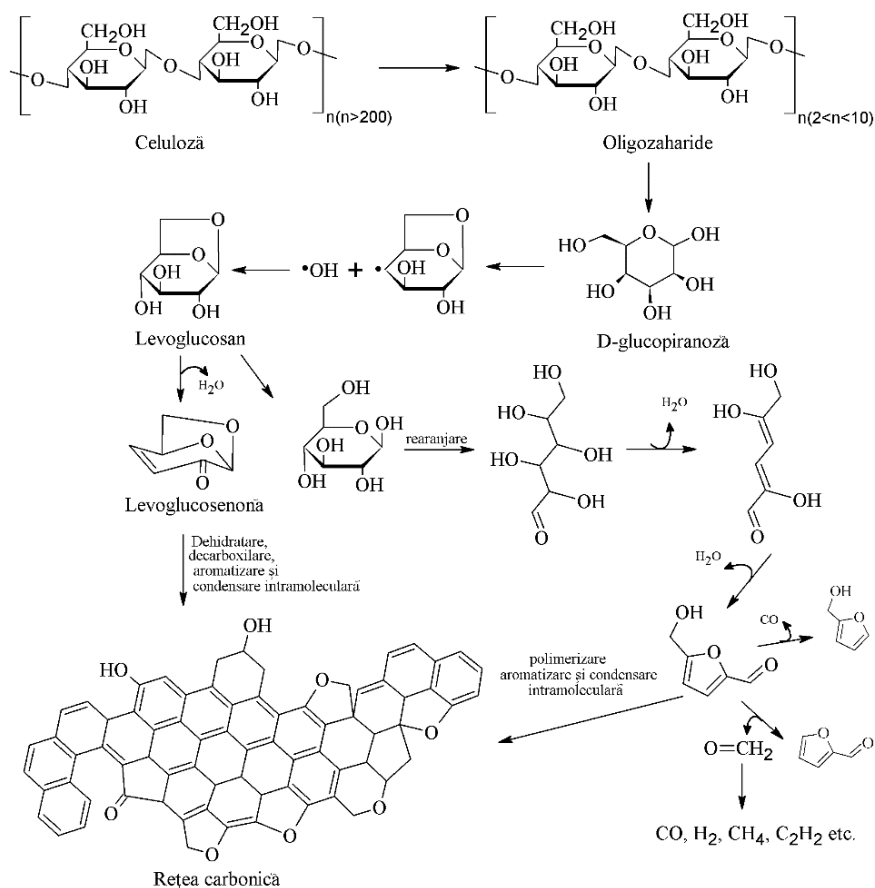
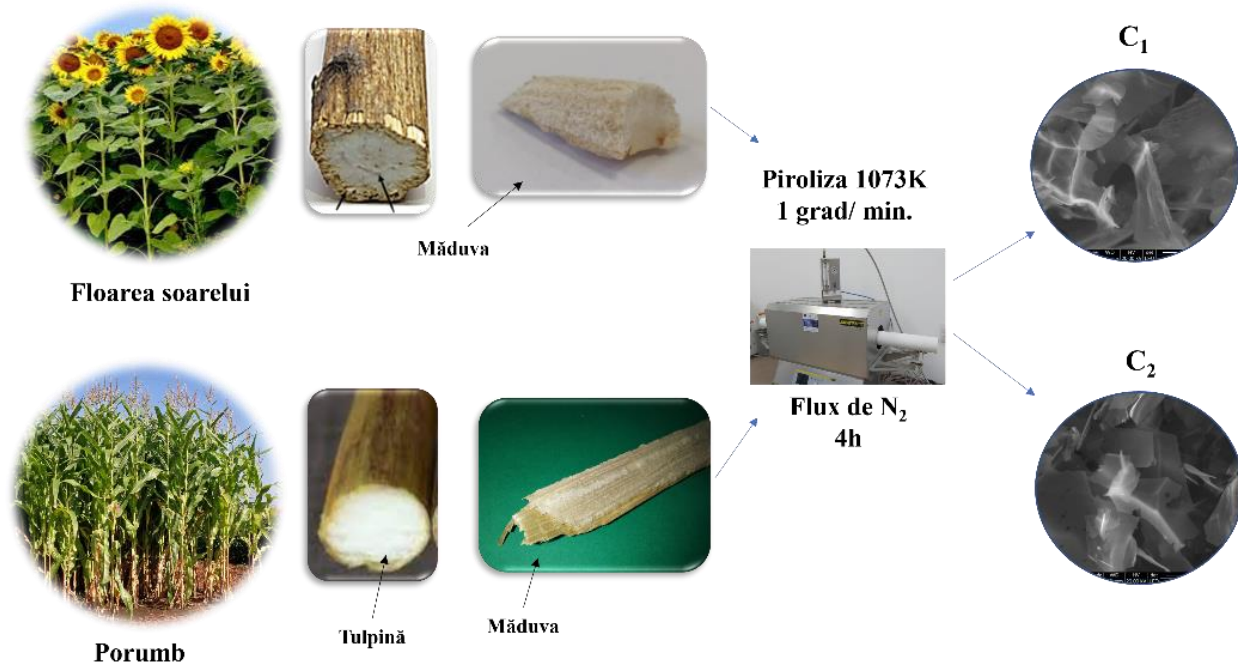


Figura 5.1. Mecanismul potențial de obținere a carbonului prin piroliza celulozei [240]

## 5.2 Sinteza materialelor carbonice din biomasa lignocelulozică

Pentru obținerea materialelor carbonice poroase au fost colectate două tipuri de deșeuri vegetale: tulpini de floarea soarelui și porumb. Din tulpinile colectate le-a fost extrasă măduva care a fost supusă ulterior unui proces de uscare și mai apoi acestea au fost supuse tratamentului de piroliză într-un cuptor tubular în flux de N<sub>2</sub> (**Figura 5.2**). Notația probelor de natură vegetală cât și a materialelor carbonice sintetizate este prezentată în **Tabelul 5.1**.



**Figura 5.2.** Reprezentarea schematică a procesului de obținere a materialelor carbonice din biomasa: tulpini de floarea-soarelui (măduvă) și tulpini de porumb (măduvă)

**Tabelul 5.1.** Identificarea probelor de natură vegetală și a materialelor carbonice sintetizate

Cod probă	Probă
FS	Tulpină de floarea soarelui (măduvă), materie vegetală.
C <sub>1</sub>	Tulpină de floarea soarelui (măduvă), material carbonic.
P	Tulpină de porumb (măduvă), materie vegetală.
C <sub>2</sub>	Tulpină de porumb (măduvă), material carbonic.

### 5.3 Caracterizare

Materialele carbonice obținute au fost caracterizate structural prin difracție de raze X (Figura 5.3). Difractogramele indică structuri amorfe și domenii cristaline variate, proba C<sub>1</sub> având domenii cristaline mai pronunțate decât C<sub>2</sub>. Vârfurile de difracție mai înalte sugerează o structură microcristalină dezordonată, cu microcristale grafitice orientate aleatoriu. Difracția la unghiuri mari 2θ indică un conținut neglijabil de fază grafitică cristalină ordonată.

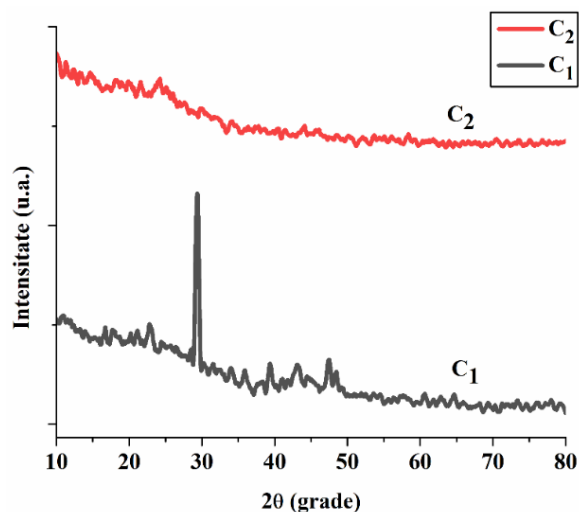


Figura 5.3. Difractograme de raze X înregistrate pe probe de materiale carbonice

Imaginile TEM (Figura 5.9) prezintă structuri carbonice neregulate cu porozitate nanometrică. Difracția de electroni pe arie selectată confirmă că materialele sintetizate au domenii cristaline, indicând prezența cristalitelor de grafit sau a altor forme de carbon cu un grad de ordonare mai mic.

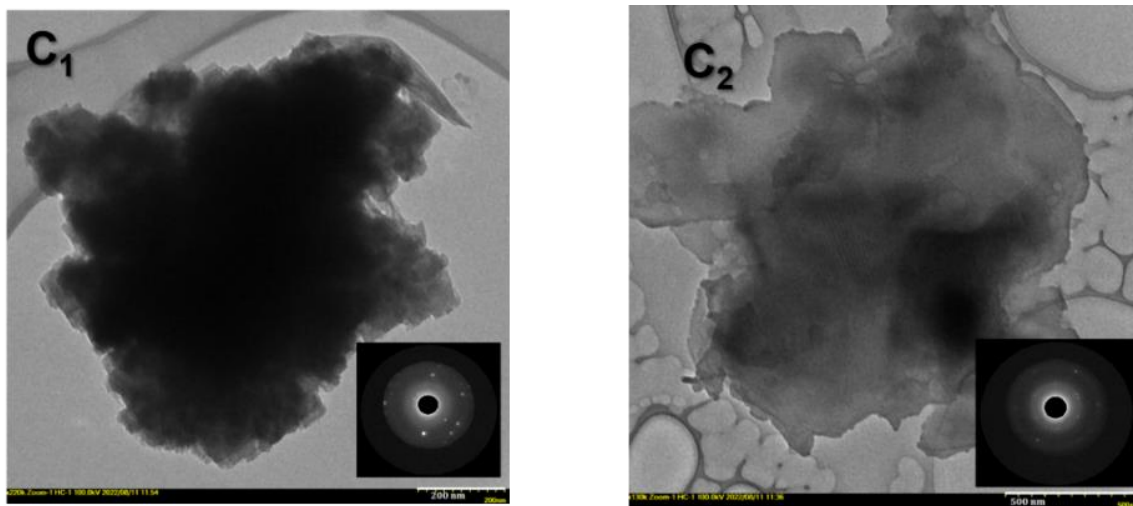
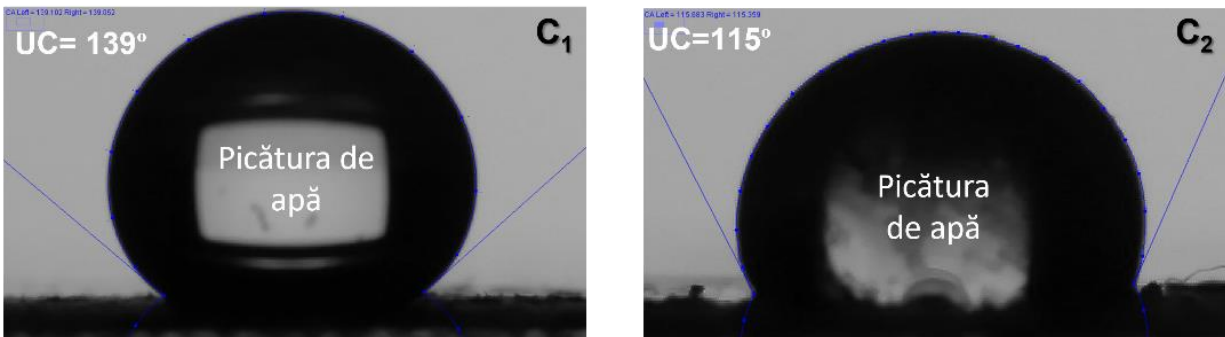


Figura 5.9. Imagini TEM înregistrate pentru probe C<sub>1</sub> și C<sub>2</sub> de materiale carbonice avansate obținute prin metode convenționale. Imagini SAED (difracție de electroni pe arie selectată)

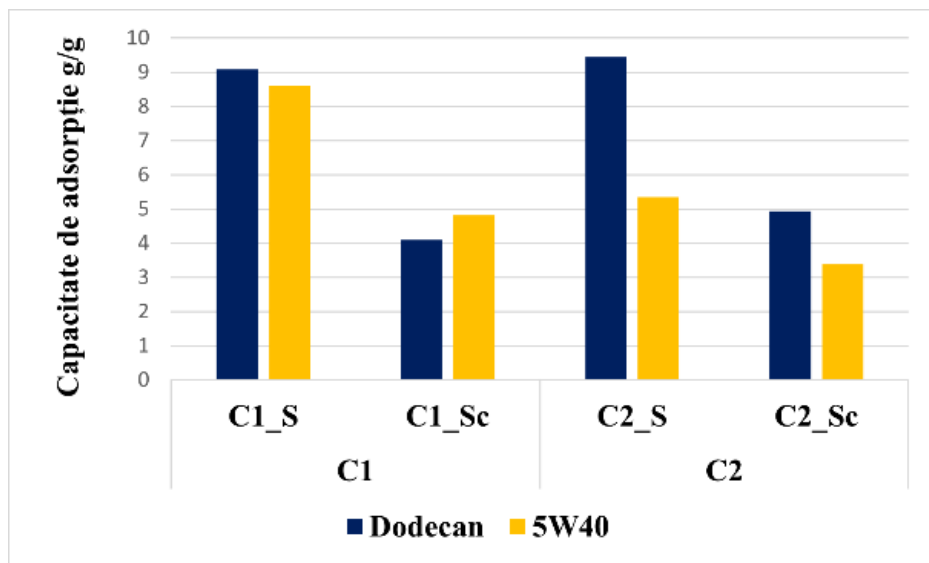
Pentru a evalua caracterul hidrofob/hidrofil al materialelor carbonice obținute prin sinteză pirolitică, s-au măsurat unghiurile de contact ale picăturilor de apă pe suprafața fiecărui material.

Imaginile înregistrate au arătat unghiuri mai mari de 90° (**Figura 5.16**), indicând un caracter hidrofob al suprafețelor carbonice obținute din tulpini de floarea-soarelui și porumb.



**Figura 5.16.** Unghiul de contact al picăturii de apă măsurat pe suprafața materialelor carbonice avansate obținute prin metoda convențională în cuptor tubular

Materialele carbonice  $C_1$  și  $C_2$ , cunoscute pentru caracteristicile hidrofobe, au fost testate pentru capacitatea de sorbție a produșilor petrolieri, precum dodecanul și uleiul de motor 5W40. Capacitatea de sorbție a fost de 9,08 g/g ( $C1\_S$ ) și 9,44 g/g ( $C2\_S$ ) pentru dodecan și de 9,08 g/g ( $C1\_S$ ) și 5,34 g/g ( $C2\_S$ ) pentru uleiul de motor. După centrifugare, capacitatea de retenție a fost de 4,09 g/g ( $C1\_Sc$ ) și 4,93 g/g ( $C2\_Sc$ ) pentru dodecan și de 5,07 g/g ( $C1\_Sc$ ) și 3,39 g/g ( $C2\_Sc$ ) pentru uleiul de motor (**Figura 5.18**).



**Figura 5.18.** Capacitatea de retenție a lichidelor uleioase de către materialele carbonice poroase sintetizate

## Concluzii

Acest studiu a propus și realizat sinteza unor materiale carbonice utilizând biomasa lignocelulozică abundentă, cum ar fi miezul tulpinilor de floarea-soarelui și porumb. Aceste materii prime au fost valorificate pentru a produce materiale carbonice cu un conținut ridicat de carbon. Probele investigate au demonstrat caracteristici texturale variate, cu proba C1 fiind un solid macroporos, și ambele probe prezentând structuri amorfe și domenii cristaline diferite. Analizele FTIR și termogravimetrice au evidențiat prezența grupărilor funcționale asociate celulozei și complexitatea chimică a materialelor. Din difractogramele înregistrate s-a observat o structură microcristalină dezordonată în care microcristalele grafitice sunt orientate aleatoriu în rețeaua carbonică, iar faza grafitică cristalină ordonată are un conținut aproape neglijabil. Măsurătorile unghiului de contact au indicat natura hidrofobă a ambelor probe.

Materialele carbonice au demonstrat eficiență în sorbția produselor petroliere, precum n-dodecan și uleiul de motor 5W40, evidențiind potențialul lor ca sorbenți valoroși datorită accesibilității și conținutului bogat în carbon. Aceste rezultate sugerează că materialele carbonice sintetizate din deșeurile lignocelulozice pot fi utilizate eficient în aplicații de mediu și industriale, contribuind astfel la valorificarea resurselor regenerabile.



## CAPITOLUL 6. CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat este orientată spre extinderea cunoștințelor teoretice împreună cu cele practice în vederea obținerii și propunerii unor aplicații ale nanomaterialelor poroase precum: (i) *nanomateriale oxidice de titan*; (ii) *ferite de Co și Ni cu structură de tip spinel*; (iii) *materiale carbonice*.

Prima abordare a tezei s-a concentrat pe investigarea *nanomaterialelor oxidice de titan*, analizând efectul regimului de ultrasonare aplicat în sinteză. În cadrul seriei I, s-a constatat că prin creșterea timpului de ultrasonare a ciclului "on", se pot obține suprafețe specifice mai mari ale fotocatalizatorului de  $\text{TiO}_2$ . Proba de titan preparată prin aplicarea unui regim de ultrasunete 4on/1off ( $\text{TiO}_2$ 4.1) a demonstrat proprietăți fizico-chimice optimizate, recomandând-o pentru aplicații fotocatalitice ulterioare. Seria II a evidențiat importanța sursei de titan, identificând tetraizopropoxidul de titan ca fiind cel mai eficient catalizator al seriei. Studiul rolului surfactantului în sinteza  $\text{TiO}_2$  din seria III a relevat eficiența surfactantului Pluronic F127, proba F127 înregistrând cea mai înaltă activitate în degradarea colorantului, corelată cu caracteristicile texturale. Metoda de optimizare a fost aplicată pentru a identifica condițiile optime privind cantitatea de surfactant și timpul de ultrasonare. În consecință, oxidul de titan mezoporos obținut în condiții optime (proba M5) a demonstrat eficiențe maxime în îndepărtarea colorantului azoic CR și a erbicidului 2,4-D.

Catalizatorii oxidici care au înregistrat eficiența maximă de fotodegradare (probele de  $\text{TiO}_2$  ai seriei I, II și III) au fost studiați în vederea stabilirii unui mecanism potențial de degradare fotocatalitică a colorantului CR. Experimentele efectuate au demonstrat că radicalii  $\text{HO}\cdot$  sunt principalele specii reactive de oxigen generate, fiind responsabili pentru procesul de fotodegradare, ca urmare a captării speciilor active.

Cea de-al doilea obiectiv al tezei s-a referit la *feritele spinelice de Co și Ni*, în particular sinteza acestora prin metoda sol-gel autocombustie asistată de microunde, folosind diferiți agenți de combustie. Acest studiu a evidențiat modul în care caracteristicile feritelor de tip spinel sunt influențate de natura agentului de combustie utilizat. O notă distinctivă a fost aplicarea energiei cu microunde, care a condus la obținerea feritelor spinelice cu o reducere semnificativă a timpului și consumului energetic, comparativ cu metoda convențională sol-gel prin autocombustie. Feritele au demonstrat că dimensiunile cristalitelor și valorile deformației interne prezintă sensibilitate la agentul de combustie utilizat în timpul procesului de sinteză, în acord cu rezultatele specifice caracteristicilor texturale. În plus, feritele au evidențiat morfologia neregulată a particulelor, cu dimensiuni în domeniul nanometric. În ceea ce privește proprietățile magnetice, feritele de tip spinel au arătat un comportament predominant ferimagnetic, cu excepția feritei de Ni obținute cu uree  $\text{NiU}$  ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), care a manifestat proprietăți paramagnetice.

Cel mai eficient material pentru adsorbția poluantului organic (colorant Orange-II) din soluții apoase, este proba feritei de Ni sintetizată cu uree. Capacitatea maximă de adsorbție a fost egală cu 50,32 mg/g, aceasta

a fost în bună concordanță cu capacitatea maximă de adsorbție prezisă de izoterma Sips (51,34 mg/g). Conform izotermei DR a fost sugerat un mecanism de retenție bazat pe schimb de ioni. Pentru a concluziona aspectele importante legate de eficiența ureei utilizate în sinteza feritei de Ni s-a observat că cele două caracteristici: cea mai mică dimensiune de cristalit și cea mai mare suprafață specifică determină caracterul de superioritate în adsorbția Orange-II. Acest fenomen poate fi explicat prin proprietățile paramagnetice ale materialului în cauză, în contrast cu caracteristicile ferimagnetice ale altor adsorbanți menționați în cadrul acestui studiu.

Cel de-al treilea obiectiv este definit de investigarea (iii) *materialelor carbonice*, anume sinteza de noi materiale carbonice din materia primă vegetală ale plantelor anuale de floarea soarelui și porumb. Prin propunerea acestei sinteze s-a urmărit valorificarea deșeurilor carbonice rezultate din biomasa lignocelulozică, o sursă abundentă și accesibilă din punct de vedere economic. De asemenea, se urmărește transferul porozității inerente a biomasei către materialul carbonic obținut, pentru a fi utilizată într-o gamă largă de aplicații. Materialele obținute sunt solide macroporoase cu pori de tip fante cu structuri amorfe și domenii cristaline diferite de la o probă la alta. Natura complexă a probelor vegetale prezintă hemiceluloză, lignină și celuloză, iar materialele carbonice după procesul de piroliză încă mai prezintă grupări funcționale asociate celulozei din materialul vegetal. Aceleași observații au reieșit și din analiza termogravimetrică a acestor materiale, demonstrând complexitatea naturii chimice în procesul termic. Fiecare probă de carbon atestă prezența cristalelor de grafit sau a unei alte forme de carbon cu un grad de ordin mai mic. De asemenea s-au observat structuri/morfologii de tip fâșie a materialelor carbonice avansate obținute, având un conținut de peste 60% C. Materiale carbonice prezintă natura hidrofobă și au fost aplicate cu succes în procesele de sorbție a produselor petroliere (n-dodecan și uleiul de motor 5W40).

## **PERSPECTIVE**

Experiența dobândită pe parcursul elaborării tezei de doctorat, cât și a realizării lucrărilor științifice din cadrul proiectelor de cercetare sunt realizări incipiente în studiul evoluției nanomaterialelor poroase investigate.

Rezultatele obținute vor fi aprofundate în domeniile de fotocataliză și sorbție cu scopul trecerii de la modelul conceptual și scară de laborator la nivelele superioare de producere.

## Bibliografie

1. E. A. Bleeker, W. H. de Jong, R. E. Geertsma, M. Groenewold, E. H. Heugens, M. Koers-Jacquemijns, D. van de Meent, J. R. Popma, A. G. Rietveld, S. W. Wijnhoven, F. R. Cassee, A. G. Oomen. *Considerations on the EU definition of a nanomaterial: Science to support policy making*. 1, 2013, Regul. Toxicol. Pharmacol., Vol. 65, pg. 119–125.

2. L. Almeida, I. Felzenszwalb, M. Marques, C. Cruz. *Nanotechnology activities: environmental protection regulatory issues data*. 10, 2020, Heliyon, Vol. 6.

118. T. Benkacem, N. Agoudjil. *Synthesis of Mesoporous Titania with Surfactant and its Characterization*. 11, 2008, American Journal of Applied Sciences, Vol. 5, pg. 1437-1441.

119. D. V. Pinjari, K. Prasad, P. R. Gogate, S. T. Mhaske, A. B. Pandit. *Synthesis of titanium dioxide by ultrasound assisted sol-gel technique: Effect of calcination and sonication time*. 2015, Ultrason. Sonochem., Vol. 23, pg. 185–191.

120. M. Cargnello, T. R. Gordon, C. B. Murray. *Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals*. 19, 2014, Chem. Rev., Vol. 114, pg. 9319–9345.

147. M. Gharagozlou, S. Naghibi. *Preparation of vitamin B 12 – TiO<sub>2</sub> nanohybrid studied by TEM , FTIR and optical analysis techniques*. 2015, Mater. Sci. Semicond. Process., Vol. 35, pg. 166–173.

148. M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. 9-10, 2015, Pure Appl. Chem., Vol. 87, pg. 1051–1069.

163. S. Valencia, J. M. Marín, G. Restrepo. *Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment*. 2009, The Open Materials Science Journal, Vol. 4, pg. 9-14.

179. C. Coromelci, M. Neamtu, M. Ignat, P. Samoila, M. F. Zaltariov, M. Palamaru. *Ultrasound assisted synthesis of heterostructured TiO<sub>2</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZnFe<sub>1.98</sub>La<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub> systems as tunable photocatalysts for efficient organic pollutants removal*. 2021, Ceram. Int.

180. S. Wu, H. Hu, Y. Lin, J. Zhang, Y. H. Hu. *Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO<sub>2</sub>*. September 2019, 2020, Chem. Eng. J., Vol. 382.

181. A. Mancuso, O. Sacco, V. Vaiano, D. Sannino, S. Pragliola, V. Venditto, N. Morante. *Visible light active Fe-Pr co-doped TiO<sub>2</sub> for water pollutants degradation*. 2021, Catalysis Today, Vol. 380, pg. 93-104.

182. N. Perciani de Moraes, F. Azooni Torezin, G. Viegas Juca Dantas, J. Giancoli Martins de Sousa, R. Bertholo Valim, R. da Silva Rocha, R. Landers, M. L. Caetano Pinto da Silva, I. Alvares Rodrigues. *TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/carbon xerogel ternary photocatalyst for efficient degradation*. 10, 2020, Ceramics International, Vol. 46, pg. 14505-14515.

183. A. Alshehri, Z. Ahmad Malik, Maqsood Khan, S. A. Al-Thabaitia, N. Hassan. *Biofabrication of Fe nanoparticles in aqueous extract of Hibiscus sabdari ff a with enhanced photocatalytic activities*. 40, 2017, RSC Adv., Vol. 7, pg. 25149–25159.

184. T. Chankhanittha, J. Watcharakitti, S. Nanan. *PVP - assisted synthesis of rod - like ZnO photocatalyst for photodegradation of reactive red ( RR141 ) and Congo red ( CR ) azo dyes.* 2019, J. Mater. Sci. Mater. Electron., Vol. 30, pg. 17804–17819.

185. B. Bai, L. Qiu, D. Mei, Z. Jin, L. Song, P. Du. *Firmly-supported porous fabric fiber photocatalysts: TiO<sub>2</sub>/porous carbon fiber cloth composites and their photocatalytic activity.* 2022, Mater. Res. Bull., Vol. 148.

221. K. J. Sankaran, S. Suman, A. Sahaw, U. Balaji, R. Sakthivel. *Improved LPG sensing properties of nickel doped cobalt ferrites derived from metallurgical wastes.* June, 2021, J. Magn. Mater., Vol. 537.

222. S. Debnath, A. Das, R. Das. *Effect of cobalt doping on structural parameters, cation distribution and magnetic properties of nickel ferrite nanocrystals.* 12, 2021, Ceram. Int., Vol. 47, pg. 16467–16482.

223. V. H. Ojha, K. M. Kant. *Investigation of structural and magnetic properties of strained CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles.* August 2020, 2021, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 148.

228. J. Yu, W. He, B. Liu. *Adsorption of acid orange II with two step modified sepiolite: Optimization, adsorption performance, kinetics, thermodynamics and regeneration.* 5, 2020, Int. J. Environ. Res. Public Health, Vol. 17.

240. F. Cheng, X. Li. *Preparation and Application of Biochar-Based Catalysts for Biofuel Production.* 2018, Catalysts, Vol. 1, pg. 1-35.

241. W. Chao, S. Wang, Y. Li, G. Cao, Y. Zhao, X. Sun. *Natural sponge-like wood-derived aerogel for solar-assisted adsorption and recovery of high-viscous crude oil.* May, 200, Chem. Eng. J., Vol. 400.

242. Y. Dai, Z. Jing, Z. Qiu, Y. Zhu, F. Qiu, J. Pan. *Multifunctional biomass carbon fiber aerogel based on resource utilization of agricultural waste-peanut shells for fast and efficient oil – water / emulsion separation.* Mater. Sci. Eng. B, Vol. 283.

## **Anexa 2. Activitate științifică**

### **Articole care fac subiectul tezei de doctorat:**

1. **Mahu, E.,** Ignat, M., Cojocaru, C., Samoila, P., Coromelci, C., Asaftei I., Harabagiu, V. (2020). Development of Porous Titania Structure with Improved Photocatalytic Activity: Response Surface Modeling and Multi-Objective Optimization. *Nanomaterials*, 10, 988, [doi:10.3390/nano10050998](https://doi.org/10.3390/nano10050998). IF: 4,4;
2. **Mahu, E.,** Samoila, P., Ignat, M., Cojocaru, C., Harabagiu, V. (2022). Influence of fuel nature on sol–gel microwave-ignited combustion synthesis of nanosized cobalt and nickel spinel ferrites. *Comptes Rendus Chimie*, 25 (189-202), 1878-1543. doi: [10.5802/crchim.157](https://doi.org/10.5802/crchim.157). IF:1,6;
3. **Turcu, E.,** Coromelci, C.G., Harabagiu, V., Ignat, M. (2023). Enhancing the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> for the Degradation of Congo Red Dye by Adjusting the Ultrasonication Regime Applied in Its Synthesis Procedure. *Catalysts*, 13, 345, [doi.org/10.3390/catal13020345](https://doi.org/10.3390/catal13020345). IF: 3,8.

### Articole conexe cu subiectul tezei de doctorat:

1. Samoila, P., Cojocaru, C., **Mahu, E.**, Ignat, M., Harabagiu, V., (2021). Boosting catalytic wet-peroxide-oxidation performances of cobalt ferrite by doping with lanthanides for organic pollutants degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 10496, 2213-3437 [doi.org/10.1016/j.jece.2020.104961](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104961);
2. **Mahu, E.**, Coromelci, C.-G., Lutic, D., Asaftei, I.-V., Sacarescu, L., Harabagiu, V., Ignat, M. (2021). Tailoring Mesoporous Titania Features by Ultrasound-Assisted Sol-Gel Technique: Effect of Surfactant/Titania Precursor Weight Ratio. *Nanomaterials*, 11, 1263, . [doi.org/10.3390/nano11051263](https://doi.org/10.3390/nano11051263). IF: 5,44

### Comunicări în cadrul conferințelor naționale și internaționale:

1 E. Mahu, M. Ignat, C. Coromelci-Pastravanu, P. Samoila, V. Harabagiu, “*Insights into innovative synthesis of mesoporous titania: effect of microwave annealing time on textural and structural properties*”, sesiunea de comunicări științifice a studenților, masteranzilor și doctoranzilor „Chimia – frontieră deschisă spre cunoaștere”, ediția a IX-a, 29-30 iunie 2018, Iași, România.

2 E. Mahu, C. Coromelci-Păstrăvanu, M. Ignat, P. Samoila, V. Harabagiu, „*Effect of microwave annealing time on nanostructure formation of mesoporous titania photocatalyst*”, „XXXV-A Conferința Națională de Chimie”, 2-5 octombrie 2018 Călimănești – Căciulata, Vâlcea, România.

3 E. Mahu, M. Ignat, C. Cojocaru, P. Samoila, I. Asaftei, V. Harabagiu, „*Development of mesoporous titania with improved photocatalytic activity*”, the 12th International Symposium of the Romanian Catalysis Society „RomCat2019”, 5-7 iunie 2019, București, România.

4 E. Mahu, M. Ignat, C. Cojocaru, P. Samoila, C. Coromelci-Pastravanu, V. Harabagiu, „*Effect of microwave calcination of mesoporous titania*”, Sesiunea de comunicări științifice a studenților, masteranzilor și doctoranzilor „Chimia – frontieră deschisă spre cunoaștere”, ediția a X-a, 20-21 iunie 2019, Iași, România.

5 E. Mahu, M. Ignat, C. Cojocaru, P. Samoila, C. Coromelci, V. Harabagiu, “*Correlation of Mesoporous Titania Properties with Titanium Sources Used in the Ultrasound Synthesis Procedure*”, the Vth edition of the International Conference „New trends in environmental and materials engineering”, 23 – 25 octombrie, 2019, Galați, România.

6 M. Ignat, C. Coromelci, S. Vishkulli, E. Mahu, V. Harabagiu, „*A Step Forward in the Development of Titania Photocatalyst Synthesis: Plasma-Induced Porous Structure*”, the Vth edition of the International Conference „New trends in environmental and materials engineering”, 23 – 25 octombrie, 2019, Galați, România

7 E. Mahu, M. Ignat, C. Coromelci, L. Sacarescu, V. Harabagiu, „*Alcoxides as Titania Source: A Study on the Synthesized TiO<sub>2</sub> Properties*”, Sesiunea de comunicări științifice a tinerilor cercetători ICMPP – poartă deschisă spre viitor, „MacroYouth’2020”, Ediția I-a, 19 noiembrie 2020, Iași, România.

8 M. Ignat, E. Turcu, P. Samoila, C. Cojocaru, L. Sacarescu, G. Predeanu, V. Harabagiu, F. Cosmulescu, “*Lightweight carbonaceous materials derived from waste foam-like materials for oil spill remediation*”, „14th International Conference on Physics of Advanced Materials”, 8-15 septembrie 2022, Dubrovnik, Croația.

9 A.I. Barzic, E. Turcu, M. Asandulesa, C. Tugui, R.M. Albu, “*Evaluation of mechanical and dielectric properties of some biodegradable cellulose-based composites*”, The 7<sup>th</sup> International Colloquium „Physics of Materials” – PM 7, 10-11 noiembrie 2022, București, România.

10 E. Turcu, M. Ignat, C. Coromelci, L. Sacarescu, V. Harabagiu, " *Study of sunflower and corn stalk pith as raw materials in preparation of carbonaceous adsorbents*", Sesiunea de comunicări științifice a tinerilor cercetători ICMPP – poartă deschisă spre viitor, „MacroYouth’2022”, Ediția III-a, 18 noiembrie 2022, Iași, România.

### **Postere prezentate în cadrul unor conferințe naționale și internaționale:**

1 E. Mahu, M. Ignat, P. Samoila, L. Sacarescu, V. Harabagiu, „*Modified sol-gel synthesis of doped TiO<sub>2</sub> with rare earth elements*” (Poster P1), the 5th International Conference of the CIS Countries „Sol-Gel Synthesis and Research of Inorganic Compounds, Hybrid Functional Materials and Disperse Systems - «SOL-GEL 2018»”, 27-31 August, Sankt-Petersburg, Rusia.

2 E. Mahu, C. Coromelci-Pastravanu, M. Ignat, P. Samoila, V. Harabagiu, „*Modified sol-gel synthesis of powdered mesoporous titania: Influence of microwave-annealing on physical properties*”, (Poster), „12<sup>th</sup> International Conference on Physics of Advanced Materials”, 22-28 septembrie 2018, Heraklion, Grecia.

3 C. Coromelci, E. Mahu, P. Samoilă, C. Cojocaru, M. Ignat, „*Effect of the ultrasound regime used during synthesis on the properties of mesoporous titania*”, (Poster) „XXXV-A Conferința Națională de Chimie”, 2-5 octombrie 2018 Călimănești – Căciulata, Vâlcea, România.

4 C. Coromelci, E. Mahu, I. Asaftei, D. Lutic, M. Ignat, „*Ultrasound-assisted synthesis of mesoporous titania for efficient adsorbents and photocatalysts obtaining*” (Poster), „IasiChem”, 25-26 octombrie 2018, Iași, România.

5 E. Mahu, C. Coromelci, D. Lutic, I. Asaftei, M. Ignat, „*Effect of US regime on mesoporous titania properties*”, (Poster), „IasiChem”, 25-26 octombrie 2018, Iași, România.

6 M. Ignat, C. Coromelci, E. Mahu, P. Samoilă, C. Cojocaru, L. Sacarescu, „*One-pot synthesis of porous carbon using surfactant micelles as carbon source in the soft-templated silica synthesis procedure*”, (Poster), the 21st Romanian International Conference on „Chemistry and Chemical Engineering”, 4-7 septembrie 2019, Constanța, România.

7 E. Mahu, M. Ignat, C. Cojocaru, C. Coromelci, P. Samoila, I. Asaftei, V. Harabagiu, „*Comparative study of Congo Red dye and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide photodegradation over mesoporous titania*” (Poster), the 21st Romanian International Conference on „Chemistry and Chemical Engineering”, 4-7 septembrie 2019, Constanța, România.

8 E. Mahu, M. Ignat, C. Cojocaru, P. Samoila, C. Coromelci, V. Harabagiu, „*Photodegradation of congo red dye and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid herbicide using mesoporous titania photocatalyst*”, (Poster), International Conference ICICH60 “Achievements and perspectives of modern chemistry”, 9-11 octombrie 2019, Chișinău, Republica Moldova.

9 E. Mahu, M. Ignat, P. Samoila, C. Cojocaru, C. Coromelci, I. Asaftei, V. Harabagiu, „*Influence of titania source on physical properties of mesoporous titania: type of titanium alkoxide*” (Poster), „IasiCHEM”, 31 octombrie - 1 noiembrie 2019, Iași, România.

10 E. Mahu, M. Ignat, V. Harabagiu, „*Involvement of Various Techniques in the Synthesis of Titania: Physical Properties Investigations*”, (Poster) Sesiunea de comunicări științifice a studenților, masteranzilor și doctoranzilor, „Chimia – frontieră deschisă spre cunoaștere”, ediția a XI-a, Iași, 29-30 Octombrie 2020, România.

### **Stagii de formare profesională:**

Participare la Școala de toamnă „The 3rd Autumn School on Physics of Advanced Materials” (PAMS-3), 22–28 Septembrie 2018, Heraklion, Grecia.

### **Membru în echipe de cercetare pentru proiecte naționale:**

1. „Extinderea orizonturilor sintezei inovative a materialelor mezoporoase/structurate ne-silicioase durabile cu funcționalități avansate pentru aplicații de înaltă performanță”, cod PN-III-P1-1.1-TE-2016-0805, acronim InnMESO-nonSi, durata: 10.10.2018-30.04.2020.
2. “Motorul revoluției energetice bazate pe hidrogen – Pilele de combustibil, pe drumul de la cercetare la producție prin minimizarea barierelor tehnologice”, (ROFCC), Cod proiect: PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0194, Contract: 25PCCDI/2018, durata: 09.02.2021-23.04.2021.
3. “Valorificarea inovativă și integrată a deșeurilor biopolimerice prin procese de sinteză inteligente în câmp cu microundecu obținerea de materiale carbonice pentru aplicații de nișă”, acronim 4WASTEUPGRADE, cod MySMIS 120696, 12.01.2022-31.01.2023.
4. “Abordări inovatoare de mărire a stocării energiei în dielectrice prin doparea polimerilor verzi cu compuși naturali pentru dispozitive eco-compatibile”, acronim INStrEnStD, cod PN-III-P1-1.1-TE-2021-0762, 11.05.2022-01.05.2024.