



ȘCOALA DE STUDII AVANSATE A ACADEMIEI ROMÂNE

ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE CHIMICE

INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ

“PETRU PONI” DIN IAȘI

Domeniul: CHIMIE

NANOCOMPOZITE POLIMERICE CU PROPRIETĂȚI (FOTO)CATALITICE

Rezumatul tezei de doctorat

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT:
DR. ING. VALERIA HARABAGIU

DOCTORAND
GRECU IONELA

ACADEMIA ROMÂNĂ

Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași

Doamnei/Domnului

Vă facem cunoscut faptul că în ziua de 27.02.2026, ora 12⁰⁰, în Sala de Conferințe a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat „*Nanocompozite polimerice cu proprietăți (foto)catalitice*”, autor **Ionela GRECU**, în vederea acordării titlului științific de doctor.

PREȘEDINTE: CS I Dr. Maria CAZACU

Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT: CS I Dr. Valeria HARABAGIU

Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași

REFERENȚI: Prof. Univ. Dr. Doina HUMELNICU

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Facultatea de Chimie

Prof. Univ. Dr. Ing. Igor CREȚESCU

*Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, Facultatea de Inginerie
Chimică și Protecția Mediului*

CS I Dr. Anton AIRINEI

*Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași,
Departamentul de Chimie Fizică a Polimerilor.*

În conformitate cu Regulamentul privind organizarea și desfășurarea doctoratului pentru acordarea titlurilor științifice în Academia Română, vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica aprecierile și observațiile dumneavoastră. Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

Director ICMPP,

CS I Dr. Valeria HARABAGIU

Cuprins

Listă de abrevieri.....	1
INTRODUCERE	5/5
PARTEA I – STUDIUL DE LITERATURĂ	8
CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII	8
1.1. Metode de combatere a poluanților din apele uzate	8
1.2. Fotocataliza	9
1.3. Factori de influență ai procesului fotocatalitic.....	14
1.3.1.Efectul sursei de radiație și a intensității.....	14
1.3.2.Influența dozei de catalizator	16
1.3.3.Influența pH-ului	17
1.3.4.Influența concentrației inițiale de poluant.....	20
1.3.5.Influența agenților oxidanți și reducători	21
1.3.6.Influența temperaturii de reacție.....	22
1.3.7.Influența dopării	24
1.4. Fotocatalizatori anorganici.....	24
1.4.1.Ferite spinelice.....	26
1.4.2.Metode de obținere a feritelor spinelice.....	27
1.5. Suporturi pentru ferite spinelice.....	32
1.6. Nanocompozite cu proprietăți fotocatalitice	34
1.6.1. Nanocompozite pe bază de ferită/suporturi anorganice cu proprietăți fotocatalitice	34
1.6.2. Nanocompozite pe bază de ferite spinelice și suporturi argiloase cu proprietăți fotocatalitice	40
1.6.3. Nanocompozite pe bază de ferite spinelice și suporturi carbonice cu proprietăți fotocatalitice	42
1.7. Nanocompozite polimerice cu proprietăți fotocatalitice	44
Concluzii	49
PARTEA A II-A: CONTRIBUȚII ORIGINALE	51/3
SCOP ȘI OBIECTIVE.....	51/3
CAPITOLUL 2. MATERIALE ȘI METODE DE CARACTERIZARE	52
2.1. Materiale utilizate	52
2.2. Metode de preparare	53
2.2.1. Prepararea feritelor spinelice pe bază de zinc și aluminiu nedopate și dopate cu samariu	53
2.2.2.Prepararea membranelor compozite cu activitate fotocatalitică.....	55
2.2.3.Sinteza feritelor spinelice pe bază de mangan	56
2.2.4.Prepararea compozitelor pe bază de carboximetilceluloză.....	58
2.3. Metode de caracterizare.....	60
2.3.1.Metode de caracterizare a materialelor sintetizate	60
2.3.2.Investigarea activității fotocatalitice	64
2.3.3.Evaluarea activității catalitice a feritelor spinelice cu conținut de Mn.....	64

2.3.4. Evaluarea capacității de adsorbția a nanocompozitelor pe bază de carboximetilceluloză.....	66
2.3.5. Modelarea moleculară.....	67

CAPITOLUL 3. NANOCOMPOZITE POLIMERICE PE BAZĂ DE FERITE DE ZINC MODIFICATE 68/4

3.1. Ferite spinelice de Zn și Al cu proprietăți fotocatalitice68/4

3.1.1. Introducere	68/4
3.1.2. Sinteza feritelor spinelice nedopate și dopate cu samariu	69/4
3.1.3. Caracterizarea materialelor anorganice cu structură spinelică	70
3.1.3.1. Analiza structurală prin difracție de radiații X	70/4
3.1.3.2. Caracterizarea structurală a feritelor spinelice prin spectroscopie IR	72
3.1.3.3. Analiza morfologică prin microscopie electronică de transmisie.....	73/6
3.1.3.4. Proprietăți texturale.....	76
3.1.3.5. Proprietăți magnetice	77
3.1.3.6. Proprietăți optice	78
3.1.4. Evaluarea proprietăților fotocatalitice	79/6
3.1.4.1. Eficiența feritelor spinel în fotodegradarea poluantului Albastru Evans (EB).....	79/6
3.1.4.2. Cinetica reacției de fotocataliză în prezența luminii UV-Vis	80/7
3.1.4.3. Optimizarea procesului fotocatalitic. Efectul apei oxigenate și a cantității de fotocatalizator.....	82/8

3.2. Materiale compozite nanostructurate pe bază de fluorură de poliviniliden (PVDF) și ferita de zinc și aluminiu dopată cu samariu pentru degradarea poluanților din soluții apoase89/9

3.2.1. Introducere	89/9
3.2.2. Prepararea membranelor compozite	90/10
3.2.3. Caracterizarea membranelor compozite.....	91
3.2.3.1. Caracterizarea structurală a materialelor compozite cu ajutorul difracției de raze X.....	91
3.2.3.2. Caracterizarea structurală a materialelor compozite prin spectrofotometrie în infraroșu (FT-IR).....	92
3.2.3.3. Caracterizarea morfologică a compozitelor pe bază de PVDF	93/10
3.2.3.4. Proprietăți mecanice.....	96
3.2.3.5. Proprietăți texturale.....	97
3.2.3.6. Proprietăți magnetice	99
3.2.4. Evaluarea performanțelor fotocatalitice (UV-Vis)	100/12
3.2.4.1. Cinetica reacției de fotodegradare a poluantului MB	102/12
3.2.4.2. Influența pH-ului asupra fotodegradării poluantului albastru de metilen	105
3.2.4.3. Identificarea speciilor active.....	106/13
3.2.4.4. Reutilizarea fotocatalizatorului	108

Concluzii 109

CAPITOLUL 4. NANOCOMPOZITE POLIMERICE PE BAZĂ DE FERITE DE MANGAN MODIFICATE..... 111/15

4.1. Ferite spinelice de Mn cu proprietăți catalitice..... 111/15

4.1.1. Introducere	111/15
4.1.2. Sinteza feritelor de mangan dopate și nedopate cu metale din grupa pământurilor rare.....	113/15
4.1.3. Caracterizarea feritelor spinelice pe bază de mangan	114

4.1.3.1. Structura cristalină a feritelor spinelice	114/15
4.1.3.2. Identificarea structurală a feritelor spinelice prin FT-IR	117
4.1.3.3. Analiza morfologică prin microscopie electronică de transmisie	118/16
4.1.3.4. Analiza proprietăților texturale a feritelor pe bază de manga.....	120
4.1.3.5. Proprietăți magnetice	121
4.1.4.Oxidarea catalitică umedă cu peroxid de hidrogen (CWPO) a poluanților din ape uzate sintetice	122/17
4.1.4.1. Analiza cinetică a reacției de CWPO a Orange II.....	123/17
4.1.4.2. Analiza ESI-MS	126
4.1.4.3. Mecanismul de degradare a colorantului Orange II.....	128
4.2. Nanocompozite polimerice pe bază de carboximetilceluloză și ferite de mangan sintetizate în prezență de surfactanți	130/19
4.2.1.Introducere	130/19
4.2.2.Sinteza compozitelor de carboximetilceluloză/ferite de mangan.....	131/19
4.2.3.Caracterizarea nanocompozitelor de carboximetilceluloză și ferită spinelică.....	132
4.2.3.1. Caracterizarea structurală a compozitelor	132
4.2.3.2. Caracterizarea morfologică a granulelor pe bază de carboximetilceluloză.....	134
4.2.3.3. Caracterizarea magnetică a compozitelor CMC/ferită.....	136/20
4.2.4.Evaluarea proprietăților adsorbitive ale compozitelor de carboximetilceluloză.....	137
4.2.4.1. Test preliminar al adsorbției în regim static	137
4.2.4.2. Cinetica și izotermele de adsorbție	139
4.2.4.3. Termodinamica procesului de adsorbție	144
4.2.4.4. Teste de desorbție și reutilizare	145
4.2.4.5. Modelare moleculară	146
4.3. Nanocompozite polimerice pe bază de carboximetilceluloză și ferite de mangan cu proprietăți fotocatalitice	148/21
4.3.1.Sinteza compozitelor de carboximetilceluloză și ferite de mangan	148/21
4.3.2.Caracterizarea nanocompozitelor de carboximetilceluloză/ferită spinelică.....	148/21
4.3.2.1. Analiza structurală a compozitelor	148
4.3.2.2. Caracterizarea morfologică a granulelor pe bază de CMC.....	149/21
4.3.2.3. Caracterizarea proprietăților magnetice a granulelor sferice de CMC și CMC/ferită.....	152
4.3.3. Evaluarea proprietăților fotocatalitice a compozitelor de ferite de mangan nedopate și dopate înglobate în CMC (UV-Vis)	154/22
4.3.3.1. Cinetica de fotodegradare a poluantului MB	156/24
4.3.3.2. Determinarea speciilor active	158
4.3.3.3. Recuperarea și reutilizarea fotocatalizatorului.....	160
Concluzii	161/26
CAPITOLUL 5. CONCLUZII GENERALE	164
Anexa 1. Materiale suplimentare	169
BIBLIOGRAFIE	180/30
Anexa 2. Publicații și manifestări științifice	221/32
Anexa 3. Lucrări publicate care fac parte din tema tezei de doctorat.....	225

INTRODUCERE

În ultimele decenii, industrializarea, urbanizarea, creșterea exponențială a populației și exploatarea excesivă a resurselor naturale au generat daune considerabile și iremediabile mediului înconjurător [1]. Contaminarea apei reprezintă o problemă globală persistentă, subliniind necesitatea reevaluării constante a politicilor privind gestionarea resurselor de apă pentru a combate această provocare [7]. Gestionarea inadecvată a apelor reziduale afectează atât ecosistemele acvatice, cât și cele terestre, afectând echilibrul ecologic și punând în pericol biodiversitatea. Acest aspect evidențiază importanța utilizării tehnologiilor inovatoare în sprijinirea unei dezvoltări industriale sustenabile și în protejarea mediului în sectorul industrial [10]. Prin urmare, pentru a combate această problemă la nivel global, este nevoie de dezvoltarea unor metode avansate, ecologice, accesibile din punct de vedere financiar și eficiente pentru epurarea apelor reziduale [11].

În lucrarea intitulată “Nanocompozite polimerice cu proprietăți (foto)catalitice” se urmărește dezvoltarea unor materialelor nanocompozite inovatoare, cu proprietăți fotodegradative superioare comparativ cu nanoparticulelor de ferită cu structură spinelică. Acești oxizi metalici prezintă anumite avantaje, inclusiv suprafață mare de contact, capacitate de adsorbție ridicată pentru poluanți organici și recuperarea facilă din mediul de reacție, datorită caracterului lor magnetic. Astfel o nouă direcție promițătoare pentru îmbunătățirea performanțelor fotocatalizatorilor anorganici constă în proiectarea de materiale compozite, prin înglobarea lor în matrici polimerice. Materialul polimeric participă activ la îmbunătățirea procesului fotocatalitic și de adsorbție al poluanților organici, deoarece permit o suprafață de contact mai mare decât cea a nanoparticulelor anorganice.

Tema tezei de doctorat prezintă interes în domeniul decontaminării micropoluanților din sursele de apă. Aceasta presupune sinteza și caracterizarea nanomaterialelor de tip ferită mixtă dopate și înglobarea acestor nanoparticule în matrici polimerice pentru obținerea de nanocompozite cu proprietăți fotocatalitice îmbunătățite.

Teza este împărțită în două secțiuni bine definite, fiecare vizând obiective precise și bine fundamentate. Prima parte a tezei, expusă în **Capitolul 1**, este dedicată studiului de literatură detaliat privind metode de tratare a apelor uzate, cu accent pe procesul de fotocataliză, fotocatalizatori și proprietățile specifice ale acestora, precum și pe nanocompozite de tip ferite spinelice și diferite suporturi utilizate. Partea a doua a tezei, mai exact Capitolele 2, 3 și 4, includ contribuțiile personale rezultate din prepararea,

caracterizarea și optimizarea nanostructurilor spinelice și nanocompozitelor polimerice pentru aplicații (foto)catalitice. **Capitolul 2** este dedicat materialelor utilizate pentru prepararea a două serii de ferite spinelice, precum și trei serii de materiale compozite pe bază de fluorură de poliviniliden, carboximetilceluloză cu și fără adaos de surfactanți. Totodată, capitolul detaliază metodele de preparare și caracterizare a nanocompozitelor.

Subcapitolul 3.1 abordează studiul asupra nanomaterialelor pe bază de ferită de zinc substituită cu aluminiu nedopate și dopate cu samariu, obținute prin tehnica sol-gel auto-combustie. Această parte discută metoda de preparare și evaluează influența parametrilor experimentali asupra proprietăților fotocatalitice în degradarea compușilor organici.

Subcapitolul 3.2 detaliază dezvoltarea noilor nanocompozite electrofilate prin înglobarea fotocatalizatorului de ferita de zinc și aluminiu dopată cu samariu într-o matrice de fluorură de poliviniliden. Studiul se concentrează pe metoda electrofilării, caracterizarea nanocompozitelor electrofilate și evaluarea acestora pentru aplicații fotocatalitice în domeniul vizibil.

Subcapitolul 4.1 descrie prepararea și caracterizarea feritelor spinelice pe bază de mangan cu proprietăți îmbunătățite prin utilizarea dopării cu elemente din grupa pământurilor rare. Este evaluată utilitatea acestor nanostructuri spinelice în aplicații de cataliză umedă cu peroxid de hidrogen pentru degradarea poluanților cu structură azoică.

Subcapitolul 4.2 detaliază metoda de obținere a nanocompozitelor cu morfologie sferică pe bază de carboximetil celuloză, ferite de mangan și surfactanți. Este investigată influența surfactanților în dezvoltarea materialelor nanocompozite. De asemenea, studiul continuă cu determinarea capacității nanocompozitelor de adsorbție a poluanților organici.

În **Subcapitolul 4.3.** este prezentată metoda de obținere a nanocompozitelor pe bază de carboximetil celuloză și ferite de mangan nedopate și dopate. Sunt discutate proprietățile fotocatalitice pe poluanți organici, recuperarea și reutilizarea nanocompozitelor hidrogelate.

Ultima parte a tezei este dedicată concluziilor specifice fiecărui capitol, urmate de concluziile generale și referințele bibliografice. În plus, anexele incluse materiale suplimentare din cadrul capitolelor experimentale (**Anexa 1**), activitatea științifică desfășurată (**Anexa 2**) și lucrările publicate, relevante care susțin tematica tezei (**Anexa 3**).

Rezumatul tezei prezintă cele mai semnificative rezultate obținute. Numerotarea schemelor, figurilor, tabelelor și referințelor este cea utilizată în teză.

PARTEA A II-A: CONTRIBUȚII ORIGINALE

Scopul acestei teze de doctorat îl reprezintă dezvoltarea de materiale nanocompozite polimerice cu proprietăți care să le recomande pentru aplicații (foto)catalitice în domeniul depoluării apelor contaminate cu diverși compuși organici.

Pentru atingerea scopului acestei lucrări au fost luate în considerare o serie de obiective specifice.

Obiective specifice

O1. Elaborarea unor metode de sinteză pentru materiale anorganice din categoria oxizilor micști cu proprietăți structurale, dimensionale și magnetice adecvate pentru utilizarea în obținerea de nanocompozite

- Obținerea feritelor spinel pe bază de Zn substituite cu Al și dopate Sm și a feritelor de Mn dopate cu La, Ce, Gd și Er;
- Evaluarea structurală, morfologică, texturală și magnetică a materialelor oxidice;
- Investigarea proprietăților (foto)catalitice în procese de oxidare a poluanților organici recalcitranți și optimizarea proceselor (foto)catalitice;

O2. Dezvoltarea de nanocompozite polimerice pe bază de polimeri sintetici și naturali și evaluarea acestora în diverse procese de depoluare a apelor uzate

- Încorporarea nanoparticulelor de ferită cu structură de tip spinel în matrici polimerice sintetice (PVDF) sau naturale (carboximetilceluloză);
- Caracterizarea compozitelor din punct de vedere: morfologic, magnetic, mecanic și textural.
- Evaluarea capacității de adsorbție a granulelor de carboximetilceluloză;
- Investigarea performanțelor în procese de depoluare a compozitelor polimerice obținute, precum și elucidarea mecanismelor care stau la baza acestora.

CAPITOLUL 3. NANOCOMPOZITE POLIMERICE PE BAZĂ DE FERITE DE ZINC MODIFICATE

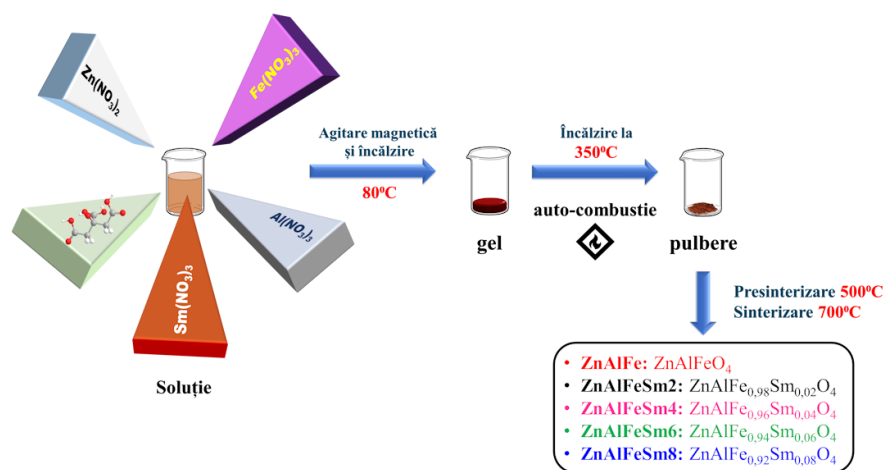
3.1. Ferite spinelice de Zn și Al cu proprietăți fotocatalitice

3.1.1. Introducere

Scopul acestui subcapitol constă în studiul proprietăților feritelor de zinc în urma substituirii cationilor Fe^{3+} cu Al^{3+} și a dopării cu un element reprezentativ din grupa pământurilor rare, și anume samariu. În premieră, au fost obținute și evaluate ferite spinelice ternare, cu formula generală $\text{ZnAlFe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$), având rol de fotocatalizatori eficienți pentru îndepărtarea colorantului Evans Blue din apele uzate sintetice sub acțiunea luminii UV -Vis.

3.1.2. Sinteza feritelor spinelice nedopate și dopate cu samariu

Metoda sol-gel auto-combustie a fost utilizată pentru a sintetiza feritele de zinc substituite cu aluminiu și dopate cu samariu, cu formula generală $\text{ZnAlFe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ ($x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$) [124, 247]. Sinteza a fost realizată în mai multe etape: formarea gelului din soluțiile de precursori metalici, mediată de acidul citric, autocombustia (deshidratare cu formare de particule oxidice), definitivarea structurii feritei prin tratamente termice de presinterizare și sinterizare. Reprezentarea grafică a procesului de obținere a produselor finale este ilustrată în **Schema 2.1**.



Schema 2.1. Etapele sintezei fotocatalizatorilor cu formula generală $\text{ZnAlFe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$)

3.1.3.1. Analiza structurală prin difracție de radiații X

Structura cristalină a probelor de ferită sintetizate a fost evidențiată prin difracție de raze X la unghiuri largi (XRD). Difractogramele înregistrate pentru probele de ferite sub

formă de pulberi sunt reprezentate în **Figura 3.1**, iar formulele chimice, codurile eșantioanelor și datele calculate sunt introduse în **Tabelul 3.4**.

Rezultatele obținute în urma indexării difractogramelor, utilizând ferita de zinc, regăsită în cardul JCPDS nr. 22-1012 [272, 273], au relevat prezența exclusivă a planelor de difracție caracteristice: (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620) și (533). Acestea evidențiază formarea structurii cubice de spinel pur, fără impurități, confirmând eficiența metodei de sinteză aplicate pentru introducerea cationilor de aluminiu și samariu în structura cristalină a feritei de zinc substituite [274].

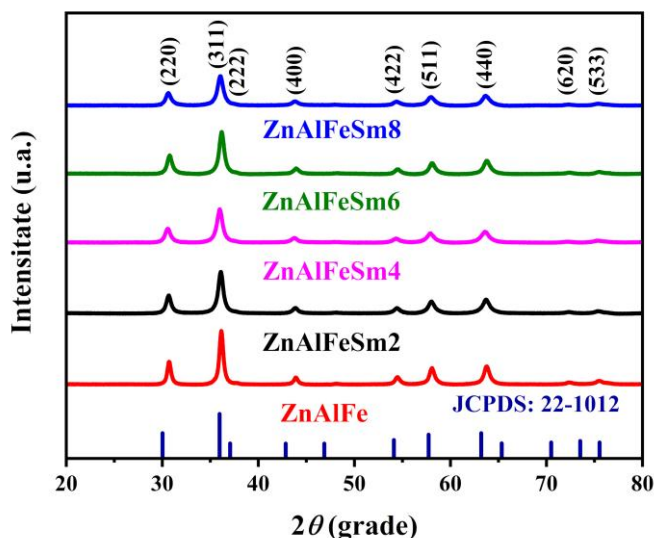


Figura 3.1. Difractogramele feritei nedopate (ZFA) și ale feritelor dopate cu samariu (ZnAlFeSm_x); formula generală: $\text{ZnAlFe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$) comparate cu standardul JCPDS nr. 22-1012 [247]

Pe baza prelucrării datelor experimentale, au fost determinate dimensiunile medii de cristalit (D_{DS}), prin aplicarea relației Debye–Scherrer. De asemenea, au fost calculați parametrul de rețea (a) și distanța interplanară (d_{311}), utilizând ecuațiile lui Laue și Bragg, corespunzătoare rețelelor cristaline cubice (**Tabelul 3.4**).

Tabel 3.4. Parametri structurali ai feritelor ZnAlFe nedopată și dopate cu Sm calculați din date experimentale XRD

Formula chimică	Cod probă	D_{DS} (nm) ^{XRD}	a (Å) ^{XRD}	d_{311} (Å) ^{XRD}	$\bar{d}$ (nm) ^{TEM}
ZnAlFeO_4	ZnAlFe	13,00	8,2403	1,8423	26,6
$\text{ZnAlFe}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_4$	ZnAlFeSm2	11,17	8,2501	1,8446	22,9
$\text{ZnAlFe}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{O}_4$	ZnAlFeSm4	10,34	8,2457	1,8434	20,9
$\text{ZnAlFe}_{0.94}\text{Sm}_{0.06}\text{O}_4$	ZnAlFeSm6	10,26	8,2359	1,8410	17,3
$\text{ZnAlFe}_{0.92}\text{Sm}_{0.08}\text{O}_4$	ZnAlFeSm8	10,04	8,2525	1,8453	19,4

Se remarcă o creștere atât a valorilor parametrului a , cât și a distanțelor interplanare în materialele care conțin Sm față de proba nedopată, cu excepția probei **ZnAlFeSm6** și o scădere a dimensiunii particulelor ($\bar{d}$) pentru toate probele dopate, cele mai mici dimensiuni

fiind identificate pentru proba **ZnAlFeSm6**. Cantitatea de pământuri rare introdusă și parametrii de interes calculați indică faptul că reorganizarea cationilor de Zn, Fe și Al între pozițiile tetraedrice și octaedrice este influențată în principal de prezența ionilor de Sm [275, 276].

3.1.3.3. Analiza morfologică prin microscopie electronică de transmisie

Morfologia particulelor obținute a fost investigată prin microscopie electronică de transmisie (TEM).

Imaginile înregistrate și distribuția dimensiunii particulelor sunt reprezentate în **Figura 3.3** [247]. Astfel, analiza TEM evidențiază o scădere semnificativă a dimensiunilor medii a particulelor și o îngustare a distribuției dimensionale în cazul feritelor dopate, susținând observațiile din analiza XRD. În urma acestui studiu, s-a constatat faptul că toate materialele analizate se încadrează în domeniul nanometric, cu o distribuție îngustă și o tendință scăzută de aglomerare. Datorită acestor proprietăți, proba **ZnAlFeSm6**, având dimensiunile de cristalit și de particulă cele mai mici a fost selectată pentru obținerea de membrane fotocatalice compozite care vor fi prezentate în detaliu în **subcapitolul 3.2**.

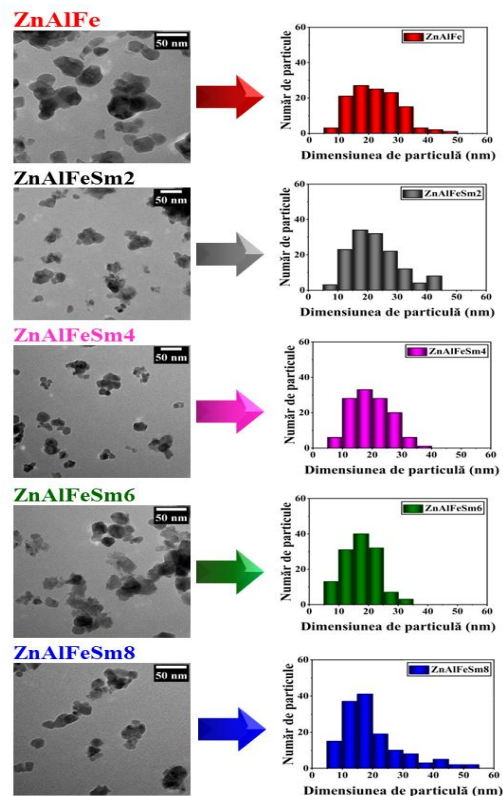


Figura 3.3. Micrografii TEM reprezentative și distribuțiile dimensionale ale nanoparticulelor de ferite spinelice [247]

3.1.4. Evaluarea proprietăților fotocatalitice

3.1.4.1. Eficiența feritelor spinel în fotodegradarea poluantului Albastru Evans (EB)

Activitatea fotocatalitică a compușilor cu structură spinelică de tipul $\text{ZnAlFe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0.02; 0.04; 0.06; 0.08$), a fost evaluată prin monitorizarea degradării poluantului Albastrul Evans (EB), la temperatura camerei, sub acțiunea luminii UV-Vis. EB a fost selectat drept poluant organic model, cunoscut atât pentru aplicațiile sale în diverse domenii,

cum ar fi domeniul medical, alimentar, al coloranților textili etc., cât și pentru gradul său mare de toxicitate asupra organismului uman [285, 286].

Spectrele de absorbție înregistrate pentru degradarea colorantului EB, în prezența fotocatalizatorilor cu structură spinelică, sunt reprezentate în **Figura 3.7a-e**. Eficiența fotocatalizatorilor în degradarea moleculelor de colorant se constată prin scăderea intensității benzilor de absorbanță cu maxime la 320 și, respectiv, 606 nm.

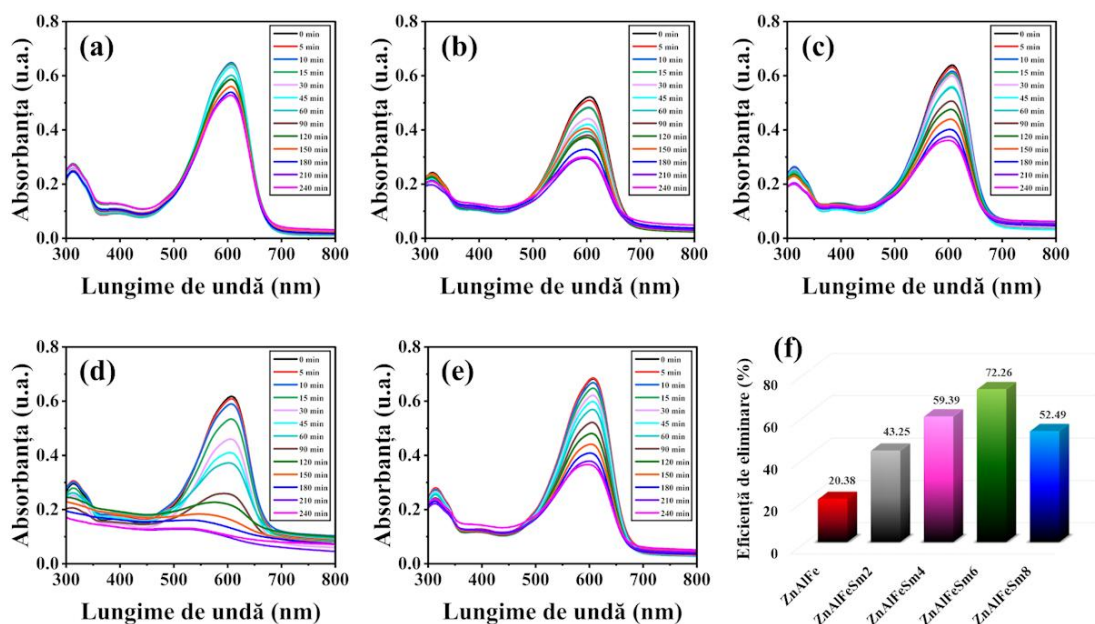


Figura 3.7. Spectrele de absorbanță a poluantului EB în urma procesului de fotodegradare, utilizând (a) ZnAlFeO_4 , (b) $\text{ZnAlFe}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_4$, (c) $\text{ZnAlFe}_{0.96}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_4$, (d) $\text{ZnAlFe}_{0.94}\text{Sm}_{0.06}\text{O}_4$, (e) $\text{ZnAlFe}_{0.92}\text{Sm}_{0.08}\text{O}_4$, (f) randamentul de degradare a colorantului după o oră [247]

Eficiența de fotodegradare a celor cinci materiale spinelice a fost evaluată prin urmărirea evoluției spectrelor UV-vis de degradare a EB timp de o oră (**Figura 3.7f**). Toți fotocatalizatorii dopați cu Sm^{3+} au demonstrat o eficiență de decolorare mai mare decât proba nedopată (**ZnAlFe**). Dintre cele patru materiale cu structură spinelică și dopate cu Sm, fotocatalizatorul cu cele mai bune rezultate în procesul degradativ s-a dovedit a fi ferita **ZnAlFeSm6**. S-a demonstrat astfel ca proprietățile fotodegradative ale feritelor mixte de Zn și Al sunt îmbunătățite prin doparea cu Sm și depind substanțial, crescând cu descreșterea parametrului de rețea, distanței interplanare și dimensiunii de particulă (**Tabel 3.4**).

3.1.4.2. Cinetica reacției de fotocataliză în prezența luminii UV-Vis

Figura 3.8 prezintă curbele cinetice de degradare a colorantului EB în absența (fotoliză) și prezența feritelor de mixte de Zn și Al dopate și nedopate cu Sm. Atât capacitatea de adsorbție, cât și viteza de degradare a EB sunt mai mari pentru feritele dopate comparativ cu ferita nedopată, demonstrând o îmbunătățire considerabilă a proprietăților fotocatalitice ale feritelor prin modificarea rețelei lor cristaline și a dimensiunilor de particulă indusă de prezența dopantului.

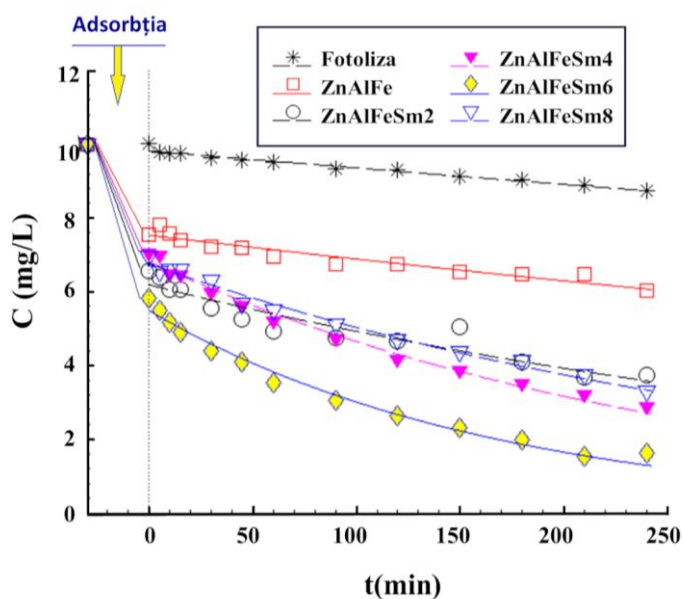


Figura 3.8. Curbele cinetice de ordin I obținute în urma fotodegradării EB, utilizând fotocatalizatorii sintetizați (doza catalizator=0,75 g/L), la temperatura de $25^{\circ}\text{C}\pm 1$, $\text{pH}=7,0\pm 0,2$, sub acțiunea luminii UV-Vis [247]

Constantele de viteză de fotodegradare calculate din datele cinetice conform modelului cinetic de pseudo-ordin unu (PFO) au valoare nesemnificativă pentru procesul de fotoliză ($k=4.886\times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$), de aproape două ori mai mare pentru ferita nedopată ($k=8.983\times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) și cu un ordin de mărime mai mare pentru feritele dopate, viteza cea mai mare fiind înregistrată pentru ferita **ZnAlFeSm6** ($k=6.014\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Proprietățile fotodegradative ale acestui material sunt în concordanță cu valorile inferioare pentru dimensiunea de particulă, parametrul de rețea și distanța interplanară. Datorită comportamentului superior, proba **ZnAlFeSm6** a fost aleasă pentru etapa de optimizare a procesului fotodegradativ.

3.1.4.3. Optimizarea procesului fotocatalitic. Efectul apei oxigenate și a cantității de fotocatalizator

Pentru îmbunătățirea performanței în procesul fotodegradativ al EB, sub lumină UV-Vis, s-au variat doi parametri cantitativi: concentrația de apă oxigenată ($[H_2O_2]$) și cantitatea de catalizator **ZnAlFeSm6** (*CatDose*). Astfel, s-a evaluat influența fiecărei variabile asupra sistemului de interes și s-a determinat randamentul maxim, considerat răspunsul procesului la modificarea condițiilor experimentale.

Prin aplicarea conversiei matematice a variabilelor experimentale în valori reale, s-a determinat punctul optim al procesului, definit de o cantitate de catalizator (*CatDose*) de 0,765 g/L și o concentrație de apă oxigenată de 0,077 M.

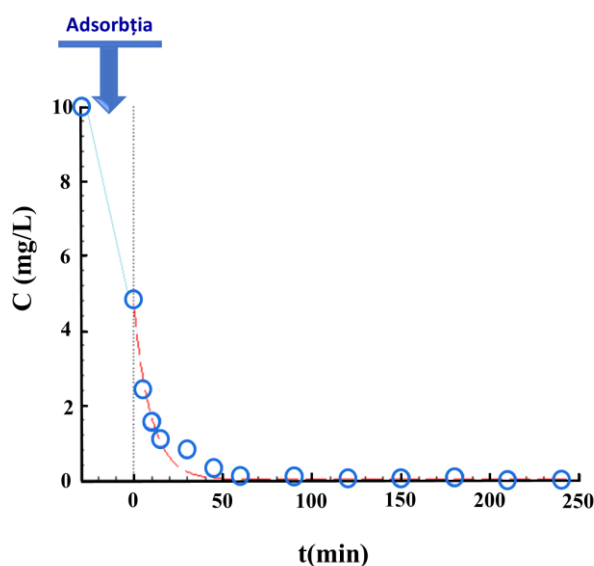


Figura 3.11. Cinetica reacției de fotocataliză a poluantului EB, iradiat UV-Vis, prin intermediul fotocatalizatorului ZnAlFeSm6, în condiții experimentale optime: $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{CatDose} = 0,765 \text{ g/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,077 \text{ M}$ [247]

Validarea experimentală a procedurii de optimizare s-a realizat prin urmărirea cineticii de fotodegradare a EB în prezența concentrațiilor optime de apă oxigenată și catalizator (**Figura 3.11**). Pentru acest sistem s-a obținut o constantă de viteză în condiții optime, $k = 1,020 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, corespunzătoare unui timp de înjumătățire ($\tau = \frac{\ln 2}{k}$) de 7 min. După finalizarea experimentului cinetic, desfășurat pe durata a 4 h, s-a constatat degradarea integrală a poluantului EB, randamentul procesului atingând practic 100%.

3.2. Materiale compozite nanostructurate pe bază de fluorură de poliviniliden (PVDF) și ferita de zinc și aluminiu dopată cu samariu pentru degradarea poluanților din soluții apoase

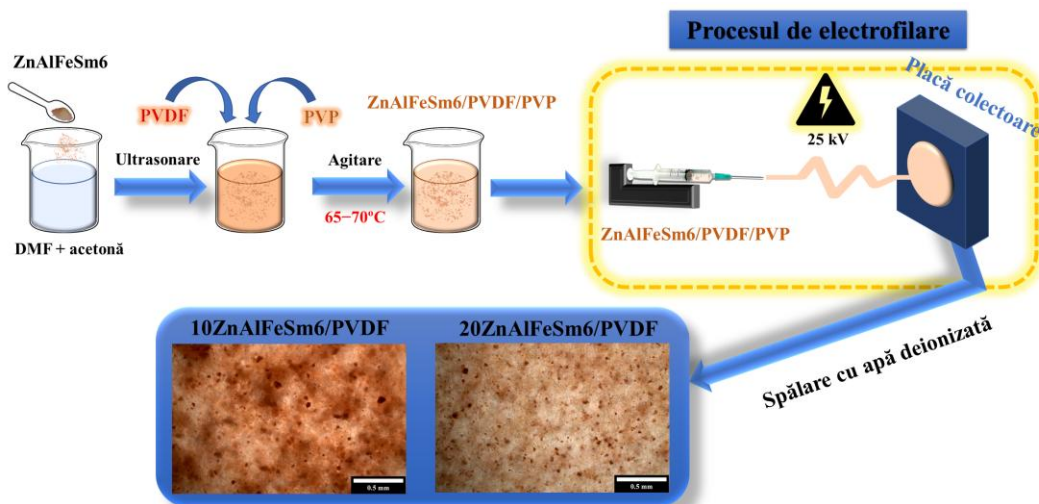
3.2.1. Introducere

În cadrul acestui subcapitol, au fost sintetizate, caracterizate și analizate membrane hibride inovatoare pe bază de PVDF, obținute prin electrofilare și au fost evaluate performanțele fotocatalitice ale acestora. Ferita spinelică mixtă de zinc și aluminiu, dopată cu samariu ($\text{ZnAlFe}_{0,94}\text{Sm}_{0,06}\text{O}_4$), a fost aleasă ca material de umplură anorganică datorită proprietăților sale fotocatalitice remarcabile, demonstrate în subcapitolul anterior. Astfel, folosind tehnica electrofilării, au fost obținute membrane compozite ZnAlFeSm6/PVDF cu 10% și 20% umplură anorganică (**10ZnAlFeSm6/PVDF** și **20ZnAlFeSm6/PVDF**). Au fost investigate și discutate în detaliu proprietățile lor structurale, morfologice, mecanice,

texturale și magnetice au fost investigate și discutate în detaliu. Pentru evaluarea eficienței fotocatalitice a membranelor **ZnAlFeSm6/PVDF** obținute, s-a utilizat un poluant organic reprezentativ (Albastru de metilen). De asemenea, a fost analizată influența pH-ului, identificate speciile reactive implicate prin agenți de captare și evaluată stabilitatea și reutilizarea fotocatalizatorului, evidențiind potențialul materialelor în aplicații de depoluare.

3.2.2. Prepararea membranelor compozite

Membranele compozite au fost obținute utilizând tehnica electrofilării, conform unui protocol cu mai multe etape: dispersarea feritei prin ultrasonare, omogenizarea acesteia în soluția de PVDF și PVP (agent porogen), electrofilarea, spălarea cu apă pentru îndepărtarea agentului porogen și uscarea finală [227]. Au fost obținute două membrane compozite cu 10% (**10ZnAlFeSm6/PVDF**) și respectiv 20% (**20ZnAlFeSm6/PVDF**) componentă anorganică. În scop comparativ, s-a sintetizat o membrană de **PVDF** drept referință.



Schema 2.2. Diagrama de sinteză a membranelor compozite **10ZnAlFeSm6/PVDF** și **20ZnAlFeSm6/PVDF** obținute prin metoda electrofilării

3.2.3.3. Caracterizarea morfologică a compozitelor pe bază de PVDF

Analiza morfologică a membranelor obținute prin electrofilare a fost realizată prin intermediul microscopiei electronice de baleiaj. Micrografiile corespunzătoare membranelor compozite **10ZnAlFeSm6/PVDF** (Figura 3.14(d,e)) și **20ZnAlFeSm6/PVDF** (Figura 3.14(i,j)) au fost comparate cu cele înregistrate pentru membrana **PVDF** pură (Figura 3.14(a,b)). Fibrele PVDF sunt caracterizate de diametre de $0,64 \pm 0,44 \mu\text{m}$, fără aglomerări compoziționale, în timp ce fibrele compozite prezintă suprafețe netede, dar cu

agregate anorganice pe suprafață, aspect în concordanță cu observațiile raportate pentru alte materiale nanocompozite obținute prin electrofilare [307, 310, 312].

Analiza SEM a evidențiat că membranele PVDF prezintă fibre uniforme și netede, cu diametru mediu de aproximativ $0,64 \pm 0,44 \mu\text{m}$, fără aglomerări compoziționale. În cazul compozitelor încărcate cu 10% și 20% **ZnAlFeSm6**, au fost observate agregate anorganice la suprafața microfibrelor, însă morfologia generală a rămas omogenă, indicând o dispersie eficientă a feritei spinel în matricea polimerică, în acord cu observațiile raportate pentru alte materiale nanocompozite electrofilate [307, 310, 312]. Toate membranele au prezentat o structură poroasă cu fibre distribuite aleatoriu, favorabilă interacției dintre poluanți și centrii activi. Inserția fazei anorganice a condus la o creștere a diametrului fibrelor.

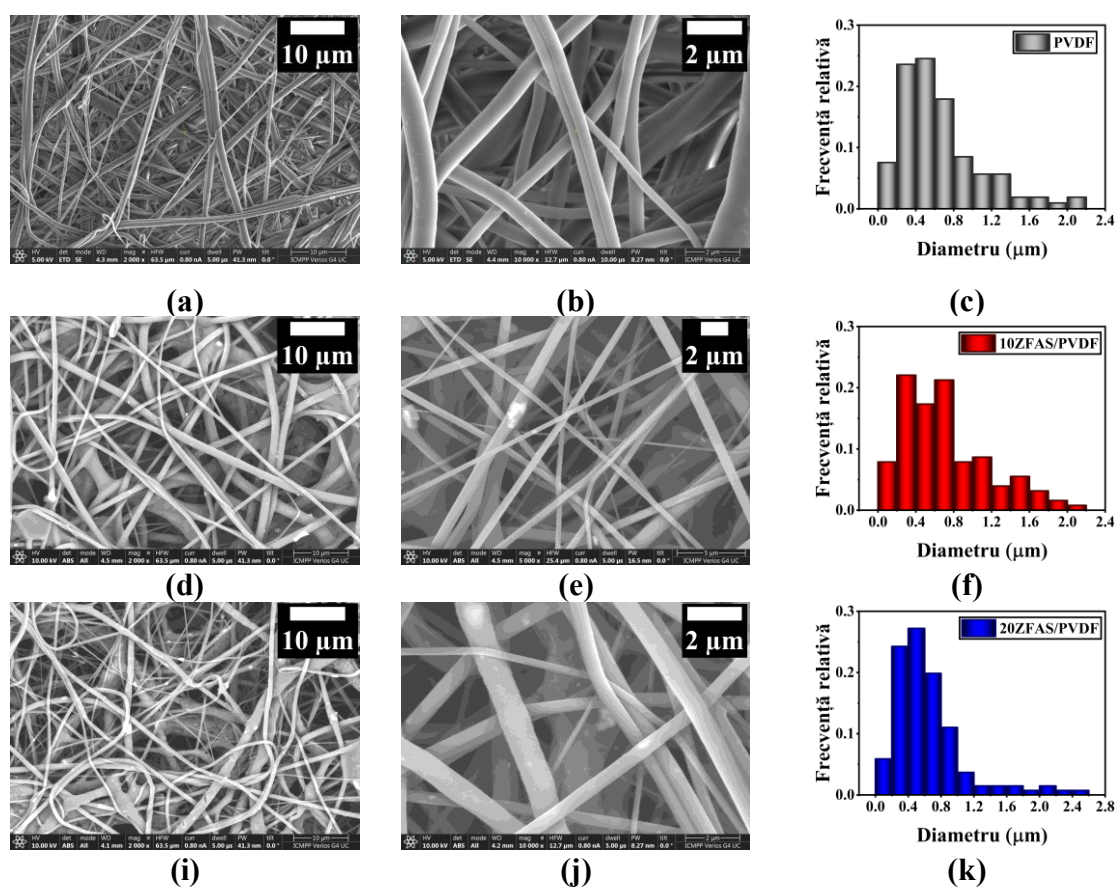


Figura 3.14. Micrografii SEM ale: (a, b) PVDF, (d, e) materialele compozite cu 10% ZnAlFeSm6 și (i, j) cu 20% ZnAlFeSm6; Histogramele distribuției diametrului de fibre pentru: (c) PVDF; (f) membrane compozite 10ZnAlFeSm6/PVDF și (k) 20ZnAlFeSm6/PVDF [227]

3.2.4. Evaluarea performanțelor fotocatalitice (UV-Vis)

Membranele compozite obținute (**10ZnAlFeSm6/PVDF** și **20ZnAlFeSm6/PVDF**) au fost utilizate pentru evaluarea proprietăților fotocatalitice în domeniul vizibil, utilizând Albastrul de metilen (MB) ca poluant model. Conform protocolului de lucru [227, 315], o soluție de MB, de concentrație de 5 mg/L a fost iradiată cu o lampă specifică domeniului vizibil (400 W), timp de 600 minute. Concentrația de colorant MB în soluție a fost măsurată cu ajutorul unui spectrofotometru UV-Vis. În scop comparativ, spectrele de absorbție ale colorantului MB au fost înregistrate la timp de iradiere diferiți în absența oricărui fotocatalizator (fotoliza).

Testele de fotoliză au indicat o scădere de doar 32% a intensității benzii MB, în timp ce utilizarea membranelor compozite a condus la randamente de degradare cuprinse între **80–96%**, în funcție de formulare și de doza de material. Procesele de adsorbție au contribuit în proporție de 15,33–30,01%, iar performanța fotocatalitică a fost corelată cu porozitatea, gradul de încărcare și dispersia fazei anorganice. Cea mai ridicată eficiență (96%) a fost obținută pentru compozitul **10ZnAlFeSm6/PVDF** la **0,5% m/v**, comportament atribuit suprafeței specifice și dimensiunii porilor favorabile transferului de masă.

3.2.4.1. Cinetica reacției de fotodegradare a poluantului MB

În acest subcapitol, s-a efectuat analiza cinetică a procesului fotodegradativ pentru a estima acțiunea fotocatalitică a membranelor compozite asupra colorantului MB.

Figura 3.21 reprezintă evoluția cinetică experimentală a poluantului, sub acțiunea luminii vizibile, în prezența filmelor cu proprietăți fotocatalitice (**10ZnAlFeSm6/PVDF** și **20ZnAlFeSm6/PVDF**).

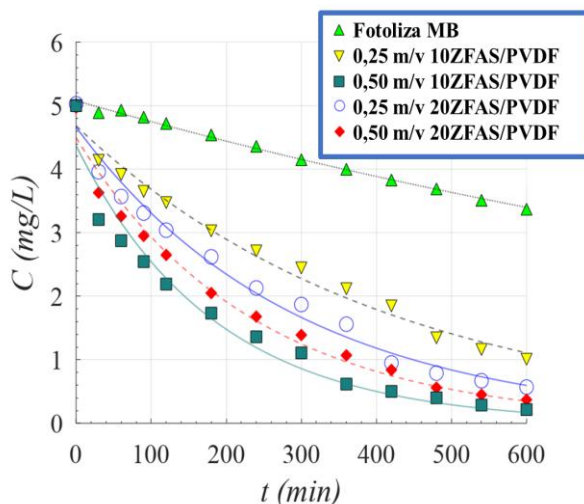


Figura 3.21. Cinetica de fotodegradare a colorantului MB, sub acțiunea luminii vizibile și a fotocatalizatorilor de tip membrane compozite (**10ZnAlFeSm6/PVDF** și **20ZnAlFeSm6/PVDF**), la $T=25\pm1^{\circ}\text{C}$ și $\text{pH}=6,0\pm0,2$; liniile continue și discontinue reprezintă răspunsul estimat în conformitate cu modelul cinetic PFO [227]

Concordanța dintre datele estimate și datele experimentale a fost verificată utilizând funcția de eroare (ε^2), care reprezintă suma pătratelor erorilor reziduale ($\varepsilon^2 = \sum (C(t)_{exp} - C(t)_{calc})^2$). Parametrii experimentali calculați ai modelului cinetic (PFO) sunt prezentați în **Tabelul 3.13**. Membrana compozită optimă a fost **10ZnAlFeSm6/PVDF**, utilizată într-o proporție de 0,50% m/v, condiții în care s-a înregistrat valoarea maximă a constantei de viteză ($k = 5,413 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

Tabel 3.13. Datele experimentale calculate cu ajutorul modelului PFO, pentru fotodegradarea MB, cu ajutorul fotocatalizatorilor polimerici

Cod membrană	Masă catalizator (% g/100 mL)	k (min ⁻¹)	Eroarea (ε^2)
--	fotoliză	$6,689 \times 10^{-4}$	0,021
10ZnAlFeSm6/PVDF	0,25	$2,402 \times 10^{-3}$	0,301
10ZnAlFeSm6/PVDF	0,50	$5,413 \times 10^{-3}$	0,872
20ZnAlFeSm6/PVDF	0,25	$3,428 \times 10^{-3}$	0,403
20ZnAlFeSm6/PVDF	0,50	$4,267 \times 10^{-3}$	0,438

3.2.4.3. Identificarea speciilor active

Pentru a elucida mecanismul reacției de fotodegradare a unui poluant organic, s-au efectuat experimente de captare a speciilor active, utilizând diverși captatori chimici [323]. De obicei, captatorii chimici încetinesc reacția de fotodegradare, indicând astfel prezența unei specii radicalice predominante în sistem.

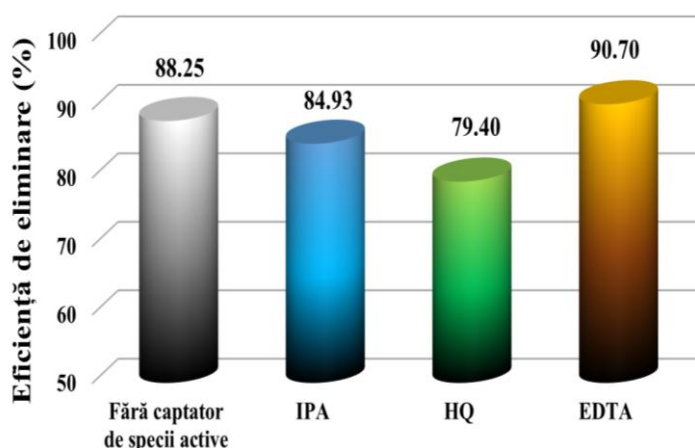


Figura 3.23. Influența captatorilor de specii active asupra fotodegradării colorantului MB, sub iradiere cu lumină vizibilă, timp de 6 ore în prezența membranei fotocatalitice 10ZnAlFeSm6/PVDF [227]

În acest studiu, s-au efectuat experimentele de captare folosind următorii captatori: alcool izopropilic (IPA) pentru captarea radicalul hidroxil $\text{HO}\cdot$, hidrochinonă (HQ) ca agent de captare pentru superoxid $\cdot\text{O}_2^-$ și acid etilendiaminotetraacetic (EDTA, forma EDTA-Na) pentru cuantificarea golumilor (h^+) din banda de valență a fotocatalizatorului anorganic ($\text{ZnAlFe}_{0.94}\text{Sm}_{0.06}\text{O}_4$). Toți captatorii chimici au fost utilizați în concentrație de 5 mM.

Rezultatele experimentelor de captare (**Figura 3.23**) au arătat impactul captatorilor chimici asupra eficienței de decolorare. Prezența EDTA nu a influențat fotodegradarea, sugerând un rol nesemnificativ al gurilor (h^+) din banda de valență, în timp ce IPA a determinat o scădere moderată a eficienței de fotodegradare, indicând implicarea parțială a radicalilor $HO\cdot$. Cea mai pronunțată inhibare a fost observată în prezența HQ, eficiența de decolorare scăzând de la 88,25% la 79,40%, ceea ce confirmă faptul că radicalul superoxid ($\cdot O_2^-$) reprezintă specia activă principală în fotodegradarea MB (**Figura 3.24**).

Aceste constatări sunt în concordanță cu lucrările recente privind fotodegradarea coloranților organici în prezența membranelor compozite, iradiate cu lumină în domeniul vizibil [324].

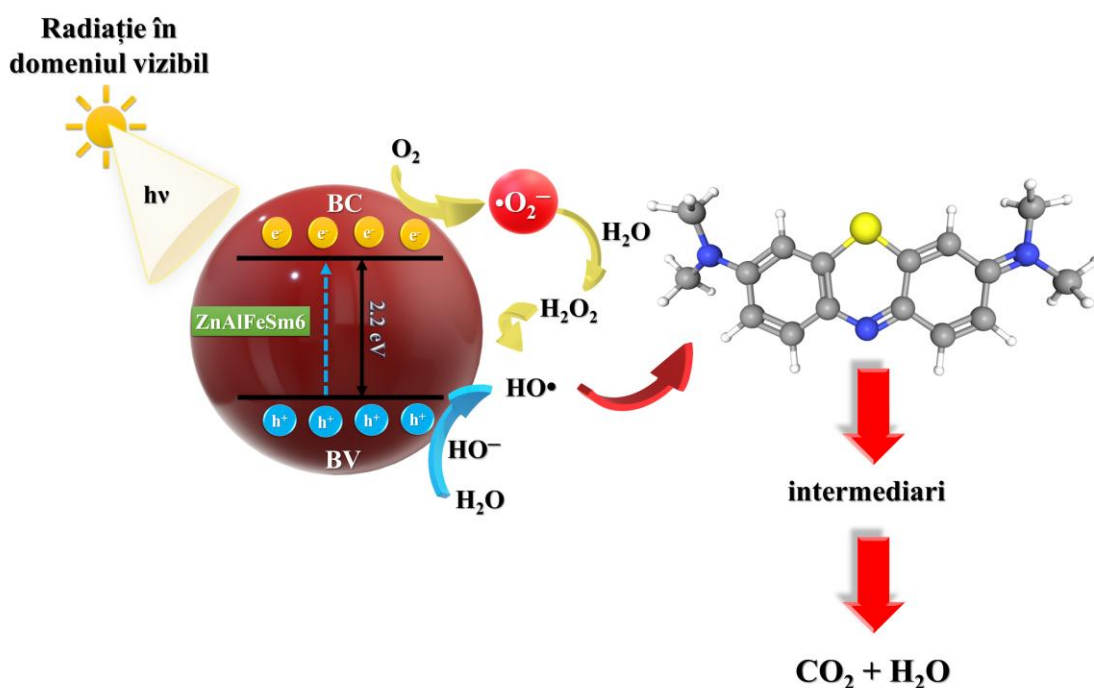


Figura 3.24. Diagrama mecanismului de fotodegradare a colorantului MB în prezența 10ZAFS/PVDF și influența diferiților captatori [227]

CAPITOLUL 4. NANOCOMPOZITE POLIMERICE PE BAZĂ DE FERITE DE MANGAN MODIFICATE

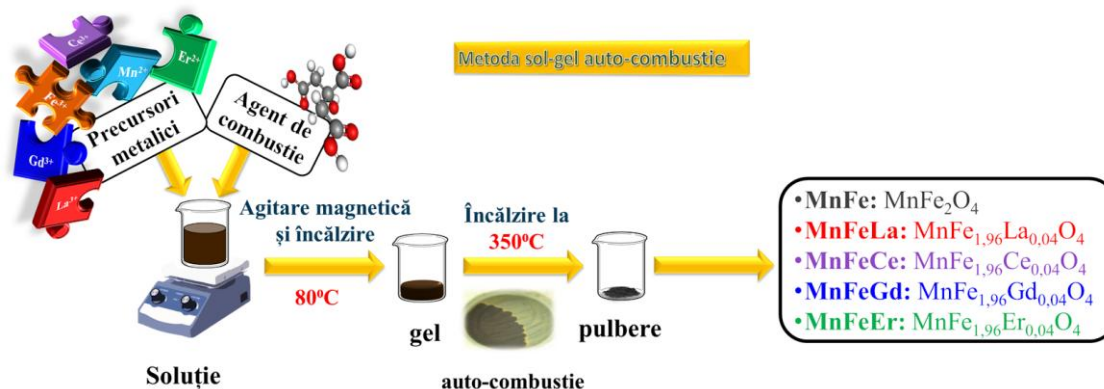
4.1. Ferite spinelice de Mn cu proprietăți catalitice

4.1.1. Introducere

Acest subcapitol se concentrează pe obținerea catalizatorilor nanostructurați de ferită de mangan, dopate cu metale din seria pământurilor rare (La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+}) și utilizarea acestora pentru oxidarea catalitică umedă cu peroxid de hidrogen a poluanților organici. Aceste materiale au fost investigate din punct de vedere structural, morfologic, textural și magnetic. De asemenea, au fost analizate proprietățile catalitice ale acestor materiale pentru degradarea unui poluant model Orange II (OII).

4.1.2. Sinteza feritelor de mangan dopate și nedopate cu metale din grupa pământurilor rare

Feritele de mangan, cu formula generală $\text{MnFe}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$ (unde, $x=0$ și $0,04$; $\text{RE} = \text{La}$, Ce , Gd și respectiv, Er), au fost sintetizate prin metoda sol-gel auto-combustie [248], utilizând nitrați metalici ca surse de cationi și acid citric drept agent de combustie, în raport molar 1:3. Gelul obținut prin complexarea precursorilor la 80°C a fost supus tratamentului termic la 350°C , generând pulberi negre omogene, caracteristice fazei spinelice. În acest mod au fost obținute cinci materiale, nedopat și dopate cu 2% pământuri rare: **MnFe**, **MnFeLa**, **MnFeCe**, **MnFeGd**, **MnFeEr** (Schema 2.3).



Schema 2.3. Schema de sinteză a fotocatalizatorilor cu formula generală $\text{MnFe}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$ ($x = 0,04$; $\text{RE} = \text{La}$, Ce , Gd , Er)

4.1.3.1. Structura cristalină a feritelor spinelice

Analiza XRD a fost folosită pentru investigarea proprietăților structurale ale feritelor spinelice nedopate și dopate obținute.

Difractogramele înregistrate (Figura 4.1) indică o structură cubică de spinel pur pentru toate feritele de mangan. Se poate afirma faptul că metoda de sinteză selectată a permis încorporarea cationilor de pământuri rare în structura spinelică a feritei de mangan [274, 352-356].

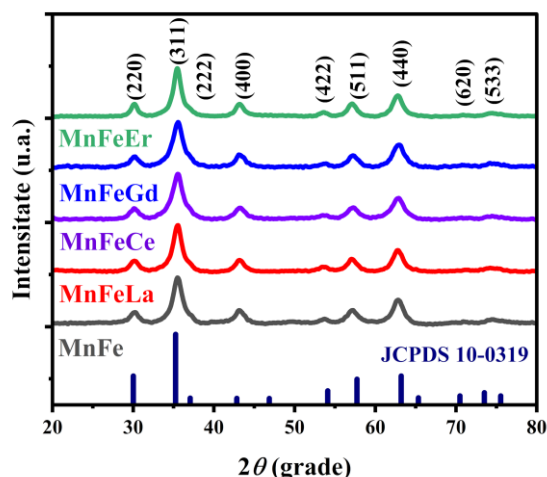


Figura 4.1. Difractogramele înregistrate ale celor 5 ferite spinelice pe bază de mangan, cu formula generală $MnFe_{2-x}RE_xO_4$ ($x=0$; 0,04 și $RE = La, Ce, Gd, Er$)

4.1.3.2. Analiza morfologică prin microscopie electronică de transmisie

Microscopia TEM (Figura 4.3) a evidențiat particule nanometrice cu morfologie sferică și/sau poliedrică, prezentând o tendință pronunțată de aglomerare, caracteristică materialelor magnetice. Difracția electronică pe arii selective a confirmat natura policristalină a tuturor probelor, prin apariția inelelor bine definite [364, 365]. Dimensiunile medii ale particulelor determinate prin TEM au fost ușor mai mari decât cele ale cristalitelor estimate prin XRD, variind între 7,1 nm pentru ferita nedopată și 5,5–7,4 nm pentru probele dopate. **MnFeCe** a prezentat cele mai mici particule, iar **MnFeLa** cea mai îngustă distribuție dimensională.

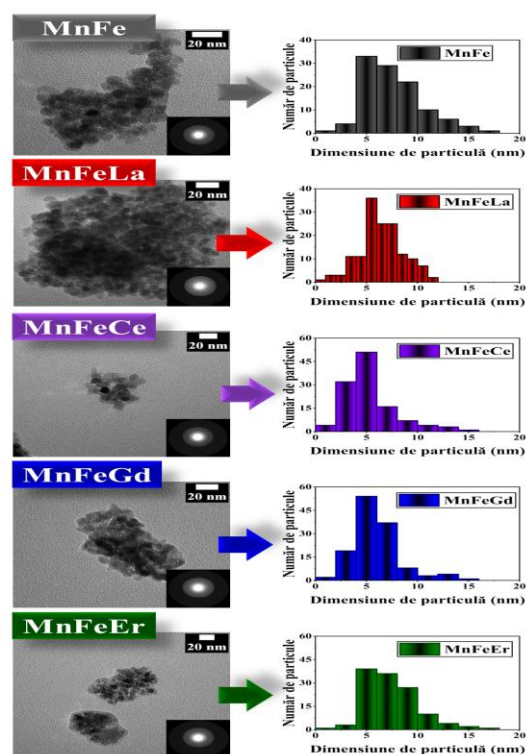


Figura 4.3. Micrograțiile, difracțiile electronice pe arii selective (stânga) și distribuțiile dimensionale (dreapta) reprezentative ale probelor **MnFe**, **MnFeLa**, **MnFeCe**, **MnFeGd** și **MnFeEr**

În ansamblu, analiza TEM a confirmat dimensiunea nanometrică, distribuția relativ uniformă și aglomerarea specifică feritelor spinelice magnetice.

4.1.4. Oxidarea catalitică umedă cu peroxid de hidrogen (CWPO) a poluanților din ape uzate

Oxidarea catalitică umedă cu peroxid de hidrogen (CWPO) a colorantului azoic Orange II în soluție apoasă a fost investigată la trei temperaturi diferite (343 K, 333 K și 323 K), utilizând drept catalizatori feritele obținute. Spectrele UV-Vis înregistrate în intervalul 300–600 nm au evidențiat cele trei benzi caracteristice pentru Orange II, la 310 nm (inel naftalenic), 400 nm (tranziții $n-\pi^*$ ale grupării azo) și 485 nm (legătura $N=N$) [253]. În absența catalizatorului, modificările spectrale au fost minime, indicând stabilitatea colorantului în condițiile de reacție. În prezența feritelor cu structură de spinel, intensitatea tuturor benzilor a scăzut progresiv odată cu timpul de iradiere, confirmând degradarea atât a inelului aromatic, cât și a grupării azo în cadrul proceselor CWPO.

4.1.4.1. Analiza cinetică a reacției de CWPO a Orange II

Cinetica degradării Orange II în procesele CWPO la 333 și 343 K este prezentată în **Figura 4.7**, iar datele experimentale au fost modelate prin cinetica de pseudo-ordin I (PFO) folosind regresia neliniară. Parametrii obținuți (Tabelul 4.5) arată că, la 343 K, toți catalizatorii au prezentat constante de viteză în domeniul 10^{-1} min^{-1} și au condus la o decolorare $>97\%$ în primele 30 de minute. Catalizatorul nedopat MnFe_2O_4 a demonstrat cea mai ridicată activitate, atingând o constantă PFO de $2,068 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$.

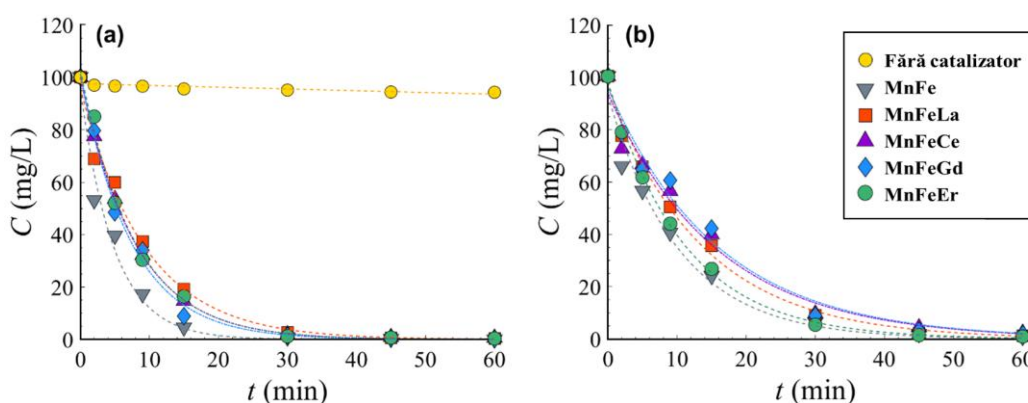


Figura 4.7. Curbele cinetice corespunzătoare degradării colorantului Orange II în prezența catalizatorilor pe bază de ferită de mangan; liniile punctate indică predicțiile modelului conform modelului cinetic PFO; condiții experimentale: concentrație de catalizator = 0,5 g/L; $T = 60-70 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH } 3,0 \pm 0,1$; concentrație de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,1\text{M}$

Dintre catalizatorii dopați, $\text{MnFe}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{O}_4$ (**MnFeGd**) a prezentat cea mai bună performanță catalitică, având o constantă de viteză de $1,364 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$. În cazul proceselor

CWPO desfășurate la temperaturi mai scăzute (respectiv 333 K și 323 K), s-au observat constante de viteză PFO de ordinul 10^{-2} min^{-1} , sugerând o intensitate mai redusă a procesului, în special la 323 K. Energia de activare (E_a , kJ/mol) a fost determinată prin reprezentări Arrhenius ($\ln k$ vs. $1/T$), pe baza constantelor PFO, care depind de temperatură (Tabel 4.5).

Tabel 4.5. Parametrii cinetici obținuți în urma procesului de cataliză umedă a colorantului Orange II în prezența catalizatorilor cu structură spinelică

Catalizator	Formula chimică	k (min^{-1}) la 343 K	k (min^{-1}) la 333K	k (min^{-1}) la 323K	E_a (kJ/mol)
Fără catalizator	-	$7,105 \times 10^{-4}$	-	-	-
MnFe	MnFe_2O_4	$2,068 \times 10^{-1}$	$9,733 \times 10^{-2}$	$4,478 \times 10^{-2}$	70,45
MnFeLa	$\text{MnFe}_{1,96}\text{La}_{0,04}\text{O}_4$	$1,073 \times 10^{-1}$	$7,315 \times 10^{-2}$	$3,039 \times 10^{-2}$	58,35
MnFeCe	$\text{MnFe}_{1,96}\text{Ce}_{0,04}\text{O}_4$	$1,263 \times 10^{-1}$	$6,390 \times 10^{-2}$	$3,858 \times 10^{-2}$	54,53
MnFeGd	$\text{MnFe}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{O}_4$	$1,364 \times 10^{-1}$	$6,310 \times 10^{-2}$	$4,087 \times 10^{-2}$	55,34
MnFeEr	$\text{MnFe}_{1,96}\text{Er}_{0,04}\text{O}_4$	$1,281 \times 10^{-1}$	$9,073 \times 10^{-2}$	$4,234 \times 10^{-2}$	51,17

Pentru ferita nedopată MnFe_2O_4 (**MnFe**) s-a determinat o energie de activare de 70,45 kJ/mol, în timp ce probele dopate cu pământuri rare au prezentat valori mai reduse, între 51,17 și 58,35 kJ/mol. Cea mai mică valoare (51,17 kJ/mol) a fost obținută pentru proba **MnFeEr** ($\text{MnFe}_{1,96}\text{Er}_{0,04}\text{O}_4$).

Evaluarea mineralizării prin analiza TOC (Figura 4.8), după 4 ore de reacție, a indicat eficiențe cuprinse între 46,65% și 70,60%, cel mai ridicat grad de mineralizare fiind atins tot de proba dopată cu erbiu, care a depășit catalizatorul nedopat. Tendința de mineralizare a urmat aceeași ordine ca și proprietățile magnetice ale materialelor (**MnFeEr** > **MnFeLa** > **MnFeCe** > **MnFeGd**),

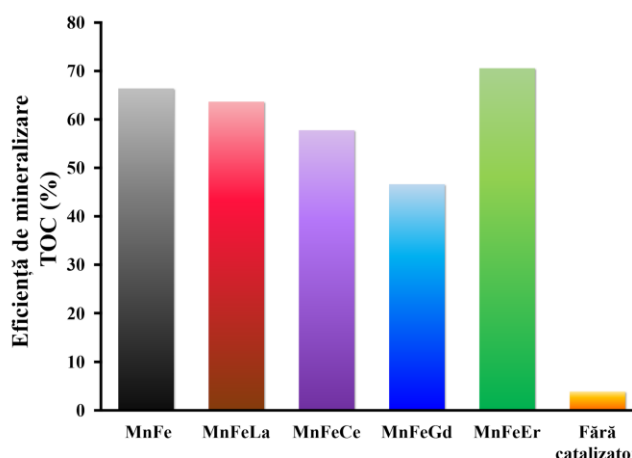


Figura 4.8. Rezultatele obținute în urma mineralizării colorantului Orange II în prezența catalizatorilor pe bază de ferită de mangan, după un timp de contact de 4 ore

în concordanță cu literatura care corelează comportamentul magnetic al feritelor spinelice cu activitatea lor catalitică [370].

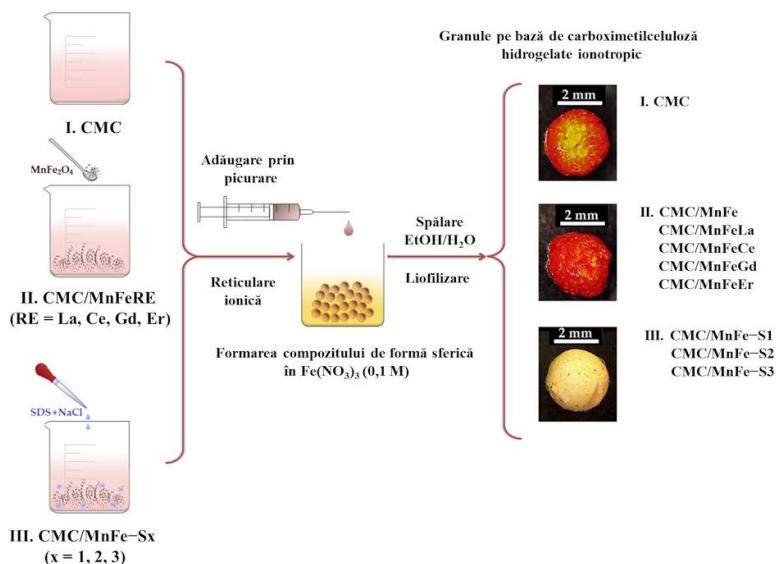
4.2. Nanocompozite polimerice pe bază de carboximetilceluloză și ferite de mangan sintetizate în prezență de surfactanți

4.2.1. Introducere

Acest subcapitol prezintă integrarea nanoparticulelor de ferită de mangan în matrici de carboximetilceluloză, cu scopul obținerii unor nanocompozite cu proprietăți magnetice, sorbtive și fotocatalitice avansate. Sunt descrise metodele de sinteză și tehnicile de caracterizare utilizate (FT-IR, XRD, SEM și VSM), evidențiind structura și comportamentul materialelor obținute. Performanțele sorbtive și fotocatalitice au fost evaluate folosind poluanți reprezentativi, iar monitorizarea proceselor s-a realizat prin spectroscopie UV-Vis, oferind o analiză cantitativă și calitativă a eficienței nanocompozitelor.

4.2.2. Sinteza compozitelor de carboximetilceluloză/ferite de mangan

Sinteza compozitelor pe bază de carboximetilceluloză (CMC) a implicat prepararea unei soluții stoc de CMC și dispersarea nanoparticulelor de ferită de mangan prin ultrasonare, urmată de adăugarea de surfactant (SDS) și NaCl pentru favorizarea formării structurilor poroase. Amestecul a fost picurat într-o soluție de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, unde a avut loc gelifierea ionotropică prin interacția Fe^{3+} cu grupările funcționale ale CMC, formând granule ulterior spălate și liofilizate.



Schema 2.4. Reprezentarea schematică a procesului de preparare a compozitelor cu morfologie sferică pe bază de carboximetilceluloză, unde **CMC** reprezintă soluția de 3% carboximetil celuloză (I); **CMC/MnFe**, **CMC/MnFeLa**, **CMC/MnFeCe**, **CMC/MnFeGd**, **CMC/MnFeEr** reprezintă dispersia de ferite spinelice pe bază de mangan (MnFe_2O_4) în soluția de **CMC** (II); iar **CMC/MnFe-Sx** ($x=1, 2, 3$) reprezintă amestecul obținut după adăugarea de dodecil sulfat de sodiu (SDS) în amestecul de **CMC** și ferită de mangan (III). Granulele obținute au fost denumite similar, indicând soluțiile precursorare [249].

Compozitele obținute au fost notate **CMC/MnFe-S1**, **CMC/MnFe-S2** și **CMC/MnFe-S3**, în funcție de raportul masic CMC:SDS, iar pentru comparație au fost sintetizate și hidrogeluri fără componentă magnetică (**CMC**) sau fără surfactant (**CMC/MnFe**, **CMC/MnFeLa**, **CMC/MnFeCe**, **CMC/MnFeGd**, **CMC/MnFeEr**) [249]. Diagrama procesului de sinteză a compozitelor pe bază de CMC este redată în **Schema 2.4**.

4.2.3.3. Caracterizarea magnetică a compozitelor CMC/ferită

Curbele de histerezis ale compozitelor CMC încărcate cu MnFe_2O_4 (**Figura 4.13**) au prezentat aceeași alură superparamagnetică ca ferita pură, caracterizată prin coercivitate și remanență nule. Magnetizația de saturație a scăzut semnificativ, de la 28,8 emu/g pentru MnFe_2O_4 la 1,2–2,1 emu/g pentru compozite, ca urmare a conținutului redus de ferită (10%). Prezența SDS a diminuat suplimentar magnetizația, proporțional cu cantitatea utilizată, cu excepția

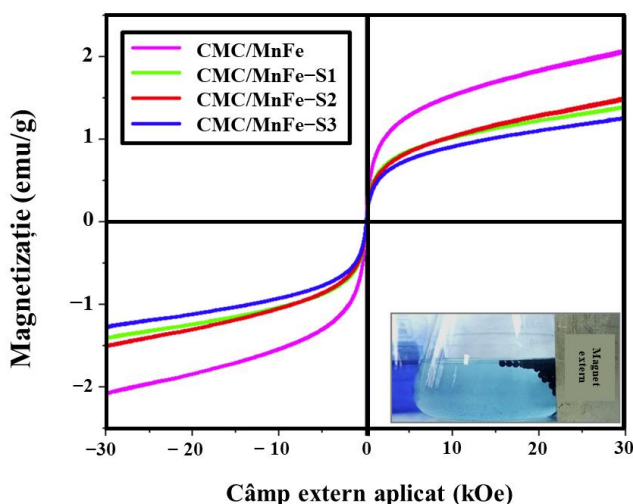


Figura 4.13. Curbele de histerezis ale granulelor de carboximetilceluloză încărcate cu ferită de mangan și separarea magnetică a sferelor carboximetilceluloză în urma experimentelor de adsorbție dintr-o soluție apoasă de MB, realizată cu ajutorul unui câmp magnetic extern aplicat (insert) [249]

probei **CMC/MnFe-S2**, care a prezentat o valoare superioară observație atribuită dispersiei eficiente a nanoparticulelor magnetice în matricea polimerică.

Valorile obținute ale magnetizației sunt suficiente pentru a permite separarea eficientă a granulelor din soluție sub acțiunea unui câmp magnetic extern, inclusiv în prezența poluanților adsorbiți. Acest aspect este ilustrat în imaginea inserată în colțul din dreapta jos al **Figurii 4.13**.

4.3. Nanocompozite polimerice pe bază de carboximetilceluloză și ferite de mangan cu proprietăți fotocatalitice

4.3.2. Sinteza compozitelor de carboximetilceluloză și ferite de mangan

Procedura de obținere a compozitelor pe bază de carboximetilceluloză, urmează o metodologie similară celei descrise în subcapitolul 4.2.2 (Schema 2.4).

4.3.3.2. Caracterizarea morfologică a granulelor pe bază de CMC

Analiza morfologică realizată atât în secțiune, cât și pe suprafața compozitelor de carboximetilceluloză din acest studiu a fost obținută cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM) după cum se poate vedea în **Figura 4.20**.

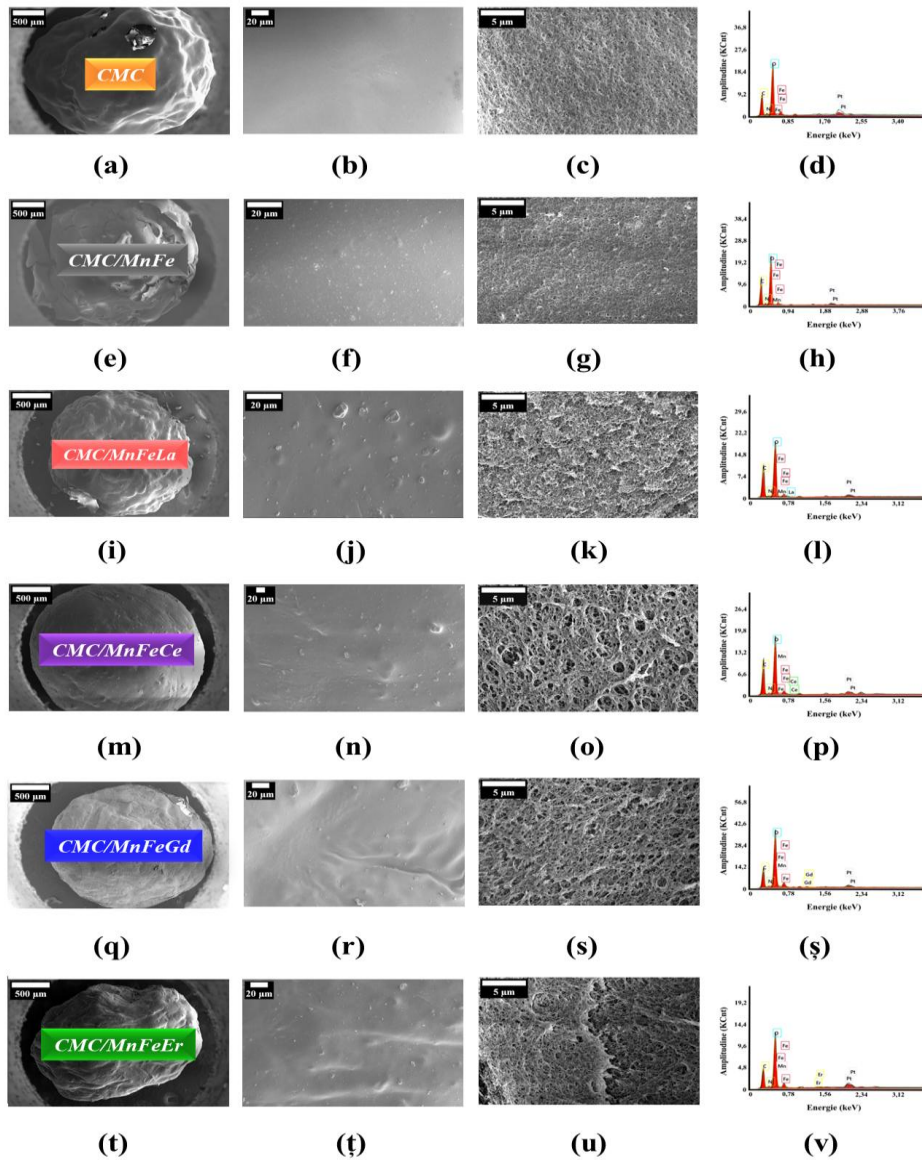


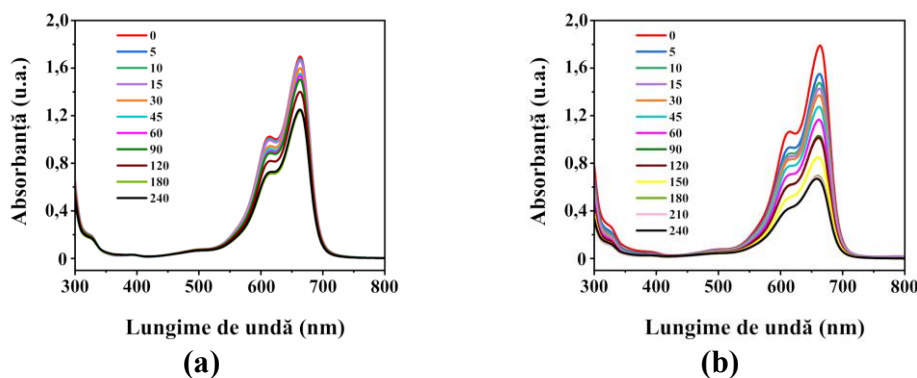
Figura 4.20. Micrografii de suprafață, în secțiune, precum și imagini reprezentative ale analizei elementale pentru compozitele: CMC (a-d), CMC/MnFe (e-h), CMC/MnFeLa (i-l), CMC/MnFeCe (m-p), CMC/MnFeGd (q-ș) și CMC/MnFeEr (t-v)

Micrografiile reprezentative de suprafață din **Figura 4.20(a,b)** corespund matricei nemodificate de carboximetilceluloză (CMC) și prezintă o suprafață netedă, obținută în urma reticulării acesteia cu ioni de Fe^{3+} . Prin integrarea nanoparticulelor de ferită nedopată (**Figura 4.20e, f**) și dopată (**Figura 4.20i, j, m, n, q, r, t, Ț**), microfibrilele celulozice au facilitat dispersia uniformă a componentei magnetice pe toată suprafața compozitului. De asemenea, toate eșantioanele au prezentat o formă sferică (**Figura 4.20e, i, m, q, t**), cu aglomerări vizibile ale componentei anorganice (**Figura 4.20f, j, n, r, Ț**).

Imaginile SEM în secțiune ale materialelor sintetizate, obținute la diferite rezoluții (**Figura 4.20c, g, k, o, s și u**) au prezentat o morfologie poroasă de dimensiune micrometrică, caracteristică compozitelor carboximetilcelulozice obținute prin liofilizare, cu distribuție uniformă a fazei anorganice în straturile polizaharidice [249]. Inserția particulelor anorganice nanometrice în structura polizaharidei a determinat o reducere a dimensiunii granulelor, de la 2,69 μm pentru CMC la 1,89–2,08 μm pentru compozitele CMC/ferită, efect atribuit interacțiilor magnetice ale feritelor spinelice, care favorizează o compactare suplimentară în timpul gelifierii. Aceste observații au demonstrat că feritele spinelice au fost încorporate cu succes în matricea polimerică, asigurând o distribuție omogenă a componentei anorganice în structura compozitelor investigate.

4.3.4. Evaluarea proprietăților fotocatalitice a compozitelor de ferite de mangan nedopate și dopate înglobate în CMC (UV-Vis)

Proprietățile fotodegradative ale noilor catalizatori de tip compozit au fost evaluate, utilizând Albastrul de metilen (MB) ca poluant model. Soluția de poluant, cu o concentrație inițială de 10 mg/L, a fost supusă iradierii cu o lampă specifică domeniului ultraviolet, timp de 240 minute. Spectrele de absorbție înregistrate în domeniul 300-800 nm, sunt reprezentate în **Figura 4.23**. Pentru comparație, a fost realizat și un experiment de fotoliza a colorantului MB în absența oricărui fotocatalizator (**Figura 4.23a**).



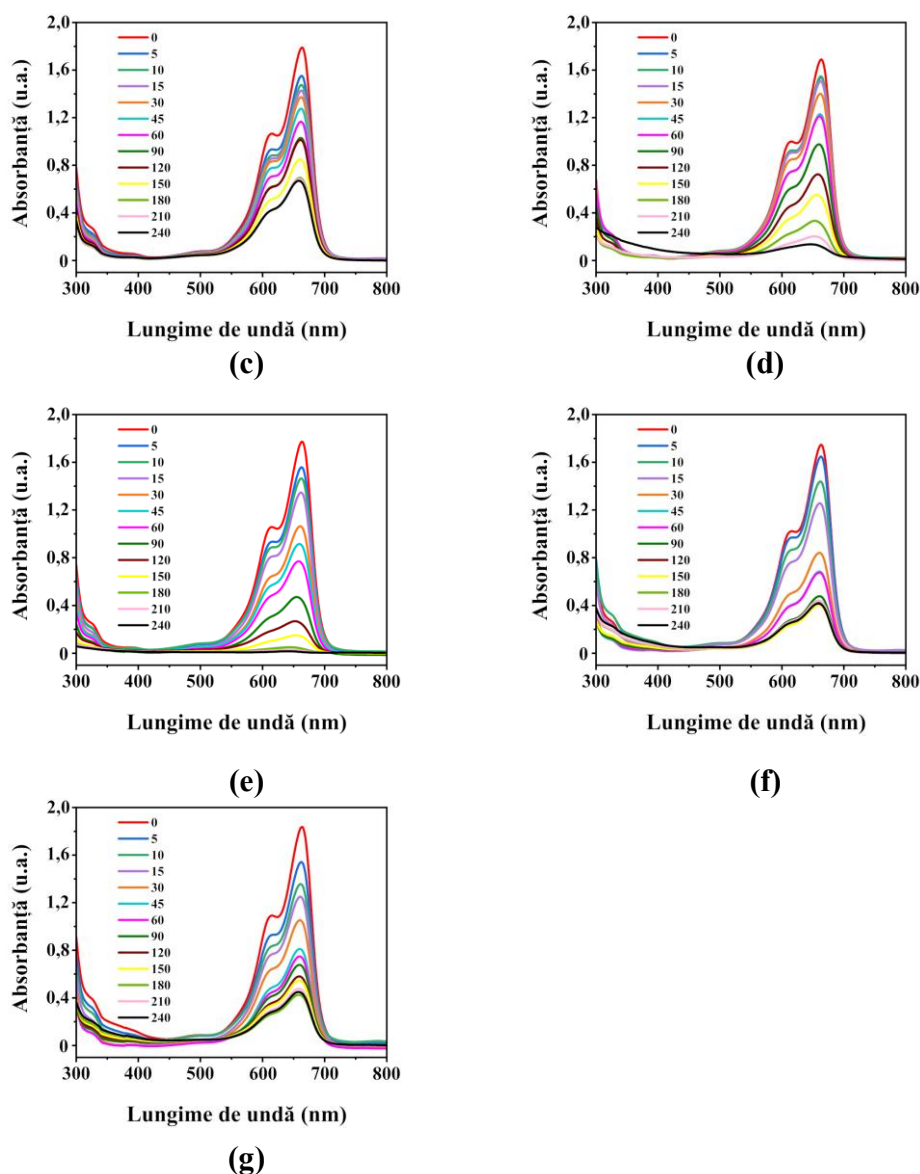


Figura.4.23. Reprezentarea grafică a evoluției procesului de degradare a MB pentru a) procesul de fotoliză, b) CMC, c) CMC/MnFe, d) CMC/MnFeLa, e) CMC/MnFeCe, f) CMC/MnFeGd, g) CMC/MnFeEr

Diminuarea progresivă a intensității maximului de absorbție specific colorantului MB, situat la 664 nm, a fost corelată cu creșterea timpului de reacție. În cazul experimentului de referință, sub acțiunea exclusivă a lămpii UV-Vis, adsorbanța MB a scăzut cu 26,1%, indicând o fotoliză parțială. În schimb, catalizatorii studiați au prezentat randamente de fotodegradare semnificativ mai mari, cu valori cuprinse între 63,5% și 99,3%. Dintre aceștia, compozitul **CMC/MnFeCe** s-a remarcat prin cea mai ridicată eficiență, reușind să degradeze 99,3% din colorantul MB prezent în sistem.

4.3.3.1. Cinetica de fotodegradare a poluantului MB

Cinetica fotodegradării MB a fost evaluată în condiții de iradiere UV-Vis folosind modelul de pseudo-ordin întâi (PFO), conform practicilor uzuale în cataliza eterogenă.

Figura 4.24 evidențiază îmbunătățirea activității fotocatalitice prin încorporarea feritelor spinelice în matricea CMC, cel mai performant material fiind **CMC/MnFeCe**, care a atins o eficiență de fotodegradare de aproximativ 100%. Fotoliza MB în absența catalizatorului a fost neglijabilă, confirmând rolul esențial al compozitelor în procesul de oxidare avansată.

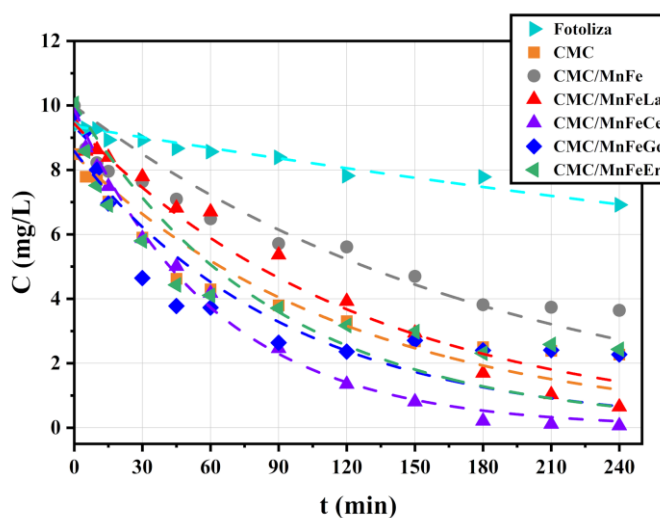


Figura 4.24. Cinetica de fotodegradare a colorantului MB, sub acțiunea luminii vizibile și a compozitelor sferice obținute, la $t=25\pm1^\circ\text{C}$ și $pH=7,0\pm0,2$

Pentru validarea modelului cinetic aplicat (PFO), s-a realizat corelarea dintre valorile experimentale și cele estimate teoretic. Această corelație au permis evaluarea fidelității modelului și au oferit informații relevante privind erorile statistice asociate sistemului analizat. Un indicator esențial în acest sens este eroarea medie pătratică (ϵ^2), a cărei valoare scăzută reflectă o capacitate predictivă ridicată a modelului. Parametrii experimentali calculați pentru modelul PFO sunt regăsiți în **Tabelul 4.12**.

Tabel 4.12. Datele experimentale calculate cu ajutorul modelului PFO, pentru fotodegradarea MB, cu ajutorul fotocatalizatorilor

Cod eșantion	$m_{\text{catalizator}}$ (g/600 mL)	k (min ⁻¹) *	(ϵ^2)	$\tau_{1/2}$ (min ⁻¹) **
--	Fotoliza poluantului MB	$1,1171 \times 10^{-3}$	0,2195	591,9
CMC	0,25	$7,1157 \times 10^{-3}$	3,9438	97,4
CMC/MnFe	0,25	$4,2968 \times 10^{-3}$	2,1941	161,3
CMC/MnFeLa	0,25	$7,9775 \times 10^{-3}$	3,1770	86,9
CMC/MnFeCe	0,25	$1,5634 \times 10^{-2}$	0,6650	44,3
CMC/MnFeGd	0,25	$1,0645 \times 10^{-2}$	15,6890	65,1
CMC/MnFeEr	0,25	$7,9964 \times 10^{-3}$	10,1560	86,7

* k – constanta de pseudo-ordin I, ** $\tau_{1/2}$ – timpul de înjumătățire

Rezultatele obținute în urma calculelor experimentale au evidențiat faptul că materialele compozite sintetizate în cadrul acestui studiu au prezentat constante de viteză superioare celei înregistrate în procesul de fotoliză. Aceste observații au confirmat contribuția pozitivă a cationilor din grupa pământurilor rare asupra performanței fotocatalitice a compozitelor. Dintre toate materialele testate, compozitul **CMC/MnFeCe** s-a remarcat prin cea mai ridicată constantă de viteză ($k = 1,5634 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) și cel mai scurt timp de înjumătățire ($\tau_{1/2} = 44,3 \text{ min}$), indicând o eficiență fotocatalitică superioară. Aceste performanțe pot fi atribuite unor factori de ordin nanostructural, precum parametrii cristalini și dimensiunea particulelor, care influențează direct comportamentul fotocatalitic. În plus, dispersia uniformă a fazei anorganice, porozitatea crescută a materialelor și prezența aglomeratelor la suprafața compozitelor au contribuit la optimizarea procesului de degradare fotocatalitică a MB.

CAPITOLUL 5. CONCLUZII GENERALE

Contribuțiile originale prezentate în cadrul tezei de doctorat intitulate “Nanocompozite polimerice cu proprietăți fotocatalitice”, au permis formularea următoarelor concluzii generale pentru fiecare capitol:

Capitolul 3

În cadrul acestui subcapitol au fost sintetizate noi ferite de zinc, substituite cu aluminiu, atât nedopate, cât și dopate cu samariu ($\text{ZnAlFe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$, $x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$), utilizând metoda sol-gel auto-combustie, care a facilitat incorporarea cationilor de Al și Sm în structura spinelică.

Analiza XRD a confirmat formarea fazei spinelice, iar microscopia TEM a evidențiat reducerea dimensiunii particulelor odată cu creșterea conținutului de Sm.

Evaluarea proprietăților fotocatalitice, sub influența luminii UV-Vis, a utilizat colorantului Evans Blue și noile ferite spinelice. Nanostructurile au demonstrat eficiență sporită comparativ cu proba de referință, evidențiind rolul esențial al dopării cu Sm. Performanțele catalitice au fost corelate cu parametrul de rețea, distanța interplanară și dimensiunea particulelor, iar **ZnAlFeSm6** a prezentat cel mai bun randament fotocatalitic (72%).

Optimizarea procesului a fost realizată prin ajustarea dozei de catalizator și a concentrației de apă oxigenată. În urma calculelor, constanta de viteză în condiții optime ($k = 1,020 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$) este semnificativ mai mare decât cea determinată în condițiile inițiale ale procesului fotodegradativ ($k = 6,014 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Evaluarea timpului de înjumătățire indică o eficiență de degradare de 16 ori mai mare în condiții optime ($\tau = 7 \text{ min}$) comparativ cu condițiile inițiale ($\tau = 115 \text{ min}$). După finalizarea celor 4 ore de experiment, randamentul de degradare atinge valoarea de 100%, confirmând eficiența procesului optimizat.

Pentru valorificarea performanțelor fotocatalitice ale feritei spinelice cu zinc și aluminiu dopate, studiul a abordat dezvoltarea nanocompozitelor polimerice pe bază de PVDF, oferind o soluție eficientă pentru recuperarea și reutilizarea fotocatalizatorului, eliminând limitările asociate utilizării sale sub formă de pulbere. Integrarea feritei spinelice în matrici polimerice îmbunătățește stabilitatea și manipularea materialului, sporindu-i aplicabilitatea în tratarea apelor uzate.

Elementul de noutate adus prin intermediul tezei de doctorat au constatat în dezvoltarea a două nanocompozite pe bază de PVDF pentru fotodegradarea poluanților, sub influența radiațiilor din domeniu vizibil. Materialele polimerice **10ZnAlFeSm6/PVDF** și

20ZnAlFeSm6/PVDF au fost obținute prin electrofilare, utilizând fluorură de poliviniliden (PVDF) ca suport polimeric și $\text{ZnAlFe}_{0,94}\text{Sm}_{0,06}\text{O}_4$ (**ZnAlFeSm6**) ca umplutură anorganică.

Analiza SEM a evidențiat o morfologie poroasă cu fibre orientate aleatoriu, iar difracția de raze X și analiza elementală EDX au confirmat dispersia uniformă a feritei spinelice în structura polimerică. Membranele electrofilate au demonstrat comportament paramagnetic, iar analiza mecanică a evidențiat că incorporarea nanoparticulelor **ZnAlFeSm6** a condus la creșterea rigidității lanțurilor polimerice, concomitent cu amplificarea suprafeței specifice și a dimensiunii porilor, aspecte ce au favorizat îmbunătățirea activității fotocatalitice

Nanocompozitele electrofilate au demonstrat randamente de fotodegradare de 80–98% pentru Albastrul de metilen, sub lumină vizibilă, timp de 600 min. Rezultatele experimentale au arătat că **10ZnAlFeSm6/PVDF** (0,50% m/v) a obținut cea mai bună constantă de viteză ($k = 5,413 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) și performanță stabilă pentru cinci cicluri consecutive de reutilizare. Experimentele de captare a speciilor reactive au identificat radicalul superoxid ca fiind specia activă dominantă în procesul de fotodegradare.

Capitolul 4

Proiectarea feritelor de mangan modificate, cu formula generală $\text{MnFe}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$, (RE = La, Ce, Gd și respectiv Er, $x = 0$ și 0,04) și a nanocompozitelor pe bază de carboximetil celuloză, conferă noutate acestei lucrări, evidențiind sustenabilitatea și biodegradabilitatea CMC, alături de separarea magnetică, costurile reduse, sinteză accesibilă, durabilitate și proprietăți complementare de adsorbție și fotocataliză. Astfel, cele trei serii de materiale au fost utilizate pentru aplicații catalitice și sorptive.

Feritele spinelice pe bază de mangan au fost sintetizate prin metoda sol-gel auto-combustie, au permis înglobarea eficientă a cationilor de pământuri rare în matricea spinelică. Analiza XRD și TEM confirmat formarea fazei spinelice pure. Microscopia TEM a relevat particule nanometrice distribuite uniform, cu tendință ridicată de aglomerare, datorită comportamentului superparamagnetic.

Testele de cataliză umedă cu peroxid de hidrogen au remarcat randamente de eliminare impresionante, atingând un randament de degradare de peste 97% pentru poluantul Orange II, în 30 min la 343 K. Constantele de viteză pseudo-ordin întâi au variat în intervalul 10^{-1} min^{-1} , iar $\text{MnFe}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{O}_4$ (**MnFeGd**) a prezentat cele mai bune proprietăți catalitice ($k = 1,364 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$). La temperaturi reduse de 333 K și 323 K, constantele de viteză PFO au scăzut la 10^{-2} min^{-1} , indicând o diminuare a eficienței de eliminare. Analiza energiei de activare a evidențiat valori mai mici pentru probe dopate cu pământuri rare (51,17–58,35

kJ/mol) comparativ cu ferita de mangan nedopată (70,45 kJ/mol), iar ferita dopată cu Er a prezentat cea mai redusă energie de activare (51,17 kJ/mol), confirmând influența dopării asupra reactivității catalitice. În plus, determinarea carbonului organic total a arătat că proba **MnFeEr** ($\text{MnFe}_{1,96}\text{Er}_{0,04}\text{O}_4$) a atins cel mai înalt grad de mineralizare (70,60%), evidențiind eficiența sa superioară în procesul de degradare a poluanților.

Un alt element inovator al acestei teze de doctorat constă în utilizarea carboximetilcelulozei de sodiu (**CMC**) ca suport polimeric natural, oferind o alternativă sustenabilă pentru procesul de decontaminare a apelor uzate. Datorită biodegradabilității, compatibilității chimice și proprietăților funcționale, CMC permite elaborarea de compozite eficiente, capabile să adsorbă și degradeze poluanții organici din soluții apoase.

Pentru optimizarea caracteristicilor de stabilitate și porozitate, compozitele pe bază de CMC au fost sintetizate prin gelifiere ionotropă, utilizând cationi metalici pentru întărirea rețelei polimerice. În plus, procesul de reticulare ionică a fost aplicat pentru creșterea rezistenței mecanice și îmbunătățirea capacităților de adsorbție și fotocataliză, oferind performanțe superioare în procesele de epurare a apei. Pentru a optimiza separarea magnetică a sorbenților, nanoparticulele de MnFe_2O_4 , obținute prin sol-gel auto-combustie, au fost înglobate în matricea hidrogelată. În plus, surfactantul SDS a fost adăugat ca agent porogen, sporind adsorbția și stabilitatea hidrodinamică. Nanocompozitele magnetice modificate cu SDS (**CMC/MnFe-S1**, **CMC/MnFe-S2**, **CMC/MnFe-S3**) au fost caracterizate morfologic, structural și magnetic. Materialul **CMC/MnFe-S2** a prezentat cinetica de adsorbție, încadrată în modelul PFO, având capacitate maximă de adsorbție de 234 mg/g la 300 K. Izotermele Langmuir au confirmat adsorbția omogenă, iar parametrii termodinamici au indicat spontaneitatea ($\Delta G < 0$) și caracterul exotermic ($\Delta H < 0$) al procesului. Sorbentul a fost recuperat cu o eficiență de 93% și reutilizat.

Procesul de gelifiere ionotropă a permis sinteza unei noi serii de nanocompozite pe bază de carboximetilceluloză și ferite spinelice de mangan modificate (**CMC/MnFe**, **CMC/MnFeLa**, **CMC/MnFeCe**, **CMC/MnFeGd**, **CMC/MnFeEr**), optimizate pentru fotodegradarea poluanților. Influența agenților de umplere se remarcă prin modificarea proprietăților morfologice, mai exact prin scăderea dimensiunii de granulă (2,69 la 1,89 μm) și formarea agregatelor pe suprafața compozitelor. Micrografiile reprezentative la suprafața sferelor indică suprafețe netede, unde se observa o dispersie uniformă a componentei anorganice. În cazul imaginilor SEM în secțiune, se observă că feritele sunt uniform dispersate pe straturile celulozice poroase. Astfel, componentele anorganice utilizate cresc porozitatea materialelor obținute.

Testele de fotodegradare utilizând albastrul de metilen și radiații din domeniul UV-Vis, au indicat randamente de 63–99,6% sub lumină UV, cu materialele compozite conținând ferite demonstrând performanțe superioare. Calculele experimentale au evidențiat că materialele compozite obținute prezintă constante de viteză superioare procesului de fotoliză fără catalizator polimeric, confirmând impactul favorabil al cationilor de pământuri rare asupra activității fotocatalitice.

Nanocompozitul cu morfologie sferică care a prezentat cea mai mare constantă de viteză și cel mai scurt timp de înjumătățire este **CMC/MnFeCe** ($k = 16,24 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 0,0427 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$). Aceste rezultate indică faptul că, la nivel nanometric, parametrul de latență, distanțele interplanare și dimensiunea particulelor sunt factori esențiali în determinarea eficienței fotocatalitice a materialelor obținute.

Rezultatele experimentelor de captare a speciilor reactive au evidențiat influența reactivilor chimici asupra procesului de fotodegradare. Adăugarea de IPA a condus la o scădere ușoară a eficienței, confirmând prezența moderată a radicalilor hidroxili ($\text{HO}\cdot$) generați de catalizatorul nanocompozit. Cel mai puternic efect a fost observat la introducerea HQ, care a determinat o reducere semnificativă a activității fotocatalitice, sugerând faptul că radicalii superoxid ($\cdot\text{O}_2^-$) sunt speciile reactive dominante, generate de componenta magnetică dispersată pe lanțurile carboxicelulozei.

A fost posibilă propunerea unui mecanism de reacție pentru fotodegradarea poluantului MB, astfel încât radiația UV declanșează migrarea electronilor de pe banda de valență pe cea de conducție, generând goluri electronice. Acestea interacționează cu oxigenul molecular și moleculele de apă, ducând la formarea speciilor reactive (radicali superoxid și hidroxil). Aceste specii radicalice atacă moleculele de MB, ducând la obținerea intermediarilor de dimensiuni mici, H_2O , CO_2 , SO_4^{2-} și N_2 . O parte din electronii generați sunt capturați de lanțurile de polizaharidă, limitând recombinarea electron-gol și astfel conduce la îmbunătățirea eficienței fotocatalitice.

Bibliografie selectivă

1. Pascariu P, Cojocaru C. Innovative Materials Produced by the Electrospinning-Calciation Method for Advanced Oxidation. IGI Global, p. 250-77, **2023**.
7. Bopape DA, Ntsendwana B, Mabasa FD. Photocatalysis as a pre-discharge treatment to improve the effect of textile dyes on human health: A critical review. *Heliyon*, 10(20), e39316, **2024**.
10. Mishra V, Mukherjee P, Bhattacharya S, Sharma RS. Innovative sustainable solutions for detoxifying textile industry effluents using advanced oxidation and biological methods. *Journal of Environmental Management*, 380, 124804, **2025**.
11. Zhang Y, Yu H, Zhai R, Zhang J, Gao C, Qi K, Yang L, Ma Q. Recent Progress in Photocatalytic Degradation of Water Pollution by Bismuth Tungstate. *Molecules*, 28(24), 8011, **2023**.
124. Samoila P, Cojocaru C, Cretescu I, Stan CD, Nica V, Sacarescu L, Harabagiu V. Nanosized Spinel Ferrites Synthesized by Sol-Gel Autocombustion for Optimized Removal of Azo Dye from Aqueous Solution. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1-13, **2015**.
227. Grecu I, Enache A-C, Pascariu P, Bele A, Samoila P, Cojocaru C, Harabagiu V. Modified spinel ferrite-based composite membranes with highly proficient photocatalytic activity. *Surfaces and Interfaces*, 51, 104536, **2024**.
247. Grecu I, Samoila P, Pascariu P, Cojocaru C, Dascalu IA, Harabagiu V. Enhanced Photodegradation of Organic Pollutants by Novel Samarium-Doped Zinc Aluminium Spinel Ferrites. *Catalysts*, 13, 266, **2023**.
248. Samoilă P, Lupei M, Grecu I, Cojocaru C, Ioniță D, Harabagiu V, inventorsCatalizatori și Metode Pentru Depolimerizarea Deșeurilor De Polietilen Teraftalat Prin Procese De Glicoliză. România2024 30.05.2024.
249. Enache A-C, Grecu I, Samoila P, Cojocaru C, Harabagiu V. Magnetic Ionotropic Hydrogels Based on Carboxymethyl Cellulose for Aqueous Pollution Mitigation. *Gels*, 9(5), 358, **2023**.
253. Samoila P, Cojocaru C, Sacarescu L, Dorneanu Pascariu P, Domocos AA, Rotaru A. Remarkable catalytic properties of rare-earth doped nickel ferrites synthesized by sol-gel auto-combustion with maleic acid as fuel for CWPO of dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 21–32, **2017**.
272. Zhang J, Song J-M, Niu H-L, Mao C-J, Zhang S-Y, Shen Y-H. ZnFe₂O₄ nanoparticles: synthesis, characterization, and enhanced gas sensing property for acetone. *Sens Actuators B: Chem*, 221, 55-62, **2015**.
273. Ignat M, Samoila P, Cojocaru C, Sacarescu L, Harabagiu V. Novel Synthesis Route for Chitosan-Coated Zinc Ferrite Nano particles as Potential Sorbents for Wastewater Treatment (Chitosan-ZnFe₂O₄ Sorbent for Wastewater Treatment). *Chem Eng Commun*, 203, 1591-9, **2016**.
275. Slimani Y, Almessiere MA, Guner S, Aktas B, Shirsath SE, Silibin MV, Trukhanov AV, Baykal A. Impact of Sm(3+) and Er(3+) Cations on the Structural, Optical, and Magnetic Traits of Spinel Cobalt Ferrite Nanoparticles: Comparison Investigation. *ACS Omega*, 7(7), 6292-301, **2022**.
276. Xavier S, Thankachan S, Jacob BP, Mohammed EM. Effect of Samarium Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Cobalt Ferrite. *Journal of Nanoscience*, 2013, 1-7, **2013**.
285. Adarsha JR, Ravishankar TN, Manjunatha CR, Ramakrishnappa T. Green synthesis of nanostructured calcium ferrite particles and its application to photocatalytic degradation of Evans blue dye. *Materials Today: Proceedings*, 49, 777-88, **2022**.

286. Jinendra U, Bilehal D, Nagabhushana BM, Jithendra Kumara KS, Kollur SP. Nano-catalytic behavior of highly efficient and regenerable mussel-inspired Fe(3)O(4)@CFR@GO and Fe(3)O(4)@CFR@TiO(2) magnetic nanospheres in the reduction of Evans blue dye. *Heliyon*, 7(1), e06070, **2021**.
296. Pascariu P, Cojocaru C, Samoila P, Olaru N, Bele A, Airinei A. Novel electrospun membranes based on PVDF fibers embedding lanthanide doped ZnO for adsorption and photocatalytic degradation of dye organic pollutants *Materials Research Bulletin*, 141, 111376, **2021**.
297. Pascariu P, Cojocaru C, Homocianu M, Samoila P, Grecu I, Bele A. New composite membranes based on PVDF fibers loaded with TiO₂: Sm nanostructures and reinforced with graphene/graphene oxide for photocatalytic applications. *Surfaces and Interface*, 34, 102382, **2022**.
304. Wang W, Sun H. Effect of different forms of nano-ZnO on the properties of PVDF/ZnO hybrid membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(36), 49070, **2020**.
307. Cai X, Lei T, Sun D, Lin L. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC Advances*, 7(25), 15382-9, **2017**.
308. Zhang Y, Xiao Q, Lei G, Li Z. An investigation of a novel MnO₂ network-Ni/PVDF double shell/core membrane as an anode for lithium ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(28), 18699-704, **2015**.
310. Li J, Meng Q, Li W, Zhang Z. Influence of crystalline properties on the dielectric and energy storage properties of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Applied Polymer Science*, 122(3), 1659-68, **2011**.
312. Zhao Y, Yang W, Zhou Y, Chen Y, Cao X, Yang Y, Xu J, Jiang Y. Effect of crystalline phase on the dielectric and energy storage properties of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 7280-6, **2016**.
315. Pascariu P, Airinei, A, Olaru N, Rosca I., Koudoumas E, Suche, MP. Innovative Ag–TiO₂ nanofibers with excellent photocatalytic and antibacterial actions. *Catalysts*, 11, 1234, **2021**.
323. Pollard ZA, Karod M, Schmitz A, Pian B, Barstow B, Goldfarb JL. ZnO Precursor's ability to catalyze formation of reactive oxygen species to degrade aqueous organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 480, 147499, **2024**.
352. Rather S-U, Saeed U, Al-Zahrani AA, Bamufleh HS, Alhumade HA, Taimoor AA, Lemine OM, Ali AM, Al Zaitone B, Alam MM. Doped Nanostructured Manganese Ferrites: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties. *Journal of Nanomaterials*, 2021, 9410074, 2021.
353. Kamran M, Anis-ur-Rehman M. Enhanced transport properties in Ce doped cobalt ferrites nanoparticles for resistive RAM applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 822, 153583, 2020.
354. Naveena G, Ravinder D, Babu TA, Reddy BR, Sumalatha E, Vani K, Rajender T, Prasad NVK. Low-temperature magnetic properties of erbium doped bismuth nano-ferrites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(13), 18224-30, 2021.
355. Zhou X, Wang J, Yao D. Effect of rare earth doping on magnetic and dielectric properties of NiZnMn ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 935, 167777, 2023.
356. Ikram S, Jacob J, Mehboob K, Mahmood K, Amin N, Arshad MI, Ajaz un Nabi M. Role of Rare Earth Metal Ions Doping on Structural, Electrical, Magnetic, and Dielectric Behavior of Spinel Ferrites: a Comparative Study. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 34(7), 1833-42, 2021.
364. Torquato M, da Silva Neto EG, de Assis Verly Heringer M, Baggio-Saitovich EM, Viana ER, de Biasi RS. Cerium doped superparamagnetic Mn–Zn ferrite particles as a promising

material for self-regulated magnetic hyperthermia. *Journal of Materials Research and Technology*, *33*, 7380-90, **2024**.

365. Akter S, Khan MNI, Ferdous F, Das HN, Alam MK, Rahman MA, Hasan T, Syed IM. Unveiling the role of sintering temperatures in the physical properties of Cu-Mg ferrite nanoparticles for photocatalytic application. *Heliyon*, *10*(23), e40771, **2024**.

370. Ma J, Liu C, Chen K. Insight in the relationship between magnetism of stoichiometric spinel ferrites and their catalytic activity. *Catalysis Communications*, *140*, 105986, **2020**.

Publicații și manifestări științifice

Lucrări publicate în reviste științifice de specialitate de circulație internațională care fac subiectul tezei de doctorat:

1. **Grecu I**, Cojocaru C, Ignat M, Dascalu AI, Silion, M, Enache A-C, Harabagiu V, Samoilă P. Understanding Catalytic Wet Peroxide Oxidation of organic pollutants by exploring new Rare-Earth Doped Manganese Spinel Ferrites. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13,119496, **2025**. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.119496> ($f_i = 7,4$, Q1);
2. **Grecu I**, Enache, A-C, Pascariu P, Bele A, Samoilă P, Cojocaru C, Harabagiu V. Modified spinel ferrite-based composite membranes with highly proficient photocatalytic activity. *Surfaces and Interfaces*, 51, 104536. **2024**. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104536>. ($f_i = 5,7$, Q1);
3. Enache A-C, **Grecu I**, Samoilă P, Cojocaru C, Harabagiu V. Magnetic Ionotropic Hydrogels Based on Carboxymethyl Cellulose for Aqueous Pollution Mitigation. *Gels*, 9(5), 358, **2023**. <https://doi.org/10.3390/gels9050358>. ($f_i = 5,0$, Q1).
4. **Grecu I**, Samoilă P, Pascariu P, Cojocaru C, Dascălu I-A, Harabagiu V. Enhanced Photodegradation of Organic Pollutants by Novel Samarium-Doped Zinc Aluminium Spinel Ferrites. *Catalysts*, 13, 266, **2023**. <https://doi.org/10.3390/catal13020266>. ($f_i = 3,8$, Q2);

Cerere de brevet de invenție incluse în tema tezei de doctorat:

1. Samoilă P, Lupei M, **Grecu I**, Cojocaru C, Ioniță D, Harabagiu V. Catalizatori și Metode Pentru Depolimerizarea Deșeurilor De Polietilen Teraftalat Prin Procese De Glicoliză. **RO-BOPI 5/2024** din 30.05.2024.

Lucrări conexe tezei de doctorat publicate în reviste cotate ISI

1. Enache A-C, **Grecu I**, Samoilă P. Polyethylene Terephthalate (PET) Recycled by Catalytic Glycolysis: A Bridge toward Circular Economy Principles. *Materials*, 17, 2991, **2024**. <https://doi.org/10.3390/ma17122991>. ($f_i = 3,1$, Q3).
2. Pascariu P, Cojocaru C, Homocianu M, Samoilă P, **Grecu I**, Bele A. New composite membranes based on PVDF fibers loaded with TiO_2 : Sm nanostructures and reinforced with graphene/graphene oxide for photocatalytic applications. *Surfaces and Interfaces*, 34, 102382, **2022**. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102382>. ($f_i = 5,7$, Q1);
3. Samoilă P, **Grecu I**, Asandulesa M, Cojocaru C, Harabagiu V. Bio-based ionically cross-linked alginate composites for PEMFC potential applications. *Reactive and Functional Polymers*. 165, 104967, **2021**. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104967>. ($f_i = 4,5$, Q1);

Prezentări orale:

1. **Ionela Grecu**, Petrișor Samoilă, Corneliu Cojocaru, Petronela Pascariu, Valeria Harabagiu, “*Manganese ferrite-based materials for catalytic applications*”, a 4-a ediție a conferinței “ICMPP - Open Door to The Future Scientific Communications of Young Researchers”, MacroYouth’2023, Iași, România, 17 noiembrie 2023;
2. Andra-Cristina Enache, **Ionela Grecu**, Petrișor Samoilă, Corneliu Cojocaru, Valeria Harabagiu, “*Magnetic ionotropic hydrogels for water pollution mitigation*”, a 29-a ediție a Conferința Internațională “Progress in Organic and Macromolecular Compounds”, Iași, România, 4 – 6 octombrie 2023;

3. **Ionela Grecu**, Petrișor Samoilă, Corneliu Cojocaru, Petronela Pascariu, Maria Ignat, Daniela Ioniță, Mihai Lupei, Valeria Harabagiu, “*Catalytic behaviour of doped manganese ferrite with spinel structure*”, a 25-a ediție a Conferinței internaționale “Materials, Methods & Technologies”, International Scientific Events 2023, Burgas, Bulgaria, 17– 20 august 2023;
4. **Ionela Grecu**, Petrișor Samoilă, Corneliu Cojocariu, Petronela Pascariu, Valeria Harabagiu, “*Synthesis and characterization of new doped manganese ferrites by sol-gel auto-combustion method*”, a 3-a ediție a conferinței “ICMPP - Open Door to The Future Scientific Communications of Young Researchers”, MacroYouth’2022, 3rd edition, Iași, România, 18 noiembrie 2022;
5. **Ionela Grecu**, Petrișor Samoilă, Corneliu Cojocariu, Petronela Pascariu, Valeria Harabagiu, “*Enhanced photodegradation of Evans Blue by novel samarium doped zinc aluminium spinel ferrites*”, a 2-a ediție a conferinței “ICMPP - Open Door to The Future Scientific Communications of Young Researchers”, MacroYouth’2021, Iași, România, 19 noiembrie 2021;
6. Valeria Harabagiu, Petrișor Samoilă, Răzvan Rotaru, **Ionela Grecu**, “*Polysaccharide composites – energy related applications*”, a 23-a ediție a Conferinței internaționale “New Cryogenic and Isotope Technologies for Energy and Environment” - EnergEn 2021, Băile Govora, Vâlcea, România, 26 – 29 octombrie 2021;
7. **Ionela Grecu**, Petrișor Samoilă, Corneliu Cojocariu, Petronela Pascariu, Valeria Harabagiu, “*Novel zinc aluminium spinel ferrites. Synthesis and photocatalytic properties for Evans Blue degradation*”, a 3-a ediție a “International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications”, AdvPhotoCat-EE 2021, Creta, Grecia, 28 – 29 iunie 2021;
8. **Ionela Grecu**, Petrișor Samoilă, Corneliu Cojocaru, Valeria Harabagiu, “*Alginate-based membranes with possible applications in fuel cells*”, prima ediție a conferinței “ICMPP - Open Door to The Future Scientific Communications of Young Researchers”, MacroYouth’2020, Iași, România, 19 noiembrie 2020.

Postere:

1. **Ionela Grecu**, Petrisor Samoila, Corneliu Cojocaru, Andra-Cristina Enache, “*Development Of Novel Spinel-Type Mixed Oxides To Achieve Circularity In Bio-Based Sorbents*”, a 25-a ediție a Simpozionului Internațional “Industria și Mediul”, București, România, 23-24 octombrie 2025;
2. **Ionela Grecu**¹, Andra-Cristina Enache, Petrisor Samoila, Corneliu Cojocaru, Bogdan-Constantin Condurache, Petronela Pascariu, Valeria Harabagiu, “*Engineering Spinel-Type Mixed Oxides for Potential Wastewater Applications*”, a 27-a ediție a Conferinței internaționale “Materials, Methods & Technologies”, International Scientific Events 2025, Burgas, Bulgaria, 14– 17 august 2025;
3. **Ionela Grecu**, Andra-Cristina Enache, Petronela Pascariu, Petrișor Samoilă, Corneliu Cojocaru, Adrian Bele, Valeria Harabagiu, “*Ferrite/PVDF composite membranes with high photocatalytic properties*”, a 5-a ediție a conferinței internaționale “ICMPP - Open Door to The Future Scientific Communications of Young Researchers”, MacroYouth’2024, Iași, România, 15 noiembrie 2024;
4. **Ionela Grecu**, Petrișor Samoilă, Corneliu Cojocaru, Petronela Pascariu, Maria Ignat, Daniela Ioniță, Mihai Lupei, Valeria Harabagiu, “*Development of mixed oxides with spinel structure via the sol-gel auto-combustion technique*”, a 25-a ediție a Conferinței internaționale “Materials, Methods & Technologies”, International Scientific Events 2023, Burgas, Bulgaria, 17– 20 august 2023;

5. Petronela Pascariu, **Ionela Grecu**, Enache Andra-Cristina, Petrișor Samoilă, Corneliu Cojocaru, Maria Ignat, Mihai Lupei, Valeria Harabagiu, “*Modified nanosized spinel ferrite-based materials with highly proficient catalytic activity*”, a 4-a ediție a “International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications”, AdvPhotoCat-EE2023, Heraklion, Creta, Grecia, 25-28 iulie 2023;
6. **Ionela Grecu**, Petrișor Samoilă, Corneliu Cojocaru, Petronela Pascariu, Valeria Harabagiu, “Synthesis and characterization of new doped manganese ferrites by sol-gel auto-combustion method”, a 36-a ediție a Conferinței Naționale de Chimie 2022, CNCHIM – 2022, Călimănești – Căciulata, România, 5 – 7 octombrie 2022;

Membru în proiectele de cercetare intitulate:

1. “Formulari bionanocompozite-kaempferol incapsulat în solvenți eutectici pentru regenerarea corneei”, acronim: BIODESKMP, cod proiect: PN-IV-PCB-RO-MD-2024-0372, contract de finanțare: 13PCBROMD/2025;
2. “Sisteme polimerice și hibride pentru explorarea și intensificarea îndepărtării poluanților organici din apele contaminate”, acronim: POLHSYS, cod proiect: PN-IV-P1-PCE-2023-0144, contract de finanțare: 86PCE/2025;
3. “Bio-materiale hibride/compozite cu susceptibilitate magnetică pentru depoluarea apelor contaminate”, acronim: BIOHYCLEAN, cod proiect: PN-IV-P2-2.1-TE-2023-1830, contract de finanțare nr. 73TE/1.03.2025;
4. “Progrese în Reciclarea Chimică a Deșeurilor de PET - Glicoliza Catalitică cu Catalizatori Magnetici Nanodimensionați”, acronim: PET-Rec, având codul de proiect PN-III-P1-1.1-TE-2021-0030, contract de finanțare nr. TE 21/2022;
5. “Noi membrane compozite nanostructurate cu proprietăți fotocatalitice îmbunătățite pentru purificarea apei”, acronim CleanH2O, având codul PN-III-P1-1.1-TE-2019-0594, contract de finanțare nr. TE164/2020;
6. “Motorul revoluției energetice bazate pe hidrogen - Pile de combustie, pe drumul de la cercetare la producție prin minimizarea barierelor tehnologice”, acronim ROFCC, PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0194, contract de finanțare nr. 25PCCDI/21.03.2018.