



Universitatea Babeș-Bolyai
Facultatea de Chimie și
Inginerie Chimică
Departamentul de Chimie



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
BABEȘ-BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITÄT
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITY
TRADITIO ET EXCELLENTIA

Tradiție și Excelență prin
Cultură - Știință - Inovație din 1581

Teză de doctorat

URDA ALEXANDRA

Nanomateriale cu aplicații în fotocataliză

Coordonator
Prof. Dr. Ion Grosu

Cluj-Napoca
Septembrie 2025

CUPRINS

INTRODUCERE.....	2
PREPARARE NANOCOMPOZITE	3
NANOPARTICULE DE TiO_2 DECORATE CU AG ȘI GRAFENĂ DOPATĂ CU AZOT	3
NANOMATERIALE CU NANOPARTICULE DE TiO_2 DECORATE CU $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ȘI DERIVAȚI DE GRAFENĂ	4
NANOMATERIALE CU NANOTUBURI DE TiO_2 DECORATE CU AUR ȘI DERIVAȚI DE GRAFENĂ	4
NANOMATERIALE CU NANOTUBURI DE TiO_2 DECORATE CU PT ȘI DERIVAȚI DE GRAFENĂ	4
NANOMATERIALE CU NANOTUBURI DE TiO_2 DECORATE CU NIO ȘI DERIVAȚI DE GRAFENĂ	5
EVALUAREA ACTIVITĂȚII FOTOCATALITICE ALE NANOMATERIALELOR PREPARATE PENTRU DIFERIȚI CONTAMINANȚI EMERGENȚI.....	5
DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A SULFAMETOXAZOLULUI ÎN PREZENȚA AG- TiO_2 NP-NGR	5
DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A ALBASTRULUI DE METILEN ȘI AMOXICILINEI ÎN PREZENȚA Cu_2O - $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ NP ȘI DERIVAȚI DE GRAFENĂ	6
DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A 17 β -ESTRADIOLULUI ÎN PREZENȚA AU- TiO_2 NT ȘI DERIVAȚI DE GRAFENĂ	7
DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A ACETAMINOFENULUI ȘI IBUPROFENULUI ÎN PREZENȚA PT(5%)- TiO_2 NT ȘI DERIVAȚI DE GRAFENĂ	7
DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A 17 β -ESTRADIOL, ACETAMINOFEN ȘI IBUPROFEN ÎN PREZENȚA NANOMATERIALELOR NIO- TiO_2 NT ȘI DERIVAȚI DE GRAFENĂ	8
CONCLUZII GENERALE	9
BIBLIOGRAFIE	10

Introducere

Lucrarea se concentrează pe utilizarea fotocatalizei, un proces activat de lumină în care dioxidul de titan (TiO_2) accelerează reacțiile redox fără a se consuma, pentru degradarea poluanților organici din apă. TiO_2 este apreciat pentru stabilitatea și eficiența sa, în special în forma anatas, dar este activ în principal sub

radiație UV. Pentru a extinde activitatea în spectrul vizibil, se folosesc strategii precum doparea, nanostructurarea și combinarea cu materiale conductive.

În acest context, sunt analizați poluanți emergenți precum paracetamolul, ibuprofenul, 17β -estradiolul, amoxicilina și sulfametoxazolul - compuși frecvent detectați în apele uzate, care pot avea efecte negative asupra sănătății și ecosistemelor. Lucrarea evidențiază necesitatea dezvoltării unor tehnologii eficiente de purificare a apei pentru a reduce impactul acestor contaminanți.¹

Preparare nanocompozite

În cadrul acestui studiu, au fost obținute mai multe nanocompozite fotocatalitice pe bază de dioxid de titan sub formă de nanoparticule (TiO_2NP) și nanotuburi (TiO_2NT), funcționalizate cu metale nobile (Ag, Au, Pt, Cu, Ni) și diverse forme de oxid de grafenă (GO, trGO, NGr). Materialele au fost sintetizate prin metode variate, precum impregnare umedă, reducere termică în atmosferă controlată și sinteză hidrotermală, cu scopul de a obține compuși eficienți pentru aplicații de fotocataliză sub lumină vizibilă.

Oxidul de grafenă a fost obținut prin metoda Hummers modificată, ulterior fiind redus termic (trGO) sau dopat cu azot (NGr), pentru a optimiza proprietățile electronice și de transfer de sarcină. TiO_2NT au fost sintetizate hidrotermal, iar forma TiO_2NP a fost preparată chimic pornind de la precursori organometalici. Metalele au fost depuse pe suport prin impregnare și reducere, folosind săruri metalice corespunzătoare (HAuCl_4 , H_2PtCl_6 , AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$).² Compozitele au fost completate cu grafenă prin amestecare și tratamente termice ulterioare, fie pentru reducerea grafenei, fie pentru stabilizarea structurii finale. Produsele obținute au fost liofilizate pentru conservarea morfologiei și supuse tratamentelor termice în atmosferă controlată pentru activare și cristalizare. În urma acestor etape, au fost obținute diverse tipuri de nanocompozite hibride care au fost ulterior caracterizate și testate în degradarea poluanților emergenți din apă, demonstrând activitate fotocatalitică variabilă în funcție de natura suportului, a metalului și a formei de grafenă utilizate.

Nanoparticule de TiO_2 decorate cu Ag și grafenă dopată cu azot

Morfologia nanocompozitului Ag- TiO_2NP -NGr a fost analizată prin **microscopie electronică de transmisie (TEM)** și **scanare (SEM)**, evidențiind structura complexă. Imaginile TEM au arătat distribuția neuniformă a particulelor și existența unor aglomerări, în timp ce SEM a dezvăluit o suprafață poroasă tridimensională. Integrarea oxidului de grafenă dopat cu azot (NGr) în compozit îmbunătățește stabilitatea mecanică și conductivitatea, facilitând transferul de sarcină și reducând recombinarea perechilor electron-gol. Nanoparticulele de argint sporesc absorbția luminii vizibile prin efect plasmonic, iar dopajul cu azot extinde sensibilitatea fotocatalizatorului în spectrul vizibil.³

Caracterizarea compozitului Ag- TiO_2NP -NGr prin tehnici **XRD**, **XPS** și **UV-Vis** confirmă sinteza reușită și relevă îmbunătățiri semnificative ale proprietăților fotocatalitice. Analiza XRD evidențiază formarea fazelor cristaline și interacțiunea eficientă între TiO_2NP , Ag și NGr, favorizând performanța fotocatalitică. Spectroscopia XPS indică o modificare a structurii electronice, determinată de prezența NGr, ceea ce facilitează transferul de sarcină și extinde absorbția în domeniul vizibil. Analiza **UV-Vis** demonstrează că materialul dopat cu NGr are o absorbție superioară în întreg spectrul vizibil, datorită efectelor sinergice dintre componente, ceea ce îl face un candidat promițător pentru aplicații de purificare a mediului. Combinarea acestor caracterizări confirmă că materialul are o suprafață activă extinsă, porozitate ridicată și o compoziție complexă, factori esențiali pentru aplicații fotocatalitice, purificarea apei și conversia energiei solare. Prezența nanoparticulelor de Ag și dopajul cu azot îmbunătățesc performanțele fotocatalitice, în timp ce oxidul de grafenă stabilizează structura și sporește conductivitatea electrică.³

Nanomateriale cu nanoparticule de TiO_2 decorate cu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ și derivați de grafenă

Nanocompozitul $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}-\text{TiO}_2\text{NP-trGO}$ a fost caracterizat prin analize morfologice, structurale, chimice și optice, evidențiind potențialul său fotocatalitic. Imaginile **SEM** au arătat o morfologie complexă, cu nanoparticule sferice distribuite neuniform pe suprafața oxidului de grafenă redus termic (trGO), care stabilizează structura și previne aglomerarea excesivă. Analiza **XRD** a confirmat prezența fazei anatas și decorarea eficientă cu oxid de cupru, iar analiza **XPS** a indicat reducerea reușită a oxidului de grafenă și îmbunătățirea conductivității, favorabilă pentru transferul de sarcină. Spectroscopia **UV-Vis** a demonstrat o absorbție crescută în domeniul vizibil, în special pentru compozitul tratat termic ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}-\text{TiO}_2\text{NP-trGO300}$), datorită reducerii benzii interzise (E_g) și efectului sinergic dintre componente. Compozitele cu 2% $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ au prezentat cel mai bun echilibru între stabilitate și performanță optică, fiind astfel selectate pentru aplicații fotocatalitice avansate în condiții de lumină naturală. ⁴

Nanomateriale cu nanotuburi de TiO_2 decorate cu aur și derivați de grafenă

Caracterizarea nanocompozitelor pe bază de TiO_2NT , aur și oxid de grafenă (GO/trGO) a evidențiat o morfologie poroasă, uniformă și bine organizată, conform analizelor **TEM** și **SEM**. Utilizarea oxidului de grafenă redus termic (trGO) favorizează formarea unor structuri compacte și stabile, cu interfețe extinse între componente, ceea ce îmbunătățește transportul sarcinii și eficiența fotocatalitică. Analiza **XRD** confirmă integrarea cu succes a componentelor și păstrarea stabilității cristaline, în timp ce **XPS** atestă prezența aurului în formă metalică și compatibilitatea cu fazele carbonice. Spectroscopia **UV-Vis** relevă o absorbție eficientă în domeniul vizibil și o reducere a benzii interzise (E_g), în special la compozitele cu Au și trGO, ceea ce le face promițătoare pentru aplicații în fotocataliză și conversie fotochimică. ⁵

Nanomateriale cu nanotuburi de TiO_2 decorate cu Pt și derivați de grafenă

Nanocompozitele pe bază de $\text{Pt}-\text{TiO}_2\text{NT}$ și NGr/trGO au fost caracterizate din punct de vedere morfologic, structural, chimic și optic, demonstrând potențial ridicat pentru aplicații fotocatalitice. Analizele **TEM** și **SEM** au evidențiat o distribuție uniformă a nanoparticulelor de platină pe TiO_2NT și o integrare eficientă a acestora în rețele nanostructurate stabile, cu o suprafață activă extinsă. Prezența trGO îmbunătățește stabilitatea mecanică și conductivitatea materialului.

Analiza **XRD** a confirmat prezența fazelor cristaline ale anatasului și platinei metalice, subliniind influența oxidului de grafenă asupra dimensiunii cristalelor și distribuției metalului. Spectroscopia **XPS** a arătat că tratamentul termic la 650°C determină reducerea completă a speciilor de Pt în formă metalică (Pt^0), esențială pentru eficiența catalitică.

Spectroscopia **UV-Vis** a demonstrat extinderea absorbției în domeniul vizibil datorită prezenței Pt și NGr, în timp ce analiza Tauc a indicat o scădere semnificativă a benzii interzise (E_g) pentru probele cu Pt și grafenă dopată cu azot. Această reducere favorizează absorbția fotonilor cu energie redusă, optimizând performanța fotocatalitică sub lumină naturală.

Nanomateriale cu nanotuburi de TiO_2 decorate cu NiO și derivați de grafenă

Nanocompozitele pe bază de $\text{NiO-TiO}_2\text{NT}$ și trGO/NGr au fost caracterizate prin analize morfologice, structurale, chimice și optice, evidențiind performanțe promițătoare pentru aplicații fotocatalitice. Analizele **TEM** și **SEM** au arătat o distribuție uniformă a nanoparticulelor de NiO pe TiO_2NT , cu interacțiuni eficiente între fazele active. Funcționalizarea cu trGO sau NGr a generat rețele poroase tridimensionale, cu o bună dispersie a foițelor de grafenă, deși cu o ușoară tendință de aglomerare.⁶

Analiza **XRD** a confirmat stabilitatea fazei anatas a TiO_2NT și prezența oxidului de nichel, fără afectarea structurii cristaline, în timp ce absența reflexiilor specifice grafenei sugerează o dispersie eficientă și conținut scăzut. Spectroscopia **XPS** a evidențiat diferențe între trGO și NGr în ceea ce privește interacțiunea dintre NiO și TiO_2NT , cu un efect de legare mai eficient în cazul trGO .⁶

Analiza UV-Vis a demonstrat absorbția radiației în domeniul vizibil și reducerea semnificativă a valorii benzii interzise (E_g) în prezența trGO , ceea ce favorizează absorbția luminii solare și eficientizează transferul de sarcină - proprietăți esențiale pentru îmbunătățirea activității fotocatalitice.⁶

Evaluarea activității fotocatalitice ale nanomaterialelor preparate pentru diferiți contaminanți emergenți

Degradarea fotocatalitică a sulfametoxazolului în prezența $\text{Ag-TiO}_2\text{NP-NGr}$

Capitolul de față urmărește evaluarea performanței nanocompozitului pe bază de $\text{Ag-TiO}_2\text{NP}$ modificat cu NGr , în procesul de fotodegradare a sulfametoxazolului (SMZ) sub lumină vizibilă. Printr-o abordare integrată care include analize de adsorbție, cinetică, identificarea speciilor reactive și testări în lumină naturală, sunt evidențiate avantajele aduse de modificările structurale asupra eficienței fotocatalitice. Studiul contribuie la înțelegerea profundă a mecanismelor implicate în procesele de depoluare fotocatalitică și susține potențialul acestui tip de nanocompozit în aplicații reale de tratare a apei.

Reducerea benzii interzise (E_g) sub pragul de 3,1 eV este o condiție esențială pentru activarea eficientă a fotocatalizatorilor în domeniul vizibil. Integrarea oxidului de grafenă dopat cu azot (NGr) în compozitul $\text{Ag-TiO}_2\text{NP}$ a condus la scăderea E_g la 2,5 eV, permițând absorbția fotonilor din spectrul 420–700 nm și determinând o creștere semnificativă a activității fotocatalitice. Acest efect a fost confirmat prin testele de fotodegradare a sulfametoxazolului (SMZ), unde nanocompozitul $\text{Ag-TiO}_2\text{NP-NGr}$ a atins o eficiență de 83% în lumină vizibilă, comparativ cu doar 5% în cazul materialului fără NGr .³

Analiza izotermei de adsorbție a SMZ a evidențiat importanța interacțiunii inițiale dintre contaminant și suprafața nanomaterialului, etapa de adsorbție fiind crucială pentru declanșarea procesului de fotodegradare. S-a observat o creștere ușoară a cantității adsorbite odată cu sporirea concentrației de poluant, fără atingerea saturației, ceea ce sugerează prezența unui număr mare de situsuri active disponibile pe suprafața compozitului.³

În analiza modelării adsorpției, modelul Langmuir s-a dovedit deosebit de util pentru interpretarea practică, oferind informații despre capacitatea maximă de adsorbție și eficiența materialului în condiții de concentrații ridicate. În ciuda faptului că eficiența fotodegradării nu a variat semnificativ la concentrații scăzute de SMZ, la 250 $\mu\text{g/L}$ s-a observat o ușoară îmbunătățire, atingând o rată de degradare de aproximativ 80%.³

Studiul influenței cantității de fotocatalizator a arătat că o concentrație de 1,33 mg/mL de $\text{Ag-TiO}_2\text{NP-NGr}$ oferă cele mai bune rezultate, procesul de fotodegradare fiind semnificativ accelerat. Cinetica reacției s-a

potrivit modelului Langmuir, susținând ideea că viteza reacției este proporțională cu acoperirea suprafeței catalizatorului. Investigațiile privind speciile reactive au confirmat implicarea radicalilor hidroxil ($\bullet\text{OH}$) ca principalii agenți responsabili de degradare, urmat de golurile electronice (h^+), în timp ce radicalii superoxid ($\bullet\text{O}_2^-$) au avut o contribuție mai redusă.³

Mecanismul de acțiune propus evidențiază rolul esențial al NGr în favorizarea transferului de sarcină și în inhibarea recombinării purtătorilor, ceea ce duce la o fotodegradare eficientă în lumină vizibilă. Diagrama energetică susține această ipoteză, arătând o favorabilitate cinetică și energetică a transferului de electroni din banda de conducție a TiO_2NP către NGr și, ulterior, către oxigenul dizolvat, cu generarea speciilor reactive.³

Comparativ, în condiții de iradiere UV-A, compozitul $\text{Ag-TiO}_2\text{NP}$ a prezentat o activitate catalitică superioară datorită efectului intens al nanoparticulelor de argint. Totuși, sub iluminare naturală (lumină solară), compozitul cu NGr a depășit eficiența acestuia, atingând o rată de degradare de peste 90% în doar 60 de minute - performanță care subliniază clar avantajele oferite de integrarea grafenei dopate cu azot în structura catalizatorului.³

În concluzie, eficiența sistemelor fotocatalitice este influențată atât de cantitatea de catalizator și natura radiației, cât și de tipul de suport carbonic utilizat. Nanocompozitul $\text{Ag-TiO}_2\text{NP-NGr}$ se distinge prin performanțe ridicate în lumină vizibilă și naturală, fiind un candidat promițător pentru aplicații durabile de purificare a apei în condiții reale de mediu.³

Degradarea fotocatalitică a albastrului de metilen și amoxicilinei în prezența $\text{Cu}_2\text{O-CuO-TiO}_2\text{NP}$ și derivați de grafenă

În cadrul acestui studiu, au fost evaluate performanțele fotocatalitice ale unor compozite hibride pe bază de $\text{Cu}_2\text{O/CuO-TiO}_2\text{NP}$ și oxid de grafenă cu diverse grade de reducere (trGO200/trGO300), în vederea îndepărtării albastrului de metilen (MB) și a amoxicilinei (AMX) în lumină vizibilă. Rezultatele au evidențiat o eficiență remarcabilă a procesului combinat de adsorbție și fotodegradare, în special în primele 150 de minute, urmată de o fază de stabilizare.

Dintre materialele testate, $\text{Cu}_2\text{O/CuO-TiO}_2\text{NP-GO}$ a prezentat cea mai ridicată activitate fotocatalitică, comportament atribuit capacității oxidului de grafenă de a facilita transferul de sarcină și de a extinde absorbția în domeniul vizibil. Aceste observații au fost susținute și de testele realizate pentru degradarea amoxicilinei, unde materialele cu GO sau trGO au depășit performanța compozitul fără oxid de grafenă.

Mecanismul fotocatalitic propus implică formarea unei heterojoncțiuni de tip II, care permite separarea eficientă a sarcinilor fotoinduse și generarea de specii reactive de oxigen necesare degradării contaminanților. Poziționarea favorabilă a benzilor de energie permite migrarea eficientă a electronilor și a golurilor, chiar și în lipsa oxidului de grafenă, asigurând o activitate catalitică susținută.⁴

Aceste rezultate confirmă potențialul nanocompozitelor hibride bazate pe $\text{Cu}_2\text{O/CuO-TiO}_2\text{NP}$ în aplicații de tratare avansată a poluanților emergenți. Totodată, subliniază importanța fazei structurale și energetice a materialelor fotoactive pentru optimizarea performanței în condiții reale de iluminare și mediu.⁴

Degradarea fotocatalitică a 17 β -estradiolului în prezența Au-TiO₂NT și derivați de grafenă

Acest capitol a investigat eficiența nanocompozitelor pe bază de Au-TiO₂NT în procesul de fotodegradare a 17 β -estradiolului, un poluant emergent cu efecte endocrine semnificative. Studiul a comparat materialul de bază cu variante funcționalizate cu oxid de grafenă (GO) și oxid de grafenă redus (trGO), evidențiind impactul acestor modificări asupra performanței fotocatalitice.

În absența luminii, adsorbția eficientă a poluantului pe suprafața catalizatorilor a demonstrat rolul crucial al acestei etape în inițierea procesului fotocatalitic. Dintre materialele testate, compozitul Au-TiO₂NT-GO a înregistrat cea mai ridicată eficiență, urmat de materialul cu trGO. Aceste diferențe sunt corelate cu capacitatea oxidului de grafenă de a îmbunătăți transferul de sarcină și de a reduce recombinarea purtătorilor electron-gol, favorizând astfel procesele de oxidare.⁵

Cinetica reacției a urmat un model de ordin I, cu o evoluție liniară a degradării poluantului în timp. Materialul funcționalizat cu GO a prezentat cele mai bune performanțe, susținând utilizarea oxidului de grafenă ca strategie eficientă pentru creșterea randamentului fotocatalitic.

Pentru înțelegerea mecanismului de acțiune, au fost utilizate substanțe captatoare de specii reactive. Experimentele au arătat că golurile (h⁺) joacă un rol major în procesul de oxidare, în timp ce radicalii hidroxil (HO•) și superoxid (•O₂⁻) contribuie în mod complementar. GO a îmbunătățit semnificativ eficiența generală, fără a altera mecanismul de bază al reacției.⁵

Mecanismul propus implică generarea perechilor electron-gol la suprafața catalizatorului sub lumină vizibilă, urmată de formarea speciilor reactive capabile să degradeze 17 β -estradiolul. Electronii din banda de conducție a TiO₂ reduc oxigenul dizolvat, generând radicali activi, iar golurile din banda de valență oxidează apa sau ionii hidroxil. Totodată, alinierea favorabilă dintre nivelul HOMO al 17 β -estradiolului și banda de valență a TiO₂ susține termodinamic procesul de degradare.⁵

În final, rezultatele confirmă că adăugarea oxidului de grafenă, în special cu GO, îmbunătățește semnificativ eficiența fotocatalizatorilor și face ca acești compuși să fie soluții promițătoare pentru tratarea contaminanților din apă, în special în condiții de utilizare luminii vizibile.⁵

Degradarea fotocatalitică a acetaminofenului și ibuprofenului în prezența Pt(5%)-TiO₂NT și derivați de grafenă

Acest capitol descrie performanța fotocatalitică a nanocompozitelor pe bază de Pt-TiO₂NT, cu și fără adaos de oxid de grafenă (NGr sau trGO), în degradarea a doi contaminanți farmaceutici de interes: acetaminofenul și ibuprofenul, sub iradiere cu lumină vizibilă. Testele au evidențiat o eficiență ridicată de degradare pentru toate materialele, în special în primele etape ale iradierii, cu eliminarea aproape completă a poluanților.

Cinetica de ordin I a fost confirmată în cazul contaminanților utilizați, indicând o evoluție liniară a procesului de degradare. Integrarea oxidului de grafenă dopat cu azot a condus la o ușoară îmbunătățire a eficienței catalitice, atribuibilă capacității acesteia de a reduce recombinarea sarcinilor și de a facilita transferul de electroni. Cu toate acestea, diferențele între materialele cu oxid de grafenă și cel fără au fost moderate, sugerând că influența suportului carbonic este limitată în condițiile de testare utilizate.

În concluzie, compozitul Pt-TiO₂NT s-a dovedit eficient în absența oxidului de grafenă, iar materialele testate pot fi considerate candidați promițători pentru aplicații de purificare a apei în lumină vizibilă. Sunt necesare cercetări suplimentare pentru a clarifica în ce măsură oxidul de grafenă contribuie semnificativ la optimizarea acestor sisteme hibride și pentru a explora posibile sinergii în condiții variate de mediu și contaminare

Degradarea fotocatalitică a 17 β -estradiol, acetaminofen și ibuprofen în prezența nanomaterialelor NiO-TiO₂NT și derivați de grafenă

Acest capitol a investigat performanța fotocatalitică a nanocompozitelor pe bază de NiO-TiO₂NT, funcționalizate cu forme diferite de oxid de grafenă (trGO și NGr), în degradarea unor contaminanți farmaceutici emergenți: 17 β -estradiol, acetaminofen și ibuprofen. Scopul principal a fost identificarea materialelor capabile să funcționeze eficient în lumină vizibilă.

Rezultatele au arătat că materialul de bază (NiO-TiO₂NT) are o activitate fotocatalitică redusă, în timp ce funcționalizarea cu oxid de grafenă a dus la îmbunătățiri semnificative. Compozitul cu trGO a demonstrat cele mai bune performanțe, urmat de cel cu NGr, atât în degradarea 17 β -estradiolului, cât și a acetaminofenului. Aceste îmbunătățiri au fost atribuite capacității oxidului de grafenă de a facilita transferul de sarcină și de a reduce recombinarea purtătorilor electron-gol.

Cinetica proceselor de fotodegradare a urmat o evoluție de ordinul I, iar datele experimentale au confirmat că trGO are cel mai mare impact asupra ratei de degradare. Totuși, în cazul ibuprofenului, niciunul dintre materialele testate nu a prezentat activitate catalitică semnificativă. Această observație subliniază necesitatea optimizării materialelor și a condițiilor experimentale în funcție de natura contaminantului.

În plus, analiza alinierii benzilor de energie a evidențiat influența oxidului de grafenă asupra proprietăților electronice ale compozitelor. S-a constatat că oxidul de grafenă redus termic are un efect mai pronunțat asupra facilitării transferului de electroni, în timp ce oxidul de grafenă dopat cu azot exercită un impact mai moderat.

În concluzie, integrarea diferitelor forme de oxid de grafenă în structura nanocompozitelor pe bază de NiO-TiO₂NT reprezintă o strategie promițătoare pentru îmbunătățirea eficienței fotocatalitice. Rezultatele obținute susțin utilizarea acestor materiale în procese de epurare a apei contaminate, cu mențiunea că alegerea tipului de oxid de grafenă și adaptarea condițiilor de reacție sunt esențiale pentru optimizarea performanței. ⁶

Concluzii generale

Lucrarea de față a urmărit dezvoltarea și evaluarea unor nanocompozite fotocatalitice avansate pe bază de dioxid de titan (TiO_2), cu scopul de a elimina poluanți emergenți din apă, printr-un proces ecologic activat de lumina solară. S-au sintetizat materiale bazate pe TiO_2NP și TiO_2NT , funcționalizate cu metale (Ag, Au, Pt, Cu, Ni) și diverse forme de oxid de grafenă (GO, trGO, NGr), pentru a îmbunătăți performanțele în domeniul vizibil și a reduce recombinația purtătorilor de sarcină.

Rezultatele evidențiază eficiența ridicată a unor compozite, precum:

- **Au- TiO_2NT -GO**, care a demonstrat o interacțiune excelentă între catalizator și oxid de grafenă;
- **NiO- TiO_2NT -trGO**, cu un transfer de sarcină mai eficient decât varianta de oxid de grafenă dopat cu azot;
- **Pt- TiO_2NT** și **$\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ - TiO_2NP** , care au prezentat activitate ridicată și în absența oxidului de grafenă.

S-a constatat că eficiența fotocatalitică este corelată atât cu alinierea energetică dintre catalizator și poluant, cât și cu proprietățile structurale ale materialului. De asemenea, utilizarea oxidului de grafenă a adus îmbunătățiri notabile în separarea sarcinilor și extinderea absorbției în domeniul vizibil.

În ansamblu, studiul oferă o bază solidă pentru dezvoltarea unor sisteme durabile și eficiente de purificare a apei, demonstrând potențialul ridicat al nanocompozitelor pe bază de TiO_2 în combaterea poluării cu contaminanți farmaceutici și hormonal, în condiții reale de iluminare.

Bibliografie

- (1) Pelaez, M.; Nolan, N. T.; Pillai, S. C.; Seery, M. K.; Falaras, P.; Kontos, A. G.; Dunlop, P. S. M.; Hamilton, J. W. J.; Byrne, J. A.; O'Shea, K.; Entezari, M. H.; Dionysiou, D. D. A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *125*, 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.
- (2) Urda, A.; Radu, T.; Socaci, C.; Floare-Avram, V.; Cosma, D.; Rosu, M. C.; Coros, M.; Pruneanu, S.; Pogacean, F. Evaluation of N-Doped Graphene Role in the Visible-Light Driven Photodegradation of Sulfamethoxazole by a TiO₂-Silver-Graphene Composite. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2022**, *425* (December 2021), 113701. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113701>.
- (3) Cosma, D.; Urda, A.; Radu, T.; Rosu, M. C.; Mihet, M.; Socaci, C. Evaluation of the Photocatalytic Properties of Copper. **2022**, 1–14.
- (4) Cosma, D. V.; Roșu, M. C.; Socaci, C.; Rostas, A. M.; Urda, A.; Radu, T.; Turza, A.; Dan, M.; Costescu, R.; Gustavsen, K. R.; Dobroliubov, O.; Wang, K. Adsorption-Catalysis Synergy in the Visible-Light-Driven Removal of 17 β -Estradiol by (Au)TiO₂ Nanotubes-Graphene Composites. *J. Environ. Chem. Eng.* **2024**, *12* (3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112885>.
- (5) Urda, A.; Radu, T.; Gustavsen, K. R.; Cosma, D.; Mihet, M.; Rosu, M. C.; Ciorîța, A.; Vulcu, A.; Wang, K.; Socaci, C. How Is Graphene Influencing the Electronic Properties of NiO-TiO₂ Heterojunction? *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2025**, *58* (1). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ad7d9a>.