



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ**

DIN CLUJ-NAPOCA

CENTRUL UNIVERSITAR NORD DIN BAIA MARE

**FACULTATEA DE ȘTIINȚE  
DEPARTAMENTUL DE CHIMIE – BIOLOGIE**

**Specializarea: CHIMIE**

**GELURI DE TiO<sub>2</sub> CU DIFERITE ULEIURI  
ESEȚIALE**

**TiO<sub>2</sub> GELS WITH DIFFERENT  
ESSENTIAL OILS**

**Conducător științific:**

**Conferențiar dr. Anca PETER**

**Student:**

**Maria-Melania KOVACS**

**2021**

## REZUMAT

TiO<sub>2</sub> este cel mai utilizat semiconductor în procesul de depoluare. Acesta este un compus chimic cu efecte multiple datorită proceselor sale fotocatalitice cum ar fi efect antibacterian și de autocurățare, efect de purificare și de depoluare. TiO<sub>2</sub> nu poate utiliza în mod adecvat lumina din domeniul UV-VIS datorită capacității sale de a o absorbi, de aceea, este necesară realizarea modificării organice a suprafeței de TiO<sub>2</sub> cu ajutorul coloranților pentru a putea fi excitat și de lumina din domeniul UV-VIS. În această lucrare se prepară geluri pe bază de TiO<sub>2</sub> nemodificat, respectiv modificat cu uleiuri esențiale. Gelurile astfel preparate se supune uscării prin aer (se vor obține xerogel cu suprafață specifică mică și porozitate mică), respectiv prin îngheț (se vor obține criogeluri cu suprafață specifică și porozitate mai mare decât al xerogelurilor). Xerogelurile, respectiv criogelurile astfel obținute vor fi caracterizate prin tehnici de spectroscopie FTIR și UV-VIS, și se va determina activitatea fotocatalitică a acestora în procesul de fotodegradare a acidului salicilic.

## ABSTRACT

TiO<sub>2</sub> is the most used semiconductor in the depollution process. It is a chemical compound with multiple effects due to its photocatalytic processes such as antibacterial and self-cleaning effect, purifying and depollution effect. TiO<sub>2</sub> cannot use UV-VIS light properly due to its ability to absorb it, therefore, it is necessary to make the organic change of the TiO<sub>2</sub> surface with the help of dyes in order to be able to be excited by UV-VIS light as well. In this work we prepare gels based on unmodified TiO<sub>2</sub>, respectively modified with essential oils. The gels thus prepared are subjected to air drying (xerogel with small specific surface area and low porosity will be obtained), respectively by frost (cryogels with specific surface area and higher porosity than xerogels will be obtained). The xerogels, respectively the cryogels thus obtained will be characterized by FTIR and UV-VIS spectroscopy techniques, and their photocatalytic activity in the photodegradation process of salicylic acid will be determined.

## 1. INTRODUCERE

Mediul global este poluat de multe toxine [Pandikumar și Jothivenkatachalam, 2019], iar pentru a le îndepărta sau pentru a le reduce la limite tolerabile se folosesc procedee de depoluare.

Un procedeu de depoluare foarte util îl reprezintă fotochimia (chimia indusă de lumină). Lumina solară joacă un rol important în inducerea unor reacții chimice prin care contribuie în mare măsură la depoluare. Această acțiune de depoluare poate fi eficientă fie prin fotoliză directă și fotodegradare, fie prin fotocataliză solară prin procese avansate de oxidare cu ajutorul unor semiconductori. Cel mai utilizat semiconductor în procesul de depoluare este  $\text{TiO}_2$ .

Dioxidul de titan ( $\text{TiO}_2$ ) este un compus chimic care are multiple efecte datorită proprietății sale fotocatalitice, cum ar fi efect antibacterian și de autocurățare, efect de purificare și de depoluare, etc. Această proprietate fotocatalitică a  $\text{TiO}_2$  a fost observată pentru prima dată în anul 1929. [Lan și colab., 2013]

$\text{TiO}_2$  nu poate utiliza în mod adecvat lumina din domeniul UV-VIS datorită capacității sale de a o absorbi, de aceea, este necesară realizarea modificării organice a suprafeței de  $\text{TiO}_2$  cu ajutorul coloranților pentru a putea fi excitat și de lumina din domeniul UV-VIS. [Zangeneh și colab., 2014]

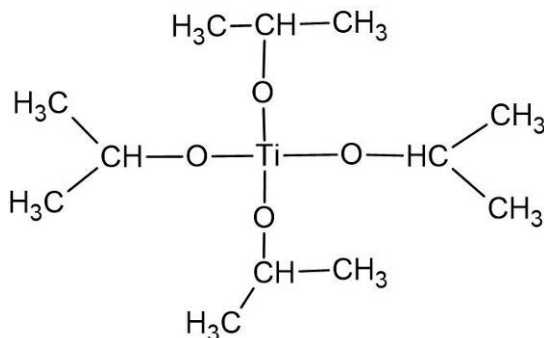
Scopul acestui studiu este de a determina influența procedurii de uscare pe de o parte și pe de altă parte influența tipului de ulei esențial asupra caracteristicilor și activităților fotocatalitice a gelurilor de  $\text{TiO}_2$  modificate cu ulei esențial.

Obiectivele studiului sunt:

- obținerea gelurilor cu ulei esențial de lavandă, scorțișoară și oregano;
- caracterizarea prin tehnică FTIR, UV-VIS și determinarea activității fotocatalitice;
- stabilirea tipului de uscare și a tipului de ulei esențial asupra caracteristicilor și activităților fotocatalitice a materialelor obținute.

## 2. MATERIALE ȘI METODE

Gelul de TiO<sub>2</sub> se prepară folosind ca precursor organometallic tetraizopropoxidul de titan, prescurtat ITP, cu următoarea structură (fig. 1.):



**Figura 1.** Structura tetraizopropoxidului de titan

Ca agent de hidroliză s-a folosit apa ultrapură, ca mediu de reacție s-a folosit etanolul absolut, iar ca și catalizator s-a folosit acidul azotic de concentrație 63%.

Raportul molar al reactanților a fost [ITP]:[H<sub>2</sub>O]:[EdOH]:[HNO<sub>3</sub>] = 1:3,675:21:0,08.

Gelul de TiO<sub>2</sub> nemodificat cu ulei esențial s-a preparat prin omogenizarea reactanților prezentați mai sus. În probele de TiO<sub>2</sub> modificate cu ulei esențial, uleiul s-a adăugat sub formă de picături în timpul preparării gelului.

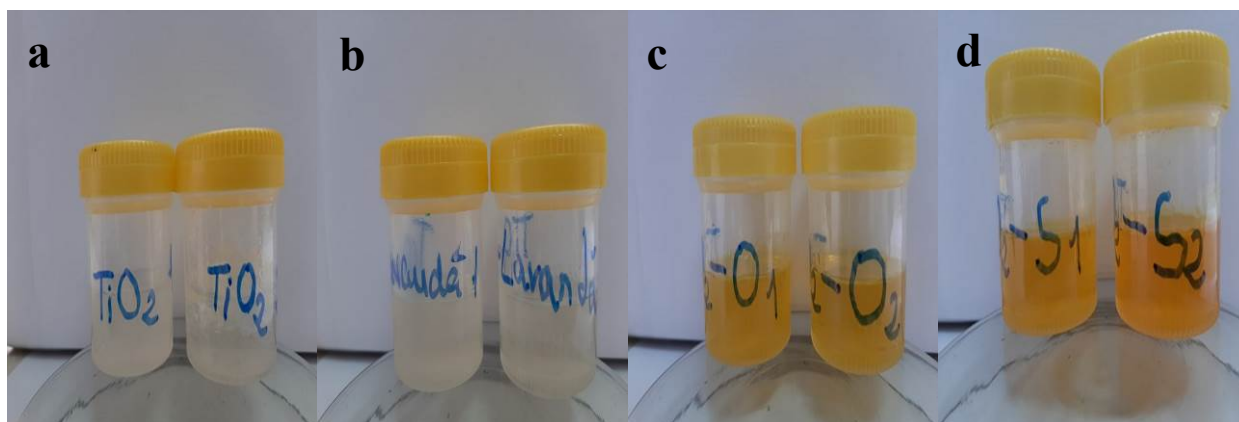
Masa de ulei adăugată, masa de gel și procentul masic de ulei esențial în gel sunt prezentate în tabelul 1.

**Tabelul 1.**

Masa de ulei esențial, masa de gel și procentul masic de ulei esențial în gel

Proba	m <sub>U.E.</sub>	m <sub>gel+U.E.</sub>	%U.E. în gel	
TiO <sub>2</sub> -L1	0,1919	21,56	0,887	0,8791
TiO <sub>2</sub> -L2	0,1919	21,96	0,985	
TiO <sub>2</sub> -S1	0,2140	21,7365	0,985	1,200
TiO <sub>2</sub> -S2	0,3112	21,9822	1,416	
TiO <sub>2</sub> -O1	0,2016	22,0179	0,916	0,919
TiO <sub>2</sub> -O2	0,2032	22,0267	0,929	
TiO <sub>2</sub>	-	21,6665	0	
TiO <sub>2</sub>	-	21,6463	0	

S-au obținut geluri de  $\text{TiO}_2$  modificate cu ulei esențial de lavandă notat (L), cu ulei esențial de scorțișoară notat (S) și cu ulei esențial de oregano notat (O). Pentru referință s-a preparat și gel de  $\text{TiO}_2$  nemodificat (fig. 2.).



**Figura 2.** Geluri de  $\text{TiO}_2$  (a) proba de referință nemodificată, (b) modificată cu lavandă, (c) modificată cu oregano, (d) modificată cu scorțișoară

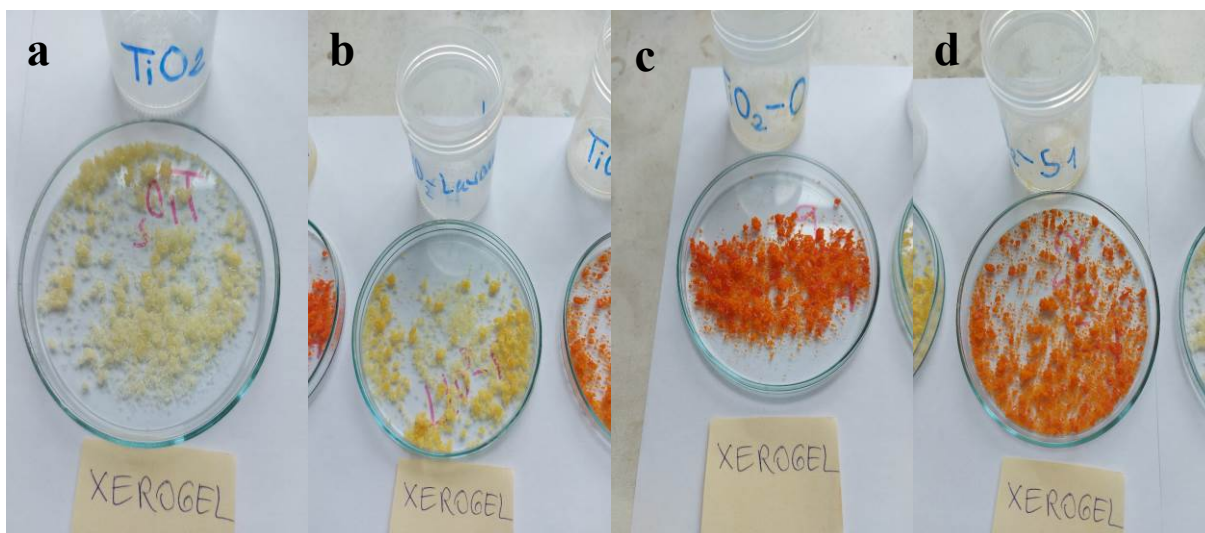
Gelificarea a durat 2-3 minute.

Gelul de  $\text{TiO}_2$  cu lavandă nu și-a schimbat culoarea față de gelul de  $\text{TiO}_2$  nemodificat, acesta rămâne incolor și transparent; gelul de  $\text{TiO}_2$  cu scorțișoară este portocaliu și transparent; iar gelul de  $\text{TiO}_2$  cu oregano este galben și transparent.

Gelurile se lasă la maturat 4 săptămâni, ulterior acestea se vor supune uscării. În 6 mai se demarează procedura de uscare a probelor. Câte o cutie din fiecare tip se usucă în aer la temperatura camerei și presiune normal prin introducerea probelor în exicator (fig. 3.). În urma uscării se vor obține xerogel (fig. 4.), acesta va avea suprafață specifică mai mica și porozitate mai scăzută.



**Figura 3.** Uscarea gelurilor de  $\text{TiO}_2$  în exicator la aer



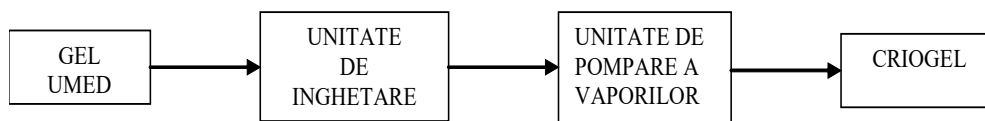
**Figura 4.** Xerogel de  $\text{TiO}_2$  (a) proba de referință nemodificată, (b) modificată cu lavandă, (c) modificată cu oregano, (d) modificată cu scorțișoară

A doua cutie din fiecare tip se usucă prin îngheț (fig. 5). Procedul constă în înghețarea solventului din porii gelului urmată de sublimare și eliminarea vaporilor cu ajutorul unei unități de pompare, astfel se obține criogel. Teoretic criogelul are suprafața specifică și porozitatea mai mare decât xerogelul. Uscarea prin înghețare se mai numește și metoda criogel.



**Figura 5.** Uscarea gelurilor de  $\text{TiO}_2$  prin îngheț

Schema de uscarea prin înghețare este reprezentată prin figura următoare (fig. 6.):



**Figura 6.** Schema uscării prin înghețare

Xerogelurile, respectiv criogelurile astfel obținute vor fi caracterizate prin tehnici de spectroscopie FTIR și UV-VIS, și se va determina activitatea fotocatalitică a acestora în procesul de fotodegradare a acidului salicilic.

### **3. CARACTERIZAREA CRIOGELURILOR, RESPECTIV XEROGELURILOR PE BAZĂ DE TiO<sub>2</sub>**

#### **3.1. Analize de spectrometrie FTIR**

Analizele de spectrometrie FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) se realizează cu ajutorul spectrofotometrului FTIR Perkin Elmer, în domeniul spectral: 4000-600 cm<sup>-1</sup>.

Din fiecare xerogel, respectiv criogel se prepară câte o pastilă prin omogenizarea acestuia cu KBr de calitate spectrală, astfel încât procentul de compozit din fiecare pastilă să fie de 2%.

#### **3.2. Analize de spectrometrie UV-VIS**

Analizele de spectrometrie UV-VIS se realizează cu ajutorul spectrofotometrului Perkin Elmer Lambda 35 echipat cu sferă integratoare, în domeniul spectral 300-450 nm.

Din spectrele de absorbție se determină gapul energetic (E<sub>g</sub>) cu ajutorul ecuației Tauc astfel:

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \text{Ecuația 3.1.}$$

unde:  $\alpha$  - coeficientul de absorbție;

A - constantă adimensională;

h - constanta lui Planck (  $h = 4,1356 \cdot 10^{-5} \text{ e} \cdot \text{V} \cdot \text{s}$  )

$\nu$  - frecvența radiației luminoase

$E_g$  - gapul energetic;

$n = \frac{1}{2}$  pentru tranziție directă.

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

**Ecuția 3.2.**

unde:  $c$  – viteza luminii ( $2,99792458 \cdot 10^8$  m/s).

$$\alpha \cdot h\nu = A \cdot h\nu^n - A \cdot E_g^n \Rightarrow \underbrace{(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{n}}}_{y} = \underbrace{A^{\frac{1}{n}}}_{b} \cdot \underbrace{h\nu}_{x} - \underbrace{A^{\frac{1}{n}} \cdot E_g^n}_{a}$$

**Ecuția 3.3.**

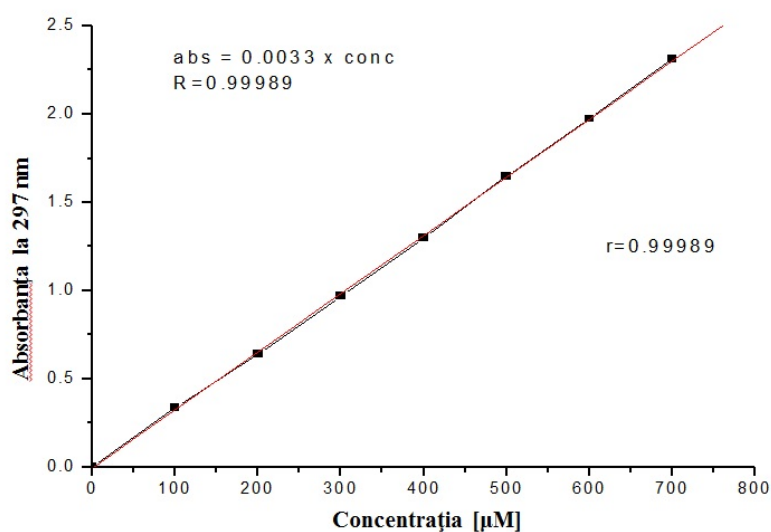
$$\left. \begin{array}{l} a = -A^{\frac{1}{n}} \cdot E_g \\ b = A^{\frac{1}{n}} \end{array} \right\} \Rightarrow a = -b \cdot E_g \Rightarrow E_g = -\frac{a}{b}$$

**Ecuția 3.4.**

### 3.3. Determinarea activității fotocatalitice

Determinarea activității fotocatalitice se realizează cu ajutorul unui fotoreactor cu agitarea soluției (pompa peristaltică) prevăzută cu o sursă de radiație UV (lampă de Hg de putere medie). Se cântărește câte 0.1 g probă compozit la 400 mL acid salicilic 100  $\mu$ M (acidul salicilic este considerat un poluant de referință).

Se realizează dreapta de etalonare a acidului salicilic prin reprezentarea grafică a absorbăției obținute pentru soluția de acid salicilic de concentrație diferită (fig 7.).



**Figura 7.** Dreapta de etalonare a acidului salicilic



Concentrația de acid salicilic se determină spectrofotometric cu ajutorul spectrofotometrului Perkin Elmer Lambda 35, prin citirea absorbanelor la 297 nm. Ecuația dreptei este: absorbanta la 297 nm = 0.0033 x concentrația.

## CONCLUZII

- s-au preparat cu succes geluri de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-lavandă, TiO<sub>2</sub>-oregano, TiO<sub>2</sub>-scortișoară;
- gelurile de TiO<sub>2</sub>-oregano, TiO<sub>2</sub>-scortișoară sunt galbene, cel de TiO<sub>2</sub>-lavandă este incolor;
- prin uscare subcritică, s-au obținut xerogelurile corespunzătoare a căror culoare este mai intensă decât a gelurilor;
- conținutul de ulei esențial din gel este de 0,87-1,2% (procent masic).

## BIBLIOGRAFIE

1. **Pandikumar, A., Jothivenkatachalam, K.** 2019. *Photocatalytic functional materials for environmental remediation*. John Wiley & Sons Inc., (1): 2.
2. **Lan, Y., Lu., Y., Ren., Z.** 2013. *Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar application*. Nano Energy, Elsevier, (2): 1032.
3. **Zangeneh, H., Zinatizadeh, A.A., Isa, M.H., Akia, M., Habibi, M.** 2014. *Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (26): 2.
4. **Oliveira, A.S., Saggiaro, E.M., Pavesi, T., Moreira, J., Ferreira, L.F.V.** 2012. *Solar Photochemistry for Environmental Remediation - Advanced Oxidation Processes for Industrial Wastewater Treatment*. IntechOpen, (13): 195-196.