

Efectul templanților asupra obținerii unor hibride bioxid de titan-ftalocianină

DAN DONESCU^{1*}, CONSTANTIN RADOVICI¹, CRISTIANA BERCU¹, MARIUS GHIUREA¹, CRISTIAN BOSCORNEA²

¹ INCDPC-ICECHIM-București, Splaiul Independenței, Nr. 202, București, România

² UPB-Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Calea Victoriei, Nr. 149, 010072, București, România

The paper is a study regarding the obtaining of TiO₂ nanostructured by the sol-gel reaction of tetraisopropoxytitanate in the presence of two templants, CTAB and DA. We are also interested in the effect of PTC on the capacity of nanostructuring. In the presence of CTAB nanostructured hibrids with interlamellar distance of 25,6Å were obtained, only in the absence of PTC. Nanostructured hibrids have been obtained in the case of DA addition, only in the presence of PTC with interlamellar distance of 32,7Å. For the nanostructured samples, the temperature with maximum decomposition speed of CATB and DA is the highest due to strong interaction between templants - TiO₂. The SEM images put in evidence that the hibrids obtained in the presence of the templants are formed of submicronic units obtained during the sol-gel process. TiO₂ prepared in the presence of CTAB catalyzes the photo degradation of rodamine B (RB) in water. The samples obtained without CTAB followed by nanostructured hibrids present the most intense activity. The IR spectres evidenced that during irradiation, CTAB diffuses in water and stabilizes by micelles formed and RB becomes more stable at photodegradation.

Keywords: templants, CTAB, TiO₂, PTC, RB

Proprietățile fotocatalitice ale dioxidului de titan (TiO₂) au fost intens studiate deoarece ele pot induce degradarea polimerilor cu care formează compozite [1]. Pe de altă parte, aceste proprietăți sunt utilizate în numeroase studii de mare actualitate: obținerea hidrogenului din apă [2], oxidarea unor compuși organici [3], descompunerea compușilor organici halogenați poluanți [4, 5], celule fotovoltaice [6, 7], produse bactericide [8].

Aceste proprietăți fotocatalitice ale TiO₂ se bazează pe proprietatea de a transforma eficient energia luminoasă în energie chimică. Lumina cu lungime de undă de 335 nm sau mai mică are suficientă energie pentru a rupe legăturile C-C [1]. Lumina cu lungime de undă de 285 nm sau mai mică poate rupe legătura C-H [1]. Aceste lungimi de undă corespund domeniului spectral ultraviolet.

Dintre diferitele faze cristaline ale TiO₂ numai anatasul are proprietăți fotocatalitice [9].

O metodă mult studiată pentru obținerea TiO₂ este cea denumită sol-gel care constă în hidroliza și condensarea în prezența apei, la pH bazic sau acid a alcoxizilor de Ti [10].

Datorită reactivității ridicate a alcoxizilor de Ti, în reacția de hidroliză în mediul de reacție în afară de solvenți se mai adaugă agenți complexanți de tip acetilacetona pentru conducerea controlată a procesului [11-13].

În majoritatea cazurilor agenții de complexare se îndepărtează prin calcinare, pentru a obține TiO₂. Tipul agenților de complexare afectează însă faza cristalină a TiO₂. Astfel, printr-un proces sol-gel al tetraisopropoxytitanatului (TIP), liganzi de tipul 2-metil-2,4-pentandiol, trietilenglicolmonometileter, favorizează transformarea anatasului în rutil. Adaosul de 2(-2metoxietoxi) etanol inhibă transformarea în rutil chiar la 900°C [14].

Este menționat de asemenea că adaosul de polietilenglicol în mediul de desfășurare a procesului sol-gel și tratamentul în apă fierbinte, favorizează formarea nanocristalelor de anatas [9].

Un ligand eficient în formarea TiO₂ – anatas, este trietanol amina, prin conducerea sintezei în două etape la 100 și 140°C [12]).

Prin studii anterioare s-a constatat că proprietățile fotocatalitice îmbunătățite, prezintă nanocristalele (20-30 nm) de anatas (3). Pentru obținerea unor particule de TiO₂, de dimensiuni cât mai mici s-a realizat procesul sol-gel al derivaților de titan în microemulsii [16-18].

Structuri lamelare mezofazice de TiO₂ s-au obținut în prezența unor templanți (19) ai surfactanților de tip acizi grași [6, 20] săruri cuaternare de amoniu (21,22), derivați polietoxilati [22-24]. Prin calcinarea acestor materiale hibride straturile lamelare colapsează și se obține anatasul cu proprietăți controlabile [19-24].

Prin conducerea procesului sol-gel în cazul unor alcoxizi de titan în prezența bromurii de cetiltrimetilamoniu (CTAB) la 115°C se formează după eliminarea apei, hibride cu un conținut de TiO₂ de 50-58% [21]. Structura lor este lamelară, cu o distanță între straturi de ~3 nm. Absența maximelor de difracție din diagramele RX corespunzătoare formelor cristaline anatas sau rutil sugerează inexistența acestor faze cristaline în nanostructurile lamelare. Ceea ce este foarte important este fotoluminescența acestor materiale la temperatura camerei. După excitarea în diferite lungimi de undă la temperatura camerei, TiO₂-ul prezintă fotoluminescență numai la 77K. Aceste rezultate sunt foarte relevante pentru încercările de a obține materiale cu proprietăți fotocatalitice.

Proprietăți fotocatalitice prezintă și ftalocianinele monodispersate în straturile interlamelare ale silicaților stratificați, organofilizați cu CTAB [25]. Nonilfenolul dizolvat în apă este încorporat între straturile de aluminosilicați ce conțin CTAB. Ftalocianina de cupru existentă în aceste microspații interlamelare fotodescompune prin iradiere nonilfenolul, poluant foarte puternic al apei.

Fenilporfirina cuplată cu TiO₂ formează un sistem foarte eficient în tratamentul fotodinamic al cancerului [26].

* email: ddonescuchimfiz.icf.ro

Pe baza datelor de literatură prezentate mai sus considerăm că este foarte promițătoare obținerea unor hibride organic-anorganic prin încorporarea ftalocianinei (PTC) în rețele de TiO₂ obținute prin procedeul sol-gel în prezența CTAB și a dodecilamini (DA).

Partea experimentală

Materiale: Pentanolul (LOBA-Chemie), tetraizopropoxititanatul (TIP) (Fluka), ftalocianina (PTC) (Fluka), cetiltrimetilamoniu bromura (CTAB) (Fluka), dodecilamina (DA) (Aldrich), rodamina B (RB) (PPH Polskie Odczynniki Chem. Gliwice) au fost utilizate fără purificări suplimentare.

Modul de lucru

Sinteza ftalocianinei de litiu (LiPTC): într-un balon cu trei găuri prevăzut cu agitator, termometru și refrigerent de aer, se dizolvă 5,6g (0,8 moli) litiu metalic în 150mL 1-pentanol, prin încălzire la 500 timp de 2 h, după care se introduc 20g (0,156 moli) ftalonitril, iar culoarea se schimbă brusc de la bej la verde. Perfectarea reacției are loc la reflux timp de 6-8 h. Amestecul se răcește, se filtrează și se spală cu puțin alcool etilic, după care ftalocianina de litiu se usucă în exicator pe cristale de hidroxid de sodiu anhidru.

Sinteza hibridelor: Într-un balon de sticlă prevăzut cu agitator magnetic s-a introdus pentanolul și surfactantul. Cantitățile utilizate sunt menționate în tabelul 1. După solubilizarea reactanților și încălzire s-au adăugat în succesiuni și proporții diferite LiPTC, TIP, apă. Amestecul de reacție a fost lăsat să reacționeze la temperaturile menționate timp de 2 h. După terminarea sintezei întreg amestecul de reacție a fost lăsat la temperatura camerei timp de 24 h, iar apoi transvazat în vase de polietilena pentru evaporarea produșilor volatili. În final s-a uscat suplimentar la 50 ° C și vid timp de 4 h.

Iradierile sistemelor studiate (catalizator-RB respectiv catalizator-apă) s-au efectuat direct în cuve de cuarț de 10 mm grosime, cu o lampă de Hg de presiune mare, 125 W, cu o radiație de 365 nm selectată cu filtre de interferență.

S-a utilizat Rodamina B (RB) în soluție apoasă de concentrație 4·10⁻⁶ mol·dm⁻¹.

TiO₂ a fost introdus în cuva de cuarț sub formă de film subțire, obținut după o prealabilă pastilare.

Degradarea fotocatalitică a RB a fost evidențiată prin scăderea absorbției sistemelor studiate la lungimea de undă de 554 nm, utilizând un spectrofotometru Specord M 40, Carl Zeiss Jena.

Analize

O parte din produșii obținuți au fost supuși unor extracții succesive în etanol la 25 și 50°C timp de 3 h. Produșii neextrași au fost separați prin centrifugare. Cantitatea de produși neextrași a fost determinată gravimetric.

Analize termice: S-a utilizat un instrument Du Pont 2000 cu o viteză de încălzire de 20 ° C/min.

Difractogramele RX s-au obținut cu un difrctometru DRON 2,0 cu goniometru orizontal cu conțor cu scintilație. S-a utilizat radiația Cu K alfa ($\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$).

Spectrele UV-VIS ale pulberilor de TiO₂ înainte și după iradiere timp de 120 min (după prealabila separare din soluții prin filtrare și uscare) s-au înregistrat cu spectrofotometru Specord M 40, Carl Zeiss Jena, în domeniul 50000 – 12000 cm⁻¹ (200-833 nm) cu dispozitivul de remisie ($\theta = 45^\circ$) în pastile de MgO cu referința MgO.

Spectrele IR ale aceluiași probe, sub formă de pastile în KBr, s-au înregistrat în domeniul 4500-400 cm⁻¹, cu un spectrofotometru FT-IR tip Scimitar, firma Digilab.

Imaginile de morfologie a materialelor solide obținute au fost realizate prin intermediul microscopiei electronice de baleiaj, în modulul de „vid scăzut” utilizând un instrument FEI de tip Quanta 200 cu tesiu de accelerare de maxim 30kV.

Rezultate și discuții

Încercările experimentale anterioare de includerea PTC în geluri de TiO₂ nu au avut succes din cauza solubilității reduse a derivatului organic în solvenți uzuali. Pentru continuarea studiilor s-a ales sarea de Li a PTC care are o solubilitate acceptabilă în pentanol, solvent în care se pot desfășura procese sol-gel.

Sinteza ftalocianinei de litiu constă în dizolvarea litiului metalic într-un alcool cu punct de fierbere ridicat (1-pentanol, 1-heptanol) pentru obținerea alcoolatului de litiu, urmată de reacția acestuia cu ftalonitril, la temperatură ridicată timp de câteva ore. În urma studierii mai multor variante de lucru s-a optat pentru cea care utilizează un

Tabelul 1
DATE CARACTERISTICE ALE FTALOCIANINEI DE LITIU

Analiză elementală					
C ₃₂ H ₁₆ Li ₂ N ₈					
C%		H%		N%	
calc.	gasit	calc.	gasit	calc.	gasit
73.01	73.15	2.64	2.77	21.29	21.20
Spectru IR (pastilă KBr) cm ⁻¹					
3103, 3078, 3042, 1654, 1590, 1572, 1508, 1484, 1446, 1296, 1248, 1228, 1206, 966, 908, 806, 770, 706, 562, 526, 474.					
Spectru electronic (DMF)					
λ_{max} (nm)			lg ϵ_{max}		
677.6			1.44		
644.7			1.860		
611.5			2.35		
583.5			4,11		

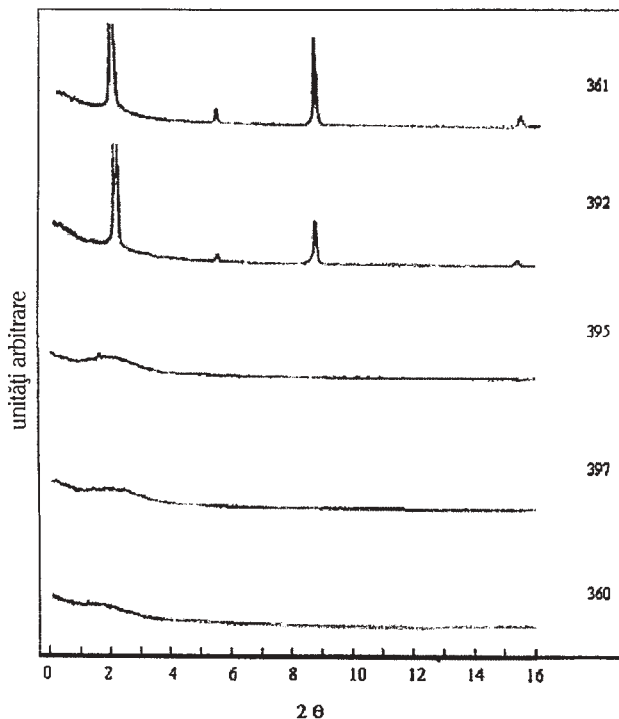


Fig.1. Diagrame XRD pentru hibride preparate cu CTAB (condiții de sinteză ca în tabelul 1)

raport molar ftalocianinil : litiu = 2 : 1. Alcoolul este luat în exces de circa 30 de ori , având și rol de solvent. Ftalocianina de litiu obținută a fost caracterizată prin analiză elementală, spectru IR și UV-VIZ. În tabelul 1 sunt prezentate date privind caracterizarea ftalocianinei sintetizate.

Studiul experimental a debutat cu urmărirea modului în care are loc procesul sol-gel al TP (s.330) și modificările pe care le poate induce prezența LiPTC(s.338-340). În timpul adăugării apei peste amestecul TIP+ solvent apare un precipitat la introducerea a peste 40% din cantitatea menționată în tabelul 1. Amestecul final depune un precipitat care ocupă cca 25% din întreg volumul de reacție.

Prezența LiPTC (s. 338-340) nu modifică aparent desfășurarea separărilor de TiO_2 precipitat în urma procesului sol-gel. O dată cu creșterea cantității de LiPTC se observă că, după 24 h separă un precipitat colorat care ocupă un volum crescut în funcție de cantitatea derivatului ftalocianinic. Prezența acestui al treilea partener în amestecul de reacție se remarcă prin colorarea crescândă a precipitatului. În cazul probelor 338, 339 solventul separat este incolor fapt ce indică o incluziune totală în gelul anorganic. La cantitatea maximă de LiPTC utilizată (s. 340) solventul separat este colorat, indicând depășirea saturației gelului de TiO_2 . Creșterea volumului precipitatului se datorează deci incluziunii derivatului ftalocianinic în TiO_2 fapt ce îl face mai compatibil cu pentanolul.

Toate produsele obținute din TIP și LiPTC nu prezintă maxime de difracție în diagramele XRD în zona unghiurilor mici, fapt care indică lipsa unei nanostructurări.

În condițiile în care procesul sol-gel al TIP are loc în prezența LiPTC și a unui surfactant cationic (CTAB) se obțin tot produse amorfe nestructurate indiferent de modul în care se adaugă apa (s.347,358) (fig. 1, tabelul 1). Faptul că în final lichidul separat este incolor arată că derivatul ftalocianinic a fost inclus în gel fără a modifica semnificativ structurile formate .

Un maxim slab de difracție s-a remarcat în condițiile în care LiPTC s-a adăugat după ce s-a terminat de introdus apa, deci când formarea gelului anorganic este într-o fază avansată (s.391) (fig.1).

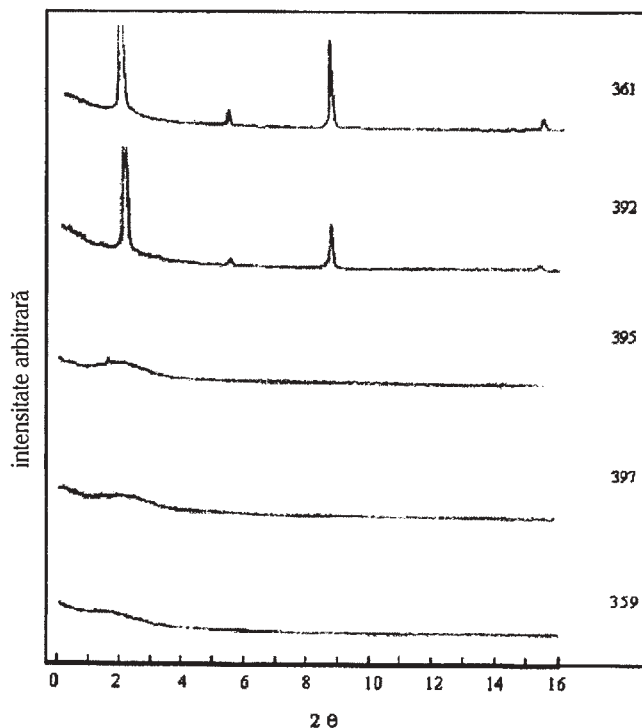


Fig.2. Diagrame XRD pentru hibride preparate cu DA (condiții de sinteză ca în tabelul 1)

Produse cu structuri ordonate care prezintă maxime de difracție clare apar în condițiile în care procesul sol-gel al TIP are loc numai în prezența CTAB și al apei adăugate după precursorul oxidic (s. 345,396,398) (fig. 1, tabelul 1). Spre deosebire de structurile lamelare raportate anterior [21] care prezentau o distanță interlamelară de 30 Å, cele obținute în această lucrare s-au caracterizat prin valoarea acestei caracteristici de numai 25,6 Å. Diferențele sunt cu siguranță datorate derivatului aminic de tip tetrametil amoniu hidroxid prezent în procesul sol-gel împreună cu CTAB (21).

Foarte interesante sunt rezultatele obținute în cazul adăugării apei înaintea TIP(s. 357). Produsul analizat pune în evidență maxime de difracție slabe care demonstrează existența unor structuri lamelare mai puțin pronunțate dar care au o distanță interlamelară tot de 25,6 Å.

În studii anterioare [27] s-a demonstrat că se pot obține produse mezoporoase dacă procesul sol-gel al unor derivați alcoxisilanici are loc în prezența DA. Amina alifatică se poate îndepărta ușor prin extracție în etanol.

Pentru aplicații ale structurilor ordonate de TiO_2 este foarte important de a se îndepărta templanții din compoziții rezultate în urma procesului sol-gel. Din acest motiv am încercat să sintetizăm în aceleași condiții cu cele menționate mai sus TiO_2 lamelar în prezența DA ușor de îndepărtat din rețelele de silice[27].

În urma procesului sol-gel realizat în prezența DA s-au obținut produse care în diagramele XRD prezintă numai un umăr slab(s.359,395,397) (fig.2).

Produse cu structura lamelară care prezintă maxime pronunțate în diagramele XRD s-au obținut însă în condițiile în care procesul sol-gel are loc în prezența DA și al LiPTC, dacă apa se adaugă după TIP (s. 361,392) (fig. 2, tabelul 1). Distanța interlamelară este pentru aceste produse nanostructurate de 32,7 Å mărită în comparație cu situația utilizării CTAB(fig.1,2).

În aceste produse cu structura lamelară ordonată derivatul ftalocianinic este înglobat indiferent dacă el este adăugat în sistem înainte sau după apă (s.361,392). Aceste rezultate s-au obținut în condițiile în care procesul sol-gel

a fost într-o fază avansată. Dacă apa s-a adăugat înainte de TIP, s-au obținut în prezența LiPTC tot produse slab organizate ca în absența colorantului (s.360, fig.2).

Toate aceste rezultate pun în evidență o puternică interacție între gelul de TiO_2 , surfactant și derivat ftalocianinic. Pentru a încerca să îndepărtăm unul din componenții gelurilor colorate formate, am efectuat extracții în etanol. În mod surprinzător am remarcat că, în condițiile în care DA se poate îndepărta total din rețeaua de silice [27], în cazul produselor ce conțin TiO_2 acest fenomen nu este evident (s.359-361).

Din gelul necolorat de bioxid de titan se poate îndepărta numai 64% din cantitatea totală de DA (s.359). În prezența derivatului ftalocianinic (s.360,361) DA s-a extras numai în proporție de 36%.

Extracțiile descrise mai sus susțin comentariile făcute anterior: DA este puternic legat de gelul modificat cu derivatul ftalocianinic. Legăturile de hidrogen dintre gruparea aminică din DA și grupările OH din gelurile de silice evidențiate anterior [27] sunt în cazul TiO_2 mult mai puternice, creșterea tăriei lor fiind potențată de derivatul ftalocianinic.

Comportamentul termic al produselor sintetizate este foarte important pentru că încălzirea programată constituie metoda principală de îndepărtare a templeților sau a resturilor organice [14-21].

În figura 3 sunt prezentate curbele TGA ale CTAB și trei hibride obținute cu LiPTC (s.358) în prezența și în absența derivatului ftalocianinic (s.357,345). Degradarea termică a CTAB decurge într-o etapă principală care debutează la 200 °C. Din curbele DTG se remarcă temperatura de 277,5°C ca fiind cea în care viteza de descompunere este maximă.

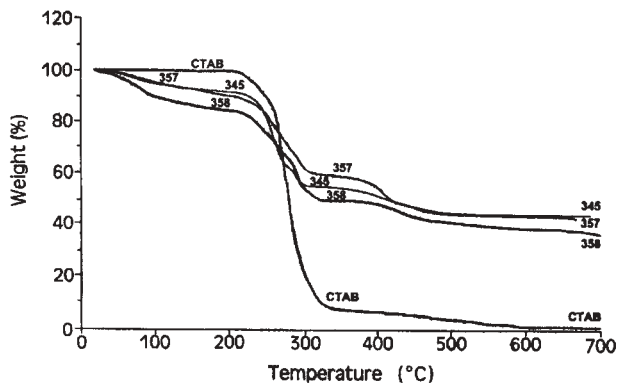


Fig.3. Curbe TGA pentru hibride preparate cu CTAB (condiții de sinteză ca în tabelul 1)

La probele care au fost obținute în procesul sol-gel în prezența CTAB se remarcă trei domenii principale de descompunere termică în bună concordanță cu date publicate anterior [14]. Prima etapă de pierdere în greutate apare în jurul temperaturii de 100°C și este cauzată de pierderea apei adsorbite. În cazul existenței LiPTC în sistemul inițial (s.358) cantitatea de apă adsorbită este maximă probabil datorită existenței hidroxidului de Li format în prezența apei.

A doua etapă de pierdere în greutate începe în jurul temperaturii de 200°C și este datorată descompunerii CTAB existent în hibride. Din curbele DTG se poate remarca faptul că proba ce conține o structură lamelară (s.345) are o temperatură de descompunere cu viteză maximă mai mare în comparație cu celelalte probe analizate (294°C pentru s.345; 290°C pentru s.357, 289°C pentru s. 358). Acest comportament constituie un indiciu al faptului că CTAB inclus în structurile ordonate lamelare este cel mai puternic

legat de structura anorganică formată în urma procesului sol-gel.

Ultima etapă de pierdere în greutate apare în jurul temperaturii de 400 °C și corespunde reorganizării rețelei anorganice prin pierderea grupărilor OH din gelurile necondensate total [14].

Materialele obținute în prezența DA se comportă asemănător în timpul degradării termice (fig.4) cu cele obținute în prezența CTAB (fig.3). Cea mai înaltă temperatură care se remarcă din curbele DTG pentru viteza maximă de descompunere este cea corespunzătoare structurii lamelare (295°C pentru s. 361). Temperatura corespunzătoare vitezei maxime de descompunere termică este de 264 °C pentru s. 359 și 280°C pentru s. 360).

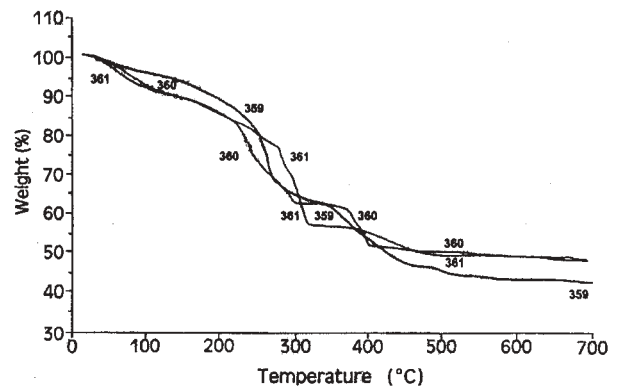


Fig.4. Curbe TGA pentru hibride preparate cu DA (condiții de sinteză ca în tabelul 1)

Pentru probele supuse extracției în etanol din care s-a îndepărtat o parte din DA s-a remarcat același comportament: s. 361 are o temperatură superioară de descompunere față de s.359,360. În cazul acestor probe cantitatea de compus organic descompus în intervalul 200-300 °C este mai mică decât la cele neextrase, fapt care demonstrează că DA este compusul organic care se degradează în acest interval de temperatură.

Schimbarea morfologiei TiO_2 în prezența surfactanților este ilustrată în figurile 5, 6.

Din figura 5 se remarcă faptul că TiO_2 obținut în absența surfactanților se prezintă ca un material amorf format din aglomerări de dimensiuni micronice neordonate (proba 330, tabelul 2).

În cazul în care sinteza TiO_2 are loc în prezența CTAB în mod similar în sinteze ce conțin silice formate prin sol-gel [28,29] materialele sunt alcătuite din particule submicronice ordonate. Asociațiile supramoleculare ale CTAB au rol de template pentru speciile formate prin procesul sol-gel. Evaporarea solventului determină aglomerarea acestor formațiuni care prin asocierea-oxizurfacțanți determină o nanostructurare intimă a acestor sisteme [28,29]. În figura 5 se remarcă faptul că proba 345 prezintă o structură ordonată la nivel nanometric în bună concordanță cu datele publicate de alți autori [21,28].

În prezența DA (fig.6) se obțin de asemenea particule cu dimensiuni submicronice aglomerate. În cazul probei 361 obținută în prezența unor cantități mai mari DA dimensiunile acestor particule sunt mai mari demonstrând că formațiunile de template ordonate în soluții mai concentrate au dimensiuni mai mari.

Experimente de fotodegradare a Rodaminei B în prezența TiO_2

Iradierea sistemelor studiate a condus la o evoluție a raportului între concentrația inițială a RB și cea la momentul "t" (C/C_0) ca cea ilustrată în figura 7.

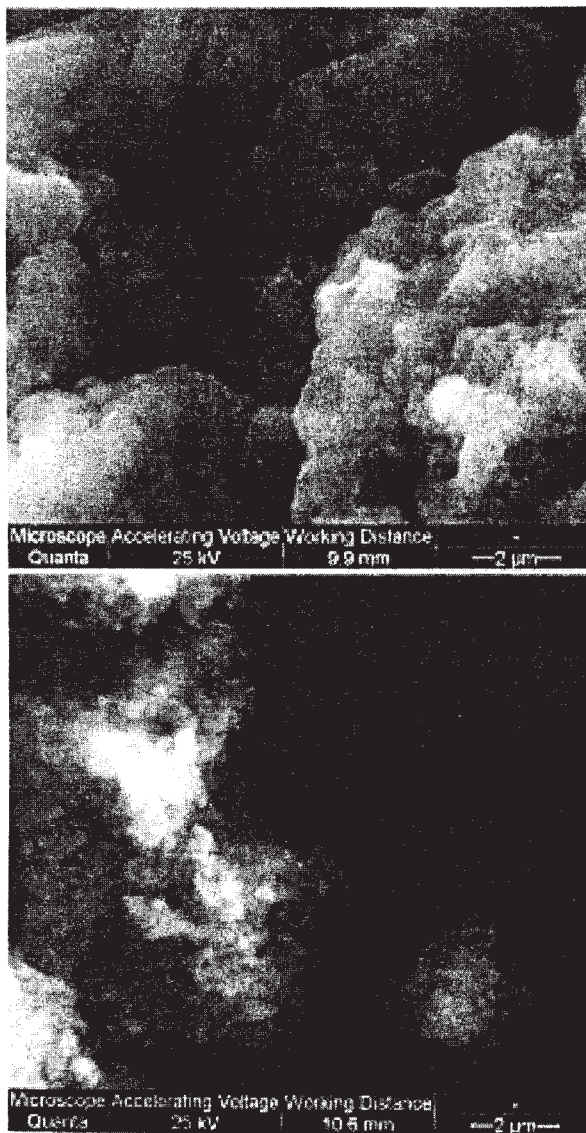


Fig.5. Imagini SEM pentru TiO_2 (s 330) și TiO_2 obținut în prezența CTAB (s 345)

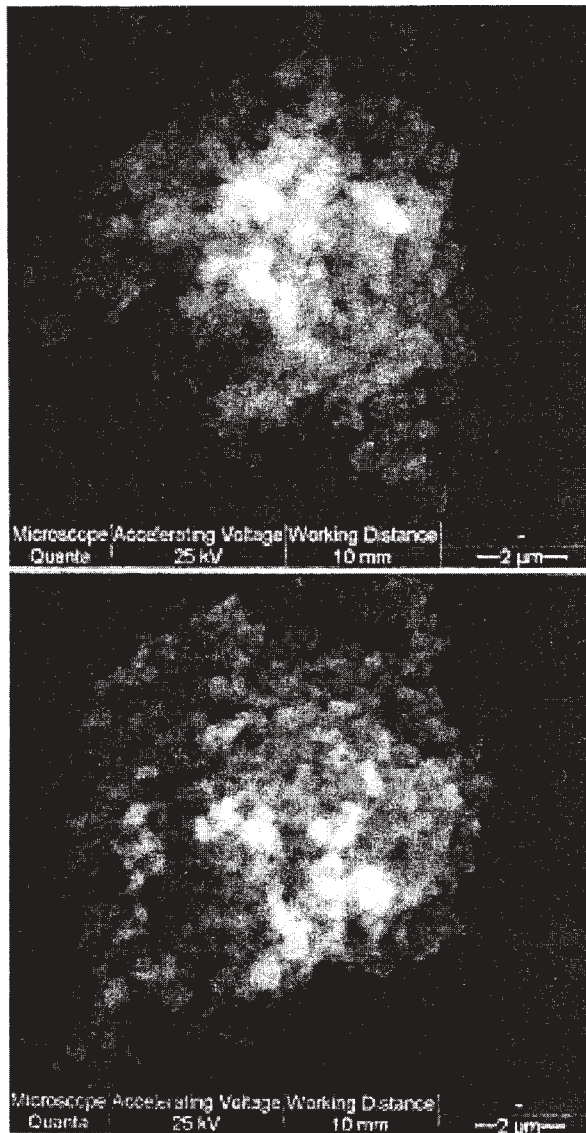


Fig.6. Imagini SEM pentru TiO_2 obținut în prezența DA (s 361- DA =2,39 LIPTG=0,69; s 397 -DA=1,159, condiții ca în tabelul 1)

Rodamina B rămasă în sistem după 120 min de iradiere este redată procentual în tabelul 3.

În cazul șarjelor 358 și 391 care conțin și ftalocianină (PTC) s-a observat o exdifuzie a acesteia în timpul iradierii. De aceea în cazul acestor probe s-a procedat la iradierea în paralel a acestor șarje doar în mediu apos fără RB și s-au făcut corecțiile de absorbantă corespunzătoare la $l=554\text{nm}$.

Rezultatele obținute dovedesc activitatea fotocatalitică a TiO_2 , care conduce la o degradare mai avansată a RB decât în absența catalizatorului (84,5%).

Din acest experiment ar rezulta că șarja 330 are cea mai bună activitate, dar figura 7 și observațiile făcute pe parcursul experimentului ne îndreptățesc să afirmăm că în cazul celorlalte șarje apar fenomene concurente procesului de fotodegradare a RB. Această afirmație este susținută într-o primă fază de evoluția sistemului TiO_2 , 357 unde apare o creștere spectaculoasă a absorbantei sistemului (fig. 7) și o spumare abundentă a soluției la filtrarea TiO_2 după 120 min de iradiere. Sinteza acestei probe a fost realizată prin adăugarea de PTC după apă. În aceste condiții CTAB nu este suficient de puternic legat de TiO_2 format.

Aceste observații ne conduc la concluzia că, în timpul iradierilor, apare un fenomen de exdifuzie a CTAB din TiO_2 , care creează un mediu micelar în sistem.

Micela cationică de CTAB ar putea interacționa electrostatic cu RB, la nivelul grupării carboxilice conducând la formarea unei specii noi micelă cationică-colorant, cu un coeficient molar de absorbție mai mare decât al speciei inițiale (hipercromie), fenomen cunoscut în literatura de specialitate. Așa se poate explica „creșterea” absorbantei sistemului în primele 30 min de iradiere în cazul șarjei TiO_2 , 357, în condițiile în care s-a lucrat cu aceeași concentrație inițială de RB.

Interacția electrostatică a RB cu CTAB a avut și un efect de stabilizare a colorantului pe micelă, stabilizare care a condus în final la o fotodegradare mai lentă în sistemele ce conțin CTAB comparativ cu TiO_2 , 330 care nu conține CTAB și la care se constată o degradare mai avansată (54% RB rămas după iradiere) față de soluția RB fără catalizator (84,5% RB rămasă nedegradată).

Aceste rezultate sunt în foarte bună concordanță cu cele publicate recent. S-a constatat că produșii solubili în apă prezintă o fotodegradabilitate mai redusă în prezența surfactanților și a TiO_2 [30].

Afirmațiile făcute vizavi de exdifuzia CTAB sunt susținute și de spectrele IR (fig. 8) unde se poate observa scăderea considerabilă a benzilor puternice caracteristice vibrațiilor de valență ν C-H situate în domeniul $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, caracteristice grupărilor CH, CH_2 și CH_3 din catenele hidrocarbonate.

Tabelul 2
CONDII DE REACIE PENTRU SINTEZA HIBRIDELOR

Nr	Pentanol (cc)	Surfactant (g)	TIP (g)	Temp °C	LiPTC (g)	H ₂ O (g)	Ordinea adăugării	d ₀₀₁ (Å)	Sistem Final
330	10	-	0.5	25	-	0.82	TIP/H ₂ O	-	gel, 25% vol
338	10	-	0.5	25	0.01	0.82	LiPTC/TIP/H ₂ O	-	gel, 28% vol
339	10	-	0.5	25	0.03	0.82	"	-	gel, 36% vol
340	10	-	0.5	25	0.10	0.82	"	-	gel, 54% vol + colored fluid
346	75	-	5.0	70	0.10	8.20	"	-	gel, 30% vol
347	75	CTAB/1.14	5.0	70	0.10	8.20	"	-	
358	50	CTAB/1.14	5.0	70	0.30	8.20	LiPTC/H ₂ O/TIP	-	
391	100	CTAB/1.14	5.0	70	0.30	8.20	TIP/H ₂ O/LIPTC	25.6 vw	
357	50	CTAB/1.14	5.0	70	-	8.20	H ₂ O/TIP	25.6 vw	
398	50	CTAB/1.14	5.0	70	-	24.6	TIP/H ₂ O	25.6	
345	50	CTAB/1.14	5.0	70	-	8.20	TIP/H ₂ O	25.7	
396	50	CTAB/2.28	5.0	70	-	8.20	TIP/H ₂ O	25.6	
397	50	DA/1.15	5.0	70	-	24.6	TIP/H ₂ O	31.5 vw	
395	50	DA/2.30	5.0	70	-	8.20	TIP/H ₂ O	31.5 vw	
359	100	DA/2.30	10.0	70	-	16.40	TIP/H ₂ O	29.6 vw	62% extr DA
360	100	DA/2.30	10.0	70	0.20	16.40	LiPTC/H ₂ O/TIP	33.8 vw	36% extr DA
361	100	DA/2.30	10.0	70	0.60	16.40	LiPTC/TIP/H ₂ O	32.7	36% extr DA
392	100	DA/1.15	5.0	70	0.30	8.20	TIP/H ₂ O/LIPTC	32.8	

vw = foarte slab

Tabelul 3
EFICACITATEA PROCESULUI FOTOCATALITIC ÎN SISTEMLA STUDIATE (TiO₂ - RB)

Șarja de TiO ₂	RB rămasă [%]
330	54
396	70
345B	70
358	72
357	83,6
-	84,5
391	87,6

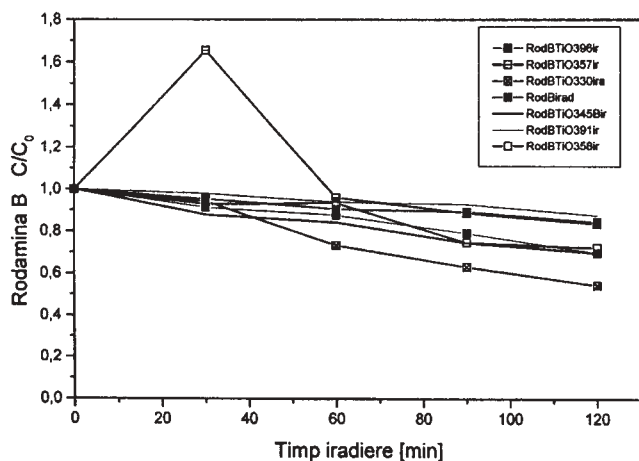


Fig.7. Modificarea raportului între concentrația Rodaminei B după iradiere (C) și cea inițială (C₀) în timp, în funcție de sinteza hibridelor cu TiO₂ (C₀ = 4·10⁻⁶ mol/l, t=25°C)

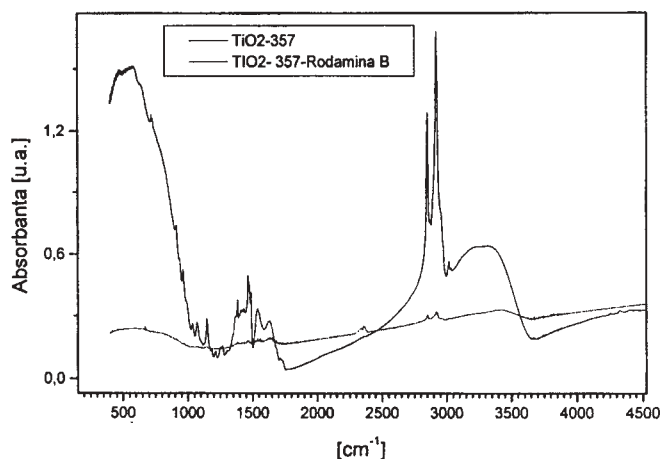


Fig.8. Spectre IR ale probei 396 înainte de iradiere (TiO₂ -396) și după iradiere în prezența Rodaminei B (TiO₂ -396- Rodamina B) iradiere 120 min condiții sinteză - tabelul 1)

Spectrele IR înregistrate au mai evidențiat și faptul că, din punct de vedere IR, șarjele studiate conțin TiO₂ de tip anatas atât înainte cât și după iradiere conform catalogului de spectre etalon "ATLAS DER Kunststoff-ANALYSE" D.O. Hummel (spectrul 2354).

Experimentele de iradiere a șarjelor de TiO₂ ce conțin ftalocianina (PTC) au evidențiat și faptul că exdifuza CTAB nu este influențată de prezența colorantului, ci are loc și în absența acestuia (fig. 9) la iradierea acestor șarje doar în prezența apei.

Dacă în cazul spectrelor IR atât înainte, cât și după iradiere șarjele de TiO₂ nu prezintă diferențe sesizabile, studiile efectuate pe aceleași probe prin spectroscopie UV-VIS în remisie, au condus la concluzia că între șarje apar diferențe de comportare (fig. 10-11).

În condițiile în care TiO₂ este sub formă de film subțire obținut prin pastilare și nu este dispersat în soluțiile supuse iradierii, deci nu poate fi vorba de o stabilizare a sa în

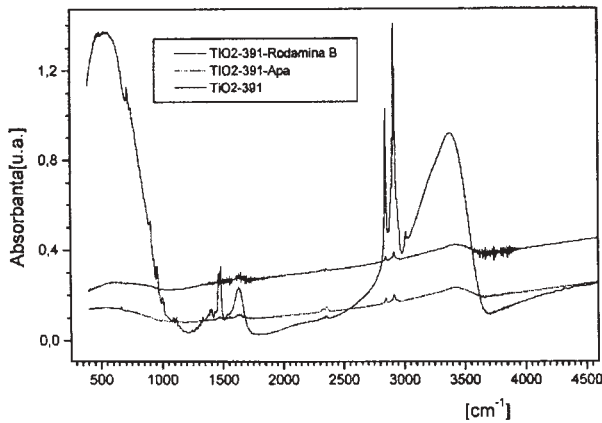


Fig.9. Spectre IR ale probei 391 înainte de iradiere (TiO_2 -391) și după iradiere în apă (TiO_2 -391- H_2O), sau iradiere în apă în prezența Rodaminei B (TiO_2 -391- Rodamina B) (condiții de sinteză Tab.1-CTAB= 1,14g, LIPTC =0,3g, timp iradiere 120 min)

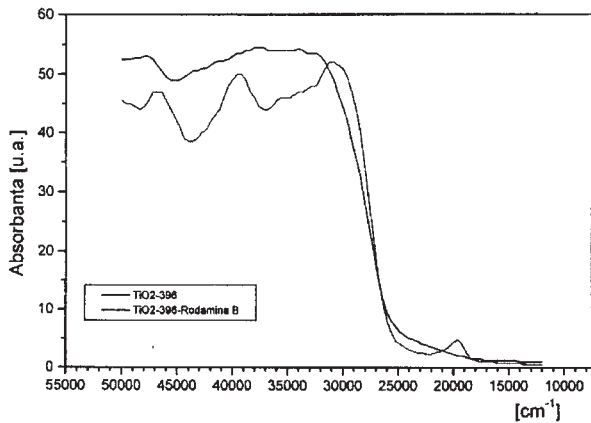


Fig.10. Spectre UV ale probei 396 înainte de iradiere (TiO_2 -396) și după iradiere în prezența Rodaminei B (TiO_2 -396- Rodamina B) (condiții ca fig.8, tabelul 1)

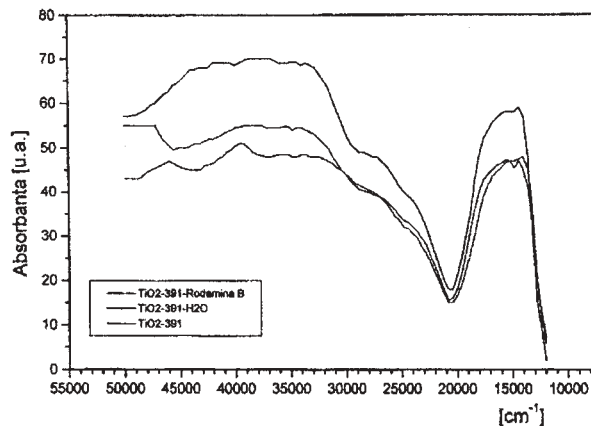


Fig.11. Spectre UV ale probei 391 înainte de iradiere (TiO_2 -391) și după iradiere în apă (TiO_2 -391- H_2O), sau iradiere în apă în prezența Rodaminei B (TiO_2 -391- Rodamina B) (condiții fig. 9, tabelul 1)

domeniul micelar de CTAB, se poate observa că se disting șarjele 330, 357, 358 și 391 ca stabile în urma iradierii în prezența de RB.

Corelând cu tabelul 2, se poate observa că aceste șarje sunt (cu excepția TiO_2 330 care nu conține CTAB) cele în prezența cărora se obțin efecte mai mici de degradare fotocatalitică a RB. Toate aceste probe sunt cele care în diagramele de difracție de raze X nu prezintă maxime corespunzătoare nanostructurării. Cauzele modificării hibridelor nanostructurate după iradiere se vor lămurii prin studii suplimentare.

Concluzii

-Au fost obținute nanohibridele TiO_2 -CTAB, TiO_2 -DA prin reacția sol-gel.

-Prezența ftalocianinei a permis obținerea nanohibridelor numai în cazul utilizării DA drept templant.

-Stabilitatea termică a surfactanților înglobați în hibride este maximă în cele nanostructurate.

- TiO_2 obținut în prezența CTAB fotocatalizează descompunerea Rodaminei B în apă. Efectul surfactantului este de a reduce această activitate datorită difuziei în apă și stabilizării micelare a colorantului. Cea mai mare activitate o au produsele nanostructurate.

Mulțumiri: Autorii mulțumesc pentru sprijinul acordat în efectuarea experimentelor, colegilor: Sever Șerban, Cristian Petcu și Monica Robu de la INCDPC-ICECHIM București.

Bibliografie

1. PDIEBOLD, M., Surface Coating Int, **6**, 1995, 250
2. YASUMORI, A., YAMAZAKI, K., SHIBATA, S., YAMANE, M., J.Ceram. Soc. Jpn., **102**, 1994, p. 702
3. KATO, K., J.Ceram. Soc. Jpn., **101**, 1993, p. 245
4. KHIM, Y.K., KIM, J.G., KIM, Y.H., WI.LEE, "XII - International Workshop on Sol-Gel Sci and Technology - Sydney Australia 2003" (Sol Gel 2003) p.661
5. ACHUIKO, A.A., EREMENKO, A.M., SMIRNOVA, N.P., PETRIK, I., SUROVTSEVA, N., V. GAYVORONSKII, (Sol Gel 2003), p.976
6. PETRELLA, A., TAMBORA, M., COZZOLI, P.D., CURRI, M.L., STRICCOLI, P.COSMA, M., FARINOLA, G.M., BABURDI, F., NASO, F., AGOSTIANO, A., Thin Solids Films, 451-452, 2004, p. 64
7. SLOOFF, L.H., WIENK, M.M., KROON, J.M., Thin Solid Films, 451-452, 2004, p. 634
8. YU, J.C., TANG, H.Y., YU, J., CAN, H.C., ZHANG, L., XIE, Y., WANG, H., WONG, S.P., J.Photochem.Photobiol.A: Chemistry, **153**, 2002, p. 211
9. MATSUDA, A., KOTANI, Y., KOGURE, T., TATSUMISAGO, M., MINAMI, T., J.A.C.S., **83**, 2000, p. 229
10. LIVAGE, J., J.Sol Gel Sci. and Technol., **1**, 1993, p. 21
11. VAN BOMMEL, M.J., BERNARDS, T.N.M., J. Sol Gel Sci. and Technol., **8**, 1997, p. 459
12. MENDEZ-VIVAR, J., MENDOZA-SERENA, R., GOMEZ-LARA, J., GAVINO, R., J. Sol Gel Sci. and Technol., **8**, 1997, p. 235
13. ORIGNAC, X., VASCONCELOS, H.C., M.DU, X., ALMEIDA, R.M., J. Sol Gel Sci. and Technol. **8**, 1997, p. 243
14. MISHIDE, T., MIZUKAMI, F., J.Ceram. Soc. Jpn., **100**, 1993, p. 1122
15. SUGIMOTO, T., OKADA, K., ITOH, H., J. Disp. Sci. and Technol., **19**, 1998, p. 143
16. LIANOS, P., PAPOUTSI, D., Progr. Coll. Polym. Sci" **97**, 1994, p. 240
17. MORAN, P.D., BARTLETT, J.R., WOOLFREY, J.L., BOWMAKER, G.A., R.P.COONEY, J. Sol Gel Sci. and Technol., **8**, 1997, p. 65
18. MAKAHIRA, A.N., FUJITA, Y., SHIOMI, H., ISSHIKI, T., YAMAGUCHI, S., TAKEDA, S., (Sol gel 99), p. 147
19. G.J.de A.A.SOLER-ILLIA, SANCHEZ, C.L., LEBEAU, B., PATARIN, J., Chem.Rev., **102**, 2002, p.4093
20. TAKENAKA, S., TAKANASHI, R., SATO, T., Sodesawa, (Sol Gel '99), p. 192
21. LIN, W., PANG, W., SUN, J., J.SHEN, J. Mater. Chem., **9**, 1999, p. 641
22. SMIRNOVA, N., EREMENKO, A., GAYVORANSKI, V., PETRIC, I., GNATIUK, Y., KRYLOVA, G., KORCHEV, A., CHUIKO, A., J.Sol Gel Sci.Technol., **32**, 2004, p. 357
23. G.J.DE A.A.SOLER-ILLIA, GROSSO, D., CREPALDI, EL., CAGNOL, F., SANCHEZ, CL., Mat.Res.Soc.Proc., **726**, 2002, p. 243
24. YANG, P., ZHAO, D., MARGOLESE, D.J., CHMELKA, B.F., STUCKY, D.J., Chem.Mater., **11**, 1999, p. 2813
25. SASAI, R., SUGIYAMA, D., TAKAHASHI, S., TONG, ZW., SHICHI, T., ITOH, H., TAKAGI, K., J. Photochem. and Photobiol. A-Chemistry, **155**, 2003, 223
26. M.ION, R., VBREZOI, D., Solid State Phenomena, **106**, 2005, p. 79
27. W.ZANG, TH.PAULY, Th.Pinnaivaia, Chem.Mater., **9**, 1997, p. 2491
28. WANG, L., SHI, J., TANG, F., YU, J., RUAN, M.L., YAN, D., J. Mater.Chem. **9**, 1999, p. 643
29. MIYATA, H., KURODA, K., Adv.Mater. **11**, 1999, p. 857
30. FABBRINI, D., BIANCO PREVOT, A., E.Pramauro, Appl. Catal. B: Environmental, **62**, 2006, p. 21

Intrai în redacție: 11.01.2007