

STUDY OF SORPTION CAPACITY AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES

STUDIUL CAPACITĂȚII DE ADSORBȚIE ȘI A ACTIVITĂȚII FOTOCATALITICE ALE NANOPARTICULELOR DE DIOXID DE TITAN

Andreia MOLEA, Violeta POPESCU*, George Liviu POPESCU, Emanuela CHIVER

Technical University of Cluj-Napoca, Faculty of Materials and Environmental Engineering, Department Environmental Engineering and Sustainable Development Entrepreneurship, 103-105 Muncii Ave, Cluj-Napoca, Romania

Abstract: *In this paper, a clear distinction between adsorption and photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles has been conducted. In the first stage of the studies, the adsorption capacity of polyvinyl alcohol (PVA) at titanium dioxide catalysts surfaces, in dark condition, was demonstrated, followed by the emphasis of the catalytic performance of TiO₂ materials by degradation of PVA under exposure to the solar radiation. In order to determined the mathematical model which described the adsorption process, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms were calculated.*

Keywords: *adsorption, photo-degradation, titanium dioxide, environment remediation, catalysis.*

Rezumat: *Lucrarea de față prezintă realizarea unor experimente privind diferențierea clară a proprietăților adsorbante și respectiv fotocatalitice ale nanopulberilor de dioxid de titan (TiO₂). În prima etapă a studiilor, s-a demonstrat capacitatea de adsorbție a alcoolului polivinilic (APV) la suprafața catalizatorilor de dioxid de titan, la întuneric, urmat de evidențierea performanțelor catalitice ale materialelor de TiO₂ prin degradarea APV sub acțiunea radiației solare. Cu scopul de a stabili modelul matematic ce descrie procesul de adsorbție, s-au calculat izotermele Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin-Radushkevich.*

Cuvinte cheie: *adsorbție, fotodegradare, dioxid de titan, remedierea mediului, cataliză.*

1. Introduction

Photocatalysis is an alternative method for wastewater treatment, water that contains organic pollutants. TiO₂ is the most promising semiconductor for photocatalytic testing because is non-toxic, has high photo- and chemical stability, and it is biologically inert [1-4]. Photocatalytic process occurs at TiO₂ catalyst surface. Wastewater pollutants are adsorbed at catalyst surface, where the photodegradation reactions occur. For this reason, the decrease of the pollutants concentration from the wastewaters is due to the both effects, namely adsorption and photocatalysis. In order to demonstrated the photocatalytic properties of the materials, is required a clear distinction between adsorption and catalytic process. Thus, in this first section of these studies, the adsorption process, in dark condition was demonstrated.

1. Introducere

Fotocataliza reprezintă o alternativă în tratarea apelor uzate încărcate cu poluanți organici. Dioxidul de titan (TiO₂) fiind cel mai promițător semiconductor pentru fotocataliză deoarece este lipsit de toxicitate, prezintă stabilitate fotochimică ridicată și este considerat inert din punct de vedere biologic [1-4]. Procesul de fotocataliză are loc la suprafața catalizatorului de dioxid de titan, iar poluanții din apă sunt adsorbiți la suprafața catalizatorului unde au loc reacții de fotodegradare. Astfel, scăderea concentrației poluanților din soluții apoase se datorează efectului conjugat al proceselor de adsorbție și al celor de fotocataliză. Pentru demonstrarea proprietăților fotocatalitice se impune o diferențiere clară între procesele de adsorbție și cele de fotocataliză. Astfel, în prima etapă a studiilor au fost determinate proprietățile adsorbante la întuneric ale catalizatorilor.

In the next step of these studies, the functional properties, namely photocatalytic properties of TiO₂ materials were determined by the photodegradation of the organic pollutants in presence of catalysts, under exposure to the solar radiation.

The global production of the polyvinyl alcohol (PVA) is around 650000 tons/year, thus, a significant amount of this polymer can be discharged into environment thru industrial wastewater, becoming an important pollution issue [5]. The conventional biological methods are ineffective in PVA degradation, because the ability of microorganisms to degrade this substance are very limited [6,7]. Solaro et al. [6] studied the degradation of PVA in the presence of activated sludge microorganisms and they observed that after 48 days, about 40% from wastewater which contain PVA are mineralised [6].

2. Materials and methods

2.1 Materials

In both experiments, respectively the adsorption and the photodegradation, have been used as catalysts titanium dioxide nanoparticles. The synthesis process and the physicochemical properties of TiO₂ nanoparticles were presented in our previous published article. The physicochemical data of TiO₂ catalysts are presented in Table 1 [8].

Table 1.
Physicochemical properties of TiO₂ catalysts [8]

Sample name	Crystalline phases	Average crystallite size [nm]	Particle size dimensions [nm]	Energy band gap [eV]
TiO ₂ 200°C	Amorphous	-	3	3.47
TiO ₂ 400°C	Anatase	29	7	3.27
TiO ₂ 600°C	Anatase	32	16	3.06
TiO ₂ 800°C	Anatase + Rutile	73	27	2.87

2.2 Adsorption experiments

For determination of the sorption capacity of the titanium dioxide and chlorophyll-sensitised titanium dioxide materials, the polyvinyl alcohol (PVA) 98% hydrolysed, has been used as pollutant model. Was weighted 0.005g, 0.010 g and 0.015 g catalyst and was added 50 ml PVA 5 0mg/L; the mixture was subjected to ultrasounds for 10 minutes, then 50 ml water was added. After the obtaining of the suspensions, the samples were kept at the dark. In order to evaluate the concentration of the polyvinyl alcohol as a function of time, samples from the suspensions were collected.

Următoarea etapă a studiilor au constat în determinarea proprietăților funcționale ale materialelor de TiO₂, mai exact a proprietăților fotocatalitice evidențiate prin fotodegradarea substanțelor organice în prezența catalizatorilor, sub acțiunea radiației solare.

Producția de alcool polivinilic (APV), la nivel global, este de aproximativ 650000 tone/an, deci o cantitate semnificativă de APV poate fi evacuată în emisari prin apele uzate industriale, devenind astfel o problemă importantă de poluare [5]. Prin metode biologice convenționale, degradarea APV este ineficientă deoarece capacitatea microorganismelor de a degrada această substanță este foarte limitată [6,7]. Astfel, Solaro et al. [6] studiază degradarea APV-ului în prezența microorganismelor din nămolul activ și observă că după 48 de zile, aproximativ 40% din cantitatea de APV din apa uzată este mineralizată [6].

2. Materiale și metode

2.1 Materiale

În cazul ambelor experimente, respectiv cel de adsorbție și cel de fotodegradare, s-au utilizat nanoparticule de catalizatori de dioxid de titan. Procesul de obținere și caracterizarea proprietăților fizico-chimice ale nanoparticulelor de TiO₂ sunt prezentate într-o lucrare publicată anterior. Proprietățile fizico-chimice ale catalizatorilor de TiO₂ sunt prezentate în Tabelul 1 [8].

2.2 Experimentele privind capacitatea de adsorbție

Pentru determinarea proprietăților adsorbante ale materialelor pe bază de dioxid de titan nesensibilizate și sensibilizate cu clorofilă, s-a stabilit ca model de poluant alcoolul polivinilic (APV) hidrolizat 98%. S-a cântărit 0,005 g, 0,010 g și 0,015 g catalizator, s-a adăugat un volum de 50 ml APV 50 mg/L, amestecul a fost supus ultrasunetelor timp de 10 minute, după care s-au adăugat 50 ml apă. După obținerea suspensiilor, probele au fost păstrate la întuneric. Au fost prelevate eșantioane în vederea măsurării concentrației APV-ului, având ca scop o evaluare a acesteia în funcție de timp.

A quantitative analysis method for determination of PVA concentration was elaborated based on UV-Vis spectroscopy. The monitoring of the PVA concentration based on calibration curve using UV-Vis spectroscopy has been described by Finley [9]. Based on the obtained data, the mathematical model of adsorption of PVA at TiO₂ materials surfaces was determined by Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms.

According with Langmuir theory, the adsorbed molecules form at the adsorbent surface, a monomolecular layer and once molecules occupy all the active centres, no further adsorption occurs and the interaction forces between molecules and adsorbent surface are negligible. The theory of Langmuir isotherm can be described by the linear equation [10,11]:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m \cdot K_L} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad [\text{mg/g}] \quad (1)$$

where: q_e represent adsorption capacity [mg/g], C_e – equilibrium pollutant concentration (PVA) [mg/L], K_L – equilibrium Langmuir constant, q_m – maximum sorption capacity for monomolecular layer formation [mg/g]. By graphical representation of $1/q_e$ as a function of $1/C_e$ it can be calculated the Langmuir coefficients, namely K_L and q_m , from slope and intercept. Langmuir isotherm can be expressed by an adimensional equilibrium parameter, R_L . The R_L parameter can be calculated based on the formula [10,11]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (2)$$

where: K_L represents equilibrium Langmuir constant and C_0 – initial concentration of PVA solution [mg/L]. R_L values can be associated with the isotherm as follow: $R_L > 1$ – unfavourable adsorption, $R_L = 1$ – linear adsorption; $0 < R_L < 1$ – favourable adsorption, $R_L = 0$ – irreversible adsorption [10,11].

According with Freundlich theory, the adsorbent surface can presents defects and the adsorption process it's influenced by the heterogeneity of the system. Linear form of Freundlich isotherm is described by equation [12]:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (3)$$

where: q_e represent the equilibrium adsorption capacity [mg/g], C_e – equilibrium pollutant concentration (PVA) [mg/L], K_F [mg/g] and $1/n$ – Freundlich isotherm constants which can be correlated with relative adsorption capacity and adsorption intensity, respectively.

S-a elaborat o metodă cantitativă de analiză a concentrației APV prin spectroscopie UV-Vis. Metoda de monitorizare a concentrației APV-ului pe baza unor curbe de calibrare prin spectroscopiei UV-Vis a fost descrisă de Finley [9]. Pe baza datelor obținute s-a determinat modelul matematic după care decurge procesul de adsorbție a APV la suprafața catalizatorilor de TiO₂, prin studiul izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin-Radushkevich.

Teoria elaborată de Langmuir are la bază presupunerea că moleculele de adsorbit formează la suprafață adsorbantului un strat monomolecular, iar odată ce moleculele de adsorbit ocupă un loc, nu mai are loc o adsorbție ulterioară iar forțele de interacțiune dintre moleculele de adsorbant și adsorbit sunt neglijabile. Teoria izotermei Langmuir poate fi descrisă prin ecuația liniarizată [10,11]:

unde: q_e reprezintă capacitatea de adsorbție [mg/g], C_e – concentrația poluantului (APV) la echilibru [mg/L], K_L – constanta de echilibru Langmuir, q_m – capacitatea maximă de adsorbție pentru formarea stratului monomolecular [mg/g]. Prin reprezentarea grafică a $1/q_e$ vs. $1/C_e$ se determină coeficienții izotermei Langmuir, respectiv K_L și q_m din panta drepte și ordonata la origine. Izoterma Langmuir poate fi exprimată în termenii unui parametru adimensional de echilibru, R_L . R_L poate fi calculat utilizând formula [10,11]:

unde: K_L reprezintă constanta de echilibru Langmuir [L/mg] și C_0 - concentrația inițială a soluției de APV [mg/L]. Valorile lui R_L pot fi asociate izotermei de echilibru după cum urmează: $R_L > 1$ – adsorbție nefavorabilă, $R_L = 1$ – adsorbție liniară; $0 < R_L < 1$ – adsorbție favorabilă, $R_L = 0$ – adsorbție ireversibilă [10,11].

În cazul teoriei Freundlich se presupune că suprafața adsorbantului poate avea defecte iar adsorbția moleculelor este influențată de eterogenitatea acestuia. Forma liniarizată a izotermei Freundlich este descrisă de ecuația [12]:

unde: q_e reprezintă capacitatea de adsorbție [mg/g], C_e – concentrația poluantului (APV) la echilibru [mg/L], K_F [mg/g] și $1/n$ – constantele izotermei Freundlich ce pot fi corelate cu capacitatea de adsorbție relativă și respectiv intensitatea adsorbției.

The Freundlich constants were calculated from the slope and intercept by graphical representation of the $\log q_e$ as a function of $\log C_e$. For the „1/n” parameter: (i) $1/n=1$, it can be affirmed that the partition from these two phases (adsorbent material and pollutant) is independent of concentration; (ii) $1/n < 1$ (the most common case) reveals that the adsorbent material presents a favorable adsorption of the pollutant; (iii) $1/n > 1$ is representative for an adsorption which implies strong interactions between adsorbent molecules [12].

In the Temkin isotherm case, it's taking into account the interaction between adsorbent material and molecules, based on adsorption free energy as a simple function of surface covering. The linear model specific for the Temkin isotherm is described by equation [13]:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T) + \frac{RT}{b_T} \ln(C_e) \quad (4)$$

where: R represents the universal gas constant; $R = 8.314 \text{ [J/mol}\cdot\text{K]}$, T – absolute temperature [K] (in our case $T = 295\text{K}$), b_T - Temkin isotherm constant, and the ratio RT/b_T corresponds to activation energy [J/mol]. By graphical representation of q_e versus $\ln(C_e)$, the Temkin parameters can be determined using the slope and the intercept, respectively (K_T și b_T). The constant K_T can be utilized for the calculation of the Gibbs free energy of adsorption, ΔG^0 , using the equation [14]:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln(K_T) \quad [\text{kJ/mol}] \quad (5)$$

Gibbs free energy of adsorption is a fundamental criterion which determines the feasibility and the spontaneity of the sorption process. Thus, if, at work temperature, the Gibbs energy value is negative, the adsorption process is spontaneous [14].

Dubinin-Radushkevich isotherm determines the heterogeneity of sorbent surface, adsorption energy and the characteristic porosity of the sorbent, being described by [15]:

$$\ln q_e = \ln(q_D) - B_D \left[RT \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \quad (6)$$

where: q_D represents the Dubinin-Radushkevich constant [mol/g] and can be correlated with theoretical saturation capacity, while B_D – is a constant which represents the free energy of medium adsorption, E, on mol adsorbent [kJ/mol]. By the representation of $\ln q_e$ vs. $[RT \ln(1+1/C_e)]^2$, the Dubinin-Radushkevich constants were determined. Free energy of adsorption, E, can be calculated with formula [15]:

Constantele Freundlich au fost determinate din panta dreptei și ordonata la origine prin reprezentarea grafică a $\log q_e$ în funcție de $\log C_e$. În cazul parametrului „1/n”: dacă (i) $1/n=1$, se poate afirma că partiția dintre cele două faze este independentă de concentrație; (ii) valoarea $1/n < 1$ (cazul cel mai comun) arată că materialele adsorbante prezintă o adsorbție favorabilă pentru poluantul studiat, în timp ce (iii) valoarea $1/n > 1$ este reprezentativă pentru o adsorbție ce implică interacțiuni puternice între moleculele de adsorbant [12].

În cazul izotermei Temkin se iau în considerare interacțiunile dintre adsorbant și moleculele ce urmează a fi adsorbite, bazându-se pe energia liberă de adsorbție ca o simplă funcție a acoperirii de suprafață. Modelul linear pentru izoterma Temkin este reprezentat de ecuația [13]:

unde: R reprezintă constanta gazelor ideale; $R = 8,314 \text{ [J/mol}\cdot\text{K]}$, T reprezintă temperatura absolută [K] (în cazul nostru $T = 295\text{K}$), b_T este constanta izotermei Temkin, iar raportul RT/b_T corespunde căldurii de adsorbție [J/mol]. Prin reprezentarea grafică a q_e în funcție de $\ln(C_e)$, din panta dreptei și ordonata la origine se determină parametrii Temkin (K_T și b_T). Constanta K_T a fost utilizată pentru a se determina energia liberă de adsorbție Gibbs, ΔG^0 , cu ajutorul următoarei ecuații [14]:

Energia liberă de adsorbție Gibbs este un criteriu fundamental ce determină fezabilitatea și spontaneitatea procesului de adsorbție. Astfel, dacă valoarea energiei Gibbs este negativă la temperatura de lucru, adsorbția are loc spontan [14].

Prin izoterma Dubinin-Radushkevich se determină eterogenitatea suprafeței adsorbantului, energia de adsorbție și porozitatea caracteristică a adsorbantului, fiind descrisă de ecuația [15]:

unde: q_D reprezintă constanta Dubinin-Radushkevich [mol/g] și poate fi corelată cu capacitatea de saturare teoretică, iar B_D - este o constantă ce se referă la energia liberă de adsorbție medie, E, pe mol a adsorbantului [kJ/mol]. Prin reprezentarea grafică a $\ln q_e$ în funcție de $[RT \ln(1+1/C_e)]^2$ au fost determinate constantele Dubinin-Radushkevich. Energia liberă de adsorbție, E, se calculează cu relația [15]:

$$E = \frac{1}{(2B_0)^2} \quad [\text{kJ/mol}] \quad (7)$$

If the value of adsorption free energy, E , it's higher than 84.2 kJ/mol, the sorption process implies the formation of a chemical interaction between sorbent material and molecules (chemisorption), while lower values than 84.2 kJ/mol of E indicate a physic-adsorption process, with formation of Van der Waals interactions between sorbent material and molecules [15].

2.3 Photodegradation of PVA experiments

Based on adsorption studies of polyvinyl alcohol at titanium dioxide catalyst surface, in dark condition, it was decided, that, for the photodegradation experiments, to be utilized the higher quantity of catalyst for the preparation of the suspensions, namely 0.015 g catalyst at 50 ml water and 50 ml PVA 50 mg/L, because at this amount, titanium dioxide-based materials presents the higher sorption capacity of PVA. Also based on the adsorption experiments, prior to solar radiation exposure, has been decided that all the samples to be kept in the dark, for one hour, in order to achieve the adsorption/desorption equilibrium.

The efficiency of the photodegradation process was calculated based on the formula [16]:

$$\eta = \frac{C_{APV}^0 - C_{APV}}{C_{APV}^0} [\%] \quad (8)$$

where: C_{APV}^0 represents the initial concentration of polyvinyl alcohol [mg/L], and C_{APV} – the final concentration of polyvinyl alcohol [mg/L].

The first order and the second order kinetic, respectively, were calculated in order to determine the rate constant and half-time reaction. For the first order kinetic, the reaction rate, v , is proportional with the first power of the reactant concentration, C [17].

$$v = \frac{dC_{APV}}{dt} = kC_{APV} \quad (9)$$

where: C_{APV}^0 represents the initial concentration of polyvinyl alcohol [mg/L].

By integration and logarithm it can be obtained the linear equation of the first order reaction [17]:

$$-\ln\left(\frac{C_{APV}}{C_{APV}^0}\right) = kt \quad (10)$$

By graphical representation of the Equation (10) it can be determined the rate constant and the half-time reaction, respectively. The half-time, $t_{1/2}$, represents the time when the concentration of the pollutant is reduce at half and is calculated with the relation [17]:

Dacă valoarea energiei libere de adsorbție E este mai mare de 84,2 kJ/mol procesul de adsorbție indică formarea unor legături chimice între adsorbant și adsorbit (respectiv chemisorbție), în timp ce valori mai mici de 84,2 kJ/mol ale lui E , indică un proces de adsorbție fizică, cu formare de interacțiuni de tip Van der Waals [15].

2.3 Experimente privind fotodegradarea APV

Pe baza datelor obținute în urma studiilor de adsorbție a alcoolului polivinilic la suprafața catalizatorilor, la întuneric, s-a decis faptul că, pentru studiile de fotodegradare să se utilizeze cantitatea cea mai mare de catalizator în prepararea suspensiilor, respectiv 0,015 g catalizator la 50 ml apă și 50 ml APV 50 mg/L, deoarece la această cantitate materialele pe bază de dioxid de titan prezintă capacitatea de adsorbție a APV-ului cea mai ridicată. De asemenea, tot pe baza datelor de adsorbție, s-a decis ca anterior expunerii radiație solare, probele să fie păstrate la întuneric timp de o oră pentru stabilirea echilibrului.

Eficiența procesului de fotodegradare a fost calculată cu relația [16]:

unde: C_{APV}^0 reprezintă concentrația inițială a alcoolului polivinilic [mg/L], iar C_{APV} – concentrația finală a alcoolului polivinilic [mg/L].

S-a calculat cinetica de ordin I și respectiv de ordin II, cu scopul de a determina constanta vitezei de reacție și respectiv timpul de înjumătățire. În cazul cineticii de ordin I, viteza de reacție, v , este direct proporțională cu concentrația reactanților, C [17].

unde: C_{APV}^0 reprezintă concentrația inițială a alcoolului polivinilic [mg/L].

Prin integrare și logaritmare se obține forma liniarizată a reacțiilor de ordin întâi și aceasta devine [17]:

Prin reprezentarea grafică a ecuației (10), se poate determina, constanta vitezei de reacție și timpul de înjumătățire. Timpul de înjumătățire, $t_{1/2}$, reprezintă timpul necesar pentru a se reduce la jumătate concentrația poluantului și se calculează cu relația [17]:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (11)$$

The reactions which derive from the second order kinetic are those where two reactant molecules are decomposed into reaction products. The rate constant of the photodegradation process can be written based on the equation [17]:

$$\frac{1}{C_{APV}} = \frac{1}{C_{APV}^0} + kt \quad (12)$$

In second-order kinetics, the half life is inversely proportional with the initial concentration of the pollutant and is calculated:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_{APV}^0} \quad (13)$$

Reacțiile care decurg după cinetica de ordin II sunt cele în care două molecule de reactant se transformă în produși de reacție. Constanta vitezei procesului de fotodegradare se poate scrie folosind următoarea ecuație [17]:

Pentru cinetica de ordin II, timpul de înjumătățire este invers proporțional cu concentrația inițială a poluantului și se calculează:

3. Results and discussions

3.1 Adsorption process

In Figure 1 is presented the variation of PVA concentration, adsorbed on different amount of TiO₂ nanoparticles, annealed at different temperatures: (a) 200°C, (b) 400°C, (c) 600°C and (d) 800°C.

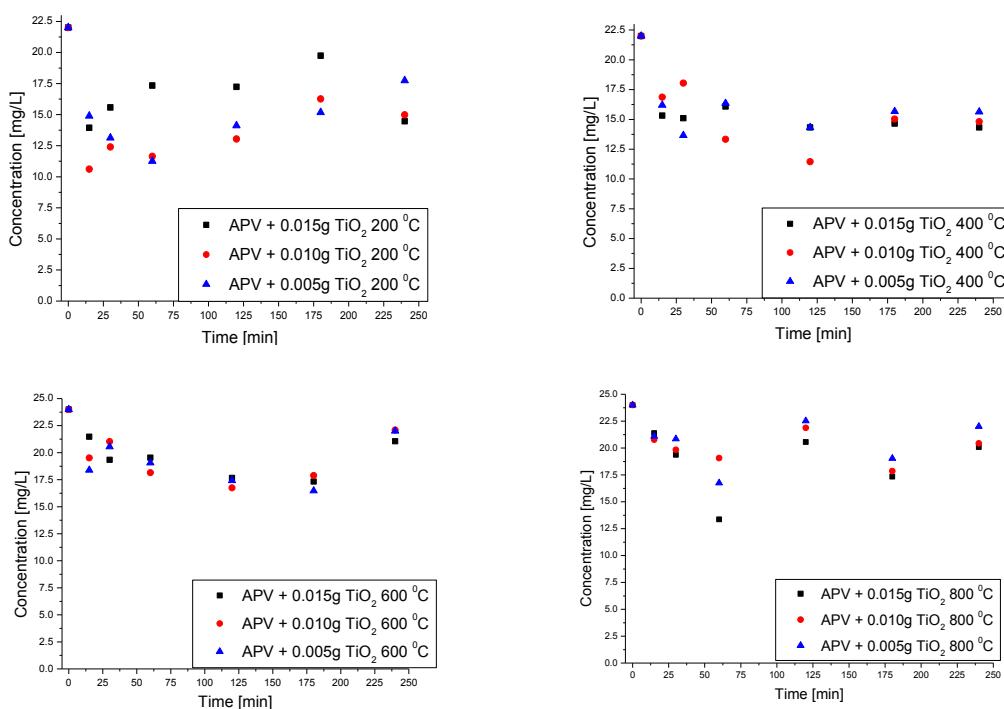


Figure 1. The variation of the concentration of polyvinyl alcohol adsorbed on different amount of TiO₂ heat treated at: (a) 200°C, (b) 400°C, (c) 600°C and (d) 800°C

Based on the graphs, was observed that the time needed for stabilization of the equilibrium decrease from 240 minute, for the system: TiO₂ 200°C catalyst and PVA solution, to 30 minute, for the system: TiO₂ 800°C catalyst and PVA solution. This fact is attributed to the decrease of the specific surface area; with increase of the annealing temperature, the particle size increase

3. Rezultate și discuții

3.1 Procesul de adsorbție

În Figura 1 se prezintă variația concentrației APV, adsorbit pe diferite cantități de nanoparticule de TiO₂ tratat termic la diferite temperaturi (a) 200°C, (b) 400°C, (c) 600°C și (d) 800°C.

Din grafice s-a observat faptul că timpul necesar stabilirii echilibrului scade de la 240 minute, în cazul sistemului catalizator de TiO₂ 200°C și soluție de APV, la 30 minute, pentru sistemului catalizator de TiO₂ 800°C și soluție de APV. Acest lucru se datorează scăderii suprafeței specifice ale materialelor de TiO₂; odată cu creșterea temperaturii de calcinare, dimensiunea particulelor crește de la

from 3 nm to 27 nm, leading to reduction of the specific surface area of the materials. Also, for all the adsorption systems, was observed that the higher concentration of PVA is absorbed on the higher amount of catalyst utilized for these studies, namely 0.015 g TiO₂.

Based on the sorption data, the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms were determinate (Figure 2), and by points linearization, the isotherms parameters were calculated (Table 2).

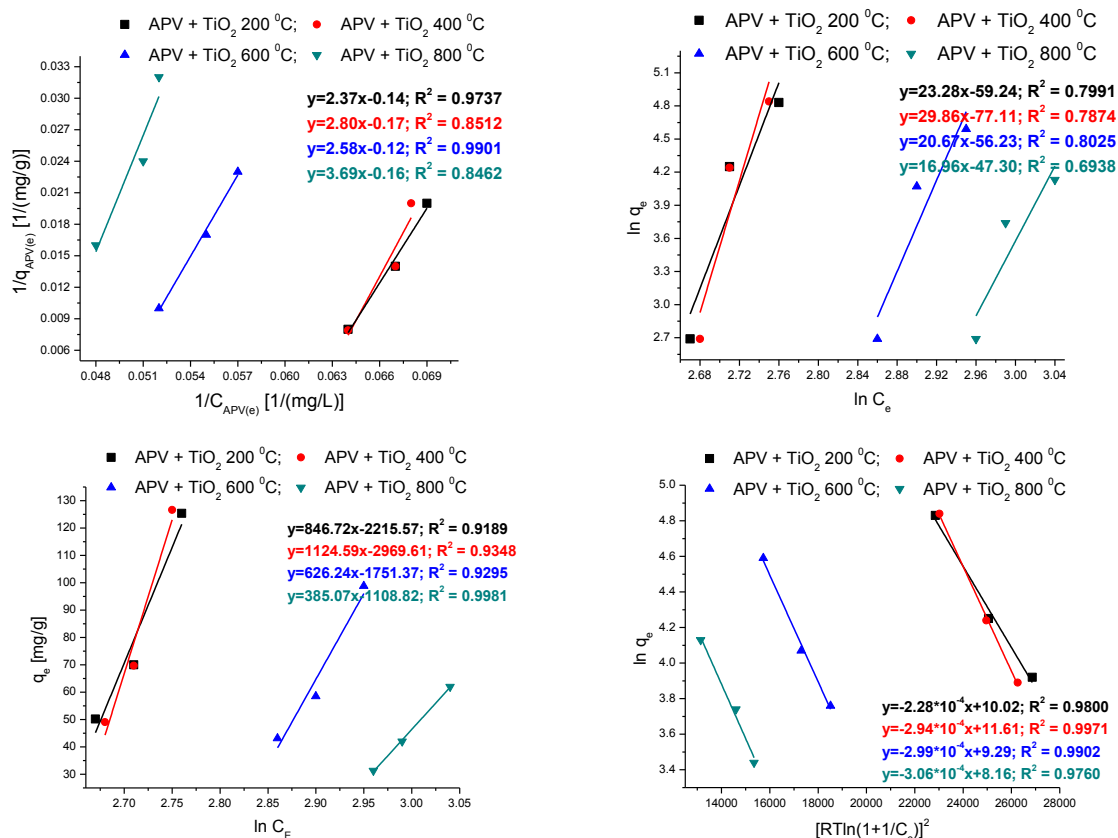


Figure 2. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms for the adsorption of PVA on TiO₂ catalysts

Based on the data and the obtained value of the correlation coefficient R^2 , was established that the adsorption of PVA on TiO₂ catalysts occurs after mathematic model described by Dubinin-Radushkevich isotherm, except for the system that contains TiO₂ 800°C, which occurs after Temkin isotherm model.

According with BET surface area determination, the samples annealed until 600°C presents a mesoporous structure, therefore, by Dubinin-Radushkevich isotherm model it's confirmed this theory, while at 800°C the porous structure of the material disappear.

3 nm la 27 mn, deci, implicit se reduce suprafața specifică a materialelor. În cazul tuturor sistemelor de adsorbție, de asemenea, s-a observat faptul că cea mai mare cantitate de APV este adsorbită pe cantitatea cea mai mare de catalizator utilizată pentru studii, respectiv pe 0,015 g TiO₂.

Pe baza datelor obținute anterior au fost determinate izotermele Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin-Radushkevich (Figura 2), iar prin liniarizarea punctelor au fost calculați parametrii izotermelor (Tabelul 2).

Din datele obținute, luând în considerare valoarea cea mai mare a coeficientului de corelație R^2 , s-a stabilit că adsorbția APV pe catalizatorii de TiO₂ decurge după modelul matematic descris de Dubinin-Radushkevich, excepție făcând sistemul ce conține TiO₂ 800°C ce decurge după modelul descris de Temkin.

Conform cu datele BET de determinare a suprafeței specifice, probele tratate până la 600°C prezintă o structură mezoporoasă deci prin modelul Dubinin-Radushkevich se confirmă acest fapt, în timp ce la 800°C structura poroasă a materialului dispare.

Table 2.
Isotherms parameters for adsorption of PVA at TiO₂ catalysts surfaces.

Adsorption system	Langmuir parameters	Freundlich parameters	Temkin parameters	Dubinin-Radushkevich parameters
APV + TiO ₂ 200°C	K _L = 0.06 [L/mg] q _m = 7.14 [mg/g] R _L = 0.43 R ² = 0.973	K _F = 5.34*10 ²⁵ [mg/g] 1/n = 23.28 R ² = 0.7991	b _T = 2.89 K _T = 13.69 [L/g] ΔG = -6417 [kJ/mol] R ² = 0.9189	B _d = -3.8*10 ⁻¹¹ Q _d = 22471 [mg/g] E = 1.7*10 ²⁰ [kJ/mol] R ² = 0.9800
APV + TiO ₂ 400°C	K _L = 0.06 [L/mg] q _m = 5.88 [mg/g] R _L = 0.43 R ² = 0.8512	K _F = 3.08*10 ³³ [mg/g] n = 29.86 R ² = 0.7874	b _T = 2.18 K _T = 14,02 [L/g] ΔG = -6476[kJ/mol] R ² = 0.9348	B _d = -4.8*10 ⁻¹¹ Q _d = 110194 [mg/g] E = 1.04*10 ²⁰ [kJ/mol] R ² = 0.9971
APV + TiO ₂ 600°C	K _L = 0.05 [L/mg] q _m = 8.33 [mg/g] R _L = 0.47 R ² = 0.9901	K _F = 2.63*10 ²⁴ [mg/g] n = 20.67 R ² = 0.8025	b _T = 3.92 K _T = 16.39 [L/g] ΔG = -6859 [kJ/mol] R ² = 0.9295	B _d = -4.9*10 ⁻¹¹ Q _d = 10829 [mg/g] E = 1.01*10 ²⁰ [kJ/mol] R ² = 0.9902
APV + TiO ₂ 800°C	K _L = 0.04 [L/mg] q _m = 6.25 [mg/g] R _L = 0.49 R ² = 0.8462	K _F = 3.48*10 ²⁰ [mg/g] n = 16.96 R ² = 0.6938	b _T = 6.37 K _T = 17.81 [L/g] ΔG = -7062 [kJ/mol] R ² = 0.9981	B _d = -5*10 ⁻¹¹ Q _d = 3498 [mg/g] E = 1.01*10 ²⁰ [kJ/mol] R ² = 0.9760

3.2 Photodegradation process

Figure 3 presents the photodegradation of PVA in presence of TiO₂ catalysts, annealed at different temperatures, with exposure to sunlight. According with weather data, on the day of the experiments, the temperature was 28°C, clear sky, UV index 6 and 5% chance to rain.

Was observed that the amorphous sample, namely treated at 200°C do not present photocatalytic activity and the variation of the PVA concentration in time can be explained by the fact that the equilibrium is not achieved after one hour in dark condition. According with BET analysis, the sample treated at 200°C presents the higher specific surface area compared with the rest of the samples (300 m²/g), thus, the time needed for reaching of the equilibrium it's higher. Even if the sample treated at 800°C presents the lowest energy band gap, the photocatalytic activity is lower than the samples treat at 400 and 600°C, respectively, due to the smaller specific surface area and also this sample has a mixture of crystalline phases (anatase and rutile) and according with literature data, anatase presents the highest photocatalytic activity. Thus, our data are in good agreement with the literature data [18].

3.2 Procesul de fotodegradare

În Figura 3 se prezintă degradarea APV-ului în prezența catalizatorilor de TiO₂ tratat termic la diferite temperaturi, cu expunere la radiația solară. Conform cu datele meteorologice, în ziua efectuării experimentelor, temperatura a fost 28°C, senin, indicele de UV 6, iar șansele de precipitații de 5%.

S-a observat faptul că proba amorfă, respectiv proba tratată la 200°C, nu prezintă activitate fotocatalitică, iar variația concentrației APV în timp poate fi explicată din prisma faptului că nu s-a atins echilibrul după o oră menținere la întuneric. Conform cu analiza BET, această probă prezintă suprafața specifică cea mai mare (300 m²/g) deci timpul necesar atingerii echilibrului este mai mare. Cu toate că proba tratată la 800°C prezintă valoarea energiei benzii interzise cea mai scăzută, activitatea fotocatalitică a materialului este mai mică față de probele tratate la 400 și respectiv 600°C, acest lucru fiind atribuit atât suprafeței specifice mai mici, cât și faptului că prezintă amestec de faze cristaline (anatase și rutile), iar conform cu datele din literatura de specialitate, forma cristalină anatase prezintă activitatea fotocatalitică cea mai ridicată. Deci, datele obținute sunt comparabile cu cele din literatură [18].

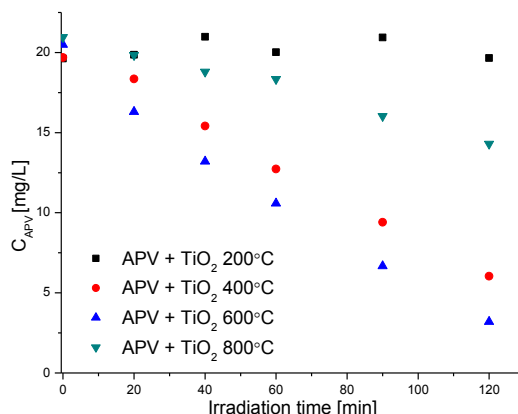


Figure 3. Photodegradation process of polyvinyl alcohol in presence of TiO₂ annealed at different temperatures catalysts, under exposure to solar radiation.

The efficiency of the photodegradation process of PVA (Figure 4) was 32% in the presence of TiO_2 800°C photocatalyst and increase to 70% and 80% in the presence of TiO_2 400°C and TiO_2 600°C catalysts, respectively. The photocatalytic activity is higher for the material heat treated at 600°C, compared with the material annealed at 400°C due to the higher crystallization degree, lower strain value and energy band gap, respectively. Its well knows that the catalytic activity is positively influenced by a high crystallization degree, the absence of the defects and strain in crystalline structure and lower energy band gap [18].

Eficiența procesului de fotodegradare a APV-ului (Figura 4) a fost de 32% în prezența fotocatalizatorului de TiO_2 800 °C și crește la 70% și 80% pentru probele de TiO_2 tratate la 400°C și respectiv 600°C. Activitatea fotocatalitică a materialului tratat termic la 600°C este mai ridicată față de materialul tratat la 400°C deoarece gradul de cristalizare este mai mare, tensiunile din rețeaua cristalină și energia benzii interzise sunt mai mici. Este bine cunoscut faptul că activitatea fotocatalitică este influențată în mod pozitiv de un grad de cristalizare ridicat, de lipsa defectelor și a tensiunilor din rețeaua cristalină și o energie a benzii interzise mai scăzute [18].

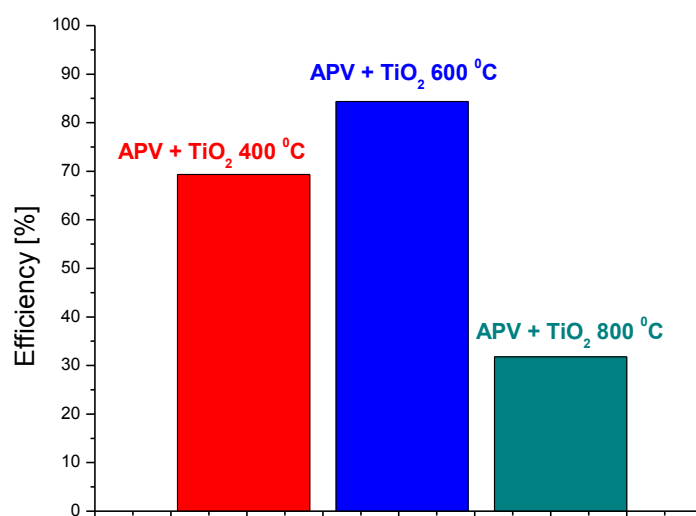


Figure 4. The efficiency of the photodegradation process of PVA in presence of TiO_2 catalysts, under exposure to sunlight.

Figure 5(a) presents the first order kinetic and second order kinetic (Figure 5(b)) for the photodegradation process of PVA in presence of TiO_2 catalysts, annealed at different temperatures, under exposure to sunlight.

În Figura 5(a) se prezintă cinetica de ordin I și respectiv, de ordin II (Figura 5 (b)) pentru procesul de fotodegradare a APV în prezența catalizatorilor de TiO_2 tratat termic la diferite temperaturi, cu expunere la radiația solară.

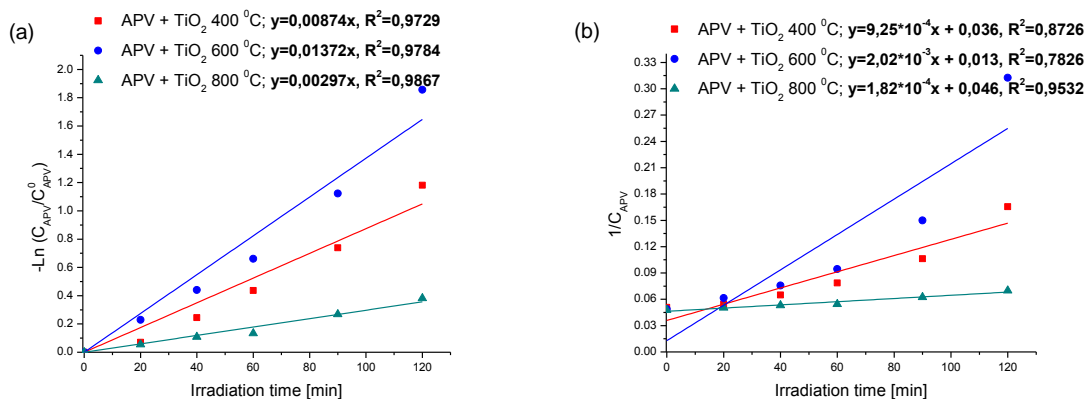


Figure 5. First order (a) and second order (b) kinetics for the photodegradation process.

Based on the value of correlation coefficient R^2 , was observed that the photo-degradation of PVA in presence of TiO_2 catalysts, annealed at different temperatures, under sunlight exposure, the kinetic undergo after a first order model. In Figure 5(a) it can be noted that the rate constant and the half-time decrease from $137.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and 50 min in presence of TiO_2 600°C , to $2.97 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and 233 min in presence of TiO_2 800°C .

In conclusion, the photocatalytic activity of TiO_2 600°C sample was five time higher than the TiO_2 800°C sample.

3. Conclusions

These studies were oriented on both adsorption and photocatalytic activity, respectively, of TiO_2 materials, annealed at different temperature, in order to emphasize a clear distinction between these two processes.

According to adsorption experiments, the polyvinyl alcohol was adsorbed at catalyst surfaces, in dark condition, and it was observed that the time needed for equilibrium is directly proportional with the specific surface area of the material. Thus, for the sample treated at 200°C which has the highest surface area, the equilibrium time is reached at 240 min, while for the sample treated at 800°C , equilibrium time is reached at 30 min. The mathematical model which described the adsorption process was determined by Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms. For the samples treated below 800°C , the adsorption process occurs after Dubinin-Radushkevich model, thus confirming the porosity of the materials, while for the sample treated at 800°C , Temkin model describes the adsorption process.

In the photodegradation studies it was observed that the sample treated at 600°C exhibits the highest catalytic activity due to the anatase phase, high crystallization degree and absence of strain in the crystalline matrix. The efficiency of the degradation of PVA in presence of TiO_2 600°C under exposure to sunlight for 2 hours was 80%. The degradation process occurs after a first-order kinetic, with a rate constant and half-time of $137.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and 50 min, respectively, in presence of TiO_2 600°C sample.

Pe baza valorii coeficientului de corelație R^2 , rezultă faptul că procesele de fotodegradare a APV în prezența catalizatorilor de TiO_2 tratat la diferite temperaturi, cu expunere la radiația solară, cinetica decurge după ordin I. În Figura 5(a) se poate observa faptul că viteza de reacție și timpul de înjumătățire scad de la $137.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ și 50 min în prezența probei de TiO_2 600°C , la $2.97 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ și 233 min în prezența probei de TiO_2 800°C .

În concluzie, activitatea fotocatalitică a probei de TiO_2 600°C este de cinci ori mai mare față de proba de TiO_2 800°C .

3. Concluzii

Cercetările realizate au fost orientate atât spre proprietățile adsorbante, cât și fotocatalitice ale materialelor de TiO_2 tratate termic la diferite temperaturi, cu scopul de a se stabili o distincție clară între cele două procese.

Conform cu experimentele de adsorbție, alcoolul polivinilic este adsorbit la suprafața catalizatorilor, la întuneric, și s-a observat faptul că timpul necesar atingerii echilibrului este direct proporțional cu suprafața specifică a materialului. Astfel, pentru proba tratată la 200°C ce prezintă cea mai mare suprafață specifică, timpul necesar pentru atingerea echilibrului este de 240 min, în timp ce pentru proba tratată la 800°C , timpul de echilibru este atins după 30 min. S-a determinat modelul matematic după care decurge adsorbția utilizând izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin-Radushkevich. Pentru probele tratate sub 800°C , procesul de adsorbție decurge după modelul Dubinin-Radushkevich confirmându-se astfel porozitatea materialelor, în timp ce pentru proba tratată la 800°C , modelul Temkin descrie procesul de adsorbție.

În cazul studiilor de fotodegradare s-a observat faptul că proba tratată la 600°C prezintă cea mai bună activitate catalitică datorită prezenței formei cristaline anatas, cu un grad ridicat de cristalinitate și fără tensiuni în rețeaua cristalină. Eficiența procesului de degradare a APV în prezența TiO_2 600°C sub acțiunea radiației solare timp de 2 ore a fost de 80%. Procesul de degradare decurge după o cinetică de ordin întâi, cu viteza de reacție și timpul de înjumătățire egale cu $137.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ și respectiv 50 min, în prezența probei de TiO_2 600°C .

Acknowledgment

This paper was supported by the Post-Doctoral Programme POSDRU/159/1.5/S/137516, project co-funded from European Social Fund through the Human Resources Sectorial Operational Program 2007-2013.

Mulțumiri

Această lucrare a beneficiat de suport financiar prin proiectul „Parteneriat interuniversitar pentru excelența în inginerie - PARTING” prin contract de finanțare nr. POSDRU/159/1.5/S/137516, proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

References

- [1] Mazloomi Tabaei H.S., Kazemeini M., Fattahi M., *Preparation and characterization of visible light sensitive nano titanium dioxide photocatalyst*, Scientia Iranica C: Chemistry and Chemical Engineering 19(6) (2012) 1626-1631.
- [2] Ding H., Sun H., Shan Y., *Preparation and characterization of mesoporous SBA-15 supported dye-sensitized TiO₂ photocatalyst*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 169 (2005) 101-107.
- [3] Yan Z., Yu X., Zhang Y., Jia H., Sun Z., Du P., *Enhanced visible light-driven hydrogen production from water by a noble-metal-free system containing organic dye-sensitized titanium dioxide loaded with nickel hydroxide as the cocatalyst*, Applied Catalysis B: Environmental 160–161 (2014) 173-178.
- [4] Zangeneh H., Zinatizadeh A.A.L., Habibi M., Akia M., Hasnain Isa M., *Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 26 (2015) 1-36.
- [5] Tokiwa Y., Kawabata G., Jarerat A., *A modified method for isolating poly(vinyl alcohol)-degrading bacteria and study of their degradation patterns*, Biotechnology Letter 23(23) (2001) 1937-1941.
- [6] Solaro R., Corti A., Chiellini E., *Biodegradation of Poly(vinyl alcohol) with Different Molecular Weights and Degree of Hydrolysis*, Polymers for Advanced Technologies 11 (2000) 873-878.
- [7] Corti A., Solaro R., Chiellini E., *Biodegradation of poly(vinyl alcohol) in selected mixed microbial culture and relevant culture filtrate*, Polymer Degradation and Stability 75 (2002) 447-458.
- [8] Molea A., Popescu V., Rowson N.A., *A comparative study of the photo-catalytic performance of amorphous and nano-crystalline TiO₂*, Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications 9(3-4) 431-435.
- [9] Finley J.H., *Spectrophotometric determination of polyvinyl alcohol in paper coatings*, Analytical Chemistry 33 (1961) 1925-1927.
- [10] Langmuir I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*, Journal of the American Chemical Society 40(9) (1918) 1361-1403.
- [11] Molea A., Surchea A., Popescu V., *Influence of adsorbents on removal of copper ions from wastewater using adsorption and ion exchange process*, Acta Technica Napocensis - Environmental Engineering and Sustainable Development Entrepreneurship 4(1) (2015) 13-22.
- [12] Freundlich H.M.F., *Über die Adsorption in Lösungen*, Journal of Physical Chemistry 57(A) (1906) 385-470.
- [13] Vadi M., Rahimi M., *Langmuir, Freundlich and Temkin Adsorption Isotherms of Propranolol on Multi-Wall Carbon Nanotube*, Journal of Modern Drug Discovery and Drug Delivery Research (2014) V113. DOI: 10.15297/JMDDR.V113.01.
- [14] Moșneag S.C., Popescu V., Dinescu A., Borodi G., *Utilization of granular activated carbon adsorber for nitrates removal from groundwater of the Cluj region*, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering 48(8) (2013) 918-924.
- [15] Dubinin M.M., Radushkevich L.V., *The equation of the characteristic curve of the activated charcoa*, Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect. 55 (1947) 331-333.

- [16] Molea A., Popescu V., Rowson N.A., Dinescu A.M., *Influence of pH on the formulation of TiO₂ nano-crystalline powders with high photocatalytic activity*, Powder Technology 253 (2014) 22–28.
- [17] V. Popescu, I. Cojocaru, *Chimie Generală*, Ed. Sitech, Craiova (2009).
- [18] Kwon S., Fan M., Cooper A.T., Yang H., *Photocatalytic Applications of Micro- and Nano-TiO₂ in Environmental Engineering*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology 38 (2008) 197–226.