

**Raport Științific**  
**Membrane ultrafiltrante foto-active pentru decontaminarea apei**  
**Cod proiect PN-III-P1-1.1-TE-2021-0836, Contract de Finanțare nr. TE 120/ 2022**  
**Perioada de Raportare: 01.01.2023-31.12.2023**

**Etapa 2 Membrane de PVDF modificate cu heterostructuri magnetice ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pentru decontaminarea apei**

Pentru îndeplinirea obiectivelor propuse, în cadrul Etapei II de implementare am desfășurat, în conformitate cu planul de lucru al proiectului următoarele activități:

A2.1 Sinteza prin metode chimice a heterostructurilor de tipul ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - partea II

- În cadrul acestei activități a fost sintetizată prin metode chimice o heterostructura de tipul ZnO-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> având raportul dintre componente 1/1 și ferită de nichel substituie cu ioni de Co de tipul Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cu x=0.2; 0.4; 0.6; 0.8.

A2.2 Caracterizarea structurală și morfologică a heterostructurilor sintetizate -partea II

- Heterostructurile obținute în cadrul activității A2.1 au fost caracterizate prin difracție de raze X, spectroscopie FT-IR, EPR, Raman și microscopie TEM.

A2.3 Evaluarea proprietăților optice și magnetice ale heterostructurilor de tipul ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - partea II

- Proprietățile optice au fost evaluate cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis, iar comportamentul magnetic cu spectroscopia EPR.

A2.4 Evaluarea activității fotocatalitice a heterostructurilor de tipul ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - partea II

- Activitatea fotocatalitică s-a evaluat sub acțiunea luminii vizibile utilizându-se soluție de Rhodamina B.

A2.5 Fabricarea membranelor de PVDF modificate cu ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -partea I

- Am preparat membrane de PVDF modificate cu heterostructurile preparate în cadrul activității A2.1 prin metoda inversiei fazelor asistată de câmp magnetic.

A2.6 Caracterizarea structurală, compozițională și morfologică a membranelor obținute -partea I

- Caracteristicile structurale, compoziționale și morfologice au fost evidențiate prin tehnicile menționate în cadrul activității A2.2.

A2.7 Estimarea proprietăților de antifouling și a fluxului de apă a membranelor hibride preparate -partea I

- Proprietățile de antifouling au fost evaluate prin evaluarea caracterului hidrofîl/hidrofob al membranelor, urmând ca în etapa următoare să fie evaluate proprietățile de filtrare
- Porozitatea membranelor s-a evaluat prin tehnica BET

A2.8 Evaluarea ratei de îndepărtare a poluanților organici de către membranele de PVDF modificate cu heterostructuri ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -partea I

- Rata de îndepărtare a poluanților organici s-a determinat din teste de absorbție și fotocataliză, utilizând Rodamina B ca și poluant.

A2.9 Coordonarea - gestionarea proiectului și diseminarea rezultatelor -partea II

- Au fost prezentate trei comunicări la conferințe internaționale
- S-au publicat 2 articole ISI
- 1 articol ISI în evaluare
- Pagina web a proiectului a fost actualizată

Rezultatele obținute sunt detaliate în rapoartele de cercetare/ științifice prezentate în cele ce urmează.

## 1. Raport de cercetare preparare membrane modificate cu heterostructuri magnetice

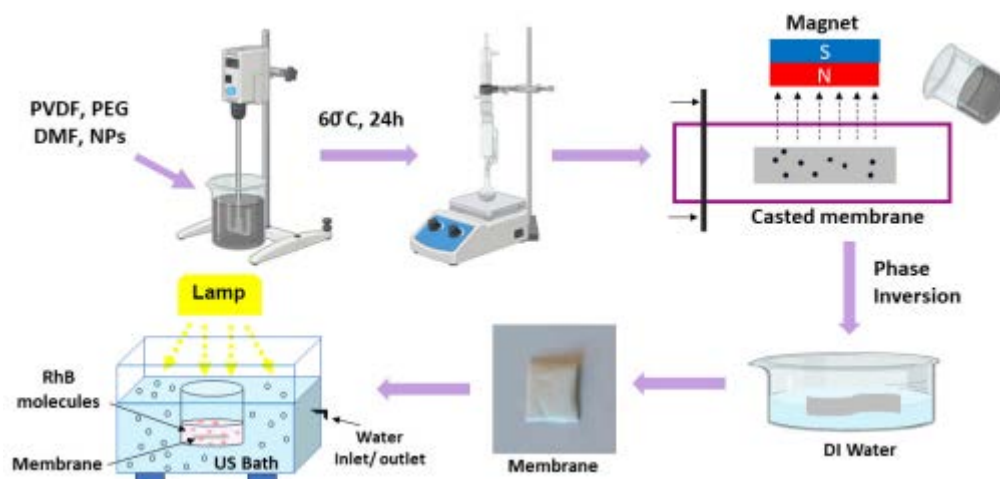
### 1.1 Membrane de PVDF modificate cu heterostructuri magnetice de tipul: $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$

**Obținerea nanocompozitelor  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ .** Obținerea nanocompozitelor  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  s-a realizat în două etape pornind de la sinteza nanoparticulelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , urmată de decorarea acestora cu ZnO.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  s-a obținut printr-un proces de precipitare, iar nanoparticulele de ZnO s-au format direct pe nanoparticulele de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  printr-un proces sol-gel.

**Obținerea nanoparticulelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .** Pentru sinteza nanoparticulelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , cantități stoechiometrice de azotat de fier nonahidrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) și azotat de cobalt hexahidrat ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) s-au dizolvat în câte 100 ml apă distilată. După dizolvare cele două soluții s-au amestecat și s-au ultrasonat încă o jumătate de oră până la obținerea unui amestec omogen. Ulterior, acestui amestec s-a adăugat în picături și la o viteză de agitare constantă o soluție de hidroxid de sodiu  $\text{Na}(\text{OH})$  2M până la  $\text{pH} = 12$ , obținându-se un precipitat brun. După terminarea procesului de precipitare, acesta s-a mai agitat încă 1h pentru a asigura transformarea completă a reactanților. Precipitatul obținut s-a spalat de mai multe ori cu apă bidistilată, după care s-a uscat în etuvă la  $70^\circ\text{C}$ , timp de 12 ore. În final, pulberea obținută s-a calcinat la  $550^\circ\text{C}$  timp de 2h.

**Decorarea nanoparticulelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cu ZnO.** Procesul de decorare s-a realizat prin atașarea directă a ZnO pe  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  printr-un proces sol-gel. Într-un pahar Berzelius s-au dispersat o cantitate stabilă de acetat de zinc hexahidrat  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98%) în 50 ml dietilenglicol (DEG) sub agitare magnetică. După dizolvarea reactanților se adaugă 1 ml apă. Amestecul se încălzește la  $160\text{-}180^\circ\text{C}$  timp de 10 min, după aceea se lasă în aer 4h pentru a se forma un sol. Ulterior acestui amestec s-au adăugat nanoparticulele de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dispersate în prealabil prin ultrasonare procesul continuând sub agitare magnetică, timp de 4h la  $160\text{-}180^\circ\text{C}$ . Produsul obținut s-a spălat prin centrifugări repetate cu etanol după care s-a uscat în etuvă la  $65^\circ\text{C}$ , timp de 24 ore.

**Obținerea membranelor hibride de PVDF- $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ .** Membranele hibride s-au preparat prin metoda de inversie a fazelor. 15% pulbere de PVDF și 5% polyethylene glycol (PEG-400) au fost dizolvate în N, N-dimetilformamidă (DMF). Soluția obținută a fost amestecată magnetic la  $60^\circ\text{C}$  pentru 24 h pentru a asigura dizolvarea completă a polimerului. După aceea au fost adăugate nanoparticulele și amestecate mecanic până ce s-a obținut o soluție omogenă. În următorul pas, s-a oprit amestecarea a fost oprită, iar soluția a fost menținută la  $60^\circ\text{C}$  pentru ca bulele de aer produse în timpul agitației să dispară. Soluția degazată a fost întinsă pe un substrat din folie de aluminiu utilizându-se un aplicator de filme de grosime ajustabilă (MSK-AFA-III). Viteza de întindere folosită a fost de 0.15 mm/s, grosimea filmului obținut este de  $160\mu\text{m}$ , lungimea filmului ajustabilă între 10-250mm iar lățimea e de max 150mm. După întindere s-a aplicat perpendicular pe suprafața membranei un câmp magnetic de 1.4 T pentru a asigura migrarea nanoparticulelor pe suprafața membranei. Membrana a fost imersată într-o baie de coagulare continuând apa bidistilată la temperatură de  $4^\circ\text{C}$  pentru a se detașa de către substrat. La o oră după imersare apa a fost schimbată deoarece apar diverse reziduri din procesul de polimerizare. Schema de preparare a membranelor este ilustrată în Schema 1. Membrana se păstrează în apă bidistilată până la utilizare. Au fost preparate 3 membrane, iar conținutul lor este prezentat în Tabelul 1 de mai jos.



Schema1. Ilustrarea schematică a preparării membranelor.

Tabelul 1. Conținutul probelor,

Proba	PVDF	DMF	PEG	nanoparticule
<b>PVDF</b>	15 % 2.7 g	80% 22880 μl	5% 1202 μl	-
<b>PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	15 % 2.7 g	79.3% 15429 μl	5% 801 μl	0.77% 140 mg
<b>PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO</b>	15 % 2.7 g	79.3% 15429 μl	5% 801 μl	0.77% 140 mg

Membranele obtinute sunt prezentate in imaginile de mai jos:

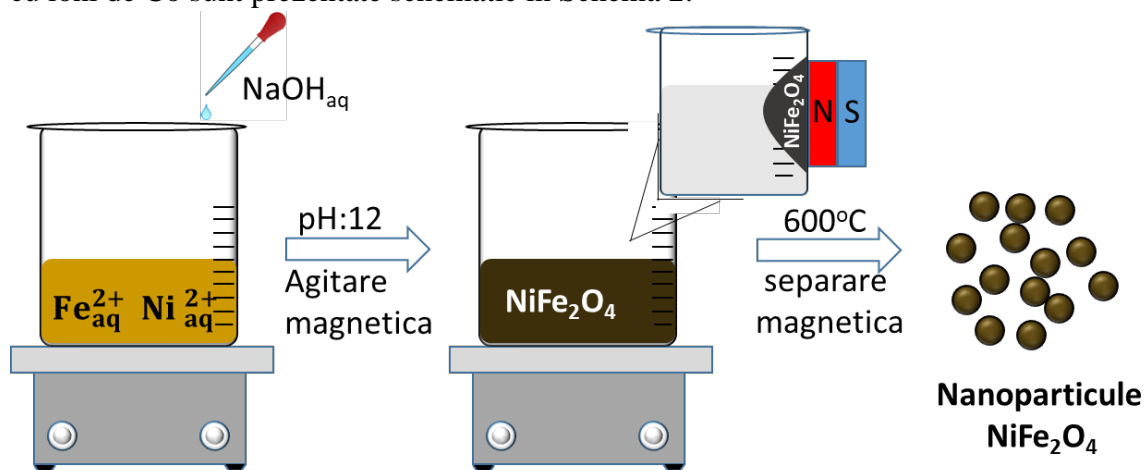
<b>PVDF</b>	<b>PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO</b>

## 1.2 Membrane de PVDF modificate cu ferita de nichel substituita cu ioni de cobalt $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

### Sinteza $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Nanoparticulele de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  substituite cu cobalt s-au format în urma reacției de precipitare. Cantități stoichiometrice de azotat de fier nonahidrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), azotat de nichel hexahidrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) și azotat de cobalt hexahidrat  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  s-au dizolvat în câte 100 ml apa distilata, iar după dizolvare cele două soluții s-au amestecat și s-au ultrasonat încă o jumătate de oră până la obținerea unui amestec omogen. Ulterior, acestui amestec s-a adăugat în picături și la o viteză de agitare constantă o soluție de hidroxid de sodiu  $\text{Na}(\text{OH})$

2M până la pH=12, obținându-se un precipitat brun. După terminarea procesului de precipitare, acesta s-a mai agitat încă 1h pentru a asigura transformarea completă a reactanților. Precipitatul obținut s-a spălat de mai multe ori cu apă bidistilată, după care s-a uscat în etuvă la 70°C, timp de 12 ore. În final, pulberea obținută s-a calcinat la 550°C timp de 2h. Etapele procesului de sinteză pentru obținerea nanoparticulelor de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> substituite cu ioni de Co sunt prezentate schematic în Schema 2:



Schema 2. Schema procesului de sinteză pentru obținerea nanoparticulelor de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> substituite cu ioni de Co.

Pentru studiu s-au preparat o serie de probe care diferă între ele prin concentrația de dopant, astfel: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>0,4</sub>Co<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>0,2</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Preparare PVDF-Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, x= 0.2.** Membranele hibride s-au preparat prin metoda de inversie a fazelor. 15% pulbere de PVDF și 5% polyethylene glycol (PEG-400) au fost dizolvate în N, N-dimethylformamide (DMF). Soluția obținută a fost amestecată magnetic la 60 °C pentru 24 h pentru a asigura dizolvarea completă a polimerului. După aceea au fost adăugate nanoparticulele de Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, x= 0.2, și amestecate mecanic până ce s-a obținut o soluție omogenă. În următorul pas, amestecarea a fost oprită, iar soluția a fost menținută la 60 °C pentru ca bulele de aer produse în timpul agitației să dispară. Soluția degazată a fost întinsă pe un substrat din folie de aluminiu utilizându-se un aplicator de filme de grosime ajustabilă (MSK-AFA-III). Viteza de întindere folosită a fost de 0.15 mm/s, grosimea filmului obținut este de 160μm, lungimea filmului ajustabilă între 10-250 mm iar lățimea e de max 150mm. După întindere s-a aplicat perpendicular pe suprafața membranei un câmp magnetic de 1.4 T pentru a asigura migrarea nanoparticulelor pe suprafața membranei. Membrana a fost imersată într-o baie de coagulare conținând apă bidistilată la temperatură de 4°C pentru a se detașa de către substrat. La o oră după imersare apa a fost schimbată deoarece apar diverse reziduri din procesul de polimerizare. Membrana se păstrează în apă bidistilată până la utilizare.

## 2. Raport științific privind caracteristicile morfo-structurale ale membranelor modificate cu heterostructuri magnetice

**2.1 Membrane de PVDF modificate cu heterostructuri magnetice de tipul: CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO**  
Structura cristalină a membranelor de PVDF modificate cu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO a fost analizată prin difracție de raze X. PVDF-ul este un polimer semicristalin care cristalizează în câteva faze polimorfice α, β, γ [doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.023], în mare majoritate fiind raportată un amestec de faze. Figura 1 prezintă difracțiile probelor obținute. Difractograma

membranei de PVDF este caracterizata de un pic intens la  $2\theta = 20.7^\circ$  atribuit planului de reflexie (110)/(220) a fazei  $\beta$  [[doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.034](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.034)]. Pe langa acest pic, apar picuri de intensitate mai redusa situate la  $18.8^\circ$ ,  $41.7^\circ$  specific planelor (020) and (111) ale fazei  $\alpha$  si la  $36.4^\circ$  caracteristic planului de reflexive (020) al fazei  $\beta$ , aparitia acestor plane sustin natura cristalina a membrane de PVDF. Prin aditiia nanoparticulelor se observa o descreștere a intensității si o lărgire a liniilor de difracție sugerând că interacția dintre polimer și nanoparticule există și influențează structura cristalină a PVDF-ului. Liniile de difracție specifice nanoparticulelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\text{ZnO}$  nu se observă probabil datorită concentrației lor scăzute.

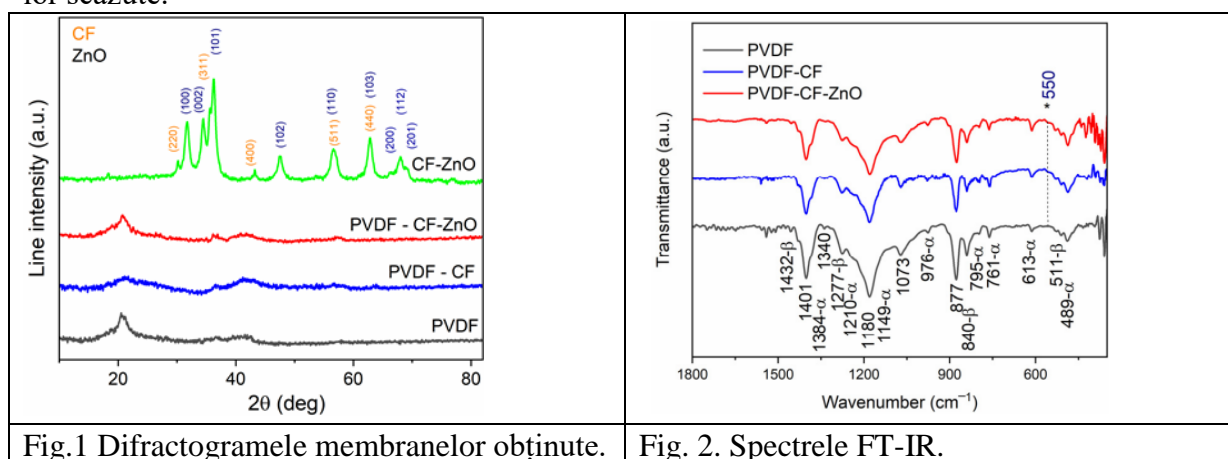


Fig.1 Difractogramele membranelor obținute.

Fig. 2. Spectrele FT-IR.

Pentru a obține mai multe informații legate de fazele polimorfice formate in PVDF in timpul procesului de sinteză s-au efectuat masuratori FT-IR. Spectrele obținute sunt prezentate în Figura 2. O inspecție vizuală a spectrelor relevă prezența a benzi similare atât în proba de PVDF nemodificată cu particule cât și în cea modificată. În acord cu rezultatele XRD, două faze polimorfice sunt identificate în probe prin prezența a benzilor specific de la  $761\text{ cm}^{-1}$  și  $613\text{ cm}^{-1}$ , caracteristice fazei  $\alpha$ , și a benzii de la  $1277\text{ cm}^{-1}$  caracteristice fazei  $\beta$ . Nu s-a observat o deplasare a benzilor prin aditiia nanoparticulelor. Membrane PVDF-CF prezintă o bandă de absorbție suplimentară de intensitate mica la  $550\text{ cm}^{-1}$  asociată vibrațiilor de întindere ale legăturii metal-oxigen în poziții tetraedrale datorat nanoparticulelor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Cand compozitul  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  este adăugat în membrane apare o nouă bandă de absorbție la  $386\text{ cm}^{-1}$  datorată vibrațiilor de întindere ale legăturii  $\text{Zn-O}$  [[doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.034](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.034)]. În aditie, toate spectrele prezintă benzi de absorbție datorate grupării  $\text{CF}_2$  la  $1400$ ,  $1070$  și  $876\text{ cm}^{-1}$ . O altă bandă intense se poate observa la  $1180\text{ cm}^{-1}$ , care de obicei este atribuită vibrației de întinderea legăturii  $\text{C-F}$  [[doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.023](https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.023)]. Pe lângă benzile prezentate, apar și benzi specific grupărilor  $\text{CH}_2$  la  $1340$ ,  $3016$  și  $2978\text{ cm}^{-1}$ .

Pentru a evalua morfologia membranelor s-a utilizat microscopia SEM. În Figura 3 sunt prezentate imaginile membranelor de PVDF: fața superioară, partea de jos și în secțiune

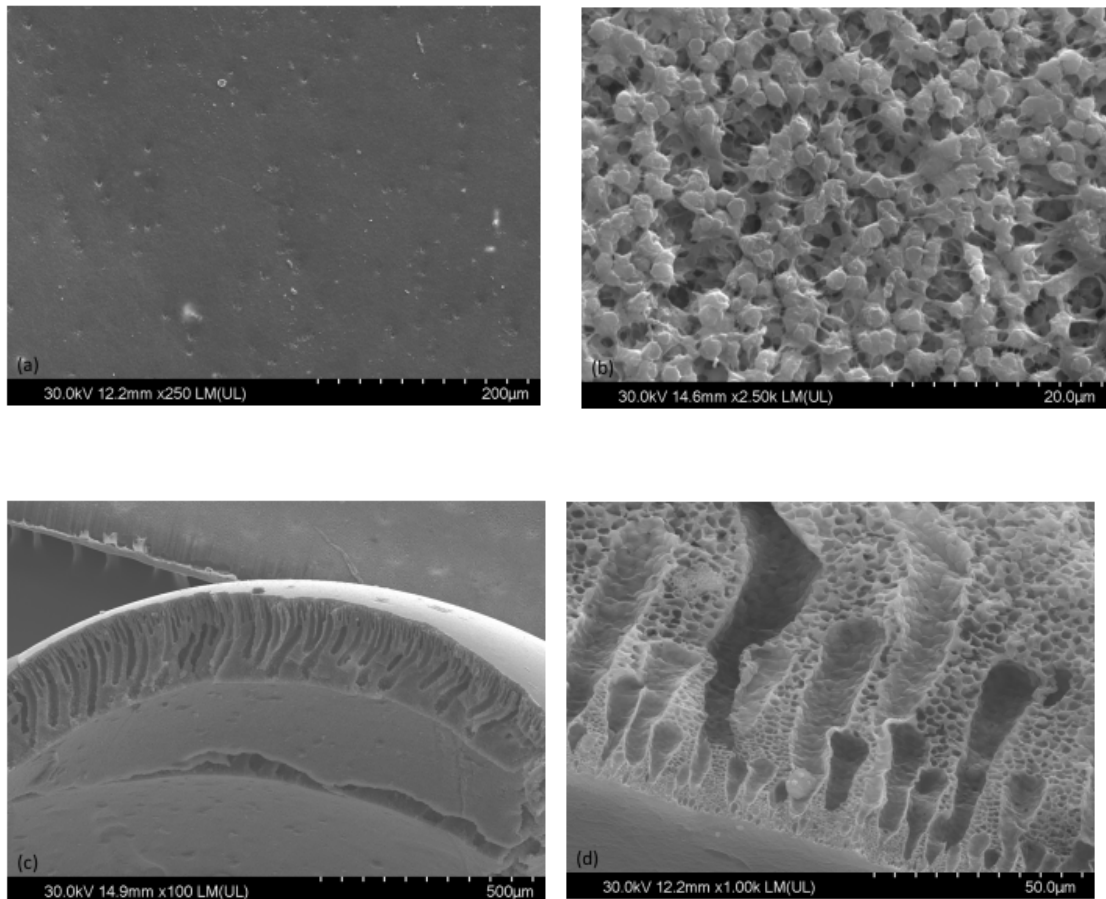
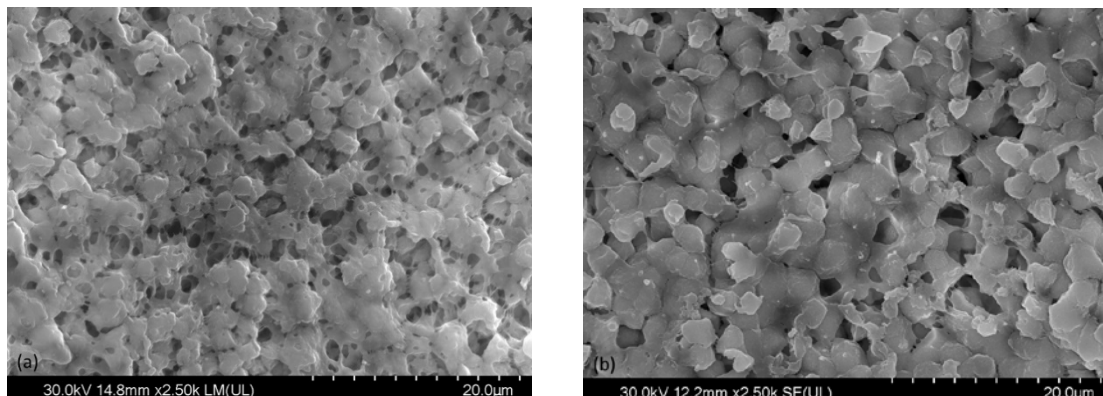


Fig. 3 Imagini SEM ale membranei de PVDF.

Se poate observa că membrana are o structură asimetrică divizată în trei straturi. Pe fața superioară, s-a format un strat dens care se continuă cu cavități având o structură de tip finger înconjurată de un strat poros. Grosimea membrane este de aproximativ 180  $\mu\text{m}$ . Diametrele cavităților variază între 5 și 15  $\mu\text{m}$ . În partea inferioară, s-a format un strat poros cu o structură globulară. Morfologia membranelor hibride este similară cu cea a membrane de PVDF. Prezența nanoparticulelor pe partea superioară a membrane se poate observa în Figura 4 a,b. Măsurătorile EDX confirmă prezența O, Co și a Fe în adăția C și F specific PVDF (Figura 4c). Mai mult, Zn, O, Co și Fe observate în membrana de PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO, dovedesc existența materialului compozit pe suprafața membrane (Figura 4d). Imaginile de mapping prezintă nanoparticule de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> în PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figura 4e). În cazul PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO, materialul compozit este mai uniform distribuit pe suprafața membranei.





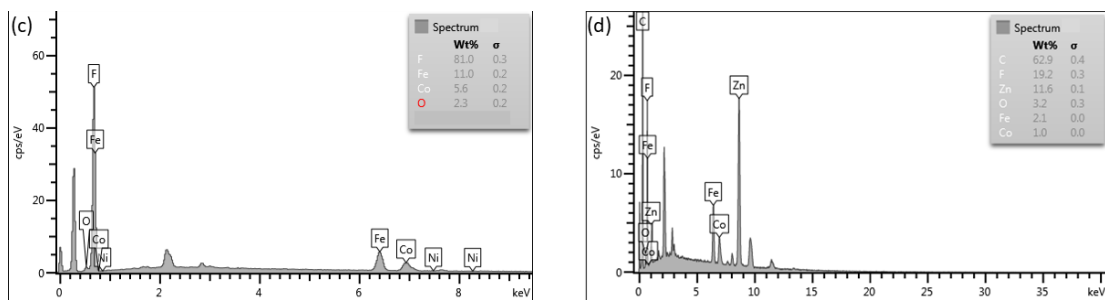
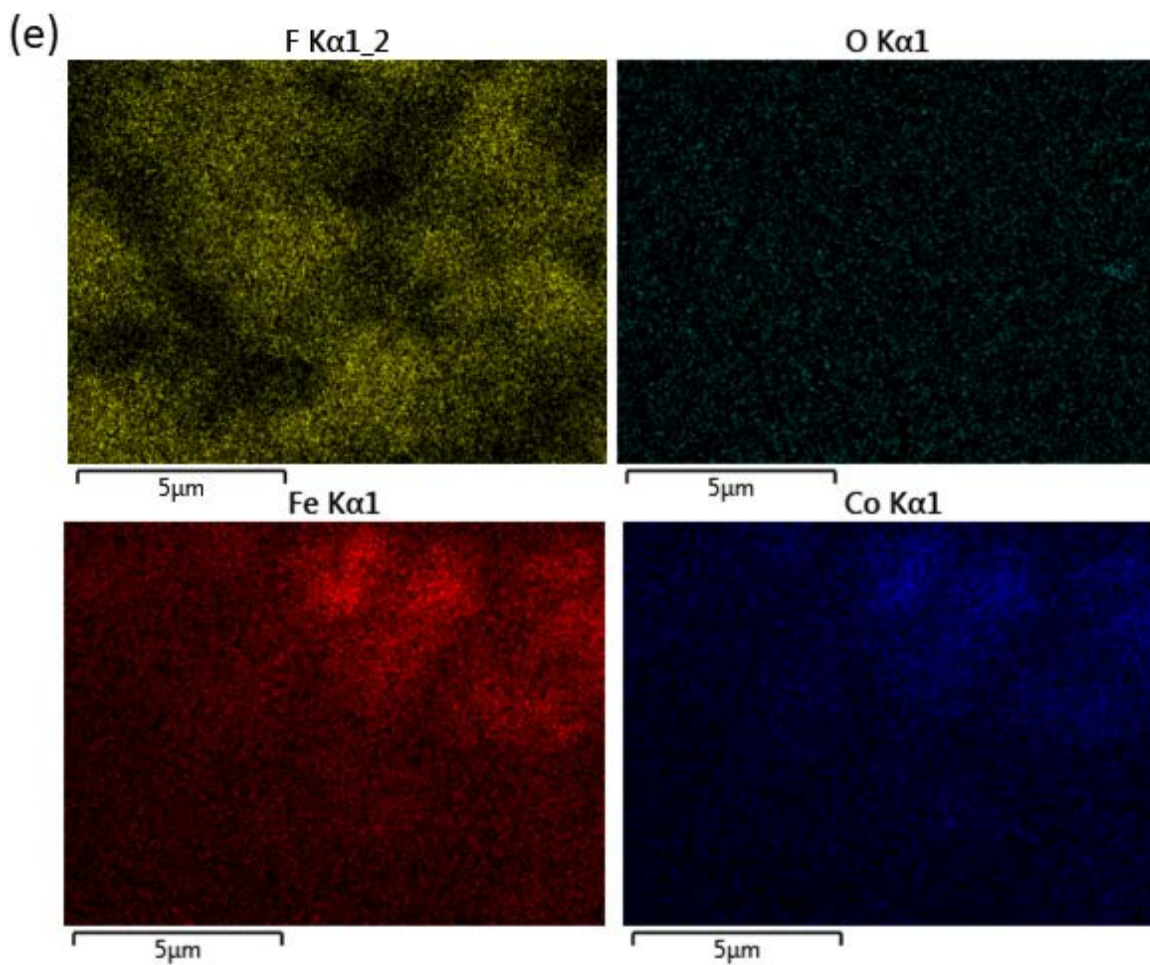


Fig4. Imaginile SEM ale membranelor PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a) si PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO (b). Spectrele EDX ale celor doua membrane (c, d).



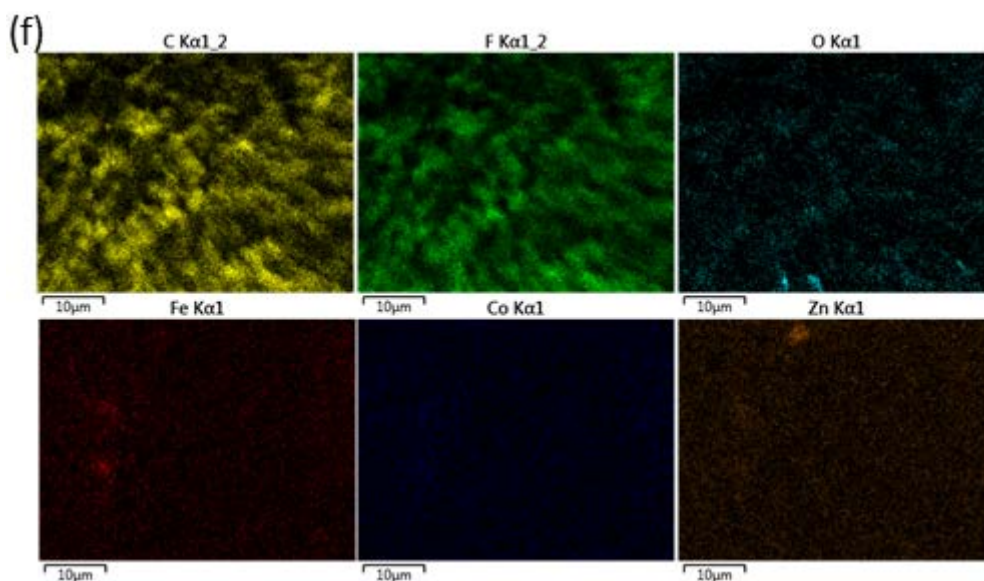


Fig.4 Hartile elementale ale membranelor PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (e) si PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO (f).

Prezenta feritei de cobalt si a materialului compozit in membranele hibride poate fi dovedita prin spectroscopie EPR. Spectrele obtinute sunt prezentate in Figura 5. Membrana PVDF-CF prezinta un semnal larg intens si asimetric specific nanoparticulelor de ferita de cobalt. Linia de rezonanta este larga datorita interactiilor dipolare si orientarii aleatoare a momentelor magnetice avand diferite axe de simetrie de usoara magnetizare si asimetria este datorata orientarii aleatoare a nanoparticulelor magnetice [[doi.org/10.1007/s11051-012-1156-2](https://doi.org/10.1007/s11051-012-1156-2)]. Suprapus peste acest semnal la campuri magnetice mai mare exista un semnal mai ingust probabil datorat ionilor de Fe<sup>3+</sup> situati in pozitii avand simetrie octaedrala in structura feritei de cobalt [[doi.org/10.1063/1.1332417](https://doi.org/10.1063/1.1332417)]. Semnalul membrane PVDF-CF-ZnO este similar cu cel al PVDF-CF, dar mai putin intens datorita continutului mai mic de ferita de cobalt, in plus, acest spectru prezinta un semnal la  $g \sim 2$  datorat starilor de defecte din ZnO [[doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146448](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146448)].

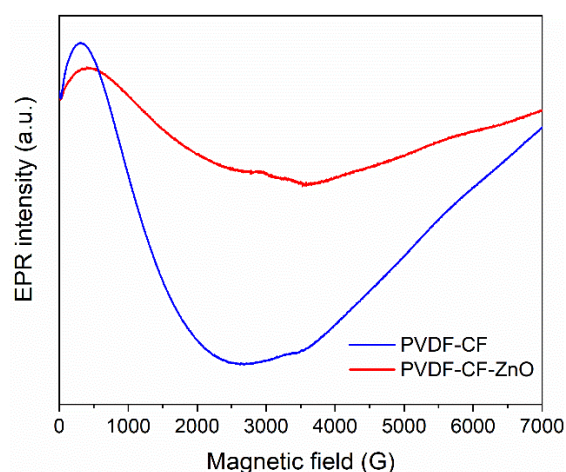


Fig.5 Spectrele EPR ale membranelor preparate.

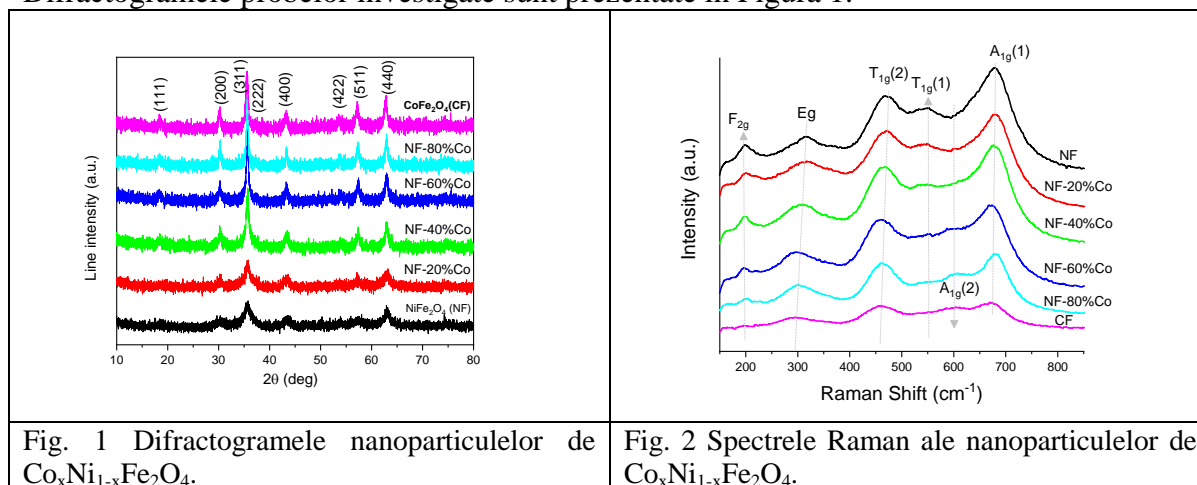
## 2.2 Membrane de PVDF modificate cu nanoparticule magnetice de tipul: Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Pentru inceput s-a realizat analiza structurala, morfologica, optica si fotocatalitica a nanoparticulele de ferita de nichel substituita cu ioni de cobalt, iar proba cu performantele fotocatalitice cele mai mari a fost utilizata pentru a modifica membrana de PVDF.



### 2.2.1. Caracterizarea $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Informatii legate de fazele structurale obtinute au fost obtinute prin difractie de raze X. Difractogramele probelor investigate sunt prezentate in Figura 1.



Toate picurile de difractie sunt indexate cu structura cristalina specifica feritelor care este cubica cu fete centrate (fcc) si apartine grupului spatial Fd3m (JCPDS card No.00-010-0325 & 00-022-1086). Picul caracteristic  $2\theta=35.7^\circ$ , corespunzator planului cristalin (311) a fost utilizat pentru a calcula dimensiunea de cristalite sizes  $D_{(311)}$  pentru toate probele. In cazul feritei de nickel (NF) aceasta este de 4.5 nm si creste prin dopajul cu ioni de Co ajungand la 12 nm pentru ferita de Co (CF). Deasemenea parametrul de retea  $a$  creste cu dopajul si cresterea concentratiei de Co de la 8.3335Å for NF to 8.3663Å for CF, acest lucru se datoreaza faptului ca raza ionica a  $\text{Co}^{2+}$  (0.78 Å) este mai mare decat cea a  $\text{Ni}^{2+}$  (0.69 Å).

Pentru a afla mai multe informatii legate de variatia microstructurii am efectuat masuratori Raman. Structura cristalina a feritelor de Co-Ni asa cum am precizat este cubica, apartinand grupului spatial Fd3m, cu 8 unitati per celula unitara continand 56 de atomi, iar cea mai mica celula Bravais este formata din 2 unitati per formula unitate cu 14 atomi. Analiza teoretica prezice cinci moduri optice Raman active, care sunt cunoscute ca  $A_{1g}$ ,  $E_g$  si trei  $T_{2g}$ . Modurile Raman implica miscarea oxigenului in ambele site-uri tetraedrice si octaedrice. In plus, modul  $A_{1g}$  este cauzat de intinderea simetrica a atomilor de oxigen de-a lungul legaturilor Fe-O,  $E_g$  si  $T_{2g}(3)$  sunt datorate bendingului simetric si asimetric a oxigenului in raport cu Fe si  $T_{2g}(2)$  este intinderea asimetrica a Fe si O,  $T_{2g}(1)$  este miscarea de translatare a intregului  $\text{FeO}_4$  (Fe in pozitie tetraedrica impreuna cu patru atomi de oxigen) [39]. In feritele cubice cu structura spinel, modurile de peste  $600\text{ cm}^{-1}$  implica de obicei miscarea oxigenului in pozitie tetraedrica (situl A), iar modurile de frecventa mai joasa corespund gruparilor octaedrale (situl B) [<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.016>].

Spectrele Raman la temperatura camerei sunt prezentate in Figura 2. Sunt detectate urmatoarele moduri Raman caracteristicilor feritei de Ni:  $A_{1g}$ ,  $E_g$  and  $T_{2g}(3)$ ,  $T_{2g}(2)$ ,  $T_{2g}(1)$ . Deplasarea frecventei pentru modurile active raman reflect modificarile structurii retelei cristaline. Redistributia distantei intre legaturile Fe-O si Co-O in pozitii tetraedrale a condus la aparitia umarului datorat  $A_{1g}(2)$ .

Morfologia probelor a fost evidentiata pin microscopie de transmisie prin scanare STEM. O selectie a imaginilor obtinute este prezentata in Figura 3.

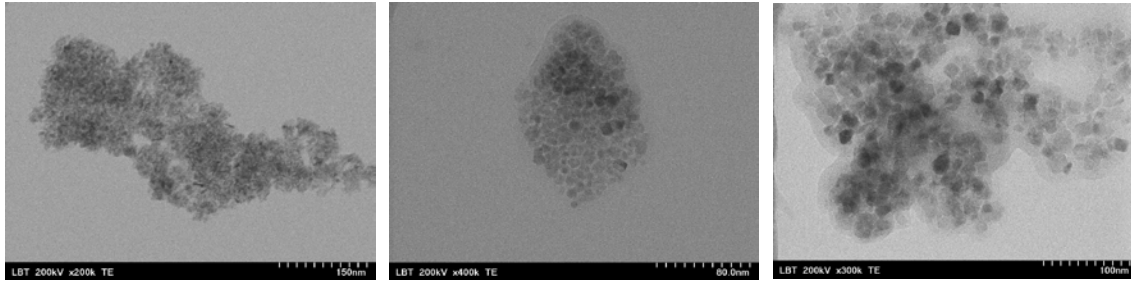


Fig.3 Imagini STEM ale nanoparticulelor  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Așa cum se poate observa nanoparticulele prezintă formă poliedrală cu o mica tendință de aglomerare. Dimensiunea nanoparticulelor crește cu creșterea concentrației de Co de la 5 nm în cazul feritei de nichel la 12 nm în cazul feritei de cobalt.

Informații despre comportamentul momentelor magnetice din probe se pot obține din rezonanța feromagnetică. Probele au fost analizate la temperatura camerei în banda Q cu un spectrometru RPE, ELEXYS E 500. Spectrele obținute la temperatura camerei sunt prezentate în Figura 4. Nanoparticulele de ferita de nichel prezintă un semnal de rezonanță simetric reflectând interacțiunea de supercimb dintre momentele magnetice și ionii metalici vecini. Prin dopajul cu ioni de Co semnalul devine mai larg și asimetric datorită interacției dipolare și naturii anizotropice a cobaltului conducând la anizotropie puternică de suprafață. Asimetria se datorează orientării aleatoare a momentelor magnetice având direcții diferite a axelor de anizotropie. Parametrii experimentali obținuți sunt prezentați în Tabelul 2. Se observă că pe măsură ce dopajul cu ioni de Co crește, câmpul de rezonanță se deplasează spre câmpuri mai mici, iar, câmpul intern și lățimea de linie crește.

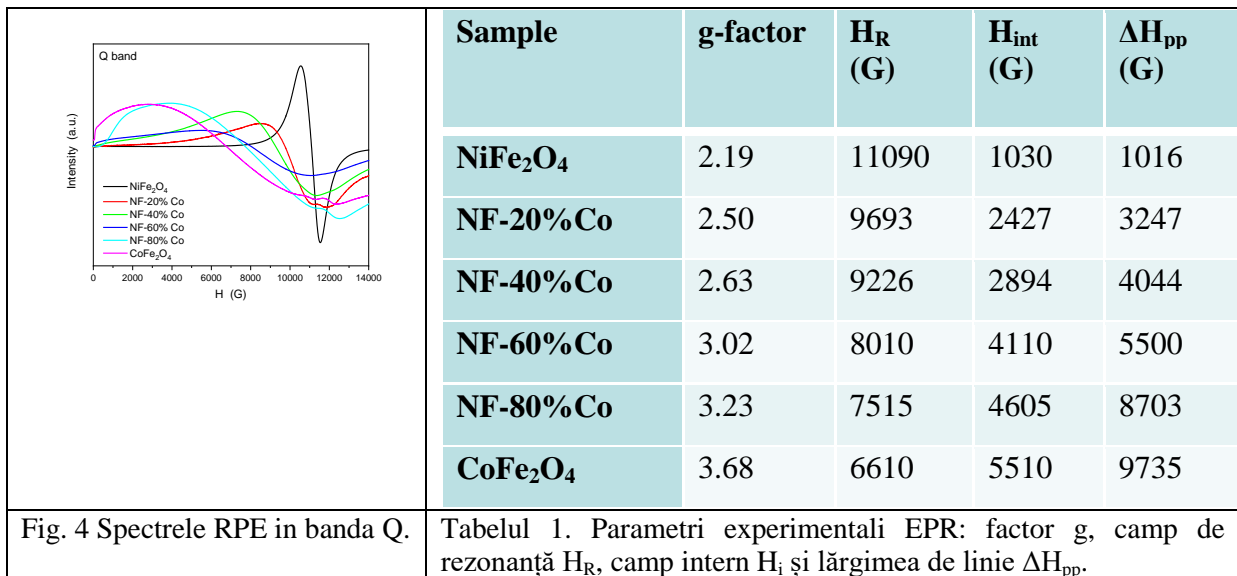


Fig. 4 Spectrele RPE în banda Q.

Tabelul 1. Parametri experimentali EPR: factor g, câmp de rezonanță  $H_R$ , câmp intern  $H_i$  și lățimea de linie  $\Delta H_{pp}$ .

### 2.2.1. Caracterizarea membranei PVDF- $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , $x=0.2$ .

Pentru a evidenția modificarea membranei de PVDF cu  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  am recurs la difracția de raze X. Figura 1 prezintă spectrele de difracție ale membrane de PVDF, a membrane modificate și a nanoparticulelor de  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $x=0.2$ . Membrana modificată prezintă picurile de difracție specific PVDF, iar pe lângă acestea în special la unghiuri mari se observă picul corespunzător planului cristalin (411) specific feritei de nichel.

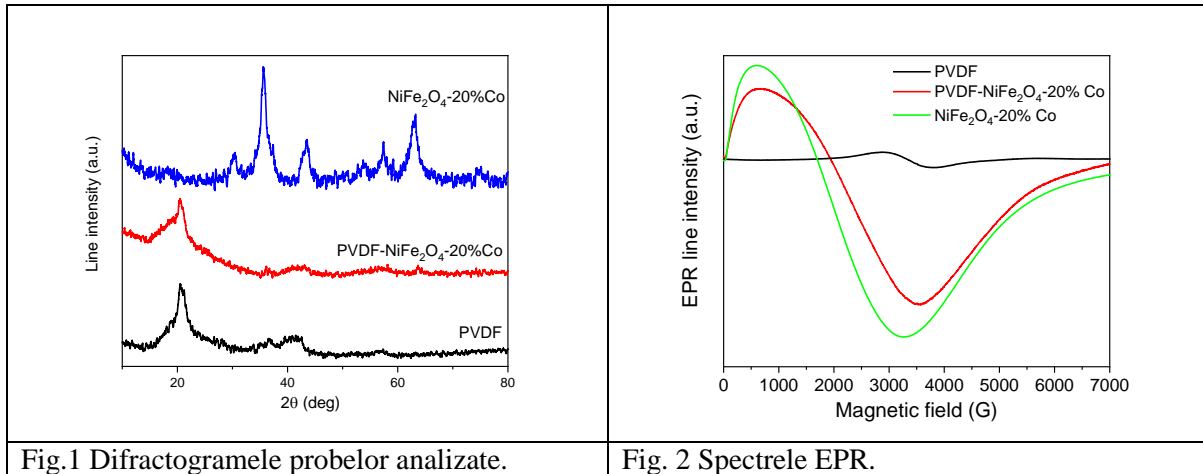


Fig.1 Difractogramele probelor analizate.

Fig. 2 Spectrele EPR.

Prezenta nanoparticulelor de  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $x=0.2$  este mai bine evidentiata in spectrele EPR (Figura 2). Spectrele EPR prezinta o linie de rezonanta larga si asimetrica specifica feritei  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Morfologia membranei modificate cu nanoparticule de  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $x=0.2$  a fost analizata cu microscopia SEM. Figura 3 prezinta imaginea SEM a fetei superioare a membranei si in sectiune transversala.

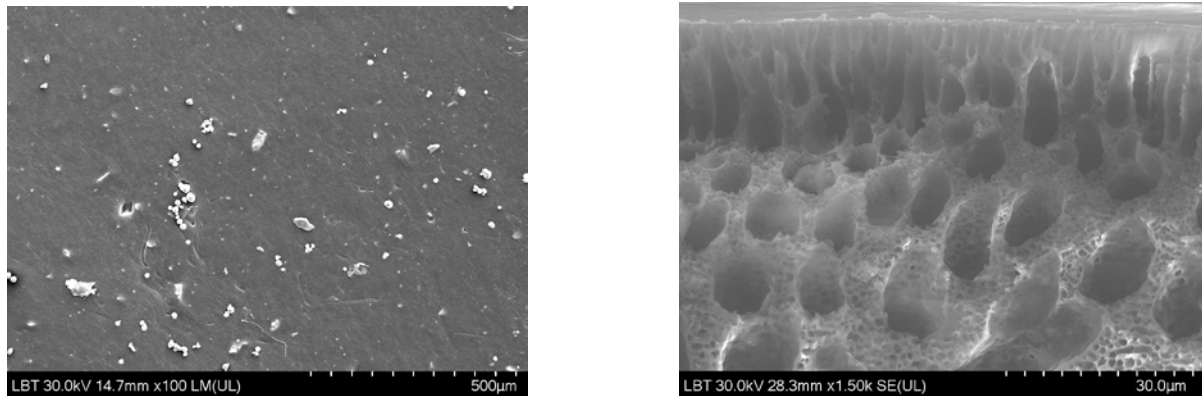


Fig. 3 Imagini SEM cu membrana PVDF- $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Pe suprafata membranei se observa nanoparticule de  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  aglomerate in clusteri sferici. Imaginea in sectiune indica prezenta unui strat poros cu cavitati vertical aliniate avand diametrul mediu de aproximativ  $10\ \mu\text{m}$ .

## 2. Raport științific privind potentialul de antifuling si fluxul de apa ale membranelor preparate

Un factor important care influenteaza potentialul de antifuling al membranelor si implicit capacitatea de filtrare este hidrofilicitatea. Aceasta caracteristica poate fi evaluata prin masurarea unghiului de contact dintre apa si suprafata sa. Un unghi de contact mic asigura caracterul hidrofil si a buna capacitate de antifuling a membrane. In Figura 1 sunt prezentate unghiul de contact al membranelor preparate. Unghiul de contact a membrane de PVDF este de  $89^\circ$ , dar dupa modificarea suprafetei sale cu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  acesta descreste la  $72^\circ$  respectiv la  $50^\circ$ .

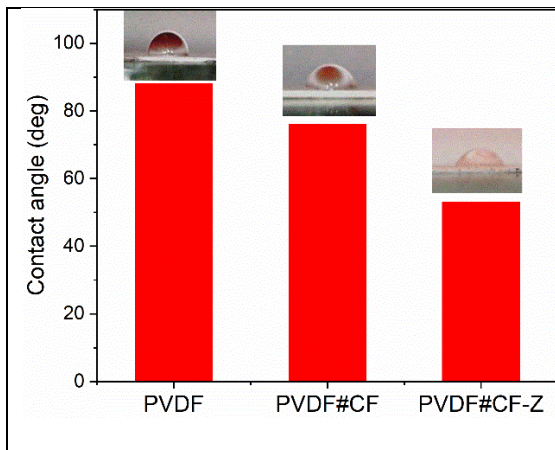


Fig. 1 Unghiul de contact al membranelor PVDF, PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO.

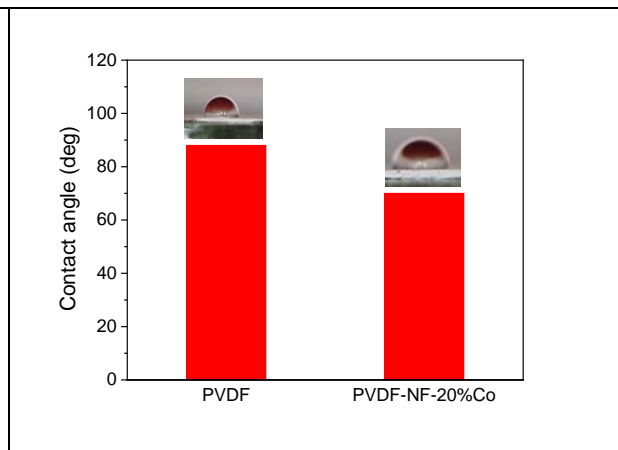


Fig. 2 Unghiul de contact al membranelor PVDF, PVDF- Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Figura 2 prezinta unchiul de contact in cazul membranei PVDF modificate cu nanoparticule Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Asa cum se poate observa in figura 2, hidrofilicitatea membrane de PVDF creste dupa modificarea suprafetei. Unghiul de contact pentru membrana PVDF- Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fiind de 77°. In concluzie, cea mai buna hidrofilicitate s-a obtinut pentru membrana modificata cu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO, probabil datorita gruparilor hidroxil prezente pe suprafata ZnO [[doi.org/10.1002/app.48920](https://doi.org/10.1002/app.48920)].

Un alt factor care influenteaza proprietatile de antifling este porozitatea membranelor si aria suprafetei specific, de aceea acestea au fost determinate cu ajutorul analizei BJH (metoda Barrett, Joyner si Halenda) utilizand tehnica de adsorbție/desorbție. Caracteristicile generale datorate ariei suprafetei specific ( $S_{BET}$ ), volumele de pori si diametrele porilor pentru membrana de PVDF, PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO sunt prezentate in Tabelul 1.

Table 1. Caracteristicile texturale ale membranelor de PVDF si a celor modificate.

Sample	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Pores Volume (cm <sup>3</sup> /g)	D (nm)
PVDF	3.27	0.0079	15.63
PVDF-CF	4.01	0.0173	24.74
PVDF-CF-ZnO	3.94	0.0177	28.56
PVDF-Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.79	0.0242	18.39

Dupa cum era de asteptat, aria suprafetei specific a probelor creste de la 3.27 m<sup>2</sup>/g la 4.01 m<sup>2</sup>/g pentru proba PVDF-CF respectiv 5.79 pentru PVDF-Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, impreuna cu volumul porilor de la 0.0079 cm<sup>3</sup>/g la 0.0177 cm<sup>3</sup>/g si 0.0242 cm<sup>3</sup>/g, depinzand de tipul de nanoparticule inglobate in matricea de polimer. Toate membranele prezinta o distributie a porilor in domeniile mezo (2 ÷ 50 nm) si macro (>50 nm), dupa cum se poate observa in Figura 3.

Membrana de PVDF prezinta o distributie a porilor multimodala care demonstreaza prezenta neuniforma a porilor, predominand porii macro avand diametrul in jur de 100 nm. Dupa inglobarea nanoparticulelor, porii devin mai adanci, cresc in volum si sunt mai uniformi dupa cum se poate observa atat in cazul membranei PVDF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO cat si in

cazul PVDF-Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Prin urmare, pe baza dimensiunii porilor membranele au potentialul de a fi utilizate ca si membrane microfiltrante [[doi.org/10.3390/polym15051143](https://doi.org/10.3390/polym15051143)].

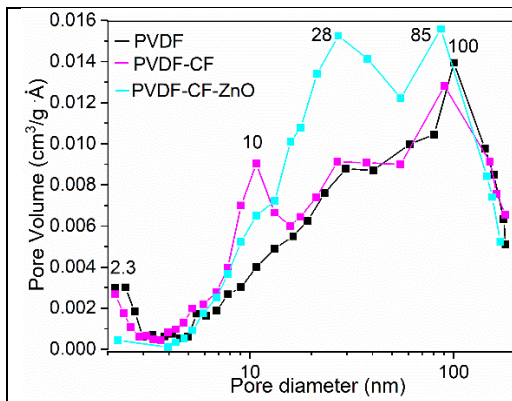


Fig. 3 Distribuția volumului porilor în membranele PVDF modificate cu CF și CF-ZnO.

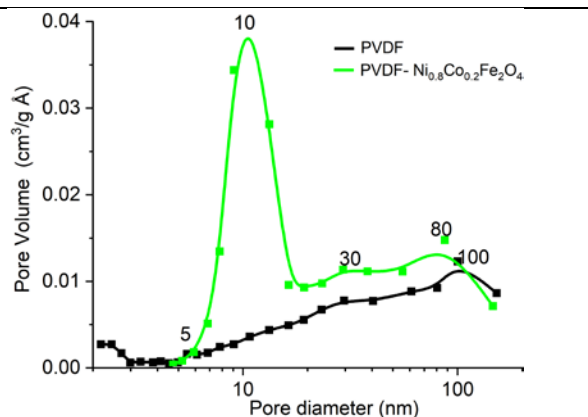


Fig. 4 Distribuția volumului porilor în membranele PVDF modificate cu Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### 3. Raport științific privind proprietățile fotocatalitice ale membranelor de PVDF modificate cu heterostructuri de tipul ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### 4.1 Membrane de PVDF modificate cu heterostructuri magnetice de tipul: CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO

Pentru a verifica răspunsul optic al membranelor preparate și a putea explica mecanismul de fotocataliza am analizat probele cu spectroscopia UV-Vis. Spectrele obținute sunt prezentate în Figura 1a.

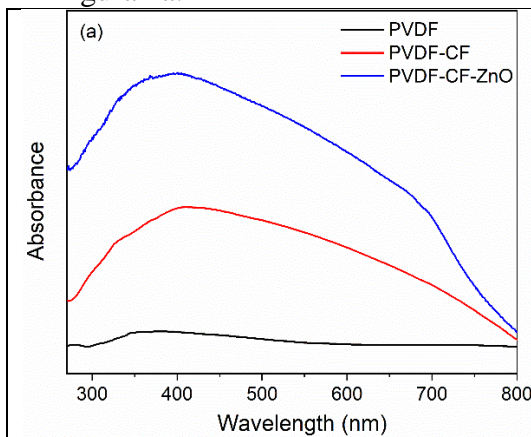


Fig. 1a Spectrele UV-Vis ale membranelor preparate.

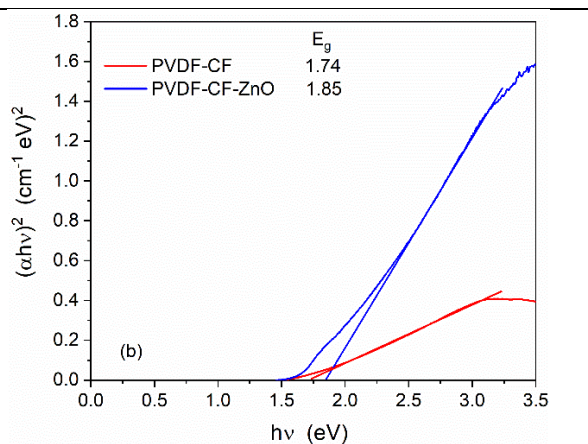


Fig. 1b Evaluarea energiei benzii interzise utilizând ecuația lui Tauc.

Membrana de PVDF prezintă o bandă de absorbție slabă în domeniul 300-500 nm. După modificarea acesteia cu nanoparticulele de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO, banda de absorbție se lărgeste și se intensifică în tot domeniul vizibil, aceasta fiind datorată transferului de sarcină din banda de valență puternic hibridizată a orbitalilor O *p* și Co *d* în banda de conducție a stărilor Fe *d* din poziții tetraedrale [[doi.org/10.1007/s10008-021-04989-9](https://doi.org/10.1007/s10008-021-04989-9)].

Energia benzii interzise a membranelor modificate a fost evaluată prin extrapolarea porțiunii liniare din dependența  $(\alpha h\nu)^2$  în funcție de energia fotonică  $h\nu$  utilizând ecuația lui Tauc (Figura 1b). Energia benzii interzise a membranei PVDF-CF este de 1.74 eV, valoare care a fost raportată anterior pentru nanoparticulele de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [[doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.054](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.054)]. În cazul membrane modificate cu CF-ZnO, valoare



energiei benzii intersize este mai mare datorita prezentei ZnO, care este cunoscut ca fiind un semiconductor de banda larga [10.1088/0034-4885/72/12/126501]. Avand in vedere raspunsul in domeniul vizibil al membranelor modificate am utilizat lumina vizibila pentru experimentele de fotocataliza.

Procentul de indepartare a RhB din solutie in prezenta membranelor obtinute s-a evaluat sub actiunea luminii vizibile. Procesul de indepartare este unul complex implicand adsorbția, fotoliza și fotocataliza. Figura 2 prezinta rata de indepartare a RhB in cazul celor trei membrane preparate. Prima coloana prezinta adsorbția și a doua fotocataliza pentru fiecare proba dupa 5h de adsorbție la intuneric și respective iradiere.

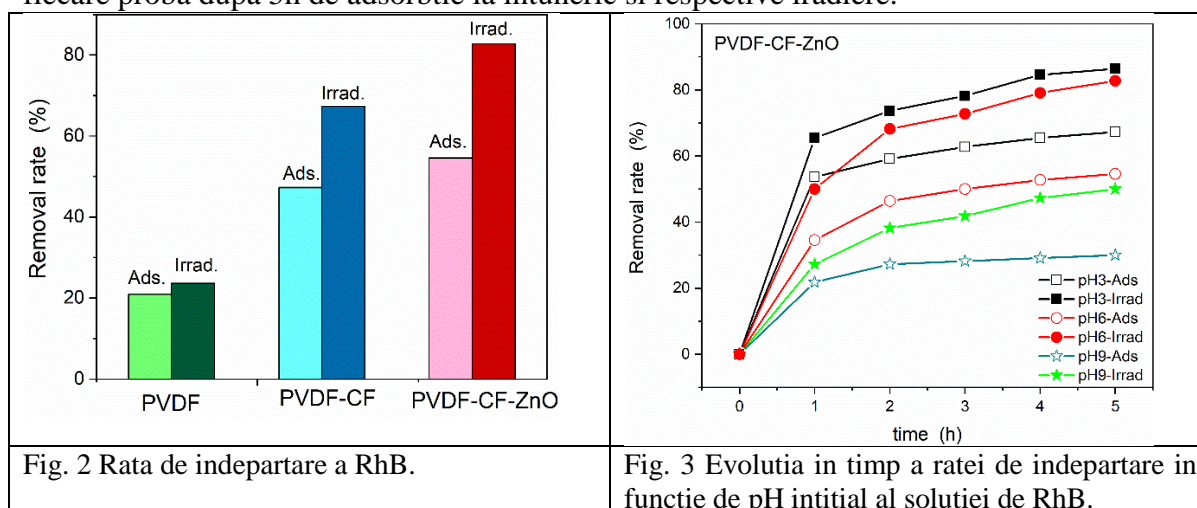


Fig. 2 Rata de indepartare a RhB.

Fig. 3 Evolutia in timp a ratei de indepartare in functie de pH initial al solutiei de RhB.

Diferenta de aproximativ 2.7% dintre rata de indepartare in cazul iradierii și a adsorbției la intuneric pentru membrana de PVDF reprezinta fotoliza. In cazul membranelor hibride, rata de indepartare sub actiunea luminii vizibile creste de la 67% in cazul membranei PVDF-CF la 83 % pentru membrana PVDF-CF-ZnO. Cresterea capacitatii de adsorbție prin adaugarea  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  și  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  este sustinuta de rezultatele obtinute din masuratorile unghiului de contact care arata cresterea hidrofilicitatii și de catre rezultatele porozitatii care dovedesc cresterea suprafetei specifice. Imbunatatirea activitatii fotocatalitice a membrane modificate cu nanocompozitul  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  poate fi datorata beneficiului heterojonctiunii, prin care se asigura o intarziere in procesul de recombinare a sarcinilor fotogenerate și de asemenea un potential redox favorabil [doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.182].

Unul din parametri care influenteaza procesul de adsorbție și in consecinta pe cel al degradării fotocatalitice este pH-ul solutiei. pH-ul influenteaza proprietatile de suprafata ale fotocatalizatorului cum ar fi sarcina de suprafata și dissocierea poluantilor [doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.088]. Prin urmare am determinat efectul pH-ului solutiei initiale asupra ratei de indepartare a RhB. Pentru experimente am utilizat un pH al solutiei initiale in domeniul 3-9, suprafata membrane a fost de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ , iar rezultatele obtinute sunt prezentate in Figura 3. In solutie bazica (pH = 9), rata de indepartare este mica probabil datorita repulsiei dintre membrana și moleculele de poluant, care sunt ambele incarcate negative [doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.061]. Aceasta repulsie conduce la o adsorbție slaba a moleculelor de RhB pe suprafata membrane, rezultand in activitate fotocatalitica slaba. Un pH acid spre neutru (pH = 3 și 6) a fost mai favorabil decat cel basic. pH = 3 a condus la cea mai mare capacitate de adsorbție și rata de indepartare, dar diferenta dintre rata de indepartare și capacitatea de adsorbție este mai mica decat in cazul pH = 6, ceea ce inseamna ca mediul neutru este favorabil pentru proprietatile fotocatalitice și prin urmare activitatii de autocuratare.

Un alt parametru care influenteaza procesul de fotocataliza este concentratia de poluant. Pentru a verifica impactul concentratie de RhB asupra ratei de indepartare in cazul



membranei de PVDF-CF-ZnO, au fost utilizate trei concentratii de poluant si anume 0.5, 1, and  $2 \times 10^{-5}$  M. Ratele de indepartare obtinute dupa 5 ore de adsorbtie la intuneric si iradiere cu lumina vizibila in cazul concentratiilor mentionate sunt prezentate in Figura 3. In acord cu Figura 3, concentratia de  $1 \times 10^{-5}$  M este benefica pentru activitatea fotocatalitica, aceasta concentratie stimuleaza radicalii liberi si transferul sarcinilor dealungul suprafetei fotocatalizatorului. Un dozaj mai mare conduce la o adsorbtie excesiva de molecule de RhB, care blocheaza transmisia luminii si in consecinta impiedica procesul de fotocataliza [10.1016/j.cej.2021.129705].

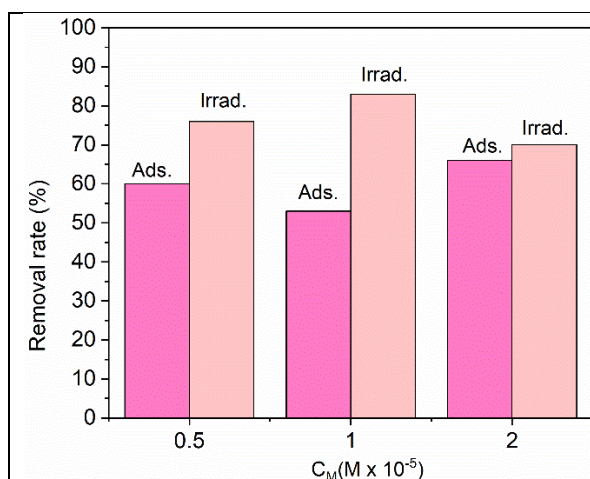


Fig. 3 Efectul concentratie de RhB asupra capacitatii de indepartare a membranei PVDF-CF-ZnO.

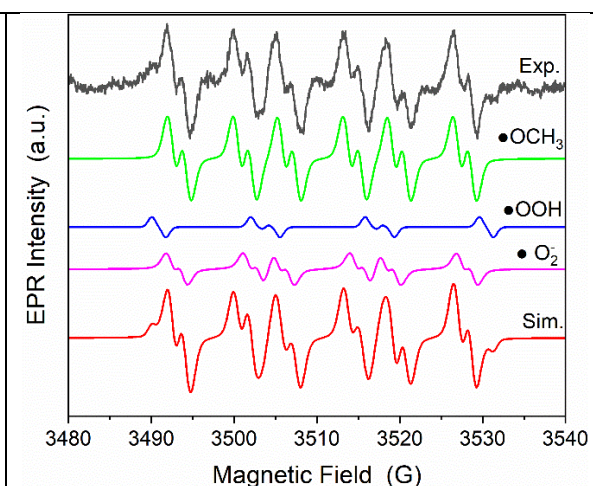


Fig. 4 Spectrul experimental si cel simulat al spin aductilor DMPO-ului generati de membrana PVDF-CF-ZnO sub actiunea luminii vizibile timp de 25 min.

Pentru a obtine mai multe informatii care sa ajute la elucidarea mecanismului de fotocataliza am identificat speciile reactive de oxygen (ROS) care sunt generate de membranele hibride sub actiunea radiatiei vizibile cu ajutorul spectroscopiei EPR cuplata cu tehnica capcanelor de spin. ROS sunt specii active capabile sa descompuna moleculele organice. Spectrele experimentale ale spinilor aducti generate de membranele hibride dunt similar. Ca exemplu in Figura 4 este prezentat spectrul obtinut prin iradierea membranei PVDF-CF-ZnO cu lumina vizibila timp de 25 min. Spectrul este unul complex continand mai multe linii de rezonanta specific spinilor aducti generate sub actiunea luminii vizibile. Pentru a identifica spinii aducti care contribuie la formarea acestui spectru am efectuat simularea spectrului experimental.

Spectrele au fost simulate tinand cont de urmatoarele trei contributii:  $\bullet$ DMPO- $OCH_3$  ( $a_N = 13.73$  G,  $a_H = 11.59$  G,  $a_H = 0.99$  G,  $g = 2.0098$ ),  $\bullet$ DMPO- $OOH$  ( $a_N = 13.60$  G,  $a_H = 11.45$  G,  $a_H = 1.06$  G,  $g = 2.0097$ ), si  $\bullet$ DMPO- $O_2^-$  ( $a_N = 13.221$  G,  $a_H = 8.04$  G,  $a_H = 1.54$  G,  $g = 2.0098$ ). Spinul aduct  $\bullet$ DMPO- $OCH_3$  se datoreaza interactiei dintre radicalii hidroxil ( $\bullet OH^-$ ) si solventul DMSO.  $\bullet OOH$  se obtine prin protonarea radicalului superoxid,  $O_2^-$ , rezultat din interactia dintre electronii fotogenerati si  $O_2$  adsorbit. Tabelul 1 prezinta spii aducti generate de ambele membrane modificate si concentratia lor relativa. Analizand concentratia relativa a spinilor aducti generate rezulta ca membrana PVDF-CF genereaza numai radicali superoxide, in timp ce membrana PVDF-CF-ZnO membrane produce, pe langa radicalii superoxid si radicali hidroxil.

Pe baza rezultatelor prezentate mai sus, mcanismul de fotocataliza poate fi explicat in urmatorii pasi: (i) moleculele de RhB molecules aunt atasate pe suprafata si in porii membraneor; (ii) iradierea cu energie mai mare decat energia benzii interzise a feritei de Co va genera perechi electron-gol; (iii) daca perechile generate nu se recombinataunci electronii fotogenerati din banda de conductie a feritei de Co vor interactiona cu  $O_2$  adsorbit pe

suprafata rezultand radicali  $\bullet\text{O}_2^-$  sau, in cazul CF-ZnO, ei vor migra in banda de conductie a ZnO si aici vor interactiona cu  $\text{O}_2$  adsorbit rezultind radicali  $\bullet\text{O}_2^-$ . In acelasi timp, o parte din goluri din banda de valenta a ZnO vor migra in banda de valenta a feritei de Co, aici datorita potentialului benzii de valenta a feritei de Co, care este mai mic decat potentialul de oxidare a perechilor redox  $\text{OH}^-/\bullet\text{OH}$  si  $\text{H}_2\text{O}/\bullet\text{OH}$ , aceste reactii nu pot avea loc [doi.org/10.1002/cssc.202001398]. Astfel, doar golurile ramase in banda de valenta a ZnO pot participa in reactii de oxidare. Astfel se poate explica de ce membrana PVDF-CF nu genereaza radicali  $\bullet\text{OH}^-$ .

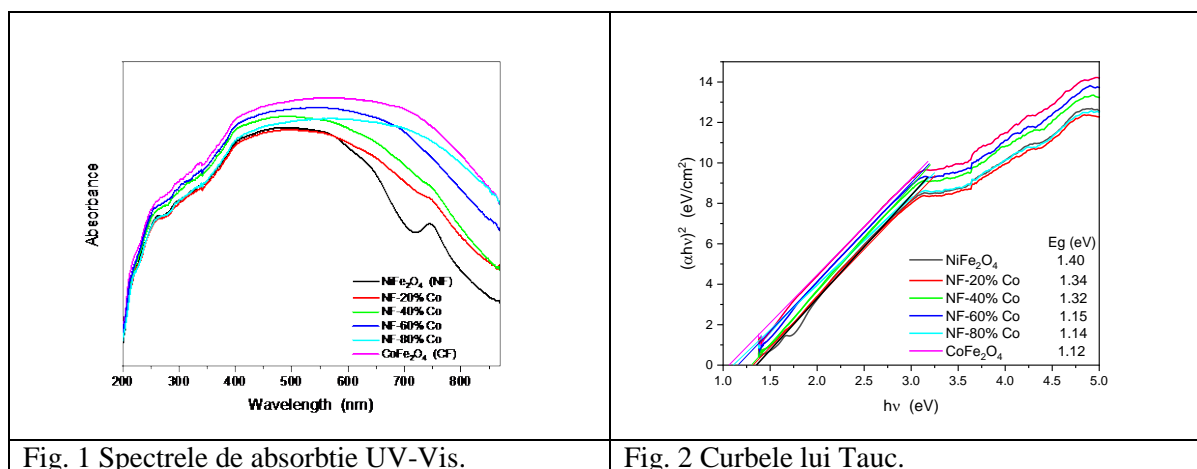
Tabelul 1. Spinii aductii generati de membranele PVDF-CF si PVDF-CF-ZnO impreuna cu concentratia lor relativa.

Sample	$\bullet\text{OCH}_3$ (%)	$\bullet\text{OOH}$ (%)	$\bullet\text{O}_2^-$ (%)
PVDF-CF	0	23	77
PVDF-CF-ZnO	30	6	64

## 4.2 Membrane de PVDF modificate cu nanoparticule magnetice de tipul $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

### 4.2.1. Evaluarea activitatii fotocatalitica a nanoparticulelor de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Activitatea fotocatalitica este influentata de mai multi factori, iar unul dintre ele este energia benzii interzise. Pentru a o determina am utilizat ecuatia lui Tauc pe baza spectrelor de absorbtie UV-Vis. Figura 1 prezinta spectrele de absorbtie pentru toate probele de  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Spectrul UV-Vis este datorat tranzitiei electronice dintre o banda de energie mai joasa catre o banda avand energia mai ridicata, in cazul feritei de nichel se datoreaza tranzitiei electronice dintre nivelul O 2p din banda de valenta catre orbitalul Fe 3d din banda de conductie [https://doi.org/10.1021/jp806704y]. Prin substitutia cu ioni de Co, maximul absorbtiei si muchia de absorbtie variaza, dar toate probele prezinta raspuns in tot spectrul vizibil, de unde rezulta ca acestea pot fi utilizate in experimente de fotocataliza iradiate cu lumina vizibila. Figura 2 prezinta curbele lui Tauc si anume  $(\alpha h\nu)^2$  in functie de  $h\nu$  corespunzatoare tranzitiilor premise directe. Prin extrapolarea portiunii liniare la punctul 0 se obtine valoarea energiei benzii interzise. Valorile calculate sunt inserate in insetul Figurii 2.



Dupa cum se poate observa din valorile calculate energia benzii interzise scade cu cresterea concentratiei de ioni de cobalt datorita cresterii distantei interatomice dintre ionii metalelor tranzitionale ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ ) si oxygen. Activitatea fotocatalitica a fost evaluate sub

actiunea luminii vizibile impotriva unei solutii de RhB. Experimentul a avut loc intr-un reactor de laborator echipat cu o lampa de halogen de 400 W si o baie de ultrasunete. 10 mg solutie au fost imersate in 10 ml solutie apoasa de Rh Bavand concentratia de  $1 \times 10^{-5}$  M. Distanța dintre lampa si vasul de reactive a fost fixate la 50 cm. Fiecare experiment de degradare s-a efectuat continuu timp de 5h.

Inainte de a fi supuse iradierii, probele au fost tinute in suspensie la intuneric pentru a se atinge echilibrul de adsorbție/desorbție. Rezultatele obtinute sunt prezentate in Figura 3. Capacitatea de adsorbție a feritei de nichel si a probelor avand continut mic de ioni de Co este la aproximativ 38%, iar pe masura ce continutul de Co creste si se ajunge la ferita de cobalt capacitatea de adsorbție scade fiind in intervalul 10-15%. Acest comportament poate fi explicat prin scaderea suprafetei specifice a nanoparticulelor prin cresterea dimensiunii lor, asa cum s-a observat din STEM. Astfel cu cat suprafata este mai mare cu atat interactiunea dintre grupurile functionale de pe suprafata si moleculele de RhB este mai mare fiind favorabil procesului de adsorbție [doi:10.3390/nano10081473]. Rata de indepartare a RhB dupa 5 h de iradiere este prezentata in Figura 3. Dintre toate probele cea cu continut de 20% Co prezinta eficienta cea mai buna.

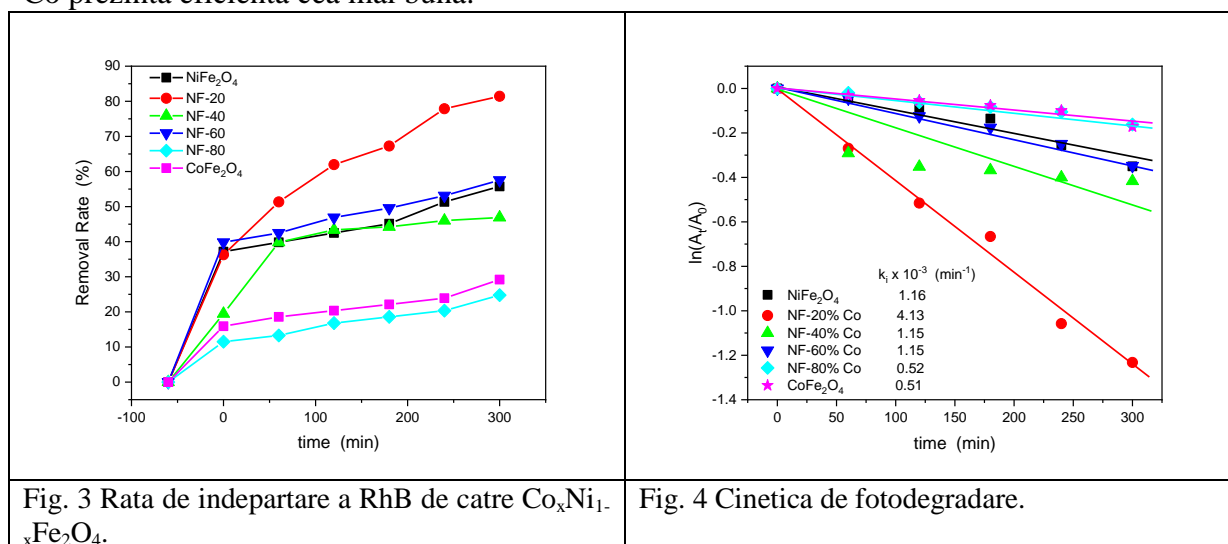


Fig. 3 Rata de indepartare a RhB de catre  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Fig. 4 Cinetica de fotodegradare.

Modelul cinetic de ordinal intai a fost aplicat pentru a descrie procesul de fotocataliza:

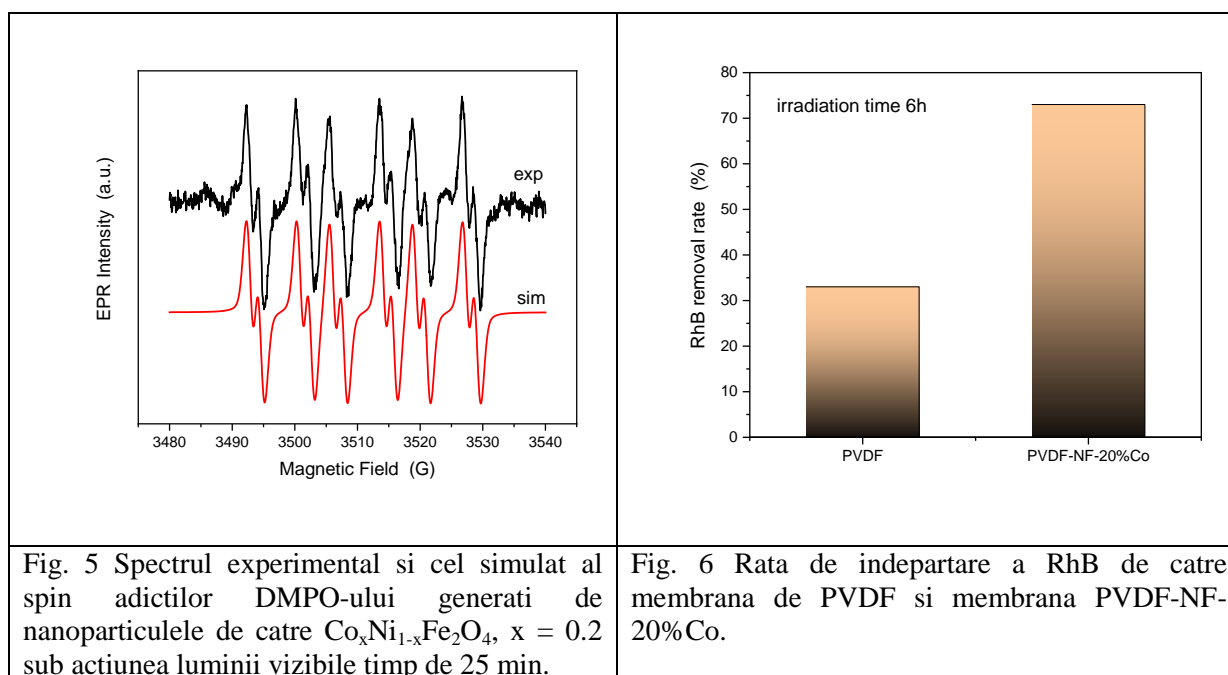
$$-\ln \frac{A_t}{A_0^*} = k_t * t,$$

unde  $A_t$  reprezinta absorbanta RhB la timpul  $t$ ;  $A_0^*$  este absorbanta RhB dupa adsorbția la intuneric;  $t$  – timpul de iradiere;  $k_t$  – constanta cineticii de fotocataliza.

Valorile experimentale au fost fitate cu ecuatia descrisa anterior, iar dependentele corespunzatoare in functie de timpul de iradiere sunt prezentate in Figura 4. In insetul acestei figure sunt prezentate valorile constantei cineticii de fotocataliza obtinute in urma fitarii. In urma analizei rezultatelor obtinute rezulta ca performantele fotocatalitice ale probei cu continut de 20% Co sunt net superioare celorlalte probe fiind de aproape 4 ori si respective 8 ori imbunatatite comparative cu cele ale feritei de nichel, respective cobalt. Astfel aceasta proba a fost aleasa pentru a modifica membrana de PVDF.

Pentru a intelege mai bine mecanismul de fotocataliza am analizat speciile reactive de oxygen generate de aceasta proba sub actiunea luminii vizibile. Acestea au fost evidentiate prin utilizarea spectroscopiei EPR cuplata cu tehnica capcanelor de spin. Ca si capcana de spin a fost utilizat DMPO. 10 mg de proba a fost introdusa intr-un mililitru de DMSO (1 mL)

si amestecate cu DMPO de concentratie 0.2 mol/L si apoi supuse iradierii cu lumina vizibila. Probele au fost pregatite imediat inaintea masuratorilor si apoi transferate intr-un tub capilar optimizat pentru masuratori pe probe lichide. Figura 5 prezinta spectrul experimental obtinut.



Pentru a identifica speciile responsabile de acest semnal, s-a efectuat simularea spectrului. Spectrul experimental a fitat foarte bine cu spectrul spinului aduct al  $\bullet\text{DMPO-O}_2^-$  avand urmatorii parametri ai Hamiltonianului de spin:  $g=2.0098$ ,  $\Delta H=1.38$  G,  $a_N=13.2474$  G,  $a_H^\beta=8.0109$  G, and  $a_H^\gamma=1.6051$  G. Neasteptat, proba genereaza doar  $\text{O}_2^-$  cee ace inseamna ca pozitia maximului benzii de valenta are potentialul de oxidare mai mic decat cel al perechilor redox:  $\text{OH}^-/\bullet\text{OH}$  si  $\text{H}_2\text{O}/\bullet\text{OH}$ , in consecinta aceste reactii nu pot avea loc [<https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.10.040>]. Prin urmare, activitatea fotocatalitica a probei se datoreaza doar radicalilor superoxid generati de proba sub actiunea luminii vizibile.

#### 4.2.2. Evaluarea activitatii fotocatalitice a membranelor de PVDF modificate cu nanoparticule de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , $x=0.2$

Rata de indepartare a RhB din solutie sub actiunea luminii vizibile de catre mambrana de PVDF modificata cu nanoparticule de  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $x=0.2$  s-a evaluat dupa 6h de iradiere. Rezultatele obtinute sunt prezentate in Figura 6. Rata de indepartare este un process synergic intre procesul de adsorbctie si cel de fotocataliza.

In urma a 6 h de iradiere, prin utilizarea membranei PVDF-NF-20%Co, aproape 70% din RhB a fost indepartata, capacitatea de indepartare fiind imbunatatita de 2 ori prin modificarea membranei de PVDF cu nanoaprticulele de  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $x=0.2$ . Acest lucru se datoreaza cresterii hidrofilicitatii membranei prin adaugarea nanoparticulelor de ferita si procesului de fotocataliza induse de acestea.

**Toate activitățile prevăzute în această etapă au fost realizate integral.**

**Rezultatele obținute** fiind următoarele:

- Raport de cercetare preparare membrane modificate cu heterostructuri magnetice

- Raport științific privind caracteristicile morfo-structurale ale membranelor modificate cu heterostructuri magnetice
- Raport științific privind potentialul de antifling și fluxul de apă ale membranelor preparate
- Raport științific privind proprietățile fotocatalitice ale membranelor de PVDF modificate cu heterostructuri de tipul ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

**Diseminarea rezultatelor** s-a realizat prin:

- **Participare la conferințe:**

1. D. Toloman, A. Petran, A. Popa, M. Stefan, D. Silipas, C. Leostean, B.S. Vasile, O. Pana, Z-scheme ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@pDOPA-ZnO heterojunctions using polyDOPA as electron transfer layer for enhanced visible light photocatalytic activity, EMRS - European Materials Research Society, Spring Meeting 2023, 29 Mai - 2 Iunie, Strasbourg, Franta – prezentare orală, ID prezentare: #00859
2. D Toloman, M Stefan, O Pana, C Leostean, S Macavei, M Suci, A Popa, PVDF membranes modified with Ni-Co ferrites for water treatment, 14th International Conference 2023, PROCESSES IN ISOTOPES AND MOLECULES, Cluj-Napoca 2023, prezentare poster T4-44.
3. A Popa, M Stefan, O Pana, S Macavei, C Leostean, M Suci, D Toloman, Facile preparation of PVDF / CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO hybrid membranes for water depollution, 14th International Conference 2023, PROCESSES IN ISOTOPES AND MOLECULES, Cluj-Napoca 2023, prezentare poster T4-33.

- **Publicare in reviste cotate ISI:**

1. Adriana Popa, Maria Stefan, Sergiu Macavei, Ioana Perhaita, Lucian Barbu Tudoran, Dana Toloman, Facile Preparation of PVDF/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO Hybrid Membranes for Water Depollution, Polymers 2023, 15, 4547. <https://doi.org/10.3390/polym15234547>
2. Dana Toloman, Maria Stefan, Sergiu Macavei, Lucian Barbu-Tudoran, Adriana Popa, Photocatalytic Self-Cleaning PVDF Membrane Blended with MWCNT-ZnO Nanocomposites for RhB Removal. Coatings 2023, 13, 594. <https://doi.org/10.3390/coatings13030594>
3. Ovidiu Pana, Anca Petran, Adriana Popa, Maria Stefan, Teofil Danut Silipas, Cristian Leostean, Bogdan Stefan Vasile, Dana Toloman, Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>-ZnO heterojunction interfaced with poly(L-DOPA) electron transfer mediator layer for enhanced visible light photocatalytic activity, in evaluare –J. Alloys. Compd.cod: S-23-22115

- **Pagina web:** <https://www.itim-cj.ro/PNCDI/photomemb/>

**Membrane ultrafiltrante foto-active pentru decontaminarea apei**  
**Cod proiect PN-III-P1-1.1-TE-2021-0836, Contract de Finanțare nr. TE 120/ 2022**  
**Perioada de Raportare Intermediară: 01.01.2023-31.12.2023**

- **Rezumatul etapei -**

**Etapa 2 Membrane de PVDF modificate cu heterostructuri magnetice ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pentru decontaminarea apei**

Pentru îndeplinirea obiectivelor propuse, în cadrul Etapei II de implementare am desfășurat, în conformitate cu planul de lucru al proiectului următoarele activități:

A2.1 Sinteza prin metode chimice a heterostructurilor de tipul ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - partea II

- În cadrul acestei activitati a fost sintetizata prin metode chimice o heterostructura de tipul ZnO-CoFe<sub>2</sub>O avand raportul dintre componente 1/1 si ferita de nichel substituita cu ioni de Co de tipul Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cu x=0.2; 0.4; 0.6; 0.8.

A2.2 Caracterizarea structurala si morfologica a heterostructurilor sintetizate -partea II

- Heterostructurile obtinute in cadrul activitatii A2.1 au fost caracterizate prin difractie de raze X, spectroscopie FT-IR, EPR, Raman si microscopie TEM.

A2.3 Evaluarea proprietăților optice și magnetice ale heterostructurilor de tipul ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - partea II

- Proprietatile optice au fost evaluate cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis, iar comportamentul magnetic cu spectroscopia EPR.

A2.4 Evaluarea activității fotocatalitice a heterostructurilor de tipul ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - partea II

- Activitatea fotocatalitica s-a evaluat sub actiunea luminii vizibile utilizandu-se solutie de Rhodamina B.

A2.5 Fabricarea membranelor de PVDF modificate cu ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> –partea I

- Am preparat membrane de PVDF modificate cu heterostructurile preparate in cadrul activitatii A2.1 prin metoda inversiei fazelor asistata de camp magnetic.

A2.6 Caracterizarea morfo-structurala si compozitionala a membranelor obtinute-parte I

- Caracteristicile structurale, compozitionale si morfologice au fost evidentiate prin tehnicile mentionate in cadrul activitatii A2.2.

A2.7 Estimarea proprietatilor de antifouling si a fluxului de apa a membranelor hibride preparate-parte I

- Proprietatile de antifouling au fost evaluate prin evaluarea caracterului hidrofil/hidrofob al membranelor, urmand ca in etapa urmatoare sa fie evaluate proprietatile de filtrare
- Porozitatea membranelor s-a evaluat prin tehnica BET

A2.8 Evaluarea ratei de indepartare a poluantilor organici de catre membranele de PVDF modificate cu heterostructuri ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> –partea I

- Rata de indepartare a poluantilor organici s-a determinat din teste de adsorbție si fotocataliza, utilizand Rodamina B ca si poluant.

A2.9 Coordonarea - gestionarea proiectului si diseminarea rezultatelor-parte II

- Au fost prezentate 3 comunicari la conferinte internationale
- S-au publicat 2 articole ISI
- 1 articol ISI – in evaluare
- Pagina web a proiectului a fost actualizata

Rezultatele obtinute sunt detaliate in rapoartele de cercetare/ stiintifice

Pagina web: <https://www.itim-cj.ro/PNCIDI/photomemb/>

Director proiect  
Dr. Toloman Dana

