



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII,
FAMILIEI ȘI PROTECȚIEI
SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU
2007-2013



Instrumente Structurale
2007 - 2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



**Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala doctorală de Inginerie
Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului**



TEZĂ DE DOCTORAT

**Materiale nanostructurate pe bază de ZnO cu
proprietăți fotocatalitice și antimicrobiene**

**ZnO based nanostructured materials with
photocatalytic and antimicrobial properties**

**Doctorand,
Ing. Mariana (Bușilă) IBĂNESCU**

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

**Conducător științific,
Prof. dr. Viorica MUȘAT**

**Conducător științific în cotutelă,
Prof. dr. Boris MAHLTIG**

**Seria I5: Ingineria Materilelor Nr 3
GALAȚI
2013**



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII,
FAMILIEI ȘI PROTECȚIEI
SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POS DRU
2007-2013



Instrumente Structurale
2007 - 2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați Școala doctorală de Inginerie



TEZĂ DE DOCTORAT

**Materiale nanostructurate pe bază de ZnO cu
proprietăți fotocatalitice și antimicrobiene**

**ZnO based nanostructured materials with
photocatalytic and antimicrobial properties**

Doctorand

Ing. Mariana (Bușilă) IBĂNESCU

REZUMAT TEZA DE DOCTORAT

Conducător științific:

Prof univ.dr. Viorica MUȘAT

Conducător științific în cotutelă:

Prof univ.dr Boris MAHLTIG

Referenți științifici

Prof univ.dr. Aurelia MEGHEA

CSI dr. Roxana PITICESCU

Prof univ.dr. Gabriela-Elena BAHRIM

Seria I5: Ingineria Materilelor Nr 3

GALAȚI

2013

Seriile tezelor de doctorat sustinute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul **ȘTIINȚE INGINEREȘTI**

Seria I 1: **Biotehnologii**

Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**

Seria I 3: **Inginerie electrică**

Seria I 4: **Inginerie industrială**

Seria I 5: **Ingineria materialelor**

Seria I 6: **Inginerie mecanică**

Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**

Seria I 8: **Ingineria sistemelor**

Domeniul **ȘTIINȚE ECONOMICE**

Seria E 1: **Economie**

Seria E 2: **Management**

Domeniul **ȘTIINȚE UMANISTE**

Seria U 1: **Filologie- Engleză**

Seria U 2: **Filologie- Română**

Seria U 3: **Istorie**

Teza a fost realizată în cotutelă cu Facultatea de Textile și Îmbracaminte, Universitatea de Științe Aplicate, Hochschule Niederrhein, Krefeld/Mönchengladbach, Germania.

Pentru realizarea tezei, autoarea a beneficiat de sprijinului financiar oferit de proiectul POSDRU-Calitatea și continuitatea formării în cadrul ciclului de studii doctorale - TOP ACADEMIC- POSDRU/107/1.5/S/76822 și din partea proiectului FP7 POINTS.

The joint thesis was performed with Faculty of Textiles and Clothing, University of Applied Sciences, Hochschule Niederrhein, Krefeld/Mönchengladbach, Germany.

For the realisation of the thesis, the author received financial support from the project HRD-Quality and continuity of training in the doctoral cycle-TOP ACADEMIC- POSDRU/107/1.5/S/76822 and from the FP7 POINTS project.



ROMÂNIA
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE

C#554/07.10.2013

Către _____

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați vă face cunoscut că, în data de 21.Nov.2013, ora 10,00 în _____, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: „**MATERIALE NANOSTRUCTURATE PE BAZĂ DE ZnO CU PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE ȘI ANTIMICROBIENE, OBTINUTE PRIN METODA SOLVOTERMALĂ**”, elaborată de doamna/domnul **IBĂNESCU MARIANA (BUȘILĂ)**, în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul de doctorat **Ingineria materialelor**.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- 1. Președinte** **Prof.univ.dr.ing. Marian BORDEI**
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
- 2. Conducător de doctorat** **Prof.univ.dr. Viorica-Domnica MUȘAT**
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
- 3. Conducător de doctorat în cotutelă** **Prof.univ.dr. Boris MAHLTIG**
University of Applied Sciences, Mönchengladbach,
Germany
- 4. Referent oficial** **Prof.univ.dr. Aurelia MEGHEA**
Universitatea POLITEHNICA București
- 5. Referent oficial** **Cercet.șt.gr.I dr.ing. Roxana PITICESCU**
Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru
Metale Neferoase și Rare București
- 6. Referent oficial** **Prof.univ.dr.ing. Gabriela-Elena BHRIM**
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa universității, str. Domnească nr. 47, 800008 Galați, Fax 0236 / 461353, e-mail rectorat@ugal.ro.

Prof. univ. dr. ing. **Gabriel BÎRSAN**

MULȚUMIRI

Domnei Prof. Dr. Viorica Domnica Mușat

Sincere mulțumiri și sentimente de recunoștință pentru sprijinul acordat în elaborarea tezei de doctorat, pentru bunăvoința, răbdare și înțelegere, precum și pentru întreaga contribuție la formarea mea ca cercetător,

Domnului Prof. în cotutelă Dr. Boris Mahltig precum și Dr. Torsten Textor de la Institutul German de Cercetare a Textilelor din Krefeld, Germania

*Pentru sprijinul acordat pe perioada mobilității externe privind activitatea mea de cercetare cu discuții și sugestii utile pentru realizarea tezei și **d-rei Leonie Derksen** pentru amabilitatea și ajutorul acordat pentru a mă familiariza cu echipamentele din dotarea laboratoarelor,*

Proiectul POSDRU 76822- TOP ACADEMIC

pentru finanțarea pe toată perioada de doctorat precum și proiectului de cercetare FP7, Nr.263042-POINTS

Refentilor Stiintifici oficiali:

D-nei Prof. dr. Aurelia Meghea (Universitatea "Politehnica" , Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor),

D-nei C.S.1 dr.ing. Roxana Piticescu (Institutul National De Cercetare – Dezvoltare Pentru Metale Neferoase și Rare – IMNR),

D-nei Prof. dr. chim. Bahrim Gabriela (Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați Facultatea Știința și Ingineria Alimentelor)

Pentru onoare de a accepta recenzarea acestei lucrări și pentru recomandările făcute în vederea îmbunătățirii ei.

Membrilor Comisiei de Îndrumare:

Prof. dr. chim. Bahrim Gabriela de la Facultatea Știința și Ingineria Alimentelor, Catedra Bioinginerii in industria alimentară, a Universității "Dunărea de Jos" din Galați a Universității "Dunărea de Jos" din Galați,

Prof. dr. fiz. Gheorghieș Constantin de la Facultatea de Științe și Mediu a Universității "Dunărea de Jos" din Galați,

Prof. dr. ing. Potecașu Florentina de la Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului a Universității "Dunărea de Jos" din Galați,
pentru încurajarea, pentru sugestiile prețioase și pentru sprijinul oferit în activitatea științifică.

D-lui C.S.II Dr. Daniel Tîmpu (Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași) și

D-lui C.S.II Dr. Viorel Bădiliță Institutului National De Cercetare – Dezvoltare Pentru Metale Neferoase și Rare – IMNR

Pentru colaborările avute,

Colegilor: Vâlcu Emanuela-Elena, Panaite Viorel, Nechita Violeta, Danciu Anca, Diaconu Bogdan
Calde mulțumiri pentru sprijinul acordat, pentru încrederea acordată și încurajare în finalizarea acestei teze

Familiei mele

Toată dragostea, recunostința și afecțiunea mea!

Galați, Noiembrie 2013
Ing. Mariana (Bușilă) Ibănescu

CUPRINS

	Pag Teza	Pag rezumat
Introducere	5	1
Introducere (lb. Engleză)	9	4
Lista figuri. Listă tabele	12	
Abrevieri	19	
Partea I. STUDIU BIBLIOGRAFIC	21	7
CAP 1 Stadiul actual privind utilizarea nanoparticulelor pe bază de ZnO cu proprietăți fotocatalitice și antimicrobiene	21	7
1.1 Metode de obținere a nanoparticulelor oxidice din soluție	21	
1.2 Structura cristalină a oxidului de zinc	22	
1.3 Tipuri de morfologii ale nanoparticulelor de oxid de zinc	26	
1.4 Proprietăți fotocatalitice	33	7
1.5 Proprietăți antimicrobiene	41	9
1.6 Utilizarea nanoparticulelor oxidice depuse pe material textil	48	
1.6.1 Nanoparticule oxidice depuse pe bumbac 100%	48	
1.6.2 Nanoparticule oxidice depuse pe bumbac/poliester 50/50%	48	
Partea II. CERCETĂRI PROPRII privind sinteza, caracterizarea și proprietățile fotocatalitice și antimicrobiene ale nanoparticulelor pe bază de ZnO	49	10
CAP 2 Metodologia cercetării	50	10
2.1. Reactivi și materiale utilizate	50	
2.2. Obținerea nanoparticulelor	51	10
2.3. Tehnici de caracterizare a nanoparticulelor	53	11
2.3.1 Măsurarea dimensiunii nanoparticulelor	53	11
2.3.2 Analiza structurală	53	11
2.3.3 Măsurarea caracteristicilor morfologice	54	12
2.3.4 Măsurarea activității fotocatalitice	55	12
2.3.5 Determinarea activității antimicrobiene	57	13
CAP 3 Morfologia și structura nanoparticulelor sintetizate	59	13
3.1 Nanoparticule ZnO	60	14
3.2 Nanoparticule de oxid de zinc dopate cu argint	66	16
3.3 Nanoparticule de oxid de zinc dopate cu mangan	79	
3.4 Nanoparticule pe bază de oxid de zinc înglobate în matrice de chitosan	82	20
3.5 Concluzii	84	
CAP 4 Proprietățile optice și fotocatalitice ale nanoparticulelor sintetizate	86	21
4.1 Nanoparticule ZnO	86	22
4.2 Nanoparticule de oxid de zinc dopate cu argint	90	24
5.2.2 Nanoparticule Ag:ZnO obținute din soluție	90	24
5.2.3 Nanoparticule Ag/ZnO obținute din nanoparticule	93	26

	ZnO comerciale		
4.3	Nanoparticule de oxid de zinc dopate cu mangan	96	27
4.4	Concluzii	98	
CAP 5	Proprietatile fotocatalitice ale nanoparticulelor aplicate pe material textil	100	28
5.1	Nanoparticule ZnO	100	28
5.2	Nanoparticule de oxid de zinc dopate cu argint	103	30
	5.2.1 Nanoparticule Ag:ZnO obtinute din solutie	103	30
	5.2.2 Nanoparticule Ag/ZnO obtinute din nanoparticule ZnO comerciale	105	33
5.3	Nanoparticule de oxid de zinc dopate cu mangan	108	33
5.4	Concluzii	111	
CAP 6	Proprietatile antimicrobiene ale nanoparticulelor aplicate pe material textil	112	35
6.1	Nanoparticule ZnO	112	35
6.2	Nanoparticule de oxid de zinc dopate cu argint	114	36
	6.2.1 Nanoparticule Ag:ZnO obtinute din solutie	114	
	6.2.2 Nanoparticule Ag:ZnO (nanoparticule comerciale)	119	
6.3	Nanoparticule Ag:ZnO inglobate in matrice de chitosan	122	39
6.4	Concluzii	127	
CAP 7	Concluzii generale. Contributii personale. Studii in perspectiva	129	41
	Bibliografie	136	47

CONTENT

	Pag
Introduction	5
Introduction (eng.)	9
Figure list. Table list	12
Notation and abbreviation	19
Part I. BIBLIOGRAPHIC STUDY	21
Chapter 1 Current status on the use of ZnO based nanoparticles with photocatalytic and antimicrobial properties	21
1.1 Methods for obtaining the oxide nanoparticles in solution by chemical	21
1.2 The crystal structure of zinc oxide	21
1.3 Types of morphologies of ZnO nanoparticles	26
1.4 Photocatalytic properties	33
1.5 antimicrobial properties	41
1.6 Use of oxide nanoparticles deposited on fabric	48
1.6.1 Use of oxide nanoparticles deposited on cotton 100%	48
1.6.2 Use of oxide nanoparticles deposited on cotton/polyester 50/50%	48
Part II. Original research on the synthesis, characterization and photocatalytic and antimicrobial properties of ZnO based nanoparticles	49
Chapter 2 Research methodology	50
2.1. Reagents and materials used	50
2.2. Obtaining nanoparticles	51
2.3. Techniques for characterization of ZnO nanoparticles	53
2.3.1 Determination of nanoparticle size	53
2.3.2 Structural analysis	53
2.3.3 Determination of the characteristics morphological	54
2.3.4 Determination of photocatalytic activity	55
2.3.5 Determination of antimicrobial activity of ZnO nanoparticles	57
Chapter 3 Morphology and structure of synthesized nanoparticles	59
3.1 ZnO nanoparticles	60
3.2 Silver-doped ZnO nanoparticles	66
3.3 Manganese-doped ZnO nanoparticles	79
3.4 ZnO based nanoparticles embedded in the matrix of chitosan	82
3.5 Conclusions	84
Chapter 4 Optical and photocatalytic properties of nanoparticles synthesized	86
4.1 ZnO nanoparticles	86
4.2 Silver-doped ZnO nanoparticles	90
5.2.2 Ag:ZnO nanoparticles obtained from the solution	90
5.2.3 Ag: ZnO nanoparticles obtained from commercial	93

	ZnO nanoparticles	
4.3	Manganese-doped ZnO nanoparticles	96
4.4	Conclusions	98
Chapter 5	Photocatalytic properties of nanoparticles applied on fabric	100
5.1	ZnO nanoparticles	100
5.2	Silver-doped ZnO nanoparticles	103
	5.2.1 Ag:ZnO nanoparticles obtained from the solution	103
	5.2.2 Ag: ZnO nanoparticles obtained from commercial ZnO nanoparticles	105
5.3	Manganese-doped ZnO nanoparticles	108
5.4	Conclusions	111
Chapter 6	Antimicrobial properties of nanoparticles applied on fabric	112
6.1	ZnO nanoparticles	112
6.2	Silver-doped ZnO nanoparticles	114
	6.2.1 Ag:ZnO nanoparticles obtained from the solution	114
	6.2.2 Ag: ZnO nanoparticles obtained from commercial ZnO nanoparticles	119
6.3	Ag:ZnO based nanoparticles embedded in the matrix of chitosan	122
6.4	Concluzii	127
Chapter 7	General conclusions. personal contributions, future research	129
	Bibliography	136

INTRODUCERE

Diminuarea impactului creșterii continue a gradului de poluare și contaminare constituie o adevărată provocare pentru dezvoltarea durabilă și sustenabilă. În acest context, procesele fotocatalitice cunoscute sub denumirea generică de "Procese de oxidare avansată" (AOP- Advanced Oxidation Processes) care permit degradarea oxidativă neselectivă și energică a substanțelor organice și anorganice din mediul apos, constituie un domeniu de cercetare științifică interdisciplinară de mare actualitate.

O altă problemă a societății moderne este răspândirea la nivel mondial a bolilor. Controlul infecției și menținerea unui nivel ridicat de igienă prin aplicarea de acoperiri antimicrobiene (incluzând produse medicale, materiale de ambalare, membrane de filtrate/tratare ape sau filtre din sistemele de aer condiționat) este de cea mai mare importanță. Spitale, unități de producție farmaceutice, fabrici de alimente, trebuie să fie riguros dezinfectate, în scopul de a distruge microbii patogeni. Contaminarea microbiană a apei reprezintă o amenințare majoră pentru sănătatea publică. Odată cu apariția de microorganisme rezistente la mai mulți agenți antimicrobieni există o cerere crescută pentru metode de dezinfectie îmbunătățite.

Teza prezintă contribuțiile autoarei la studiul materialelor nanostructurate pe bază de ZnO cu proprietăți fotocatalitice și antimicrobiene optimizate pentru aplicații în protecția mediului înconjurător, cu precădere pentru epurarea efluenților industriali poluați cu compuși organici nebiodegradabili, și în domeniul sănătății pentru distrugerea agenților patogeni.

Studiile prezentate în această lucrare au fost inițiate și desfășurate în Centrul de Nanostructuri și Materiale Multifuncționale-CNMF (Laboratorul de Nanotehnologii Chimice) din cadrul Facultății de Ingineria Materialelor și a Mediului de la Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați. În perioada noiembrie 2011-iunie 2012 studiile au fost continuate la Institutul de cercetări în domeniul materialelor textile (Deutschen Textilforschungszentrum Nord-West-DTNW) din Krefeld și Centrul pentru Nanointegrare (Center for Nanointegration - CENIDE) din Duisburg-Essen, cu ocazia stagiului de cercetare efectuat de autoarea lucrării în calitate de student doctorand în proiectul POSDRU TOP ACADEMIC (POSDRU/107/1.5/S/76822). O parte dintre caracterizările morfologice și structurale au fost efectuate la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Departamentul de Structura și Fizica Polimerilor Iași și la Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru Metale Neferoase și Rare – IMNR, București.

În realizarea tezei, autoarea a beneficiat de sprijinului financiar oferit de proiectul POSDRU-Calitatea și continuitatea formării în cadrul ciclului de studii doctorale - TOP ACADEMIC- POSDRU/107/1.5/S/76822 precum și de un anumit suport financiar din partea proiectului FP7, Nr.263042-POINTS.

Motivația alegerii temei de cercetare dezvoltată în această lucrare are la bază ultimele rezultate din domeniul nanomaterialelor și nanotehnologiilor și actualele dezvoltări de interes fundamental și aplicativ în domeniul proceselor de la suprafața nanoparticulelor fotocatalitice pe bază de oxizi semiconductori. Astfel, oxidul de zinc sub formă de nanoparticule cu suprafață specifică ridicată și dopat cu diferite

elemente, dovedit a avea efect bactericid asupra unui spectru larg de bacterii, poate substitui antisepticele pe bază de Ag în industria cosmetică, medicină, în aplicații de mediu (epurarea apelor reziduale poluate cu agenți care nu sunt biodegradabili), sau în (multi)funcționalizarea materialelor textile.

Obiectivul principal al cercetării prezentate în această lucrare a constat în obținerea, caracterizarea și optimizarea unor sisteme fotocatalitice și antimicrobiene bazate pe nanoparticule de ZnO prin doparea cu diferite metale tranzitionale. **Obiectivele specifice ale cercetării** au constat în:

- Obținerea prin metode chimice din soluție și caracterizarea avansată a nanoparticulelor de ZnO, Ag:ZnO, Mn:ZnO și a nanoparticulelor compozit Ag/ZnO și Ag:ZnO înglobate în matrice de chitosan (Ag:ZnO/CS).
- Funcționalizarea nanoparticulelor sintetizate pentru depunerea pe material textil.
- Utilizarea nanoparticulelor sintetizate în suspensie sau sub formă de acoperiri, în procese de fotocataliză eterogenă.
- Testarea proprietăților antimicrobiene ale nanoparticulelor sintetizate pentru aplicații în spitale, laboratoare.

Teza este împărțită în două părți:

Partea I, constituită din *Capitolul 1* intitulat "**Stadiul actual privind obținerea de nanoparticule oxidice prin metode chimice din soluție și aplicațiile acestora în procese fotocatalitice și antimicrobiene**", prezintă rezultate ale studiului bibliografic privind obținerea, caracterizarea morfologică-structurală și proprietățile fotocatalitice și antimicrobiene ale nanoparticulelor de ZnO, sub formă de pulberi și acoperiri pentru diferite materiale textile.

Partea a II a, reprezentând "**Contribuții proprii privind sinteza și caracterizarea nanoparticulelor semiconductoare pe bază de oxid de zinc cu proprietăți fotocatalitice și antimicrobiene**", este constituită din șase capitole conținând rezultatele științifice originale ale autoarei, după cum urmează:

Capitolul 2, intitulat "**Metodologia cercetării**" prezintă metodele de obținere a nanoparticulelor pe baza de ZnO, tehnicile de investigare ale proprietăților acestora și modul de calcul al marimilor fizico-chimice caracteristice nanoparticulelor studiate. Determinarea proprietăților structurale, morfologice, fotocatalitice și antimicrobiene ale nanoparticulelor studiate a implicat folosirea unor tehnici moderne de investigare incluzând microscopie electronică de baleaj și de transmisie, microscopia de forță atomică, spectroscopia UV-Vis și FTIR, metode termice.

Capitolul 3, intitulat "**Morfologia și structura nanoparticulelor sintetizate**" prezintă rezultatele experimentale privind caracterizarea morfologică și structurală a nanoparticulelor pe bază de ZnO obținute prin metode chimice din soluție. S-a studiat influența concentrației precursorilor și dopanților asupra morfologiei și structurii nanoparticulelor.

Capitolul 4, intitulat "**Proprietățile fotocatalitice ale nanoparticulelor pe bază de ZnO sub formă de pulbere**", prezintă rezultatele experimentelor privind influența dimensiunii nanoparticulelor, a timpului de iradiere cu lumină UV, a naturii și

concentrației dopantului asupra proprietăților fotocatalitice ale nanoparticulelor pe bază de ZnO, dispersate în soluție. Pentru realizarea acestor studii s-au utilizat metodele de analiză spectrală în domeniul vizibil în procese de fotocataliză eterogenă.

În *Capitolul 5*, intitulat "*Proprietățile fotocatalitice ale nanoparticulelor pe bază de ZnO aplicate pe material textil*", prezintă rezultate similare cu cele prezentate în Cap 3, adică proprietățile fotocatalitice ale nanoparticulelor de ZnO dopate și nedopate, dar măsurate pentru probe de nanoparticule depuse pe material textil sub forma unei acoperiri hibride.

Capitolul 6, intitulat "*Proprietățile antimicrobiene ale nanoparticulelor pe bază de ZnO aplicate pe material textile*" conține rezultatele experimentale obținute în urma testelor de evaluare cantitativă și calitativă pentru activitatea antimicrobiană a probelor de material textil tratate cu nanoparticule pe bază de ZnO împotriva bacteriei Gram-negativă, *E.coli* (DSMZ 498) și Gram-pozitivă, *M. luteus* (ATCC 9341).

Lucrarea se încheie cu *Capitolul 7*, "*Concluzii generale, contribuții personale și studii de perspectivă*", cuprinde cele mai importante concluzii ale cercetărilor proprii efectuate în cadrul stagiului doctoral, lucrările publicate și participările la conferințe naționale și internațional, precum și o enumerare a unor studii de perspectivă care au rezultat din prezenta cercetare ca fiind de interes.

Lucrarea conține listă de figuri, listă de tabele, notații și abrevieri și se încheie cu bibliografie.

Contribuțiile originale ale acestei lucrări sunt:

1. Punerea în evidență a caracteristicilor dimensionale și morfologice ale nanoparticulelor de ZnO, Ag:ZnO, Ag/ZnO și Mn:ZnO, obținute din soluție prin metoda sol-gel modificată cu surfactant PEG 400.
2. Calculul parametrilor optici (lărgimea benzii interzise) pentru nanoparticulele semiconductoare fotocatalitice de ZnO dopate cu Ag și Mn, obținute din soluție de acetat de zinc și nanoparticule de ZnO comerciale.
3. Evidențierea efectului Burstein–Moss privind deplasarea marginii fundamentale de absorbție optică a nanoparticulelor pe bază de ZnO dopate cu Ag și Mn.
4. Realizarea unui studiu cinetic privind fotodegradarea coloranților MB și AR în prezența nanoparticulelor sintetizate, cu punerea în evidență a unei valori optime a dimensiunii nanoparticulelor.
5. Funcționalizarea nanoparticulelor sintetizate, depunerea lor pe material textil și punerea în evidență a proprietăților fotocatalitice și antimicrobiene.

INTRODUCTION

The using of waters resources as drinking water or industrial and health raw materials, in the context of increasing pollution and contamination is a real challenge for durable and sustainable development.

In this context in order to reduce the impact of pollution, the photocatalytical processes known under generic name "Advanced oxidation processes" (AOP) allows that the non-selective oxidative and energetic degradation of organic and inorganic materials in aqueous medium, is an interdisciplinary research field of great interest.

Another problem of modern society is the global spread of disease. The control of infection and the maintaining of a high level of hygiene by applying de antimicrobial coatings (including the medical products, packaging materials, membrane filter / water treatment or filters in air conditioning) is of the greatest importance. Hospitals, pharmaceutical manufacturing, food factories must be strictly disinfected in order to destroy pathogenic microbes. Microbial contamination of water is a major threat to public health. With the emergence of microorganisms resistant to multiple antimicrobial agents is an increasing demand for improved disinfection methods.

The thesis presents the author's contribution about the study of ZnO-based nanostructured materials with photocatalytic and antimicrobial properties optimized for application in environmental protection, especially for the treatment of industrial effluents polluted with non-biodegradable organic compounds, and in Health for destroying pathogens.

The studies presented in this paper were initiated and carried out in the Center for Nanostructures and Functional Materials (Laboratory of Chemical Nanotechnology), Faculty of Faculty of Materials and Environmental Engineering of the University "Dunarea de Jos" Galati. In the period November 2011-June 2012 the studies were continued at the Institute for Research on Textile (North-West Deutsche Textilforschungszentrum DTNW) of Krefeld and Nanointegration Center (CENIDE) of Duisburg-Essen, during internship research of author's work as a doctoral student in the project integrated HRD TOP ACADEMIC (POSDRU/107/1.5/S/76822).

A part of morphological and structural characterizations were performed at the Institute of Macromolecular Chemistry "Petru Poni" Polymer Physics and Structure Department and at National Institute of Science and Research - Development for Nonferrous and Rare Metals - IMNR, Bucharest.

In developing of the thesis, the author has received financial support from the project HRD-Quality and continuity of training in the doctoral cycle - TOP ACADEMIC-POSDRU/107/1.5/S/76822 and FP7 research project, Nr.263042-POINTS.

Motivation for choosing the research topic developed in this paper is based on the latest results in the field of nanomaterials and nanotechnologies and current development of fundamental and practical interest in photocatalytic processes on the surface of nanoparticles based on semiconductor oxides. The zinc oxide

nanoparticles with high surface area and doped with different elements has shown bactericidal effect against a broad spectrum of bacteria, can substitute Ag-based antiseptics in cosmetics, medicine, in environmental applications (wastewater contaminated with agents that are not biodegradable), or (multi-) functionalization of textiles.

The main objective of the research presented in this paper was to obtain, characterize and optimize of photocatalytic and antimicrobial systems based on ZnO nanoparticles by doping with various transition metals. The specific objectives of the research were:

- Obtaining and advanced characterization of ZnO, Ag: ZnO, Mn: ZnO nanoparticles, composite nanoparticles of Ag / ZnO and Ag: ZnO embedded in chitosan (Ag: ZnO: CS) using chemical methods from solution.
- Functionalization of synthesized nanoparticle for deposition on textiles.
- Using nanoparticles synthesized in suspension or coatings in heterogeneous photocatalysis processes.
- Testing of antimicrobial properties of synthesized nanoparticles for applications in hospitals and laboratories.

The thesis is divided into two parts:

Part I consists of *Chapter 1* named "*Current status of obtaining nanoparticles by chemical methods in solution and their applications in process is photocatalytic and antimicrobial*", shows the results of bibliographic study, regarding morphological, structural characterization, photocatalytic and antimicrobial properties of ZnO nanoparticles in the form of powders and coatings for various textiles.

Part II, representing the "*Original contributions to the synthesis and characterization of semiconductor nanoparticles of zinc oxide-based with photocatalytic and antimicrobial properties*", consists of six chapters containing original scientific results of the author, as follows:

Chapter 2, named "*Research Methodology*" presents methods for obtaining ZnO nanoparticles -the techniques investigation of their properties and physicochemical characteristics of studied nanoparticles. Determination of structural, morphological, photocatalytic and antimicrobial properties of studied nanoparticles involved the use of modern investigative techniques including scanning electron microscopy and transmission, atomic force microscopy, UV-VIS and FTIR spectroscopy, thermal methods.

Chapter 3, named "*Morphology and structure of synthesized nanoparticles*" presents experimental results on the morphological and structural characterization of ZnO nanoparticles obtained by chemical methods in solution. The influence of precursors and doping agents and the morphology and structure of the nanoparticles was studied.

Chapter 4, named "*Photocatalytic properties of ZnO nano-powder based*", present the results of experiments on the influence of nanoparticle size, time of irradiation with UV light, the nature dopant concentration on the photocatalytic

properties of ZnO nanoparticles, dispersed in solution. To achieve these studies we used the visible spectral analysis in heterogeneous photocatalysis processes.

In *Chapter 5*, named "*Photocatalytic properties of ZnO nanoparticles applied to textiles*", shows similar results to those presented in Chapter 3, about that photocatalytic properties of doped and undoped ZnO nanoparticles, measured for samples deposited material textile using a hybrid coatings.

Chapter 6, named "*Antimicrobial properties of ZnO nanoparticles applied to the textiles*" contains experimental results obtained from tests for quantitative and qualitative evaluation of the antimicrobial activity of textiles samples treated with ZnO nanoparticles against *Gram- negative bacteria, E. coli* (DSMZ 498) and *Gram - positive, M. luteus* (ATCC 9341).

The paper concludes with *Chapter 7*, "*General conclusions. Personal contributions. Perspective studies*", contains the most important conclusions resulted from research done, the main personal contribution realized during these research and the dissemination of these results in, published papers in national and international conferences participation.

Personal contributions:

1. Highlighting the dimensional and morphological characteristics of ZnO-based nanoparticles obtained by sol-gel solution.
2. Calculation of optical parameters (band gap width) for ZnO nanoparticles obtained from the solution and commercial ZnO nanoparticles.
3. Highlighting the Burstein-Moss effect concerning fundamental absorption edge shift of the optical absorption spectrum of ZnO nanoparticles.
4. Development of a kinetic study on the photodegradation of MB and AR dyes in the presence of ZnO nanoparticles.
5. Functionalization of ZnO nanoparticles, deposited on textiles and their characterization to reflect the photocatalytic and antimicrobial properties.

PARTEA I

Studiu bibliografic

Capitolul 1

STADIUL ACTUAL PRIVIND UTILIZAREA NANOPARTICULELOR PE BAZĂ DE ZnO IN APLICAȚII FOTOCATALITICE ȘI ANTIMICROBIENE

Acest capitol prezintă un studiu bibliografic privind obținerea, caracterizarea și aplicațiile nanoparticulelor pe bază de ZnO, alături de o serie de aspecte generale legate de proprietățile fotocatalitice și antimicrobiene și corelarea lor cu compoziția, structura și morfologia nanoparticulelor.

Nanoparticulele sunt particule care au toate cele trei dimensiuni sub 100 nm. Termenul de nanoparticulă a devenit un termen generic, fiind folosit pentru a desemna entități (agregate) formate din sute, mii sau sute de mii de atomi. Potențialul mare de utilizare a nanomaterialelor este legat de efectul dimensiunii particulelor componente asupra proprietăților optice, electrice, magnetice, chimice (catalitice) ale materialului (efectul cuantic de dimensiune). O nanoparticulă este considerat ca fiind un punct material [1].

Oxidul de zinc, sub formă de nanoparticule cu suprafață specifică ridicată, dispersabilitate bună și stabil în timpul încălzirii, având efect bactericid asupra unui spectru larg de bacterii, poate substitui antisepticele pe bază de Ag aplicate pe materiale plastice și textile, în membrane [3]. Prin substituirea argintului cu nanoparticule pe bază de oxid de zinc incolor și mult mai ieftine, s-ar obține nu numai un avantaj financiar, dar ar putea fi evitată și problema modificării culorii materialului suport.

Materialele oxidice semiconductoare TiO_2 și ZnO au atras atenția pentru activitatea lor fotocatalitică, cu aplicații în degradarea poluanților organici, autocurățare și purificarea apelor etc [38].

Fotocataliza heterogenă este un proces de suprafață care cunoaște în prezent o etapă nouă datorită utilizării de nanoparticule semiconductoare oxidice pe bază de TiO_2 și ZnO, CuO etc.

1.3 Proprietățile fotocatalitice ale nanoparticulelor de ZnO

Semiconductorii sunt materiale solide cu proprietati electrice de bandă interzisă largă ($E_g > 3,0$ eV), tranziții electronice bandă-bandă directe, rezistivitate electrică mică, un grad înalt de orientare a cristalitelor în straturile subțiri Fig. 1.12 [52-54].

Procesele de oxidare fotocatalitică care au loc la suprafața materialelor semiconductoare aflate în soluție apoasă sunt procese în care materialul semiconductor, după absorbția unui foton cu energie adecvată, acționează ca

substrat fotocatalitic generând o pereche electron-gol, și dând astfel naștere unor specii de radicali puternic reactivi ce pot oxida substanțele organice (Fig. 1.12)[41]. Generarea unor perechi electron-gol constituie factorul determinant în utilizarea compușilor semiconductori în procese de fotocataliză [42,43].

1.2. Mecanismul fotocatalizei heterogene

Etapele procesului de fotocataliză heterogenă (Fig.1.13) sunt:

- I. Fotoexcitarea semiconductorului cu radiație luminoasă cu energia egală sau mai mare decât energia benzii interzise;
- II. Generarea perechilor electron-gol;
- III. Separarea electronilor și golurilor; viteza de reacție a acestui proces trebuie să fie mai mare decât viteza procesului de recombinare a electronilor și golurilor, pentru a împiedică dezactivarea catalizatorului;
- IV. Adsorbția poluanților pe suprafața catalizatorului;
- V. Reacții redox la suprafața catalizatorului între electroni, goluri și moleculele adsorbite pe suprafața catalizatorului;
- VI. Desorbția produsilor de la suprafața catalizatorului.

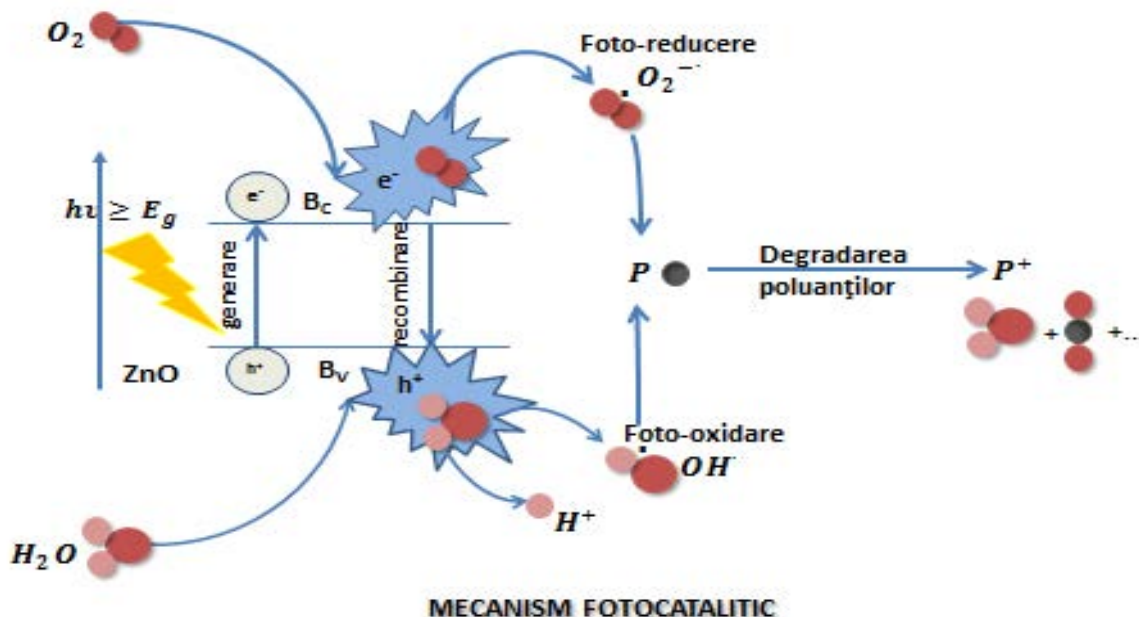


Fig.1.13 Reprezentarea schematică a proceselor care au loc în fotocataliză, la suprafața fotocatalizatorului

Eficiența procesului de fotocataliză depinde de doi factori:

- creșterea gradului de utilizare (absorbție) a radiației luminoase (UV, VIS);
- reducerea proceselor de dezactivare a catalizatorului, prin evitarea recombinării perechii electron-gol

1.4 Proprietățile antimicrobiene ale nanoparticulelor pe baza de ZnO

1.5.1. Aspecte generale

Creșterea cerințelor în sănătate și igiena au sporit interesul pentru textilele funcționalizate cu substanțe bioactive, antimicrobiene și cu protecție UV. Printre aceste materiale, un potențial deosebit îl prezintă nanoparticulele de oxizi semiconductori (ZnO, TiO₂, SnO₂, CuO) etc [57].

Produsele antimicrobiene se clasifică în:

- Produse *bacteriostatice*, care pot inhiba creșterea și răspândirea bacteriilor;
- Produse *bactericide*, care distrug bacteriile.

1.5.2. Mecanisme de acțiune antimicrobiană

Eficiența antimicrobiană a materialelor biocide variază foarte mult între diferite tipuri de microorganism (bacterii Gram-negativă, bacterii Gram-pozitivă) și este determinată de natura peretelui celular.

Pentru a interpreta efectul antimicrobian al nanoparticulelor de oxizi metalici semiconductori, s-au propus o serie de mecanisme, dintre care cele cunoscute sunt (Fig. 1.20) [60]:

- Întreruperea membranei/peretelui celular prin transfer de electroni;
- Patrunderea în celulă a ionilor, care împiedică replicarea ADN-ului și afectează structura și permeabilitatea membranei celulare;
- Generarea de specii reactive de oxigen (ROS).

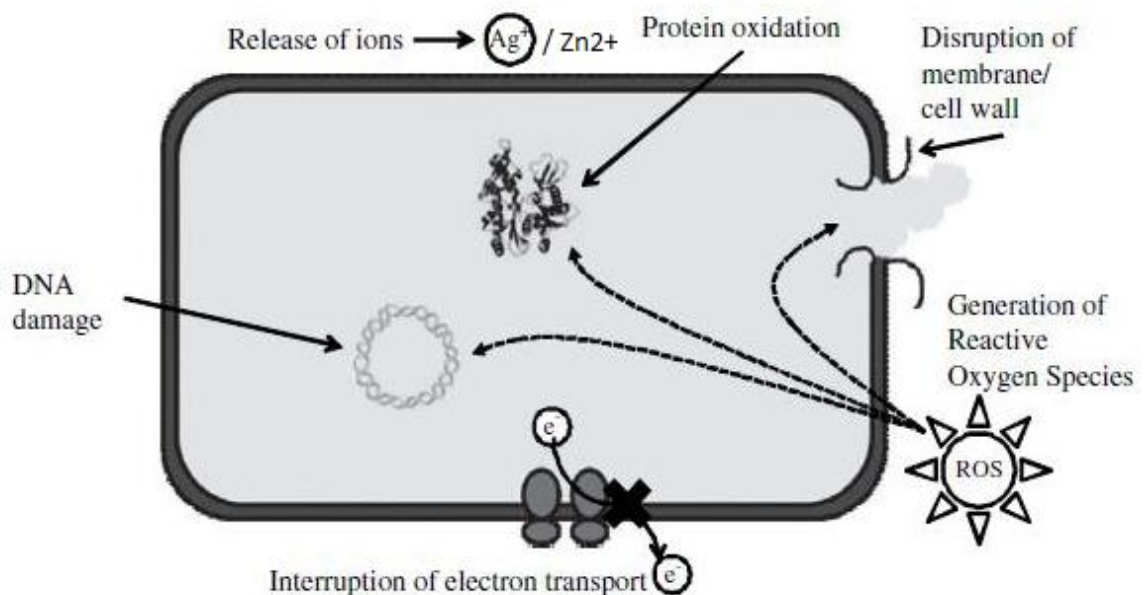


Fig.1.20 Reprezentarea schematică a principalelor mecanisme a agenților antimicrobieni asupra celulelor microorganismelor [60].

PARTEA II

Cercetări proprii privind sinteza, caracterizarea și proprietățile fotocatalitice și antimicrobiene ale nanoparticulelor de ZnO

Capitolul 2

METODOLOGIA CERCETĂRII

În acest capitol sunt prezentate detaliile experimentale privind obținerea nanoparticulelor pe bază de ZnO și depunerea acestora pe material textil.

Sunt de asemenea prezentate metodele și echipamentele utilizate pentru caracterizarea morfologică, structurală și optică și pentru determinarea activității fotocatalitice și antimicrobiene a nanoparticulelor sintetizate.

2.2. Obținerea nanoparticulelor de ZnO

Au fost sintetizate nanoparticule de ZnO, Ag:ZnO, Mn:ZnO și acoperiri pe bază de nanoparticule dispersate în chitosan (ZnO/CS, Ag/CS și Ag:ZnO/CS). Procedura de preparare studiată în această lucrare are la bază metoda Spanhel [84], care a fost modificată pentru scăderea dimensiunii nanoparticulelor sintetizate. Doparea nanoparticulelor de ZnO cu Ag și Mn s-a realizat utilizând AgNO_3 și respectiv MnSO_4 .

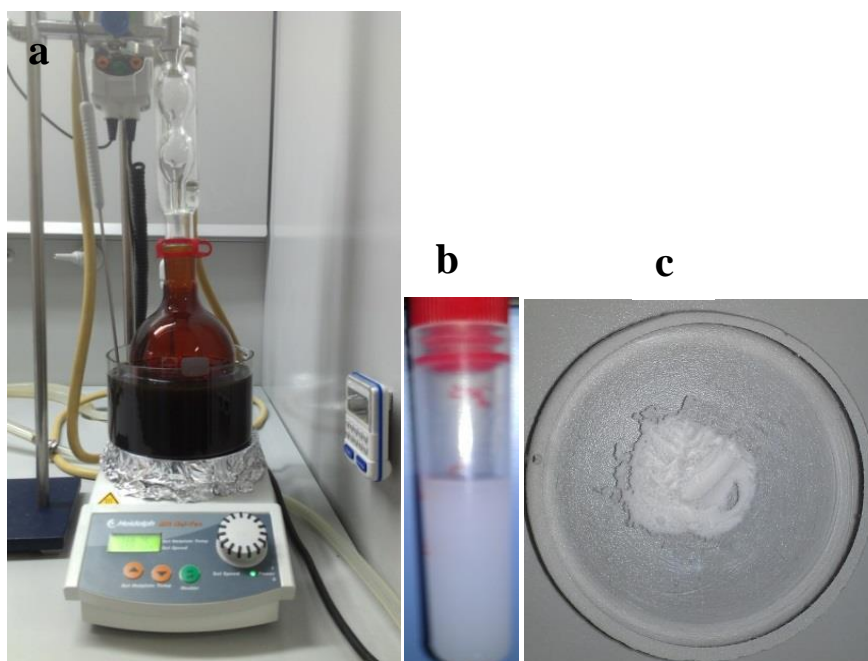


Fig 2.1 a) Instalatie de refluxare pentru obținerea nanoparticulelor; b) dispersie de nanoparticule de ZnO; c) nanoparticule de ZnO sub formă de pulbere

2.2.1 Depunerea nanoparticulelor pe material textil

Nanoparticulele pe bază de ZnO au fost depuse pe materialele textil (bumbac 100%, bumbac/polyester 50/50%) cu dimensiuni 210 x 297 mm, pentru a studia proprietățile fotocatalitice și antimicrobiene ale acestora. Depunerea nanoparticulelor pe material textil s-a realizat folosind un fulard de laborator tip Mathis (Fig. 2.2, b), prin metoda „pad-dry-cure”.



Fig. 2.2 Dipozitive utilizate pentru depunerea nanoparticulelor pe materiale textil: Baia cu ultrasunete Emmi 20 (a), Fulard tip Mathis, Switzerland (b) și Cuptor de tratament termic pentru textile-Mathis (c).

2.3. Tehnici de caracterizare a nanoparticulelor de ZnO

2.3.1 Determinarea dimensiunii nanoparticulelor.

Măsurarea dimensiunii nanoparticulelor s-a realizat prin difuzie dinamică a luminii (Dynamic Light Scattering -DLS) utilizand un aparat Zetasizer Nano-S, produs de Malvern (DTNW-Krefeld, Germania).

2.3.2 Analiza structurală

Structura cristalină a probelor a fost studiată prin metoda difracției de raze X, utilizând difractometru de radiatii X, model Bruker AD8 ADVANCE (Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Iași), difractometru de radiatii X, model Dron 3M- Rusia (CNMF-UDJGalați) și difractometru de radiatii X, model BRUKER D8 ADVANCE, (IMNR, București)

2.3.3 Măsurarea caracteristicilor morfologice

Caracterizarea morfologică a nanoparticulelor obținute s-a realizat prin intermediul tehnicilor de analiză morfologică utilizând microscopia de forță atomică

pentru pulberi, utilizând echipamentul AFM model SOLVER PRO-M, produs de NT-MDT Rusia (Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Iași), microscopie electronică de baleiaj (SEM) pentru nanoparticule de ZnO depuse pe material textil, utilizând microscop electronic tip Quanta 200 cu sistem de analiza elementală EDAX (Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Iași) și microscopul electronic de baleiaj tip Hitachi S 3400N iar analiza elementală s-a efectuat cu ajutorul spectroscopiei de raze X dispersive de energie EDX- utilizând detector Oxford-XMax SDD (DTNW-Krefeld, Germania), microscopie electronică de transmisie (TEM) pentru probele sub formă pulberi, utilizând un microscop electronic prin transmisie tip TESLA BS 513 A (Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Iași).

2.3.4 Masurarea proprietăților optice și fotocatalitice

Pentru a calcula valorile lărgimii benzii interzise (E_g) a nanoparticulelor pe bază de ZnO s-au măsurat spectrele de absorbție optică utilizând spectrofotometrul tip Varian Cary 5E UV-Vis-NIR cu sfera integratoare, în cadrul DTNW-Krefeld, Germania.

Activitatea fotocatalitică a fost testată prin măsurarea fotodegradării coloranților *albastru de metilen* (MB-CI 52015) și *astrazon red* (C.I. Basic Red 46), în prezența nanoparticulelor de ZnO dopate și nedopate, sub forma de pulberi dispersate și sub forma de depuneri pe material textil cu ajutorul spectrofotometrului Varian Cary 5E UV-Vis-NIR (DTNW-Krefeld, Germania), după ce probele au fost iradiate timp de 1h cu lumină UV provenită de la o lampă cu mercur cu $\lambda > 210\text{nm}$ (*home-made*) din figura 2.4 (DTNW-Krefeld, Germania).

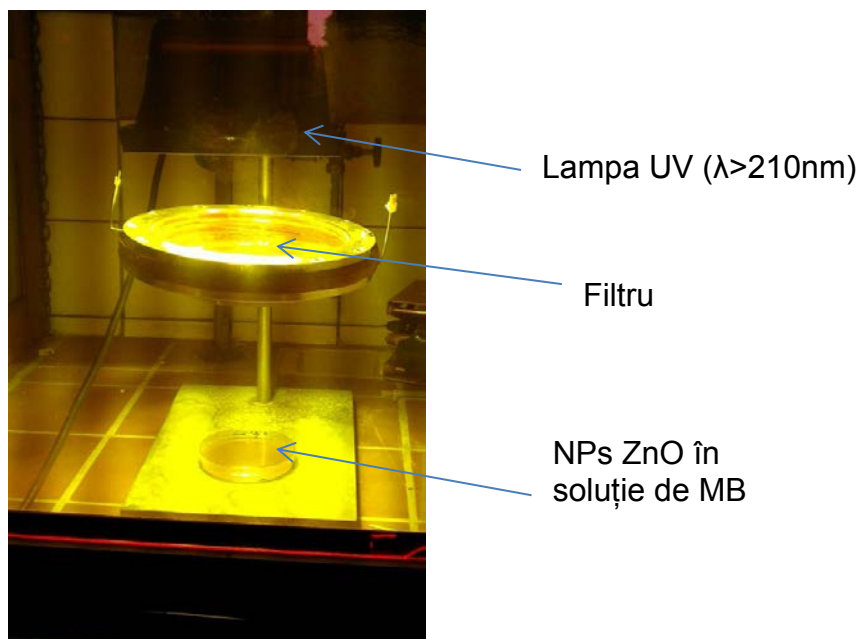


Fig.2.4 Lampă UV folosită pentru iradierea probelor în procesul de fotocataliza

2.3.5 Determinarea activității antimicrobiene

Pentru a determina eficacitatea activității antibacteriene a probelor textile tratate cu nanoparticule pe bază de ZnO, au fost folosite următoarele teste:

- **Testul “Zona de inhibiție”** - o metodă rapidă pentru determinarea calitativă a activității antibacteriene din materiale textile tratate atât împotriva bacteriilor Gram- pozitive, *M. luteus* și Gram-negative, *E. coli*. Rezultatele sunt evaluate prin existența halourilor în jurul probelor tratate; diametrul acestora depinde de activitatea bacteriană și de gradul de difuzie a substanțelor chimice în mediul de cultură a plăcii de agar. Pentru a putea vizualiza zona de inhibiție, s-a folosit un microscop optic cu proiector tip Projectina, Elveția (Fig. 2.6).



Fig. 2.6 Microscop optic cu proiector (Projectina)

- **Metoda TTC (tetrazoliu / formazan de testare (TTC))**, este o metoda de încercare este considerată o metodă rapidă. Este folosită pentru evaluarea activității antibacteriene a țesăturii finite cu formazan, deoarece absorbția acestuia, măsurată la 480 nm, este direct proporțională cu activitatea și viabilitatea bacteriilor.

CAPITOLUL 3

MORFOLOGIA ȘI STRUCTURA NANOPARTICULELOR SINTETIZATE

În acest capitol sunt prezentate rezultatele cercetării privind sinteza și caracterizarea morfologică și structurală a cinci serii de nanoparticule pe bază de ZnO, nedopate și dopate cu Ag sau Mn și/sau înglobate în chitosan. Nanoparticulele au fost obținute prin metoda sol-gel modificată, utilizând ca precursor acetatul de zinc sau nanoparticule comerciale. Se analizează efectul concentrației precursorilor și a dopantului asupra dimensiunii, morfologiei și structurii cristaline a nanoparticulelor obținute, sub formă de pulberi sau straturi de funcționalizare depuse pe materiale textile.

3.1 Nanoparticule ZnO (Seria I)

Solurile conținând nanoparticule de ZnO au aspect diferit, de la transparent la opac (Figura 3.1 a-d), atunci când concentrația precursorului variază între 0,025 și 0,11M. Distribuția după dimensiuni a nanoparticulelor de ZnO sintetizate din soluții de acetat de zinc cu diferite concentrații și aflate în “soluția mamă”, investigate prin difuzie dinamică a luminii, este prezentată în Fig 3.1.



Fig. 3.1 Dispersii de nanoparticule de ZnO obținute din soluții cu concentrații diferite de precursor a) 0,025M; b) 0,035M; c) 0,045M și d) 0,11M.

Valorile dimensiunii medii a nanoparticulelor de ZnO în funcție de concentrația soluției de precursor sunt prezentate în Tabelul 3.3.

Tabelul 3.3 Variația dimensiunii nanoparticulelor de ZnO cu creșterea concentrației soluției de precursor (acetat de zinc).

Denumire proba	Concentrația soluției de acetat de zinc (mol/l)	Dimensiune NPs (nm)
ZnO- 1	0,025	6
ZnO- 2	0,035	55
ZnO- 3	0,045	161
ZnO- 4	0,11	322

Difractogramele de raze X pentru nanoparticulele de ZnO obținute la diferite concentrații prezintă picuri de difracție ale fazei hexagonale wurtzita a ZnO, (100), (002) și (101) (Fig. 3.3) .

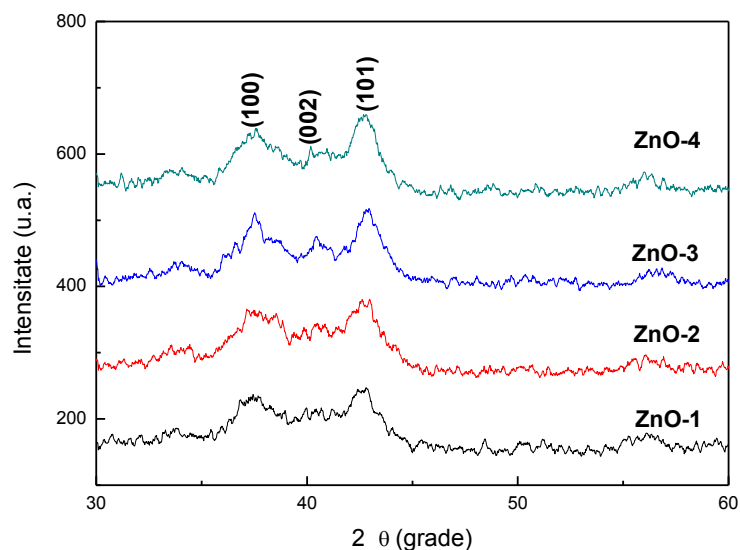


Fig.3.3 Difractograme de raze X ale nanoparticulelor de ZnO obținute din soluții cu concentrații diferite

În Fig. 3.4 se prezintă imaginile SEM ale nanoparticulelor de ZnO cu dimensiuni de 55 nm, măsurate prin LDS, depuse pe bumbac 100% .

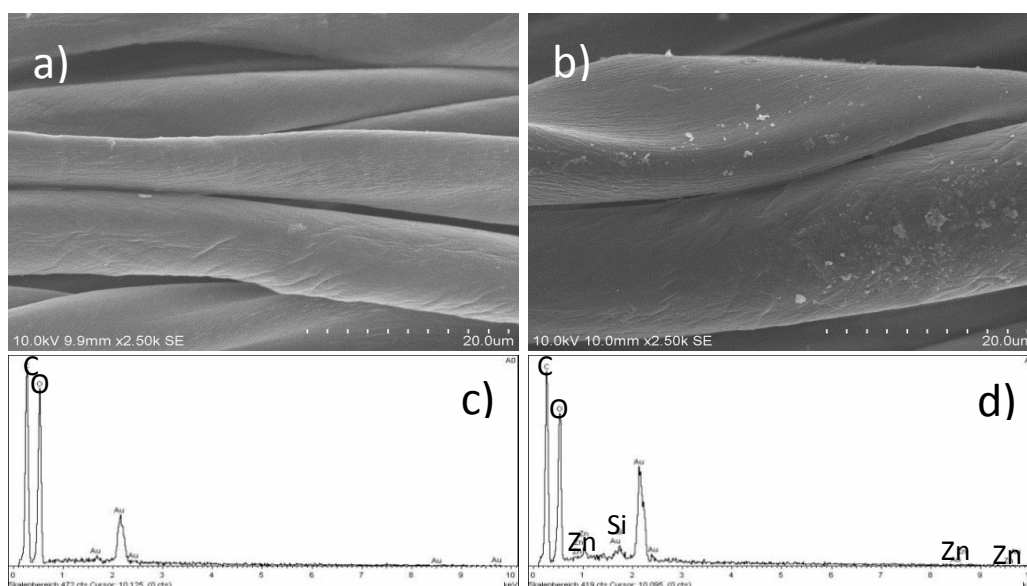


Fig. 3.4 Imagini SEM pentru bumbac 100% netratat a) și bumbac100% tratat cu NPs ZnO b) EDX pentru bumbac100% netratat c) și bumbac100% tratat cu NPs ZnO d)

În Figura 3.5 se prezintă imagini SEM pentru nanoparticulele de ZnO cu dimensiuni de 55nm, măsurate prin LDS, depuse pe bumbac/poliester 50/50%.

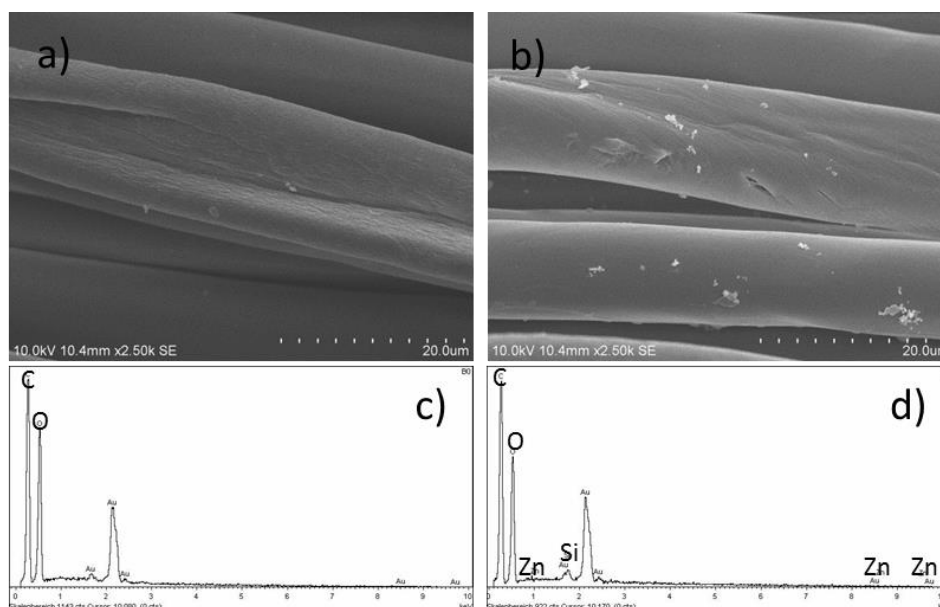


Fig.3.5 Imagine SEM a), EDX pentru bumbac/poliester 50/50% blank c) și imagine SEM b), EDX pentru bumbac/poliester 50/50% tratat cu NPs ZnO d)

După cum se poate observă din imaginile de microscopie, pe lângă particule izolate se observă și aglomerări de particule cu dimensiuni micronice. Formarea acestora poate fi consecința unui proces de aglomerare în timpul creșterii în soluția mamă a nanoparticulelor inițial formate, fie în momentul separării din soluția mamă (centrifugării) și spălării sau a uscării pulberilor.

3.2 Nanoparticule Ag: ZnO (Seria II)

În acest subcapitol se prezintă influența concentrației dopantului asupra dimensiunilor medii, structurii cristaline și morfologiei nanoparticulelor de ZnO dopate cu Ag, în condițiile în care concentrația precursorului acetat de zinc a fost menținută constantă (0,035M). Solurile obținute pentru concentrații ale Ag variind între 0,1 și 15at % au aspect variind de la translucid, (pentru 0,1% Ag) la opac și opac maron, pentru concentrația dopantului de 15% Ag (Fig 3.6).



Fig.3.6 Dispersii de nanoparticule de ZnO și Ag:ZnO cu diferite concentrații

În tabelul 3.4 se prezintă dimensiunea de cristalit și parametrii de rețea pentru nanoparticulele Ag:ZnO comparativ cu nanoparticule nedopate ZnO

Tabelul 3.4 . Dimensiunea de cristalit și parametrii de rețea

Denumire probă	Concentrație Dopant at%	dimensiune cristalit (nm)	c Å	a Å
ZnO	-	14,7	5,2093	3,2504
Ag:ZnO-1	0,1	11,6	5,2036	3,2892
Ag:ZnO-2	5	13,4	5,2088	3,2958
Ag:ZnO-3	15	9,6	5,2038	3,2915

Din tabel se observă că dimensiunea de cristalit crește de la 5,2 nm pentru nanoparticulele de ZnO nedopate până la 13,4 nm pentru cele dopate cu concentrația 5at% Ag, după care scade la 9,6 pentru concentrația dopantului de 15at%. Valorile calculate pentru parametrul rețelei cristaline (a), este mai mare decât valoarea data de fișa ASTM [12], ceea ce poate fi considerat un argument în sprijinul ideii de intrare a ionilor Ag^+ în rețeaua ZnO, din cauza apariției microtensiunilor dintre cristalite, celula elementară fiind deformată.

Picurile de difracții pentru unghiuri de difracție : 37,48 °, 40,37 °, 42,87 ° au fost atribuite planelor (100), (002), (101), ZnO, indicând formarea structurii de tip "wurtzite"(Figura 3.2.2.).

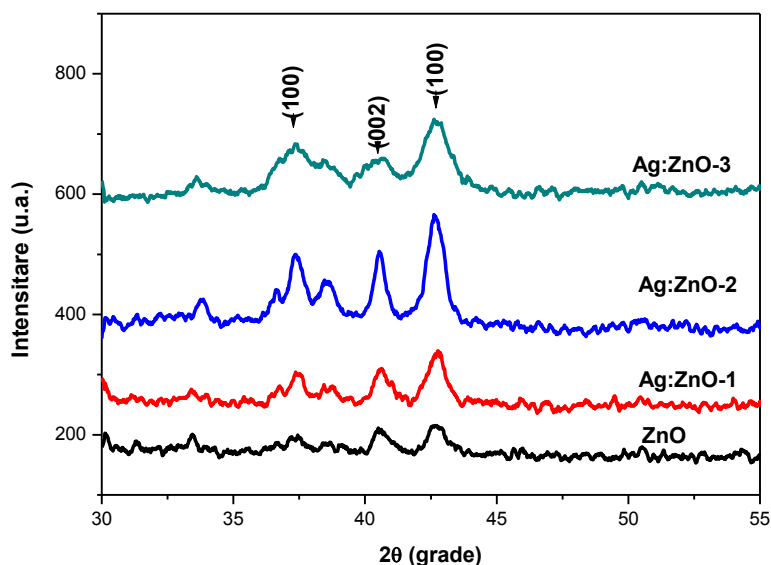


Fig.3.8 Diffractogramă de radiații X pentru nanoparticule de ZnO și Ag:ZnO

Imaginile TEM (Figurile 3.9-3.10 și 3.12) și AFM (3.11 și 3.13) indică faptul că morfologia nanoparticule depinde de condițiile de sinteză și este influențată semnificativ de gradul de dopare cu Ag. Astfel, probele nedopate sunt formate doar din nanoparticule de ZnO de formă sferică și bine dispersate (Figura 3.9), în timp

ce pentru probele dopate cu Ag se observă formațiuni de nanoparticule auto-asamblate (Figura 3.11 și 3.13).

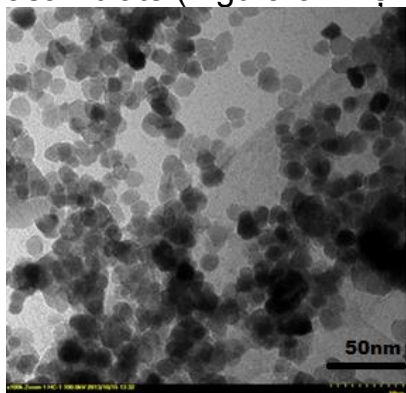


Fig. 3.9 Imagine TEM pentru nanoparticule de ZnO obținute din soluție cu concentrația de

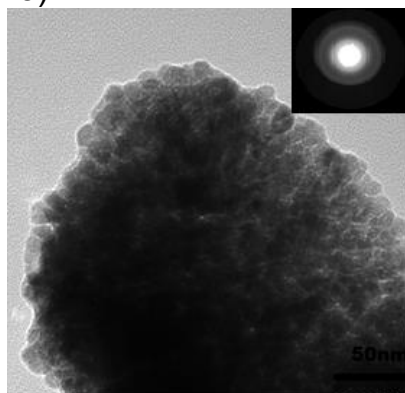


Fig. 3.10 Imagine TEM pentru nanoparticule de Ag:ZnO cu concentrația dopantului de [Ag]=0,1at%

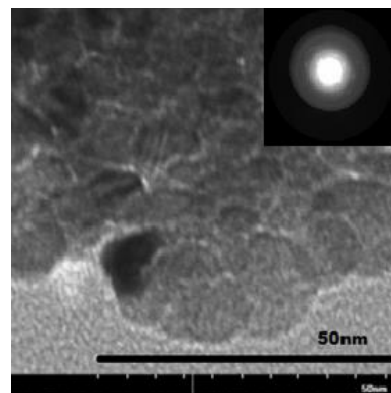


Fig. 3.12 Imagine TEM pentru nanoparticule de Ag:ZnO cu concentrația dopantului de [Ag]=15at%

Din Figura 3.9 se observă că nanoparticulele de ZnO individuale, de formă sferică și cu dimensiuni uniforme în jur de 10 nm. Se observă și un număr mic de particule ușor aglomerate.

Nanoparticulele dopate cu Ag 0,1at% sunt aglomerate (Fig.3.10), fapt confirmat și de imaginile AFM (Figura 3.11).

Din imaginile AFM ale morfologiei suprafeței prezentate în figura 3.11 se observă că nanoparticulele de Ag:ZnO cu dimensiuni mici sunt auto-asamblate sub forma unor formațiuni (plachete) cu o aranjare simetrică iar rugozitatea suprafeței este cuprinsă între 15-25nm.

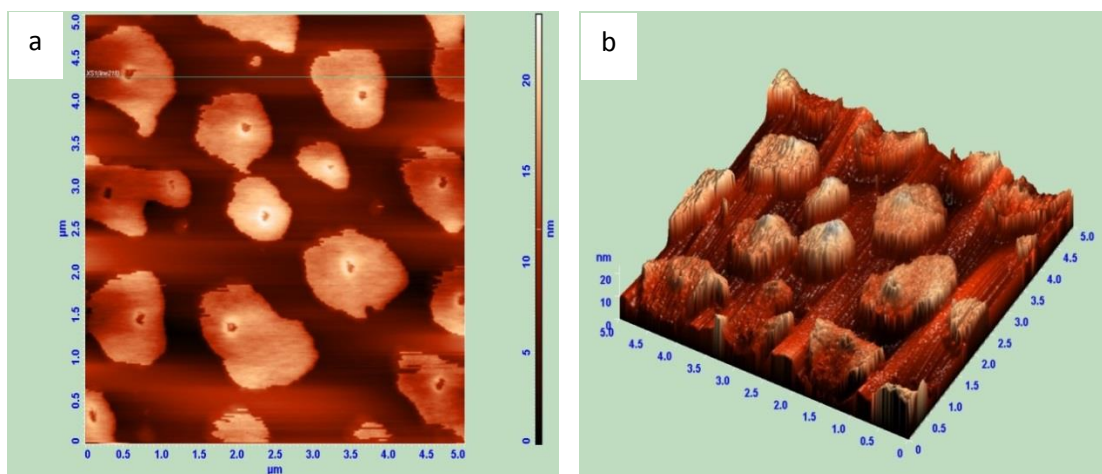


Fig. 3. 11 Reprezentarea 2-D și 3-D a imaginilor AFM (5x5) μm^2 pentru nanoparticulele de Ag: ZnO cu concentrația dopantului de [Ag]=0,1at%

În Figura 3.12 se prezintă imagini TEM și rezultatul difracției de electroni pe arie selectată (SEAD) pentru o probă din nanoparticule Ag:ZnO dopate cu 15at% de Ag. Ca și în cazul nanoparticulelor de Ag:ZnO dopate cu 0,1at%, imaginile arată grupuri de nanoparticule aglomerate (Figura 3.12), cu mențiunea că gradul de aglomerare este ceva mai mic (Figura 3.13). Analiza SAED (detaliu Figura 3.12 (b))

pune în evidență doar paternul de difracție al structurii tip wurtzita a oxidului de zinc, caracteristic unei structuri policristaline.

Din Figura 3.13 (d) se observă formațiuni aglomerate cu o distribuție după dimensiuni foarte îngustă de aproximativ 20 nm. Se constată că diametrul formațiunilor de nanoparticule aglomerate scade odată cu creșterea concentrației dopantului de la 0.01 până la 15at%.

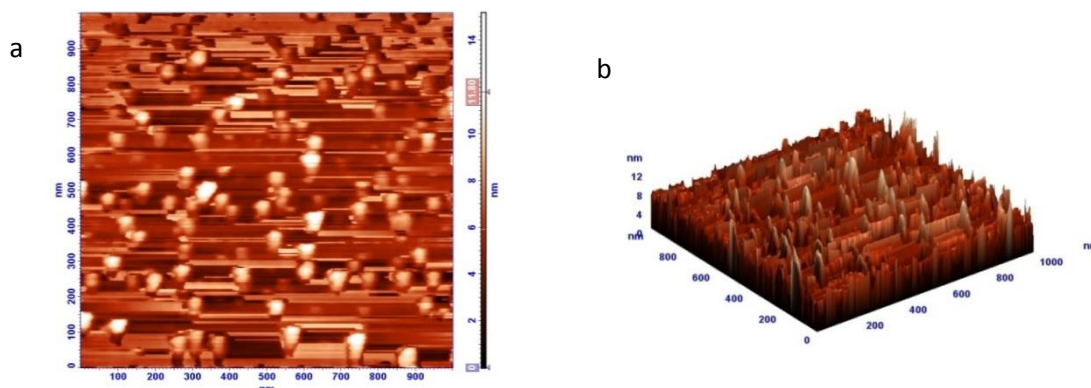


Fig. 3. 13 Reprezentarea 2-D și 3-D a imaginilor AFM (5×5) μm^2 pentru nanoparticulele de Ag: ZnO cu concentrația dopantului de [Ag]=15at%

Imaginile SEM prezentate în Figura 3.14 arată nanoparticulele dopate depuse pe material textil din bumbac 100% și bumbac cu poliester, dopate cu diferite concentrații de Ag.

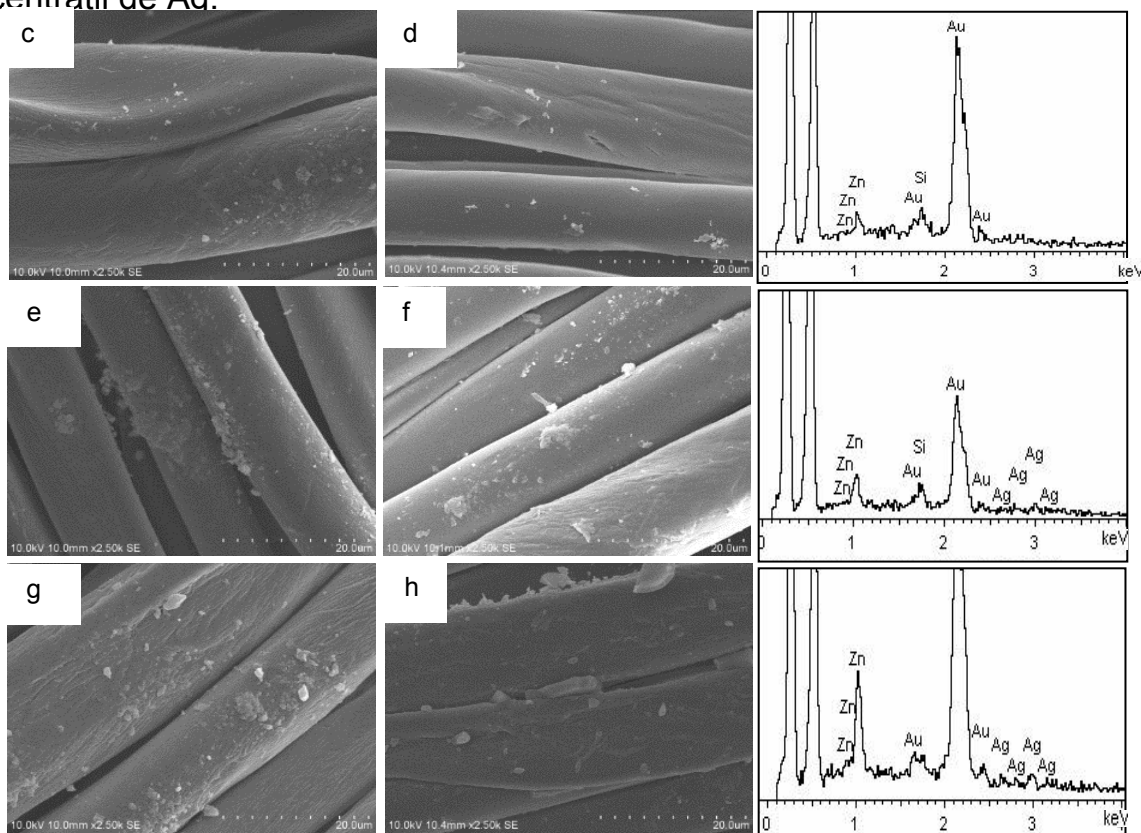


Fig. 3.14 Imagini SEM pentru probe de bumbac 100% - netratat (a), tratat cu nanoparticule de ZnO (c), Ag:ZnO-1 (e), Ag:ZnO-2 (g), Ag:ZnO-3 (i), respectiv probe de bumbac/poliester 50/50%-netratat (b), tratat cu nanoparticule de ZnO (d), Ag:ZnO-1(f), Ag:ZnO-2(h), Ag:ZnO-3 (j) și compoziția chimică elementară a probelor respective.

Din analiza elementară-EDX se observă prezența picurilor caracteristice Ag în cazul probelor conținând nanoparticule de ZnO dopate funcționalizate

3.3 Nanoparticule Ag/ZnO obținute din nanoparticule comerciale de ZnO (Seria III)

Acest subcapitol prezintă rezultatele privind nanoparticulele obținute prin reducerea argintului pe suprafața unor nanoparticule comerciale de ZnO dispersate în izopropanol.

Figura 3.16 prezintă difractogramele nanoparticulelor comerciale de ZnO și ale nanoparticulelor Ag / ZnO preparate.

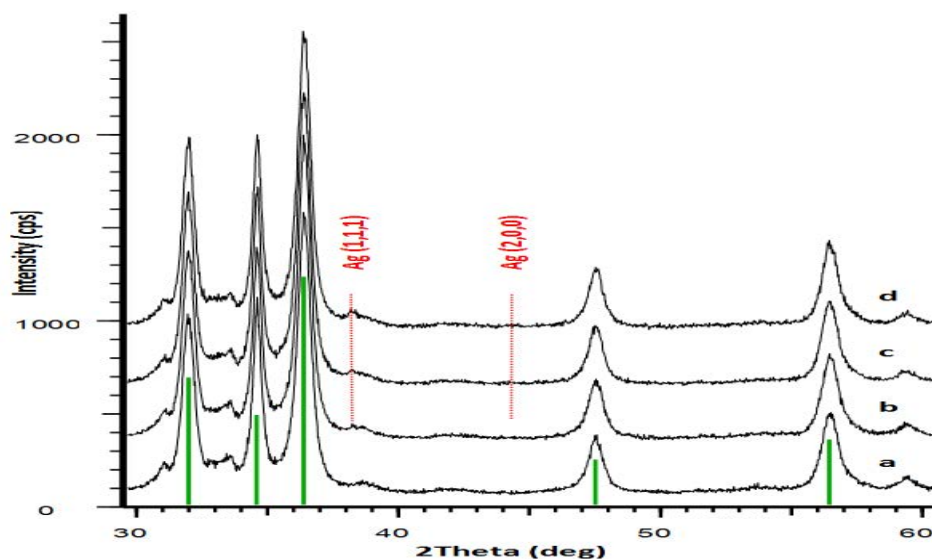


Fig. 3.16 Difractogramă de radiații X pentru ZnO (a) , Ag/ZnO-1 (b), Ag/ZnO-2, (c), and Ag/ZnO-3 (d).Linia verde și roșie indică picul pentru ZnO, respectiv.

Picurile intense indică faptul că faza majoritară este ZnO cu structură hexagonală de tip wurtzite (Card JCPDS nr: 01-089-7102). Se poate observa, de asemenea, formarea de argint metalic cristalizat în sistem cubic cu fețe centrate. (cad de JCPDS nu 89-3722 (Raffi et al 2008). Luând în considerare cele două faze distincte indicate anterior, Ag și ZnO, se poate conchide că nanoparticulele rezultate reprezintă un material compozit Ag/ZnO.

3.5 Morfologia și structura nanoparticulelor pe bază de ZnO înglobate în matrice de chitosan aplicate pe material textil (Seria V)

Figura 3.22 reprezintă imaginile SEM ale compozitului obținut din redispersarea nanoparticulelor de ZnO dopate cu argint înglobate în matrice de chitosan(Ag:ZnO/CS) depuse pe bumbac 100% și bumbac / poliester (50/50%).

Investigațiile SEM au fost efectuate pentru a examina modificările topografiei după procesul de tratament cu Ag:ZnO/CS, comparativ cu proba martor. Așa cum se arată la figură, după aplicarea compozitului, suprafața materialului tratat prezintă o distribuție omogenă a stratului de acoperire. Se observă ca majoritatea particulelor au dimensiuni cuprinse între 32-100nm.

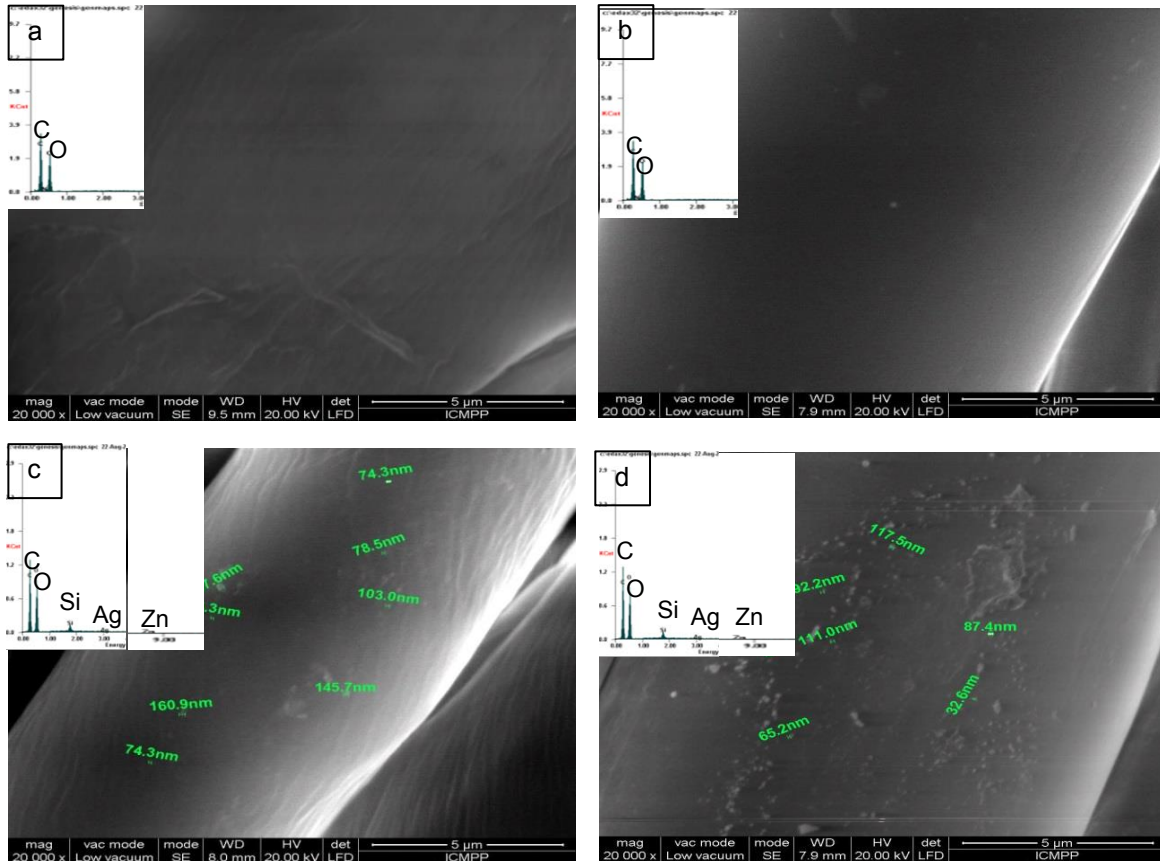


Fig.3.22 Imagini SEM pentru bumbac 100% (a,c) și bumbac / poliester 50/50%(b,d) ,probe textile necoperite (a,b) și acoperite cu nanoparticule de A:ZnO înglobate în matrice de chitosan(c,d)

Capitolul 4

PROPRIETĂȚILE OPTICE ȘI FOTOCATALITICE ALE NANOPARTICULELOR SINTETIZATE

În acest capitol sunt prezentate rezultatele cercetărilor proprii privind influența dimensiunii nanoparticulelor sintetizate, a concentrației dopantului și a duratei de iradiere cu lumină UV asupra proprietăților fotocatalitice ale nanoparticulelor pe bază de ZnO.

4.1 Proprietățile fotocatalitice ale nanoparticulelor de ZnO

În Fig 4.1 sunt prezentate spectre de absorbție UV-Vis pentru MB în prezența nanoparticulelor de ZnO cu diferite dimensiuni. Se observă că cele mai eficiente din punct de vedere a activității fotocatalitice sunt nanoparticulele cu dimensiune de 55nm, obținute din soluția cu concentrația de 0,035 M.

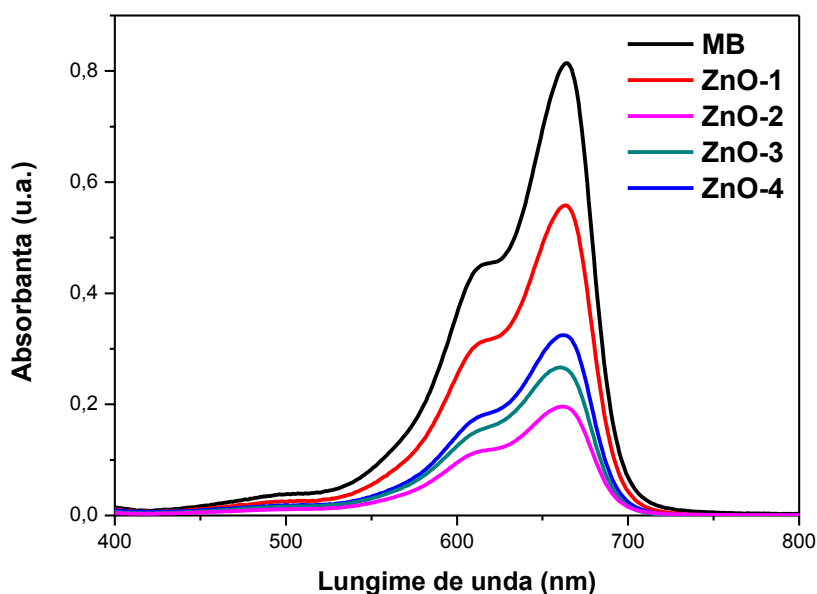


Fig 4.1 Spectrul de absorbție VIS pentru fotodegradare MB pentru probe de ZnO cu diferite dimensiuni; a) ZnO-1(6nm); b) ZnO-2(55nm); c) ZnO-3(161nm) și d) ZnO-4 (322nm)

În figura 4.2 este prezentat randamentul degradării soluției de MB în prezența nanoparticulelor de ZnO cu diferite dimensiuni. Din figură se poate observa o degradare fotocatalitică care variază de la 31% pentru ZnO-1(6nm) la 76% pentru ZnO-2(55nm) după care scade de la 66% pentru ZnO-3(161nm) la 60% pentru ZnO-4(322nm).

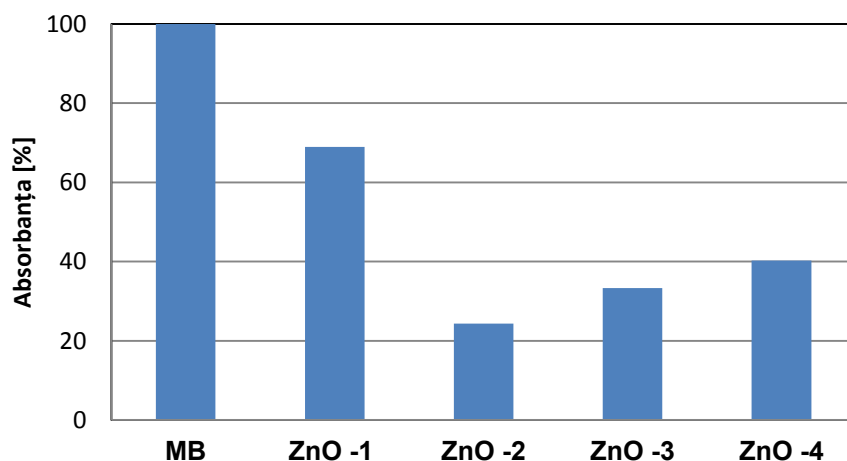


Fig.4.2 Fotodegradarea soluției de MB în prezența nanoparticulelor de ZnO cu diferite dimensiuni: ZnO-1(6nm); b) ZnO-2(55nm); c) ZnO-3(161nm) și d) ZnO-4 (322nm)

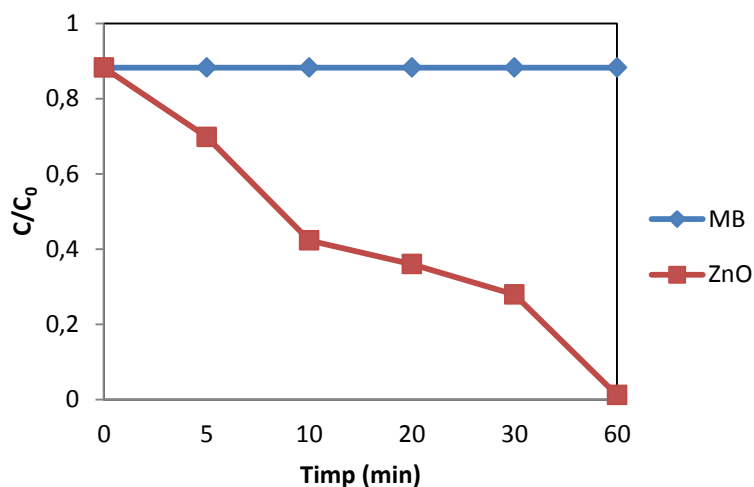


Fig. 4.3 Fotodegradarea soluției de MB în prezența nanoparticulelor de ZnO cu dimensiunea de 55nm pentru intervale diferite de timp (0-60min); imagini ale probelor de ZnO pentru diferite intervale de timp

Se poate concluziona că activitatea fotocatalitică a nanoparticulelor de ZnO a crescut cu scăderea dimensiunii particulelor. Figura 4.3 prezintă variația concentrației inițiale și concentrația după fotodegradarea MB în prezența nanoparticulelor de ZnO cu dimensiunea de 55nm la diferite durate de iradiere UV: 0, 10, 20, 30 și 60min.

În figura 4.4 se prezintă comportarea fotocatalitică a unui alt colorant, cu structura chimică diferită de cea a MB, care are o rezistență la fotodegradare mai mare.

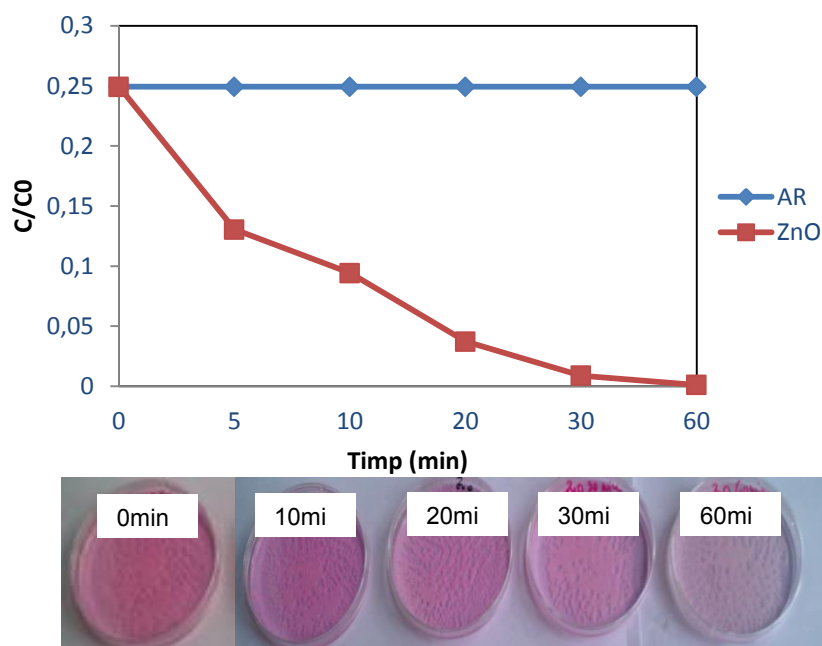


Fig. 4.4 Fotodegradarea soluției de AR în prezența nanoparticulelor de ZnO cu dimensiunea de 55nm pentru intervale diferite de timp (0-60min); imagini ale probelor de ZnO pentru diferite intervale de timp

4.2 Proprietățile optice și fotocatalitice ale nanoparticulelor de Ag:ZnO

4.2.2 Nanoparticule Ag:ZnO obținute din soluție

Studiul prezentat în acest subcapitol se referă la efectul concentrației de Ag asupra valorii energiei de bandă interzisă și activității fotocatalitice, prin degradarea MB și AR, a nanoparticulelor de Ag:ZnO.

Din Figura 4.5 și Tabelul 4.1, se observă o creștere a benzii de energie interzise odată cu introducerea de atomi de argint ca dopant în structura nanoparticulelor de ZnO. Lărgirea benzii continuă să crească cu creșterea concentrației dopantului, și anume crește de la 3,16 pentru nanoparticule nedopate de ZnO până la 3,27eV pentru 15at% Ag:ZnO.

Pentru a determina activitatea fotocatalitică a nanoparticulelor de ZnO și Ag:ZnO s-au înregistrat spectrele optice de absorbanță ale soluției de MB după ce au stat în contact cu nanoparticulele (Fig 4.6).

Tabelul 4.1 Valoari ale lungimii de undă și energie de bandă interzisă, **E_g**, pentru pulberile de Ag:ZnO cu diferite concentrații ale dopantului

Denumire proba	λ [m]	E [eV]
ZnO	3,92E-7	3,16
Ag:ZnO-1	3,88E-7	3,20
Ag:ZnO-2	3,81E-7	3,24
Ag:ZnO-3	3,79E-7	3,27

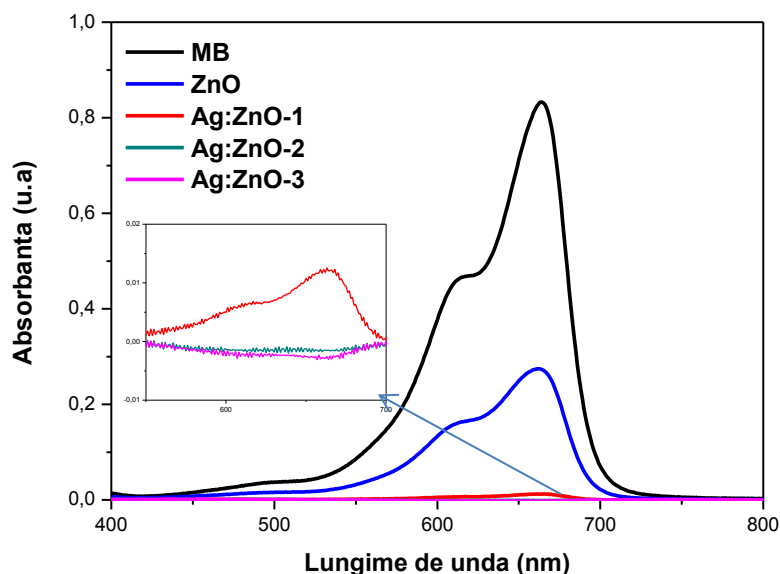


Fig. 4.6. Spectre de absorbție Vis pentru soluțiile de MB în prezența nanoparticulelor de ZnO și Ag:ZnO. Ag:ZnO-1(0,1at%); Ag:ZnO-2(5at%); Ag:ZnO-3(15at%); inset pentru probele Ag:ZnO-1(0,1at%); Ag:ZnO-2(5at%); Ag:ZnO-3(15at%)

În Fig. 4.7 este prezentată eficiența de fotodegradare a soluțiilor de MB în prezența nanoparticulelor de ZnO și Ag:ZnO dopat cu diferite concentrații de Ag. Se poate observa că doparea cu argint poate spori în mod semnificativ eficiența fotocatalitică a ZnO la degradarea de MB. Din rezultatele obținute se constată degradarea soluțiilor cu o variație de la 77% pentru nanoparticulele de ZnO; 98% pentru Ag:ZnO-1; 99,6% pentru Ag:ZnO-2 până la 99,8% pentru Ag:ZnO-3.

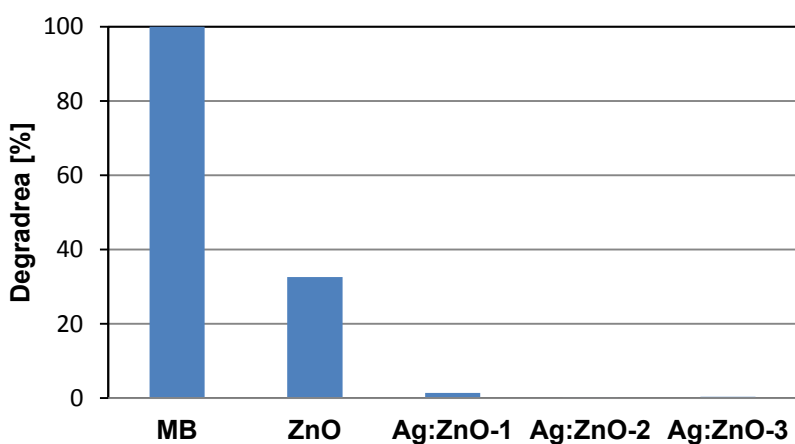


Fig. 4.7 Degradarea fotocatalitică a MB în prezența nanoparticulelor de ZnO și Ag:ZnO. Ag:ZnO-1(0,1at%); Ag:ZnO-2(5at%); Ag:ZnO-3(15at%).

În figurile 4.8 și 4.9 sunt prezentate relațiile dintre concentrația inițială și concentrația după fotodegradarea MB și AR, în prezența nanoparticulelor de ZnO și Ag: ZnO. Se prezintă de asemenea imaginile probelor pentru soluțiile de MB și AR în prezența nanoparticulelor de Ag:ZnO-1, supuse iradierii UV cu diferite durate.

Se poate vedea clar o degradare rapidă a coloranților astfel că absorbanta maximă la 664 nm dispare aproape complet după iradierea timp de 10 min. Chiar dacă s-a utilizat colorantul AR cu rezistență ridicată la fotodegradare, se poate observa ca activitatea fotocatalitica a nanoparticulelor de ZnO dopate cu Ag, în soluție, este foarte mare, ceea ce le confera multiple aplicații.

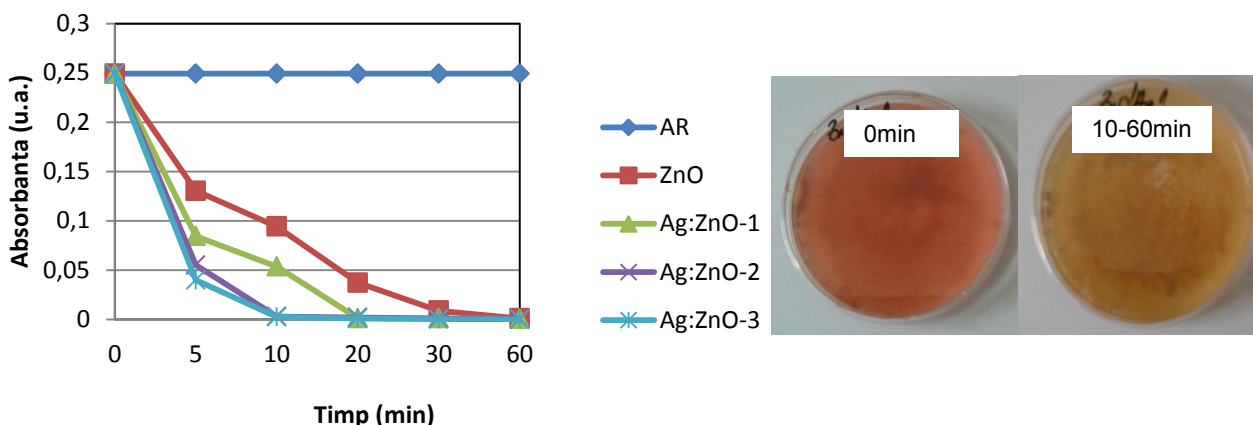


Fig.4.8 Fotodegradarea AR în prezența nanoparticulelor de ZnO și Ag:ZnO-1(0,1at%); Ag:ZnO-2(5at%); Ag:ZnO-3(15at%).pentru intervale diferite de timp (0-60min); imagini ale probelor de Ag:ZnO-1 pentru diferite intervale de timp ale iradierii cu UV

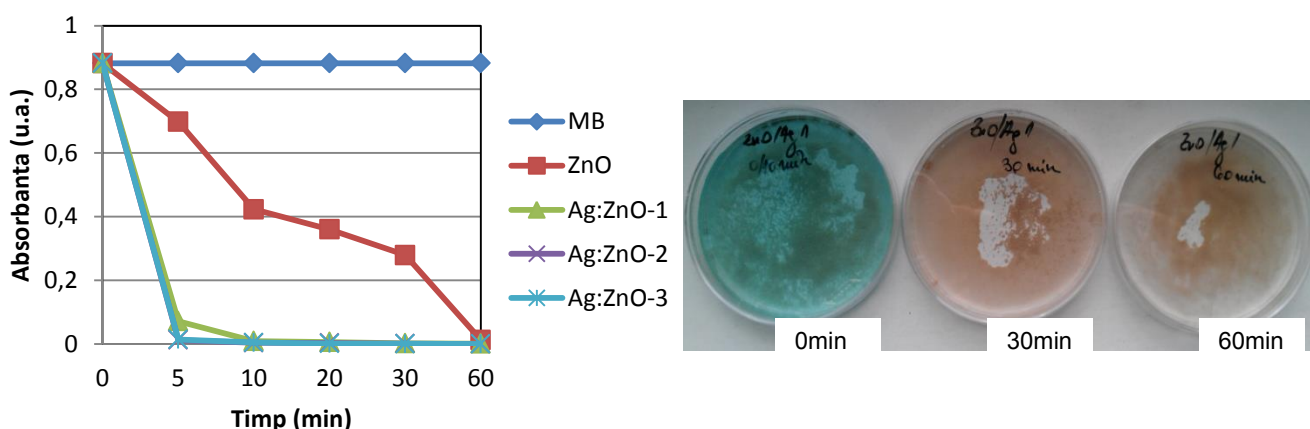


Fig. 4.9 Fotodegradarea MB în prezența nanoparticulelor de ZnO și Ag:ZnO-1(0,1at%); Ag:ZnO-2(5at%); Ag:ZnO-3(15at%).pentru intervale diferite de timp (0-60min); imagini ale probelor de Ag:ZnO-1 pentru diferite intervale de timp ale iradierii cu UV

Datorită dimensiunii mici a nanoparticulelor (suprafață specifică mare) și activității fotocatalitică mare în domeniul vizibil, pulberile de ZnO nedopate și dopate cu argint pot fi utile pentru aplicații de mediu, cum ar fi purificarea aerului, dezinfectarea și purificarea apei, printr-un proces de preparare ieftin.

4.2.3 Nanoparticule Ag:ZnO obținute din nanoparticule ZnO comerciale (Seria III)

Acest studiu urmărește efectul dopării cu Ag asupra valorii energiei de bandă interzisă și activității fotocatalitice (prin degradarea MB) a unor nanoparticule comerciale de ZnO cu dimensiuni $\leq 50\text{nm}$, achiziționate de la Sigma Aldrich.

Valorile benzii optice (E_g) arată o creștere de până la 3,21 eV în comparație cu valorile de 3.13 eV măsurate pentru nanoparticulele comerciale ZnO, când concentrația Ag crește până la 15at%. Aceste rezultate sunt în acord cu cele obținute de Zi-Qiang și colaboratorii, 2006 [14].

În figura 4.11.se poate observa o schimbare mai mică a intensității maxime de absorbție în prezența nanoparticulelor comerciale de ZnO după iradierea cu lumină UV, dar o schimbare foarte importantă (scădere) a intensității absorbției MB în prezența compozitului Ag/ZnO.

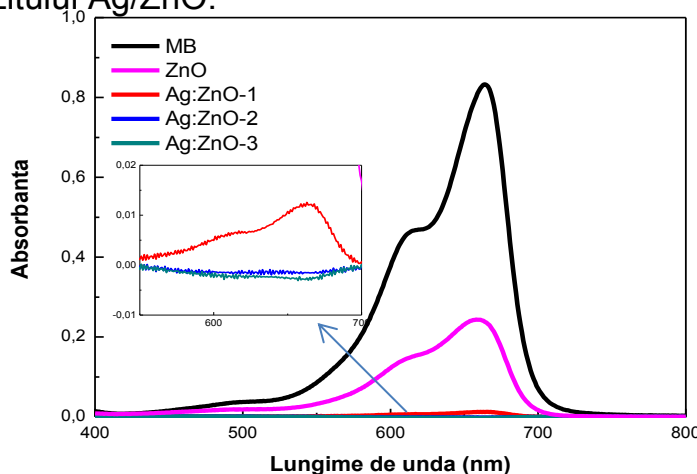


Fig. 4.11 Spectre de absorbție UV-Vis al MB în prezența nanoparticulelor de ZnO și compozitului Ag:ZnO (cu diferite concentrații de Ag); inset-ul corespunde spectrelor de absorbție UV-Vis al MB în prezența compozitului Ag/ZnO-1, Ag/ZnO-2, Ag/ZnO-3.

Creșterea activității fotocatalitice odată cu creșterea concentrației de Ag este în concordanță cu deplasarea benzii de absorbție spre albastru (UV). Presupunând că nivelurile electronice de dopare sunt mult sub densitatea critică a lui Mott, modificarea valorilor de bandă interzisă poate fi explicată prin efectul Burstein-Moss. astfel: la concentrații mari ale dopantului, maximum de absorbție se deplasează în domeniul UV, crește concentrația de fotoelectroni și fotogoluri prin creșterea absorbției de lumină UV, rezultând creșterea activității fotocatalitice.

4.3 Proprietățile optice și fotocatalitice ale nanoparticulelor de Mn:ZnO (Seria IV)

Acest studiu urmărește efectul dopării cu diferite concentrații de Mn asupra valorii energiei de bandă interzisă precum și activitatea fotocatalitică prin degradarea MB a nanoparticulelor de ZnO.

Spectrele optice de absorbție UV-Vis ale nanoparticulelor de ZnO și Mn:ZnO sunt prezentate în Fig. 4.14. Maximul de absorbție optică prezintă un blueshift în regiunea de înaltă energie, atunci când crește concentrația de Mn.

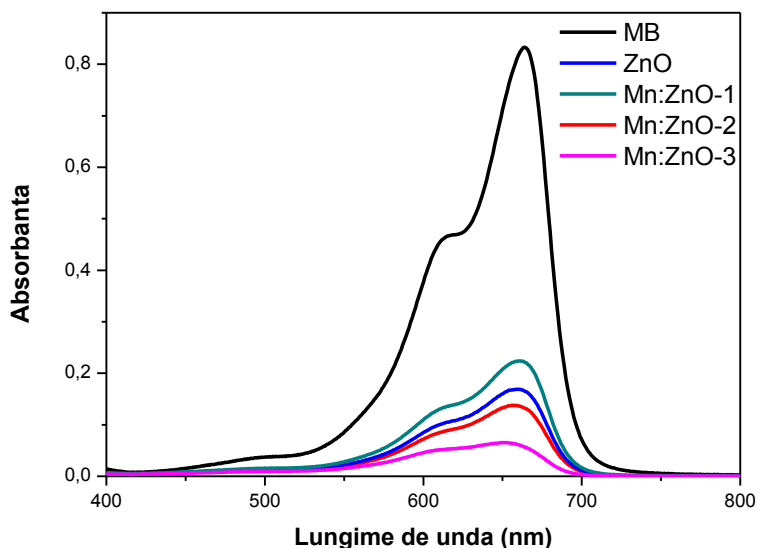


Fig. 4.14 Spectre de absorbție Vis ale soluțiilor de MB obținute în prezența nanoparticulelor de ZnO și Mn:ZnO (dopate cu diferite concentrații ale Mn)

Rezultatele de degradare fotocatalitică prezentate în figura 4.15 demonstrează clar că nanoparticule de ZnO dopate cu mangan (Mn:ZnO) în limitele 0,1- 15at%Mn pot fi folosite în procesul de degradare fotocatalitică a coloranților, care poate funcționa și la lumină vizibilă. Nanoparticulele Mn: ZnO sunt capabile să degradeze MB și alte vopsele organice, cu iradiere de lumina UV și în domniul vizibil. [91-92].

Capitolul 5

PROPRIETĂȚILE FOTOCATALITICE ALE NANOPARTICULELOR APLICATE PE MATERIAL TEXTIL

În acest capitol sunt prezentate proprietățile fotocatalitice ale nanoparticulelor pe bază de ZnO, Ag:ZnO și Mn:ZnO aplicate pe material textil. S-au folosit două tipuri de material textil cu caracteristici diferite, și anume bumbac 100% și amestec bumbac/poliester (50/50%). Proprietățile fotocatalitice au fost măsurate în procesul de fotodegradare a colorantului metilen blue (MB) în prezență de lumină UV.

5.1 Nanoparticule ZnO (Seria I)

În Fig. 5.1 se prezintă absorbanta optică a soluțiilor de MB în care s-au introdus probele din bumbac 100% tratat cu nanoparticule de ZnO (seria 1) obținute din soluție de acetat de zinc cu diferite concentrații, măsurată după expunerea la lumina UV. Activitatea fotocatalitică a acoperirilor pe material textile este direct proporțională cu scăderea absorbantei optice măsurată.

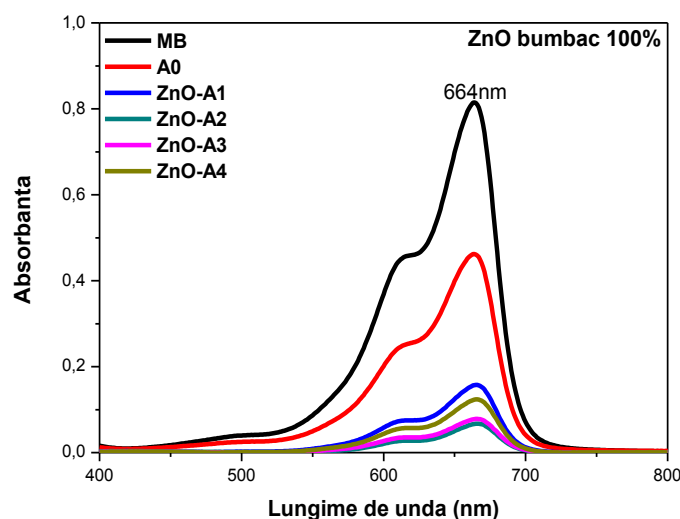


Fig. 5.1 Spectrul de absorbție VIS pentru fotodegradare MB în prezență de bumbac (100%) netratat și bumbac tratat cu nanoparticule de ZnO (43% în solul folosit la acoperire).

Se observă că fotodegradarea cea mai mare o prezintă soluția în care a fost introdusă proba ZnO-A2, cu dimensiunea medie a nanoparticulelor de 55nm, obținută din soluția de acetat de zinc cu concentrația de 0,035M.

În Fig. 5.2 este prezentat randamentul degradării soluției de MB în prezența nanoparticulelor de ZnO cu diferite dimensiuni, aplicate pe bumbac 100%.

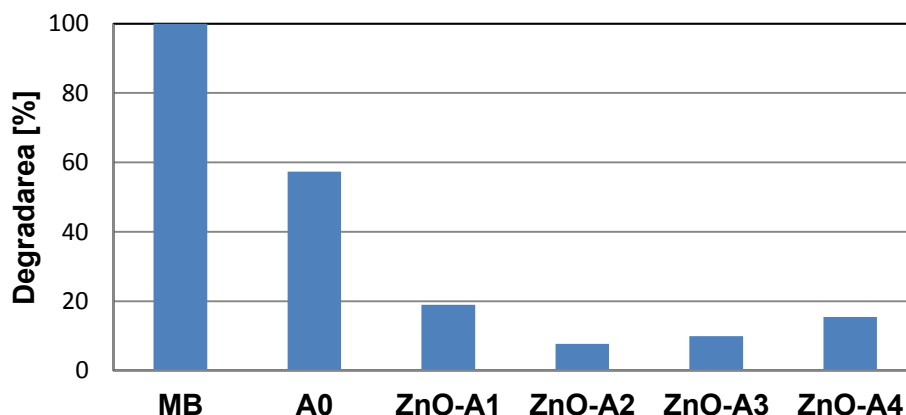


Fig. 5.2 Fotodegradarea MB în prezența nanoparticulelor de ZnO cu diferite dimensiuni aplicate pe bumbac 100%: netratat (A0) și tratat cu nanoparticulele de ZnO-A1(6nm), ZnO-A2(55nm), ZnO-A3(161nm) și ZnO-A4 (322nm)

Valorile mari ale activității fotocatalitice ale nanoparticulelor de ZnO depuse pe fibre chiar și după spălarea energetică a acestora, demonstrează că nanoparticulele aderă puternic pe suprafața fibrelor și le funcționează, conferindu-le acestora proprietăți fotocatalitice foarte bune.

În Fig. 5.3 sunt prezentate spectrele de absorbție optică ale soluției de MB în prezența de bumbac/poliester acoperit cu nanoparticule de ZnO (seria 1) de diferite dimensiuni. Probele testate au activitate fotocatalitică bună și foarte bună, așa cum se observă în Fig. 5.4, în care se prezintă randamentul fotodegradării MB după iradiere UV timp de o oră.

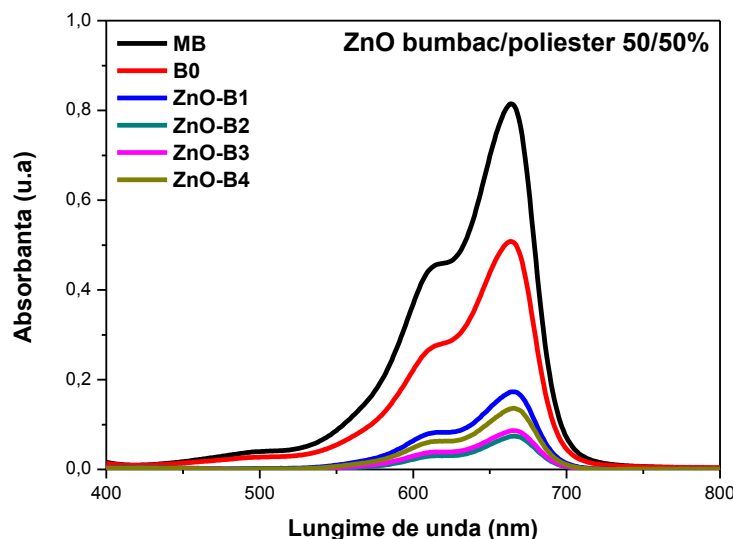


Fig. 5.3 Spectrul de absorbție VIS pentru fotodegradare MB în prezența probelor de bumbac/poliester acoperite cu NPs ZnO obținute din soluții cu diferite concentrații.

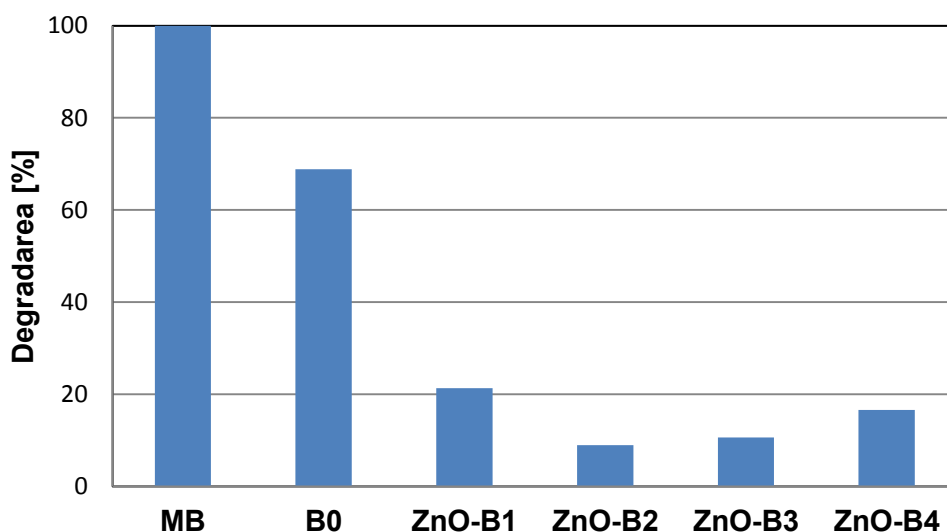


Fig.5.4 Fotodegradarea MB în prezența nanoparticulelor de ZnO cu diferite dimensiuni aplicate pe bumbac/poliester: proba de material textil neacoperit (B0) și probe acoperite cu nanoparticule de ZnO-B1(6nm); ZnO-B2(55nm); ZnO-B3(161nm) și ZnO-B4 (322nm)

Urmare a acestor rezultate, se poate spune că activitatea fotocatalitică a nanoparticulelor de ZnO depuse pe material textil din amestec bumbac-poliester scade în raport cu cea a aceluși nanoparticule depuse pe bumbac. Această comportare se poate explica prin structura chimică diferită a fibrelor textile utilizate ca material suport, ceea ce conduce și la o interacție diferită cu nanoparticulele de ZnO și în consecință la un grad de adsorbție diferit (mai mic) pe suprafața fibrelor din bumbac-poliester.

5.2 Nanoparticule ZnO dopate cu argint

5.2.1 Nanoparticule Ag:ZnO obținute din acetat de zinc (Seria II)

În acest subcapitol se prezintă rezultatele testelor de activitate fotocatalitică a probelor de ZnO dopate cu Ag, depuse pe material textil, bumbac 100% și bumbac-poliester.

În Fig. 5.5 sunt prezentate spectrele de absorbție optică ale soluției de MB după procesul de fotodegradare în prezența fibrelor de bumbac acoperite cu nanoparticule de ZnO, atât nedopat cât și dopat cu argint. Se observă o activitate fotocatalitică de degradare semnificativă pentru nanoparticulele ZnO-A1, Ag:ZnO-A2 (0,1at%) și Ag:ZnO-A3 (5at%), iar pentru proba Ag:ZnO-A4 care conține 15 at%Ag degradarea fotocatalitică a MB este aproape totală. Aceste rezultate sunt prezentate sintetic în Fig. 5.6, în care se prezintă randamentul degradării soluției de MB pentru toate probele investigate.

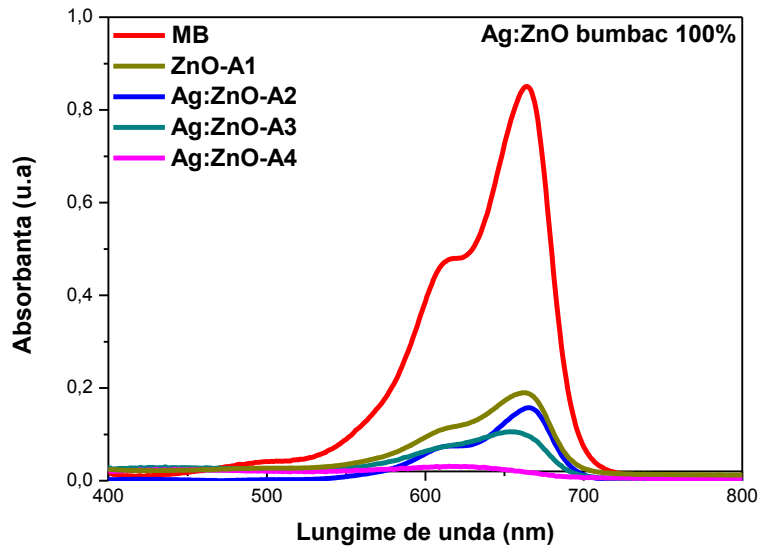


Fig. 5.5 Spectre de absorbție VIS ale soluțiilor de MB fotodegradate în prezență de nanoparticule de ZnO dopate cu diferite concentrații de argint: ZnO-A1; Ag:ZnO-A2(0,1at%); Ag:ZnO-A3(5at%); Ag:ZnO-A4(15at%), depuse pe bumbac 100%

În Fig. 5.7 sunt prezentate spectrele de absorbție optică ale soluției de MB după procesul de fotodegradare în prezența fibrelor de amestec bumbac/polyester tratate cu nanoparticule de ZnO și Ag: ZnO.

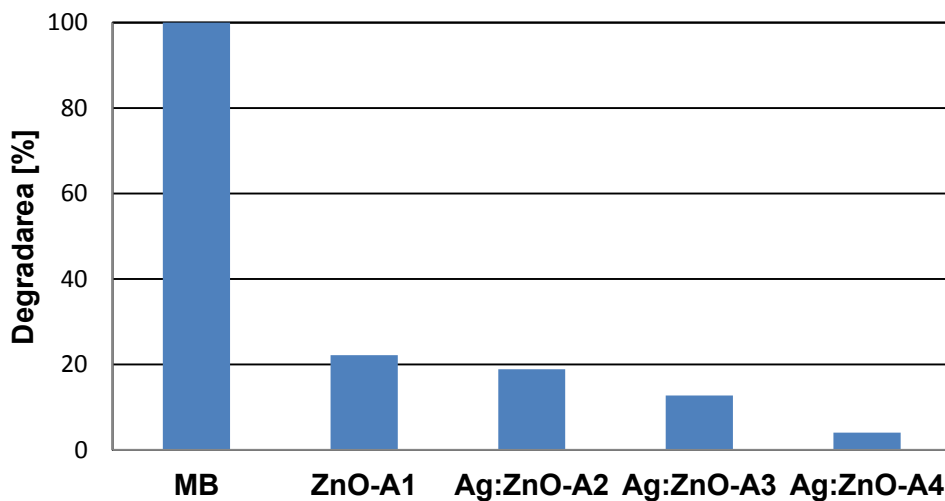


Fig.5.6 Fotodegradarea MB în prezența nanoparticulelor de ZnO aplicate pe bumbac 100% , dopate cu diferite concentrații de argint: A1-NPs ZnO; A2-Ag:ZnO(0,1at%); A3-Ag:ZnO(5at%); A4-Ag:ZnO(15at%)

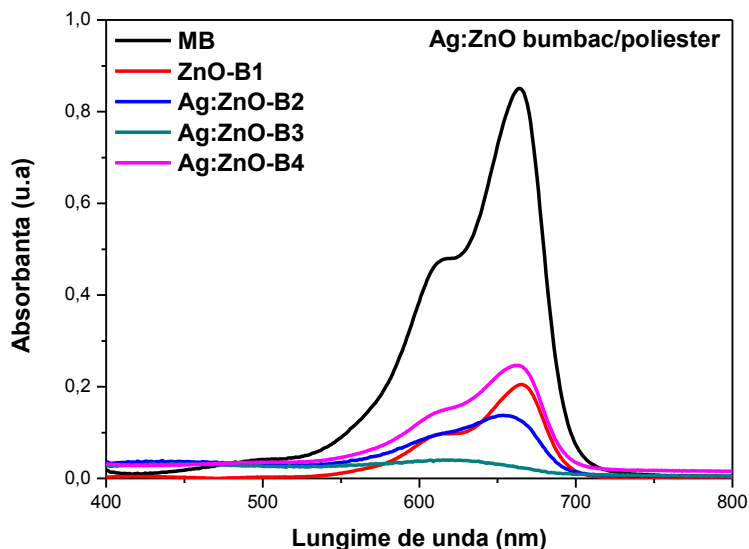


Fig.5.7 Spectre de absorbție VIS ale soluțiilor de MB fotodegradate în prezență de nanoparticule de ZnO- B1, Ag:ZnO-B2(0,1at%), Ag:ZnO- B3(5at%) și Ag:ZnO- B4(15at%), depuse pe probe de bumbac/poliester.

Activitatea fotocatalitică a nanoparticulelor depuse pe fibre de amestec bumbac/poliester scade puțin comparativ cu cea a nanoparticulelor depuse pe fibre de bumbac pur, valorile gradului de degradare sunt prezentate în Fig. 5.8.

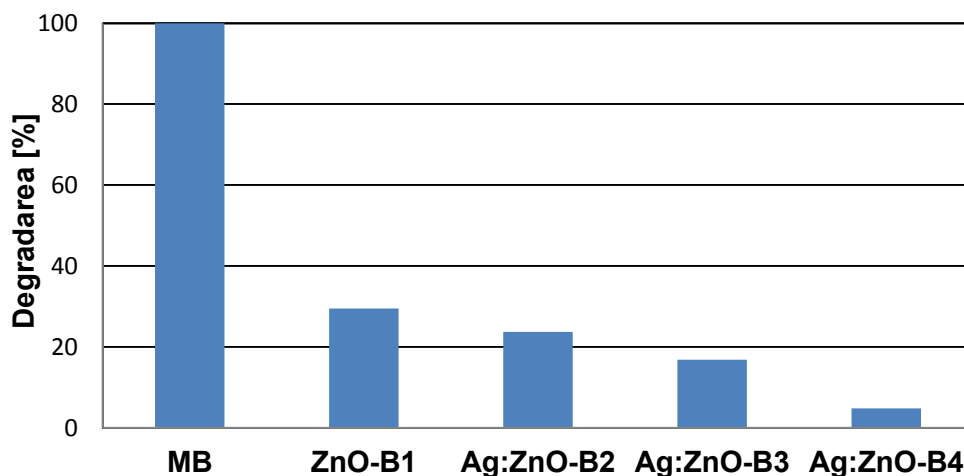


Fig.5.8 Fotodegradarea MB în prezența nanoparticulelor de ZnO dopate cu diferite concentrații de argint: NPs ZnO-B1, Ag:ZnO-B2 (0,1at%), Ag:ZnO- B3(5at%) și Ag:ZnO-B4 (15at%), aplicate pe bumbac/poliester 50/50%

Din figura de mai sus se poate trage concluzia că degradarea fotocatalitică crește de la 70% pentru ZnO-B1, la 77% pentru Ag:ZnO-B2, 83% pentru Ag:ZnO-B3 și până la 95% pentru Ag:ZnO-B4.

Așa cum s-a observat și la seria 1, structura chimică a fibrei influențează activitatea fotocatalitică a stratului de acoperire.

În concluzie, în urma rezultatelor obținute pentru această serie, se poate aprecia că în cazul nanoparticulelor dopate Ag:ZnO depuse pe material textil (bumbac sau bumbac/poliester), activitatea fotocatalitică crește odată cu creșterea concentrației dopantului.

5.2.2 Nanoparticule Ag:ZnO obținute din nanoparticule ZnO comerciale (Seria III)

Acest subcapitol are ca studiu activitatea fotocatalitică a nanoparticulelor comerciale de ZnO și a nanoparticulelor compozit Ag/ZnO (cu 0,1; 5 și 15 at% Ag) depuse pe fibre de bumbac pur și bumbac/polyester. Spre deosebire de nanoparticulele Ag:ZnO prezentate în capitolul anterior, nanoparticulele discutate în continuare au fost obținute plecând de nanoparticule comerciale de ZnO pe care a fost depus Ag metallic din soluție de AgNO₃.

În Fig. 5.9 se observă o scădere semnificativă a intensității spectrului de absorbție a MB (masurat la 664nm) datorită degradării acestuia în prezența nanoparticulelor dopate depuse pe bumbac, odată cu creșterea concentrației dopantului (Ag).

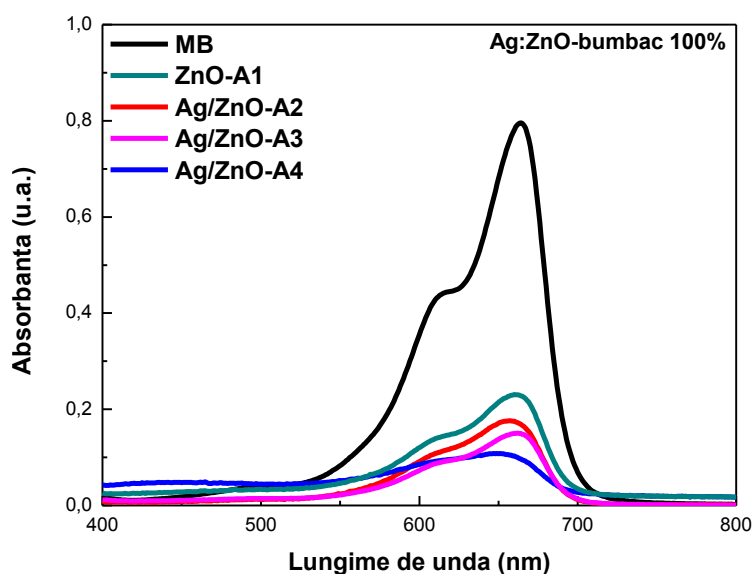


Fig.5.9 Spectre de absorbție VIS ale soluțiilor de MB fotodegradate în prezență de nanoparticule de ZnO având diferite concentrații de argint: NPs ZnO-A1; Ag/ZnO-A2 (0,1at%); Ag/ZnO-A3(5at%); Ag/ZnO-A4(15at%), depuse pe bumbac 100%.

5.3 Nanoparticule ZnO dopate cu mangan (Seria IV)

Gradul de degradare fotocatalitică a MB în prezența probelor de material textil tratate cu nanoparticule de Mn:ZnO cu diferite concentrații ale dopantului a foste determinat prin măsurarea reducerii absorbantei soluției de MB. În Fig. 5.13

sunt redate spectrele de absorbție Vis pentru MB în prezența probelor din Seria 4, respectiv bumbac tratat cu nanoparticule de ZnO obținute din soluție cu dimensiuni de 55nm și nanoparticule dopate cu 0,1; 5 și 15at%Mn.

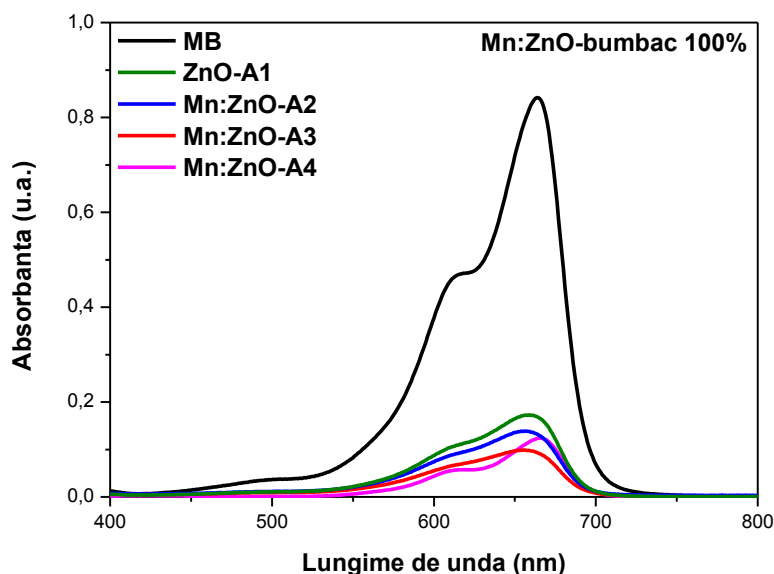


Fig. 5.13 Spectre de absorbție VIS ale soluțiilor de MB fotodegradate în prezență de nanoparticule de ZnO depuse pe bumbac 100% dopate cu diferite concentrații de Mn. NPs ZnO-A1; Mn:ZnO-A2 (0,1at%); Mn:ZnO-A3(5at%); Mn:ZnO-A4(15at%)

Gradul de decolorare al soluției de MB in prezența probelor menționate sunt prezentate în figura 5.14.

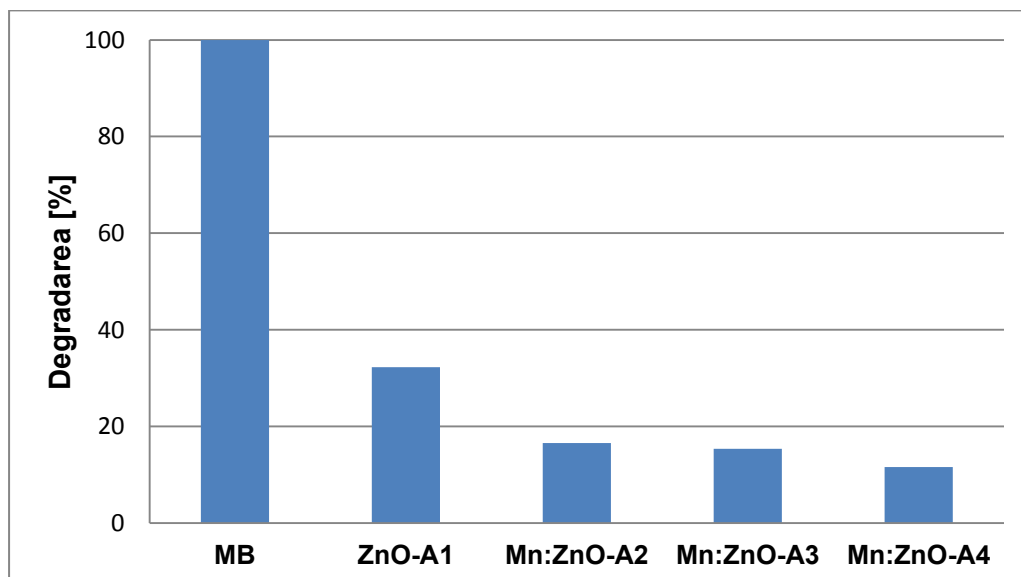


Fig.5.14 Fotodegradarea MB în prezența probelor de bumbac 100% tratat cu NPs ZnO-A1; Mn:ZnO- A2 (0,1at%); Mn:ZnO- A3(5at%); Mn:ZnO- A4(15at%)

Capitolul 6

PROPRIETĂȚILE ANTIMICROBIENE ALE NANOPARTICULELOR APLICATE PE MATERIAL TEXTIL

Acest capitol prezintă rezultatele experimentale obținute în urma testelor de evaluare cantitativă și calitativă a activității antimicrobiene a nanoparticulelor pe bază de ZnO depuse pe material textil, utilizând ca microorganisme țintă tulpinile de bacterii *Escherichia coli* DSMZ 498 (Gram-negativă), *Micrococcus luteus* ATCC 9341 și *Staphylococcus aureus* (Gram-pozitive).

6.1. Nanoparticule de ZnO

Influența dimensiunii nanoparticulelor de ZnO asupra viabilității bacteriilor a fost studiată utilizând o serie de două dintre metodele de investigare recomandate de literatura de specialitate, și anume: măsurarea activității oxido-reductazice a celulelor (testul cu tetrafenil tetrazolium, TTC) și măsurarea zonei de inhibiție a dezvoltării coloniale.

În Figura 6.1 sunt prezentate rezultatele unui studiu preliminar privind influența dimensiunii nanoparticulelor de ZnO aplicate pe material textil (bumbac 100%) asupra viabilității unor bacterii. Rezultatele prezentate demonstrează o activitate antibacteriană a nanoparticulelor de ZnO mai puternică față de bacteria *E.coli*, decât față de *S. aureus*, cu o reducere a viabilității celulelor în proporții de 38-98% pentru *E.coli*, în funcție de dimensiunea nanoparticulelor. Se observă că odată cu scăderea dimensiunii nanoparticulelor crește efectul antibacterian.

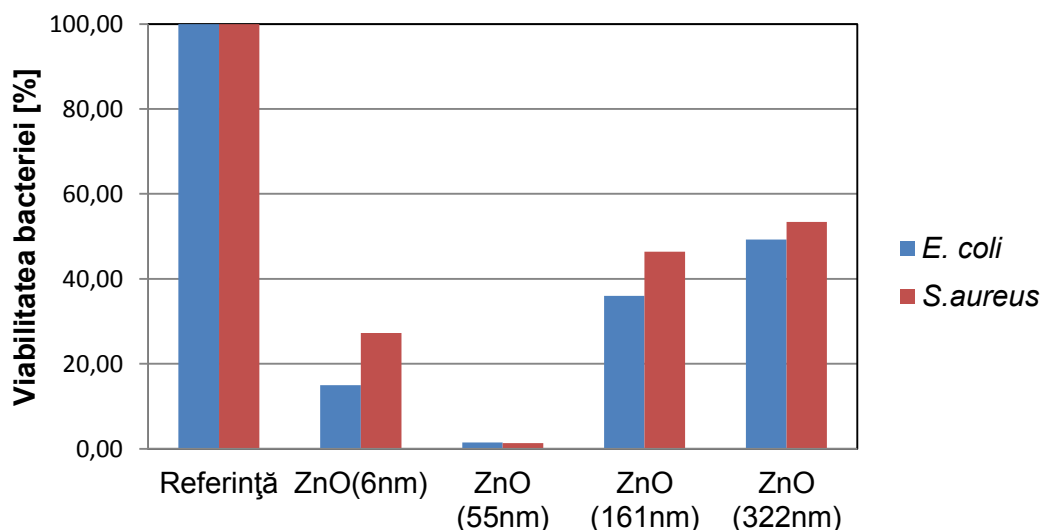


Fig. 6.1 Variația activității antibacteriene a nanoparticulelor de ZnO depuse pe material textil din bumbac 100%, în funcție de dimensiunea lor

S-a testat acțiunea antibacteriană prin evaluarea zonei de inhibiție privind dezvoltarea coloniilor de bacterii *E. coli* și *M. luteus* prin efectul de inhibare indus de nanoparticulele aflate pe suprafața eșantioanelor de bumbac (100%) și bumbac/poliester (50/50%) (Fig. 6.2 și Fig. 6.3).

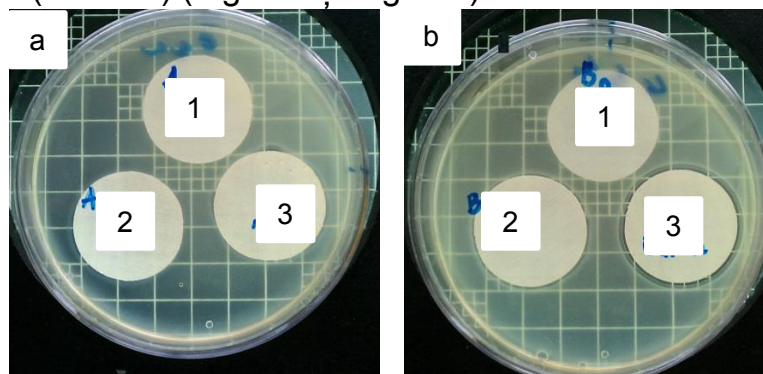


Fig. 6.2 Zona de inhibiție pentru dezvoltarea bacteriei *E.coli* în prezența nanoparticulelor de: a) ZnO obținute din soluție (2) și nanoparticule comerciale de ZnO (3) depuse pe bumbac; b) Zona de inhibiție pentru nanoparticulele de ZnO obținute din soluție (2) și nanoparticule comerciale de ZnO(3) depuse pe bumbac/poliester comparativ cu referințe de material textil (1)

Nanoparticulele comerciale de ZnO au activitate antibacteriană ușor mai pronunțată decât nanoparticulele de ZnO obținute din soluție.

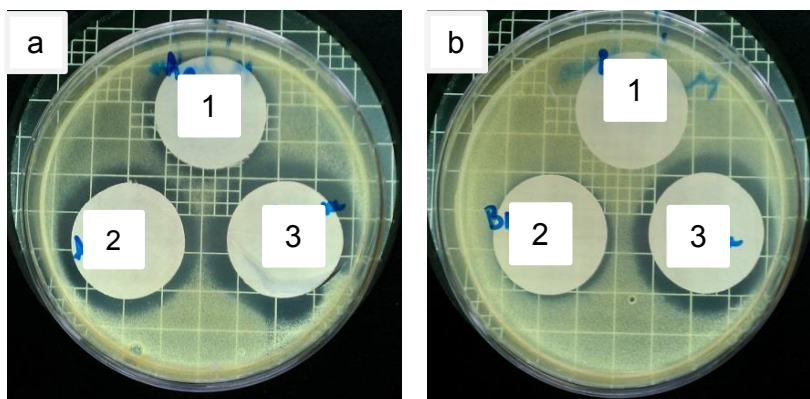


Fig. 6.3 Zona de inhibiție pentru dezvoltarea bacteriei *M.luteus* în prezența nanoparticulelor: a) ZnO obținute din soluție (2) și nanoparticule comerciale de ZnO (3) depuse pe bumbac; b) ZnO obținute din soluție (2) și nanoparticule comerciale de ZnO (3) depuse pe bumbac/poliester comparativ cu referințe de material textil (1)

Efectul antibacterian este mai pronunțat asupra bacteriei *M. luteus*, decât asupra bacteria *E. coli*, pentru toate probele analizate.. Prin urmare, se poate concluziona că atât în cazul nanoparticulelor de ZnO comerciale cât și a celor obținute din soluție, se obține efect bacteriostatic și bactericid, cu intensitate mai mare de inhibare asupra bacteriilor G(+), comparativ cu bacteriile G(-).

6.2. Nanoparticule de ZnO dopate cu argint

6.2.1 Nanoparticule Ag:ZnO obținute din soluție de acetat de zinc

Acest studiu a avut ca obiectiv evaluarea potențialului antimicrobian al nanoparticulelor de ZnO dopate cu diferite concentrații de argint, și anume 0,1at% (Ag:ZnO-1), 5at% (Ag:ZnO-2) și 15at%Ag:ZnO-3, nanoparticule incluse în polimer hibrid și depuse pe materialul textil suport.

Activitatea antibacteriană a fost evaluată prin determinarea zonei de inhibiție a dezvoltării coloniale (Figura 6.5 și Figura 6.6). Se observă efectul inhibitor al probelor investigate asupra bacteriilor *E.coli* și *M.luteus*. În Figurile 6.5 și 6.6 prezintă zona de inhibiție pentru probe cu conținut de 0,1at% (Ag:ZnO-1), 5at% (Ag:ZnO-2) și 15at%Ag:ZnO-3 depuse pe material textile, comparativ cu o probă de referință din bumbac neacoperit cu nanoparticule și imaginile obținute la microscopul optic, împreună cu detalii privind inhibarea dezvoltării bacteriilor în contact cu nanoparticulele studiate.

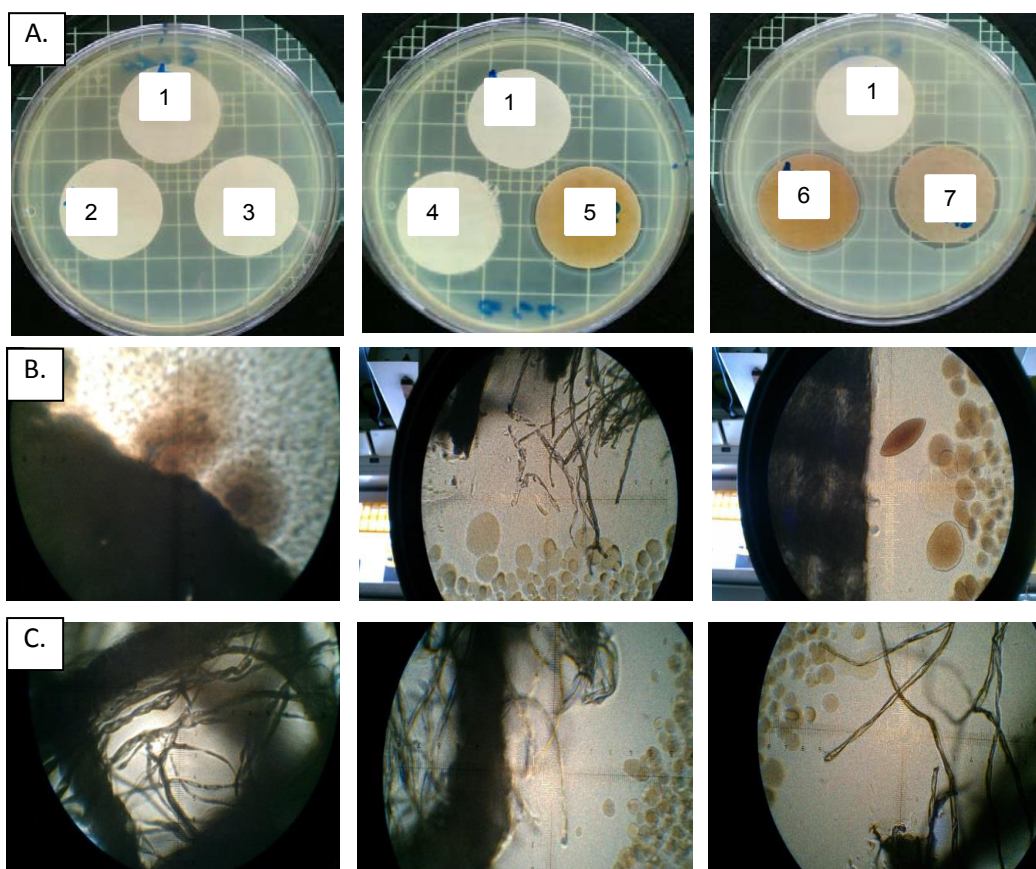


Fig.6.5 Zona de inhibiție pentru dezvoltarea bacteriei *E.coli* indusă de probele depuse pe bumbac (100%):

A. Imagini foto : 1-referinta (fara nanoparticule), 2-Ag(0,1at %,): ZnO, 3-Ag(0,5at%):ZnO, 4-ZnO, 5-Ag(5at%):ZnO, 6- Ag(10at%):ZnO și 7-Ag(15at%):ZnO;

B. Imagini de microscopie optică cu iluminare de dedesupt pe zona de inhibiție : 1- referință, 2 - proba cu nanoparticule de ZnO depuse pe țesătură compactă.

Imaginile de microscopie optică cu iluminare de dedesupt pe zona de inhibiție, în absența și în prezența nanoparticulelor de ZnO depuse pe pansament

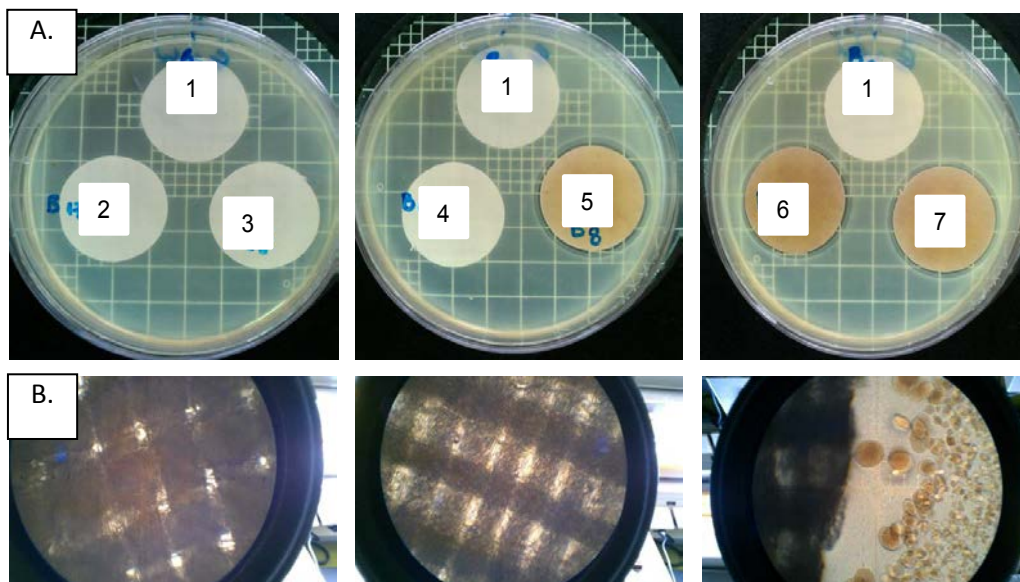


Fig.6.6 Zona de inhibiție pentru dezvoltarea bacteriei *E.coli* indusă de nanoparticule depuse pe material textile din **bumbac/poliester (50/50%)**

A. Imagini foto: **1**-referinta (fara nanoparticule), **2**-Ag(0,1at %): ZnO, **3**-Ag(0,5at%):ZnO, **4**-ZnO, **5**-Ag(5at%):ZnO, **6**-Ag(10at%):ZnO și **7**-Ag(15at%):ZnO;

B. Imagini de microscopie optică cu iluminare de dedesupt pe zona de inhibiție : 1-referinta, 2-3-probă cu nanoparticule de ZnO depuse pe țesătură compactă.

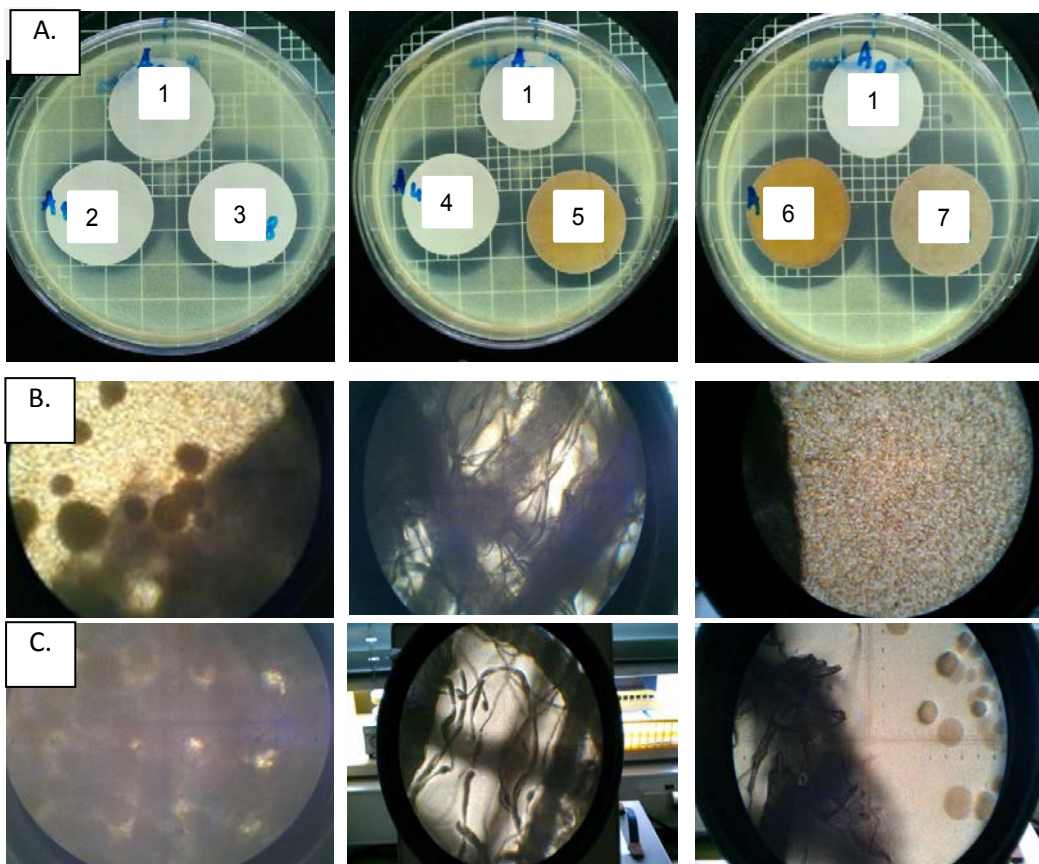


Fig.6.7 Zona de inhibiție pentru dezvoltarea bacteriei *M. luteus* indusă de nanoparticule depuse pe material textile din **bumbac 100%**

- A. Imagini foto : **1**-referință, **2**-Ag(0,1at %): ZnO, **3**-Ag(0,5at%):ZnO;**4**-ZnO, **5**- Ag(5at%):ZnO, **6**-Ag(10at%):ZnO și **7**-Ag(15at%):ZnO;
- B. Imagini de microscopie optica cu iluminare de dedesupt pe zona de inhibiție: 1-referinta, 2-proba cu nanoparticule de ZnO depuse pe tesatură compactă.

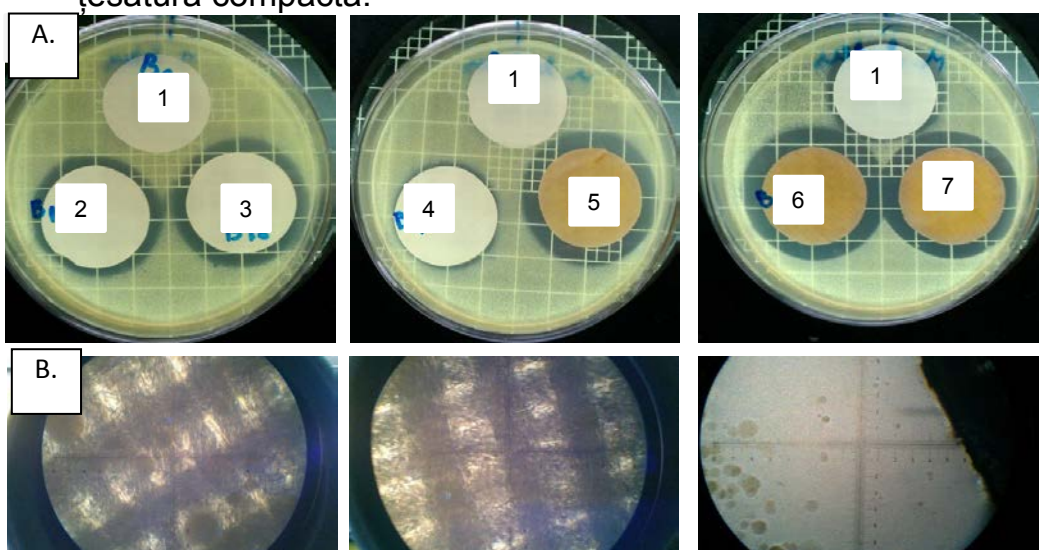


Fig.6.8 Zona de inhibiție pentru dezvoltarea bacteriei *M. luteus* indusă de nanoparticule depuse pe material textile din **bumbac/poliester 50/50%**

- A. Imagini foto : **1**-referință, **2**-Ag(0,1at %): ZnO, **3**-Ag(0,5at%):ZnO; **4**-ZnO, **5**- Ag(5at%):ZnO, **6**-Ag(10at%):ZnO și **7**-Ag(15at%):ZnO;
- B. Imagini de microscopie optica cu iluminare de dedesupt pe zona de inhibiție : 1-referință, 2-proba cu nanoparticule de ZnO depuse pe țesătură compactă.

Efectul antibacterian crește în raport cu ambelor bacterii testate odată cu creșterea concentrației dopantului.

6.3 Proprietățile antimicrobiene ale nanoparticulelor de Ag:ZnO înglobate în matrice de chitosan (Seria5)

În acest studiu s-a folosit chitosanul ca matrice pentru nanoparticule de ZnO și Ag:ZnO dopat cu diferite concentrații (Tabel 3.1), depuse apoi pe material textil de bumbac pur și amestec bumbac/poliester.

Pentru a studia efectul argintului în matricea polimerică de chitosan depuse pe bumbac, s-au realizat probe cu concentrații diferite de Ag (0,1; 05; 15 at%). În Figura 6.11 sunt prezentate rezultate obținute privind activitatea antimicrobiană a acestor probe utilizând ca referință proba de chitosan (CS8).

Pentru ambele probe se poate observa o reducere semnificativă a viabilității bacteriilor, mai avansată în cazul speciei *M. luteus* comparativ cu specia *E. coli*. În cazul probelor cu continut de nanoparticule de ZnO în matricea de chitosan (CS4), reducerea viabilității bacteriilor este mai mare comparativ cu probele de chitosan (CS8).

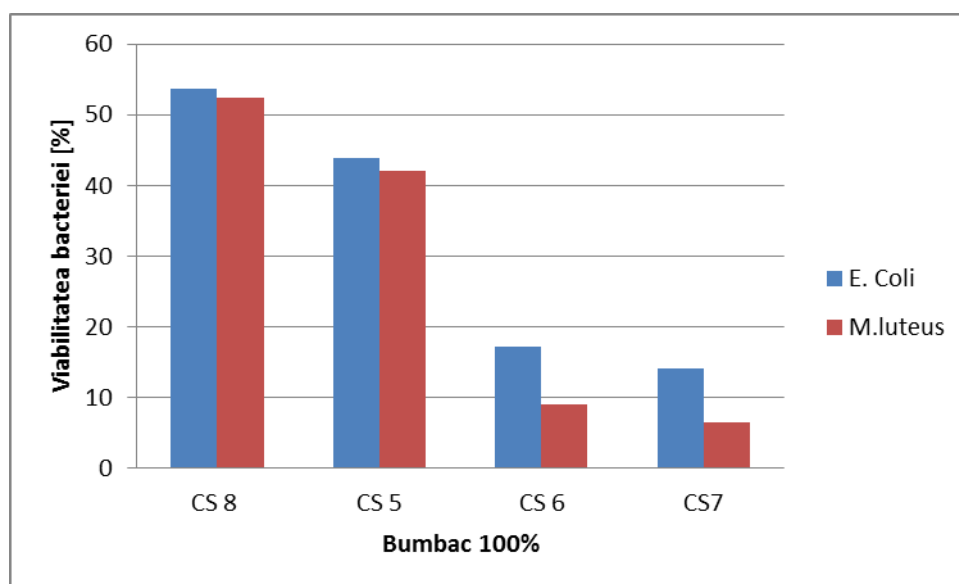


Fig. 6.12 Activitatea antimicrobiană asupra bacteriilor *E.coli* și *M.luteus* a probelor în matrice de chitosan cu adăugarea nanoparticulelor dopate cu concentrații diferite de argint: CS5-0,1%; CS6-5%; CS7-15% și chitosan - CS8 depuse pe bumbac

În figura 6.13 sunt prezentate rezultatele activității antimicrobiene a nanoparticulelor de ZnO dopate cu diferite concentrații de Ag, înglobate în matrice

de chitosan și depuse pe probe de bumbac pur. Pentru referință s-a utilizat proba cu chitosan (CS8).

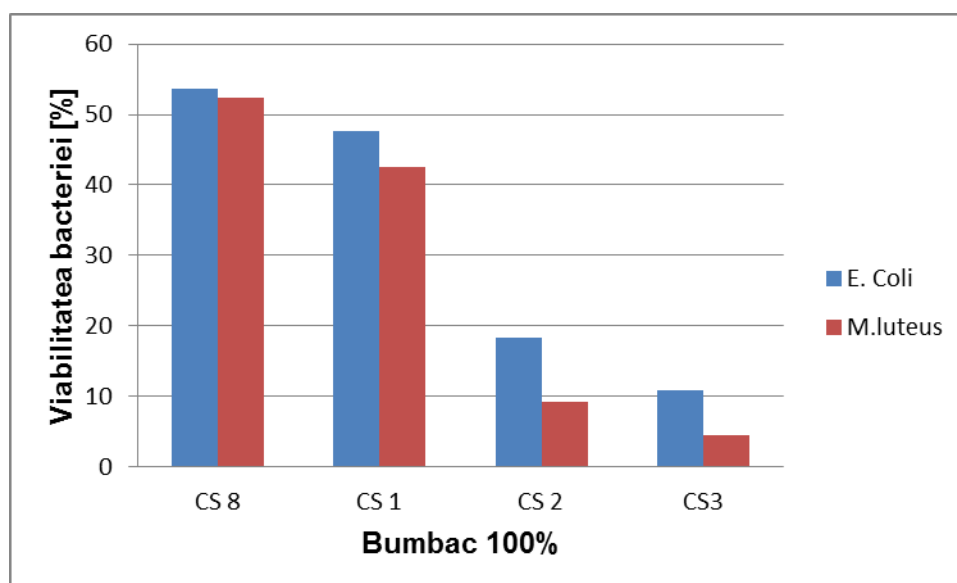


Fig.6.13 Activitatea antimicrobiană asupra bacteriilor *E.coli* și *M.luteus* a nanoparticulelor de ZnO dopate cu diferite concentrații de Ag înglobate în matrice de chitosan, CS1-0,1%; CS2-5%; CS3-15% și chitosan - CS8

Rezultatele obținute demonstrează o creștere, a potențialului antibacterian al nanoparticulelor de ZnO dopate cu argint, comparativ cu cel al chitosanului pur și al probei de argint înglobat în chitosan.

Capitolul 7

CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI ORIGINALE, DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

Concluziile generale subliniază sintetic principalele rezultate obținute în cercetările prezentate în teză precum și contribuțiile originale ale acestor cercetări.

7.1 Concluzii generale

Cu privire la obținerea nanoparticulelor pe bază de ZnO

- ❖ Au fost sintetizate nanoparticule de ZnO, Ag:ZnO, Mn: ZnO și Ag:ZnO înglobate în matrice de chitosan prin metoda sol-gel modificată cu surfactant.
 - S-a pus în evidență variația dimensiunii nanoparticulelor rezultate, aflate în soluția mamă, cu concentrația precursorului acetat de zinc și a concentrației dopantului.
- ❖ Măsurătorile de difracție de raze X confirmă faptul că toate nanoparticulele, nedopate și dopate cu Ag, Mn, au o structură hexagonală de tip wurtzit cu o

difractogramă tipică pulberilor de ZnO, peak-ul dominant fiind cel caracteristic planului (101). Dimensiunea cristalitelor a variat astfel:

- În cazul nanoparticulelor de ZnO, creșterea concentrației soluției conduce la creșterea cristalitelor între 52 Å și 147Å.
 - În cazul nanoparticulelor de Ag:ZnO, creșterea concentrației dopantului conduce la scăderea dimensiunii cristalitelor între 116 Å și 96Å.
 - În cazul compozitului Ag/ZnO se disting două faze ZnO și Ag. Dimensiunea cristalitului pentru faza ZnO variază între 130Å și 135Å cu creșterea concentrației argintului, în timp ce pentru faza de Ag dimensiunea cristalitelor crește de 131-292Å
 - cazul nanoparticulelor de MnZnO, creșterea concentrației dopantului conduce la scăderea dimensiunii cristalitelor de la 129Å la 42Å.
- ❖ În vederea examinării microscopice (SEM, AFM), nanoparticulele de ZnO, Ag:ZnO Ag/ZnO, Mn:ZnO și Ag:ZnO/CS au fost funcționalizate și aplicate pe material textil (bumbac 100% și bumbac/poliester 50/50%). Având în vedere dimensiunile nanometrice ale particulelor măsurate în soluție prin metoda DLS, se trage concluzia că imaginile AFM, SEM, TEM indică aglomerarea nanoparticulelor. Se observă atât aglomerate mari cu dimensiuni de 1μm cât și aglomerate fine cu dimensiuni de sub 100nm. Se constată că în cazul nanoparticulelor de ZnO dopate cu Ag înglobate în matrice de chitosan aglomeratele sunt mult mai mici.
- ❖ Analiza EDS confirmă prezența în probele investigate a elementelor Zn și Ag, alături de Carbon și Oxigen.
- ❖ De dimensiunea nanoparticulelor depinde stabilitatea în timp a dispersiilor, proprietățile fotocatalitice și antimicrobiene ale acestora.

Cu privire la activitatea fotocatalitică a nanoparticulelor pe bază de ZnO sub formă de pulberi

- ❖ Activitatea fotocatalitică a nanoparticulelor ZnO obținute din soluții de acetat de zinc de diferite concentrații și a nanoparticulelor Ag:ZnO sintetizate atât din soluții de acetat de zinc cât și pornind de la nanoparticule comerciale de ZnO, a fost investigată prin degradarea soluției de albastru de metilen (MB) și astrazon roșu (AR) iradiate cu lumină UV timp de o oră.
- ❖ Efectul dopării asupra proprietăților fotocatalitice depinde de o serie de factori printre care cei mai importanți sunt: tipul și concentrația ionului dopant, structura și concentrația inițială a colorantului și proprietățile fizico-chimice ale nanoparticulelor.
- ❖ Activitatea fotocatalitică a nanoparticulelor ZnO cu diferite dimensiuni dispersate în soluție variază de la 31% și 76%.
- ❖ Activitatea fotocatalitică a nanoparticulelor crește cu concentrația dopantului astfel:
- ❖ Peak-ul de absorbție se observă în domeniul vizibil, la $\lambda_{\text{maxim}} = 664 \text{ nm}$. La creșterea concentrației de dopare, maximumul de absorbție se deplasează spre

UV („blueshift”). Nanoparticulele dopate cu Ag, Mn, la creșterea concentrației de dopare, energia benzii interzise crește odată cu activitatea fotocatalitică.

- ❖ Privind activitatea fotocatalitică a nanoparticulelor de ZnO dopate cu diferite metale se poate concluziona că Ag este mai eficient decât ZnO nedopat și față de Mn.
- ❖ Analizând rezultatele experimentale putem concluziona că nanoparticulele de ZnO modificate cu Ag și Mn preparate prin metoda sol-gel, pot fi utilizate cu succes în procesele de fotodegradare ale coloranților prezenți în apele uzate.

Cu privire la activitatea fotocatalitică a nanoparticulelor pe bază de ZnO sub formă de acoperiri pentru material textil

- ❖ Activitatea fotocatalitică a nanoparticulelor ZnO obținute din soluții de acetat de zinc de diferite concentrații, precum și a nanoparticulelor Ag:ZnO sintetizate atât din soluții de acetat de zinc cât și pornind de la nanoparticule comerciale de ZnO a fost investigată prin degradarea soluției de albastru de metilen (MB) iradiat cu lumină UV timp de o oră.
- ❖ Efectul dopării asupra proprietăților fotocatalitice depinde de o serie de factori printre care cei mai importanți sunt: tipul și concentrația ionului dopant, structura și concentrația inițială a colorantului și proprietățile fizico-chimice ale nanoparticulelor.
- ❖ Activitățile fotocatalitice crește cu creșterea concentrației dopantului.
- ❖ Nanoparticulele de ZnO modificate cu Ag și Mn preparate prin metoda sol-gel utilizate cu succes în procesele de fotodegradare ale coloranților prezenți în apele uzate.
- ❖ Activitatea fotocatalitică a probelor de material textil tratat este foarte apropiată de cea a pulberilor, ceea ce demonstrează că particulele sunt fin dispersate pe suprafața acestuia.
- ❖ În urma rezultatelor obținute se poate spune că nanoparticulele studiate pot fi utilizate cu succes în procesele de fotodegradare ale coloranților prezenți în apele uzate ca o alternativă la procesele convenționale de tratare a apelor uzate provenite din industria textilă.

Cu privire la activitatea antimicrobiană a nanoparticulelor pe bază de ZnO aplicate pe material textil

- ❖ Pentru testele de activitate antimicrobiană s-au utilizat ca microorganisme indicator tulpini de *E. coli* (Gram-negativă) și *M. luteus* și *S.aureus*, (Gram-pozitive), iar potențialul bactericid și bacteriostatic s-a evaluat prin măsurarea zonei de inhibiție a dezvoltării coloniale și aprecierea capacității de oxidoreducere a indicatorului clorura de tetrafeniltetrazolium (TTC),
- ❖ Nanoparticulele de ZnO și Ag:ZnO exercită efect antibacterian mai accentuat asupra bacteriilor gram-pozitive, comparativ cu cele gram-negative, corelat cu structura și compoziția învelișurilor celulare pentru cele două tipuri de bacterii, care influențează comportamentul față de agenții inhibitori.
- ❖ Toate probele au prezentat activitate antimicrobiană cu capacitatea de a reduce viabilitatea bacteriilor indicator. Aceste rezultate recomandă materialul compozit format din nanoparticule dopate Ag:ZnO dispersate în

chitosan ca având potențial de aplicare în domeniul medical și în industria alimentară.

- ❖ În cazul materialului compozit, acțiunea antimicrobiană se manifestă simultan prin două mecanisme : ZnO produce specii reactive de oxigen (în special în prezența luminii ultraviolete) care interferează cu funcțiile celulei perturbându-le, iar ionii Ag⁺ perturbă replicarea ADN-ului și diviziunea celulară. Cele două componente compromit astfel integritatea membranei bacteriei ca urmare a interacțiunilor fizice.
- ❖ Dimensiunea și compoziția chimică a nanoparticulelor sunt parametri extrem de relevanți pentru controlul și eficiența efectelor antimicrobiene.

Contribuții personale

1. Punerea în evidență a caracteristicilor dimensionale și morfologice ale nanoparticulelor de ZnO, Ag:ZnO, Ag/ZnO și Mn:ZnO, obținute din soluție prin metoda sol-gel modificată cu surfactant PEG 400.

2. Calculul parametrilor optici (lărgimea benzii interzise) pentru nanoparticulele semiconductoare fotocatalitice de ZnO dopate cu Ag și Mn, obținute din soluție de acetat de zinc și nanoparticule de ZnO comerciale.

3. Evidențierea efectului Burstein–Moss privind deplasarea marginii fundamentale de absorbție optică a nanoparticulelor pe bază de ZnO dopate cu Ag și Mn.

4. Realizarea unui studiu cinetic privind fotodegradarea coloranților MB și AR în prezența nanoparticulelor sintetizate, cu punerea în evidență a unei valori optime a dimensiunii nanoparticulelor.

5. Funcționalizarea nanoparticulelor sintetizate, depunerea lor pe material textil și punerea în evidență a proprietăților fotocatalitice și antimicrobiene.

Direcții viitoare de cercetare

1) Obținerea de nanoparticule pe bază de ZnO prin diferite metode chimice din soluție asistate de microunde .

2) Utilizarea altor surfactanți în procesul de sinteză;

3) Studiarea efectului centrifugării în procesul de spălare, în vederea îmbunătățirii dispersiei nanoparticulelor (evitarea aglomerării).

4) Depunerea nanoparticulelor pe bază de ZnO pe alte tipuri de substrat, cum ar fi plastic și hârtie pentru aplicații în domeniul alimentar.

5) Studii privind îmbunătățirea aderenței nanoparticulelor pe diverse materiale textile , pentru creșterea rezistenței la spălare.

Lista lucrărilor publicate și prezentate

Lista lucrărilor publicate:

1. **Mariana (BUȘILĂ) IBĂNESCU**, Viorica MUȘAT, Torsten TEXTOR, Viorel Badilita ,Boris MAHLTIG, *"Photocatalytic and antimicrobial Ag/ZnO composite nanoparticles for functionalization of textile fabrics"*, lucrare trimisă spre

publicare la Journal of Nanoparticles Research, ISI, IF 2,175, ([The PDF for submission number NANO-S-13-02347](#)),

2. **Mariana (BUȘILĂ) IBĂNESCU**, Viorica MUȘAT, Torsten TEXTOR, Boris MAHLTIG, „*Photocatalytic Properties of Semiconductive Oxide Nanoparticles. From Fundamentals to Applications*” The Annals of Dunărea de Jos University of Galati, Fascicola IX Metalurgy and Materials Sceince, YEAR XXXI (XXXVI), June 2013, no.2, ISSN 1453-083X pp. 54-58, BDI,
3. **Mariana (BUȘILĂ) IBĂNESCU**, Viorica MUȘAT, Torsten TEXTOR, Boris MAHLTIG, „ *Photocatalytical activities of manganese doped zinc oxide nanoparticles prepared by sol-gel method*”, The Annals of Dunărea de Jos University of Galati, Fascicola IX Metalurgy and Materials Sceince, YEAR XXXI (XXXVI), June 2013, no.3, ISSN 1453-083X, pp.5-9, BDI.

Lucrări comunicate (la conferințe naționale și internaționale):

1. **M. Ibanescu**, V. Musat, “*Photocatalytic and antimicrobial activity of zinc oxide nanostructures obtained by solution-based chemical methods*”, UGALnano2, 19 Mai 2011, Galati - **poster**.
2. **Mariana Ibanescu Busila**, Viorica Musat, Jochen Gutmann, Torsten Textor, Boris Mahltig, “*Solvothermal prepared zinc oxide for textile treatment*”, Aachen-Dresden, International Textile Conference, Nov. 24-25, 2011-**poster**.
3. **Mariana (Busila) Ibanescu**, Viorica Musat, Hajo Haase, Jochen S. Gutmann, Torsten Textor, Boris Mahltig, „**Solvothermal preparation of silver doped zinc oxide for textile treatment**” Aachen-Dresden International Textile Conference, 29.11-30.11. 2012, Dresda-Germania-**poster. Premiul I “Best Poster Award 2012”**.
4. **Mariana (Bușilă) Ibănescu**, Viorica Mușat, Jochen S. Gutmann, TorstenTextor, Boris Mahltig, “*Photocatalytic properties of semiconductive oxide nanoparticles. From fundamentals to applications*”, Conferinta CSSD-UDJG, 16-17 Mai 2013, Galati - **prezentare orală. Premiul I**.
5. **Mariana (Bușilă) Ibănescu**, Viorica Mușat, Jochen S. Gutmann, TorstenTextor, Boris Mahltig, “*Synthesis, characterization, antimicrobial textile finishing of Ag:ZnO nanoparticles, chitosan*”, XVII International Sol-Gel Conference, 25-30august 2013, Madrid-Spania. Locul 5 “**Best Poster Award 2013**”
6. **Mariana (Bușilă) Ibănescu**, Viorica Mușat, Jochen S. Gutmann, TorstenTextor, Boris Mahltig, “*Solvothermal preparation of zinc oxide and manganese doped zinc oxide for textile treatment*”, XVII International Sol-Gel Conference, 25-30august 2013, Madrid-Spania.

Referate sustinute (inclusiv proiectul de cercetare stiintifica)

PCS - „ Nanostructuri pe bază de ZnO cu proprietăți fotocatalitice și antimicrobiene, obținute prin metode solvotermale”,

Raport de Cercetare Stiintifica I - “Stadiul actual privind obținerea de nanostructuri pe bază de ZnO cu proprietăți fotocatalitice și antimicrobiene prin metode chimice pe cale umedă”,

Raport de Cercetare Stiintifica II - “Stabilirea corelațiilor dintre compoziția chimică, morfologia și proprietățile sistemelor studiate”,

Raport de Cercetare Stiintifica III -"Investigarea proprietăților antimicrobiene ale nanoparticulelor de ZnO aplicate pe diferite materiale"

Bibliografie selectivă :

- [1] U.Ozgun, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reschikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics* 98 (2005) 041301
- [2] *Ceramica avansată*, V Musat, Editura Tehnica, Bucuresti, 2001.
- [3] Collier M. Wound-bed management: key principles for practice. In: *Journal of Professional Nursing*, 2002, vol. 18(4), p. 221-225.5
- [7] Yoon-Bong Hahn, Zinc oxide nanostructures and their applications, *Korean J. Chem. Eng.*, 28(9), 1797-1813 (2011) DOI: 10.1007/s11814-011-0213-3
- [10] R.M. Balabai, P.V. Merzlikin, Electronic properties of doped zno films: ab initio calculations, *Ukr. J. Phys.* 55 (2010) 1128-1134
- [14] SB Kulkarni, UM Patil, RR Salunkhe, SS Joshi, CD Lokhande, Temperature impact on morphological evolution of ZnO and its consequent effect on physico-chemical properties, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 3486–3492
- [38] Fujishima, A., Zhang, X. și Tryk, D.A., 2007. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, pag.2664 – 2672
- [41] Hashimoto K., Irie H., Fujishima A., (2005), TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 12, 8269-8285
- [42] Linsebigler A., Lu G., Yates J., (1995), Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principle, mechanisms, and selected results, *Chemical Review*, 95, 735-758
- [43] Xu Y., Schoonen M., (2000), The absolute positions of conduction and valence bands of selected semiconducting materials, *American mineralogist*, 85, 543-556
- [49] Mohammad Amdad Ali¹, Mahmudur Rahman Idris and Md Emran Quayum, Fabrication of ZnO nanoparticles by solution combustion method for the photocatalytic degradation of organic dye, *Journal Of Nanostructure in Chemistry* 2013, 3:36
- [57] Horan et al., 1993 HORAN, T. C. - CULVER, D. H. - GAYNES, R. P. - JARVIS, W. R. - EDWARDS, J. R. - REID, C. R. 1993. Nosocomial Infections in Surgical Patients in the United States, January 1986-June 1992. *National Nosocomial Infections Surveillance (NNIS) System*. In *Infection Control and Hospital Epidemiology : The Official Journal of the Society of Hospital Epidemiologists of America*, vol. 14, 1993, p. 73-80
- [58] Tinker, 2010 TINKER, K. 2010. Moment of Truth: Proper Air Flow Critical to Healthcare Laundries. In *White Paper from the Healthcare Laundry Accreditation Council*, 2010
- [60] Aryou Emamifar, Applications of Antimicrobial Polymer Nanocomposites in Food Packaging, *Nanotechnology and Nanomaterials » "Advances in Nanocomposite Technology"*, book edited by Abbass Hashim, ISBN 978-953-307-347-7, Published: July 27, 2011 under CC BY-NC-SA 3.0 license DOI: 10.5772/18343
- [84] Spanhel, L.; Anderson, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2826.
- [91] Zi-Qiang X., Hong D., Yan L., Hang C., (2006) "Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films", *Materials Science in Semiconductor Processing* 9 132–135.
- [92] K.Sakai, T.Kakeno, T.Ikari, S.Shirakata, T.Sakemi, K.Awai, T.Yamamoto, *Journal of Applied Physics* 99(2006)043508.

- [93] X. Zi-Qiang, D. Hong, L. Yan, C. Hang, Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing* 9 (2006) 132–135.
- [94] Ullah R., Dutta J."Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles", *Journal of Hazardous Materials* 156 (2008) 194–200