



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ GH. ASACHI IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI
PROTECȚIA MEDIULUI**

**ECOLE NATIONALES SUPERIEURES DE CHIMIE
DE MONTPELLIER**



Drd. ing. Cristina Elena Ciocan

MATERIALE NANOCOMPOZITE CU STRUCTURĂ LAMELARĂ: SINTEZĂ ȘI APLICAȚII

- TEZĂ DE DOCTORAT -

Conducători științifici:

Prof.univ.dr.ing. Emil DUMITRIU
Prof.univ.dr.ing. Vasile HULEA

IAȘI 2010



Vă facem cunoscut că în ziua de 15.12.2010 la ora... îna
Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea
publică a tezei de doctorat intitulată :

**MATERIALE NANOCOMPOZITE CU STRUCTURĂ LAMELARĂ :
SINTEZĂ ȘI APLICAȚII**

elaborată de **ing. Cristina Elena – CIOCAN** în vederea obținerii titlului științific de
DOCTOR în domeniul INGINERIE CHIMICĂ.

Comisia de doctorat este alcătuită din :

- Prof. Dr. Ing. DAN CASCAVAL Universitatea Tehnică „Gh.Asachi” Iași	Președinte
- Prof. Dr. Ing. EMIL DUMITRIU Universitatea Tehnică „Gh.Asachi” Iași	Conducător științific
- Prof. Dr. Ing. VASILE HULEA Universite Montpellier 2, ENSCM	Conducător științific
- Prof. Dr. Ing. CARMEN TEODOSIU Universitatea Tehnică „Gh.Asachi” Iași	Membru
- Prof. Dr. Chim. ALEXANDRA RALUCA IORDAN Universitatea „Al.I.Cuza” Iași	Membru
- Directeur de Recherche CNRS Dr. HUBERT MUTIN Universite Montpellier 2	Membru

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat , cu solicitarea de a ne comunica în
scris aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie, vă invităm la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR

Prof.Dr.Ing. ION GIURMA



SECRETAR UNIVERSITATE,

Ing. CRISTINA NAGÎȚ

CUPRINS

Introducere

Cap. I – Studiu de literatura	4/4
I.1. Materiale compozite lamelare	7/4
I.1.1. Materiale nanocompozite - generalitati	7/5
I.1.2. Hidroxizi dubli lamelari	7/5
I.1.2.1. Structura hidroxizilor dubli lamelari	8/5
I.1.2.2. Sinteza hidroxizilor dubli lamelari	8/6
I.1.3. Nanocompozite pe baza de HDL	10
I.1.3.1. Metode generale de obtinere a nanocompozitelor pe baza de HDL	18/11
I.1.3.2. Tipuri de materiale nanocompozite HDL-(an)organice	18
I.1.3.3. Nanocompozite pe baza de specii anionice continand Mo si W	22
I.1.3.4. Caracterizarea hidroxizilor dubli lamelari	23
I.1.3.4.1. Difractia razelor X	28
I.1.3.4.2. Analiza termogravimetrica	28
I.1.3.4.3. Microscopia electronica	31
I.1.3.4.4. Spectroscopia UV-vis	33
I.1.3.4.5. Spectroscopia Raman	35
I.2. Procese de oxidare in cataliza eterogena	38/13
I.2.1. Agenti si catalizatori de oxidare	43/13
I.2.1.1. Agenti de oxidare. Apa oxigenata	44
I.2.1.2. Catalizatori eterogeni de oxidare in faza lichida cu apa oxigenata	44
I.2.2. Oxidarea compusilor cu sulf	47/14
I.2.2.1. Tipuri de reactii de sulfoxidare si importanta lor	52
I.2.2.2. Mecanismul sulfoxidarii	52
I.2.2.3. Catalizatori de oxidare cu apa oxigenata a compusilor cu sulf	53
I.2.3. Oxidarea olefinelor si a compusilor aromatici	54
I.2.3.1. Epoxidarea olefinelor	56
I.2.3.2. Oxidarea aromatelor	59
Cap. II. Experimental	59/16
II.1. Sinteza materialelor	61
II.1.1. Sinteza precursorilor cu structura lamelara	61/22
II.1.1.1. Sinteza hidrotalcitului Mg-Al-NO ₃	61
II.1.1.2. Sinteza hidrotalcitului Mg-Al-AT	61
II.1.2. Sinteza materialelor nanocompozite continand Mo si W	62
II.1.2.1. Materiale continand Mo	63
II.1.2.2. Materiale continand W	63/23
II.1.2.3. Sinteza prin schimb ionic al precursorilor Mg-Al-AT	64
II.2 Metode de caracterizare	64/19
II.2.1. Difractia razelor X	64/19
II.2.2. Fizisorbtia azotului	64
II.2.3. Spectroscopia UV-Vis	68
II.2.4. Spectroscopia Raman	70
II.2.5. Microscopia electronica de baleiaj	71
II.2.6. Analiza termogravimetrica	72

II.2.7. Analiza elementala	72
II.3. Oxidarea catalitica a compusilor organici	73
Cap. III. Rezultate originale	74/22
III.1. Sinteza si caracterizarea materialelor	76
III.1.1. Precursori Mg-Al-NO ₃ si Mg-Al-tereftalat	76
III.1.2. Materiale nanocompozite pe baza de molibden	76
III.1.2.1. Materiale cu molibden obtinute prin schimb ionic direct	79
III.1.2.2. Materiale cu molibden obtinute prin schimb ionic in regim hidrotermal	79/27
III.1.2.2.1. Efectul concentratiei initiale in specii cu molibden	85/27
III.1.2.2. Efectul pH-ului	85/33
III.1.2.3. Efectul temperaturii de schimb	91
III.1.2.3. Materiale cu Mo obtinute prin schimb ionic folosind precursorul Mg-Al-AT	94
III.1.3. Materiale nanocompozite pe baza de wolfram	97/35
III.1.3.1. Materiale cu W obtinute prin schimb ionic direct	99
III.1.3.2. Materiale cu W obtinute prin schimb ionic in regim hidrotermal folosind ca precursor Mg-Al-NO ₃	99/35
III.1.3.2.1. Efectul concentratiei in ioni wolframat	100/35
III.1.3.2.2. Efectul timpului de schimb	100/38
III.1.3.2.3. Efectul pH-ului	104
III.1.3.3. Schimb ionic hidrotermal cu precursor Ni-Mg-Al-NO ₃	106
III.1.3.3.1. Efectul concentratiei	108
III.1.3.3.2. Efectul temperaturii	109
III.1.3.4. Metoda via hibrid organic-anorganic (hidrotalcit cu ioni tereftalat)	110
Concluzii	111
III.2. Aplicatii catalitice ale nanocompozitelor	114/40
III.2.1. Oxidarea compusilor cu sulf	115/40
III.2.1.1. Profilul cinetic al oxidarii compusilor cu sulf	115/41
III.2.1.2. Oxidarea compusilor cu sulf catalizata de nanocompozite cu Mo	116/43
III.2.1.2.1. Efectul concentratiei in Mo; catalizatori obtinuti prin schimb direct	118/43
III.2.1.2.2. Influenta metodei de sinteza	118/44
III.2.1.2.3. Efectul temperaturii de reactie	119
III.2.1.2.4. Reciclarea catalizatorului	121/46
III.2.1.3. Oxidarea compusilor cu sulf catalizata de nanocompozite cu W	122/61
III.2.1.3.1. Influenta metodei de sinteza	123
III.2.1.3.2. Efectul temperaturii de reactie	123
III.2.1.3.3. Efectul solventului	125
III.2.1.3.4. Catalizatori obtinuti din precursorul Ni-Mg-Al-NO ₃	126
III.2.1.3.5. Catalizatori obtinuti din precursorul Mg-Al-AT	128
III.2.1.4. Oxidarea dimetilsulfoxidului in mediu apos	129/47
III.2.1.5. Mecanismul oxidarii compusilor cu sulf catalizata de nanocompozite cu W	130/48
Concluzii	131
III.2.2. Epoxidarea ciclooctenei	133
III.2.3. Oxidarea antracenului	134
Concluzii generale	138/50
Bibliografie	140/54

* cu albastru sunt reprezentate capitolele prezente in acest rezumat.

INTRODUCERE

Cataliza eterogena a jucat un rol determinant in evolutia proceselor chimice industriale de-a lungul ultimului secol. Daca pentru o lunga perioada cataliza a contribuit in principal la dezvoltarea de tehnologii super-performante in domeniul obtinerii de carburanti si combustibili, sau in sinteza marilor intermediari chimici, in ultimile 2-3 decenii ea este tot mai mult asociata conceptului de dezvoltare durabila. Astfel, cataliza heterogena, care, fata de cataliza omogena prezinta avantajul unei separari usoare a catalizatorului, oferind astfel posibilitatea reciclarii acestuia, este considerata ca un instrument indispensabil in dezvoltarea noilor tehnologii bazate pe metode simple, selective, ce presupun un consum redus de energie si de materii prime. De asemenea, metodele catalitice sunt din ce in ce mai prezente in procesele de depoluare a aerului si a apelor reziduale.

O reactie majora a industriei chimice organice este oxidarea. In multe cazuri aceasta aplicatie este bazata pe reactii stoechiometrice, generatoare de cantitati mari de deseuri sau produse secundare. Pe de alta parte, oxidarile catalitice in faza lichida sunt bazate esential pe sisteme omogene. Din motive legate de separare, reciclare, grad de poluare al catalizatorilor, etc., tendinta actuala este de a substitui procesele catalitice omogene cu cele eterogene. Echipele de cercetare din Iasi si Montpellier au realizat in ultimii ani proiecte comune de cercetare, avand ca scop dezvoltarea de noi materiale si procese catalitice eterogene pentru oxidarea in conditii blande a compusilor organici, folosind agenti de oxidare „curati”, cum ar fi de exemplu apa oxigenata. Aceste proiecte au constituit suportul a doua teze de doctorat elaborate de Alina Livia Maciucă (2007) si Ana Mihaela Cojocariu (2010). In primul caz s-au preparat materiale de tip lamelar continand anioni pe baza de W, Mo si V. S-au folosit metode precum schimbul ionic, coprecipitarea si reconstructia. Aceste solide au fost utilizate drept catalizatori de oxidare cu apa oxigenata a compusilor organici cu sulf. Cea de-a doua lucrare a studiat sinteza, caracterizarea si aplicatiile materialelor mezoporoase cu Ti. In cadrul acestei teze, bazata pe aceeasi colaborare intre cele doua echipe, ne-am propus sa sintetizam materiale lamelare nanocompozite cu wolfram si cu molibden, folosind noi metode, precum

schimbul ionic in regim hidrotermal si schimbul ionic al precursorilor continand anioni organici. Deasemenea, am utilizat tehnici specifice, in particular spectroscopia Raman, pentru a evalua gradul de schimb ionic si a identifica cu precizie natura anionilor intercalati. Testele catalitice de oxidare cu apa oxigenata au fost extinse de la moleculele organice cu sulf, la olefine si compusi aromatici.

I.1. MATERIALE COMPOZITE LAMELARE

I.1.1. Materiale nanocompozite - generalitati

In sens larg, prin nanocompozit se intelege un material solid multifazic, numarul de faze ≥ 2 , in care una din faze are una, doua sau trei dimensiuni de marime mai mica decat 100 nanometri (nm) (Ajyan et al., 2003). Fazele implicate in asamblarea nanocompozitului au proprietati diferite datorita diferentelor de structura si chimie existente intre ele. In schimb, proprietatile mecanice, electrice, termice, optice, electrochimice si catalitice ale nanocompozitului vor diferi semnificativ de cele ale materialelor componente. Aceste proprietati sau efecte pot deriva din combinarea proprietatilor originare ale constituentilor sau pot rezulta proprietati noi, chiar unice, care nu se regasesc intre proprietatile componentelor. De notat ca au fost propuse chiar limite de marime pentru astfel de efecte: $< 5\text{nm}$ pentru activitatea catalitica, $< 20\text{nm}$ pentru materialele folosite la inregistrarea magnetica a informatiilor, $< 50\text{nm}$ pentru modificari de indice de refractie si $< 100\text{nm}$ pentru a obtine superparamagnetism, ranforsarea materialelor polimerice etc. In aceasta lucrare interesul nostru este focalizat asupra nanocompozitelor lamelare, adica nanocompozite care au la baza o structura lamelara/stratificata a matricei precursor. Cum aceste compozite pot fi divizate in doua clase distincte: compozite intercalate si exfoliate (figura I.1), mentionam ca obiectul de studiu pentru aplicatiile catalitice va fi reprezentat de nanocompozite intercalate bazate pe hidroxizi dubli lamelari.

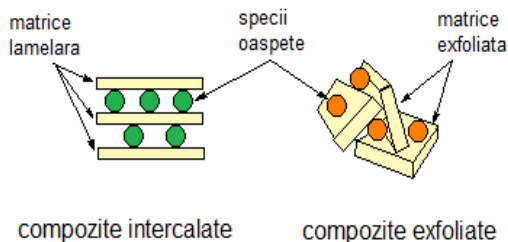


Figura I.1. Nanocompozite lamelare

I.1.2. Hidroxizi dubli lamelari

I.1.2.1. Structura hidroxizilor dubli lamelari

Hidroxizii dubli lamelari (HDL), cunoscuti de asemenea ca argile anionice sau compusi asemanatori hidrotalcitului, sunt hidroxizi micsti lamelari sintetici sau naturali care contin specii anionice in spatiul interlamelar. Aceste materiale sunt derivate din hidrotalcitul natural, uzual descris prin formula $[Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2][CO_3]_{0,125} \cdot 0,5H_2O$. Din punct de vedere structural, hidroxizii dubli lamelari pot fi descriși ca și compuși lamelari cu structură de tip brucit, $(Mg(OH)_2)$, rezultata pe baza unitatilor octaedrale $M(OH)_6$ care pun in comun muchiile, cu straturile încărcate electropozitiv, datorită substituției parțiale a metalelor divalente (M^{2+}) din aceste unitati octaedrale cu metale trivalente (M^{3+}). Structura intreaga rezulta prin stivuirea acestor lamele, iar intre straturi sunt localizați anionii de compensație și apa interlamelara.

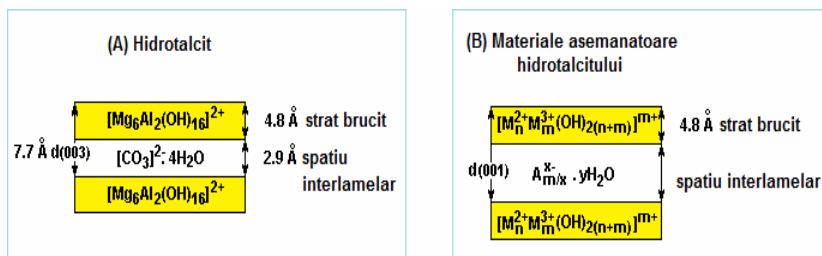
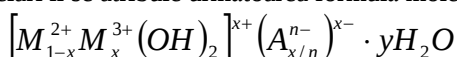


Figura I.2. Reprezentare schematica a HDL

Hidroxizilor dubli lamelari li se atribuie următoarea formulă moleculară:



în care M^{2+} și M^{3+} pot fi orice ion metalic di și respectiv trivalent, cu rază ionică similară celei a cationului Mg^{2+} ; x reprezintă raportul molar $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ și uzual are valori între 0.2 și 0.4 (Rives, 2001), iar A^{n-} anionul de compensație. Acești compusi prezintă o anizotropie înaltă în legăturile lor chimice, având ca rezultat interacțiuni puternice într-un strat dat de lamela asemănătoare brucitului și legături slabe de hidrogen între lamele diferite. Din acest motiv, HDL permit acomodarea diferitelor specii oaspete anorganice și organice, prin intercalare sau schimb ionic, care ulterior vor influența puternic proprietățile și reactivitatea materialelor rezultate. Aceasta proprietate stă la baza preparării diferitelor materiale compozite pe baza de HDL. Așa cum s-a menționat, anionul de compensație este schimbabil, proprietate în baza căreia hidroxizii dubli lamelari pot acomoda o gamă largă de compuși organici, cum ar fi: acizi mono- sau dicarboxilici aromatici ori alifatici, sulfonați sau fosfonați, porfirine și ftalocianine, polimeri și chiar molecule biologice, cum sunt aminoacizii sau lanțuri/fragmente de ADN, respectiv compusi anorganici ca: oxoanioni, oxo- și polioxometalați, complecși anionici (Barriga et al., 1998; 2001; Constantino et al., 1995), etc.

1.1.2.2. Sinteza hidroxizilor dubli lamelari

Pentru sinteza hidroxizilor dubli lamelari se poate apela la o varietate destul de largă de metode, mai mult sau mai puțin răspândite.

Metoda coprecipitarii. Este cea mai răspândită metoda de preparare a hidroxizilor dubli lamelari, atât la scară de laborator, cât și la scară industrială. În varianta uzuală, metoda constă în adăugarea lentă a unei soluții conținând amestecul de saruri ale metalelor divalente și trivalente, în proporții adecvate, într-un reactor conținând apă. Tot în acest reactor se adaugă o a doua soluție (soluția alcalină) conținând agentul precipitant (Na_2CO_3 , NH_4CO_3 , $NaOH$) pentru a menține pH-ul la valoarea selectată în vederea coprecipitarii celor două saruri. Studiile efectuate asupra precipitarii, inclusiv prin DRX, au arătat că straturile principale și domeniile interlamelare se formează chiar în stadiile incipiente.

Trebuie notat că în funcție de condițiile precipitarii se pot obține faze HDL bine cristalizate sau materiale cvasi-amorfe. Pentru a obține faze cristaline bine organizate,

conditiile de operare trebuie optimizate pentru fiecare sistem HDL. Pentru acest lucru se va tine cont de influenta urmatoarelor parametri principali:

- temperatura in reactor
- pH-ul mediului de reactie,
- concentratia solutiei de saruri metalice,
- concentratia solutiilor alcaline,
- debitul reactantilor,
- maturarea precipitatului.

Etapa de maturare a precipitatului este foarte importanta deoarece ea contribuie la imbunatatirea cristalinitatii (cristalele mici se dizolva si pe seama lor cresc cristalele mai mari), la consolidarea structurii stratificate si alte proprietati. Maturarea este condusa sub agitare si la temperaturi egale cu temperatura de sinteza sau chiar mai mari. Durata maturarii este la fel de importanta. De exemplu, pentru a obtine hidroxizi dublii lamelari de tipul $M^{2+}M^{3+}NO_3$ cu cristalinitate inalta este necesar un timp de maturare mai mare decat analogii cu carbonat. O imbunatatire semnificativa a cristalinitatii se poate realiza prin maturarea in conditii hidrotermale (Kovanda et al., 2005) (figura 1.3; se remarca liniile de difractie foarte ascutite pentru proba obtinuta in conditii hidrotermale).

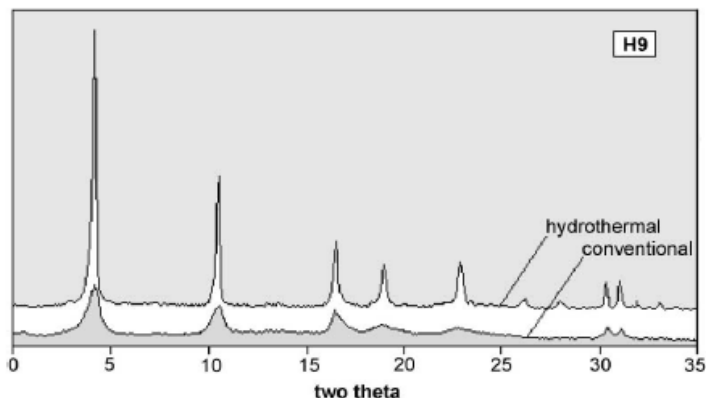


Figura I.3. Difractograme ale probelor de NiMgAl-HDL obtinute prin maturare conventionala si maturare hidrotermala (Dumitriu et al., 2001)

Cristalinitatea HDL poate fi imbunatatita si prin tratare cu microunde (Kannan et al., 2000) sau prin asocierea microundelor cu tratamentul hidrotermal (Hickey et al., 2000).

În aproape toate cazurile, hidroxizii dubli lamelari se obțin ca plachete microcristaline, cel mai adesea agregate într-o morfologie de tip „rose de sable”, așa cum se poate observa din figura I.4.

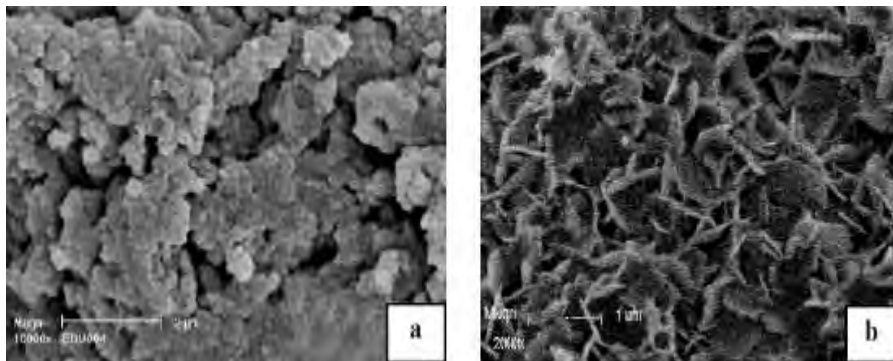


Figura I.4. Imagini SEM ale hidrotalcitului de sinteza

Schimb anionic. Așa cum s-a aratat, lamelele structurilor HDL sunt încărcate pozitiv și anionii de compensație se vor găsi în spațiul interlamelar care este favorabil difuziei. Prin urmare, structurile HDL sunt capabile de schimb anionic conform cu reacția de echilibru:

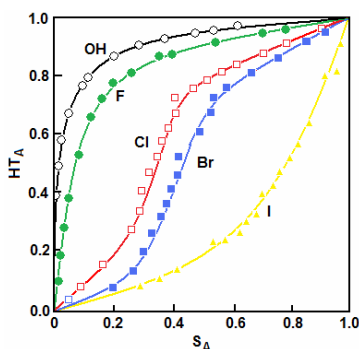
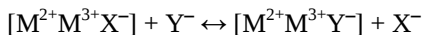
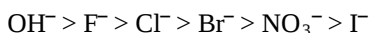


Figura I.7. Izoterme de schimb anionic (Miyata, 1983)

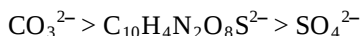
Este interesant de notat că în cele mai multe cazuri izotermele de schimb anionic au o formă sigmoidală (Miyata, 1983) și această comportare este considerată a fi rezultatul unui domeniu continuu de compoziții în spațiul interlamelar. În același timp, studiile de

DRX efectuate asupra catorva sisteme HDL (ZnAl, ZnCr) nu au evidentiat o variatie continua a spatierii bazale cu cresterea fractiei molare in faza lichida a speciei de intercalat. In plus, s-a observat non-miscibilitatea unor anioni in HDL, precum si coexistenta a doua faze HDL la mica distanta.

Din punct de vedere termodinamic, schimbul anionic in HDL depinde in principal de interactiunile electrostatice dintre straturile hidroxilite incarcate pozitiv si anionii de schimb. Constanta de echilibru a reactiei de schimb ionic creste cu descresterea razei ionice a anionilor si schimbul este favorizat cand speciile ionice care intra au densitate mare de sarcina. Din calculul constantelor de echilibru Miyata, 1983, a stabilit urmatoarea lista de selectivitati pentru anionii monovalenti:



si divalenti:



iar Yamaoka si colab. (Yamaoka et al., 1989) a determinat o secventa de selectivitati pentru oxoanioni divalenti:



Din aceste serii se remarca selectivitatile mai mari la anionii divalenti decat la cei monovalenti si din acest motiv in sintezele de intercalare prin schimb ionic se prefera sa se plece de la precursori HDL-CO₃ sau HDL-Cl.

Din punct de vedere cinetic, etapa determinanta de viteza a procesului de schimb este difuzia anionilor care intra si aici un factor de influenta il constituie dimensiunea acestora. Speciile anionice mai mari decat spatiul bazal nu pot intra si in aceste conditii se prefera ca sa se plece de la un precursor care are din sinteza un spatiu bazal larg. Acesta este cazul intercalarii anionilor de polioxometalati, ca de ex. Mo₇O₂₄⁶⁻, V₁₀O₂₈⁶⁻ sau H₂W₁₂O₄₀⁶⁻, folosind ca precursori MgAl-C₆H₄(CO₂)₂ si MgAl-C₇H₇SO₃ (Malherbe, 1997, 1998).

Din punct de vedere practic, un rol important revine pH-ului de schimb. Daca precursorul HDL contine anioni carbonat sau carboxilat, schimbul ionic trebuie efectuat in domeniul de pH 4,5 – 6 pentru a acidifia acesti anioni si ai expulza din spatiul interlamelar. In schimb, daca trebuie sa se lucreze la valori de pH inalte, care favorizeaza

intercalarea anionilor carbonat, se recomanda ca procesul sa fie condus in atmosfera libera de dioxid de carbon.

In ceea ce priveste raportul de schimb, se prefera sa se lucreze cu mare exces de sare ce urmeaza a fi intercalata, care poate ajunge la 10 – 20 ori. Gradul de schimb realizat depinde de perechea oaspete-gazda si s-a observat un schimb total in cazul anionilor mici, in timp ce pentru speciile voluminoase se obtin schimburi parțiale, mai mult sau mai puțin avansate in functie de volumul speciei oaspete.

Grefare. S-a observat ca la tratamentul termal moderat al unor HDL intercalati cu specii anionice tetraedrice, ca de ex.: sulfati, seleniati, fosfati, cromati etc., sau chiar anioni organici (tereftalat, oxalat etc.) spatierea interbazala rezultata este mai mica decat cea corespunzatoare speciei anionice libere. Singura ipoteza avansata a fost cea a grefarii anionului la straturile de HDL cu eliminare de apa, conducand la lamele neutre. Noua specie rezultata nu mai apartine categoriei de HDL si ar trebui considerata ca o oxihidroxi-sare stratificata (Bigey et al ., 1998).

Calcinare si reconstructie. Una dintre cele mai spectaculoase proprietati ale materialelor asemanatoare hidrotalcitului este asa-numitul „efect de memorie” care consta in refacerea structurii de HDL dupa o calcinare controlata. In realitate procesul este mai complex si trebuie condus cu multa atentie.

In general hidrotalcitii sunt stabili pana la aproximativ 400 °C. In procesul de calcinare progresiva a HDL se disting mai multe etape: mai intai se pierd moleculele de apa adsorbite pe suprafata externa (~ 100 -110 °C), apoi se pierd moleculele de apa retinute in spatiul interlamelar (~200 °C), dupa care in domeniul general de temperaturi 200 – 350 °C are loc un proces de dehidroxilare a lamelelor care conduce in final la colapsul structurii. In functie de natura lor, speciile anionice pot fi pierdute la temperaturi mai mici, chiar in cursul dehidroxilarii (cum este cazul carbonatilor), la temperaturi mai mult sau mai puțin inalte (este cazul sulfatilor si clorurilor) sau pot ramane definitiv (cazul fosfatilor sau oxometalatilor).

Delaminare. In anumite conditii, moleculele unor compusi organici sau solventi pot penetra intre lamelele de HDL conducand la separarea acestora, proces cunoscut sub

numele de delaminare. In functie de sistemul folosit se pot distinge doua variante de delaminare:

Delaminare via hibrizi de intercalare. In aceasta varianta se prepara mai intai un compozit prin intercalarea acidului dodecilbenzen sulfonic (DS). Ca specie gazda se pot folosi diversi HDL, insa rezultate foarte bune se obtin mai ales cu ZnAl-HDL. Hibridul (DS)-HDL este mai intai uscat la temperatura camerei, dupa care este dispersat intr-un solvent organic, la temperatura de reflux. Ca solvent se pot folosi alcoolii inferiori, metanol, etanol, propanol sau butanol, cand se obtin suspensii coloidale sau se pot folosi hidrocarburi alifatice ca hexanul, cand se obtin solutii translucide. Astfel de solutii dau si alcoolii superiori (pentanol etc.). Timpul necesar delaminarii depinde de natura speciei gazda (HDL) si poate fi de la 12 ore (cazul $\text{Zn}_2\text{Al-HDL}$) pana la o saptamana. Se crede ca mecanismul exfolierii are la baza inlocuirea moleculelor de apa din galerii cu moleculele de solvent.

Delaminare directa. In aceasta varianta, suspensia de HDL in dimetilformamida este refluxata cateva zile pana cand se obtine o solutie translucida.

1.1.3.1. Metode generale de obtinere a nanocompozitelor pe baza de HDL

Sinteze bazate pe coprecipitare. Evident, una dintre metodele cele mai simple consta in sinteza structurii lamelare in solutia anionului oaspete. In acest mod s-au preparat materiale hibride variate efectuand precipitarea in solutiile unor anioni organici mono si dicarboxilici si chiar anioni organici mai complecsi.

Un artificiu interesant de a prepara materiale compozite in care specia oaspete este voluminoasa si ar fi greu de introdus prin schimb ionic sau este instabila in conditiile de sinteza ale LDH consta tocmai in coprecipitarea hidrotalcitilor in solutie de tereftalat (figura I.9), dupa care prin acidifiere este expulzat acidul tereftalic dintre lamele iar locul sau este ocupat de noua specie anionica (Drezdon, 1988).

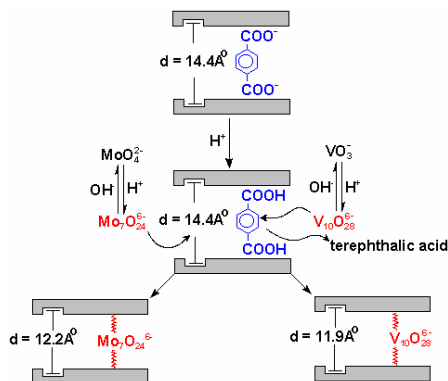


Figura I.9. Sinteza compozitelor prin coprecipitare in solutia anioanului oaspete

Sinteze bazate pe schimb ionic. Desigur, schimbul ionic direct, asa cum este ilustrat in figura de mai jos, ar constitui una dintre cele mai avantajoase metode dat fiind faptul ca structura de hidrotalcit (MgAl-CO_3) se prepara cel mai usor si este cel mai ieftin HDL.



Sinteze bazate pe reconstructie. Metoda se bazeaza pe efectul de memorie al hidroxizilor dubli lamelari, adica pe capacitatea oxizilor micsti rezultati din calcinarea controlata a precursorilor HDL de a reface structura lamelara cand sunt pusi in contact cu solutia apoasa a unui anion. Daca anionul este tocmai specia oaspete dorita, atunci se pot sintetiza materialele compozite intr-o maniera foarte simpla.



Sinteze via delaminare. Desi aceasta metoda este mai dificil de aplicat si pana in prezent are o aplicabilitate redusa, ea fost dezvoltata tocmai pentru a facilita accesul speciilor oaspete in spatiul interlamelar. Principiul metodei ar consta in separarea lamelor de brucit prin tehnicile descrise anterior si apoi reformarea structurii HDL prin modificarea conditiilor de mediu.

I.2. PROCESE DE OXIDARE IN CATALIZA ETEROGENA

Oxidarea este reactia chimica ce sta la baza obtinerii unui numar mare de intermediari pentru industria chimica organica de sinteza si monomeri de interes industrial, care sunt fabricati in cantitati foarte mari prin diferite tehnologii (tabel I.3). Datorita naturii agentilor de oxidare folositi, precum si a parametrilor severi de operare, aceste procese raspund din ce in ce mai putin cerintelor economice si ecologice actuale. Din acest motiv, eforturi vizibile se fac atat pe plan stiintific cat si tehnologic pentru ameliorarea calitatii proceselor de oxidare. Cu atat mai mult ca la nivelul industriei chimice generale, oxidarea este considerata ca fiind una dintre aplicatiile cu cel mai ridicat potential de ameliorare, fapt dovedit de o serie de tehnologii recente.

Produs	Capacitate, Mt/an	Oxidant					
		Aer	O ₂	HNO ₃	Cl ₂	ROOH	H ₂ O ₂
Acid tereftalic	44	x					
Formaldehida	19	x					
Etilenoxid	18		x				
1,2-Dicloretan	18	x	x		x		
Propilenoxid	8				x	x	x
Ciclohexanona	6	x	x				
Acetat de vinil	6	x	x				
Acrilonitril	6	x					
Stiren(ex. PO/SM) ^a	5	x	x				
Fenol/acetona	5	x					
Anhidrida ftalica	5	x					
Acid acrilic	5	x					
MTBE (ex. PO/TBA) ^a	4		x				
Acid adipic	3			x			
Anhidrida maleica	2	x					

^a MTBE = metil-*tert*-butil-eter; PO = propilenoxid; SM = stiren; TBA = alcool *tert*-butilic

Aceste reusite au fost posibile prin inlocuirea reactantilor toxici/poluanti, cresterea randamentului si al selectivitatii, imbunatatirea bilantului energetic al proceselor, limitarea cantitatilor de deseuri si de produse secundare, tratarea eficienta a efluentilor reziduali (Arends et al., 2001; Arpentinier et al., 2001; Bielanski et al., 1991; Bregeault, 2003; Buijs, 2003; Caron et al., 2006; Cavani et al., 1992, 2009; Centi et al., 1998, 2001;

Clerici et al., 2007; Corma et al., 2002, 2008; Dahlhoff et al., 2001; De Vos et al., 2003; Grasselli, 1999)

I.2.2. Oxidarea compusilor cu sulf

I.2.2.1. Tipuri de reactii de sulfoxidare si importanta lor

Sulfurile organice si derivatii de tiofen reprezinta clase importante de compusi cu sulf, care, sub actiunea peroxizilor si peroxiacizilor sunt oxidate relativ usor in doua etape consecutive, cu formare de sulfoxizi si sulfone (figura I.33) (John, 1960)

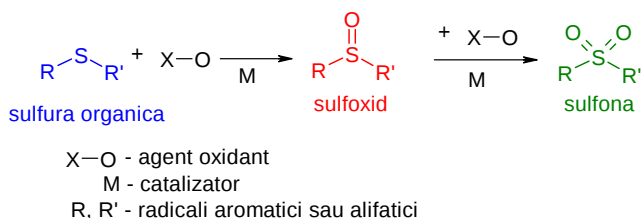
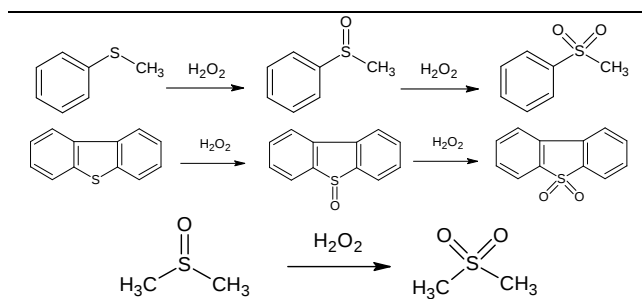


Figura I.33. Schema reactiilor de oxidare a compusilor cu sulf

Odata cu descoperirea de catalizatori performanti, oxidarea sulfurilor organice a putut fi realizata cu apa oxigenata, fapt ce a deschis calea spre numeroase aplicatii (tabelul I.5).

Table I.5. Tipuri de reactii de oxidare a compusilor cu sulf



Odata cu descoperirea de catalizatori performanti, oxidarea sulfurilor organice a putut fi realizata cu apa oxigenata, fapt ce a deschis calea spre numeroase Cele mai importante domenii in care aceasta reactie prezinta interes sunt:

- indepartarea compusilor organici cu sulf din fractiile petroliere sau alte amestecuri de hidrocarburi (desulfurarea oxidativa)
- fabricarea unor molecule (intermediari sau produse finite) ce contin functiuni sulfoxid sau sulfona.
- dezvoltarea unor procedee de depoluare a efluentilor aposi lichizi din industrie sau alte sectoare de activitate.

1.2.2.2. Mecanismul sulfoxidarii

Se considera ca oxidarea compusilor cu sulf are loc printr-un atac nucleofil al atomului de sulf asupra unui atom de oxigen electrophil din gruparea peroxo (figura I.33) (Di Furia, et al., 1982; Bauwstart et al., 1983).

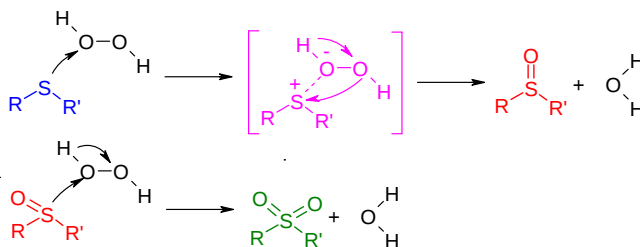


Figura I.34. Mecanismul general al sulfoxidarii cu apa oxigenata

Acest lucru a fost propus pentru diferiti agenti de oxidare precum ionul periodat (Ruff et al., 1985) peracizii (Swern, 1970), peroximonosulfat (Bunton et al., 1995), peroximonocarbonat (Bennett et al., 2001) sau peroxotitanatii (Hulea et al., 1996).

Cap. II.

EXPERIMENTAL

În acest capitol sunt prezentate cele mai importante aspecte legate de partea experimentală a acestei teze. El este structurat în trei părți: (i) sinteza materialelor (coprecipitare, schimb ionic, tratamente hidrotermale), (ii) caracterizarea fizico-chimică a materialelor (metode: difracția de raze X, fizisorbtie azot, spectroscopia DR UV-Vis, spectroscopia Raman, analiza termogravimetrică, microscopia electronică), (iii) oxidarea catalitică cu apă oxigenată a diferitelor molecule organice.

II.1. SINTEZA MATERIALELOR

Sintezele materialelor lamelare au fost realizate într-o instalație de laborator compusă din următoarele elemente principale (figura II.1) :

- balon din sticlă de 1L, echipat cu refrigerent și agitator magnetic,
- pH-stat,
- baie termostatăă cu ulei,
- plită electrică cu sisteme de reglaj pentru temperatură și agitare,
- pompa dozatoare 718 pH-STAT Titrino
- rezervoare pentru soluții.

II.1.1. Sinteza precursorilor cu structura lamelara

II.1.1.1. Sinteza hidrotalcitului $Mg-Al-NO_3$

Sinteza hidrotalcitului conținând magneziu și aluminiu s-a realizat prin coprecipitare la pH constant, conform protocolului propus de Reichle (1986), folosind ca precursori $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. S-a preparat o soluție de săruri în apă distilată decarbonată, cu o concentrație de 1.2 mol/L $Mg(NO_3)_2$ și 0.6 mol/L $Al(NO_3)_3$.

Soluția de azotați este introdusă cu un debit de 1,5 mL/min, într-un balon ce conține 75 ml apă decarbonată în care s-a barbotat în prealabil azot timp de 1/2 oră, pentru a se evita contaminarea cu anionii carbonat din atmosferă. Adăugarea soluțiilor se realizează la o temperatură constantă de 35 °C, sub agitare (100 rot/min la început și apoi 200 rot/min). Valoarea pH-ului se menține la valoarea de 9.5 prin dozare automată de soluție NaOH 2M. Precipitatul obținut este maturat timp de 18 h, la o temperatură de 55°C. Materialul rezultat este recuperat prin filtrare, spălat cu apă distilată până la pH neutru, după care este uscat în etuvă la 40°C timp de 12 ore.



Figura II.1. Instalație pentru sinteza hidrotalcitului.

II.1.2. Sinteza materialelor nanocompozite continand Mo si W

Materialelor nanocompozite conținând oxoanioni de Mo și W au fost obținute prin schimb ionic, folosind precursori intercalati cu ioni nitrat sau ioni tereftalat (obținuți după metodele descrise mai sus). Au fost aplicate două metode de schimb ionic: direct (conventional) și în regim hidrotermal. În figura II.2 sunt prezentate schematic aceste tehnici de schimb. În tabelele II.1 și II.2 sunt prezentate condițiile de sinteză pentru diferite materiale, precum și codurile atribuite fiecărui material.

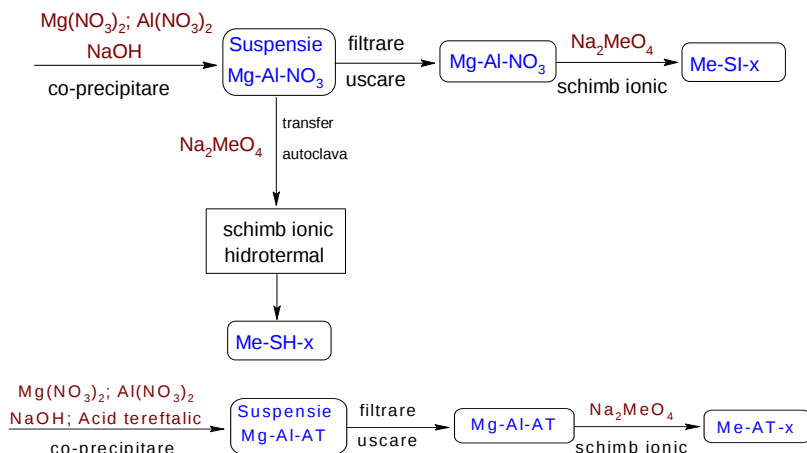


Figura II.2. Metodele de schimb ionic folosite pentru obtinerea materialelor nanocompozite (Me = Mo sau W; x = 1, 2, ...)

Schimbul ionic conventional (pe care il numim si direct) consta in utilizarea precursorilor lamelari adusi in forma de solid uscat, intr-un proces de schimb ionic simplu, la presiune atmosferica, in solutie apoasa, in prezenta unor noi specii anionice. Schimbul ionic in regim hidrotermal este realizat intr-o autoclava inchisa, la presiune autogena, folosind precursori aflati in suspensia obtinuta din sinteza prin coprecipitare (urmata de o perioada de maturare), la care se adauga speciile de schimb.

II.1.2. 1. Materiale conținând Mo

Schimb ionic direct. 3 g hidrotalcit Mg-Al-NO₃ uscat au fost introduse într-un volum de 75 ml apă decarbonată și menținute 1 h sub agitare, în atmosferă de N₂. Peste aceasta suspensie se adaugă o cantitate măsurată de Na₂MoO₄ dizolvat în 150 mL apă. Schimburile ionice au avut loc la pH de 4.5 (corectat cu HNO₃ 1.5M) pentru a favoriza formarea speciilor octaedrice de Mo, respectiv la pH de 9.5 cand s-a urmarit formarea speciilor tetraedrice.

Schimb ionic in conditii hidrotermale. În acest caz s-a folosit ca precursor hidrotalcitul Mg-Al-NO_3 aflat în mediul de sinteza prin coprecipitare (conform protocolului descris mai sus). Mai exact, suspensia rezultată, după o perioadă de maturare de 18 ore, este transferată într-o autoclavă din oțel. În autoclavă se mai adaugă Na_2MoO_4 și o soluție acidă pentru a corecta pH-ul la 4.5. Autoclava se închide și se menține în etuvă la 130 °C timp de 18 h. După răcirea autoclavei solidul se recuperează prin filtrare, se spală cu apă până la pH neutru și apoi se usucă (12 ore la 40 °C).

II.1.2.2. Materiale continand W

Nanocompozitele cu wolfram au fost sintetizate atât prin schimb ionic direct cât și prin schimb ionic hidrotermal. Sursa de wolfram este Na_2WO_4 , iar protocoalele de sinteză sunt similare celor descrise în cazul materialelor cu Mo.

II.1.2.3. Sinteza prin schimb ionic al precursorului Mg-Al-AT

Nanocompozite cu Mo și W au fost obținute prin schimb ionic direct, folosind ca precursor hidrotalcitul Mg-Al-AT , obținut conform metodei descrise în paragraful II.1.2.1. 50 mL soluție de Me_2MoO_4 (Me = Mo, W) se adaugă în porțiuni mici peste 100 mL de suspensie ce conține 3 g de hidroxid dublu lamelar intercalat cu anioni tereftalat. pH-ul suspensiei este de 4.5 (corectie făcută cu HNO_3 2M). Suspensia rezultată este menținută sub agitare, timp de 3 ore, la 55 °C. Produsele rezultate sunt recuperate prin filtrare, spălate cu apă distilată și uscate în etuvă (40 °C, 12 ore).

II.2. METODE DE CARACTERIZARE

II.2.1. Difractia razelor X

Difrakția razelor X (DRX) este metoda cea mai utilizată în caracterizarea materialelor de tip hidroxid dublu lamelar. Aceasta metoda permite investigarea structurii cristaline a hidroxizilor dubli lamelari, identificarea fazelor (puritatea de fază), modificările structurale intervenite în urma unor procese de schimb ionic, intercalari,

delaminari etc.

Tabelul II.1. Codurile și condițiile de sinteză pentru nanomaterialele lamelare cu molibden

Proba	Metoda	Temperatură (°C)	Timp (ore)	pH	Raport Mo/Al la schimb (mol/mol)
Mo-SI-1	SI ^a	60	5	4,5	0,056:1
Mo-SI-2	SI	60	5	4,5	0,17:1
Mo-SI-3	SI	60	5	4,5	0,33:1
Mo-SI-4	SI	60	5	4,5	0,50:1
Mo-SI-5	SI	60	5	4,5	0,84:1
Mo-SI-6	SI	60	5	4,5	1,17:1
Mo-SI-7	SI	60	5	4,5	1,5:1
Mo-SH-1	SIH ^b	115	18	4,5	1:1
Mo-SH-2	SIH	115	18	4,5	1,2:1
Mo-SH-3	SIH	115	18	4,5	1,6:1
Mo-SH-4	SIH	130	18	9,5	1:1
Mo-SH-5	SIH	130	18	9,5	2:1
Mo-SH-6	SIH	130	18	9,5	2:1
Mo-SH-7	SIH	150	18	9,5	2:1
Mo-SH-8	SIH	130	18	4,5	0,8:1
Mo-SH-9	SIH	130	18	9,5	0,8:1
Mo-SH-10	SIH	130	18	8	1:1
Mo-SH-11	SIH	130	18	8	2:1
Mo-SH-12	SIH	115	18	9,5	0,8:1
Mo-SH-13	SIH	130	18	4,5	0,8:1
Mo-AT-1	SIT ^c	55	3	4,5	3:1

^a Schimb ionic direct (precursor Mg-Al-NO₃) ; ^b Schimb ionic in regim hidrotermal (precursor Mg-Al-NO₃); ^c Schimb ionic direct, precursor Mg-Al-AT

Difractogramele de raze X ale materialelor preparate in cadrul tezei au fost inregistrate cu ajutorul unui difractometru Bruker AXS (D8 Advance, figura II.3), ce utilizeaza o radiatie CuK_α ($\lambda = 0.1541$ nm) si filtru de Ni. Unghiul parcurs de catre detector corespunde unei valori de 2 θ , astfel ca toate difractogramele vor fi prezentate în funcție de unghiul 2 θ . Datele au fost recoltate in intervalul 2 $\theta = 4$ -70° cu o viteza de 1°/min.

Tabelul II.2. Codurile si condițiile de sinteză pentru nanomaterialele lamelare cu wolfram

Proba	Metoda	Temperatură (°C)	Timp (ore)	pH	Raport W/Al la schimb (mol/mol)
W-SI-1	SI ^a	70	3	6,3	3:1
W-SH-1	SIH ^b	130	18	6,3	1:1
W-SH-2	SIH	130	18	6,3	1,2:1
W-SH-3	SIH	130	18	6,3	1,6:1
W-SH-4	SIH	130	18	6,3	1,8:1
W-SH-5	SIH	130	18	6,3	2,2:1
W-SH-6	SIH	130	18	6,3	3:1
W-SH-7	SIH	130	65	6,3	1,8:1
W-SH-8	SIH	130	65	6,3	2,2:1
W-SH-9	SIN ^c	130	18	6,3	0,4:1
W-SH-10	SIN	130	18	6,3	0,8:1
W-SH-11	SIN	130	18	6,3	1,3:1
W-SH-12	SIN	130	18	6,3	1,7:1
W-SH-13	SIN	130	18	6,3	2:1
W-SH-14	SIN	70	3	6,3	3:1
W-SH-15	SIN	80	3	6,3	3:1
W-SH-16	SIN	90	3	6,3	3:1
W-AT-1	SIT ^d	70	3	6,3	3:1
W-AT-2	SIT	70	22	6,3	3:1
W-AT-2	SIT ^e	70	3	6,3	3:1

^a Schimb ionic direct (precursor Mg-Al-NO₃) ; ^b Schimb ionic in regim hidrotermal (precursor Mg-Al-NO₃) ; ^c Schimb ionic direct (precursor Ni-Mg-Al-NO₃) ^d Schimb ionic direct, precursor Mg-Al-AT maturat ; ^e Schimb ionic direct, precursor Mg-Al-AT nematurat

Cap. III.

REZULTATE ORIGINALE

III.1. SINTEZA SI CARACTERIZAREA MATERIALELOR

III.1.2. Materiale nanocompozite pe baza de molibden

III.1.2.1. Materiale cu molibden obtinute prin schimb ionic direct

Metoda bazata pe schimbul ionic direct este tehnica cea mai simpla de modificare post-sinteza a materialelor lamelare. Din acest motiv ea este foarte mult utilizata in studiile de obtinere a solidelor cu aplicatii in cataliza, adsorbtie, optica, electronica, medicina etc. (Rives, 2001). In procesul de schimb ionic, anionii prezenti intre straturile hidroxyzilor dubli lamelari (cel mai adesea azotat, carbonat, clorura) sunt inlocuiti cu alte specii anionice, cu scopul principal de a modifica compozitia si/sau proprietatile texturale ale materialului (conform cu destinatia dorita: adsorbenti, catalizatori etc.). In figura III.7 sunt redade difractogramele de raze X pentru materialele rezultate dupa schimbul ionic.

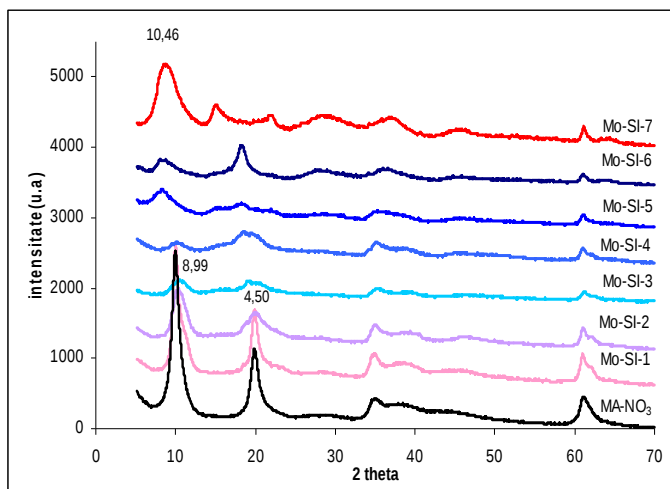


Figura III.7. Difractogramele de raze X ale solidelor schimbate cu ioni molibdat

Pentru rapoarte Mo:Al mai mici de 0,5:1 peak-urile caracteristice structurilor lamelare sunt inca prezente, dar forma lor largita si intensitatea diminuată indica faptul ca ionii azotat au fost in mare masura schimbati iar structura lamelara a suferit. Este interesant de subliniat faptul ca pozitia acestor peak-uri nu se modifica decat foarte putin. Pentru rapoarte mai mari reflexiile datorate planelor (003), (006) si (009) se deplaseaza vizibil spre unghiuri mai mici, indicand modificarile majore care au avut loc, adica largirea spatiului interlamelar. Se poate astfel spune ca la aceste rapoarte schimbul este complet, iar speciilor anionice intercalate au un volum mai mare decat cel al ionilor azotat. Despre natura acestor anioni se va discuta mai jos, pe baza rezultatelor de spectroscopie Raman si UV-Vis.

Astfel, incepand cu Mo-SI-5, se constata ca apar noi peak-uri ce pot fi atribuite unei faze lamelare distincte. E vorba de valorile $2\theta = 7.36; 14.72; 22.08$. Conform literaturii (Hibino et al., 1997) aceste reflexii pot fi atribuite speciei heptamolibdat. In tabelul III.2 sunt prezentate compozitiile chimice si proprietatile texturale ale probelor HDL schimbate cu anioni pe baza de molibden.

Tabelul III.2. Compozitiile chimice, proprietatile texturale si ATG ale probelor HDL

Mo:Al initial (raport atomic)	Compozitia chimica a solidelor schimbate				N (%)	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Pierdere totala de masa ATG (%)
	wt, %		Raport atomic				
	Mg	Al	Mo	Mg:Al:Mo			
(Mg-Al-NO ₃)	18.99	10.75	-	1.96:1.00:0	5.2	8	49
0.056:1 (Mo-SI-1)	17.11	9.55	2.04	1.99:1.00:0.06	- ^a	- ^a	47
0.17:1(Mo-SI-2)	16.27	10.68	6.49	1.69:1.00:0.17	1.48	-	- ^a
0.33:1(Mo-SI-3)	15.14	9.74	10.17	1.73:1.00:0.29	< 0.3	-	36
0.50:1(Mo-SI-4)	13.51	10.68	13.49	1.40:1.00:0.35	< 0.1	11.90	33
0.84:1(Mo-SI-5)	12.60	9.57	18.49	1.45:1.00:0.54	< 0.1	-	-
1.17:1(Mo-SI-6)	10.30	8.75	25.13	1.32:1.00:0.82	< 0.1	-	-
1.68:1(Mo-SI-7)	10.13	7.71	27.26	1.46:1.00:1.00	< 0.1	16.74	25

^a nu a fost evaluata

Compozitiile probelor indica clar evolutia schimbului ionilor azotat cu cei de tip molibdat. Daca pentru rapoarte mici Mo:Al cele doua specii coexista, incepand cu raportul

Mo:Al = 0.33:1 cantitatea de azot din probe devine neglijabila. Pe de alta parte se observa ca odata cu cresterea continutului in molibden, raportul Mg:Al scade semnificativ fata de solidul de referinta.

Rezultatele de analiza termogravimetrica (tabelul III. 2), precum si profilele ATG (figura III.8) confirma cele mentionate mai sus. Pentru proba de referita se observa o pierdere de masa semnificativa, cauzata de descompunerea si volatilizarea anionilor azotat. Pentru probele cu specii molibdat pierderea este mai mica deoarece prin tratament termic anionii initiali se transforma in oxid de molibden, care ramane in compozitia solidului. Pierderile de masa scad astfel proportional cu gradul de schimb ionic. Pentru un raport Mo-Al foarte mic, profilul si pierderea de masa sunt apropiate de cele ale esantionului de referinta, indicand prezenta majoritara a ionilor nitrat. Pe masura ce acest raport creste, se poate deduce coexistenta ionilor azotat si molibdat, iar in final, la un raport 1.5:1 schimbul este practic total.

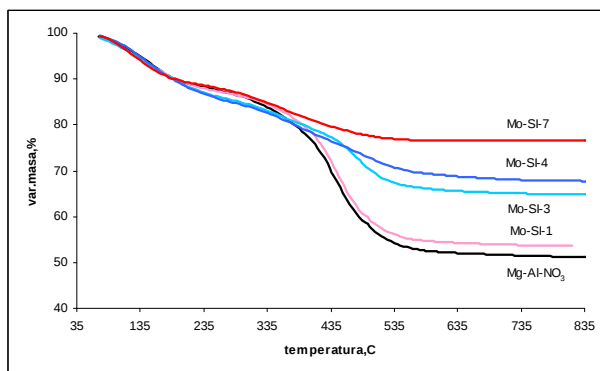


Figura III.8. Curbele ATG ale probelor schimbate cu anioni molibdat pentru diferite rapoarte Mo:Al

Pe baza rezultatelor din tabelul de mai sus s-a construit izoterma de schimb redată în figura III.9. S-a reprezentat compoziția solidului obținut prin schimb ionic (redată prin raportul atomic Mo:Al) în funcție de raportul atomic inițial Mo:Al (e vorba de molibdenul din soluția de schimb și de aluminiul din compoziția precursorului de tip hidrotalcit).

Forma acestei izoterme sugerează prezența a două zone distincte, de forme comparabile: prima care se termină la raportul 0.5:1, și a doua care începe la acest raport. Între cele două zone se observă prezența unui palier. Saltul observat în domeniul

rapoartelor 0.5-0.9:1 poate fi atribuit schimbarii naturii speciilor anionice, de la forma monomera (molibdat) la cea de tip oligomer (heptamolibdat), aceasta din urma asociind 7 atomi de Mo intr-un singur anion.

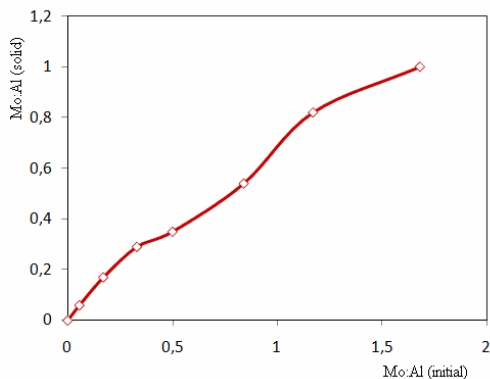


Figura III.9. Izoterma schimbului ionic

Palierul premergator ar putea fi atribuit stabilirii echilibrului HDL-molibdat si rearanjarii anionilor in spatiul interlamelar. Rezultatele Raman despre natura speciilor anionice, care vor fi prezentate mai jos, vin in sprijinul acestei supozitii.

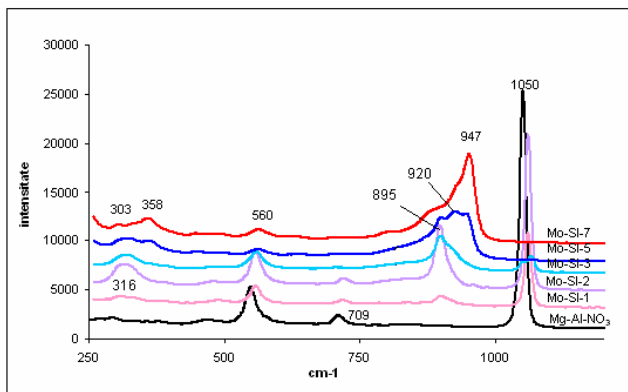


Figura III.10. Spectrele Raman ale probelor schimbate cu ioni molibdat

Spectrele Raman ale materialelor schimbate cu specii continand Mo sunt prezentate in figura III.10. Pe baza acestor rezultate foarte sugestive se pot face urmatoarele comentarii:

- ionii azotat sunt prezenti in structurile lamelare cel putin pana la rapoarte de schimb 0.33:1 (banda caracteristica ionului azotat este la 1050 cm^{-1});
- anionii continand molibden (benzi caracteristice intre 880 si 950 cm^{-1}) sunt prezenti in materiale inca de la un raport $\text{Mo:Al} = 0.056 : 1$;
- natura speciilor cu Mo se modifica odata cu cresterea raportului Mo:Al . La rapoarte mici ($0.056 : 1$ si $0.17 : 1$) exista o specie majoritara, caracterizata prin benzile de la 895 si 316 cm^{-1} , ce corespunde cel mai probabil anionului MoO_4^{2-} (Nakamoto, 1997 ; Griffith et al., 1969 ; Aveston et al., 1964 ; Jeziorowski et al., 1979 ; Frost et al., 2005). Prezenta acestor specii la $\text{pH} = 4.5$ este surprinzatoare, deoarece, asa cum s-a mentionat in studiul de literatura, specia oxoanionica majoritara la acest pH este $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (Cruywagen et al. 2003). Acest rezultat indica faptul ca, indiferent de pH , la concentratii reduse majoritare sunt speciile monomerice de tip MoO_4^{2-} . Odata cu cresterea concentratiei ionilor de schimb, banda de la 890 cm^{-1} scade in intensitate, concomitent cu aparitia de noi benzi la valori mai mari. Aceste benzi sunt caracteristice speciilor oligomerice si polimerice. De exemplu, pentru un raport $\text{Mo:Al} = 1.5 : 1$, banda foarte intensa de la 947 cm^{-1} indica prezenta majoritara a speciei heptamolibdat, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Benzile de la 358 , 250 cm^{-1} sunt si ele caracteristice ionului heptamolibdat (Drits et al., 1987 ; Bish, 1980).

Asa cum se stie, spectrele Uv-vis ale probelor schimbate ionic (figura III.11) ofera informatii despre natura speciilor cu Mo.

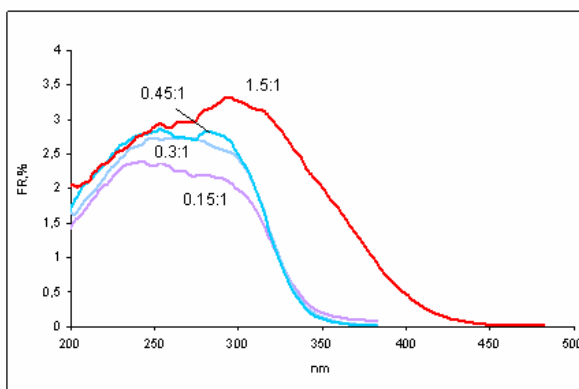


Figura III.11. Spectrele UV-Vis ale materialelor schimbate cu ioni molibdat pentru diferite rapoarte Mo:Al

Speciile monomerice (de tip molibdat) absorb in domeniul 230-300 nm, in timp ce speciile oligomerice (heptamolibdat, octamolibdat) absorb in domeniul 300-375 nm (Afanasiev et al., 1995 ; Liu et al., 1998). Pe baza acestor informatii, se poate afirma ca specia molibdat este majoritara la rapoarte Mo:Al mici, in timp ce la rapoarte Mo:Al mari anionii de tip heptamolibdat sunt majoritari. Aceste rezultate concorda cu cele oferite de spectroscopia Raman.

Microscopia electronica de baleiaj (SEM) ne-a permis sa analizam morfologia materialelor modificate prin schimb ionic. Exemplul prezentat in figura III.12 corespunde unui raport initial Mo:Al = 1.5:1. El indica faptul ca organizarea materialului nu este practic afectata prin procesul de schimb deoarece forma si marimea cristalitelor, respectiv a agregatelor, sunt aproape similare celor observate la materialul de referinta Mg-Al-NO₃ (figura III.4).

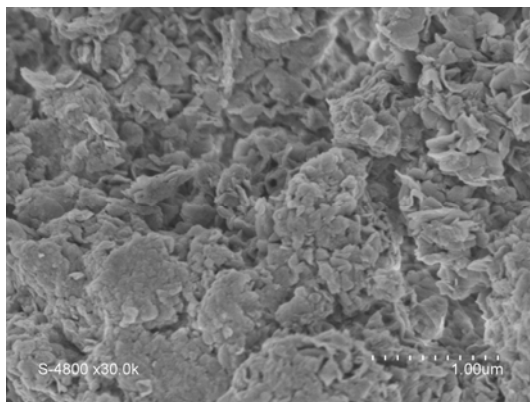


Figura III.12. Imagine SEM pentru proba Mo-SI-7

III.1.2.2. Materiale cu molibden obtinute prin schimb ionic in regim hidrotermal

III.1.2.2.1. Efectul concentratiei initiale in specii cu molibden

In cazul acestei metode, schimbul ionic s-a realizat in regim hidrotermal, intr-o autoclava mentinuta timp de 18 ore, la o temperatura de 115 °C, in mod static. In autoclava s-a introdus suspensia de hidrotalcit Mg-Al-NO₃ (maturata in prealabil timp de

18 ore în balonul de sinteză în care s-a efectuat co-precipitarea) împreună cu molibdatul de sodiu, pH-ul inițial al amestecului fiind de 4.5. Un prim parametru investigat a fost concentrația ionilor de schimb. Astfel, au fost efectuate mai multe schimburi ionice în care raportul Mo:Al a variat de la 1:1 până la 1.6:1. Difractogramele de raze X pentru materialele schimbate, împreună cu cea a hidrotalcitului de referință Mg-Al-NO₃ sunt redată în figura III.13. Așa cum se poate observa, reflecțiile corespunzătoare planului d₀₀₃ se deplasează de la 8.99 Å la 9.25 Å, aceasta reprezentând o dovadă a intercalării unor anioni mai voluminoși în spațiul interlamelar. De asemenea, în raport cu proba de referință, probele schimbate sunt mai puțin organizate.

Pentru toate probele schimbate forma difractogramelor sugerează existența a două tipuri de structuri lamelare, având distanțe interlamelare diferite. Planele de reflexii sunt similare celor analizate în figura III.7, și ca urmare putem afirma că aceste solide conțin cel mai probabil anioni molibdat și paramolibdat. Ponderea ionilor paramolibdat este maximă în proba Mo-SH-3.

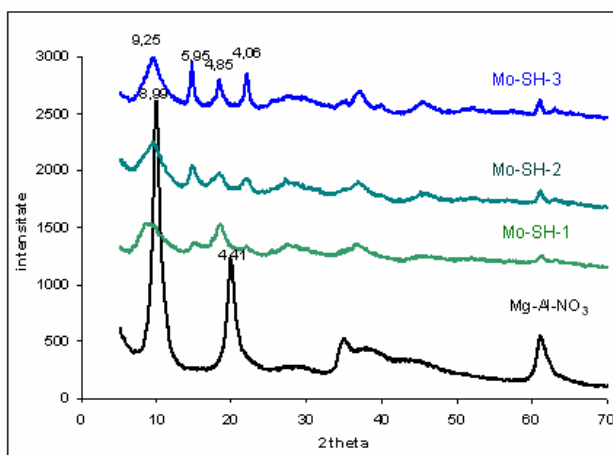


Figura III.13. Difractogramele de raze X ale hidrotalcitului Mg-Al-NO₃ și ale solidelor schimbate cu ioni molibdat în regim hidrotermal

Tabelul III.3. Compozitia chimica si proprietatile texturale ale nanocompozitelor cu Mo

Mo:Al la schimb ionic	Compozitia chimica					S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)
	wt, %			Raport atomic	N (%)	
	Mg	Al	Mo	Mg:Al:Mo		
Mg-Al-NO ₃	18.99	10.75	-	1.96:1.00:0.00	5.2	8
1.1:1 (Mo-SH-1)	10.32	7.38	29.2	1.55:1.00:1.11	< 0.3	53
1.2:1 (Mo-SH-2)	9.53	6.65	30.2	1.59:1.00:1.28	< 0.3	70
1.6:1(Mo-SH-3)	8.45	5.72	31.8	1.64:1.00:1.56	< 0.3	51

Pe baza rezultatelor din tabelul III.3 se pot face urmatoarele comentarii: (i) - pentru toate probele continutul in azot este foarte mic, practic neglijabil, fapt ce indica un schimb aproape integral al ionilor nitrat ; (ii) - se observa un efect relativ slab al concentratiei initiale in ioni molibdat asupra continutului in Mo al produselor finale; in schimb, datorita scaderii concentratiei in aluminiu, raportul atomic Mo:Al creste semnificativ, de la 1.11:1 la 1.56:1; (iii) - raportul atomic Mg:Al in solidele rezultate scade de la 1.96 la valori de cca. 1.6:1 dupa schimbul ionic hidrotermal, fapt care presupune un proces de extractie a aluminiului din lamelele de tip brucit, insa trebuie remarcat faptul ca aceasta scadere este mai mica decat in cazul schimbului ionic conventional (rezultat oarecum surprinzator deoarece conditiile hidrotermale sunt mai severe decat in schimbul ionic obisnuit, insa s-ar putea explica prin faptul ca schimbul ionic se desfasoara in acest caz direct in suspensia de co-precipitare cand aluminiul existent in solutia-mama modifica echilibrul de extractie); (iv) suprafata specifica si volumul poros cresc considerabil (de 7-8 ori) fata de solidul de referinta intercalat cu ioni azotat.

Trebuie subliniat faptul ca parametrii texturali ai solidelor obtinute prin schimb ionic hidrotermal sunt cu mult superiori fata de cei ai materialelor obtinute prin schimb ionic direct „conventional” (a se vedea tabelul II.2.). Prin schimb ionic creste atat volumul microporos (adsorbtii la presiuni relative foarte mici) cat si cel mezoporos (presiuni relativ de peste 0.7).

Profilele ATG (figura III.15) corespund materialelor cu structura lamelara, asa cum au fost prezentate in partea experimentală si in prima parte a acestui paragraf. Diferenta dintre probele schimbate ionic si cea de referinta (intercalate cu ioni azotat) se observa in intervalul 250-550 °C. Pentru proba de referinta se observa o pierdere de masa de cca. 50%, in timp ce pentru probele cu specii molibdat pierderea este de doar 25%. Pierderile de masa foarte apropiate intre cele trei esantioane schimbate ionic indica faptul

ca procentul de molibden al acestora este apropiat, in acord cu rezultatele de analiza elementala (tabelul III.3).

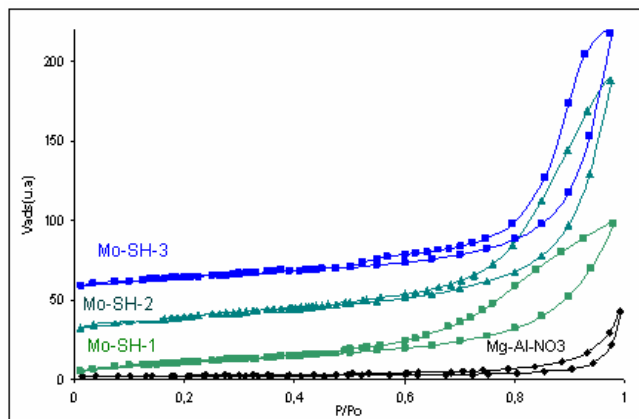


Figura III.14. Izotermele de adsorbtie azot ale probelor schimbate cu ioni molibdat in regim hidrotermal

Ca si in cazul probelor obtinute prin schimbului ionic direct conventional, pentru identificarea speciilor anionice cu molibden din probe, ne-am bazat pe rezultatele de spectroscopie Raman (figura III.16) si Uv-vis (figura III.17).

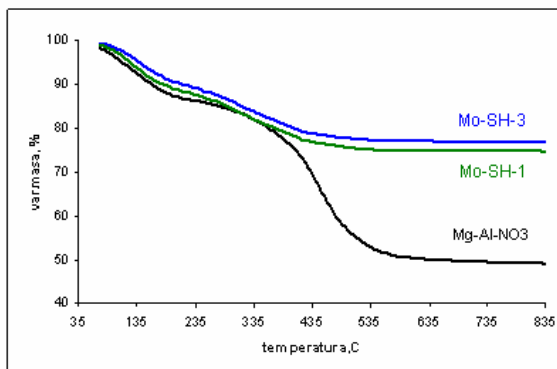


Figura III.15. Profilele analizelor termogravimetrice ale probelor schimbate cu ioni molibdat in regim hidrotermal

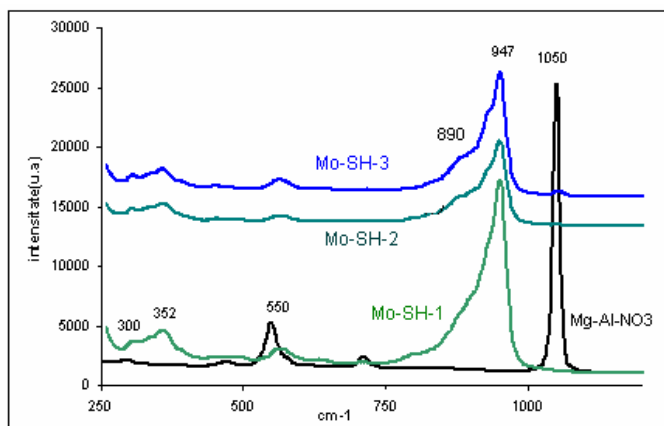


Figura III.16. Spectrele Raman ale probelor schimbate cu ioni molibdat in regim hidrotermal

Spectrele Raman confirma faptul ca in toate probele ionii azotat au fost integral inlocuiti cu specii molibdat. Pe de alta parte, banda intensa de la 947 cm^{-1} este o dovada ca ionii intercalati sunt in principal de tip oligomeric (hepta si octamolibdat), indiferent de concentratia initiala in molibden. Se poate insa observa si prezenta benzii de la 890 cm^{-1} , aceasta indicand co-existenta ionilor molibdat. Spectrele UV-Vis, ce contin o banda de absorbtie principala la 310-320 nm, indica faptul ca speciile majoritare sunt cele de tip oligomeric.

Imaginile MEB redatate in figurile III.18 si III.19 sunt tipice pentru materiale de tip hidroxizi dubli lamelar, adica sunt alcatuite din aglomerate de plachete cristaline hexagonale. Se remarca gradul ridicat de cristalinitate, plachetele fiind foarte bine conturate. Comparand cele doua imagini obtinute la aceeasi rezolutie, se observa o oarecare diferenta intre dimensiunile agregatelor, insa aceasta nu poate fi pusa pe seama fenomenului de schimb ionic propriu-zis, ci mai degraba ar putea fi determinata de diferentele de compozitie ale amestecurilor de reactie supuse simultan maturarii hidrotermale si schimbului ionic.

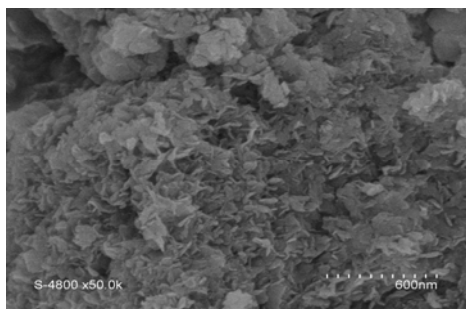


Figura III.18. Imagine MEB proba Mo-SH-1

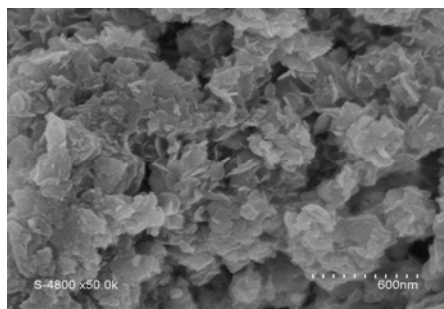


Figura III.19. Imagine MEB proba Mo-SH-2

Influenta cantitatii de Mo introdusa in schimbul ionic hidrotermal a fost urmarita si in cazul sintezelor efectuate la $\text{pH} = 8$. S-a lucrat la $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, timp de 18 ore, cu rapoarte Mo:Al de 1:1 (proba Mo-SH-10) si 2:1 (proba Mo-SH-11). Conform datelor din literatura, la acest pH sunt favorizate speciile monomerice de molibdat. In figurile III.20 si III.21 sunt redade difractogramele de raze X si respectiv spectrele Raman pentru cele doua probe.

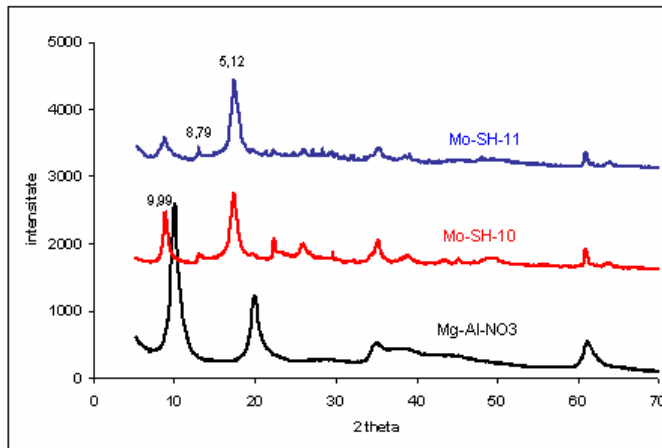


Figura III.20. Difractogramele de raze X pentru precursorul HDL si pentru solidele obtinute prin schimb ionic la $\text{pH} = 8$

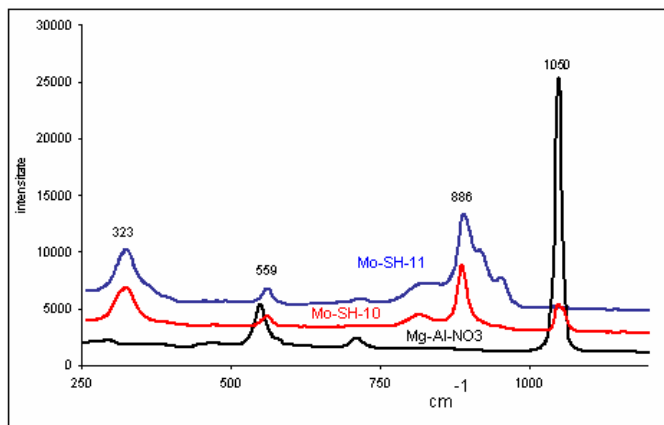


Figura III.21. Spectrele Raman ale probelor schimbate cu rapoarte molare diferite de anioni molibdat

Pe baza acestor înregistrări se pot face următoarele comentarii:

- ambele probe sunt foarte bine organizate, cu o singură fază lamelară majoritară, caracterizată printr-o valoare $d_{003} = 9.99 \text{ \AA}$, care corespunde unei distanțe interlamelare de $5.19 \text{ \AA}$;
- pentru proba Mo-SH-10 specia anionică este cea de molibdat caracterizată prin benzile de la 886 și 323 cm^{-1} în spectrul Raman; mai mult, în acest caz schimbul nu este total, banda de la 1050 indicând prezența unei mici cantități din ioni inițiali de azotat;
- atunci când cantitatea de molibden crește (proba Mo-SH-11), pe lângă banda de la 886 cm^{-1} , apar și noi benzi la lungimi de undă mai mari, care sunt atribuite speciilor oligomerice de molibden

III.1.2.2.2. Efectul pH-ului

Influența pH-ului s-a studiat în cazul a două probe obținute în condiții identice (130°C , 18 ore, raport inițial Mo:Al = 1:1) la pH = 4.5 (proba Mo-SH-8) și 9.5 (proba Mo-SH-9). Difractogramele de raze X sunt incluse în figura III.22. Cum era de așteptat, proba obținută la pH = 9.5 are o difractogramă similară celor obținute la pH = 8 (figura III.20.). Distanța bazală este $d_{003} = 10.26 \text{ \AA}$, care corespunde unui spațiu interlamelar de $5.46 \text{ \AA}$, indică cel mai probabil prezența în structură a speciilor molibdat (Smith et al., 2005). Se

stie ca diametrul efectiv al anionului MoO_4^{2-} este de 4.92 Å (Wilkinson et al., 1987). Difractograma probei obtinute la pH = 4.5 este caracterizata prin urmasorii parametri: $d_{006} = 5.92$ Å si $d_{009} = 4.04$ Å. La aceste valori corespunde o distanta bazala $d_{003} = 12$ Å, si o distanta interlamelara de 7.2 Å. Aceste valori sunt in acord deplin cu rezultatele raportate in literatura (Drezdon, 1988; Chibwe et al., 1989).

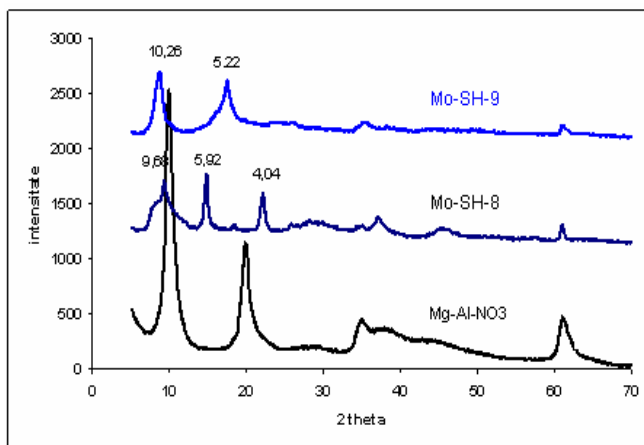


Figura III.22. Difractogramele de raze X pentru precursorul HDL si probele obtinute prin schimb ionic cu ioni molibdat la pH= 4.5 si 9.5

In cazul de fata insa reflexia de 12 Å nu este bine marcata in difractograma. Rezultate asemanatoare, in care reflexia d_{003} este absenta, dar este prezent peak larg centrat la cca. 10 Å, au fost obtinute anterior de diferite echipe. Acest peak a fost atribuit fie unei faze slab ordonata de tip Mg^{2+} - sau Al^{3+} -POM (polioxometalat) (Gardner et al., 1998), fie anionului monomeric de molibdat prezent in cantitate mica alaturi de anionul heptamolibdat (Carriazo et al., 2006), sau unei noi faze in care anionul este grefat pe straturile de hidroxid octaedric (Wang et al., 1992).

III.1.3. Materiale nanocompozite pe baza de wolfram

III.1.3.2. Materiale cu wolfram obtinute prin schimb ionic in regim hidrotermal folosind un precursor $Mg-Al-NO_3$

III.1.3.2.1. Efectul concentratiei in ioni wolframat

În acest paragraf se prezintă rezultatele obținute prin schimb ionic în regim hidrotermal realizat în diferite conditii de concentratie, temperatura, pH si timp de schimb. Pentru inceput vom analiza efectul concentratiei initiale in ioni wolframat, pentru schimb ionic hidrotermal realizat in urmatoarele conditii: 130 °C, pH = 6.5, timp de schimb 18 h. In figura III.38 sunt redate difractogramele de raze X ale materialelor astfel obtinute. Codurile si conditiile de sinteza ale probelor sunt prezentate in tabelul II.2 (v. Partea experimentală).

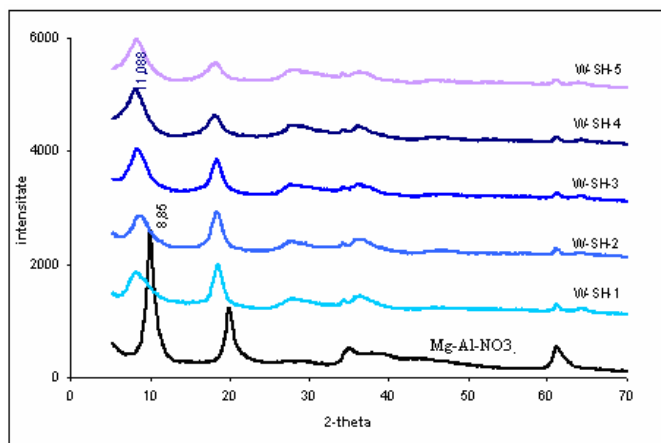


Figura III.38. Difractograme de raze X ale probelor schimbate cu ioni wolframat in regim hidrotermal, la diferite rapoarte initiale W:Al

Difractogramele de raze X ale probelor cu W difera de cea a solidului de referinta, indicand modificarea structurii lamelare, deci realizarea schimbului ionic preconizat. Planele de reflexie sunt deplasate spre unghiuri mai mici, indicand prezenta unor specii anionice mai voluminoase decat ionii nitrat. Este important de subliniat faptul ca, oricare ar fi raportul W:Al, difractogramele au forme similare. Am putea astfel considera ca natura speciilor intercalate ramane neschimbata, indiferent de concentratia initiala in W.

Caracterizarea nanocompozitelor rezultate a fost completata cu analiza chimica si fizisorbtia azotului, iar tabelul III.5 conține compoziția în metale și caracteristicile texturale a trei probe din seria analizată. Se observă din acest tabel că pentru toate rapoartele de schimb, probele obtinute au un continut de azot neglijabil, dovada că s-a realizat un grad de schimb aproape total. Conținutul în W crește odată cu creșterea raportului inițial W :Al, iar raportul Mg :Al scade față de proba de referință. Această scădere este însă mai redusă față de cea înregistrată la schimburile hidrotermale cu Mo (paragraful III.1.2.1).

Tabelul III.5. Compozitia chimica si proprietatile texturale ale probelor continand

W						
Mo:Al initial	Compozitia chimica					S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)
	wt, %		Raport atomic		N (%)	
	Mg	Al	W	Mg:Al:W		
Mg-Al-NO ₃	18.99	10.75	-	1.96:1.00:0	5.2	8
1.0:1 (W-SH-1)	11.37	7.35	34.87	1.72:1.00:0.70	<0.3	- ^a
1.2:1 (W-SH-2)	10.17	6.37	35.97	1.77:1.00:0.83	<0.3	- ^a
1.6:1 (W-SH-3)	9.77	6.30	39.58	1.72:1.00:0.92	<0.3	133

^a nu s-a masurat

Un alt element important il reprezintă modificarea suprafeței specifice a materialelor. Prin intercalarea noilor specii, suprafața specifică crește foarte mult față de cea inițială. Astfel, valorile acestuia sunt urmatoarele: 133 m²/g (raport de schimb 1.6 :1), 143 m²/g (1.8:1) si 89 m²/g (2.2 :1). Explicația este dată de faptul că prin introducerea de specii noi, mai voluminoase, se creează spații care devin accesibile azotului folosit în studiul de adsorbție. Izotermele de adsorbție prezentate în figura III.39 confirma cele mentionate aici.

Profilele ATG redade în figura III.40 sunt tipice hidroxizilor dubli lamelari conținând ioni azotat (proba de referință), respectiv anioni cu wolfram. În cazul referinței pierderea de totală de masa este de cca. 50%, iar pentru probele schimbate aceasta este de cca. 75%. Pentru toate probele cu W gradul de schimb pare a fi total.

Pentru a stabili natura speciilor anionice cu W probele au fost supuse analizelor spectrale UV-vis (figura III. 41) si Raman (figura III.42). Benzile de absorbtie in spectrele

UV-Vis depind puternic de concentrația inițială în W. Astfel, la rapoarte W:Al mici (probele W-SH-1 și W-SH-2) banda principală este situată în zona 220-250 nm, caracteristică speciilor wolframat (Briot et al., 2000), în timp ce pentru rapoarte mai mari se observă o bandă importantă la lungimi de undă mai mari de 250 nm, caracteristică speciilor oligomerice de heptawolfram.

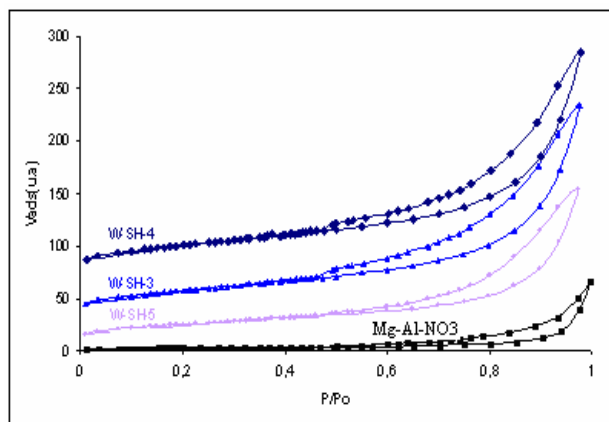


Figura III.39. Izotermele de adsorbție ale probelor schimbate cu ioni wolframat în regim hidrotermal, la diferite rapoarte inițiale W:Al

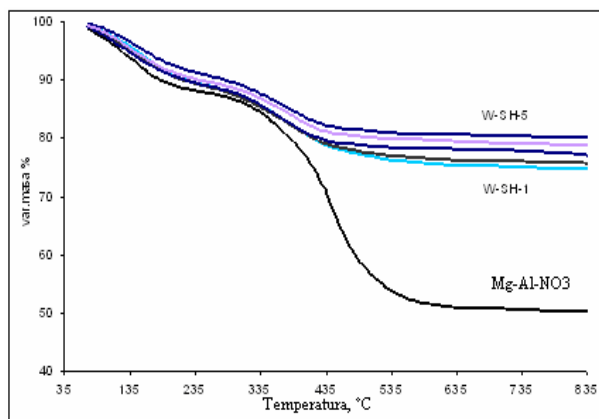


Figura III.40. Profilele ATG ale probelor schimbate cu ioni wolframat în regim hidrotermal, la diferite rapoarte inițiale W:Al

Se poate afirma ca in toate probele exista un amestec de anioni wolframat si heptawolframat, raportul dintre cele doua specii fiind controlat de raportul W:Al, asa cum s-a observat si in cazul materialelor cu molibden. Daca se analizeaza spectrele Raman a doua probe cu W se constata ca in zona specifica anionilor cu wolfram ($850-900\text{ cm}^{-1}$), apare o banda larga, centrata la cca. 940 cm^{-1} , care confirma co-existenta celor doua tipuri de anioni (figura III.42).

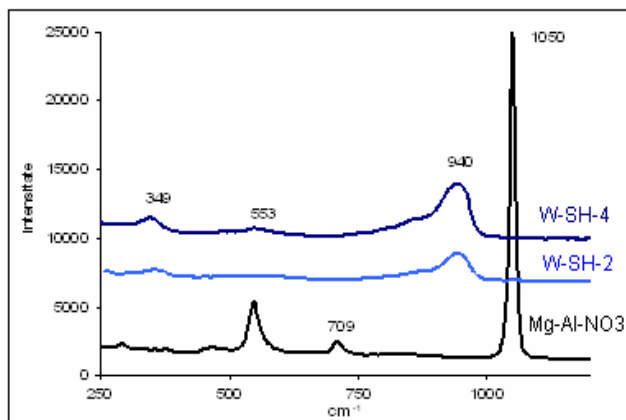


Figura III.42. Spectrele Raman ale probelor cu anioni tungstat obținute prin schimb ionic hidrotermal

III.1.3.2.2. Efectul timpului de schimb

Pentru a urmări efectul timpului de schimb în regim hidrotermal am ales două rapoarte inițiale și doi timpi de schimb: W-SH-4 = 1.8 :1/18 h, W-SH-5 = 2.2 :1/18 h, W-SH-7 = 1.8 :1/65 h și W-SH-8 = 2.2 :1/65 h. pH-ul initial în autoclavă a fost de 6.3, iar temperatura s-a menținut constantă la $180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Conform rezultatelor DRX (figura III.43.) schimbul ionic a avut loc și noi faze lamelare sunt prezente în produsele finale. Pentru probele schimbate în regim hidrotermal timp de 18 ore difractogramele indica prezenta unei faze omogene, cu valori $d_{003} = 11\text{ }\text{\AA}$, ce corespunde cel mai probabil anionilor heptawolframat. Când tratamentul hidrotermal

este prelungit la 65 de ore, pe langa peakurile discutate, apare o noua reflexie la unghiuri mai mici, dificil de atribuit in acest stadiu al cercetarii.

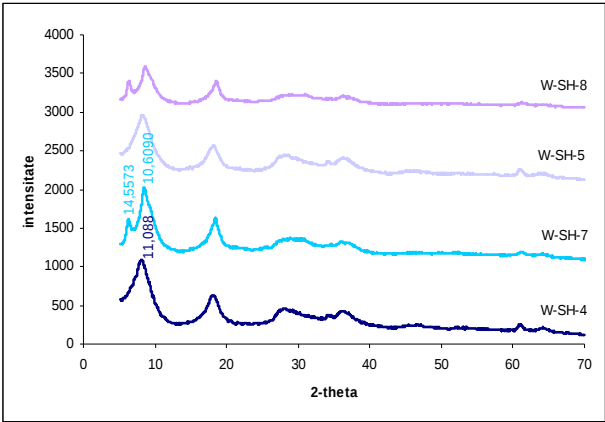


Figura III.43. Rezultatele DRX pentru schimburi efectuate la timpi diferiți

Analizele chimice ale celor doua probe obtinute dupa 65 de ore de tratament (tabelul III.6) indica rapoarte atomice W:Al similare si rapoarte Mg:Al comparabile, ele fiind inferioare celui observat la hidrotalcitul de referinta (1.96:1). Continutul neglijabil in azot indica faptul ca anionii azotat au fost complet schimbati cu cei continand wolfram.

Tabelul III.6.Compozitia chimica si proprietatile texturale ale probelor ce contin W

Proba	Compozitia chimica				N (%)	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)
	wt, %		Raport atomic			
	Mg	Al	W	Mg:Al:W		
W-SH-7	8.63	5.6	43.84	1.71:1.00:1.15	<0.1	89
W-SH-8	8.36	5.78	43.49	1.60:1.00:1.10	<0.1	120

Spectrele Raman ale celor 4 probe cu W sunt redade in figura III.44. Banda de la 1050 cm⁻¹ a disparut complet, dovada a schimbului total al ionilor azotat. Probele W-SH-5, -7 si -8 au o banda caracteristica dominanta la o frecventa situata in domeniul 958-968, care este specifica anionilor W₇O₂₄⁶⁻. In schimb, spectrul probei W-SH-4 (1.8 :1/18h) prezinta benzi de vibratie situate la frecvente mai mici (850-945 cm⁻¹), care pot fi atribuite

speciei tetraedrice WO_4^{2-} . Izotermele de adsorbție ale acestor materiale (neincluse în text) sunt intermediare între tipurile II și IV (clasificarea IUPAC) demonstrând astfel prezența mezoporilor și microporilor.

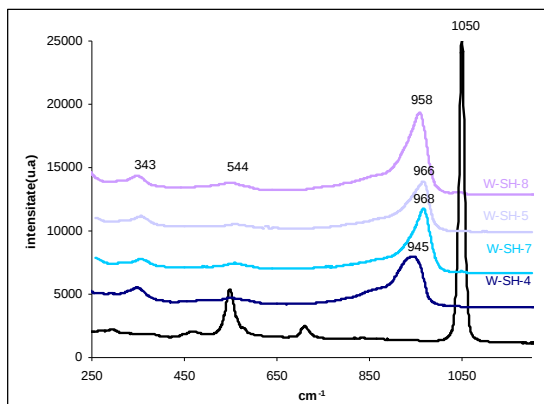


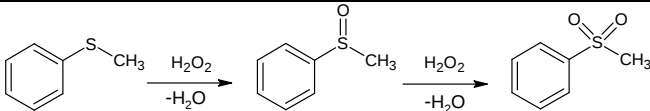
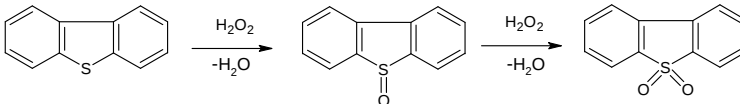
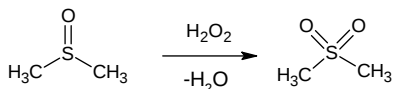
Figura III.44. Spectrele Raman pentru schimburi efectuate la timpuri diferite

III.2. APLICATII CATALITICE ALE NANOCOMPOZITELOR

III.2.1. Oxidarea compusilor cu sulf

Asa cum s-a subliniat în studiul bibliografic, oxidarea blanda a compusilor organici cu sulf este curent utilizata ca metoda de sinteza a unor intermediari chimici de mare interes industrial. În studiile recente, aceasta reactie este din ce în ce mai mult considerata ca o metoda cu mare potential de decontaminare a efluentilor reziduali. În testele catalitice realizate în aceasta teza s-au folosit în principal trei molecule: (a) metil-fenil-sulfura (tioanisol, MFS), model pentru sulfurile organice, (b) dibenzotiofenul (DBT), model pentru tiofeni și (c) dimetilsulfoxidul (DMSO), model pentru sulfoxizi. În tabelul III.7 sunt prezentate aceste reactii, împreuna cu aplicatiile potientiale corespunzatoare.

Table III.7. Tipuri de reactii de oxidare a compusilor cu sulf

Reactia			Aplicatie potentiala
 <chem>CS(=O)c1ccccc1.OO>>CS(=O)c1ccccc1.O</chem> <chem>CS(=O)c1ccccc1.OO>>CS(=O)(=O)c1ccccc1.O</chem>			Sinteza sulfoxizilor si sulfonelor
 <chem>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccccc3S.OO>>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccccc3S(=O).O</chem> <chem>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccccc3S(=O).OO>>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccccc3S(=O)(=O).O</chem>			Oxidesulfurare a carburantilor
 <chem>CC(=O)C.OO>>CC(=O)OO.O</chem>			Depoluarea apelor reziduale

III.2.1.1. Profilul reactiei de oxidare a compusilor cu sulf

Au fost efectuate teste preliminare de oxidare cu apa oxigenata a compusilor cu sulf (H_2O_2 /substrat = 5/1) fara catalizator, in acetonitril ca solvent, la 30 °C. Pentru metil-fenil-sulfura si dimetilsulfoxid, dupa 30 minute conversia a fost mai mica de 10%. In cazul dibenzotiofenului, conversia a fost mai mica de 1% dupa 8 ore de reactie. In cadrul unui studiu de evaluare a rolului difuziei externe au fost efectuate teste de oxidare catalizate, in acetonitril, la diferite viteze de agitare. S-a observat ca cinetica reactiei ramane neschimbata la agitatii mai mari de 500 rotatii/min. Toate reactiile efectuate cu catalizatori de Mo si W au fost apoi conduse la o agitare constanta de 700 rotatii/min.

Profilele cinetice corespunzatoare oxidarii sulfurilor sau tiofenilor, desi diferite intre ele, raman neschimbate atunci cand se opereaza in prezenta sau in absenta catalizatorilor. De exemplu, in cazul metil-fenil-sulfurii (MFS), in prima faza se obtine sulfoxidul (MFSO), care se transforma cu usurinta in sulfona (MFSO₂), asa cum se poate observa in figura III.56. In raport cu substratul organic, reactia este foarte selectiva, in sensul ca sulfoxidul si sulfona sunt singurii produse de oxidare, asa cum se observa in

cromatograma tip redată în figura III.57.

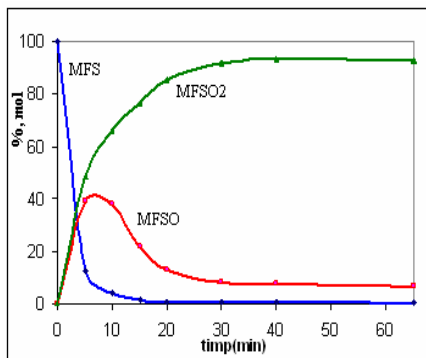


Figura III.56. Profilul cinetic al oxidării sulfurilor; catalizator Mo-SH-2, $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, solvent = acetonitril, raport molar MFS:H₂O₂ = 1:2

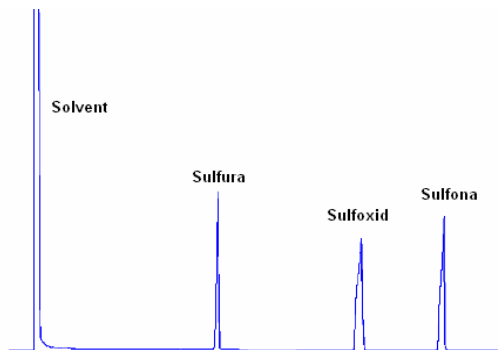


Figura III. 57. Cromatograma tip pentru procesul de oxidare oxigenată

Trebuie însă subliniat faptul că apa oxigenată poate fi implicată într-o reacție secundară de descompunere în apă și oxigen molecular, conform ecuației următoare :



În condițiile în care este condusă reacția catalitică oxigenul astfel eliberat nu este activ. Din acest motiv se urmărește limitarea acesteia, pentru a evita astfel consumul ineficient al agentului de oxidare. Ponderea acestei reacții în procesul de oxidare poate fi dedusă dintr-un parametru pe care îl vom numi eficiența apei oxigenate, definit mai sus. Dacă ne referim la oxidarea tiofenilor, datele experimentale indică faptul că profilul cinetic este diferit față de cel al sulfurilor (figura III.58).

În acest caz, în care s-a urmărit oxidarea dibenzotiofenului cu apă oxigenată, sulfoxidul este practic absent din amestecul de reacție, chiar și la conversii foarte mici ale sulfurii. Acest comportament este similar cu cel menționat de literatura de specialitate (Maciucă, teza de doctorat, 2007 ; Cojocariu, teza de doctorat, 2010), indicând faptul că sulfoxidul este foarte reactiv, el oxidându-se extrem de rapid la sulfona, deci cele două trepte de oxidare se vor diferenția și cinetic.

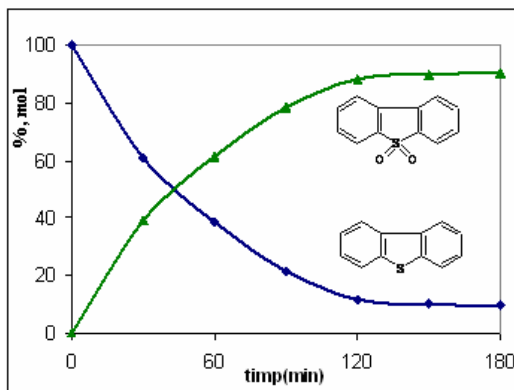


Figura III.58. Profilul cinetic al oxidării DBT cu apa oxigenată ; catalizator W-SH-4, T =60 °C, solvent = acetonitril, raport molar DBT:H₂O₂ = 1 :5

Studiile de oxidare a compusilor cu sulf catalizate de nanocompozite cu Mo si W au fost realizate in urmatoarele conditii tipice : 50 mg catalizator (3,25 g/L), 1 mmol substrat (0,293 mL metil-fenil-sulfura = 0,15 mol/L ; 0.184 g dibenzotiofen = 0,065 mol/L), 15 mL solvent si cantitatea de apa oxigenata (solutie apoasa 50%) ce corespunde unui raport molar H₂O₂ :substrat cuprins intre 1 :1 si 5 :1.

III.2.1.2. Oxidarea compusilor cu sulf catalizata de nanocompozite cu Mo

III.2.1.2.1. Efectul concentratiei in Mo. Catalizatori obtinuti prin schimb ionic conventional

Din seria de catalizatori obtinuti prin schimb ionic conventional am ales trei probe cu continut diferit in molibden: Mo-SI-2 (6,49% Mo), Mo-SI-5 (18,49% Mo) si Mo-SI-7 (27,26% Mo). Ei au fost testati in reactia de oxidare a metil-fenil-sufurii, in urmatoarele conditii: T = 40 °C, solvent – acetonitril, H₂O₂:MFS = 2:1. Conversiile substratului in functie de timpul de reactie pentru cei trei catalizatori, precum si pentru reactia necatalizata sunt redate in figura III.59. Mai intai, daca se compara cu reactia necatalizata, se observa pentru toate probele cresterea substantiala a vitezei de reactie datorata prezentei catalizatorului. Pentru nanocompozite, asa cum era de asteptat, odata cu cresterea continutului in Mo, creste si conversia substratului organic.

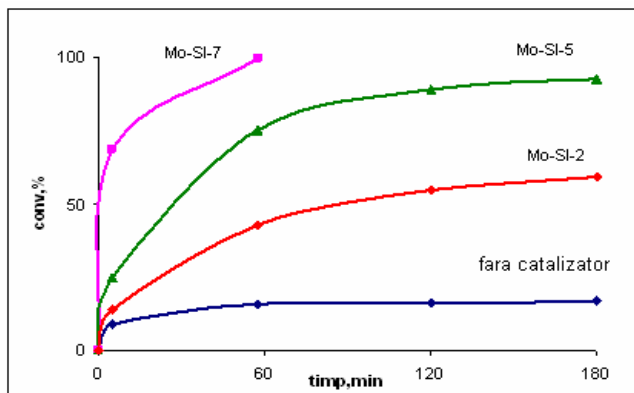


Figura III.59 . Conversia MFS in oxidarea cu apa oxigenata catalizata de nanocompozite de tip Mo-SI

Pe baza valorilor conversiilor dupa 5 minute de reactie (din care s-a sczut conversia ce corespunde reactiei necatalizate) s-a calculat pentru fiecare catalizator parametrul TOF. S-au obtinut urmatoarele valori (in h^{-1}): 12.8 (Mo-SI-7), 5.1 (Mo-SI-5) si 4.7 (Mo-SI-2). Una din explicatii privind diferenta mare care exista intre prima proba si celelalte doua ar putea fi natura speciilor anionice cu Mo. Rezultatele de spectroscopie Raman si UV-Vis (paragraful III.1.2.1) au aratat ca in proba Mo-SI-7 avem anioni heptamolibdat, in timp ce in celelalte probe avem un amestec de specii, cea de tip molibdat fiind majoritara.

III.2.1.2.2. Influenta metodei de sinteza

Efectul metodei de preparare a catalizatorului s-a studiat pentru reactia de oxidare a dibenzotiofenului. In acest scop am folosit doi catalizatori, unul obtinut prin schimb ionic conventional (Mo-SI-7 continand 27,26% Mo), al doilea prin schimb ionic in regim hidrotermal (Mo-SH-2, continand 30,2% Mo). Ambele probe contin intre lamelele de hidrotalcit anionul heptamolibdat ca specie majoritara. Conversiile DBT in functie de timp, precum si valorile TOF sunt incluse in tabelul III.8. Atat conversia (in special in debutul reactiei), cat si activitatea intrinseca a speciilor cu molibden (redata prin valoarea TOF, sunt superioare in cazul catalizatorului obtinut prin schimb ionic hidrotermal. Reamintim ca parametrul TOF reprezinta DBT (g) convertit/ Mo (g) x ora).

Tabelul III.8. Performantele catalitice ale catalizatorilor Mo-SI-7 si Mo-SH-2 in oxidarea DBT cu apa oxigenata. Conditii: T = 70 °C, H₂O₂:DBT = 5:1, solvent - acetonitril

Timp, min	30	60	90	120	150	180	TOF (h ⁻¹)
Conversia DBT, %							
Mo-SI-7	42	70	88	94	98	100	11.4
Mo-SH-2	61	82	93	99	100	100	14.9

Cei doi catalizatori cu Mo au fost testati si in reactia de oxidare a metil-fenil-sulfurii (T = 50 °C, H₂O₂:MFS = 2:1), iar rezultatele din tabelul III.9 si figurile III.60 si III.61 arata din nou superioritatea catalizatorului obtinut prin schimb ionic in regim hidrotermal fata de cel schimbat direct.

Tabelul III.9. Comportarea catalizatorilor cu Mo in oxidarea MFS

Catalizator	Timp reactie, min	Viteza initiala (mol·L ⁻¹ ·h ⁻¹ ·g _{cat} ⁻¹)	Conversia (%)	TOF (h ⁻¹)
Mo-SI-7	15	8,2	65,6	14
Mo-SH-2	15	12,1	99	19

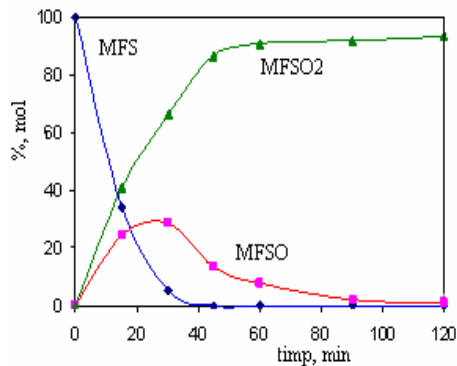


Figura III.60. Profilul cinetic al oxidarii MFS Catalizator Mo-SI-7; T = 50 °C

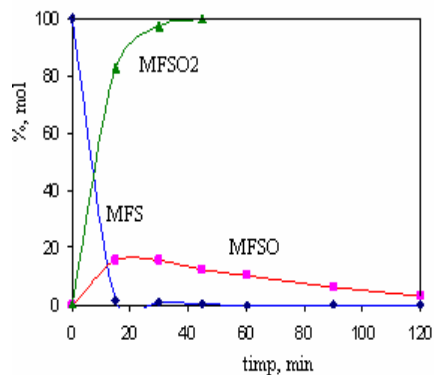


Figura III.61. Profilul cinetic al oxidarii MFS Catalizator Mo-SH-2; T = 50 °C

Cu scopul de a pune in evidenta modificarile care ar putea interveni in structura si organizarea catalizatorului in timpul oxidarii, pentru proba Mo-SH-2 s-a efectuat analiza DRX inainte si dupa reactia MFS-H₂O₂ (figura III.62). In raport cu materialul proaspat, cel utilizat prezinta o difractograma usor modificata, in care se observa in principal peakurile

specifice speciilor cu molibden ($d_{003} = 9,25 \text{ \AA}$ si $d_{006} = 4,85 \text{ \AA}$), ceea ce atesta pastrarea speciilor active in spatiul lamelar, dar si o largire a celorlalte peak-uri care poate fi asociata cu partiala dezintegrare a aglomeratelor cristaline datorata agitarii mecanice.

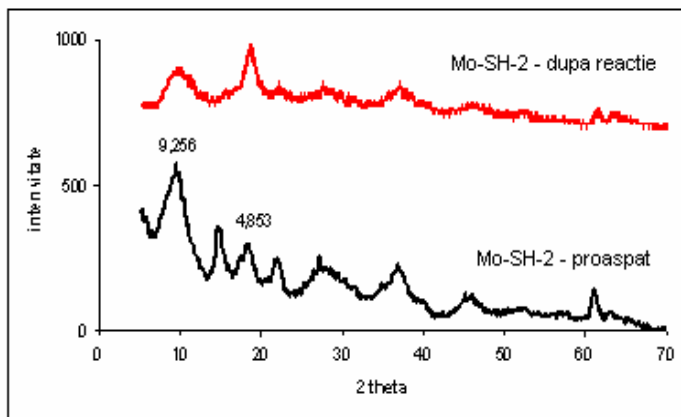


Figura III.62. Difractogramele RX ale probei Mo-SH-2 inainte si dupa reactia de oxidare

III.2.1.2.4. Reciclarea catalizatorului

Una dintre probleme majore care apare in cazul catalizatorilor eterogeni cand acestia sunt folositi in reactiile conduse in faza lichida, o reprezinta stabilitatea lor, mai exact a speciilor catalitice. Se poate ca aceste specii sa treaca in solutie (fenomenul de „leaching”) iar reactia sa fie catalizata in sistem omogen. Pentru a obtine informatii referitoare la stabilitatea speciilor cu molibden in timpul reactiei de oxidare cu apa oxigenata, s-a realizat un studiu privind reciclarea catalizatorului. In acest scop s-a folosit catalizatorul Mo-SH-5 in reactia dintre MFS si apa oxigenata condusa la 50°C , timp de 60 minute. Dupa reactie catalizatorul a fost separat prin filtrare si utilizat in conditii de reactie identice, intr-un nou ciclu cu amestec de reactie proaspat. Curbele cinetice pentru patru cicluri de reactie sunt prezentate in figura III.64.

In ciuda unor diferente evidente observate dupa 5 minute de reactie (care pot fi puse pe seama unor erori experimentale) valorile conversiei dupa 60 minute sunt comparabile, fapt ce indica o conservare a activitatii (deci a speciilor active) pe durata acestor cicluri de reactie.

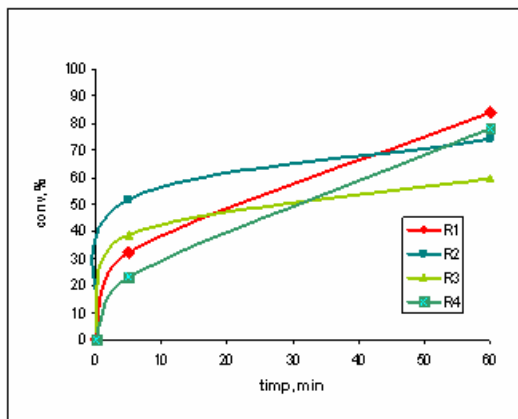
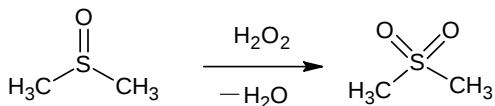


Figura III.64. Conversia MFS in functie de timpul de reactie pentru 4 cicluri de reactie (R1-R4)

Un alt aspect important analizat a fost așa numita „eterogenitate” a catalizei sau fenomenul de „leaching”. În acest scop filtratul obținut după fiecare ciclu a fost utilizat ca mediu de reacție pentru un nou amestec MFS- H_2O_2 , în absența catalizatorului solid. În cele patru teste efectuate conversia sulfurii a fost de maximum 8% pentru o durată de 60 minute (care ar putea fi atribuită oxidării directe cu apă oxigenată, v. de exemplu figura III.59). Aceasta este o dovadă că speciile pe baza de molibden nu au trecut în soluție și că reacția este catalizată eterogen de către speciile imobilizate între lamelele nanocompozitelor.

III.2.1.4. Oxidarea dimetilsulfoxidului în mediu apos

Dimetilsulfoxidul (DMSO) este un solvent utilizat curent în diferite aplicații industriale, fapt pentru care el este prezent în apele reziduale. DMSO este un produs solubil în apă și este considerat că fiind rezistent la biodegradare. Forma oxidată, sulfona, este însă un compus care se degradează mai ușor pe cale biologică. În cadrul acestei teze am studiat performanțele unor materiale nanocompozite cu W în reacția de oxidare a DMSO cu H_2O_2 . Oxidarea a fost realizată în apă, la 30 °C folosind un raport stoechiometric H_2O_2 :DMSO = 1:1. În urma reacției se formează selectiv dimetilsulfona.



In figura III.76 este prezentata variatia conversiei DMSO in functie de timpul de reactie pentru catalizatorul W-SH-4.

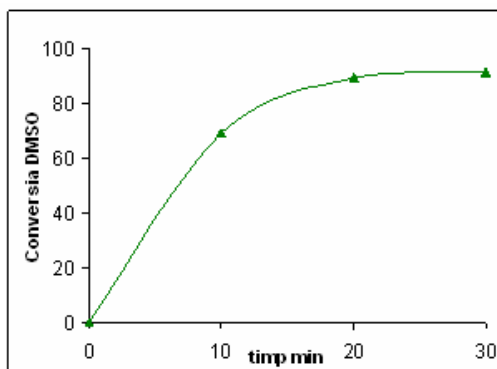


Figura III.76. Profilul cinetic al oxidarii DMSO; catalizator W-SH-4, T = 30 °C, solvent - apa

In ciuda conditiilor foarte blande de reactie se observa o activitate catalitica remarcabila pentru acest material. In general materialele nanocompozite au aratat o foarte bune activitate pentru oxidarea acestei molecule reactive, inasa ca si in cazul sulfurilor, conversia DMSO depinde de tipul de catalizator. De exemplu dupa 20 de minute de reactie, in conditii identice, pentru nanocompozitul W-AT-3 conversia DMSO este 60%, iar pentru catalizatorul cu molibden, Mo-SH-2 aceasta este de 85%.

III.2.1.5. Mecanismul oxidarii compusilor cu sulf catalizata de nanocompozite cu W

In ceea ce priveste mecanismul reactiei catalitice de oxidare a sulfurilor organice, in figura III.77 se prezinta cazul mai simplu cand speciile active sunt anionii de tungstat. Aceste specii, de altfel se intercaleaza si cel mai usor intre lamelele de HDL. In prezenta agentului de oxidare apa oxigenata, aceste specii sunt usor oxidate formand mai intai un oxocomplex (2) si putand merge pana la compusul bisperoxo (3b). Cele doua trepte de oxidare sunt descrise prin caile de reactie (A) si (B). In calea (A), gruparea peroxo activa este formata din ciclul metal-dioxigen (3a sau 3b la oxidare avansata).

De notat ca aceasta grupare peroxo se comporta ca un reactant 1,3-dipolar M^+-O-O^- care este capabil de a forma un complex cu sulfura organica (4). Cheia procesul consta in transferul oxigenului in etapa (5), care conduce la formarea sulfoxidului si reducerea

complexului tungstat din spatiul interlamelar. Mai departe, apa oxigenata va reoxida specia de tungsten cu reformarea componentelor active.

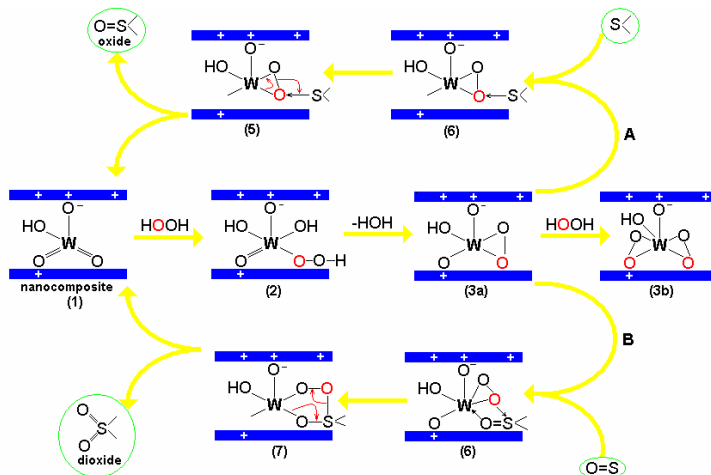


Figura III.77. Mecanismul probabil pentru reactia de sulfoxidare catalizata de specii wolframat

Calea de reactie (B) explica formarea produsului oxidarii avansate (dioxidul). Mai intai in treapta (6) se formeaza un dioxo-complex cu speciile catalitice, apoi are loc insertia sulfoxidului in legatura dintre metal si oxigen, generand un intermediar ciclic de cinci membri (7). Dupa rearanjarea legaturilor, rezulta dioxidul care este desorbit si catalizatorul activ este regenerat prin reoxidare cu peroxid de hidrogen.

CONCLUZII GENERALE

Obiectivul acestei teze a constat in sinteza, caracterizarea si evaluarea potentialului catalitic al unor materiale lamelare nanocompozite cu wolfram si molibden.

Materiale lamelare nanocompozite cu Mo si W

Pe baza rezultatelor obtinute, prezentate pe larg in capitoul al 3-lea al manuscrisului, se pot face urmatoarele comentarii:

- o ambele metode de schimb (conventional si in regim hidrotermal) au permis obtinerea de materiale lamelare nanocompozite cu Mo si W pornind de la un precursor de tip hidrotalcit intercalat cu ioni azotat

- intercalarea de noi specii prin schimb ionic a fost confirmata de rezultatele obtinute prin metodele de caracterizare adecvate
- s-a determinat izoterma de schimb ionic pentru oxoanioni ai molibdenului; profilul acestei izoterme indica modificarile de organizare suferite de speciile cu Mo (de la molibdat la heptamolibdat) in functie de raportul de schimb Mo:Al
- natura speciilor anionice intercalate depinde de concentratia initiala a acestora in mediu de schimb, de metoda de schimb, temperatura, pH-ul. In functie de acesti parametri se pot obtine atat materiale bine organizate, cu o singura specie anionica, cat si solide mai putin organizate ce contin doua sau mai multe specii anionice intercalate
- prin schimb ionic direct se obtin materiale cu o cristalinitate diminuada, in timp ce prin schimb ionic hidrotermal cristalinitatea este comparabila cu cea a precursorilor

Reactiile catalitice de oxidare cu apa oxigenata

Materialele nanocompozite cu Mo si W au fost utilizate drept catalizatori de oxidare a compusilor cu sulf, ciclooctenei si antracenului. Pentru reactia de sulfoxidare, realizata la temperaturi de 30-70 °C, au fost utilizate trei molecule model: metil-fenil-sulfura (MFS), dibenzotiofenul (DBT) si dimetilsulfoxidul (DMSO). Oxidarea catalitica cu apa oxigenata a compusilor cu sulf a condus la urmatoarele concluzii:

- oxidarile sunt foarte selective, obtinandu-se sulfoxid si sulfona (in cazul sulfurilor) si sulfone in cazul oxidarii tiofenului si sulfoxidului
- MFS si DMSO pot fi oxidate eficient la temperaturi de 30-40 °C, in timp ce pentru DBT sunt necesare temperaturi de 50-70°C
- nanocompozitele cu Mo obtinute prin schimb ionic hidrotermal sunt mai active decat cele obtinute prin schimb ionic conventional, atat in oxidarea sulfurii cat si a dibenzotiofenului; pentru materialele obtinute prin aceeasi metoda, cele care contin specii de tip heptamolibdat conduc la valori TOF mai mari fata de cele cu specii de tip molibdat
- catalizatorii cu W obtinuti prin schimb ionic conventional sunt mai activi decat cei rezultati din schimb ionic hidrotermal; speciile parawolframata sunt mai performante decat cele de tip monomer (wolframata)

- o energiile de activare evaluate prin metoda Arrhenius sunt situate in domeniul 40-50 KJ/mol
- o natura solventului joaca un rol important in cinetica reactiei de oxidare. Astfel, pentru nanocompozitele cu W s-a obtinut urmatoarea ordine de activitate in functie de solvent: acetonitril > alcooli (metanol, etanol) > acetona = 1,4-dioxan. Oxidarea DMSO s-a realizat in mediu apos cu foarte bune rezultate
- o studiul de reciclare a catalizatorului a indicat faptul ca materialele catalitice sunt stabile si ca fenomenul de „leaching” este neglijabil

Activitatea stiintifica privind subiectul Tezei de doctorat

Lucrari publicate in reviste de specialitate

1. „V-, Mo- and W-containing layered double hydroxides as effective catalysts for mild oxidation of thioethers and thiophenes with H_2O_2 ”, A. L. Maciucă, **C. E. Ciocan**, E. Dumitriu, F. Fajula, V. Hulea, *Catalysis Today*, 138 (2008) 33-37
2. „New heterogeneous catalysts for mild oxidation of S-containing organic compounds ” V. Hulea, A.L. Maciucă, A.M. Cojocariu, **C.E. Ciocan**, E. Dumitriu, *Comptes Rendus Chimie*, 12 (2009) 723-730

Lucrari prezentate in cadrul unor manifestari stiintifice cu participare internationala

A. Bendrea, E. Dumitriu , **C.E. Ciocan** , V. Hulea, A. Nastro - „Sinteza materialelor nanohibride: incorporarea acidului flavianic in hidroxizi dubli lamelari de tip zinc-aluminiu, Conferinta Internationala RomCat , Bucuresti (06/2007)

A. Maciucă, **C.E. Ciocan**, A.M. Cojocariu, V. Hulea – „Noi catalizatori folositi in oxidarea blanda a compusilor cu sulf” Congres GECat, Hammamet, Tunisia(05/2008)

A. Maciucă, **C.E. Ciocan**, A.M. Cojocariu, V. Hulea – „ Catalizatori folositi in oxidarea blanda a disulfurilor organice” 4^{eme} Journee Ecole Doctorale Sciences Chimiques Balard ENSCM , Montpellier (11/2009)

Lucrari prezentate in cadrul unor manifestari stiintifice cu participare nationala

C.E. Ciocan, E. Dumitriu - „Progrese in sinteza si caracterizarea materialelor stratificate” Zilele Facultatii de Inginerie Chimica 4, Universitatea Tehnica „Gh.Asachi”, Iasi (01/2007)

C.E Ciocan , A. Bendrea, V. Hulea, E. Dumitriu - „Formarea nanocompozitelor hibride organo-anorganice prin intercalarea colorantilor in hidroxizi dubli lamelari” Zilele Facultatii de Inginerie Chimica 5, Universitatea Tehnica „Gh.Asachi”, Iasi (12/2007).

Bibliografie

- Adam W., Hermann A., Lin J., Saha-Moller, R., J. Org. Chem. 59 (1994) 8281
Adam W., Mitchell C.M., Saha-Moller C.R., Tetrahedron 50 (1994) 13121
Adolfsson H. In Modern Oxidation Methods; Beackvall, J.-E., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004; pp 21-49
Baserga A., Russo V., Di Fonzo F., Bailini A., Cattaneo B., Casari C.S., Li Bassi A., Bottani C.E., Thin Solid Films 515 (2007) 6465
Beiles R.G., Rozmanova Z.E., Andreeva O.B., Russ. J. Inorg. Chem. 14 (1969) 1122
Cavani F., Ballarini N., in Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: Design, Reactions and Characterization (Ed.: N. Mizuno), Wiley-VCH, Weinheim, 2009, p. 289
Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., Catal. Today 11 (1991) 173
Cavani F., Trifiro F., Appl. Catal. A 88 (1992) 115
Dumitriu E., Guimon C., Cordoneanu A., Casenave S., Hulea T., Chelaru C., Martinez H., Hulea V., Catal. Today 66 (2001) 529
Frost R.L., Musumeci A.W., J. Colloid Interface Sci. 302 (2006) 203
Gallo J.M.R., Pastore H.O., U Schuchardt., J. Catal. 243 (2006) 57
Gao G., Cheng S., An Y., Si X., Fu X., Liu Y., Zhang H., Wu P., He M.Y., ChemCatChem 2 (2010) 459
Hulea V., Maciucă A.L., Fajula F., Dumitriu E., Appl. Catal. A: Gen. 313 (2006) 200
Hulea V., Maciucă A.L., Cojocariu A.M., Ciocan C.E., Dumitriu E., Comptes Rendus Chimie 12 (6-7) (2009) 723
Hutchings G.J., Scurrell M.S., CATTECH 7 (2003) 90
Kloprogge J.T., Frost R.L., in Layered Double Hydroxides: Present and Future, V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001, 9. 139
Maciucă A.L., Teza de doctorat, UT Iasi-Universitatea Montpellier 2, 2007
Maciucă A.L., Ciocan C.E., Dumitriu E., Fajula F., Hulea V., Catal. Today 138 (2008) 33
Quin E.W., J. Jpn. Petrol. Inst. 51 (2008) 14
Rafelt J.S., Clark J.H., Catal. Today 57 (2000) 33
Rahman M.B.A., Basri M., Hussein M.Z., Rahman R.N.Z.A., Zainol D.H. and Salleh A.B., (2004), Appl. Biochem. Biotech., 118, 313
Swern D., in Organic Peroxides, Swern D. Ed. , Wiley, New York, 1970, p. 313-516
Tajima Y., Curr. Top. Biochem. Res. 4 (2001) 129