



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 TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică
și Protecția Mediului



CERCETĂRI PRIVIND EFECTUL DE MEMORIE STRUCTURALĂ A ARGILELOR ANIONICE DE TIP LDH

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat:

Prof. Univ. Dr. Ing. Gabriela Carja

Doctorand:

Chim. Elena Hușanu

IAȘI - 2011



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”.

Proiectul „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”, POSDRU/6/1.5/S/9, ID 6681, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Îmbunătățirea formării viitorilor cercetători în cadrul ciclului 3 al învățământului superior - studiile universitare de doctorat - cu impact asupra creșterii atractivității și motivației pentru cariera în cercetare”.

Proiect finanțat în perioada 2008 - 2011.

Finanțare proiect: 14.424.856,15 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea “Vasile Alecsandri” din Bacău

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Gabriel LAZĂR

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
R E C T O R A T U L

Către

.....

Vă facem cunoscut că, în ziua de 24.11.2011 la ora , în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**“CERCETĂRI PRIVIND EFECTUL DE MEMORIE STRUCTURALĂ A
ARGILELOR ANIONICE DE TIP LDH”**

elaborată de chimist **Elena Hușanu**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|-----------------------|
| 1. <i>Prof. univ. dr. ing.</i> Ioan Mămăligă
Universitatea Tehnică „ Gh.Asachi”, Iași | președinte |
| 2. <i>Prof. univ. dr. ing.</i> Gabriela Carja
Universitatea Tehnică „ Gh.Asachi”, Iași | conducător științific |
| 3. <i>Prof.univ. dr. ing.</i> Dragoș Ciuparu
Universitatea Petrol- Gaze din Ploiești | referent oficial |
| 4. <i>Prof. univ. dr. ing.</i> Mihai Gîrțu
Universitatea Ovidius, Constanța | referent oficial |
| 5. <i>Prof. univ. dr. ing.</i> Daniel Sutiman
Universitatea Tehnică „ Gh.Asachi”, Iași | referent oficial |

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

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


RECTOR,
Prof.univ.dr.ing. **ION GIURMA**

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

Mulțumiri

Sunt conștientă că finalizarea unei teze de doctorat, prin care se încheie o etapă importantă din pregătirea mea profesională, nu reprezintă doar munca și efortul meu, ci se datorează și celor care m-au ajutat și mi-au fost alături, cu care, pot să spun că am format o echipă, o familie pe plan profesional. Acestor oameni minunați care mi-au dăruit informație și afecțiune, care și-au rupt din timpul lor pentru a-mi fi de ajutor mie, doresc să le aduc recunoștința mea și mă tem că-mi vor fi sărace cuvintele în raport cu efortul domniilor lor.

Alese mulțumiri conducătorului științific, doamnei Prof. Dr. Ing. Gabriela Carja, îi mulțumesc pentru efortul depus și pentru răbdarea de care a dat dovadă în formarea mea profesională și pentru îndrumarea competentă și permanentă pe parcursul acestei lucrări.

Doresc să adresez sincere mulțumiri membrilor comisiei: domnului Prof. dr. ing. Dragoș Ciuparu, domnului Prof. dr. ing. Mihai Gîrțu și domnului Prof. dr. ing. Daniel Sutiman pentru răbdarea de a analiza prezenta teză și pentru sugestiile valoroase oferite.

Mulțumirile mele se adresează colectivului de cercetare din cadrul laboratorului doamnelor Conf. Dr. Gabriela Ciobanu și Ș. L. Dr. Gabriela Apostolescu precum și domnului Ș. L. Dr. Ing. Nicolae Apostolescu care m-au încurajat și înțeles pe tot parcursul acestor ani.

Mulțumesc colegilor pentru sprijinul oferit și atmosfera plăcută creată în laborator.

De asemenea, îmi manifest cu drag recunoștința față de mama și tatăl meu, Elena Olguța și Iosif, pentru suportul moral și ajutorul acordat pe toată această perioadă și de asemenea mulțumesc surorii mele care m-a încurajat și înțeles.

CUPRINS

INTRODUCERE.....	6
PARTEA I. STADIUL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU.....	10
CAPITOLUL I. ARGILE ANIONICE DE TIP LDHs CA MATERIALE CU EFECT DE MEMORIE STRUCTURALĂ.....	11
I.1. Efectul de memorie structurală ca proprietate specifică matricilor de argile anionice.....	11
I.2. Tratamentul termic și legătura sa cu efectul de memorie structurală a argilelor anionice de tip LDHs.....	20
I.3. Mecanisme ale manifestării efectului de memorie structurală la materialele de tip LDHs.....	22
I.4. Aplicații ale argilelor anionice tip LDHs privite prin prisma efectului de memorie structurală.....	31
CAPITOLUL II. METODE DE CARACTERIZARE FIZICO-CHIMICĂ UTILIZATE ÎN STUDIU ARGILELOR ANIONICE LDHs ÎN CORELAȚIE CU MANIFESTAREA DE EFECT DE MEMORIE STRUCTURALĂ.....	35
II.1. Tehnici de analiză ale proprietăților fizico- chimice.....	36
II.1.1. Caracterizarea structurală folosind difracția de raze X (XRD).....	36
II.1.2. Caracterizarea structurală folosind analiza IR cu transformata Fourier (FTIR).....	38
II.1.3. Caracterizarea structurală folosind analiza termogravimetrică / termodiferențială (TG / DTG / DTA).....	39
II.1.4. Microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	43
II.1.5. Microscopia electronică de transmisie (TEM).....	48

II.1.6. Spectroscopia de raze X cu fotoelectroni (XPS).....	51
PARTEA A II A. REZULTATE ALE CERCETĂRII PRIN ACTIVITATEA DE DOCTORAT; CONTRIBUȚII PROPRII.....	53
CAPITOLUL III. ARGILE ANIONICE DE TIP LDH PRECURSOARE.....	54
III.1. Proceduri de fabricație ale argilelor anionice LDH precursoare.....	54
III.2. Studiul caracteristicilor fizico-chimice ale argilelor de tip LDHs precursore.....	57
III.3. Concluzii.....	63
CAPITOLUL IV. MATERIALE DE TIP ARGILE ANIONICE LDHs OBTINUTE PRIN EFECTUL DE MEMORIE STRUCTURALĂ; PROCEDURI DE FABRICAȚIE; CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE SPECIFICE.....	66
IV.1. Efectul de memorie structurală manifestat prin metoda reconstrucției ca și procedură de fabricație.....	66
IV.2. Proprietăți fizico-chimice ale argilelor reconstruite prin efectul de memorie structurală	67
IV.2.1 Studii asupra cazului reconstrucției prin efect de memorie a materialelor de tip Ni/LDH în soluție de NiSO ₄	67
IV.2.2 Studii asupra cazului reconstrucției prin efect de memorie a materialelor de tip Cu/LDH în soluție de Cu(COOH) ₂	77
IV.2.3 Studii asupra cazului reconstrucției prin efect de memorie a materialelor de tip Co/LDH obținute prin metoda reconstrucției în soluție CoSO ₄	85
IV.2.4 Studii asupra cazului reconstrucției prin efect de memorie a materialelor de tip Cr/LDH în soluție de CrSO ₄	93
IV.2.5 Studii asupra cazului reconstrucției prin efect de memorie a materialelor de tip Fe/LDH în soluție de FeSO ₄	98
IV.2.6 Studii asupra cazului reconstrucției prin efect de	

memorie a materialelor de tip Ce/LDH în soluție de Ce(SO ₄) ₂	101
IV.2.7 Efectul de memorie structurală a argilelor de tip LDH și legătura sa cu proprietățile interstrat.....	103
IV.3 Concluzii.....	115
CAPITOLUL V. STUDIUL EFECTULUI DE MEMORIE STRUCTURALĂ A ARGILELOR ANIONICE DE TIP LDHs FOLOSIND MEDII SPECIFICE.....	117
V.1. Sinteza de materiale pe bază de MgAlLDH, ZnAlLDH și NiAlLDH în medii organice specifice (carbon, glucoză, acetat, poliol, surfactanți anionici).....	118
V.2. Studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor de tip LDHs reconstruite în medii organice specifice (carbon, glucoză, acetat, poliol, surfactanți anionici).....	121
V.3. Concluzii.....	145
CAPITOLUL VI. ARGILELE ANIONICE DE TIP LDHs OBȚINUTE FOLOSIND EFECTUL DE MEMORIE STRUCTURALĂ CA MATERIALE CU PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE.....	147
VI.1 Studiul cazului Ni/MgAlLDH.....	148
VI.2 Studiul cazului Ni/MgFeAlLDH.....	150
VI.3 Concluzii.....	154
CONCLUZII GENERALE.....	155
Activitatea științifică privind subiectul tezei de doctorat ..	158
BIBLIOGRAFIE.....	161

Rezumatul lucrării prezintă, într-o formă succintă, rezultatele originale obținute și concluziile generale. La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, figuri și tabele utilizate în cadrul tezei.

INTRODUCERE

Eforturile cercetătorilor din întreaga lume pentru a obține noi materiale cu proprietăți complexe, capabile să genereze aplicații multifuncționale, se concentrează și asupra modului de autoasamblare și autoorganizare a nanostructurilor simple în formulări mai complexe - capabile să cumuleze proprietățile componentelor.

Hidroxizii dublu lamelari (LDHs) fac parte din clasa argilelor anionice, ce au o structură de tip brucit, $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$, în care o parte din cationii metalelor divalente sunt substituiți izomorf cu cationi ai metalelor trivalente. În acest context structurile de tip LDHs se încarcă pozitiv; stabilitatea structurii este asigurată de anioni cu rol de compensare de sarcină aflați în spațiul interlamelar. Argilele anionice de tip LDHs prezintă proprietăți specifice, ca de exemplu: suprafață specifică mare, capacitate de schimb ionic ridicată, stabilitate termică, biocompatibilitate, toate acestea fiind responsabile de utilizarea lor pentru diverse aplicații: cataliză, fotocataliză, biomedicină, electrochimie, protecția mediului.

Una din cele mai interesante proprietăți ale argilelor anionice de tip LDHs o reprezintă efectul lor de *memorie structurală*. Această proprietate constă în reconstrucția spontană a matricii stratificate de tip LDHs în soluții ce conțin diferiți anioni - după ce în prealabil structura stratificată a argilei a fost distrusă printr-un proces de calcinare. Literatura de specialitate nu prezintă informații detaliate asupra manifestării proprietății de efect de memorie structurală a matricilor de tip LDHs în medii apoase conținând săruri metalice ($\text{Me}^{x+}\text{Y}^{z-}$).

În acest context, activitățile de cercetare ale căror rezultate sunt descrise în teza de doctorat au avut ca scop fabricarea studiul caracteristicilor și aplicații specifice ale ansamblelor nanostructurate de tip nanoparticule de oxizi metalici/ argile anionice de tip LDHs folosind manifestarea *efectului de memorie structurală* a materialelor de tip LDHs în medii apoase de săruri metalice. A fost elaborată o procedură simplă de fabricație a nanoarhitecturilor de tip: nanoparticule de oxizi metalici/matrice LDHs și

de asemenea s-au obținut cunoștințe noi privind manifestarea *efectului de memorie structurală* al argilelor anionice LDHs în medii de reconstrucție specifice.

Un rezultat nou și original, față de literatura de specialitate îl constituie obținerea și depunerea de nanoparticule oxizi metalici pe suprafața matricilor de tip LDHs folosind reconstrucția prin „efect de memorie structurală” a argilelor anionice în medii de soluții apoase de tip săruri metalice ($\text{Me}^{x+}\text{Y}^{z-}$). Nanostructurile obținute posedă proprietățile cumulate ale argilelor precursorare și a nanoparticulelor de oxizi metalici suportate.

Ca aplicații ale acestor materiale s-au studiat proprietățile lor fotocatalitice în degradarea unor coloranți industriali și a unor poluanți organici.

Proprietățile fotocatalitice studiate ale materialelor de tip ansamble nanostructurate de tip nanoparticule de oxizi metalici/matrici de argila LDHs au scos în evidență faptul că atât condițiile specifice procedurii de reconstrucție structurală cât și diversitatea compozițională a argilei joacă un rol important în stabilirea trăsăturilor fotochimice ale probelor testate.

Obiectivele tezei de doctorat sunt:

- obținerea de informații și cunoștințe noi privind manifestarea efectului de memorie structurală a argilelor anionice de tip LDHs în medii de reconstrucție specifice. S-a studiat proprietatea argilelor anionice de tip LDHs de a-și manifesta *efectul de memorie structurală* atât în medii de reconstrucție pe baza de componenți organici (e.g. medii de carbon , acetat, poliol) dar și în soluții apoase de săruri metalice ($\text{Me}^{x+}\text{Y}^{z-}$);
- studiul proprietăților fizico-chimice ale ansamblelor nanostructurate fabricate pe baza de *efect de memorie structurală* a fost realizat prin analize: XRD - difracția de raze X, FTIR - spectrometria IR cu transformată Fourier, SEM - microscopia electronică de baleiaj, TEM - microscopia electronică de transmisie XPS – spectroscopia fotoelectronică de raze X, UV-Vis spectrofotometria în domeniul ultraviolet-visibil, TG/DTG/DTA- analiza termogravimetrică.
- studiul aplicațiilor noilor materiale s-a realizat folosind manifestarea *efectului de memorie structurală* în corelație cu modelarea caracteristicile fizico-chimice;

Noutatea și originalitatea rezultatelor obținute rezidă în:

- stabilirea de noi formulări compoziționale de tip ansamble nanostructurate de tip nanoparticule de oxizi metalici depuse pe matrici de tip LDHs;
- obținerea de noi cunoștințe privind manifestare efectului de memorie structurală a materialelor de tip LDHs în medii de reconstrucție specifice;
- obținerea de ansamble nanostructurate de tip nanoparticule de oxizi metalici depuse pe matrici de tip LDHs - ca noi organizări nanoarhitecturale care combină într-un singur material atât proprietățile argilei cât și a nanoparticulelor de oxizi metalici;
- studierea aplicațiilor ansamblelor nanostructurate de tip nanoparticule de oxizi metalici / matrici LDHs ca noi formulări fotocatalitice în procesul de degradare a unor ape uzate sintetice cu conținut de coloranți industriali (Dremaren Navy și Dremaren Red) și a unor poluanți organici;

Teza de doctorat este structurată astfel:

Partea I - Stadiul actual al cunoașterii care cuprinde două capitole.

Partea a II a - Rezultatele cercetării prin activitatea de doctorat este alcătuită din patru capitole.

În teza de doctorat sunt incluse și capitolele: Introducere, Concluzii generale, Activitatea științifică și Bibliografie.

Primul capitol al tezei tratează aspecte privind structura și proprietățile specifice ale argilelor anionice de tip LDHs insistând asupra datelor existente în literatura de specialitate privind manifestarea efectului de memorie structurală a materialelor de tip argile anionice LDHs. Acest capitol prezintă și aplicații ale argilelor anionice de tip LDHs obținute pe baza manifestării efectului de memorie structurală.

În al doilea capitol sunt descrise tehnicile de caracterizare a materialelor de tip matrici anorganice LDHs. Este prezentată utilitatea tehnicii de caracterizare fizico-chimica în analiza materialelor de tip LDHs, schematizarea principiului de funcționare a echipamentului folosit, modul de obținere și interpretare a rezultatelor.

Capitolul 3 include rezultatele obținute în timpul activităților de cercetare desfășurate. Sunt prezentate metodele de fabricare și caracteristicile fizico-chimice a argilelor anionice de tip LDHs ca matrici precursorare. Sunt descrise de asemenea procedurile de fabricație privind sinteza materialelor de tip LDHs: MgAlLDH,

ZnAlLDH, MgFeAlLDH cât și caracteristicile fizico-chimice ale acestor materiale studiate prin analizele: XRD - difracție de raze X, FTIR - spectrometrie IR cu transformată Fourier, SEM - microscopie electronică de baleiaj, TEM - microscopie electronică de transmisie.

Capitolul 4 descrie modul de fabricare și proprietățile fizico-chimice ale ansamblelor nanostructurate de tip nanoparticule de oxizi metalici depuse pe matrici LDHs obținute pe baza *efectului de memorie structurală*. De asemenea s-au obținut ansamble nanostructurate derivate de tip Me/LDHs precum: Ni/MgFeAlLDH, Ni/MgAlLDH, Co/MgAlLDH, Co/ZnAlLDH, Cr/ZnAlLDH, Cr/MgAlLDH. A fost studiată atât manifestarea efectului de memorie al argilelor anionice de tip LDHs în corelație cu proprietățile de suprafață ale ansamblelor nanoarhitecturale fabricate cât și manifestarea efectului de memorie structurală în corelație cu proprietățile interstrat ale matricei stratificate de tip LDHs.

Capitolul 5 descrie fenomenul de reconstrucție a argilelor anionice de tip LDHs în medii specifice de carbon, poliol și acetat pentru matricile de tip MgAlLDH și NiAlLDH. Rezultatele arată că s-au obținut particularități structurale, texturale și morfologice specifice noilor formulări hibride – care sunt diferite față de cele ale argilele matrici de tip LDHs precursorare.

Capitolul 6 prezintă aplicațiile ale materialelor studiate în fotodegradarea catalitică a unor coloranți textili și a unor poluanți organici. S-au investigat proprietățile de adsorbție în domeniul ultraviolet și vizibil ale materialelor de tipul Ni/MgAlLDH și Ni/MgFeAlLDH obținute prin efectul de memorie structurală cât și pentru argilele precursorare folosite în obținerea ansamblelor nanostructurate derivate.

Rezultatele obținute au fost valorificate prin publicarea a 5 articole în reviste cotate ISI și participarea la 9 manifestări științifice naționale și internaționale.

CAPITOLUL III

ARGILE ANIONICE DE TIP LDHs PRECURSOARE

III. 1 Proceduri de fabricație ale argilelor anionice LDHs precursorare

Hidroxizii dublu lamelari (LDHs) au remarcabila proprietate de a-și reface structura inițială pe baza așa numitului „efect de memorie”. În figura III.1 este reprezentat schematic protocolul experimental de obținere a materialelor de tip LDHs precursorare.

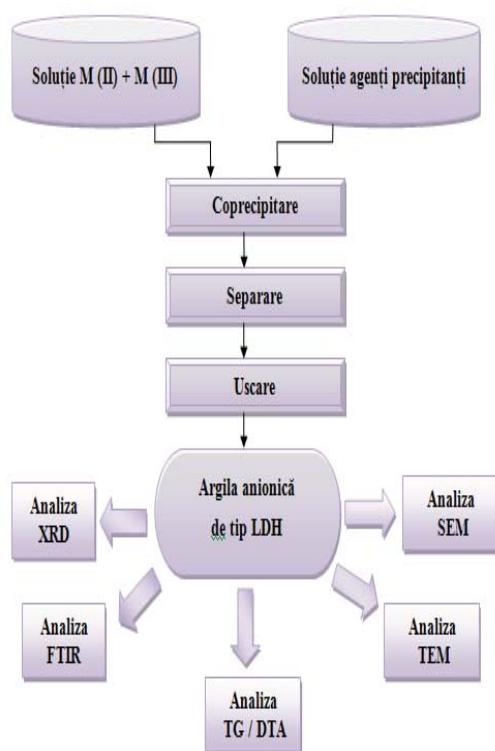


Figura III.1. Reprezentarea schematică a protocolului experimental pentru sinteza argilelor anionice de tip LDHs



Figura III.2. Instalația experimentală pentru obținerea argilelor anionice de tip LDH precursorare.

precursorare.

III. 2 Studiul caracteristicilor fizico-chimice ale argilelor de tip LDH precursorare

Un factor important în caracterizarea ansamblelor nanostructurate de tip LDH este analiza structurală. Difrakția de raze X este una din cea mai importantă analiză structurală pentru argilele anionice de tip LDH. Aceasta tehnică furnizează informații despre structura cristalină sau amorfă, grupul spațial, tipul legăturilor, identificarea fazelor etc.

În figura III.3 sunt prezentate particularitățile structurale ale argilelor anionice matrici.

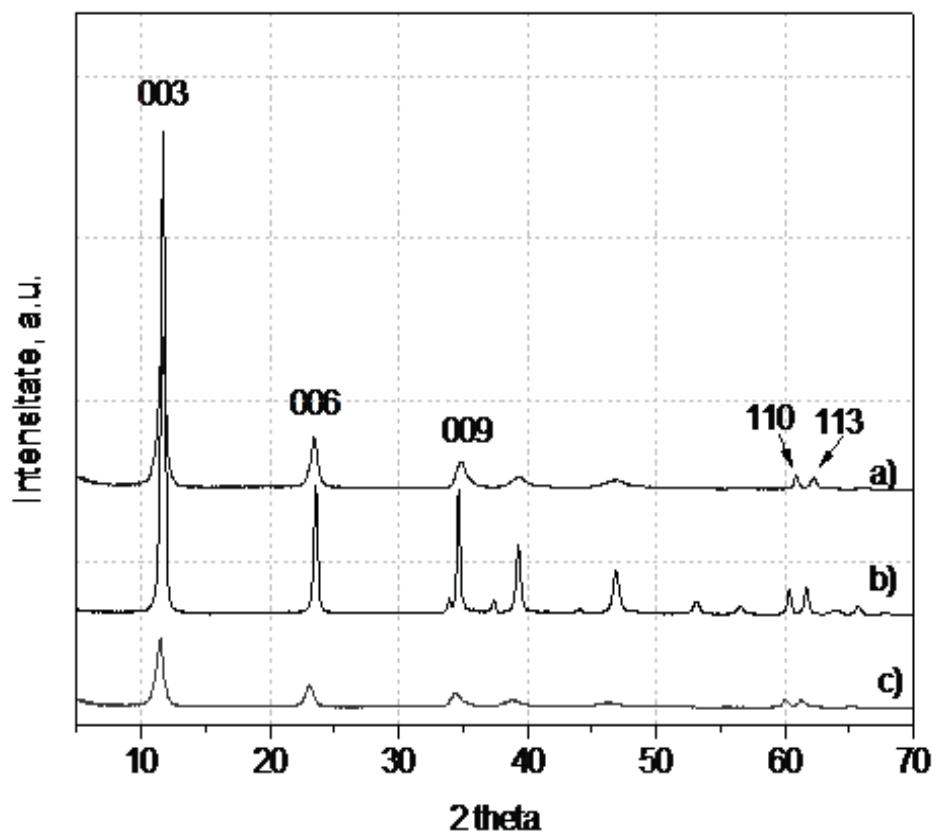


Figura III.3. Difractograma de raze X pentru argile precursorare: a) MgAlLDH, b) ZnAlLDH, c) FeAlLDH.

Difractogramele au fost înregistrate în domeniul $0-70\ 2\theta\ (^{\circ})$ cu un pas de 0.013° iar timpul de numărare a fost de 20 de s/pas.

În figura III.3 sunt prezentate particularitățile structurale ale argilelor anionice matrici. În intervalul $0-70\ 2\theta^{\circ}$ toate cele trei probe prezintă faze cristaline tipice LDHs cu reflexii înalte și ascuțite la valori mici ale $2\ \theta^{\circ}$ atribuite planurilor bazale (001).

Pentru cele trei argile anionice sintetizate prin metoda coprecipitării directe parametrul a are valoarea de aproximativ $3\ \text{\AA}$ iar parametrul c are valoarea aprox. $22.5\ \text{\AA}$. Distanța dintre lamele d a fost $0.77\ \text{nm}$.

Spectrele FTIR din figura III.4 prezintă benzile de adsorbție caracteristice compușilor de tip hidrotalcit.

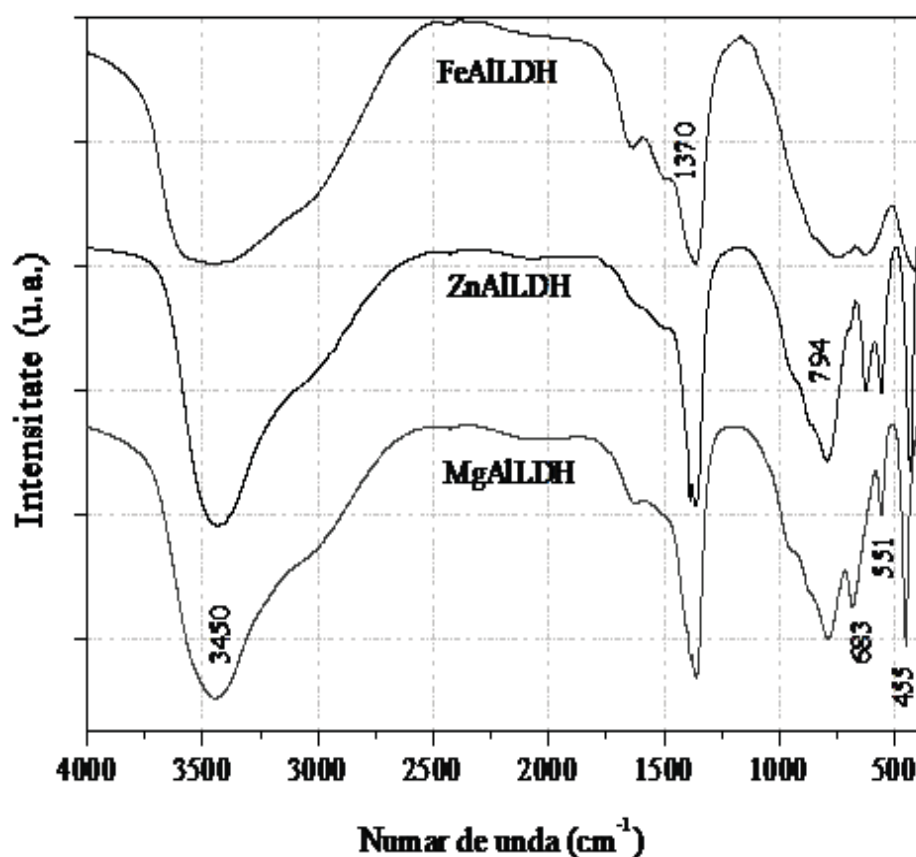


Figura III.4. Spectre FTIR pentru argilele precursorare.

Precursorii MgAILDH și ZnAILDH prezintă o bandă de adsorbție intensă cu maximul de adsorbție la $3450\ \text{cm}^{-1}$ atribuit vibrațiilor de întindere ale legăturilor de hidrogen

din grupările hidroxil din interiorul straturilor brucitice dar și a moleculelor de apă situate la suprafața și în interiorul lamelelor. Banda intensă situată la valoarea numărului de undă 1370 cm^{-1} este caracteristică modului de vibrație a anionilor carbonat situați în domeniul interstrat al argilelor precursorare. Picurile caracteristice legăturilor M-O, M-O-M sunt prezente în regiunea $450\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ [114]. În figura III.5 sunt prezentate comparativ comportarea termică a argilelor folosite ca precursori în studiul de față.

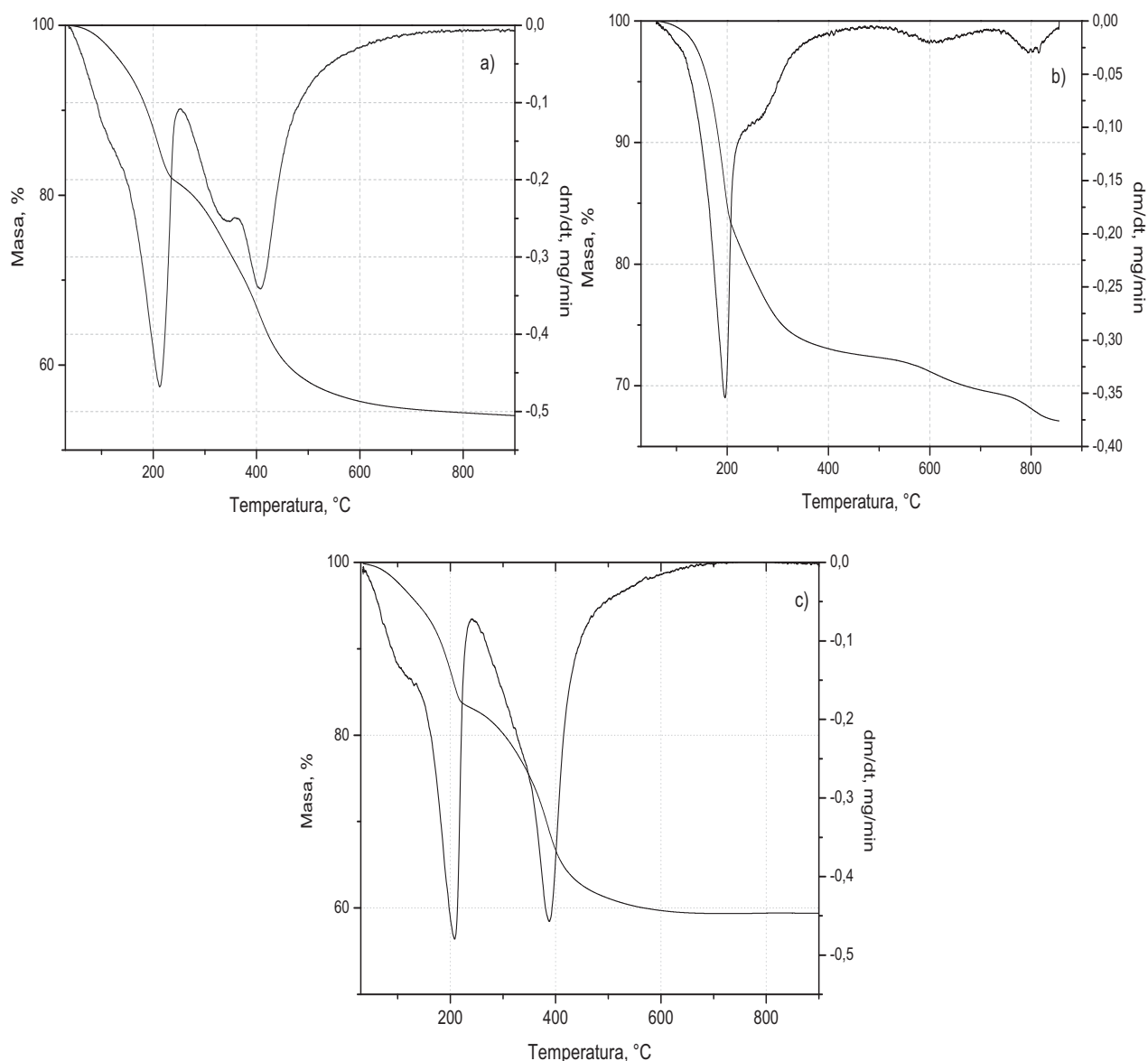
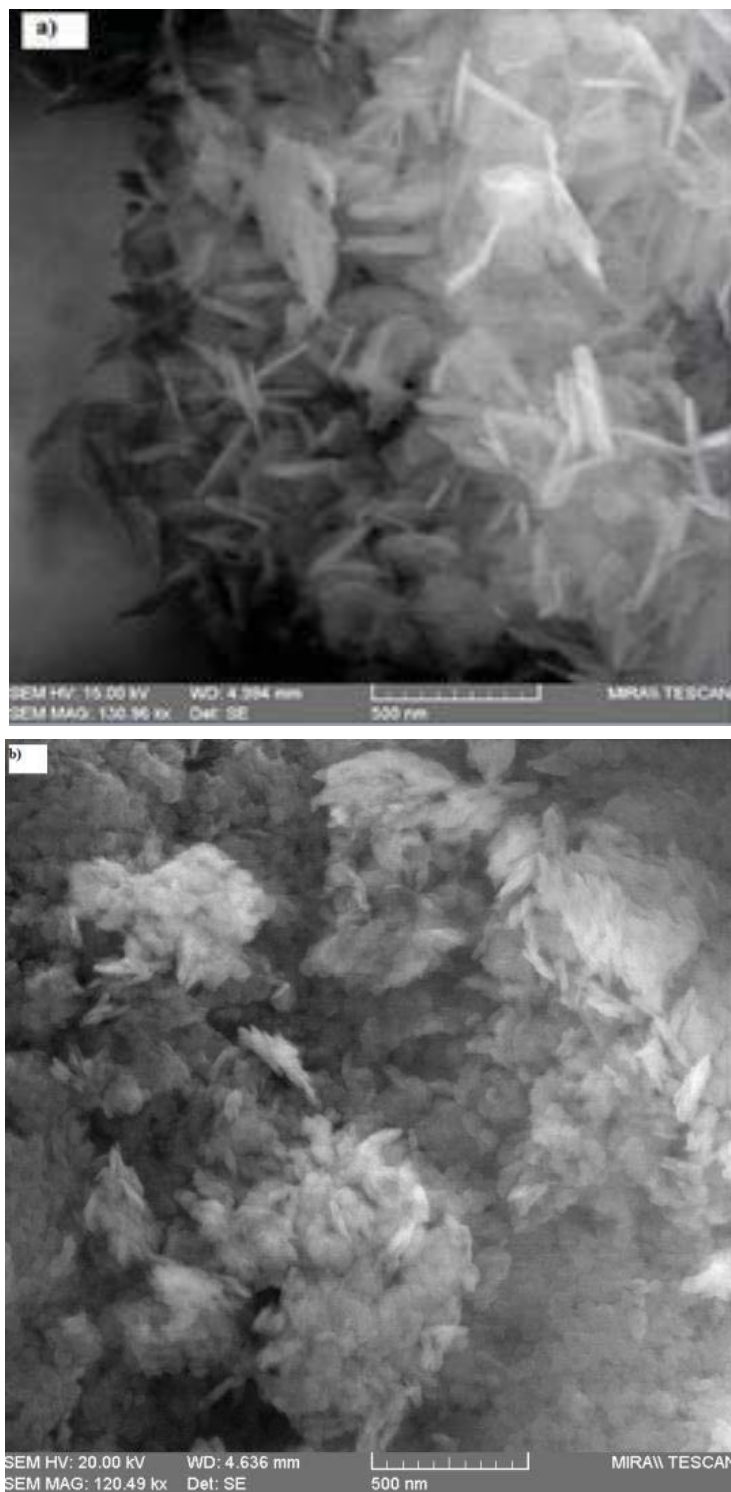


Figura III.5. Diagramele TD/DTG/DTA pentru: a) MgAlLDH, b) ZnAlLDH, c) MgFeAlLDH

În figura III.6 se poate observa modul de interconectare și aglomerare al particulelor.



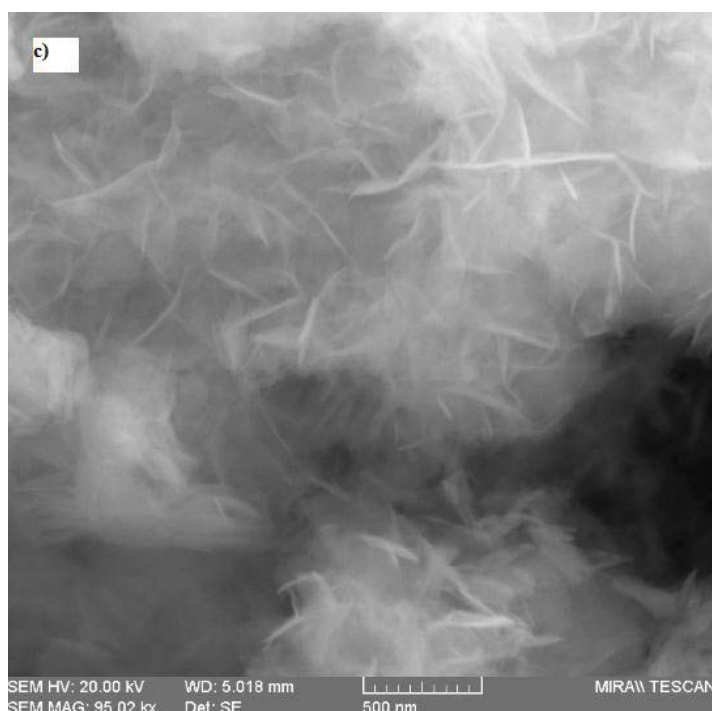


Figura III.6. Fotografii SEM pentru a) ZnAlLDH b) MgAlLDH c) MgFeAlLDH la diferite magnificări.

III. 3 Concluzii

Rezultatele experimentale ce au avut ca subiect sinteza și caracterizarea materialelor de tip hidroxizi dublu lamelari (LDHs), matrici, au condus la formularea câtorva concluzii ce vor fi prezentate în cele ce urmează:

- S-au sintetizat prin metoda coprecipitării directe materialele care vor fi folosite ca matrici pentru a obține ansamblele nanostructurate derivate de tip LDHs.
- Particularitățile structurale ale materialelor precursorare / matrici au fost analizate prin tehnici moderne, de mare rezoluție precum difracție de raze X (XRD), spectroscopie IR cu transformată Fourier (FTIR), analiză termogravimetrică / analiză termică diferențială (TG / DTA). Difracția de raze X cuplată cu analiza FTIR și analiza termogravimetrică / analiza termică diferențială au arătat caracteristici structurale diferite. Particularitățile morfologice au fost investigate cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM).

CAPITOLUL IV

MATERIALE DE TIP ARGILE ANIONICE LDH OBTINUTE PRIN EFECTUL DE MEMORIE STRUCTURALĂ; PROCEDURI DE FABRICAȚIE; CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE SPECIFICE

IV. 1 Efectul de memorie structurală manifestat prin metoda reconstrucției ca și procedură de fabricație

Argilele anionice de tipul MgAlLDH, ZnAlLDH și MgFeAlLDH au fost calcinate la temperatura de 550 °C într-un cuptor de calcinare timp de 3 ore. Argilele proaspăt calcinate au fost adăugate în 500 ml soluție soluție NiSO₄, CrSO₄, CoSO₄, Cu(COOH)₂. Sărurile folosite în obținerea de materiale nanostructurate derivate au fost folosite ca atare fără a fi supuse altor procedee de purificare. Precipitatele obținute au fost maturate la temperatura camerei, centrifugate, spălate și uscat în etuvă la 45 °C.

IV. 2 Proprietăți fizico-chimice ale argilelor reconstruite prin efectul de memorie structurală

Din difractograma de raze X (fig. IV.1) rezultă că atât argilele precursorare dar și cele reconstruite prezintă o singură faza cristalină. Liniile de difracție prezente în intervalul 4-70 2θ ° sunt caracteristice argilelor anionice de tip LDH. În regiunea valorilor mici ale intervalului 2 θ° sunt întâlnite picurile înalte atribuite planurilor bazale (003), (006). Această caracteristică scoate în evidență cristalinitatea crescută a probelor luate în considerare. Picurile atribuite planurilor non-bazale (110) și (113) prezintă tendința de suprapunere pentru probele reconstruite în soluție de Ni₂SO₄.

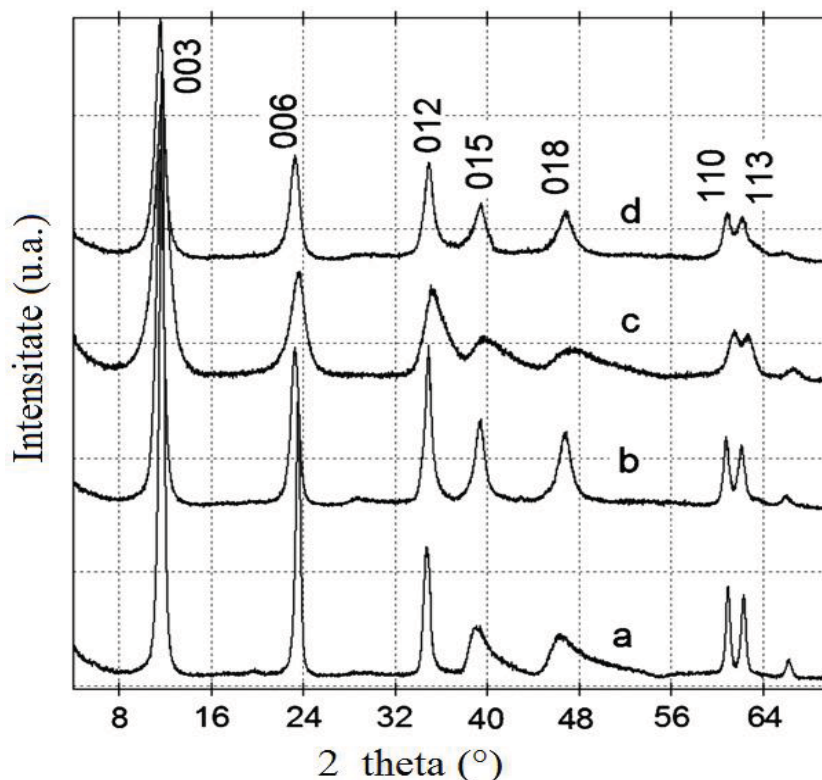


Figura IV. 1. Difractograma de raze X pentru argilele reconstruite în soluție de NiSO_4 :
a) MgAlLDH, b) MgFeAlLDH c) Ni/MgAlLDH d) Ni/MgFeAlLDH.

Tabelul III.1 Caracteristicile structurale ale argilelor anionice luate în considerare

Proba	Parametrii structurali ai argilelor anionice		
	a	c	IFS
MgAlLDH	3.07	22.74	2.78
MgFeAlLDH	2.90	22.17	2.59
Ni/MgAlLDH	3.09	26.13	3.91
Ni/MgFeAlLDH	2.87	24.81	3.74

S-a constatat că în urma procesului de reconstrucție pentru ansamblele nanostructurate Ni/MgAlLDH și Ni/MgFeAlLDH parametrul structural c și distanța

interlamelară (IFS) au crescut față de argilele precursore, demonstrând astfel că în spațiul interlamelar a avut loc pătrunderea anionului SO_4^{2-} .

În figura IV.3 este redată în detaliu regiunea Ni 2p a argilei reconstruite Ni/MgFeAlLDH. Spectrul XPS pentru Ni 2p prezintă în domeniul 882-854 eV patru picuri. Picurile situate în jurul valorii 855 și 873 eV sunt corespunzătoare Ni 2p $3/2$ și respectiv Ni 2p $1/2$. Aceste valori sunt caracteristice Ni în fază oxidată.

În ceea ce privește celelalte două picuri acestea sunt caracteristice liniilor de transfer sau hibridizare a O (2p) $\rightarrow$ Ni (3d). Prezența NiO este înregistrată pentru ambele ansambluri reconstruite în soluție de NiSO_4 .

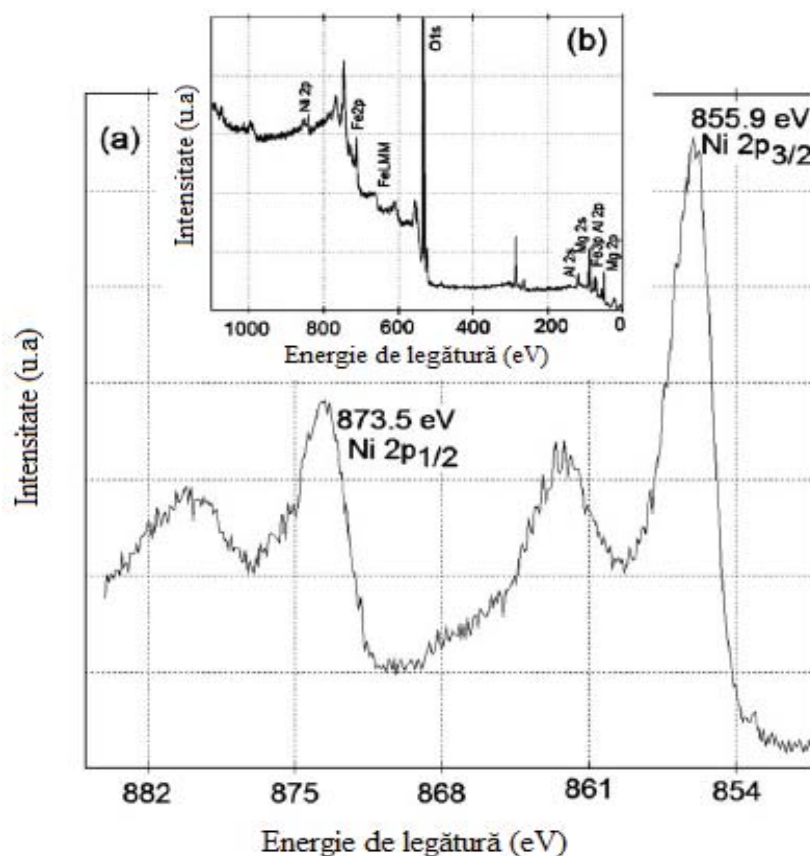


Figura IV. 3. Caracteristicile spectrului XPS pentru: a) regiunea Ni 2p pentru Ni/MgFeAlLDH b) XPS general pentru Ni/MgFeAlLDH.

Analiza XPS a putut fi corelată cu analiza EDX. În spectrul EDX s-a putut observa prezența formei oxidice a nichelului pentru ambele argile reconstruite Ni/MgAlLDH respectiv Ni/MgFeAlLDH (Fig. IV.4) [110].

Se pot observa structuri plate de grosimea a câțiva nanometri cu tendința de a se aglomera. După cum se poate observa în figura IV.8 lamelele prezintă muchii ascuțiți iar lamelele sunt interconectate între ele. Prin efectul de memorie structurală se poate observa că atât lamelele hidroxicale cât și morfologia caracteristică argilei matrice au fost reconstruite. Spre deosebire de argila matrice MgAlLDH cea reconstruită Ni/MgAlLDH prezintă nanoparticule mai mici de aproximativ 10 nm depuse pe structuri mai mari (lamelle hidroxicale).

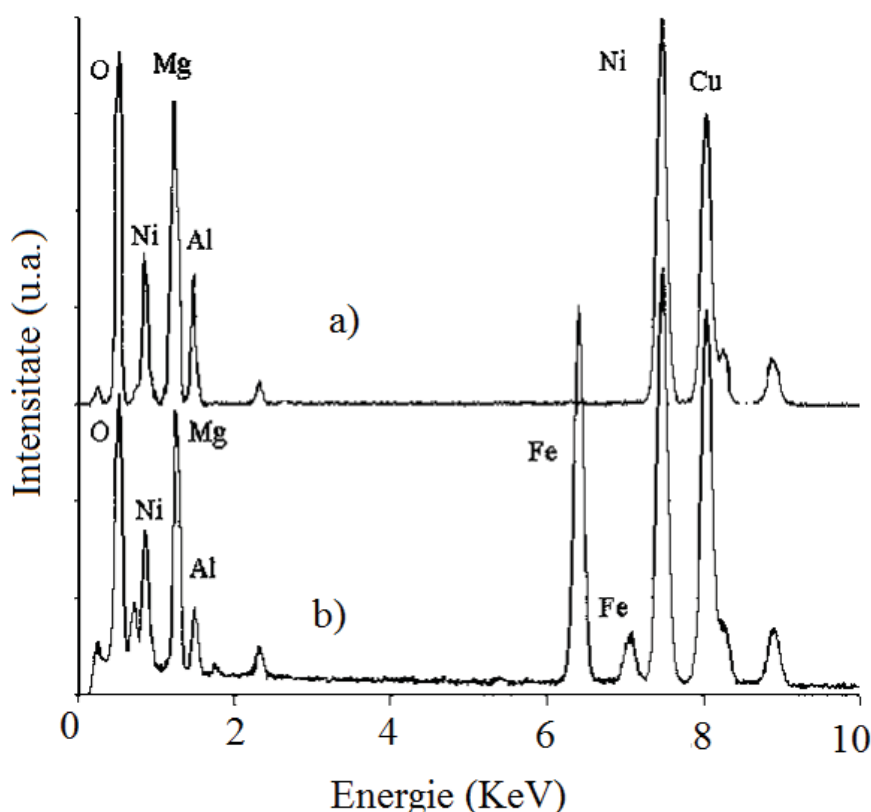


Figura IV. 4. Spectrul EDX pentru: a) Ni/MgAlLDH b) Ni/MgFeAlLDH

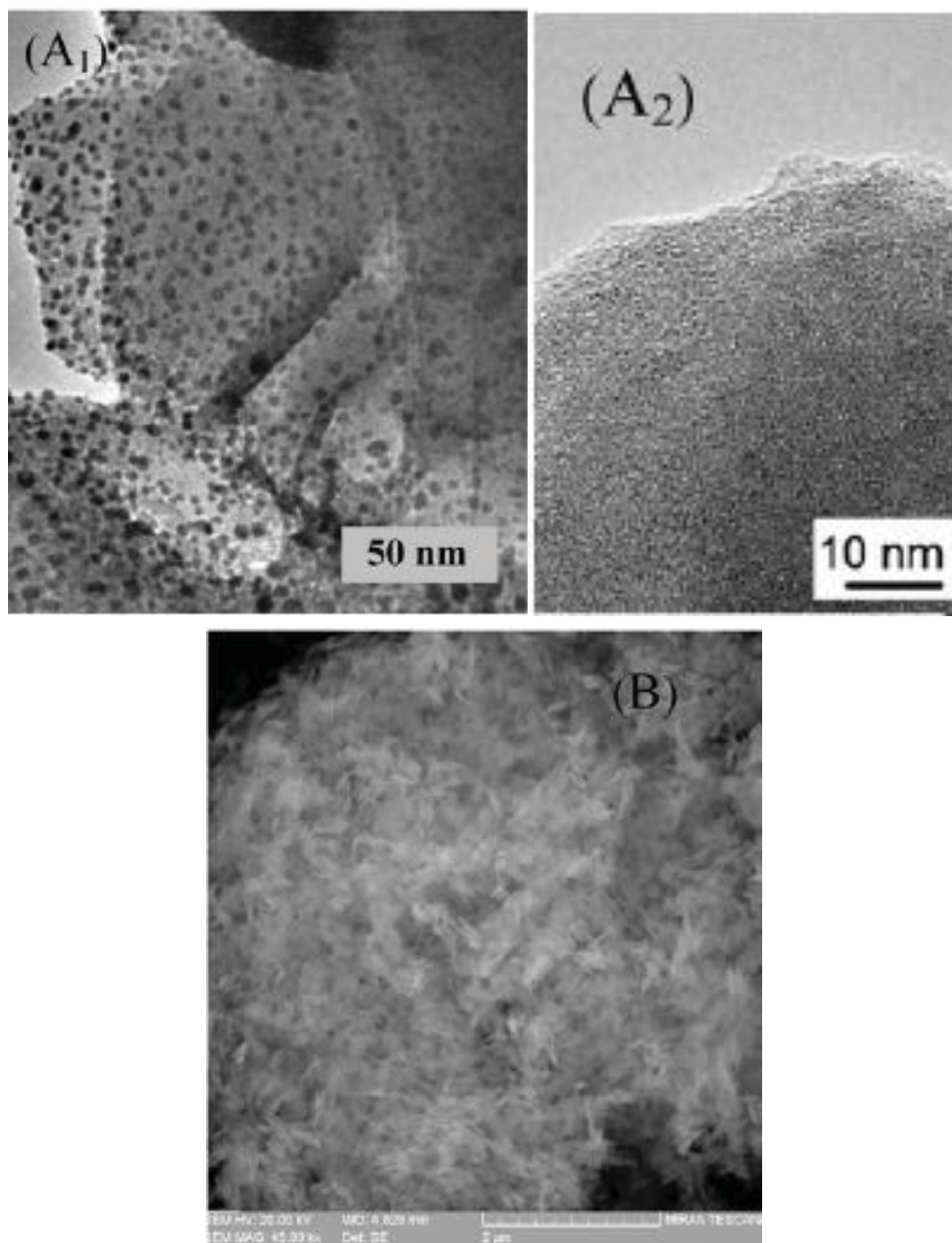


Figura IV. 8. Fotografii TEM și SEM la diferite magnificări pentru: A₁) imagine TEM pentru Ni/MgAlLDH, A₂) imagine TEM pentru MgAlLDH B) imagine SEM pentru Ni/MgAlLDH

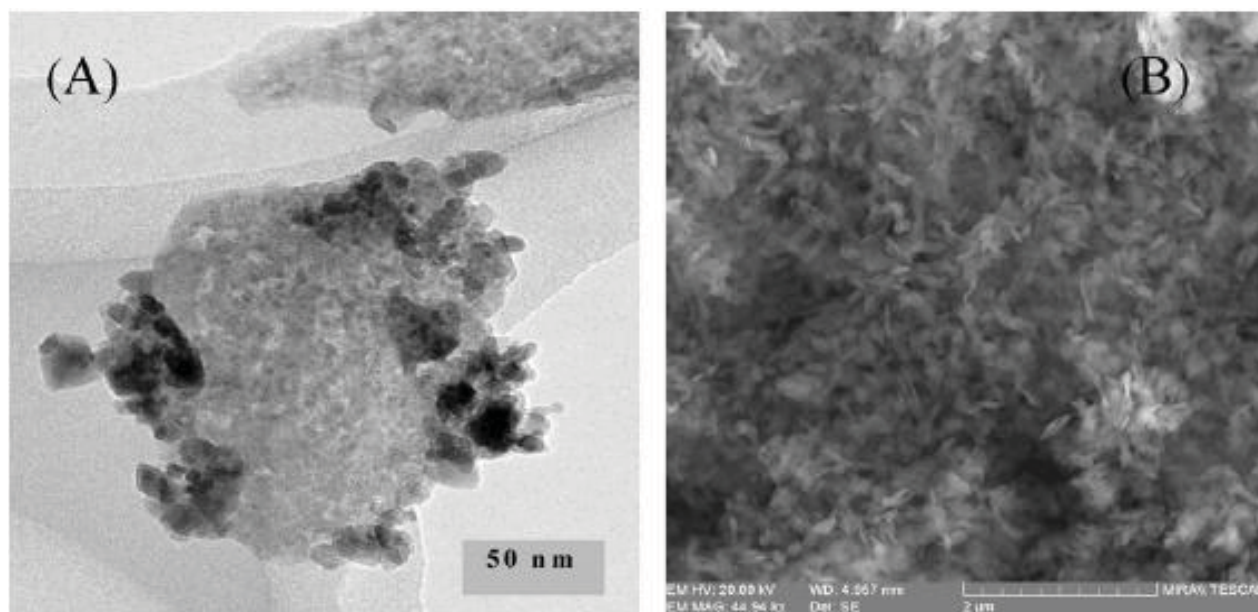


Figura IV. 9. A) Imagine TEM pentru Ni/MgFeAlLDH B) Imagine SEM pentru Ni/MgFeAlLDH.

După cum s-a observat și în difractograma XRD argila reconstruită își pierde din cristalinitate iar gradul de organizare al lamelanelor este mai scăzut decât în cazul argilei matrici. Similarități morfologice au fost observate și de alți specialiști ai domeniului

IV. 2.2 Studii asupra cazului reconstrucției prin efect de memorie a materialelor de tip Cu/LDH în soluție de $\text{Cu}(\text{COOH})_2$

În continuare am studiat capacitatea de reconstrucție a argilelor ZnAlLDH și MgAlLDH în soluții organice de acetat de Cu. Pentru a corela și înțelege structura și proprietățile materialelor sintetizate, noile materiale au fost caracterizate atât din punct de vedere structural cât și textural.

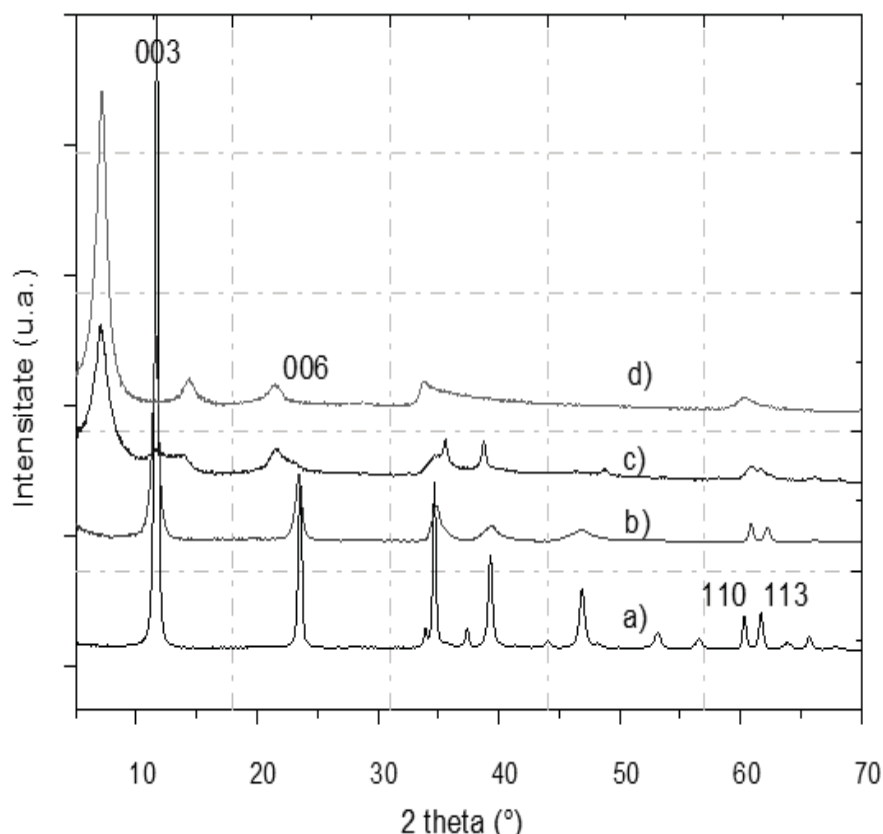


Figura IV. 10. Difractograma de raze X pentru: a) ZnAlLDH, b) MgAlLDH c) Cu/ZnAlLDH, d) Cu/MgAlLDH

Aspectele structurale au fost investigate prin metode de înaltă performanță precum difracție de raze X, spectrometrie IR cu transformată Fourier, analiza termică diferențială iar aspectele texturale au fost investigate prin microscopia electronică de scanare.

Difractograma de raze X pentru ansamblul Cu/LDH prezintă picurile caracteristice argilei precursoră ZnAlLDH. În domeniul valorilor joase ale $2\theta^\circ$ atât argila precursoră cât și ansamblul nou sintetizat prezintă picurile simetrice atribuite planurilor bazale (00 ℓ). Distanța d dintre lamelele brucitice având valoarea 0.87 nm. Picurile atribuite planurilor nonbazale 110 și 113 ale argilei precursoră se suprapun în cazul argilelor sintetizate pe baza efectului de memorie structurală ceea ce duce la concluzia că ansamblele noi formate nu mai prezintă o structură lamelară ordonat stratificată.

Spectroscopia IR vine în completarea analizei XRD, spectrele FTIR prezentând picurile atribuite modurilor de vibrație ale anionului acetat (fig.IV.11).

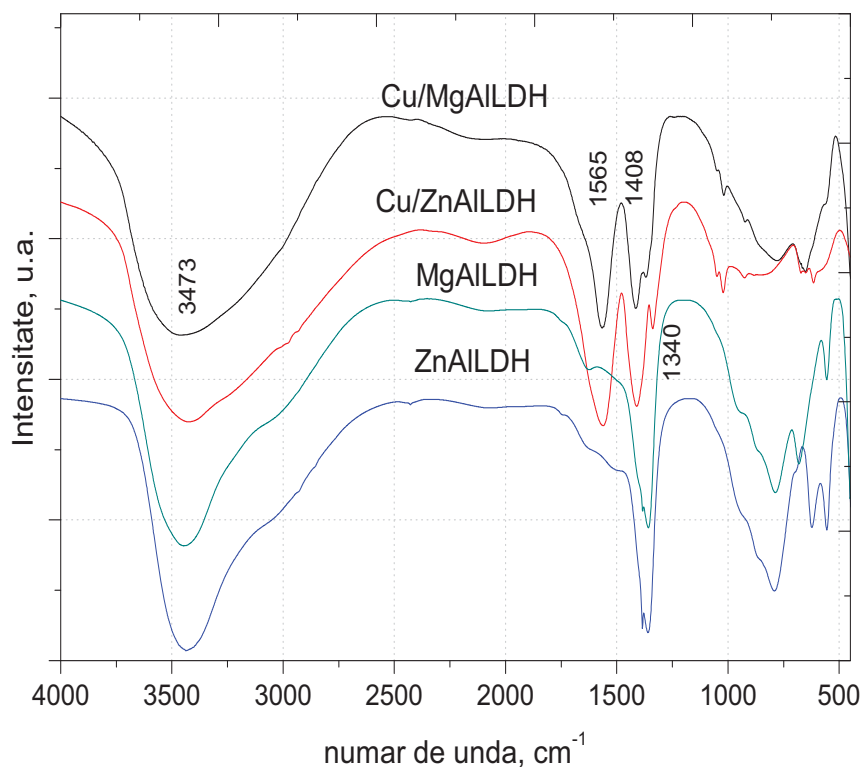


Figura IV.11. Spectrul FTIR pentru ansamblele sintetizate.

Domeniul larg situat între 4000 și 3000 cm^{-1} este atribuit vibrațiilor de întindere ale legăturii —OH din moleculele de apă situate în galeriile interlamelare precum și legăturilor hidroxidilice prezente în stratul de tip brucit. Picul ascuțit situat la valoarea numărului de undă 1565 cm^{-1} este atribuit modului de vibrație al anionului acetat iar picul a cărui intensitate maximă se situează la valoarea 1408 cm^{-1} este atribuit modului de vibrație simetric al aceluiași anion situat în spațiul interlamelar. Picurile de mică intensitate situate în domeniul 400-600 cm^{-1} sunt atribuite modului de legare a legăturilor Cu—O [112]. Proba Cu/ZnAILDH prezintă picuri caracteristice Cu , Zn , Al și O iar proba Cu/MgAILDH prezintă picuri caracteristice Cu , Mg , Al și O .

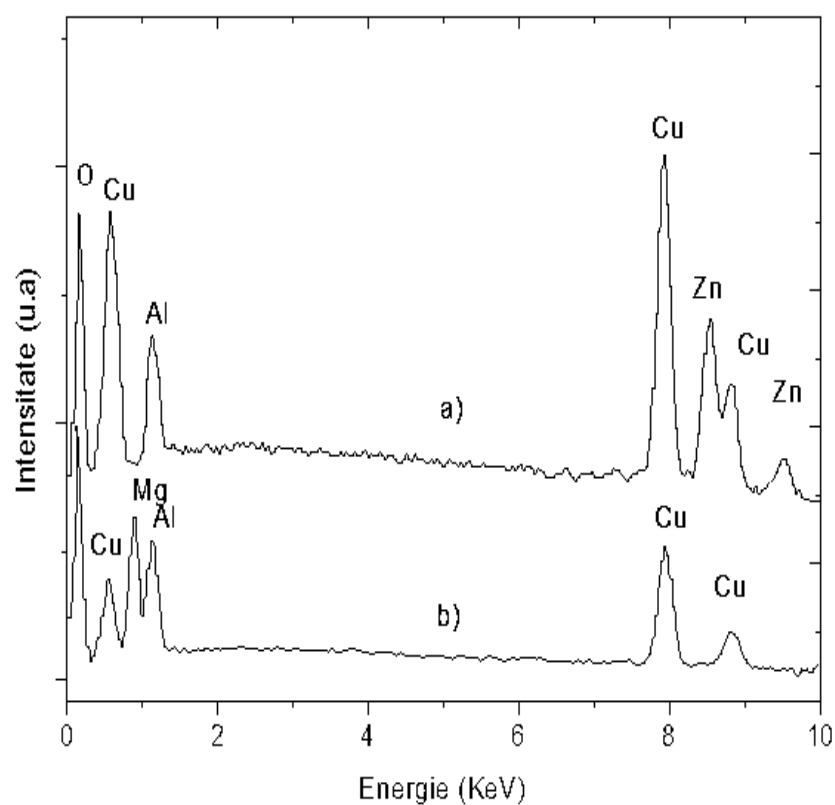
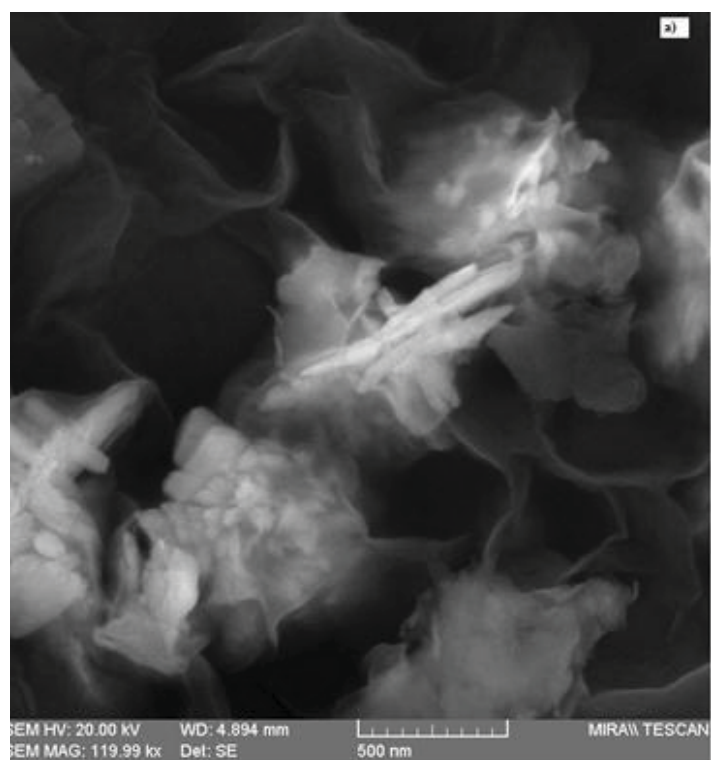


Figura IV. 12 Spectrul EDX pentru: a) Cu/ZnAlLDH, b) Cu/MgAlLDH



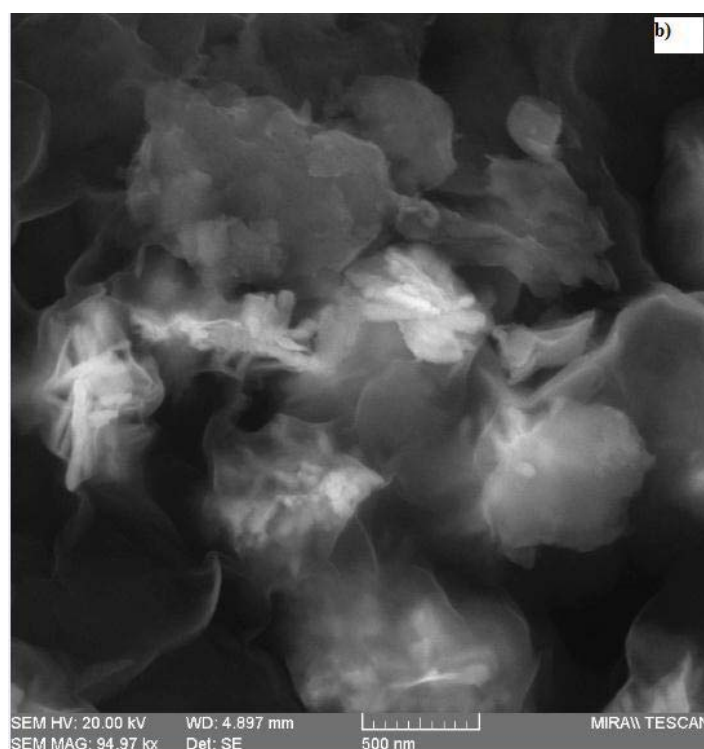


Figura IV. 14 Morfologia ansamblurilor: a) Cu/ZnAlLDH, b) Cu/MgAlLDH

Analiza SEM a probelor reconstruite în soluție de acetat de Cu au indicat o alterare a proprietăților texturale dar și morfologice odată cu mediul de reconstrucție folosit.

IV.2. 3 Studii asupra cazului reconstrucției prin efect de memorie a materialelor de tip Co/LDH obținute prin metoda reconstrucției în soluție CoSO_4

În acest subcapitol vor fi prezentate studiul proprietăților fizico-chimice ale ansamblurilor Co/LDH obținut prin metoda reconstrucției.

Sunt prezentate rezultatele obținute în urma analizei elementale EDX a probelor obținute prin metoda reconstrucției Co/MgFeAlLDH și Co/ZnAlLDH (Figura IV.17). Ionii metalici prezenți atât în structura lamelară cât și cei depuși pe suprafața lamelei sunt identificați în spectrul EDX. Pentru proba Co/MgFeAlLDH spectrul EDX a înregistrat prezența următoarelor elemente: Co, Mg, Fe, Al, S. Se poate observa prezența Co, Zn, Al, S, O elementele constitutive ale probei Co/ZnAlLDH. Aspectele structurale dar și texturale studiate pentru argilele reconstruite în soluție de CoSO_4 au

scos la iveală faptul că odată cu schimbarea compoziției chimice a argilelor matrice MgFeAlLDH și ZnAlLDH caracteristicile fizico-chimice sunt de asemenea diferite.

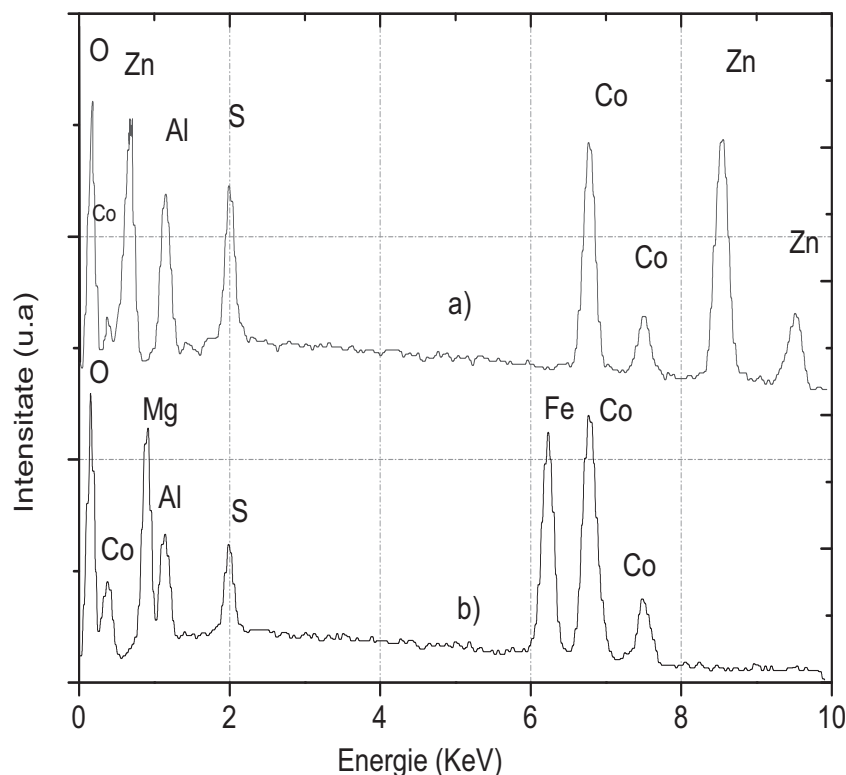


Figura IV.17 Spectrul EDX pentru: a) Co/ZnAlLDH b) Co/MgFeAlLDH

IV.2.4 Studii asupra cazului reconstrucției prin efect de memorie structurală a materialelor de tip Cr/LDH obținute prin metoda reconstrucției în soluție de CrSO_4

În figura IV.22 sunt prezentate principalele caracteristicile structurale ale argilelor anionice precursoră dar și a celor reconstruite. Față de argilele precursoră argilele reconstruite în soluție de CrSO_4 prezintă o cristalinitate scăzută. Reflexiile atribuite planurilor bazale la unghiuri mici ale $2\theta^\circ$ sunt largi aproape aplatizate în cazul Cr/MgAlLDH. De asemenea argilele sintetizate pe baza efectului de memorie structurală prezintă suprapunerea planurilor non bazale 110 și 113. În completarea

analizei structurale argilele Cr/LDH au fost analizate prin spectroscopia IR cu transformată Fourier (fig. IV.24)

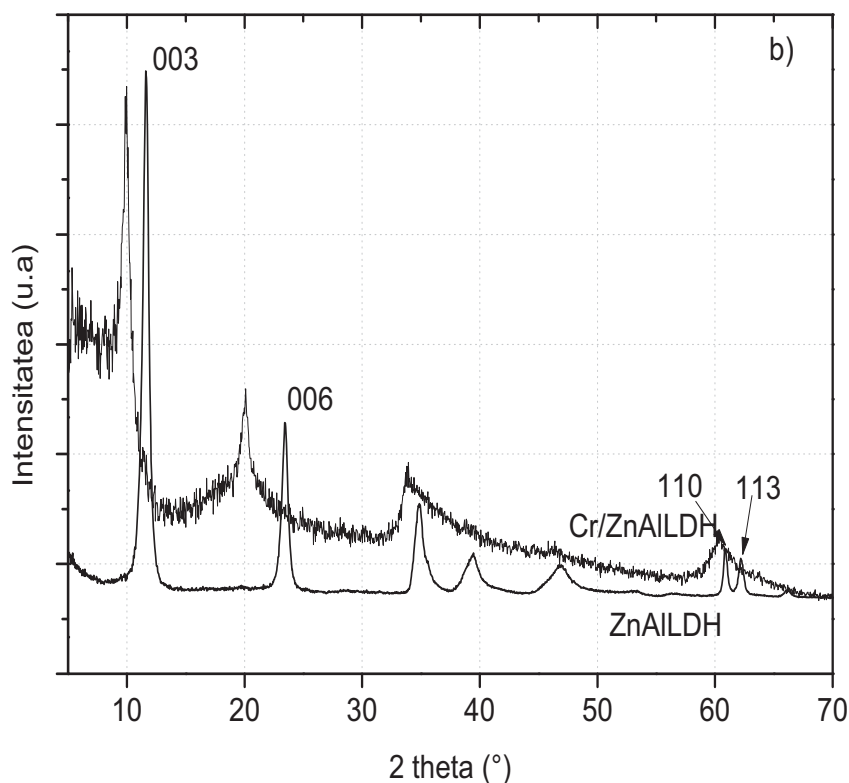


Figura IV. 22. Difractograma de raze X pentru Cr/ZnAILDH și argila precursoră ZnAILDH

Argila Cr/MgAILDH prezintă banda de absorbție corespunzătoare grupărilor OH legate de centrii metalici ce alcătuiesc lamela de tip brucit dar și grupărilor OH din moleculele de apă adsorbite la suprafața lamelelor dar și din interiorul acestora. În comparație cu argila matrice MgAILDH picurile atribuite modului de vibrație al grupărilor OH este mult mai intensă pentru argila obținută pe baza efectului de memorie structurală. Picul situat la valoarea numărului de undă 1130 cm^{-1} este atribuit vibrației de întindere antisimetrică al anionului sulfat din soluția de sulfat de Cr folosită pentru reconstrucția argilei anionice.

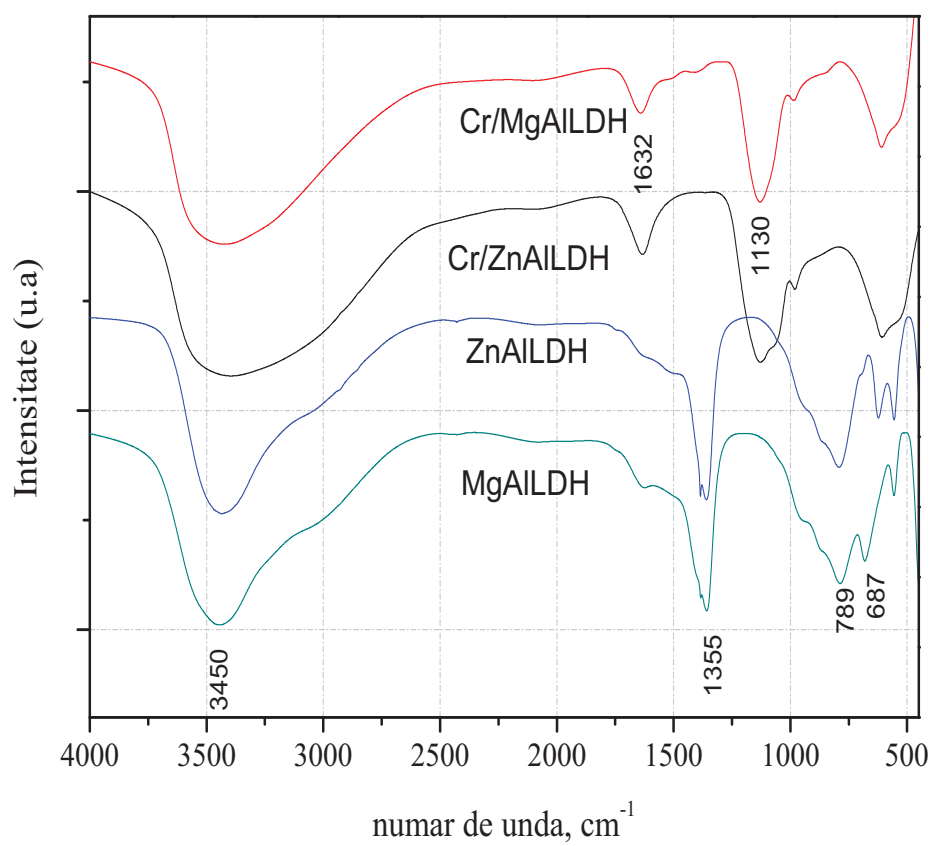


Figura IV. 24. Spectrul FTIR pentru argilele Cr/ZnAILDH și Cr/ZnAILDH

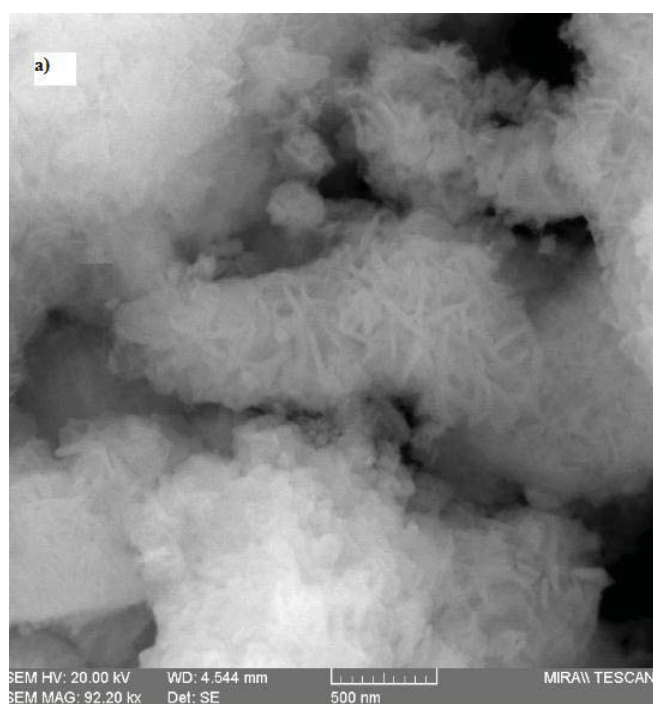




Figura IV. 25. Fotografii SEM pentru: a) Cr/MgAlLDH b)Cr/ZnAlLDH

Ansamblele nanostructurate de tip Cr/LDH prezintă modificări semnificative în ceea ce privește caracteristicile texturale și morfologice, modele texturale fiind de forma unor straturi aglomerate alcătuite din particule cu formă neregulată.

IV.2.7 Efectul de memorie structurală a argilelor de tip LDH și legătura sa cu proprietățile interstrat

În prezentul studiu a fost investigat cum influențează efectul de memorie structurală argila anionică MgAlLDH atunci când în spațiul interlamelar sunt introduși anioni organici. În cele ce urmează vor fi prezentate câteva repere în ceea ce privește mediile de reconstrucție.

Dodecilsulfatul $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ este un compus anionic organic ce se găsește în componența produselor de igiena și curățare (figura IV. 26).

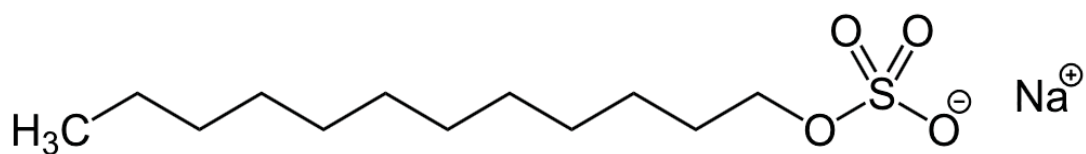


Figura IV. 26. Dodecil sulfat de sodiu-structura moleculară

Salicilatul de sodiu este folosit în medicină ca și analgezic și antipiretic. Acesta face parte din clasa medicamentelor antiinflamatorii nesteroidale și în general este folosit de persoanele care prezintă intoleranță la aspirină (figura IV.27).

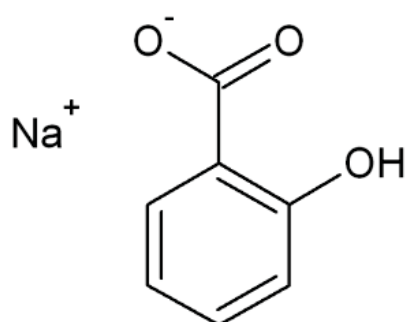


Figura IV. 27. Salicilat de sodiu-structura moleculară

Bialaphos de sodiu, $C_{11}H_{21}N_3NaO_6P$, este un antibiotic tripeptidic folosit în experimentele de transformare a unor plante, în special pentru selecția unor gene de tip bar (figura IV.28)

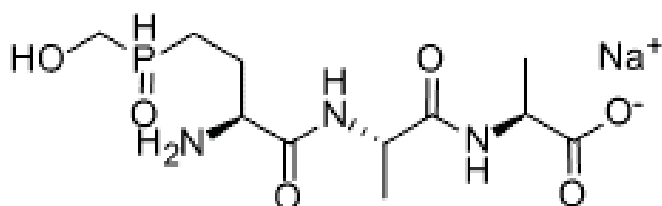


Figura IV. 28. Bialaphos de sodiu-structura moleculară

În figurile IV.29, IV.30, IV.31 sunt prezentate difractogramele de raze X pentru argila MgAlLDH folosită ca matrice și argilele obținute pe baza efectului de memorie structurală.

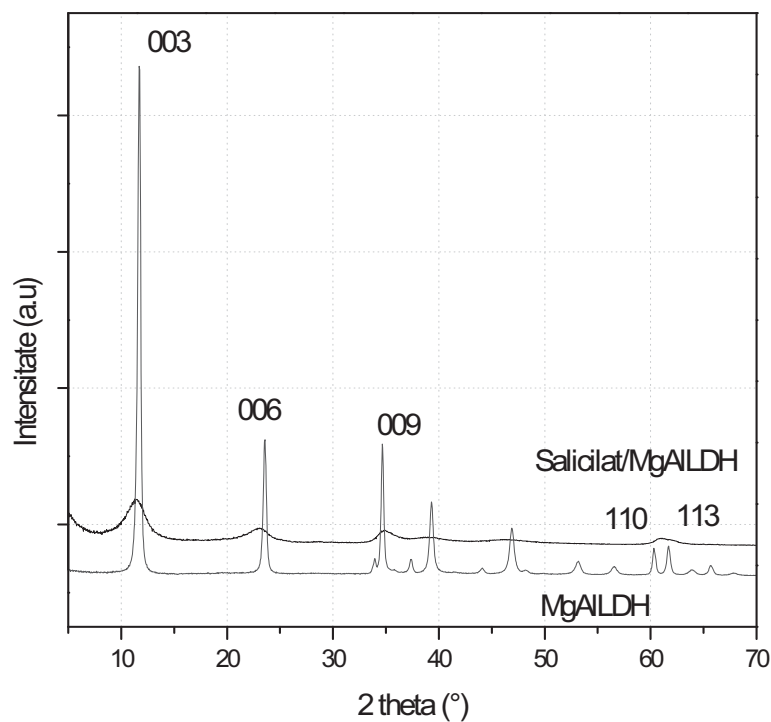


Figura IV. 29. Difractograma de raze X pentru argila reconstruită și cea precursoră.

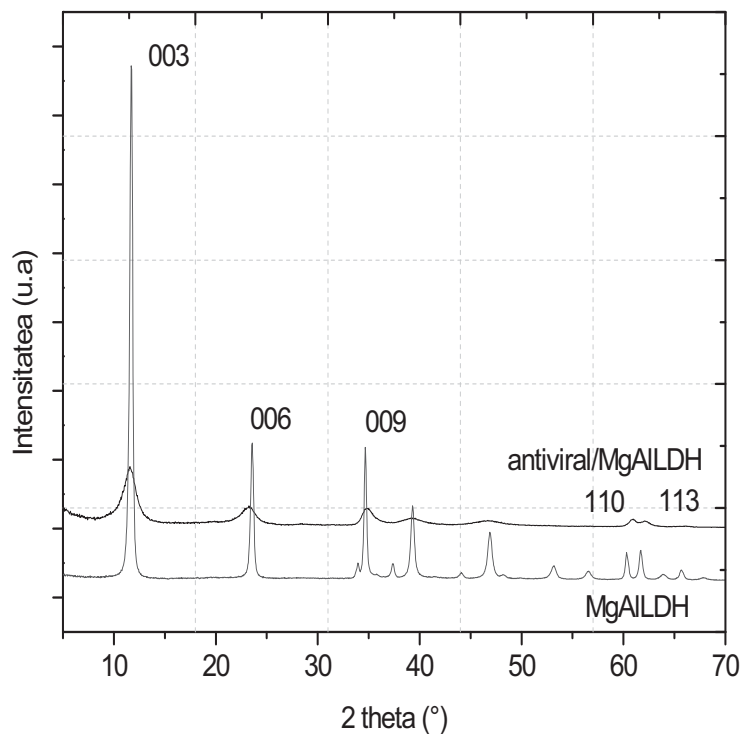


Figura IV. 30. Difractograma de raze X pentru argila reconstruită și precursoră

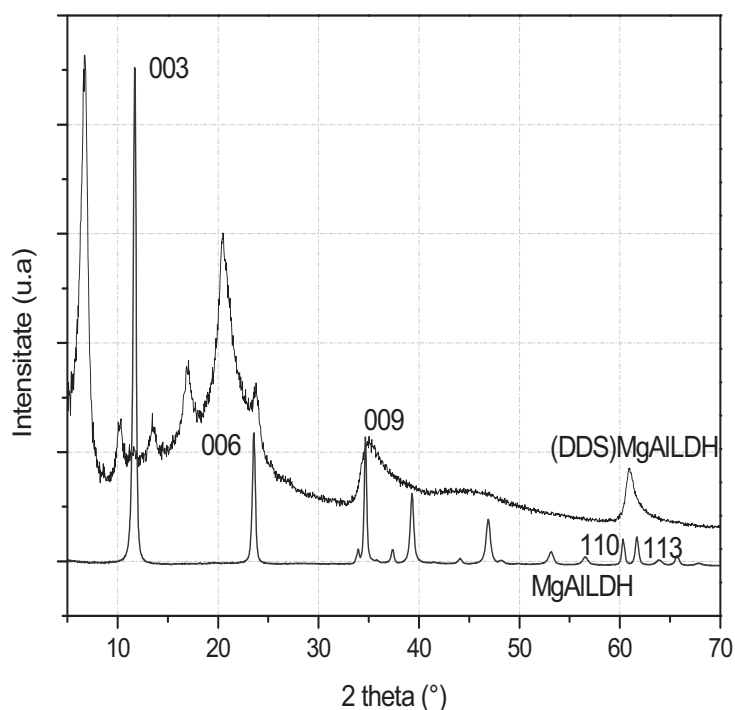


Figura IV. 31 Difractograma de raze X pentru argila reconstruită și precursorare.

Ambele argile prezintă reflexiile simetrice atribuite planurilor 003, 006, 009 și reflexiile atribuite planurilor 110 și 113. În figura IV.32 sunt înregistrate spectrele IR pentru argila reconstruită în mediu de dodecil sulfat de Na. Se pot observa picurile caracteristice MgAILDH și anume picurile atribuite modului de vibrație al apei situat în regiunea $2900-4000\text{ cm}^{-1}$ dar și picul situat la valoarea 1651 cm^{-1} atribuit modului de vibrație a legăturilor OH. Se poate observa de asemenea că s-a intercalat cu succes în stratul interlamelar anionul dodecilsulfat (fig.IV.32). În spectrul FTIR sunt prezente picurile caracteristice vibrației de întindere a legăturii C-H alifatic (2975 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} , 2852 cm^{-1}). De asemenea spectrul FTIR mai prezintă un pic intens la 1223 cm^{-1} atribuit modului de vibrație a legăturii S-O.

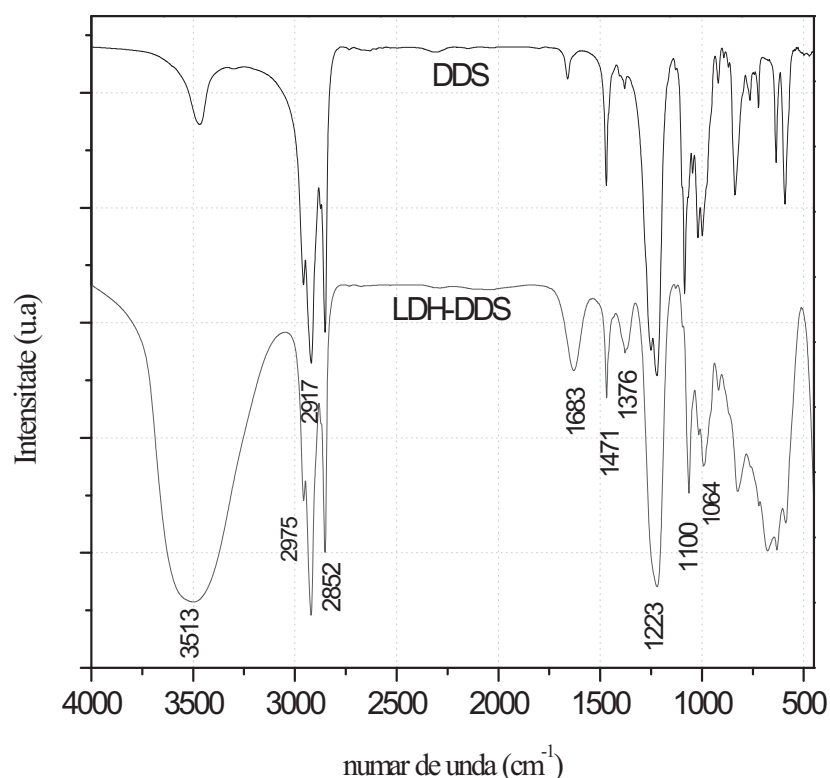


Figura IV. 32. Spectrul FTIR pentru dodecilsulfat / LDH.

Picurile atribuite numerelor de undă 1470, 1100, 1064 cm^{-1} sunt caracteristice vibrației de încovoiere a legăturilor S-O. La 1376 cm^{-1} este prezent picul caracteristic modului de vibrație a anionului CO_3^{2-} , mult mai slab în intensitate față de argila matrice.

În continuare s-a analizat stabilitatea termică a argilei anionice MgAlLDH reconstruită în mediu organic de dodecilsulfat de Na. După cum se poate observa în figura IV.35 MgAlLDH-DDS se degradează în 3 etape succesive. Procesul de degradare termică pentru argila luată în studiu începe la temperatura camerei și se termină la 650 °C. Masa totală pierdută a fost de 56 %.

După temperatura de 600 °C are loc colapsarea structurii stratificate și formarea oxizilor micști de Mg și Al.

În figura IV.38 sunt prezentate morfologiile și textura argilelor reconstruite în diferite medii organice.

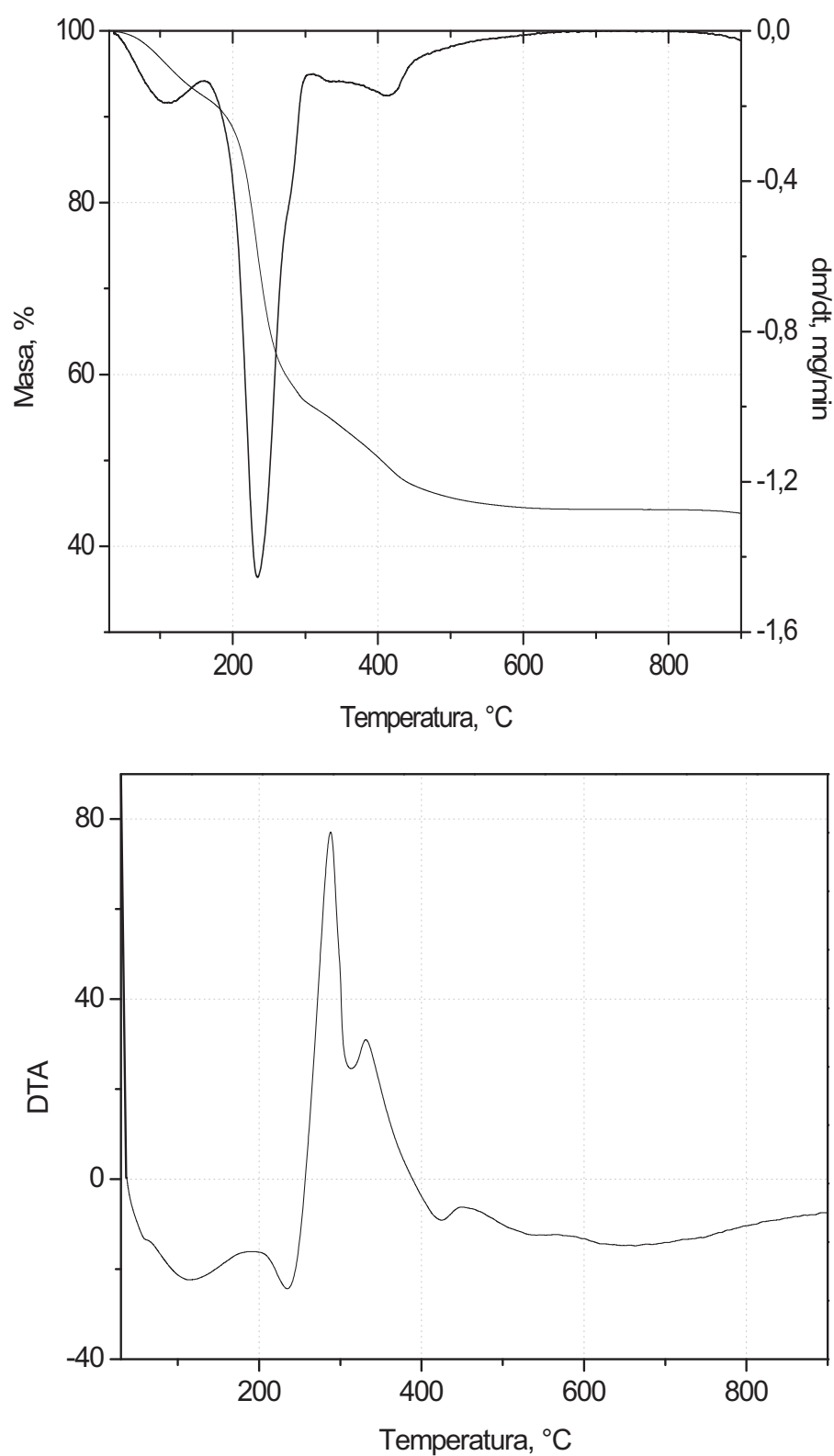
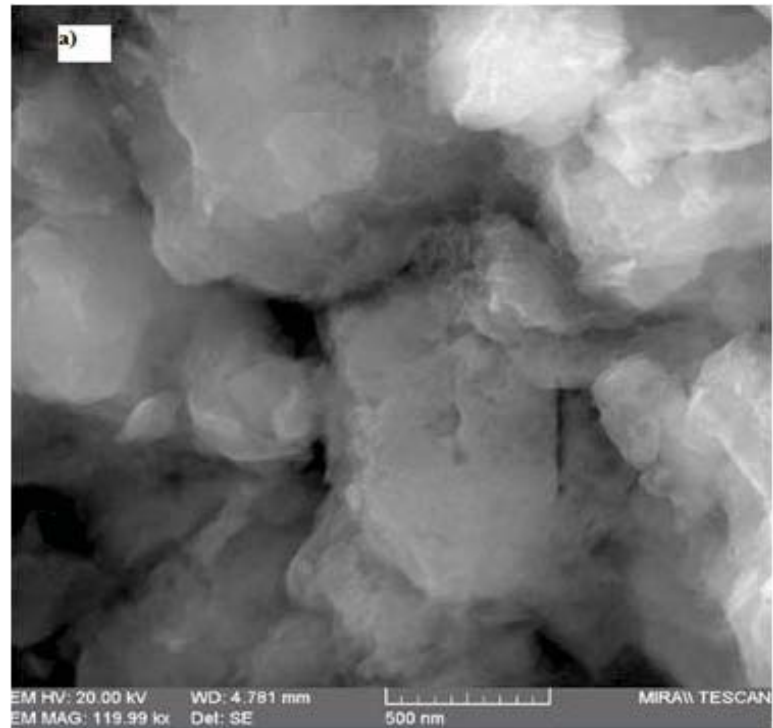


Figura IV. 35. Curbele TG/DTG/DTA pentru MgAlLDH reconstruit în mediu apos de dodecilsulfat de Na.



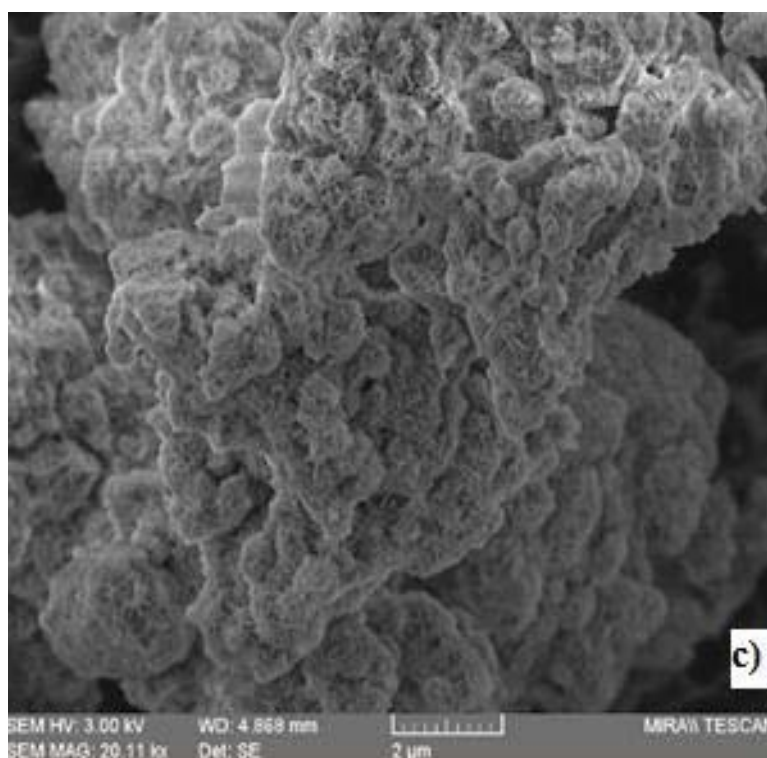


Figura IV. 38. Imagini SEM la diferite magnificări pentru: a) salicilat/LDH, b) dodecilsulfat LDH c) bialaphos/LDH

În cazul particular al argilei anionice reconstruite în soluție de salicilat de sodiu se pot observa forme aplatizate neregulate, compacte ce dau naștere unei organizări de tip *mille-feuille*.

IV. 3 Concluzii

În urma studiilor efectuate în capitolul IV denumit *Materiale de tip argile anionice LDH obținute prin efectul de memorie structurală; Proceduri de fabricație; caracteristici fizico-chimice specifice* s-au desprins câteva concluzii:

- Au fost obținute noi materiale de tip LDHs pe baza proprietății intrinseci a argilelor anionice precursorare - efectul de memorie structurală.
- Analizele structurale și texturale efectuate în cazul ansamblelor nanostructurate derivate de tipul Me (Ni, Co, Cr, Cu)/LDH, au scos la iveală caracteristicile combinate ale argilelor anionice dar și ale nanoparticulelor de oxizi depuse pe suprafața lamelelor.

- Particularitățile structurale ale ansamblelor nanostructurate de tip LDHs diferă semnificativ față de argilele anionice folosite ca matrici precursorare
- A fost studiat efectul de memorie structurală în corelație cu proprietățile interstrat ale argilelor anionice de tip LDHs.

CAPITOLUL V

STUDIUL EFECTULUI DE MEMORIE STRUCTURALĂ A ARGILELOR ANIONICE DE TIP LDH FOLOSIND MEDII SPECIFICE ORGANICE

V. 2 Studiul proprietăților fizico-chimice a materialelor de tip LDH reconstruite în medii organice specifice (carbon, glucoză, poliol, acetat, surfactanți anionici)

În figura V.11 se poate observa morfologia probelor MgAlLDH sintetizate atât prin metoda poliol cât și prin metoda reconstrucției.

Au fost studiate proprietățile fizico-chimice a argilelor anionice reconstruite în mediu de dodecibenzensulfat de sodiu (AS). Difractogramele de raze X pentru argilele anionice obținute în studiul de față sunt prezentate în figura V.18. Reflexiile caracteristice au fost indexate într-o simetrie romboedrică 3-Rm. Argilele anionice precursorare MgAlLDH și ZnAlLDH prezintă planurile caracteristice argilelor anionice.

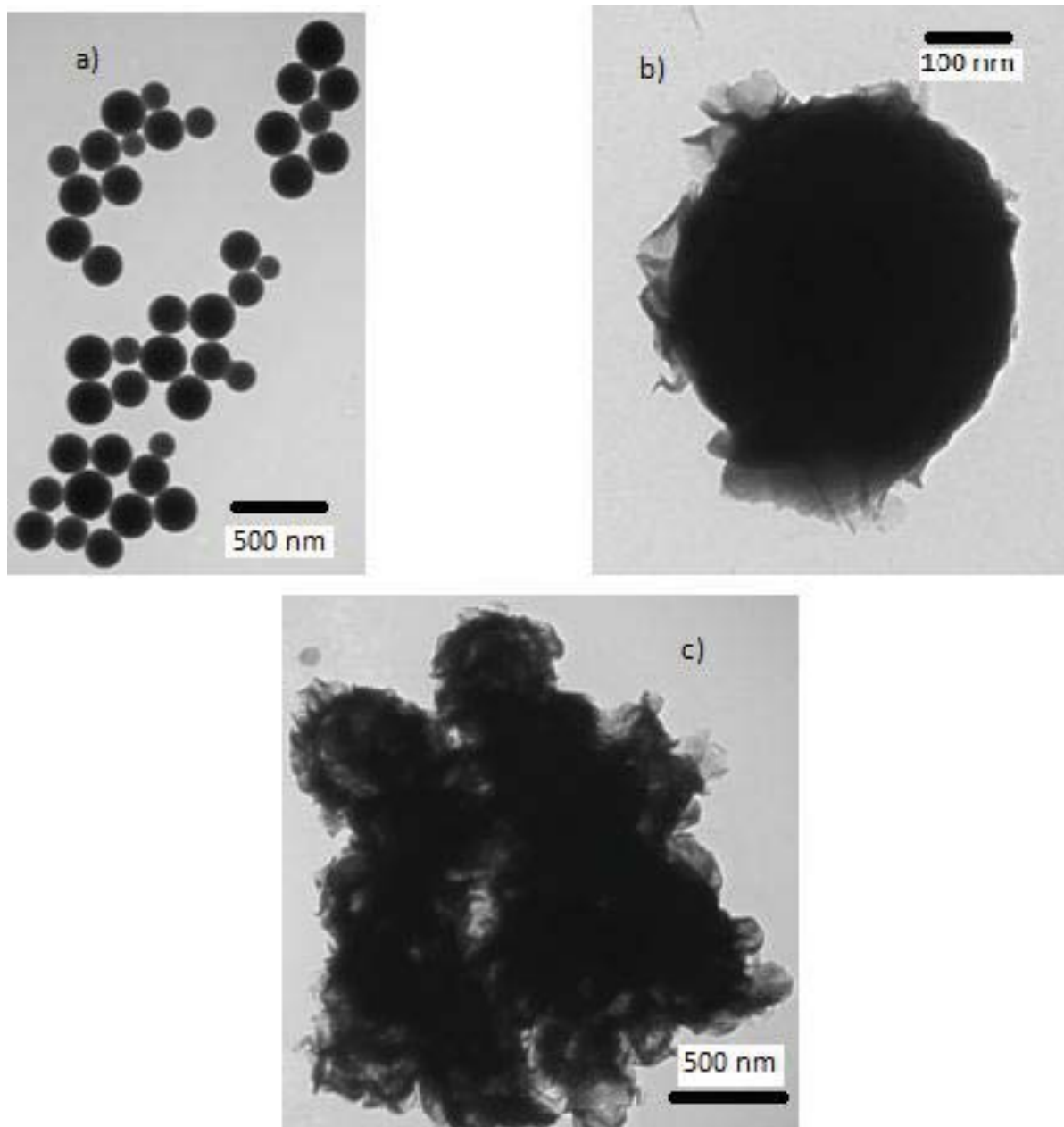


Figura V.11 Imaginile TEM pentru: a) nanosfere de carbon; b) MgAlLDH sintetizat în mediu de nanosfere de carbon; c) MgAlLDH calcinat.

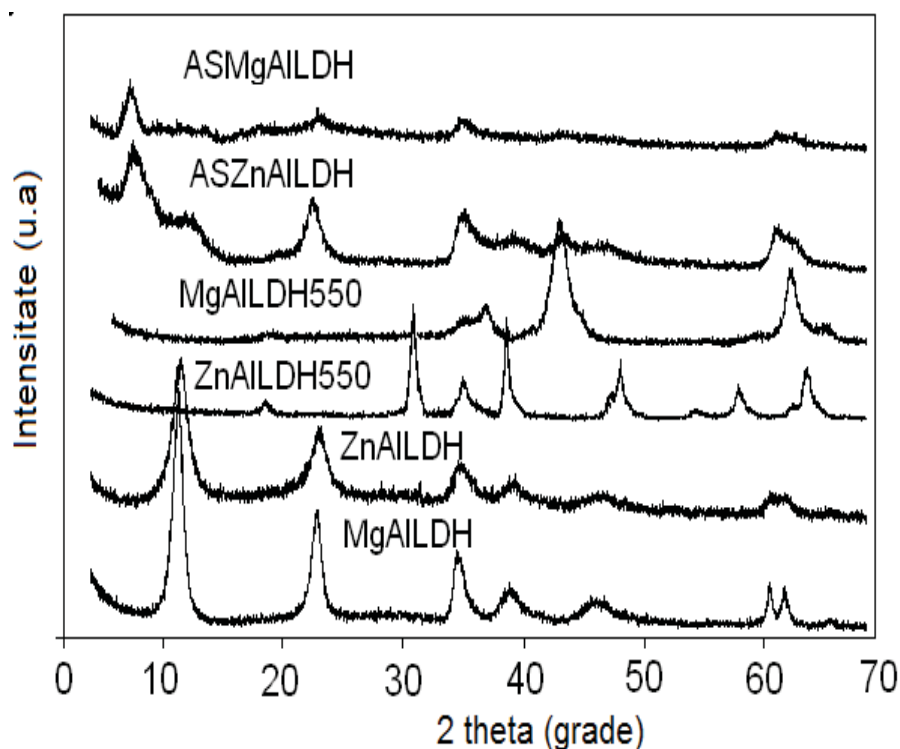


Figura V.18. Difractograme de raze X pentru argilele sintetizate.

Planurile (00 ℓ) sunt ascuțite și simetrice și se află la valori mici ale unghiului 2 θ° și o serie de picuri largi atribuite planurilor non bazale situate la valori mari ale unghiului 2 θ° . În ceea ce privește argilele anionice reconstruite în mediu organic AS, ASMgAILDH și ASZnAILDH, acestea prezintă picul atribuit planului bazal (003) deplasat spre valori mai mici ale unghiului 2 θ° . În urma calculelor efectuate a rezultat că distanța interlamelar prezintă valori ridicate față de argila precursoră 1.76 nm respectiv 1.74 nm..

V. 3 Concluzii

În prezentul studiu s-a sintetizat argile anionice tip LDH în diverse medii organice precum: carbon activ, carbon obținut în urma tratamentului hidrotermal al

glucozei, mediu de poliol, acetat, dodecilbenzensulfat. Metodele de sinteză folosite pentru a obține ansamble nanostructurate derivate:

- a) Coprecipitare directă la pH constant –metoda clasică de obținere a argilelor anionice
- b) Coprecipitare prin impregnare succesivă-metoda a fost folosită numai în cazul carbonului activ și al nanosferelor de carbon
- c) Hidroliza în mediu de poliol

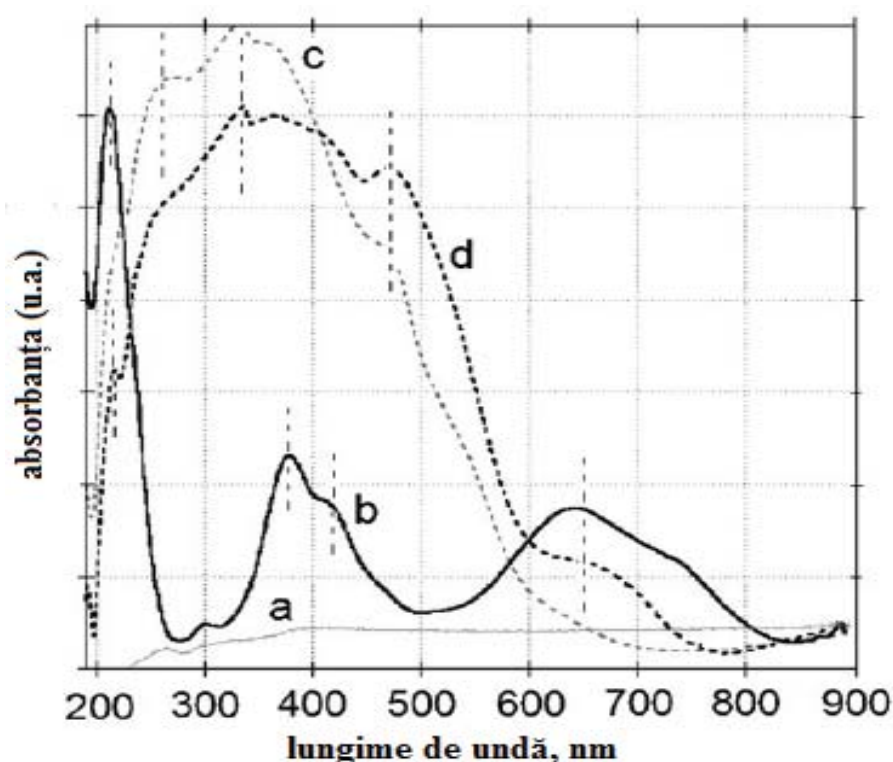
Argilele anionice obținute atât prin metoda poliol cât și prin metoda coprecipitării succesive prezintă caracteristici asemănătoare cu argilele obținute prin metoda coprecipitării directe.

Argilele anionice sintetizate în mediu de carbon activ și-ar putea găsi aplicații în domeniul catalitic sau în depoluarea apelor uzate deoarece este bine cunoscută proprietatea atât a carbonului activ cât și cea a argilei anionice ca fiind un bun adsorbant.

CAPITOLUL VI

ARGILELE ANIONICE DE TIP LDH OBȚINUTE FOLOSIND EFECTUL DE MEMORIE STRUCTURALĂ CA MATERIALE CU PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE

Catalizatori nanostructurați cu proprietăți fotosenzitive înalte au fost obținuți de-a lungul anilor pentru îndepărtarea unor agenți poluanți aflați în apele industriale. Hidroxizii dublu lamelari fac parte din clasa argilelor anionice cu proprietăți nontoxice și biocompatibile. Bazându-ne pe proprietatea unică a hidroxizilor dublu lamelari așa numitul efect de memorie structurală, structura lamelară a acestor argile poate fi reconstruită atunci când oxizii micști obținuți în urma calcinării argilelor sunt imersați în soluții apoase de săruri. Aceste săruri pot fi diferite de sărurile folosite pentru fabricarea argilelor precursorare.



VI. 1. Spectrul UV-VIS pentru: a) MgAlLDH b) Ni/MgAlLDH c) MgFeAlLDH d) Ni/MgFeAlLDH

Spectrul UV pentru argila matrice MgFeAlLDH este caracterizat prin benzi intense, largi și parțial suprapuse datorate transferului de sarcină $\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{O}$. Aceste benzi sunt prezente în regiunea 270 nm și 300 nm și 450 nm. În spectrul UV se găsește de asemenea un umăr la lungimea de undă 670 nm întâlnit și la proba Ni/MgFeALDH. Acest umăr este atribuit tranzițiilor Ni^{2+} la siturile octaedrice ale oxigenului care trece din starea $^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ în $^3\text{T}_{1g}$.

Argila MgAlLDH folosită ca matrice nu a prezentat activitate fotosenzitivă în spectrul UV-VIS. Spre deosebire de argila reconstruită în soluție de NiSO_4 care prezintă un pic ascuțit la 210 nm și o serie de picuri largi 370 și 410 nm.

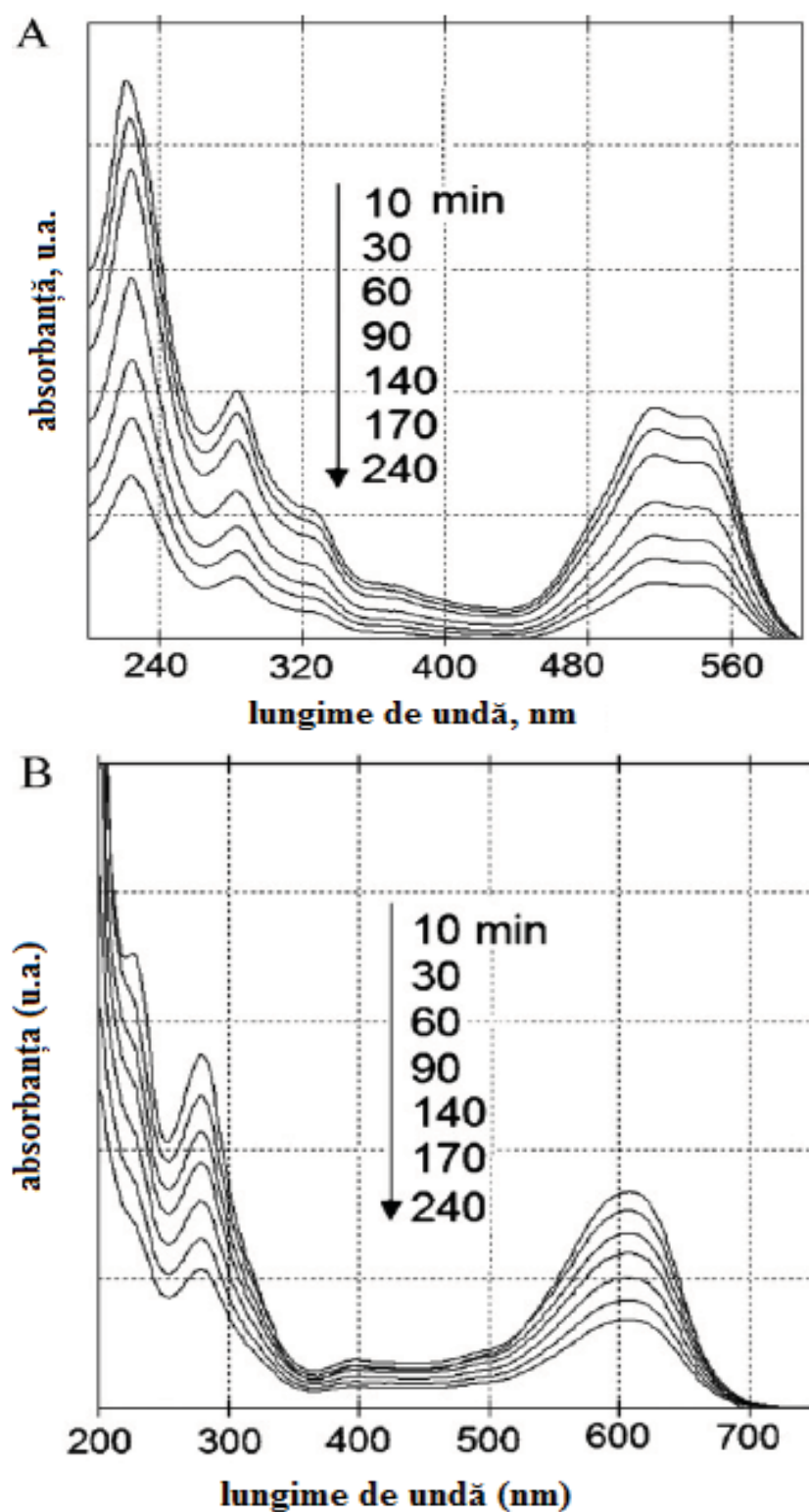
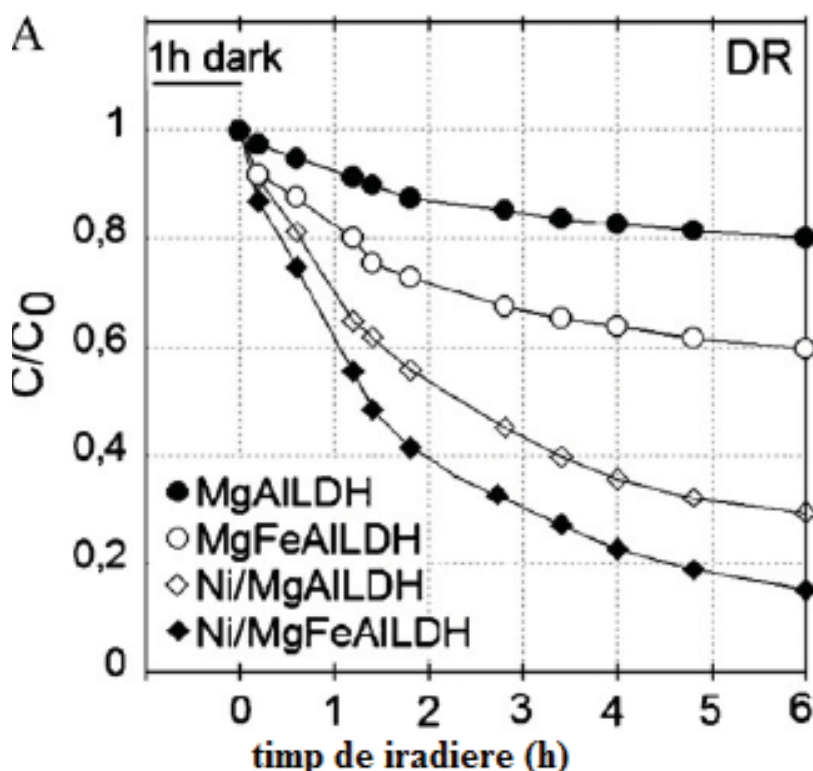


Figura VI. 2. Evoluția temporală în spectrul UV a coloranților: a) DR în prezență fotocatalizatorului Ni/MgFeAlLDH b) DN în prezență fotocatalizatorului Ni/MgAlLDH

Capacitatea fotocatalitică a probelor sintetizate pe baza efectului de memorie structurală în soluție de NiSO_4 a fost testată pe o serie de coloranți textili.

S-a urmărit evoluția în timp a degradării fotocatalitice a celor doi coloranți în prezența fotocatalizatorilor Ni/MgAlLDH și Ni/MgFeAlLDH sub acțiune radiațiilor UV.

Coloranții liberi fără fotocatalizatori au fost supuși iradierii cu raze UV. Capacitatea fotocatalitică a probelor sintetizate pe baza efectului de memorie structurală în soluție de NiSO_4 a fost testată pe o serie de coloranți textili. Pentru început a fost monitorizată capacitatea de degradare a argilelor anionice asupra a doi coloranți textili notați DN și DR. În figura VI.3 este prezentată activitatea fotocatalitică a probelor luate în considerare. S-a constatat că degradarea coloranților textili a fost mult mai eficientă în prezența argilelor LDH reconstruite în soluții de NiSO_4 față de argilele precursorare.



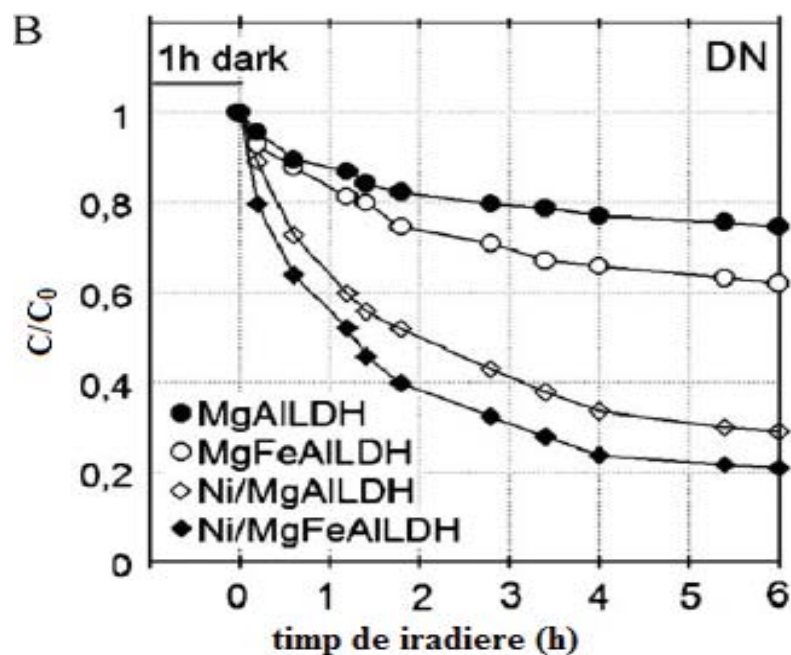


Figura VI. 3. Degradarea sub acțiunea UV : a) DR în prezența argilelor obținute prin reconstrucție și a celor folosiți ca precursori, b) DN în prezența argilelor obținute prin reconstrucție și a celor folosiți precursori.

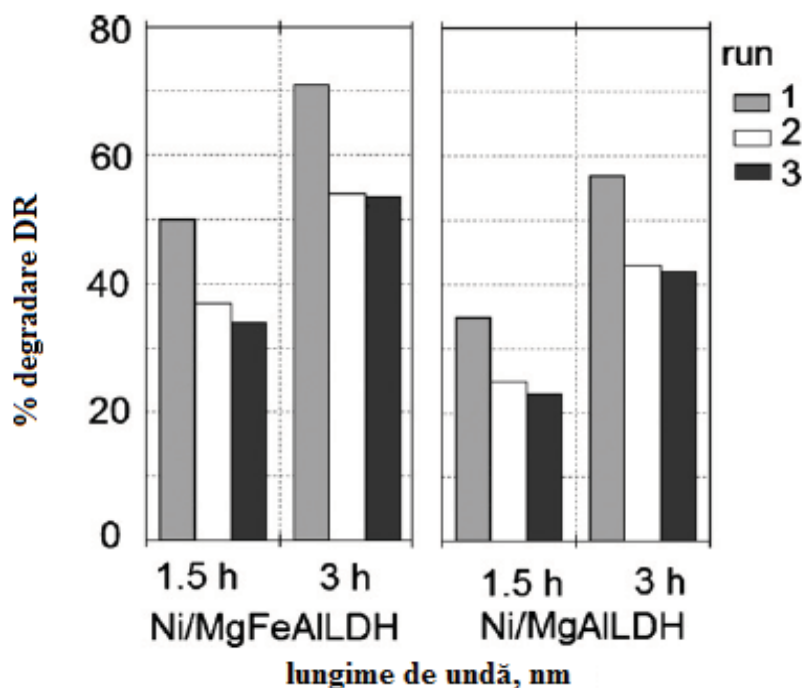


Figura VI. 4. Degradarea colorantului DR după 1.5 și 3h de iradiere în funcție de numărul de etape catalitice

După prima etapă catalitică Ni/MgFeAlLDH degradează 70 % din colorant (figura IV.4). După a doua și a treia etapă catalitică s-a înregistrat un procent de 50 % colorant degradat. Ni/MgAlLDH degradează doar 52 % colorant după prima etapă catalitică. În a doua și a treia etapă catalitică se elimină 43% din colorant.

VI. 3 Concluzii

A fost testată activitatea fotocatalitică a materialelor precursorare și a ansamblelor nanostructurate derivate de tip Ni/LDH. Au fost degradați cu succes doi coloranți textili Dremarin Red (DR) și Dremarin Navy (DN).

Pentru început au fost testate proprietățile optice ale catalizatorilor: MgAlLDH, MgFeAlLDH, Ni/MgAlLDH, Ni/MgFeAlLDH.

Activitatea fotocatalitică a materialelor a fost testă cu ajutorul tehnicii de iradiere UV. În ceea ce privește performanțele catalitice ale ansamblele nanostructurate derivate, acestea prezintă activitate catalitică ridicată față de argilele precursorare, ansamblul nanostructurat Ni/MgFeAlLDH degradând aproximativ 80 % din cei doi coloranți textili.

A fost testată stabilitatea fotocatalizatorilor aceștia fiind reutilizați. După a treia etapă catalitică Ni/MgFeAlLDH a degradat aproximativ 53 % din coloranți iar Ni/MgAlLDH a degradat 43 % din colorant.

La obținerea unor materiale cu înaltă performanță fotocatalitică o importanță deosebită trebuie acordată compoziției chimice a argilei precursorare dar și caracteristicilor texturale, morfologice și a modului de autoasamblare a particulelor de NiO pe suprafața lamelelor argilelor anionice de tip LDHs.

CONCLUZII GENERALE

Cercetarea desfășurată în cadrul tezei de doctorat a avut ca obiective obținerea de noi formulări compoziționale de tip hidroxizi dublu lamelari și ansamble nanostructurate derivate cât și studiul caracteristicilor fizico-chimice și a proprietăților fotocatalitice, folosind una din cele mai interesante proprietăți ale materialelor de tip argile anionice LDHs - *efectul de memorie structurală*.

Principalele concluzii ale rezultatelor obținute sunt:

- S-au obținut rezultate și cunoștințe noi privind manifestarea *efectului de memorie structurală* la argilele anionice de tip hidroxizi dublu lamelari pe baza de: MgAlLDH, ZnAlLDH, MgFeAlLDH, NiAlLDH.
- S-au preparat formulări compoziționale noi de tip ansamble nanostructurate / oxizi metalici depuși pe argile anionice de tip hidroxizi dublu lamelari, folosind proprietatea de „*efect de memorie structurală*” a materialelor de tip argile anionice (LDHs).
- S-au obținut rezultate și cunoștințe noi privind autoorganizarea texturală a materialelor de tip ansamble nanostructurate Ni/LDH, Cu/LDH, Cr/LDH, Co/LDH obținute ca urmare a manifestării *efectului de memorie structurală*.
- S-au stabilit proceduri de fabricație simple pentru obținerea de nanoarhitecturi complexe care înglobează atât proprietățile matricei de argilă cât și a nanoparticulelor de oxizi metalici într-un singur material.
- S-au obținut rezultate privind influența mediului de sinteză folosit în timpul procesului de reconstrucție structurală asupra proprietăților fizico-chimice ale ansamblelor nanostructurate rezultate.
- Au fost fabricate ansamble nanostructurate complexe de tip metale și / sau oxizi metalici depuși pe argilele anionice și anume: Ni/MgFeAlLDH, Ni/MgAlLDH, Co/MgAlLDH, Co/ZnAlLDH, Cr/ZnAlLDH, Cr/MgAlLDH.
- Ansamblele nanostructurate astfel obținute au fost studiate folosind tehnici de caracterizare fizico-chimice avansate (XRD, XPS, EDX, TEM, SEM, FTIR) care au scos în evidență că obținerea acestor materiale are loc prin autoansamblarea și

autoorganizarea componentelor la nivel nanometric. Astfel analizele texturale TEM și SEM au arătat formarea unor nanoparticule și clustere depuse pe lamele LDHs. Suprafața specifică BET scade odată cu reconstrucția argilelor de tip MgAlLDH, ZnAlLDH și MgFeAlLDH.

- A fost investigat *efectul de memorie structurală* în corelație cu proprietățile interstrat ale argilelor anionice de tip LDHs prin intercalarea în spațiul interlamelar a unor anioni organici obținându-se materiale hibride de tipul: dodecilsulfat-LDH, salicilat-LDH, bialaphos-LDH.
- S-a observat că prezența anionilor dodecilsulfat, salicilat și bialaphos au condus la expandarea spațiului interlamelar. Toate acestea au dus la modificarea semnificativă a proprietăților texturale și structurale ale argilei matrici MgAlLDH.
- A fost studiat fenomenul de reconstrucție la argilele anionice de tipul LDHs în medii specifice de carbon obținându-se hibrizi de tipul C / LDH.
- Au fost tratate aspecte noi în ceea ce privește metoda de fabricație pentru argilele precursor, MgAlLDH și NiAlLDH, în medii specifice de carbon.
- Au fost investigate proprietățile optice ale materialelor de tip: MgAlLDH, MgFeAlLDH cât și ansamblelor nanostructurate Ni/MgAlLDH și Ni/MgFeAlLDH obținute prin *efectul de memorie structurală*.
- Au fost studiate proprietățile fotocatalitice ale ansamblelor nanostructurate Ni / LDH cât și a matricelor precursor, în procesul catalitic de fotodegradare a unor coloranți textili.
- Rezultatele au arătat că argilele sintetizate pe baza efectului de memorie structurală prezintă proprietăți fotocatalitice performante în degradarea unor coloranți industriali. Capacitatea fotocatalitică cea mai înaltă o prezintă ansamblul nanostructurat Ni/MgFeAlLDH care a fotodegradat 84 % din colorantul textil Drimaren Red (DR) și 80 % din colorantul Drimaren Navy (DN).
- A fost testată capacitatea de reutilizare a argilelor anionice de tipul Ni/MgAlLDH și Ni/MgFeAlLDH. După a treia reutilizare aceștia au degradat aproximativ 50 % din soluțiile de coloranți.

- Ansambele nanostructurate derivate noi Ni/MgAlLDH și Ni/MgFeAlLDH sintetizate prezintă caracteristici fotocatalitice performante față de argilele anionice precursore MgAlLDH și MgFeAlLDH.

Cercetările experimentale proprii prezentate în această teză de doctorat au fost valorificate prin publicarea a 5 articole cotate ISI precum și participarea la 9 conferințe naționale și internaționale.

Bibliografie selectivă

Carja, G., Dranca, S., **Hușanu, E.**, Volf, I., Iron containing anionic clays supported with iron and cerium oxides as catalyst precursors for NO_x reduction, EEMJ, 8, 553-557, 2009

Cerda, J., Arbiol, J., Diaz, R., (2002), Synthesis of perovskite-type BaSnO₃ particles obtained by a new simple wet chemical route based on a sol-gel process, Mater. Lett., 56, 131-136.

Chitanu, G. C., Rinaudo, M., Desprieres, J., Milas, M., Carpov, A., (1999), Behavior of nonalternating maleic acid copolymers in aqueous solution, Langmuir, 15, 4150-4156.

Goh, K.-H., Lim, T.-T., Dong, Z., (2007), Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review, Water. Res, 42, 1343-1368.

Carja, G., Dranca, S., Ciobanu, G., **Hușanu, E.**, Balasanian, I., (2009), Fabrication of mesoporous mixed oxides containing copper and cerium by using substituted anionic clays as precursors, Mater. Sci, 27, 909-917.

Carja G., Vieru A., Dranca S., Ciobanu G., **Hușanu E.**, Uptake of anionic surfactants from aqueous medium by using porous anionic clays with tailored properties, Desalination And Water Treatment Science and Engineering, 26, 211-214, 2011

Carja, G., **Hușanu, E.**, Gherasim, C., Iovu, H., 2011, Layered double hydroxides reconstructed in NiSO₄ aqueous solution as highly efficient photocatalysts for degrading two industrial dyes App. Catal. B: Environmental, 107, 253.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ A DOCTORANDEI

ARTICOLE ÎN REVISTE COTATE ISI

- 1) G. Carja, **E. Hușanu**, C. Gherasim, H. Iovu, Layered double hydroxides reconstructed in NiSO₄ aqueous solution as highly efficient photocatalysts for degrading two industrial dyes, **Applied Catalysis B: Environmental**, (Elsevier Press), 107, 253-259, 2011 (I. F. = 4.749)
- 2) G. Carja, A. Vieru, S. Dranca, G. Ciobanu, **E. Hușanu**, Uptake of anionic surfactants from aqueous medium by using porous anionic clays with tailored properties, **Desalination And Water Treatment Science and Engineering**, (Desalination Publications USA), 26, 211-214, 2011(I. F. = 0.752)
- 3) G. Carja, S. Dranca, G. Ciobanu, **E. Hușanu**, I. Balasanian, Fabrication of mesoporous mixed oxides containing copper and cerium by using substituted anionic clays as precursors, **Materials Science- Poland**, 27, 909-917, 2009 (I. F = 0.384)
- 4) G. Carja, S. Dranca, **E. Hușanu**, I. Volf, Iron containing anionic clays supported with iron and cerium oxides as catalyst precursors for NO_x reduction, **Environmental Engineering and Management Journal**, 8, 553-557, 2009 (I. F. = 0.885)
- 5) N. Apostolescu, G. Carja, G. Apostolescu, **E. Hușanu**, A green route to synthesize CeO₂ nanoparticles, **Environmental Engineering and Management Journal**, 8, 1029-1034, 2009 (I. F. = 0.885)

ARTICOLE ÎN REVISTE INCLUSE BDI, CNCSIS

G. Apostolescu, G. Carja, N. Apostolescu, M. Chiban, **E. Hușanu**, Influence of reaction conditions on the synthesis of silver nanoparticles, **Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy**, Section Chemistry and Chemical Engineering, 2009, Tome 55 (3), 97-107

**COMUNICĂRI LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE NAȚIONALE ȘI
INTERNAȚIONALE**

- 1) G. Carja, S. Dranca, N. Apostolescu, **E. Hușanu**, Tailored syntheses and physical - chemical characterization of LDH anionic clay incorporated with antibiotics, ZILELE UNIVERSITĂȚII, ediția 2008, 24-25 octombrie 2008, Facultatea de Chimie, Universitatea „Al. I. Cuza” din Iași
- 2) G. Carja, S. Dranca, **E. Hușanu**, G. Ciobanu, Ensembles of anionic clays supported with nanoparticles of iron oxides: the textural proprieties, Romanian Conference On Advanced Materials, ROCAM 2009, august 25-28th, 2009, BRASOV, ROMANIA
- 3) N. Apostolescu, G. Carja, G. Apostolescu, **E. Hușanu**, A green synthesis route to CeO₂ nanoparticles, INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL ENGINEERING AND MANAGEMENT, ICEEM, 15-19 september, 2009, Danube-Delta, ROMANIA
- 4) **E. Hușanu**, N. Apostolescu, G. Lehuțu, G. Carja, Studies on the degradation of anionic clays by thermogravimetric and FTIR analysis, ZILELE UNIVERSITĂȚII "Al. I. Cuza" Iasi, Facultatea de Chimie, 30 - 31 octombrie 2009, IASI, ROMANIA

- 5) **E. Hușanu**, N. Apostolescu, G. Lehotu, G. Carja, Studies on the degradation of anionic clay by thermogravimetric coupled with FT-IR analyses, ZILELE FACULTATII DE INGINERIE CHIMICA ȘI PROTECTIA MEDIULUI, EDITIA A VI A: NOI FRONTIERE ÎN CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICA, 18-20 noiembrie 2009, Universitatea Tehnica Gh. Asachi din Iasi
- 6) G. Apostolescu, G. Carja, **E. Hușanu**, UV absorber properties and surface characterization of ceria nanostructures, ROMPHYSICHEM 14, 2-4 iunie 2010, Bucuresti, Romania
- 7) N. Apostolescu, G. Carja, **E. Hușanu**, Catalytic activity and optical properties of cerium dioxide nanoparticles obtained by a new facile synthesis procedure, ROMPHYSICHEM 14, 2-4 iunie 2010, Bucuresti, Romania.
- 8) **E. Hușanu**, V. Prevot, G. Carja, C. Forano, MeAl (Me = Ni, Mg) Layered Double Hydroxides: Synthesis and Characterisation Using Carbon as Template, The 2 nd INTERNATIONAL CONFERENCE “SCIENCE AND TECHNOLOGY IN THE CONTEXT OF SUSTAINABLE DEVELOPMENT”, 4-5 November, 2010, Ploiești, Romania
- 9) G. Carja, **E. Hușanu**, C. Gherasim, L. Dartu, Tailoring the porous properties of LDH anionic clays by using specific reconstruction mediums, 9th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHARACTERISATION OF POROUS SOLIDS, COPS IX 05.06.2011 - 08.06.2011, Dresden/Germany

Alte activități

- 1) Stagiu de cercetare la Universitatea Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, Franța
- 2) International Summer School on Fundamentals and Basic Methods of Crystal Growth, Brașov, Romania