







## UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului



# MATERIALE MEZOPOROASE HIBRIDE CU APLICAȚII ÎN PROCESE DE DEPOLUARE

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat: Prof. univ. dr.ing. **Ion Balasanian** 

> Doctorand: Chim. Irina-Andra Georgescu







Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului "Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)".

Proiectul "Burse Doctorale pentru Performanţa în Cercetare la Nivel European (EURODOC)", POSDRU/88/1.5/S/59410, ID 59410, este un proiect strategic care are ca obiectiv general "Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare prin programe doctorale pentru îmbunătățirea participării, creșterii atractivității și motivației pentru cercetare. Dezvoltarea la nivel european a tinerilor cercetători care să adopte o abordare interdisciplinară în domeniul cercetării, dezvoltării și inovării.".

Proiect finanțat în perioada 2009 - 2012.

Finanțare proiect: 18.943.804,97 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Partener: Universitatea "Babeş Bolyai" din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihaela-Luminiţa LUPU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

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

Către ,....

Vă facem cunoscut că, în ziua de 24 Octombrie 2012 la ora 12<sup>00</sup> în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

## "MATERIALE MEZOPOROASE HIBRIDE CU APLICAȚII ÎN PROCESE DE DEPOLUARE"

elaborată de d-ra doctorand chim. **Irina-Andra Georgescu** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

1.	Prof.univ.dr.ing. Silvia Curteanu	preşedinte
	Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iaşi	
2.	Prof.univ.dr.ing. Ion Balasanian	conducător științific
	Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iaşi	
3.	Conf.univ.dr.chim. Mihaela Mureşeanu	membru
	Universitatea din Craiova	
4.	Prof.univ.dr.ing. Lucian Gavrilă	membru
	Universitatea "Vasile Alecsandri" din Bacău	
5.	Prof.univ.dr.ing. Gabriela Cârjă	membru
	Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași	

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.



Secretar universitate, istina Nagîț



## Mulțumiri

Sunt conștientă că finalizarea unei tezei 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.

Aș dori să exprim mulțumiri și întreaga mea recunoștință conducătorului științific al acestei teze, domnului Prof. univ. dr. ing. Ion Balasanian pentru oportunitatea pe care mi-a oferit-o, pentru îndrumările și încurajările profesionale de care am avut parte pe parcursul întregii perioade de cercetare și elaborare a tezei de doctorat.

Alese cuvinte de mulțumire și deosebită recunoștință doamnei Conf. dr. ch. Mihaela Mureșeanu pentru efortul depus, sprijinul și îndrumările în formarea mea profesională, dar și colectivului de cercetare al laboratorului Materiale hibride nanostructurate din cadrul Facultății de Chimie, Universitatea din Craiova, pentru sprijinul acordat în realizarea activității de sinteză a materialelor.

Mulțumiri deosebite doamnei Prof. univ. dr. ing. Gabriela Carja și colectivului de cercetare din cadrul laboratorului pentru ajutorul și înțelegerea acordată pe tot parcursul acestor ani.

De asemenea, țin să mulțumesc Prof. univ. dr. ing. Vasile Hulea și colegilor de la Institut Charles Gerhardt din Montpellier, din cadrul universității École Nationale Supérieure de Chimie din Montpellier, Franța, pentru sprijinul acordat în realizarea activității de caracterizare a materialelor.

Mulțumesc tuturor membrilor comisiei de doctorat pentru răbdarea de a analiza prezenta teză și pentru sugestiile valoroase oferite.

Tuturor celor apropiați, prietenilor și colegilor, care m-au susținut moral, au fost alături de mine și m-au încurajat, mai ales în momentele critice, le adresez recunoștința și mulțumirile mele.

Nu în ultimul rând, doresc să mulțumesc și sunt profund recunoscătoare tatălui și mamei mele, Ion și Iuliana, fratelui meu Cristian și viitorului meu soț Andrei, pentru sprijinul necondiționat, încurajările, dragostea și înțelegerea pe care mi le-au oferit în toți acești ani.

## **CUPRINS**

INTRODUCERE	1
NOTAŢII	5
Partea I	
STADIUL CUNOAȘTERII	6
Capitolul 1	
MATERIALE MEZOPOROASE PE BAZĂ DE SILICE	7
1.1. Sinteza materialelor mezoporoase pe bază de silice	8
1.1.1. Metode de sinteză	8
1.1.2. Mecanisme de formare a materialelor mezoporoase	12
1.2. Clasificarea materialelor mezoporoase pe bază de silice	16
1.2.1. Materiale M41S	16
1.2.2. Materiale SBA	21
1.3. Suprafața și stabilitatea materialelor pe bază de silice	26
1.4. Funcționalizarea silicei mezoporoase	27
1.5. Concluzii	30
Capitolul 2	
MATERIALE HIBRIDE MEZOPOROASE	32
2.1. Materiale hibride catalitice de tip complecși ai metalelor tranziționale cu baze Schiff	
imobilizați pe silice mezoporoasă	32
2.1.1. Liganzi baze Schiff	33
2.1.2. Heterogenizarea complecșilor metalelor tranziționale cu baze Schiff	33
2.1.3. Catalizatori complecși metalici cu baze Schiff pentru oxidarea compușilor organici	35
2.2. Materiale adsorbante pe bază de silice mezoporoase organic modificate	38
2.3. Materiale hibride de tip biochelatanți imobilizați în silice mezoporoase	42
2.3.1. Metalotioneinele	42
2.3.2. Imobilizarea biochelatanților în materiale mezoporoase	46
2.4. Concluzii	48

63

#### Capitolul 3

#### METODE DE CARACTERIZARE FIZICO-CHIMICĂ UTILIZATE ÎN STUDIUL MATERIALELOR 49 HIBRIDE MEZOPOROASE ..... 49 3.1. Fizisorbtia azotului la 77 K 3.2. Difracția de raze X (XRD) ..... 54 3.3. Microscopia electronică de baleaj (SEM) ..... 56 3.4. Microscopia electronică de transmisie (TEM) ..... 57 3.5. Rezonanța magnetică nucleară (RMN) ..... 57 3.6. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) ..... 59 3.7. Spectroscopia UV-Vis ..... 61 3.8. Analiza termogravimetrică 62 3.9. Concluzii .....

#### Partea a II-a CONTRIBUȚII PROPRII ..... 65

#### Capitolul 4

OBIECTIVELE CERCETĂRII	66

#### Capitolul 5

SINTEZ.	A ȘI CARACTERIZAREA DE MATERIALE HIBRIDE DE TIP SILICE MEZOPOROASĂ
-SISTEN	ME CU LIGANZI ORGANICI
4	5.1. Materiale și aparatură
4	5.2. Sinteza materialelor de tip silice mezoporoasă
	5.2.1. Sinteza silicei mezoporoase SBA-15
	5.2.2. Sinteza silicei mezoporoase MCM-41
	5.2.3. Sinteza silicei mezoporoase MCM-48
4	5.3. Funcționalizarea suportului de tip silice mezoporoasă
	5.3.1. Funcționalizarea silicei suport prin metoda grefării post-sinteză
	5.3.2. Funcționalizarea silicei suport prin metoda co-condensării
4	5.4. Sinteza liganzilor utilizați în sisteme de liganzi imobilizați
	5.4.1. Sinteza liganzilor derivați de la N-aroiltiouree
	5.4.2. Sinteza bazei Schiff derivată de la 1,3-bis(2'-formilfenil)-1,3-dioxopropan și
	acidul 2-aminobenzoic
	5.4.3. Sinteza 1,3-bis(2'-formil-4'clorometilfenil)-1,3-dioxopropanului
	5.4.4. Sinteza 2-(3-bromopropoxi) benzaldehidei
	5.4.5. Sinteza complecșilor de Cu(II) cu bazele Schiff derivate de la aminoacizi și
	2-hidroxibenzaldehidă
4	5.5. Heterogenizarea sistemelor de liganzi
	5.5.1. Materiale hibride de tip silice mezoporoasă-sisteme cu liganzi derivați de la
	N-aroiltiouree
	5.5.2. Materiale hibride de tip silice mezoporoasă-sisteme cu liganzi baze Schiff
	derivate de la 1,3-bis(2'-formilfenil)-1,3-dioxopropan și acidul 2-aminobenzoic

5.5.3. Materiale hibride de tip silice mezoporoasă-complecși metalici ai bazei Schiff	
derivată de la 2-(3-bromopropoxi) benzaldehidă și acidul 2-aminobenzoic	91
5.5.4. Materiale hibride de tip silice mezoporoasă- baze Schiff derivate de la	
aminoacizi și 2-hidroxibenzaldehidă	92
5.5.5. Materiale hibride de tip silice mezoporoasă-baze Schiff obținute in-situ din	
aldehide sau cetone și funcțiunea aminopropil imobilizată	93
5.6. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-sisteme	
cu liganzi organici	94
5.6.1. Caracterizarea suportului de silice mezoporoasă simplă sau aminofuncționalizată	94
5.6.2. Caracterizarea materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-sisteme cu	
liganzi derivați de la N-aroiltiouree	103
5.6.3. Caracterizarea materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-sisteme cu	
liganzi baze Schiff derivate de la 1,3-bis(2'-formilfenil)-1,3-dioxopropan și	
acidul 2-aminobenzoic	109
5.6.4. Caracterizarea materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-complecși	
metalici ai bazei Schiff derivată de la 2-(3-bromopropoxi) benzaldehidă și	
acidul 2-aminobenzoic	117
5.6.5. Caracterizarea materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-complecși metalici	
cu baze Schiff derivate de la 2-hidroxibenzaldehidă și aminoacizi	121
5.6.6. Caracterizarea materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-baze Schiff	
obținute in-situ din aldehide sau cetone și funcțiunea aminopropil	
imobilizată	127
5.6.7. Caracterizarea materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-sisteme cu	
ligandul N-(2-tienilcarbonil) tiouree (L)	129
5.7. Concluzii	132

## Capitolul 6

TESTAREA CATALITICĂ A MATERIALELOR HIBRIDE MEZOPOROASE SINTETIZATE	134
6.1. Degradarea catalitică oxidativă a substraturilor organice	134
6.2. Aplicații catalitice ale materialelor mezoporoase hibride sintetizate	136
6.3. Aplicații catalitice ale complecșilor de cupru cu baze Schiff derivate de la	
aminoacizi	137
6.3.1. Oxidarea ciclohexenei cu apă oxigenată. Performanțe catalitice	137
6.3.2. Oxidarea stirenului cu apă oxigenată. Performanțe catalitice	144
6.4. Aplicații catalitice ale materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-complex de	
cupru cu bază Schiff derivată de la o dialdehidă aromatică și acidul 2-aminobenzoic	151
6.4.1. Oxidarea ciclohexenei cu apă oxigenată. Performanțe catalitice	151
6.4.2. Oxidarea stirenului cu apă oxigenată. Performanțe catalitice	153
6.5. Aplicații catalitice ale materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-complex de	
cupru cu bază Schiff derivată la 2-(3-bromopropoxi) benzaldehidă și acidul	
2-aminobenzoic	154
6.5.1. Oxidarea ciclohexenei cu apă oxigenată. Performanțe catalitice	154
6.5.2. Oxidarea stirenului cu apă oxigenată. Performanțe catalitice	155
6.6. Concluzii	156

### Capitolul 7

~
FUNCŢIONALIZAREA SUPRAFEŢELOR SILICEI    158
7.1. Adsorbția ionilor metalici pe adsorbanți mezoporoși 158
7.1.1. Protocol experimental
7.2. Utilizarea materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-ligand pentru reținerea
selectivă a ionilor de metale grele 163
7.2.1. Studiul adsorbției ionilor de metale grele pe o silice MCM-48 funcționalizată
cu 3-aminopropiltrietoxisilan 164
7.2.2. Studiul adsorbției ionilor de metale grele pe materialele mezoporoase de tip
SBA-15, MCM-41 și MCM-48 funcționalizate cu 3-aminopropiltrietoxisilan 169
7.2.3. Studiul adsorbției ionilor de metale grele pe suporturi silicice funcționalizate
cu liganzi derivați de la N-aroiltiouree
7.2.4. Studiul adsorbției ionilor de metale grele pe suporturi silicice funcționalizate cu
baze Schiff obținute in-situ
7.3. Concluzii 178

### Capitolul 8

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA DE MATERIALE HIBRIDE DE TIP SILICE	
MEZOPOROASĂ-SISTEME CU BIOCHELATANȚI	180
8.1. Protocol experimental	181
8.1.1. Producerea, izolarea și caracterizarea metalotioneinei	181
8.1.2. Imobilizarea Cu – MT pe suportul silicic	182
8.1.3. Decomplexarea Cu(II) din Cu – MT imobilizat pe suprafața suportului silicic	183
8.1.4. Studiile de adsorbție a cationilor pe materialele MT–silice prin metoda "batch"	183
8.1.5. Studiile de adsorbție a cationilor pe MT-silice în experimente pe coloană	184
8.2. Proprietățile MT și ale chelaților săi cu Cu(II) în soluție	186
8.3. Imobilizarea metalotioneinei pe suportul silicic mezoporos	187
8.4. Proprietățile fizico-chimice ale solidelor pentru adsorbția ionilor de metale grele	191
8.5. Adsorbția pe MT–SiDav–NH <sub>2</sub> în flux continuu	197
8.6. Concluzii	199
CONCLUZII GENERALE	200
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ PRIVIND SUBIECTUL TEZEI DE DOCTORAT	204
BIBLIOGRAFIE	206
ANEXE	229

#### \*\*\*\*\*

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă o parte din rezultatele cercetărilor experimentale proprii, concluziile generale și bibliografia selectivă. La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, paragrafe, figuri, tabele utilizate în cadrul tezei de doctorat.

#### **INTRODUCERE**

Dezvoltarea durabilă constituie baza pentru creșterea economică, asigurând în același timp și protecția mediului. Pentru a dezvolta procese chimice curate și sigure precum și materiale care să poată fi folosite în acest scop, nanotehnologia este una dintre direcțiile abordate. Materialele nanostructurate sunt ideale pentru multe aplicații de remediere a poluării mediului, ca urmare a obținerii acestora sub formă de nanoparticule ce prezintă rapoarte mari între volum și suprafața specifică, a efectelor datorate dimensiunilor cuantice și a capacității de a regla proprietățile suprafeței prin modificări moleculare. În cadrul materialelor nanostructurate, materialele hibride mezoporoase organic-anorganice constituie o nouă clasă de materiale caracterizate prin valori mari ale suprafeței specifice și dimensiuni ale porilor între 2 și 15 nm. Acestea pot fi obținute prin cuplarea componentelor anorganică și organică în cursul sintezelor cu agenți structuranți. Încorporarea funcționalităților se poate realiza în trei moduri: prin atașarea componentelor organice pe o matrice de silice pură (grefare), prin reacția de condensare simultană a speciilor de silice cu compușii organici sililați (co-condensare, sinteza într-o singură etapă) și prin utilizarea precursorilor organici bisililați care conduc la organosilice mezoporoase cu structură periodică (PMO-uri).

Cercetările întreprinse în teza de doctorat au urmărit realizarea următoarelor **obiective**: punerea la punct și utilizarea de proceduri complexe de sinteză a materialelor mezoporoase de tip silice; caracterizarea structurală a materialelor mezoporoase sintetizate; sinteza și caracterizarea fizico-chimică a materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-ligand organic; studii test privind adsorbția unor compuși toxici din apele poluate folosind matrici de tip silice; studii test privind oxidarea unor compuși organici (ciclohexenă și stiren) în vederea obținerii de sisteme catalitice pentru degradarea oxidativă a poluanților organici.

Tema tezei de doctorat "*Materiale mezoporoase hibride cu aplicații în procese de depoluare*" a fost obținerea de noi materiale hibride de tip sisteme de liganzi imobilizați pe silice mezoporoase, cu performanțe superioare celor existente până în prezent și care să poată fi folosite cu succes în două direcții aplicative: înlăturarea poluanților anorganici din ape uzate și obținerea de sisteme catalitice care prezintă potențial pentru degradarea oxidativă a poluanților organici.

Materialele mezoporoase din clasa M41S sau SBA au fost sintetizate folosind diferiți agenți structuranți tensioactivi. Proprietățile texturale și structurale ale acestora au fost controlate prin varierea parametrilor de sinteză: raportul molar tensioactiv/sursă de silice, pH, temperatură, tărie ionică, co-solvent, regimul tratamentului hidrotermal și al tratamentului post-sinteză. Aceste materiale mezoporoase de tip silice au fost folosite în continuare pentru grefarea post-sinteză a unor funcțiuni organice cu proprietăți chelatante pentru diferiți ioni anorganici sau care să permită imobilizarea eficientă a sistemelor de liganzi cu diferiți atomi donori. O altă strategie care a fost adoptată pentru sinteza de materiale mezoporoase hibride se bazează pe așa-numita metodă de sinteză directă și anume co-condensarea sursei de silice (TEOS) cu un organo-trialcoxisilan. Această modalitate de sinteză este preferată celei de funcționalizare post-sinteză deoarece simplifică procedura de sinteză și conduce adesea la obținerea unor materiale mezoporoase cu o distribuție relativ uniformă, caracterizate de încărcări mari cu funcțiuni organice, fără ca scheletul mezoporos să fie afectat.

<u>Noutatea și originalitatea rezultatelor</u> rezidă în obținerea unor noi materiale hibride de tip sisteme de liganzi organici-silice mezoporoasă. S-au sintetizat și grefat pe suprafața silicei noi liganzi organici, aleși astfel încât să confere selectivitate ridicată față de speciile ionice de interes, obținându-se astfel materiale cu proprietăți adsorbante superioare față de cele cunoscute până în prezent.

Având în vedere capacitatea de adsorbție selectivă a ionilor de metale de către biochelatantul metalotioneină s-a realizat imobilizarea acestui biochelatant pe suprafața silicei cu scopul de a pune la punct un procedeu de reținere selectivă a ionilor de Cu(II) din medii apoase poluate și recuperarea sub formă de component pur a metalului. Acest studiu reprezintă de asemenea o *noutate în domeniul bioremedierii*.

Prin imobilizarea unor complecși de Cu(II) cu baze Schiff derivate de la aminoacizi și 2-hidroxibenzaldehidă sau de la noi aldehide aromatice și acidul 2-aminobenzoic, s-au obținut noi sisteme catalitice care și-au dovedit potențialul catalitic în reacții de oxidare cu  $H_2O_2$  a stirenului sau ciclohexenei.

Cercetările efectuate prezintă un grad ridicat de complexitate, prin corelarea controlului parametrilor de sinteză cu modelarea interacțiilor dintre suprafața silicei și componenta organică grefată reușindu-se eficientizarea procesul de obținere a unui material cu structură, morfologie, porozitate și funcționalitate controlate.

Caracterizarea materialelor hibride din punct de vedere al proprietăților lor texturale și structurale s-a realizat prin analiza termogravimetrică, spectroscopiile UV-Vis pentru solide și FTIR; pentru materialele mezostructurate de tip silice: difracția de raze X, fizisorbția azotului la 77 K și microscopiile TEM și SEM.

Teza de doctorat este structurată astfel:

- Partea I: Stadiul cunoașterii care cuprinde trei capitole și în care este realizată o cercetare bibliografică privind materialele hibride mezoporoase, accentul fiind pus pe sinteza, caracterizarea și domeniile de utilizare ale acestor materiale.
- Partea a II a: Contribuții proprii care cuprinde cinci capitole și în care sunt prezentate obiecivele urmărite și aportul adus de autoarea tezei prin cercetările experimentale din cadrul activității de doctorat, la domeniul materialelor hibride mezoporoase.

*Primul capitol* al tezei tratează aspecte generale cu privire la clasificarea metodelor de sinteză și mecanismul de formare a unor materiale mezoporoase (MCM-41, MCM-48, SBA-15

etc) precum și modalitățile de introducere a funcțiunilor organice în structura suportului silicic, utilizând diferite metode cum ar fi co-condensarea sau grefarea.

În al *doilea capitol* sunt incluse principalele domenii de utilizare ale materialelor mezoporoase, cu accent pe aplicațiile catalitice utilizând complecși ai metalelor tranziționale cu baze Schiff imobilizate pe materiale mezoporoase de tip silice dar și pentru reținerea ionilor de metale grele din apele poluate utilizând adsorbanți pe bază de astfel de materiale. De asemenea, sunt descrise aspecte generale despre biochelatanți (metalotioneina) și despre imobilizarea lor pe materiale mezoporoase.

În cel de-al *treilea capitol* sunt descrise tehnicile avansate de caracterizare ale materialelor mezoporoase (XRD – difracție de raze X, FTIR – spectroscopie IR cu transformată Fourier, SEM – microscopie electronică de baleiaj, TEM – microscopie electronică de transmisie, fizisorbția azotului la 77 K, RMN – rezonanță magnetică nucleară). Pentru fiecare metodă se prezintă principiul, aparatura, modul de obținere și interpretare a rezultatelor precum și un exemplu din literatură referitor la caracterizarea unui material mezoporos hibrid prin tehnica respectivă.

*Capitolul 4* este cel care deschide partea de contribuții originale a tezei fiind dedicat obiectivelor propuse pentru realizarea cercetărilor experimentale proprii și anume sinteza și caracterizarea de noi materiale hibride de tip silice mezoporoasă-ligand organic precum și studiile test privind adsorbția unor compuși toxici din apele poluate folosind matrici de tip silice sau oxidarea unor hidrocarburi.

*Capitolul* 5 prezintă sinteza si caracterizarea de materiale hibride de tip silice mezoporoasă-sisteme cu liganzi organici. Sunt descrise protocoalele de sinteză ale materialelor mezoporoase utilizate ca și suport (SBA-15, MCM-41 și MCM-48), ale materialelor mezoporoase aminofuncționalizate și ale materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-sisteme cu liganzi organici. S-au obținut noi materiale adsorbante pentru ionii de metale grele prin imobilizarea derivaților tioureei: N-(aminotioxometil)-2-tiofen carboxamida (TAC), 1-furoil tiouree (FTU) și N-(2-tienilcarbonil) tiouree (L) pe o silice mezoporoasă SBA-15 prin două metode: fie prin sililarea ligandului și grefarea ulterioară a acestuia pe suprafața suportului sau prin grefarea ligandului pe suprafața silicei SBA-15 funcționalizată prin sinteză directă cu grupările cloropropil. O nouă bază Schiff derivată de la o dialdehidă aromatică (1,3-bis(2'-formilfenil)-1,3-dioxopropan) și acidul 2-aminobenzoic a fost sintetizată și imobilizată pe un suport silicic SBA-15. Utilizând o silice SBA-15 funcționalizată cu 3-aminopropiltrietoxisilan s-au sintetizat in-situ baze Schiff derivate de la 2-furanaldehidă, 2-acetilfenol și 2-furilmetilcetonă. S-au sintetizat noi materiale de tip silice mezoporoasă-complecși metalici ai bazelor Schiff (derivate de la 1,3-bis(2'-formilfenil)-1,3-dioxopropan și acidul 2-aminobenzoic, de la 2-(3-bromopropoxi) benzaldehidă și acidul 2aminobenzoic sau de la 2-hidroxibenzaldehidă și aminoacizi) cu potențial de catalizatori pentru degradarea oxidativă a poluanților organici. Pe lângă caracterizarea texturală și structurală a suportului silicic mezoporos (XRD, fizisorbția azotului la 77K), analizele spectroscopice FTIR și UV-Vis, analiza elementală și cea termogravimetrică au permis evidențierea grupărilor organice pe suprafața silicei și calculul randamentelor de imobilizare.

*Capitolul 6* prezintă testele catalitice de oxidare a unor compuși organici (ciclohexenă și stiren) pe materialele hibride mezoporoase sintetizate, fiind determinate performanțele lor catalitice. Sunt descrise aparatura folosită în evaluarea proprietăților catalitice împreună cu modul de lucru privind realizarea și monitorizarea reacțiilor catalitice de oxidare cu apă oxigenată a unor compuși organici. S-au stabilit corelații între performanțele catalitice și proprietățile suportului mezoporos, structura ligandului și metoda de heterogenizare a complecșilor de Cu(II). Toate materialele testate au prezentat activitate catalitică atât în reacția de oxidare a ciclohexenei (conversie maximă 82,86 % pentru Cu(Sal-His)-SBA-15) cât și a stirenului (conversie maximă 73,84% pentru Cu(Sal-Fen)-SBA-15), evidențiindu-se interacții sinergice între suport și sistemele oxidante utilizate. Aceste rezultate au dovedit că noile sistemele catalitice obținute pot fi folosite în procese de degradare oxidativă a poluanților organici.

*Capitolul 7* prezintă studiul proceselor de adsorbție a unor ioni de metale grele utilizând noi materiale hibride pe bază de silice mezoporoase cu grupări organice funcționale sau liganzi organici imobilizați. Studiile de adsorbție s-au realizat în "batch" și s-au determinat parametrii optimi pentru adsorbția maximă și selectivă a ionilor de Cu(II), Cd(II) și Hg(II). Capacitățile de adsorbție, comparabile cu cele ale materialelor din aceeași clasă, dovedesc aplicabilitatea noilor materiale sintetizate în sisteme avansate de purificare a apelor poluate cu ioni de metale grele.

*Capitolul 8* prezintă studiul proceselor de adsorbție a unor ioni de metale grele utilizând noi materiale hibride pe bază de silice mezoporoase funcționalizate cu biochelatanți. Prin grefarea metalotioneinei obținută din drojdia de bere pe suprafața unui suport silicic obținându-se un biochelatant ale cărui proprietăți adsorbante au fost testate în coloană, stabilindu-se comportamentul de străpungere, adsorbția competitivă, factorul de preconcentrare, condițiile de eluare/regenerare a coloanei precum și aplicabilitatea în cazul probelor reale. Aceste rezultate au confirmat că acest material poate fi utilizat pentru îndepărtarea selectivă a ionilor de Cu(II) dintr-o soluție apoasă multimetalică și recuperarea sa sub formă de component pur.

Studiile prezentate în capitolele 4 - 8 au permis stabilirea concluziilor generale care încheie partea a doua a tezei de doctorat.

În finalul lucrării sunt prezentate bibliografia și o serie de anexe.

Rezultatele obținute au fost valorificate prin publicarea a 3 articole în reviste cotate ISI (un articol publicat în revista *Microporous and Mesoporous Materials* și 2 articole publicate în *Revista de Chimie*), un articol în curs de publicare în revistă cotată ISI, 2 articole publicate în reviste recunoscute CNCSIS (publicate în revista *Annals of the University of Craiova*) și participarea la 8 manifestări științifice naționale și internaționale.

#### **CONTRIBUȚII PROPRII**

### Capitolul 4. OBIECTIVELE CERCETĂRII

Analiza literaturii de specialitate a condus la concluzia că materialele mezoporoase prezintă un interes crescut în ultimii ani, iar sinteza și caracterizarea acestor nanomateriale se află printre temele de lucru ale multor laboratoare din lume datorită diversității aplicațiilor pe care aceste materiale le au în medicină, biologie, cataliză, fizică, etc, contribuind astfel la creșterea calității vieții.

Strategiile inovative de sinteză au condus la dezvoltarea unor materiale structurate cu dimensiuni mai mari ale porilor. Odată cu obținerea la începutul anilor 1990 a clasei M41S de materiale mezoporoase ordonate, sinteza materialelor mezoporoase avansate, în special a celor cu suprafețe modificate cu funcțiuni organice, a cunoscut o creștere explozivă. Investigarea unor noi compoziții și arhitecturi, care vizau aplicații specifice în domenii diverse precum cataliză, adsorbție, separări, detecție, dispozitive optice, transport de medicamente, etc a condus la dezvoltarea unor programe de cercetare naționale și internaționale.

Având în vedere aceste considerente s-a propus realizarea următoarelor obiective:

- > 0.1. Proceduri complexe de sinteză a materialelor mezoporoase de tip silice;
- ➢ 0.2. Caracterizarea structurală a materialelor mezoporoase sintetizate;
- O.3. Sinteza şi caracterizarea fizico-chimică a materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-ligand organic;
- O.4. Studii test privind adsorbţia unor compuşi toxici din apele poluate folosind matrici de tip silice;
- O.5. Studii test privind oxidarea unor compuşi organici (ciclohexenă şi stiren) în vederea obținerii de sisteme catalitice pentru degradarea oxidativă a poluanților organici.

## *Capitolul 5.* SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA DE MATERIALE HIBRIDE DE TIP SILICE MEZOPOROASĂ-SISTEME CU LIGANZI ORGANICI

Materialele hibride obținute prin fixarea funcțiunilor sau a moleculelor organice pe suprafețele poroase anorganice au dovedit recent aplicații notabile în domenii precum cataliza, adsorbția și detecția. Liganzii grefați pe suprafața silicei funcționalizată cu diferite grupări organice au fost aleși astfel încât să confere selectivitate ridicată față de speciile ionice de interes sau potențial catalitic în reacții de oxidare, pentru aplicațiile vizate (înlăturarea poluanților anorganici din ape uzate sau obținerea de sisteme catalitice pentru degradarea oxidativă a poluanților organici).

#### 5.1. Materiale și aparatură

Pentru **sinteza materialelor mezoporoase de tip silice** utilizate ca suport s-a folosit procedeul sol-gel, utilizând TEOS-ul sau fumed silica ca surse de silice în prezentă de diferiți agenți surfactanți cu rol structurant. Funcționalizarea suprafeței de silice cu diferite grupări funcționale s-a realizat prin procedee post-sinteză sau prin sinteză directă, utilizând alcoxisilani organic modificați. **Liganzii organici** cu diferiți atomi donori au fost sintetizați conform protocoalelor de lucru adaptate din literatura de specialitate și s-au imobilizat pe suprafața suportului silicic fie direct sau după sililarea acestora cu diferiți agenți de silanizare.

Pentru caracterizarea materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-sisteme cu liganzi au fost utilizate următoarele echipamente:

- > Izotermele de adsorbție-desorbție a  $N_2$ -ului la 77 K au fost obținute cu ajutorul unui analizor automatic *Micrometrics TriStar 3000*.
- ➢ Difractogramele de raze X la unghiuri mici au fost obținute cu un *difractometru Bruker AXS* (*D8 Advance*), utilizând radiația Cu K<sub>α</sub> ( $\lambda = 0,1541$  nm) și filtru de Ni.
- Spectrele FTIR pentru toate probele au fost înregistrate în pastile de KBr folosind un spectrofotometru Bruker Alpha.
- Spectrele electronice ale probelor solide (UV-Vis) au fost înregistrate cu un spectrofotometru Thermo 600 Evolution.
- Conținutul de C, H şi N a fost evaluat prin combustie cu un aparat de analiză elementală Fisons EA1108.
- Spectrele <sup>1</sup>H RMN au fost înregistrate în CDCl<sub>3</sub> la 20 °C utilizând spectrometrul Bruker DRX-400 la 400,13 MHz. Deplasările chimice (δ) ale spectrelor <sup>1</sup>H RMN sunt exprimate în ppm şi constantele de cuplare (J) în Hz.
- Spectrele de masă au fost înregistrate cu un *spectrometru de masă Waters Q/Tof.*
- Conținutul de Cu(II) al probelor a fost determinat folosind un spectrometru de

absorbție atomică în flacără (FAAS) GBC Avanta echipat cu o flacară aer-acetilenă.

- Analiza termică s-a efectuat la un derivatograf de tip Mettler Toledo TGA-SDTA851e sau cu termobalanța Netzsch TG 209.
- Morfologia materialelor mezoporoase a fost analizată folosind un microscop electronic de baleiaj Hitachi S-4500 I.
- Proprietățile texturale au fost investigate folosind un microscop de transmisie JEOL 1200 EX II, cu o tensiune de 100 kV.

#### 5.2. Sinteza materialelor de tip silice mezoporoasă

#### 5.2.1. Sinteza silicei mezoporoase SBA-15

Materialul SBA-15 a fost sintetizat în conformitate cu protocolul descris în literatura de specialitate (Galarneau și colab., 2007). Pentru prepararea materialului de tip SBA-15 s-au utilizat următorii reactivi: copolimerul tribloc Pluronic P123 ( $HO(CH_2CH_2)_{20}$ ) ( $CH_2CH(CH_3)O$ )<sub>70</sub>( $CH_2CH_2O$ )<sub>20</sub>H sau PEO<sub>20</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub>) în calitate de structurant și tetraetilortosilicatul (TEOS) ca sursă de silice, în mediu acid (Zhao și colab., 1998b). În *figura 5.7* sunt reprezentate structura copolimerului tribloc Pluronic P123 și a micelelor sale.



*Figura 5.7. Structura moleculară a copolimerului tribloc Pluronic P123 și structura micelară* (Cheewita și Sumpun, 2010).

#### 5.2.2. Sinteza silicei mezoporoase MCM-41

Materialul MCM-41 a fost sintetizat conform modului descris în literatura de specialitate (Beck și colab., 1992a). Pentru prepararea materialului de tip MCM-41 s-au utilizat următorii reactivi: fumed silica (Aerosil 200 Degussa) ca sursă de silice, bromura de hexadeciltrimetilamoniu (CTAB) ca agent de direcționare a structurii (surfactant cationic) în mediu bazic.

#### 5.2.3. Sinteza silicei mezoporoase MCM-48

Deși mecanismul sintezei materialelor MCM-41 și MCM-48 este același, structurarea cu un tensioactiv cationic (CTAB-bromura de hexadeciltrimetilamoniu), totuși sinteza materialului MCM-48 este foarte dificilă. Într-adevăr aceste materiale sunt obținute doar într-o zonă îngustă a diagramei de fază a tensioactivului (*figura 5.10*). Materialul MCM-48 este intermediar între o fază hexagonală și o fază lamelară (Changchang și colab., 2012).

Materialul MCM-48 a fost sintetizat după modul descris în literatura de specialitate (Galarneau și colab., 2005). Pentru prepararea materialului de tip MCM-48 s-au utilizat următorii reactivi: silica fumed (Aerosil 200 Degussa) ca sursă de silice, bromura de hexadeciltrimetilamoniu (CTAB) ca agent de direcționare a structurii (surfactant cationic) în mediu bazic.



Figura 5.10. Diagrama de fază a CTAB (Changchang și colab., 2012).

#### 5.3. Funcționalizarea suportului de tip silice mezoporoasă

#### 5.3.1. Funcționalizarea silicei suport prin metoda grefării post-sinteză

S-a realizat modificarea suprafețelor materialelor mezoporoase de tip SBA-15, MCM-41 și MCM-48 cu grupări funcționale organice utilizându-se ca agenți de funcționalizare 3-aminopropiltrietoxisilanul (APTS) sau 3-cloropropiltrimetoxisilanul (CPTS).

Grefarea grupărilor aminopropil sau cloropropil pe suprafața silicei s-a realizat în acord cu procedeul descris în literatură (Brunel și colab., 1995).



Figura 5.13. Funcționalizarea silicei mezoporoase de tip SBA-15 cu APTS prin metoda grefării post-sinteză.

## 5.4. SINTEZA LIGANZILOR UTILIZAȚI ÎN SISTEME DE LIGANZI IMOBILIZAȚI

#### 5.4.1. Sinteza liganzilor derivați de la N-aroiltiouree

S-au sintetizat trei liganzii derivați de la N-aroiltiouree și anume: N-(aminotioxometil)-2tiofen carboxamida, 1-furoil tioureea și N-(2-tienilcarbonil) tioureea. Structurile chimice specifice fiecărui ligand și formulele lor moleculare sunt:



## 5.4.2. Sinteza bazei Schiff derivată de la 1,3-bis(2'-formilfenil)-1,3-dioxopropan și acidul 2-aminobenzoic

Dialdehida, (1,3-bis(2'-formilfenil)-1,3-dioxapropan), utilizată în sinteză a fost obținută după modul descris în literatură (Simion și colab., 2000) conform protocolului prezentat în *figura 5.16*.

Baza Schiff a fost obținută după cum a fost descris în literatură (Ciolan și colab., 2012) din acidul 2-aminobenzoic și dialdehida aromatică (*figura 5.17*).



Figura 5.16. Protocolul experimental de sinteză a 1,3-bis(2'-formilfenil)-1,3-dioxopropanului.



Figura 5.17. Sinteza bazei Schiff 1,3-bis[orto-(2-carboxi-feniliminometil)-fenoxi]propan.

#### 5.4.3. Sinteza 1,3-bis(2'-formil-4'clorometilfenil)-1,3-dioxopropanului

1,3-bis(2'-formil-4'clorometilfenil)-1,3-dioxopropanul a fost sintetizat pornind de la dialdehida aromatică (1,3-bis(2'-formilfenil)-1,3-dioxapropan) prin metoda clasică de clorometilare (Yang și colab., 2010a).

# Sinteza complexului de Cu (II) cu baza Schiff derivată de la 1,3-bis(2'-formil-4' clorometilfenil)-1,3-dioxopropan și acidul 2-aminobenzoic

Complexul de Cu(II) cu baza Schiff a fost obținut *in situ* (Ciolan și colab., 2012) conform *figurii 5.20* pornind de la dialdehida clorometilată și acidul 2-aminobenzoic în calitate de precursori.



*Figura 5.20.* Complexul de Cu(II) derivat de la 1,3-bis(2'-formil-4'clorometilfenil)-1,3dioxopropanului și acidul 2-aminobenzoic (complex binuclear)-  $[Cu_2DCl(OH)_2(H_2O)_4]$ - $MC_{33}H_{38}O_{12}N_2Cu_2Cl_2=852$  g/mol.

#### 5.4.4. Sinteza 2-(3-bromopropoxi) benzaldehidei

2-(3-bromopropoxi) benzaldehida a fost obținută conform indicațiilor din literatura de specialitate (McKay, 2008).

Formula chimică: $C_{10}H_{11}O_2Br$ Masa molară:243 g/molStructura chimică:



## 5.4.5. Sinteza complecșilor de Cu(II) cu bazele Schiff derivate de la aminoacizi și 2-hidroxibenzaldehidă

Complecșii de Cu(II) au fost sintetizați în acord cu procedeul descris în literatură (Sakyian și colab., 2001). Într-o primă etapă s-au sintetizat bazele Schiff derivate de la aminoacizii L-alanină, fenilalanină, glicină și histidină cu 2-hidroxibenzaldehida. În a doua etapă, peste soluția de bază Schiff s-a adăugat cantitatea stoechiometrică de acetat de cupru care a permis obținerea *in-situ* a complecșilor de cupru corespunzători.

#### 5.5. HETEROGENIZAREA SISTEMELOR DE LIGANZI

## 5.5.1. Materiale hibride de tip silice mezoporoasă-sisteme cu liganzi derivați de la N-aroiltiouree

Sinteza silicei mezoporoase funcționalizate cu grupările chelatante N-(aminotioxometil)-2tiofen carboxamidă (TAC) și 1- furoil tiouree (FTU)

Pentru a funcționaliza silicea SBA-15 cu grupările chelatante TAC sau FTU s-au folosit două metode bazate pe co-condensare și grefare. În cazul metodei de grefare, 3-cloropropilsilanul reacționează inițial cu speciile chelatante și compusul rezultat reacționează cu grupările silanol ale suporturilor SBA-15 prefabricați. Metoda de co-condensare implică două etape: co-condensarea inițială între TEOS și CPTS, urmată de reacția silicei clorurate cu TAC sau FTU.

# Sinteza silicei mezoporoase funcționalizate cu grupările chelatante N-(2-tienilcarbonil) tiouree (L)

Ligandul sintetizat anterior a fost sililat cu unul dintre agenții de silanizare CPTS sau GPTS după care s-a imobilizat pe suprafața silicei SBA-15 prin condensarea grupărilor silanol de pe suprafață cu grupările etoxi ale ligandului sililat.

# 5.5.2. Materiale hibride de tip silice mezoporoasă-sisteme cu liganzi baze Schiff derivate de la 1,3-bis(2'-formilfenil)-1,3-dioxopropan și acidul 2-aminobenzoic

Pentru obținerea acestor materiale hibride, baza Schiff a fost sililată fie prin sinteză directă (*figura 5.27*), fie prin post-sinteză după care s-a imobilizat pe silicea mezoporoasă SBA-15.



Figura 5.27. Imobilizarea bazei Schiff sililată prin sinteză directă într-o silice mezoporoasă de tip SBA-15.

## 5.5.3. Materiale hibride de tip silice mezoporoasă-complecși metalici ai bazei Schiff derivată de la 2-(3-bromopropoxi) benzaldehidă și acidul 2-aminobenzoic

Complexul de Cu(II) derivat de la 2-(3-bromopropoxi) benzaldehidă și acidul 2-aminobenzoic a fost imobilizat pe suprafața unui material de tip silice SBA-15 aminofuncționalizată prin reacția de alchilare a grupărilor aminopropil de pe suprafața silicei cu grupările bromopropil ale complexului (*figura 5.30*).



*Figura 5.30. Complexul de Cu(II) derivat de la 2-(3-bromopropoxi) benzaldehidă şi acidul 2-aminobenzoic imobilizat pe silicea de tip SBA-15 aminofuncționalizată.* 

## 5.5.4. Materiale hibride de tip silice mezoporoasă- baze Schiff derivate de la aminoacizi și 2-hidroxibenzaldehidă

Imobilizarea complecșilor metalici obținuți cu liganzi baze Schiff pe suprafața unei silice SBA-15 funcționalizată cu APTS s-a realizat în acord cu procedeul descris în literatură (Wang şi colab., 2010).

Materialele obținute au fost notate *Cu(Sal-Ala)-SBA-15, Cu(Sal-Fen)-SBA-15, Cu(Sal-Gli)-SBA-15, Cu(Sal-His)-SBA-15 (figura 5.32).* 



Figura 5.32. Reprezentarea schematică a complecșilor heterogeni obținuți.

# 5.5.5. Materiale hibride de tip silice mezoporoasă-baze Schiff obținute in-situ din aldehide sau cetone și funcțiunea aminopropil imobilizată

Obținerea *in-situ* a bazei Schiff prin imobilizarea aldehidei sau cetonei (2-furanaldehida, 2-acetilfenolul sau 2-furilmetilcetona) pe o silice SBA-15 aminofuncționalizată s-a realizat în acord cu procedeul descris în literatură (Satya și Clark, 2004).

## 5.6. CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR HIBRIDE DE TIP SILICE MEZOPOROASĂ-SISTEME CU LIGANZI ORGANICI

#### 5.6.1. Caracterizarea suportului de silice mezoporosă simplă sau aminofuncționalizată

#### Caracterizarea materialelor SBA-15 și SBA-15-NH2

*Spectrul FTIR* al silicei SBA-15 (*figura 5.36*) prezintă vibrațiile caracteristice legăturilor Si-O din rețea: două benzi puțin definite între 2000 și 1750 cm<sup>-1</sup> de intensitate scăzută, o bandă intensă cu două picuri în domeniul 1450 – 900 cm<sup>-1</sup> și două benzi intense între 900 și 550 cm<sup>-1</sup>. În plus, apare o bandă lată centrată la 3450 cm<sup>-1</sup> datorată vibrațiilor de întindere ale grupării –OH. De asemenea, se observă o bandă la 1618 cm<sup>-1</sup> atribuită vibrațiilor de deformare H–O–H ale apei adsorbite pe suprafață. După funcționalizarea cu grupările –NH<sub>2</sub>, în spectrul FTIR se observă o descreștere a intensității benzii de la 3450 cm<sup>-1</sup> și a celei de la 800 cm<sup>-1</sup> precum și dispariția benzii de la 960 cm<sup>-1</sup>, indicând că a avut loc reacția dintre grupările silanol de pe suprafața SBA-15 cu grupările etoxi ale APTES-ului. În regiunea 3400 – 3000 cm<sup>-1</sup> și la 2940 cm<sup>-1</sup> se observă vibrațiile caracteristice întinderii legăturilor N–H și C–H, iar în regiunile 1700 – 1500 cm<sup>-1</sup> și 1500 – 1300 cm<sup>-1</sup> vibrațiile de deformare caracteristice legăturilor H–N–H și H–C–H.



Figura 5.36. Spectrele FTIR ale materialelor mezoporoase SBA-15 și SBA-15-NH<sub>2</sub>.

Din *difractograma de raze X* se observă că materialul SBA-15 are o structură ordonată în domeniul unghiurilor mici (20) prezentând un pic de reflexie (100) puternic la 0,90° și două picuri de difracție mai mici (110 și 200) la 1,52°, i respectiv 1,67°, având o structură hexagonală cu distanța *d* între planurile rețelei de pori de 98,12 Å, 57,91 Å și 53,12 Å (*figura 5.37*).

Materialul SBA-15 aminofuncționalizat (SBA-15-NH<sub>2</sub>) prezintă un singur maxim (100) la  $0.95^{\circ}$  și două minime (110 și 200) la  $1.58^{\circ}$  și respectiv  $1.81^{\circ}$  care se pot indexa în acord cu un aranjament hexagonal al mezoporilor cu distanța *d* între planurile rețelei de pori de 96,28 Å, 57,05 Å și 49,69 Å, iar parametrul celulei,  $a_0$  este de 111 Å. În urma funcționalizării materialului SBA-15 cu APTES nu se modifică poziția picurilor în difractogramele de raze X, ceea ce confirmă păstrarea mezostructurii în urma funcționalizării.

*Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului* înregistrate pentru materialele SBA-15 și SBA-15-NH<sub>2</sub> sunt prezentate în *figura 5.38*.



Figura 5.37. Difractogramele de raze X pentru materialele mezoporoasă de tip SBA-15 și SBA-15-NH<sub>2</sub>.



Figura 5.38. Izotermele de adsorbție-desorbție a N<sub>2</sub> pentru materialele SBA-15 și SBA-15-NH<sub>2</sub>.

Pentru silicea SBA-15 izotermele sunt de tip IV și prezintă o pantă abruptă corespunzătoare umplerii mezoporilor ordonați, la o presiune relativă  $p/p_0$  între 0,65 – 0,7 și o buclă de histerezis cu o pantă de desorbție abruptă la o presiune relativă în jur de 0,70. Silicea SBA-15 prezintă o suprafață specifică de 600 m<sup>2</sup>/g, cu o grosime a pereților mezoporilor de 35 Å. În urma funcționalizării materialului, parametrii texturali ai materialului SBA-15-NH<sub>2</sub> se modifică (*tabelul 5.4*). Scăderea volumului mezoporilor față de silicea pură și scăderea diametrului porilor confirmă localizarea speciilor grefate în interiorul mezoporilor, nu numai pe suprafața externă.

Comparativ cu silicea MCM-41, acest material prezintă dimensiuni ale porilor mult mai mari, un anumit grad de microporozitate și pereți mult mai groși, motiv pentru care silicea SBA-15 a fost selectată ca suport pentru imobilizarea sistemelor de liganzi studiate.

Proba	$a_0^a$ (nm)	Suprafața specifică (m²/g)	Volumul mezoporilor (mL/g)	Diametrul <sup>b</sup> porilor (nm)	$V_{BdB}^{\ \ c}$ (nm)	$V_{micro}{}^d$ $(cm^3/g)$	Grosimea <sup>e</sup> pereților (nm)
SBA-15	11,3	600	1,1	7,8	10	0,035	3,5
$SBA-15-NH_2$	11,1	388	0,82	7,2	9,2	0,017	3,9

Tabelul 5.4. Proprietățile texturale și structurale ale materialelor SBA-15 și SBA-15-NH<sub>2</sub>

<sup>a</sup>Hexagonală:  $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ ; <sup>b</sup> $D \approx 4V/A$ ; <sup>c</sup>Volumul mezoporos prin metoda BdB; <sup>d</sup>V<sub>micro</sub> este volumul microporilor obținut prin metoda *t*-plot; <sup>e</sup> $E = a_0 - D$ .

Conform *imaginilor SEM* (*figura 5.39*) materialele s-au prezentat sub formă de agregate de particule de tip fibre, caracteristice acestui tip de silice.



Figura 5.39. Imaginile SEM pentru materialele SBA-15 (a) și SBA-15-NH<sub>2</sub> (b).

#### Analiza termogravimetrică

Profilele TG/DTG pentru materialele SBA-15 și SBA-15-NH<sub>2</sub> sunt reprezentate în *figura* 5.41 (a,b). Silicea SBA-15 prezintă o primă pierdere de masă (aproximativ 10 % din greutate) între 20 °C și 150 °C, datorată pierderii apei adsorbite fizic. A doua pierdere de masă (6 % din greutate) observată între 150 °C și 800 °C poate fi atribuită condensării grupărilor silanol de pe suprafață. Silicea aminofuncționalizată (*figura 5.41* (b)) prezintă o pierdere suplimentară de masă de 6,55 % pe intervalul de temperatură 100 – 800 °C datorată descompunerii agentului de funcționalizare 3-aminopropil.



Figura 5.41. Profilele TG/DTG pentru materialele SBA-15(a) și SBA-15-NH<sub>2</sub>(b).

*Imaginile TEM* (*figura 5.40*) obținute pentru SBA-15 și SBA-NH<sub>2</sub> au relevat un aranjamentul hexagonal ordonat al mezoporilor de tip fagure (Meynen și colab., 2009).



Figura 5.40. Imaginile TEM pentr materialele SBA-15 (a) și SBA-15-NH<sub>2</sub> (b).

#### Caracterizarea materialelor MCM-41 și MCM-41-NH<sub>2</sub>

*Difractogramele de raze X* ale materialelor MCM-41 au relevat o structură poroasă hexagonală 2-D (*simetrie p6mm*) în domeniul unghiurilor mici, în timp ce în domeniul unghiurilor mari nu sunt observate picuri de difracție, ca urmare a naturii amorfe a pereților porilor.

Difractograma conține trei picuri de reflexie ( $d_{100} = 41,65$  Å,  $d_{110} = 24,07$  Å și  $d_{200} = 21,10$  Å), în domeniul unghiurilor mici ( $2\theta = 1 - 6^{\circ}$ ). Prezența picurilor corespunzătoare planurilor (110) și (200) confirmă structura ordontă a materialui MCM-41 (Mody și colab., 2008). Parametrul de rețea este de 48,15 Å și grosimea pereților materialului MCM-41 este de 1,3 nm.

Materialul MCM-41 aminofuncționalizat (MCM-41-NH<sub>2</sub>) prezintă un singur maxim (100) și două minime (110 și 200) care se pot indexa în acord cu un aranjament hexagonal al mezoporilor cu distanța *d* între planurile rețelei de pori de 39,50 Å, 22,99 Å, 20,11 Å și parametrul celulei este de 45,78 Å.

*Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului* pentru MCM-41 sunt de tip IV și prezintă la o presiune relativă  $p/p_0$  între 0,3 – 0,4 o pantă abruptă corespunzătoare umplerii mezoporilor ordonați (*tabelul 5.5*).

Suprafața BET și volumul mezoporos pentru suportul de tip MCM-41 au fost de 902 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> și respectiv 0,7 mL g<sup>-1</sup>. Aceste valori au scăzut puternic după grefarea suprafeței silicei MCM-41 cu 3-aminopropiltrimetoxisilan printr-o reacție de silanizare. Astfel, suprafața și volumul mezoporos pentru MCM-41-NH<sub>2</sub> au fost de 683 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectiv 0,4 mL g<sup>-1</sup>. Toate aceste rezultate confirmă că speciile grefate sunt localizate în interiorul mezoporilor și nu doar pe suprafața exterioară.

Proba	$a_0^a$ (nm)	Suprafața specifică (m²/g)	Volumul mezoporilor (mL/g)	Diametrul <sup>b</sup> porilor (nm)	$V_{BdB}^{\ \ c}$ (nm)	Grosimea <sup>d</sup> pereților (nm)
MCM-41	4,8	902	0,7	3,5	3,8	1,3
MCM-41-NH <sub>2</sub>	4,5	683	0,4	2,4	3,5	2,1

Tabelul 5.5. Proprietățile texturale și structurale ale materialelor MCM-41 și MCM-41-NH<sub>2</sub>

<sup>a</sup>Hexagonală:  $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ ; <sup>b</sup> $D \cong 4V/A$ ; <sup>c</sup>Volumul mezoporos prin metoda BdB; <sup>d</sup> $E = a_0 - D$ .

#### Caracterizarea materialelor MCM-48 și MCM-48-NH2

*Analiza structurală XRD* arată că materialul de tip MCM-48 obținut prezintă o structură cubică ordonată, cu un aranjament tridimensional caracteristic acestui tip de silice. Materialul MCM-48 prezintă un pic de reflexie (211) puternic la 2,20° și picuri de difracție mai mici (220, 420 și 332) la 2,52°, 4,00° și respectiv 4,19°. Simetria este de tip *Ia3d* caracteristică unui sistem poros 3-D bicontinuu cu distanțele *d* între planurile rețelei de pori de 40,68 Å, 35,21 Å, 22,08 Å

și respectiv 21,13 Å. Parametrul de rețea notat cu  $a_0$  este 96 Å.

Materialul MCM-48 aminofuncționalizat (MCM-48-NH<sub>2</sub>) prezintă patru picuri de reflexie ( $d_{211} = 38,40$  Å,  $d_{220} = 33,36$  Å,  $d_{420} = 20,90$  Å și  $d_{332} = 19,96$  Å ) în domeniul unghiurilor mici ( $2\theta = 1-6^{\circ}$ ). Prezența picurilor corespunzătoare planurilor (211) și (220) confirmă structura cubică a materialului MCM-48-NH<sub>2</sub>. Parametrul de rețea notat cu  $a_0$  este de 94 Å și grosimea pereților materialului MCM-48-NH<sub>2</sub> este de 0,4 nm.

*Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului* înregistrate pentru materialele MCM-48 și MCM-48-NH<sub>2</sub> sunt de tip IV și prezintă o pantă abruptă corespunzătoare umplerii mezoporilor ordonați, la o presiune relativă  $p/p_0$  între 0,35 – 0,4 (*tabelul 5.6*).

Proba	$a_0^a$ (nm)	Suprafaţa specifică (m²/g)	Volumul mezoporilor (mL/g)	Diametrul <sup>b</sup> porilor (nm)	$V_{BdB}^{\ \ c}$ (nm)	Grosimea <sup>d</sup> pereților (nm)
MCM-48	9,6	1355	1,1	3,2	3,8	1,6
$MCM-48-NH_2$	9,4	1033	0,5	3,0	3,2	1,7

Tabelul 5.6. Proprietățile texturale și structurale ale materialelor MCM-48 și MCM-48-NH<sub>2</sub>

<sup>a</sup>Cubică:  $a_0 = 2d_{211}/\sqrt{6}$ ; <sup>b</sup> $D \cong 4V/A$ ; <sup>c</sup>Volumul mezoporos prin metoda BdB, <sup>d</sup> $E = a_0/2 - D$ .

Volumul mezoporilor determinat din analiza cumulativă BJH este de 1,1 cm<sup>3</sup>/g, suprafața specifică BET este de 1355 m<sup>2</sup>/g, diametrul mediu al porilor este de 38 Å și grosimea pereților este de 1,1 nm. Aceste valori au scăzut după grefarea suprafeței silicei MCM-48 cu 3-aminopropiltrimetoxisilan printr-o reacție de silanizare. Astfel, suprafața specifică și volumul mezoporos pentru MCM-48-NH<sub>2</sub> au fost de 1033 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectiv 0,5 mL g<sup>-1</sup>. Toate aceste rezultate confirmă că speciile grefate sunt localizate în interiorul mezoporilor și nu doar pe suprafața exterioară.

## 5.6.2. Caracterizarea materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-sisteme cu liganzi derivați de la N-aroiltiouree

#### Analiza spectroscopică FTIR

Spectrele FTIR ale liganzilor FTU (*figura 5.50*) și TAC (*figura 5.51*) imobilizați pe o silice SBA-15 prin metoda grefării și co-condensării au fost înregistrate în intervalul 4000  $-400 \text{ cm}^{-1}$ .

Benzile caracteristice ligandului sunt prezente în spectrele FTIR ale materialelor FTU-SBA-15 (*figura 5.50.b*). Banda de la 2941 cm<sup>-1</sup> care corespunde cu frecvența v(O-H) a legaturii de hidrogen intramoleculare dintre grupările carbonil și amino, probabil se suprapune cu vibrațiile de întindere simetrică și asimetrică v(C-H) din cloropropilul agentului de silanizare (Socrates, 1980). Benzile care apar la 1467 cm<sup>-1</sup> și 690 cm<sup>-1</sup> corespund frecvenței  $\delta(C-H)$  din același agent de cuplare. Banda de la 1649 cm<sup>-1</sup> a fost atribuită vibrațiilor de întindere corespunzătoare frecvenței v(C=O) fiind o bandă principală pentru ligandul FTU. În plus, această bandă a fost observată la frecvențe mai mici decât în ligandul liber, din cauza punții de

hidrogen intramoleculare. O altă bandă caracteristică în regiunea spectrală 800 – 500 cm<sup>-1</sup> corespunde cu a patra bandă tioureido cu frecvența v(C=S) de la 673 cm<sup>-1</sup>, cu o contribuție dominantă a frecvențelor  $\pi(C=S)$ ,  $\delta(C=S)$  ale ligandului FTU atașat la 563 și respectiv 452 cm<sup>-1</sup>. În concluzie, rezultatele FTIR confirmă prezența ligandului FTU în compoziția celor două materiale hibride.



Figura 5.50. Spectrele FTIR ale FTU (a) și ale materialelor hibride mezoporoase (b).

Cele mai evidente modificări în spectrele FTIR ale materialelor TAC-SBA-15Cc și TAC-SBA-15-Gr comparativ cu ligandul TAC (*figura 5.51 b*) și suportul silicic constau în dispariția benzii de la 3172 cm<sup>-1</sup> atribuită legăturii –NH– și apariția unei noi benzi la 2943 cm<sup>-1</sup> care corespunde cu frecvența v(C-H) din cloropropilul agentului de silanizare. Picul de la 1658 cm<sup>-1</sup> corespunzător frecvenței vibrației v(C=O), un nou pic de la 1547 cm<sup>-1</sup> care corespunde frecvenței vibrației v(C=NH) și picul de la 801 cm<sup>-1</sup> atribuit legăturii C–S–C din ciclul tiofenic confirmă imobilizarea ligandului. Celelalte picuri, din regiunile spectrale 3500 – 2800 cm<sup>-1</sup> și 1200 – 1000 cm<sup>-1</sup> se suprapun peste cele ale suportului silicic.



Figura 5.51. Spectrele FTIR ale TAC (a) și ale materialelor hibride mezoporoase (b).

În concluzie, ligandul TAC a fost imobilizat pe suportul silicic mezoporos, fie prin intermediul grupării  $-NH_2$  sub forma aminotionică a ligandului sau prin atomul de S al grupării tiol din forma tautomeră tioimidă a aceluiași ligand, dar în proporție mai mică.

#### Difracția de raze X

Măsurătorile XRD pentru materialele hibride obținute prin metoda co-condensării și grefării au confirmat în ambele cazuri structura mezoporoasă a silicei SBA-15 pentru toate probele, atât cele nemodificate cât și cele grefate. Nu a fost observată nicio schimbare semnificativă a structurii silicei SBA-15 funcționalizată cu N-(aminotioxometil)-2-tiofen carboxamidă (TAC) și cu 1-furoil tioureea (FTU) prin cele două metode. Cu toate acestea, cum a fost deja raportat pentru alte materiale hibride (Mureșeanu și colab., 2008b, Kang și Park, 2004), intensitatea primului pic de difracție a scăzut în cazul probelor TAC și FTU grefate, comparativ cu silicea SBA-15 pură.

#### Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului

Toate materialele au prezentat izoterme ireversibile de adsorbție-desorbție a azotului de tip IV, similare cu cele obținute pentru suportul SBA-15 pur. Suprafața BET și volumul mezoporos al probelor FTU-SBA-15-Gr, FTU-SBA-15-Cc, TAC-SBA-15-Gr și respectiv TAC-SBA-15-Cc au scăzut semnificativ, comparativ cu silicea SBA-15 utilizată ca suport. Aceste rezultate confirmă că speciile grefate sunt localizate preponderent în interiorul mezoporilor.

#### Analiza elementală și termogravimetrică

Cantitatea de grupări funcționale grefate pe suprafața silicei SBA-15 a fost determinată atât prin analiza elementală cât și prin cea termogravimetrică.

Pierderile de masă datorate ligandului organic au loc între 200 °C și 600 °C și au fost de 29,2 % pentru FTU-SBA-15-Gr și respectiv 12,7 % pentru FTU-SBA-15-Cc. Aceste rezultate sunt în acord cu cele calculate prin analiza elementală (*tabelul 5.7*).

Pierderile de masă în interval 200 – 600 °C au fost de 15,85 % pentru TAC-SBA-15-Cc și respectiv 18,68 % pentru TAC-SBA-15-Gr. Aceste rezultate sunt în total acord cu cele calculate prin analiza elementală. Luând în considerare conținutul de sulf (*tabelul 5.8*) și greutatea moleculară a ligandului organic în probele TAC-SBA-15 s-a determinat cantitatea de grupare organică imobilizată.

	Analiza	elementală		Cantitatea orga	de grupare Inică <sup>a</sup>
Material	Cantitatea de grupare organică g g <sup>-1</sup> solid	С %	N %	g g <sup>-1</sup>	mmol g <sup>-1</sup>
FTU-SBA-15-Cc	0,13	7,17	1,34	0,14	0,48
FTU-SBA-15-Gr	0,29	14,78	3,13	0,32	1,12

Tabelul 5.7. Rezultatele analizelor TGA și elementală pentru ligandul FTU imobilizat

<sup>a</sup>Calculată din analiza TGA.

	Analiza	ı elemen	tală		Cantitated org	a de grupare anică <sup>a</sup>
Material	Cantitatea de grupare organică g g <sup>-1</sup> solid	С %	N %	<i>S %</i>	g g <sup>-1</sup>	mmol g <sup>-1</sup>
TAC-SBA-15-Cc	0,16	9,36	1,51	3,46	0,19	0,78
TAC-SBA-15-Gr	0,20	9,9	2,31	5,28	0,23	0,95

Tabelul 5.8. Rezultatele analizelor TGA și elementală pentru ligandul TAC imobilizat

<sup>a</sup>Calculată din analiza TGA.

## 5.6.3. Caracterizarea materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-sisteme cu liganzi baze Schiff derivate de la 1,3-bis(2'-formilfenil)-1,3-dioxopropan și acidul 2-aminobenzoic

Caracterizarea materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-complecși metalici ai bazei Schiff derivată de la 1,3-bis(2'-formil-4'clorometilfenil)-1,3-dioxopropan

#### Analiza spectroscopică FTIR

Prezența ionului metalic în complex este indicată de prezența unor benzi noi, care nu apar în spectrul FTIR al dialdehidei aromatice (*tabelul 5.9*), la 424 cm<sup>-1</sup> pentru legătura M-O (oxigen eteric) și la 483 cm<sup>-1</sup> pentru legătura M-O (oxigen carboxilic) (Zayed și colab., 2004) (*figura 5.57* și respectiv *figura 5.58*).

DCl	Atribuiri	$[Cu_2DCl(OH)_2(H_2O)_4]$	Atribuiri
2926	v(Alph -CH)	-	$\nu(OH)_{carboxilic}$
-	$\nu(OH)_{carboxilic}$	-	$\nu(OH)_{apa}$
-	v(OH) <sub>apă</sub>	3276	ν(OH)
-	ν(OH)	-	$\nu(C=O)_{carboxilic}$
-	$v(C=O)_{carboxilic}$	1606 m	ν(C=N)
1683	ν(CH-O)	1553 i	$v_{asim}(COO^{-})$
-	ν(C=N)	1385 m	$v_{sim}(COO^{-})$
1597	$v_{asim}(COO^{-})$	1233 s	$v_{asim}(Ar-O-C)$
1384	$v_{sim}(COO^{-})$	1085 s	$v_{sim}(Ar-O-C)$
1249	$v_{asim}(Ar-O-C)$	757 m	v(C-Cl)
1071	$v_{sim}(Ar-O-C)$	519 s	$\nu$ (M-O) <sub>carboxilic</sub>
748	v(C-Cl)	483 s	$\nu$ (M-O) <sub>Ar-O-C</sub>
-	$\nu$ (M-O) <sub>carboxilic</sub>	424s	v(M-N)

**Tabelul 5.9.** Benzile caractersistice dialdehidei clorometilate și complexului  $[Cu_2DCl(OH)_2(H_2O)_4]$ 

s = slabă, m = medie, i = intensă



Figura 5.57. Spectrul FTIR al complexului de Cu(II) cu baza Schiff derivată de la 1,3-bis(2'formil-4'clorometilfenil)-1,3-dioxopropanului și acidul 2-aminobenzoic.



Figura 5.58. Spectrul FTIR al complexului de Cu (II) imobilizat pe o silice de tip SBA-15 aminofuncționalizată.

#### Difracția de raze X

Măsurătorile XRD au confirmat menținerea structurii mezoporoase a silicei SBA-15 în urma imobilizării complexului metalic, pentru proba Cu-DCl-SBA-15. Difractogramele de raze X au prezentat un pic de reflexie puternic (100) (la  $2\theta = 0,90^{\circ}$ ) și picuri de difracție mai mici (110), (200), caracteristice unor materiale ordonate de tip SBA-15.

#### Analiza termogravimetrică și randamentul de imobilizare

Corelând rezultatele analizei elementale cu pierderea de masă din curbele TGA pentru intervalul de temperatură 150 - 800 °C, s-a determinat cantitatea de ligand imobilizat și de grupări aminopropil. Se observă că o parte din grupările aminopropil nu participă la imobilizarea complexului, motiv pentru care raportul N/Cu este mai mare decât în cazul unei participări totale. În plus, este confirmată menținerea structurii binucleare a complexului și după imobilizarea acestuia pe suprafața silicei mezoporoase aminofuncționalizate (raport molar N/Cu = 1,96/1).

## 5.6.4. Caracterizarea materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-complecși metalici ai bazei Schiff derivată de la 2-(3-bromopropoxi) benzaldehidă și acidul 2-aminobenzoic

#### Analiza spectroscopică FTIR

În spectrul complexului de Cu(II) cu bromaldehida (*figura 5.68 (b*)) apare banda de absorbție atribuită vibrației de valență a grupării azometinice C=N la 1620 cm<sup>-1</sup>, dispare banda de la 1687 cm<sup>-1</sup> atribuită grupării CH=O din spectrul bromaldehidei. Acest fapt indică condensarea grupării carbonil din bromaldehidă cu gruparea amino din acidul 2-aminobenzoic și formarea bazei Schiff.



*Figura 5.68.*(*b*). Spectrul FTIR al complexului de Cu (II) cu baza Schiff derivată de la 2-(3-bromopropoxi) benzaldehidă și acidul 2-aminobenzoic.

De asemenea se observă că în spectrul complexului de Cu(II) benzile corespunzătoare vibrațiilor simetrice și asimetrice ale grupării Ar–O–C apar doar puțin deplasate față de spectrul bromaldehidei, sugerând neimplicarea atomului de oxigen eteric în coordinare. Participarea atomului de oxigen carboxilic la coordinarea ionului metalic este indicată de apariția în spectrul complexului de Cu(II) a benzilor datorate vibrațiilor de valență simetrică și asimetrică ale grupei  $COO^-$  la 1386 si respectiv 1552 cm<sup>-1</sup>, deplasate fată de spectrul bromaldehidei necomplexate.

Benzile caracteristice complexului s-au menținut și în spectrul FTIR al Cu-BrAld-SBA-15, o parte dintre acestea fiind însă suprapuse peste cele ale suportului silicic.

#### Difracția de raze X

Măsurătorile XRD pentru proba Cu-BrAld-SBA-15 au confirmat structura mezoporoasă a silicei SBA-15 în urma imobilizării complexului metalic. Difractogramele au prezentat un pic de reflexie (100) puternic (la  $2\theta = 0.90^{\circ}$ ) și picuri de difracție (110) și (200) mai mici, care sunt caracteristice unor materiale ordonate de tip SBA-15 (Zhao și colab., 1998b). Intensitatea picului de difracție (100) a scăzut, comparativ cu silicea SBA-15 pură.

#### Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului

Materialul hibrid obținut prezintă izoterme de tip IV, caracteristice materialelor mezoporoase, având o distribuție a porilor în zona mezoporoasă. Materialul Cu-BrAld-SBA-15 a prezentat o valoare a suprafeței specifice de 287 m<sup>2</sup>/g (comparativ cu 600 m<sup>2</sup>/g pentru SBA-15) și o dimensiune a porilor de 6 nm (7,8 nm pentru SBA-15).

#### Analiza termogravimetrică și randamentul de imobilizare

Corelând rezultatele analizei termogravimetrice cu cele ale analizei elementale (*tabelul 5.18*) pentru intervalul de temperatură 150 - 800 °C, s-a determinat cantitatea de ligand imobilizat. De remarcat că întreaga cantitate de grupări aminopropil de pe suprafața silicei a participat la imobilizarea complexului. Pe baza conținutului de N % și luând în considerare greutatea moleculară a ligandului organic, s-a determinat cantitatea de complex imobilizat (0,19 mmoli/g).

Cantitatea de Cu Analiza elementală			Cantitate	e de ligand <sup>a</sup>				
$mg g^{-1}$	mmol g <sup>-1</sup>	Cantitatea de grupare organică mg g <sup>-1</sup>	С%	N %	H %	mg g <sup>-1</sup>	mmol g <sup>-1</sup>	Raport N/Cu
12,07	0,19	145,1	10,4	1,06	0,83	145,2	0,38	4

 Tabelul 5.18 Rezultatele analizei TGA și a analizei elementale pentru Cu-BrAld-SBA-15

<sup>a</sup>Calculat din TGA

## 5.6.5. Caracterizarea materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-complecși metalici cu baze Schiff derivate de la 2-hidroxibenzaldehidă și aminoacizi

### Analiza spectroscopică FTIR și UV-Vis

Spectrele FTIR pentru complecșii liberi (*figura 5.73 a*) și pentru cei imobilizați (*figura 5.73 b*) au fost înregistrate în intervalul 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>. Benzile caracteristice frecvențelor de vibrație și atribuirile lor în cazul materialelor sintetizate sunt prezentate în *tabelul 5.19*. Benzile caracteristice care indică sinteza cu succes a complecșilor de Cu(II) cu baze Schiff derivate de la 2-hidroxibenzaldehidă și aminoacizi și anume v(C=N),  $v_{as}(COO^-)$ ,  $v_s(COO^-)$  sunt prezente în spectrele FTIR ale tuturor complecșilor omogeni și pozițiile benzilor sunt în acord cu datele publicate în literatura de specialitate (Lu și colab., 1997, Melosh și colab., 1999).



Figura 5.73. Spectrele FTIR pentru complecșii liberi (a) și imobilizați pe silicea SBA-15 (b).

Tabelul 5.19. Datele spectrale	IR ale complecșilor	r liberi și imobilizați pe silicea	SBA-15
--------------------------------	---------------------	------------------------------------	--------

Proba	vC=N	$v_{as}(COO^{-})$	<i>v</i> <sub>s</sub> ( <i>COO</i> <sup>-</sup> )	vPh-O	$vCu-O^a$	vCu-O <sup>b</sup>	vCu-N
Cu(Sal-Ala)	1626	1586	1403	1366	748	696	541
Cu(Sal-Ala)-SBA-15	1622	1585	1403	1360	747	696	542
Cu(Sal-Fen)	1631	1561	1403	1338	760	643	526
Cu(Sal-Fen)-SBA-15	1625	1553	1395	1338	759	641	526
Cu(Sal-Gli)	1634	1601	1406	1313	757	640	529
Cu(Sal-Gli)-SBA-15	1633	1601	1406	1311	757	640	529
Cu(Sal-His)	1629	1561	1407	1337	757	644	530
Cu(Sal-His)-SBA-15	1629	1541	1400	1331	755	623	529

<sup>a</sup>Oxigen fenolic; <sup>b</sup>Oxigen carboxilic

Spectrele UV-Vis ale tuturor complecșilor omogeni prezintă două picuri caracteristice cuprinse între 375–387 nm și respectiv 588–630 nm; primul pic ar putea fi atribuit benzii de tranziție electronică metal-ligand, iar cel de-al doilea pic poate fi asociat cu o tranziție *d-d* (Wang și colab., 2011) (*figura 5.74 a*). Spectrele UV-Vis ale celor patru complecși imobilizați au fost similare cu spectrele corespunzătoare analogilor omogeni (*figura 5.74 b*), confirmând în plus imobilizarea cu succes a acestora.

#### Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului

Toate materialele obținute au prezentat izoterme de adsorbție-desorbție a azotului ireversibile, de tip IV, similare cu cele obținute pentru suportul SBA-15 pur (*figura 5.77*). Valorile parametrilor texturali ai complecșilor metalici imobilizați pe suportul mezoporos au fost de asemenea mai mici comparativ cu cele ale suportului silicic SBA-15 (*tabelul 5.21*). Toate aceste rezultate confirmă localizarea complecșilor în interiorul mezoporilor și nu doar pe suprafața exterioară (Brunel și colab, 1998).



Figura 5.74. Spectrele UV-Vis pentru complecșii liberi (a) și imobilizați pe silicea SBA-15 (b).



*Figura 5.77.* Izotermele de adsorbție-desorbție a N<sub>2</sub> pentru complecșii de Cu(II) cu baze Schiff derivate de la aminoacizi imobizați pe o silice SBA-15.

	eu buze Senijj derivate de la aminodelzi intobizați								
	a	Suprafața	Volumul	Diametrul	U C	Grosimea <sup>d</sup>			
Proba	$(a_0)^a$	specifică	mezoporilor	porilor <sup>b</sup>	V <sub>BdB</sub>	pereților			
	(nm)	$m^2/g$	(mL/g)	(nm)	(nm)	(nm)			
SBA-15	11,3	600	1,1	7,8	10	3,5			
Cu(Sal-Ala)-SBA-15	10,7	213	0,3	6,1	6,8	4,6			
Cu(Sal-Fen)-SBA-15	10,1	477	0,8	5,9	8,0	4,2			
Cu(Sal-Gli)-SBA-15	10,7	566	1,0	6,2	8,1	4,5			
Cu(Sal-His)-SBA-15	10,7	525	1,0	6,6	8,6	4,1			

**Tabelul 5.21.** Proprietățile texturale și structurale ale materialelor SBA-15 și ale complecșilor de Cu(II) cu baze Schiff derivate de la aminoacizi imobizați

<sup>a</sup>Hexagonală:  $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ ; <sup>b</sup> $D \cong 4V/A$ ; <sup>c</sup>Volumul mezoporos prin metoda BdB; <sup>d</sup> $E = a_0 - D$ .

#### Analiza termogravimetrică și randamentul de imobilizare

Pe baza analizei elementale și a analizei termogravimetrice s-a determinat cantitatea de complex metalic imobilizat (*tabelul 5.22*).

 Tabelul 5.22. Rezultatele analizei TGA și ale analizei elementale pentru complecșii cu baze Schiff

 derivate de la aminoacizi

	Cantite	itea de Cu	u Analiza elementală			Cantitat			
Probă	mg g <sup>-1</sup>	mmol g <sup>-1</sup>	Cantitatea de grupare organică mg g <sup>-1</sup>	С %	N %	H %	mg g <sup>-1</sup>	mmol g <sup>-1</sup>	Raport N/Cu
Cu(Sal-Ala)- SBA-15	32,27	0,50	640	38,00	13,07	8,62	136,2	0,6	11,95
Cu(Sal-Fen)- SBA-15	23,86	0,37	540	19,98	5,04	4,14	151,5	0,5	5,25
Cu(Sal-Gli)- SBA-15	24,56	0,38	430	26,10	8,75	4,77	106,7	0,5	7,07
Cu(Sal-His)- SBA-15	26,65	0,42	550	16,42	4,47	4,15	147,5	0,5	4,18

<sup>a</sup>Calculat din TGA după scăderea pierderii de masă datorată grupărilor aminopropil.

## 5.6.6. Caracterizarea materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-baze Schiff obținute in-situ din aldehide sau cetone și funcțiunea aminopropil imobilizată

#### Analiza spectroscopică FTIR

Spectrele FTIR pentru bazele Schiff obținute *in-situ* din 2-furaldehidă, 2-acetilfenolul și 2-furilmetilcetonei și imobilizate pe o silice SBA-15 aminofunționalizata (*figura 5.82*) au fost înregistrate în intervalul 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>. Benzile caracteristice frecvențelor de vibrație și atribuirile lor în cazul materialelor astfel sintetizate sunt prezentate în *tabelul 5.23*.



Figura 5.81. Spectrele FTIR pentru SBA-15-Fur, SBA-15-Hyd şi SBA-15-Met.

Tabelul 5.23. Benzile caractersistice pentru SBA-15-Fur, SBA-15-Hyd şi SBA-15-Met

Material	$C=N(cm^{-1})$ (gruparea iminică)
SBA-15-Fur	1645
SBA-15-Hyd	1631
SBA-15-Met	1616

În spectrul FTIR al materialelor sintetizate s-au observat benzi caracteristice care apar la 1645 cm<sup>-1</sup>, 1630 cm<sup>-1</sup> și respectiv 1616 cm<sup>-1</sup> și fiind atribuite vibrației de întindere a grupării iminice, -C=N, aceasta fiind principala bandă a ligandului bază Schiff. Benzile de intensități medii de la ~2922 și ~2885 cm<sup>-1</sup> corespund vibrațiilor v<sub>as</sub> (CH<sub>2</sub>) și v<sub>s</sub> (CH<sub>2</sub>) (Mureșeanu și colab., 2008; Satya și Clark, 2004 ).

#### Difractia de raze X

Măsurătorile XRD au confirmat menținerea structurii mezoporoase a silicei suport (SBA-15) după obținerea *in-situ* a bazelor Schiff derivate de la 2-furaldehidă, 2-acetilfenol și 2-furilmetilcetonă și funcțiunea aminopropil de pe suprafața silicei (*SBA-15-Fur, SBA-15-Hyd, SBA-15-Met*).

## 5.6.7. Caracterizarea materialelor hibride de tip silice mezoporoasă-sisteme cu ligandul N-(2-tienilcarbonil) tiouree (L)

#### Analiza spectroscopică FTIR

Benzile caracteristice ligandului sunt prezente în spectrele FTIR ale materialelor L-CPTS-SBA-15 și L-GPTS-SBA-15 în plus față de picurile caracteristice suportului silicic (*figura 5.84*). Cele mai evidente modificări în spectrele FTIR ale materialelor obținute în urma imobilizării ligandului L sililat cu CPTS și respectiv GPTS constau în apariția unor noi benzi la 2937 cm<sup>-1</sup> care corespunde cu frecvența  $\nu$ (C–H) din gruparea propil a agenților de silanizare, la 3319 cm<sup>-1</sup> atribuită vibrațiilor simetrice ale legăturii –NH– și a unei benzi la 1480 cm<sup>-1</sup> datorată vibrației grupării –NH<sub>2</sub>. Apare de asemenea o bandă puternică datorată grupărilor –OH ale silanolilor de pe suprafață care se suprapune peste vibrațiile aminei de la 3319 cm<sup>-1</sup>. Această bandă largă este amplificată de apa adsorbită pe suprafață, așa cum se observă la 3483 cm<sup>-1</sup>. Se menține picul de la 1666 cm<sup>-1</sup> corespunzător frecvenței vibrației  $\nu$ (C=O) și picul de la 730 cm<sup>-1</sup>

atribuit legăturii C–S–C din ciclul tiofenic, care confirmă imobilizarea ligandului. Celelalte picuri, din regiunile spectrale  $3500-2800 \text{ cm}^{-1}$  și 1200-1000 cm<sup>-1</sup> se suprapun peste cele ale suportului silicic.

#### Analiza termogravimetrică și randamentul de imobilizare

Cantitatea de grupări funcționale grefate pe suprafața silicei SBA-15 în urma reacției de condensare între grupările silanol de pe suprafață și grupările etoxi ale ligandului sililat fie cu 3-cloropropiltrietoxisilan sau cu glicidoxipropiltrietoxisilan a fost determinată atât prin analiza elementală cât și prin cea termogravimetrică (*tabelul 5.26*).



Figura 5.84. Spectrele FTIR pentru N-(2-tienilcarbonil) tiouree (L) liber și materialele L-CPTS-SBA-15 și L-GPTS-SBA-15.

<b>Tabelul 5.26.</b> I	Rezultatele analizei	TGA și ale	analizei elemen	tale pentru L-	CPTS-SBA-15
		și L-GPTS	S-SBA-15		

	Anali	Cantitatea de grupare organică <sup>a</sup>				
Material	Cantitatea de grupare organică g g <sup>-1</sup> solid	С %	N %	S %	g g <sup>-1</sup>	mmol g <sup>-1</sup>
L-CPTS-SBA-15	0,25	11,39	2,94	6,72	0,24	1,05
L-GPTS-SBA-15	0,35	15,84	3,08	7,04	0,34	1,1

<sup>a</sup>Calculat din TGA

Pe baza profilelor TGA, putem considera că procesul de degradare a grupărilor organice grefate are loc între 200 °C și 600 °C pentru L-CPTS-SBA-15, cu o piedere de masă de 24 % și între 150 °C – 600 °C pentru L-GPTS-SBA-15, cu o pierdere de masă de 34,11 %. Aceste rezultate sunt total de acord cu cele calculate prin analiza elementală. Într-adevăr, luând în considerare conținutul de azot (*tabelul 5.26*) și greutatea moleculară a ligandului organic în probele L-CPTS-SBA-15 și L-GPTS-SBA-15, cantitatea de grupări organice pentru cele două probe a fost de 1,05 și respectiv 1,1 mmoli/g. Se observă un randament de imobilizare mai bun pentru ligandul sililat cu GPTS. Acesta din urmă prezintă și un comportament ușor diferit de ligandul sililat cu CPTS, în sensul că descompunerea termică începe la temperatura de 150 °C, comparativ cu 200 °C.

## *Capitolul 6*. TESTAREA CATALITICĂ A MATERIALELOR HIBRIDE MEZOPOROASE SINTETIZATE

## 6.1. DEGRADAREA CATALITICĂ OXIDATIVĂ A SUBSTRATURILOR ORGANICE

Într-un experiment tipic de oxidare a ciclohexenei, un amestec de 50 mg catalizator heterogen sau 0,5 moli complex omogen (raportat la ciclohexenă), 2,26 mmoli ciclohexenă și 10 mL acetonitril s-au agitat într-un balon cu două gâturi la temperatura de 60 °C timp de 10 min. și apoi s-a adăugat agentul de oxidare (30 %  $H_2O_2$ ) într-un raport molar substrat: agent oxidant de 2,2:1 marcând astfel timpul zero de reacție.

Pentru oxidarea stirenului cu apă oxigenată, un amestec de 50 mg catalizator heterogen sau 0,5 moli complex omogen (raportat la stiren), 2 mmoli stiren și 10 mL acetonitril s-au agitat la temperatura de 80 °C timp de 10 min., după care se adaugă agentul de oxidare (soluție 30 %  $H_2O_2$ ), într-un raport molar substrat: agent oxidant de 1:4. La diferite intervale de timp s-au prelevat probe din reactor (0,5 mL), care după filtrare au fost supuse analizelor cromatografice.

Probele s-au injectat direct, fară diluții prealabile, în injectorul cromatografului. Substratul sau posibilii produși de reacție au fost injectați ca și soluții cu o concentrație de 100 ppm în acetonitril. Consumul de  $H_2O_2$  s-a determinat după terminarea reacțiilor prin titrare iodometrică.

Analizele cromatografice au fost realizate cu un *sistem DSQ II Thermo*, compus din *cromatograful de gaze Focus GC* și *spectrometrul de masă DSQII*. Pentru separarea compușilor existenți în probele de analizat s-a utilizat o coloană capilară Thermo TR-5MS, 30 m x 0,25 ID x 0,25 µm film.

## 6.2. APLICAȚII CATALITICE ALE MATERIALELOR MEZOPOROASE HIBRIDE SINTETIZATE

Au fost sintetizați patru complecși de Cu cu baze Schiff derivate de la 2-hidroxibenzaldehidă și aminoacizi (L-alanină, fenilalanină, glicină și histidină) care apoi s-au imobilizat pe o silice mezoporoasă de tip SBA-15 aminofuncționalizată.

S-a sintetizat de asemenea un complex de Cu(II) binuclear cu o nouă bază Schiff derivată de la 1,3 bis(2'-formil -4'clorometilfenil)-1,3-dioxopropan și acidul 2-aminobenzoic care a fost imobilizat prin legare covalentă pe suprafața silicei mezoporoase SBA-15.

Un nou material potențial catalitic activ s-a obținut prin imobilizarea prin legare covalentă a complexului de Cu(II) cu baza Schiff derivată de la 2-(bromopropoxi) benzaldehidă și acidul 2-aminobenzoic pe suprafața materialului mezoporoas de tip SBA-15 funcționalizat cu APTS.

Catalizatorii imobilizați obtinuți au fost testați în reacțiile de oxidare a ciclohexenei și stirenului, determinându-se performanțele lor catalitice, complecșii de cupru cu acești liganzi ne mai fiind evaluați în oxidări selective cu  $H_2O_2$ . S-au stabilit de asemenea corelații între performanțele catalitice și proprietățile structurale și texturale ale suportului mezoporos, a structurii liganzilor cu baze Schiff care se coordinează la ionul de Cu(II), metoda de heterogenizare a complecșilor și condițiile de lucru.

## 6.3. APLICAȚII CATALITICE ALE COMPLECȘILOR DE CUPRU CU BAZE SCHIFF DERIVATE DE LA AMINOACIZI

#### 6.3.1. Oxidarea ciclohexenei cu apă oxigenată. Performanțe catalitice

Cei patru complecși sintetizați s-au testat înainte și după imobilizarea pe suportul mezoporos SBA-15, în reacția de oxidare cu  $H_2O_2$  a ciclohexenei. În aceste condiții, ciclohexena s-a oxidat la un amestec de 1,2-epoxiciclohexan (I), 2-ciclohexen-1-ol (II) și 2-ciclohexen-1-onă (III) ca produși majoritari (*figura 6.3*). 1,2-ciclohexandiolul nu a fost detectat prin GC-MS printre produșii de reacție, ceea ce sugerează că atât alcoolul cât și cetona nu s-au format prin reacția de deschidere a ciclului epoxidului.



*Figura 6.3. Epoxidarea ciclohexenei cu*  $H_2O_2$ *.* 

În acest caz eficiența  $H_2O_2$  și conversia ciclohexenei au crescut, în timp ce conținutul de epoxid a scăzut, odată cu creșterea în amestecul de produși de reacție a 2-ciclohexen-1 -olului și a 2-ciclohexen-1-onei. Cum suportul utilizat pentru heterogenizarea complecșilor de Cu(II) a fost o silice SBA-15, sintetizată în mediu acid (spre deosebire de MCM-41 care se obține în mediu bazic), suprafața acesteia are un caracter acid mai pronunțat. Natura suprafeței suportului ar putea fi o explicație pentru cantitatea mai mică de epoxid determinată în amestecul produșilor de reacție.

În cazul catalizatorilor omogeni, conversia ciclohexenei a crescut până la 30,53 % pentru complexul Cu(Sal-His). De menționat că în absența catalizatorilor conversiile ciclohexenei au fost < 10 % după 300 min. de reacție în condițiile de lucru stabilite.

Comparând cei patru catalizatori heterogeni și făcând corelația cu gradul de dispersie a centrilor activi de Cu(II) se observă o dependență liniară între gradul de conversie a ciclohexenei și dispersia ionului metalic astfel: Cu(Sal-Ala)-SBA-15 < Cu(Sal-Gly)-SBA-15 < Cu(Sal-Fen)-SBA-15. Pentru catalizatorul Cu(Sal-His)-SBA-15, pentru care s-a obținut și cea mai mare conversie a ciclohexenei (82,83 %) probabil că structura diferită a ligandului, care conține un

nucleu imidazolic în moleculă, are o influență mai mare asupra activității catalitice prin activarea apei oxigenate utilizate ca agent oxidant. În ceea ce privește selectivitatea pentru epoxiciclohexan, se observă că aceasta este mai mare în primele 60 min., după care se diminuează și ajunge la un palier. Totuși, raportul dintre cei trei produși rezultați nu se modifică semnificativ pe parcursul desfășurării reacției catalitice.

Pe baza valorilor conversiilor dupa 20 min. de reacție (din care s-a scăzut conversia ce corespunde reacției necatalizate) s-au calculat pentru fiecare catalizator viteza inițială și parametrul TOF. Cei patru complecși metalici imobilizați prezintă valori ale vitezelor inițiale și ale TOF-urilor mai mari decât în cazul complecșilor liberi, ceea ce confirmă accesibilitatea centrilor activi distribuiți pe suprafața silicei SBA-15 utilizată ca suport. Cea mai mică valoare a vitezei inițiale a fost în cazul materialului Cu(Sal-Fen)-SBA-15. Se poate presupune că nucleul benzenic din structura ligandului conduce la impedimente sterice și la limitări difuzionale pentru accesul la centrii metalici.

Urmărind profilurile cinetice ale reacției de oxidare a ciclohexenei în prezența celor patru catalizatori, se observă că deși vitezele inițiale au valori destul de mari, se atinge un palier după 60 de min. Trebuie subliniat faptul că apa oxigenată poate fi implicată într-o reacție secundară de descompunere în apă și oxigen molecular, conform ecuației următoare:

#### $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/\ 2\ O_2$

În condițiile în care este condusă reacția catalitică oxigenul astfel eliberat nu este activ. Din acest motiv se urmărește limitarea acestei reacții pentru a evita consumul ineficient al agentului de oxidare. Ponderea acestei reacții în procesul de oxidare poate fi dedusă din parametrul eficacitatea apei oxigenate. Cea mai mare valoare pentru acest parametru s-a determinat pentru materialul Cu(Sal-His)-SBA-15 (61,66 %), cea mai mică valoare fiind pentru Cu(Sal-Ala)-SBA-15 (43,66 %), pentru care dispersia centrilor activi este cea mai mică, favorizând astfel reacțiile secundare de descompunere a apei oxigenate.

Comparând conversiile dupa 300 min. de reacție, acestea cresc în următoarea ordine: Cu(Sal-His)-SBA-15 > Cu(Sal-Gli)-SBA-15 > Cu(Sal-Fen)-SBA-15 > Cu(Sal-Ala)-SBA-15. Pentru toți complecșii imobilizați pe silicea mezoporoasă SBA-15 cea mai bună selectivitate a fost obținută pentru 2-ciclohexen-1-ol (~ 48 %) urmată de 2-ciclohexen-1-onă (~ 30%) și respectiv epoxid (~ 20%). Considerând că cei patru complecși imobilizați prezintă polarități ale suprafeței și hidrofobicități asemănătoare, diferențele semnificative pot fi atribuite încărcarilor și dispersiilor diferite ale complecșilor activi precum și structurii diferite a liganzilor lor.

#### Efectul condițiilor de reacție asupra performanțelor catalitice ale complecșilor imobilizați

În vederea obținerii celor mai bune rezultate catalitice s-a studiat efectul condițiilor de reacție asupra performanțelor catalitice ale materialului Cu(Sal-His)-SBA-15 (fiind cel mai activ catalizator dintre materialele cu complecși imobilizați studiate) și anume: efectul raportului molar dintre substrat și agentul oxidant, a cantității de catalizator, a timpului și a temperaturii de reacție.

În primul rând s-a investigat efectul raportului molar H2O2/C6H10 asupra conversiei

ciclohexenei și a selectivității pentru 2-ciclohexen-1-ol (produsul cu cea mai mare selectivitate), după 5 h de reacție la 60 °C și utilizând 0,05 g catalizator. Odată cu creșterea raportului molar oxidant/substrat, conversia ciclohexenei inițial a scăzut după care a crescut lent, în timp ce selectivitatea pentru alcool a crescut inițial, după care a scăzut. Pe baza randamentului de obținere a 2-ciclohexen-1-olului, raportul molar optim  $H_2O_2/C_6H_{10}$  a fost de 2,2/1.

La începutul reacției, atât conversia ciclohexenei, cât și selectivitatea pentru 2-ciclohexen-1-ol au crescut cu creșterea cantității de catalizator până la 50 mg. Crescând în continuare cantitatea de catalizator, selectivitatea pentru alcool a scăzut, probabil din cauza reacțiilor secundare care apar datorită excesului de catalizator.

Efectul temperaturii de reacție s-a investigat de asemenea, folosind 0,05 g catalizator, timp de reacție 5 h, raport molar  $H_2O_2/C_6H_{10}$  de 2,2/1.

Conversia ciclohexenei a crescut de la 63 % la 30 °C până la 85 % la 80 °C. Acest lucru se datorează creșterii probalității de contact între reactanți și catalizatori odată cu creșterea temperaturii în sistemul catalitic heterogen. Această creștere a conversiei cu temperatura a fost mai accentuată până la 60 °C. Totuși, peste temperatura de 60 °C, deși conversia ciclohexenei crește ușor, selectivitatea pentru alcool scade, indicând faptul că temperaturile ridicate favorizează reacțiile secundare.

În concluzie, condițiile de reacție optime pentru a obține cel mai bun randament pentru 2ciclohexen-1-ol sunt: timp de reacție 5 h, 60 °C, 50 mg catalizator, 10 mL solvent și raport molar  $H_2O_2/C_6H_{10}$  de 2,2/1.

#### Stabilitatea complecșilor imobilizați pentru oxidarea ciclohexenei

Pentru complexul imobilizat care a prezentat cele mai bune performanțe catalitice, Cu(Sal-His)-SBA-15, s-a determinat stabilitatea în condițiile optime de lucru. După o primă utilizare, catalizatorul imobilizat s-a separat din soluție, s-a spălat de câteva ori cu solvent, s-a uscat la 60 °C timp de 12 h și s-a reutilizat în trei cicluri catalitice succesive. Catalizatorul a rămas activ și la cea de-a patra reutilizare (*figura 6.8*).



Figura 6.8. Reutilizarea catalitică a Cu(Sal-His)-SBA-15.

Acest fapt demonstrează că scăderea performanțelor catalitice nu s-a datorat în principal

lixivierii sau degradării complecșilor metalici. Scăderea activității catalitice s-ar putea explica printr-o creștere a limitărilor difuzionale odată cu creșterea numărului de cicluri de reutilizare. Astfel se poate concluziona că, Cu(Sal-His)-SBA-15 este stabil în prezența sistemului catalitic oxidativ.

#### 6.3.2. Oxidarea stirenului cu apă oxigenată. Performanțe catalitice

Cei patru complecși sintetizați s-au testat înainte și după imobilizarea pe suportul mezoporos SBA-15, în reacția de oxidare cu  $H_2O_2$  a stirenului. În urma analizei amestecului de reacție prin GC-MS și comparând spectrele obținute cu spectrele standard din biblioteca de spectre se identifică prezența următorilor produși de oxidare: benzaldehidă (I), 1-feniletanonă (II) și stirenoxidul (III) ca produși majoritari și ca produși secundari (IV)- acidul benzoic și 1-feniletan-1,2-diolul.

La temperatura de 80 °C toți catalizatorii testați prezintă conversii ridicate datorită proprietăților de transport mai bune ale materialelor.

Selectivitatea ridicată pentru benzaldehidă în solvenții aprotici poate fi explicată prin formarea acesteia în urma unui atac nucleofil al  $H_2O_2$  asupra stirenoxidului, urmat de ruperea intermediarului hidroxihidroperoxostiren. Benzaldehida se formează de asemenea printr-un mecanism radicalic de desfacere oxidativă directă a dublei legături din catena laterală a stirenului. În plus, suportul utilizat pentru imobilizarea complecșilor de Cu(II), silicea mezoporoasă SBA-15, favorizează formarea benzaldehidei ca produs principal.

În cazul catalizatorilor complecși omogeni, conversia stirenului a crescut până la 20,45 % pentru complexul Cu(Sal-Gli). De menționat că în absența catalizatorilor conversiile stirenuluiau fost < 15 % după 300 min. de reacție în condițiile de lucru stabilite.

Comparând catalizatorii omogeni Cu(Sal-Ala), Cu(Sal-Fen), Cu(Sal-Gli) și Cu(Sal-His) cu omologii lor imobilizați pe silicea SBA-15 se observă o creștere a activității catalitice pentru sistemele heterogene. Aceasta se datorează păstrării proprietăților catalitice ale centrilor metalici activi pentru oxidarea stirenului în timpul procesului de heterogenizare față de reacția competitivă de descompunere a  $H_2O_2$ .

Comparând selectivitatea catalizatorilor heterogeni cu sistemele omogene corespunzătoare se constată că nu există diferențe semnificative între selectivitățile celor două tipuri de catalizatori.

Din analiza activităților catalitice ale celor patru catalizatori în condițiile de lucru stabilite, se constată conversii ale stirenului asemănătoare, cu valori cuprinse între 64,17 % și 70,83 % (*figura 6.9*). Diferențele mici care apar se datorează dispersiilor diferite ale centrilor catalitic activi pe suprafața suportului. Ordinea acestora este următoarea: Cu(Sal-Fen)-SBA-15 > Cu(Sal-Gli) -SBA-15 > Cu(Sal-Ala)-SBA-15 > Cu(Sal-His)-SBA-15.



*Figura 6.9.* Conversia stirenului în reacția de oxidare catalizată de complecșii de Cu(II) cu baze Schiff derivate de la 2-hidroxibenzaldehidă și aminoacizi, T = 80 °C; $H_2O_2$ /Stiren =4:1.

În ceea ce privește selectivitățile pentru produșii principali, încă de la început reacția este mult mai selectivă pentru conversia stirenului la benzaldehidă și raportul dintre componentele amestecului de produși de reacție se menține constant pe toată durata experimentului.

Pe baza valorilor conversiilor după 10 min. de reacție (din care s-a scăzut conversia ce corespunde reacției necatalizate) s-au calculat pentru fiecare catalizator viteza inițială și parametrul TOF. Cei patru complecși metalici imobilizați prezintă valori ale vitezelor inițiale și ale TOF-urilor mai bune comparativ cu omologii omogeni, ceea ce confirmă accesibilitatea și activarea centrilor activi de pe suprafața silicei SBA-15 utilizată ca suport. Cea mai mică viteză inițială a fost în cazul materialului Cu(Sal-His)-SBA-15, iar cea mai mare pentru Cu(Sal-Fen)-SBA-15. Aceste diferențe s-ar putea explica prin polaritatea diferită a moleculelor de ligand, proprietate care influențează afinitatea substratului pentru suprafața catalizatorului. Astfel, stirenul are o afinitate mai mare pentru suprafețele care au un caracter nepolar. Datorită prezenței nucleului benzenic în moleculă, Cu(Sal-Fen)-SBA-15 prezintă caracterul cel mai puțin polar și deci are cea mai mare afinitate pentru stiren.

 $\label{eq:comparadiment} Comparand conversible după 300 min. de reacție, acestea cresc în următoarea ordine: Cu(Sal-Fen)-SBA-15 > Cu(Sal-Gli)-SBA-15 > Cu(Sal-Ala)-SBA-15 > Cu(Sal-His)-SBA-15.$ 

Pentru toți complecșii imobilizați pe silicea mezoporoasă SBA-15 cea mai bună selectivitate a fost obținută pentru benzaldehidă (~ 75%) urmată de 1-feniletanonă (~ 15 %) și respectiv stirenoxid (~ 5 %). Nu există diferențe majore în ceea ce privește conversia stirenului și selectivitatea, ceea ce demonstrează că cei patru catalizatori testați prezintă același tip de comportament în reacția de oxidare studiată.

#### Efectul condițiilor de reacție asupra performanțelor catalitice ale complecșilor imobilizați

În vederea obținerii celor mai bune rezultate catalitice s-a studiat efectul condițiilor de reacție asupra performanțelor catalitice ale materialului Cu(Sal-Fen)-SBA-15, care a fost cel mai activ catalizator dintre materialele cu complecși imobilizați studiate.

În primul rând s-a investigat efectul raportului molar  $H_2O_2/C_8H_8$  asupra conversiei stirenului și a selectivității pentru benzaldehidă (produsul cu cea mai mare selectivitate), după 5 h de reacție la 80 °C și cu 0,05 g catalizator.

Odată cu creșterea raportului molar oxidant/substrat, atât conversia stirenului cât și selectivitatea pentru benzaldehidă au crescut până la valoarea de 3/1. Crescând în continuare raportul molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, conversia stirenului suferă o ușoară creștere, pe când selectivitatea scade. Pe baza randamentului de obținere a benzaldehidei, raportul molar optim H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> a fost de 1/4.

Efectul temperaturii de reacție s-a investigat de asemenea, folosind 0,05 g catalizator, timp de reacție 5 h, raport molar  $H_2O_2/C_8H_8$  de 1/4.

Se observă că la temperaturi < 40 °C conversia stirenului are valoarea de 33 % pe când selectivitatea pentru benzaldehidă are cea mai mare valoare (80 %). Odată cu creșterea temperaturii, conversia crește până la temperatura de 80 °C. Dacă temperatura crește în continuare, se observă o ușoară creștere a conversiei, stabilindu-se practic un palier. Pe intervalul de temperatură 40 – 100 °C selectivitatea pentru benzaldehidă scade destul de lent până la 80 °C, peste această temperatură scăderea fiind mai accentuată.

În concluzie, condițiile de reacție optime pentru a obține cel mai bun randament pentru benzaldehidă sunt: timp de reacție 5 h, 80 °C, 50 mg catalizator, 10 mL solvent și raport molar  $H_2O_2/C_8H_8$  de 4/1.

#### Stabilitatea complecșilor imobilizați pentru oxidarea stirenului

Pentru complexul imobilizat care a prezentat cele mai bune performanțe catalitice, Cu(Sal-Fen)-SBA-15, s-a determinat stabilitatea în condițiile optime de lucru prin reutilizarea în patru cicluri succesive a aceluiași catalizator, după filtrarea, spălarea și uscarea acestuia la sfârșitul fiecărui ciclu. Catalizatorul a rămas activ și la cea de-a patra reutilizare (*figura 6.13*) când converia stirenului s-a diminuat cu 20 %, iar selectivitatea pentru benzaldehidă cu 8 %.



Figura 6.13. Reutilizarea catalitică a Cu(Sal-Fen)-SBA-15.

## *Capitolul 7.* STUDIUL PROCESELOR DE ADSORBȚIE CA O FUNCȚIE DE TEXTURĂ ȘI FUNCȚIONALIZAREA SUPRAFEȚELOR SILICICE

#### 7.1. ADSORBȚIA IONILOR METALICI PE ADSORBANȚI MEZOPOROȘI

Studiul adsorbției ionilor metalici ( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ și  $Hg^{+2}$ ) din soluții apoase s-a realizat pe materiale mezoporoase de tip silice nemodificate și modificate cu grupări organice funcționale sau liganzi cu diferiți atomi donori. Pentru a studia adsorbția ionilor metalici s-a utilizat metoda în regim discontinuu (metoda "batch").

#### 7.1.1. Protocol experimental

Concentrațiile de Cu(II) și Cd(II) au fost determinate prin tehnica de spectrometrie de absorbție atomică în flacără (FAAS), cu un *spectrometru tip GBS Avanta*, echipat cu o flacară aer-acetilenă. Determinarea Hg(II) s-a realizat cu ajutorul unui spectrometru de absorbție atomică cuplat cu un sistem de analiză prin injecție în flux și un sistem de generare a hidrurilor de tip *FI-MH-AAS Perkin ELMER FIMS 100*.

Pentru a determina cele mai bune condiții de adsorbție pe materiale silicice mezoporoase organic modificate a ionilor metalici din soluții apoase s-a studiat influența următorilor parametrii: timpul de contact, temperatura, influența pH-ului, concentrația ionului metalic, prezența altor ioni în soluție.

## 7.2.UTILIZAREA MATERIALELOR HIBRIDE DE TIP SILICE MEZOPOROASĂ –LIGAND PENTRU REȚINEREA SELECTIVĂ A IONILOR DE METALE GRELE

În ultimii ani suporturile pe bază de silice mezoporoasă au fost intens investigați pentru îndepărtarea cationilor de metale grele, datorită valorilor mari ale suprafețelor specifice și distribuțiilor înguste ale dimesiunilor porilor. În plus, aceste materiale prezintă stabilitate termică ridicată, iar suprafețele acestora pot fi modificate cu ușurință. Materialele mezoporoase cum ar fi MCM-41 și SBA-15 au fost funcționalizate cu diferite grupări organice (NH<sub>2</sub>-, SH-, -S-, etc) pentru a introduce interacții puternice cu cationii metalelor grele (Da'na și Sayari, 2012).

Utilizarea materialelor cu grupări funcționale pe suprafață cum ar fi MCM-41 hexagonal și MCM-48 cubic prezintă o selectivitate mai mare pentru îndepărtarea metalelor grele din ape uzate. MCM-48 cu un sistem tridimensional de canale poate oferi avantaje în reacțiile de adsorbție comparativ cu silicea MCM-41 care prezintă un sistem monodimensional de canale (Benhamou și colab., 2009). Materialele adsorbante de tip SBA-15 prezintă în comparație cu celelalte materialele mezostructurate pereți ai porilor mai groși, ceea ce le conferă o stabilitate hidrotermală ridicată în mediu apos.

Având în vedere proprietățiile speciale ale materialelor hibride de tip silice mezoporoasăliganzi organici care permit utilizarea acestora ca materiale adsorbante, într-o primă etapă au fost sintetizate mai multe tipuri de astfel de materiale hibride, variind fie natura suportului anorganic (MCM-41, MCM-48 și SBA-15), fie a ligandului grefat pe suprafața suportului silicic mezoporos. Ca grupare organică funcțională s-a utilizat 3-aminopropiltrietoxisilanul grefat post-sinteză pe suprafața silicei, iar ca sisteme de liganzi organici s-au utilizat fie derivați ai tioureei (TAC și FTU), fie baze Schiff.

În următoarea etapă s-a studiat adsorbția unor ioni de metale grele utilizând aceste noi materiale hibride sintetizate, cu scopul de a pune la punct o tehnologie cât mai performantă de purificare a apelor uzate care conțin metale grele. Materialele hibride au fost testate în "batch" determinându-se parametrii optimi pentru adsorbția maximă și selectivă a diferiților ioni metalici.

# 7.2.1. Studiul adsorbției ionilor de metale grele pe o silice MCM-48 funcționalizată cu 3-aminopropiltrietoxisilan

Luând în considerare proprietățile deosebite atât ale materialelor mezoporoase de tip MCM-48 cât și pe cele ale grupărilor amino funcționale, scopul acestui studiu a fost de a investiga posibilitatea de realizare a unui sistem adsorbant eficient pe baza unui astfel de material. În acest scop, a fost sintetizată printr-o metodă hidrotermală o silice mezoporoasă MCM-48 a cărei suprafață a fost funcționalizată prin grefare post-sinteză cu 3-aminopropilitrietoxisilan. Pentru materialul hibrid astfel obținut s-au evaluat capacitățile de adsorbție, influența pH-ului și parametrii termodinaci pentru adsorbția ionilor de Cu(II).

Influența pH-ului. S-a observat o creștere pH-ul odată cu creșterea capacității de adsorbție, atunci când sarcina de pe suprafață se schimbă de la zero (pH  $\approx$  2) către valori negative. Pe intervalul de pH 5 – 8 se observă o ușoară creștere a capacității de reținere a ionilor de cupru. La valori neutre ale pH-ului, speciile predominante sunt complecșii cu sarcină pozitivă ai cuprului cu amoniacul (de ex. Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>), care sunt reținuți eficient de suprafața încărcată cu sarcini negative. Prezența acestor complecși este evidențiată de culoarea albastră de pe suprafața solidului.

*Izotermele de adsorbție.* S-a investigat efectul concentrațiilor inițiale în soluție a ionilor de cupru asupra capacității de reținere a acestor ioni, la valorile optime ale pH-ului, pe solidul adsorbant MCM-48-NH<sub>2</sub>. Izoterma prezintă o pantă inițială abruptă, ceea ce indică că materialul acționează ca și adsorbant eficient la concentrații scăzute de metal (*figura 7.4*). S-au determinat parametrii izotermelor Langmuir și Freundlich pentru adsorbția ionilor de Cu(II) pe silicea MCM-48-NH<sub>2</sub>. Ambele modele se potrivesc cu datele experimentale, așa cum reiese din compararea valorilor coeficientului  $R^2$  (*tabelul 7.1*). Datorită faptului că datele experimentale de adsorbție se potrivesc atât cu izoterma Langmuir cât și cu izoterma Freundlich, se poate concluziona că adsorbția ionilor de Cu(II) pe suprafața materialelor mezoporoase de tip silice

modificate are loc atât printr-un mecanism de complexare cât și printr-un mecanism de schimb cationic.

	Parametr	rii izotermei L	angmuir	Parametrii iz	otermei F	reundlich
Material adsorbant	q <sub>0</sub> (mmol/g)	b (L/mmol)	$R^2$	$\frac{K_F}{(mmol^{l-n}g^{-l}L^n)}$	п	$R^2$
MCM-48-NH <sub>2</sub>	2,57	2,45	0,999	1,11	1,41	0,990

Tabelul 7.1. Parametrii izotermelor Langmuir și Freundlich pentru adsorbția Cu(II)



*Figura.* 7.4. Izoterma experimentală de adsorbție a Cu(II) la temperatura camerei pentru MCM-48-NH<sub>2</sub>.

Izoterma Dubinin-Radushkevich (D-R) s-a aplicat datelor experimentale pentru a distinge natura adsorbției (fizică sau chimică). Pentru a înțelege tipul de adsorbție s-a obținut izoterma D-R în forma ei liniară:  $\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2$ . Valorile parametrilor izotermei D-R sunt prezentate în *tabelul 7.2*.

Material adsorbant	Parametrii izotermei D-R					
malerial adsorbani	$q_m (mol g^{-1})$	$k (mol^2/kJ^2)$	E(kJ/mol)	$R^2$		
MCM-48-NH <sub>2</sub>	0,0044	0,0134	11,57	0,949		

Tabelul 7.2. Parametrii izotermei Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția Cu(II)

*Parametrii termodinamici.* Termodinamica adsorbției ionilor de Cu(II) din soluție apoasă pe silicea MCM-48 funcționalizată organic cu grupările 3-aminopropil s-a studiat între 20 °C și 45 °C. S-a observat că valorile coeficienților de distribuție  $k_D$  cresc cu creșterea temperaturii, ceea ce demonstrează natura endotermă a adsorbției (Hasany și colab., 2002).

Cantitățile de cupru adsorbite la echilibru s-au utilizat pentru a evalua parametrii termodinamici pentru sistemul studiat la diferite temperaturi. Panta și ordonata la origine a acestei drepte au fost egale cu ( $-\Delta H/2,303R$ ) și respectiv ( $\Delta S/2,303R$ ), permițând astfel calculul lui  $\Delta H$  și  $\Delta S$  (*tabelul 7.3*).

$\Delta S^{0}(kJ/mol \ K)$	T(K)	$\Delta G^0 (kJmol^{-1})$						
	293	-1,220						
	298	-1,586						
0,078	303	-2,088						
	313	-4,755						
	318	-5,522						
	$\Delta S^{0}(kJ/mol \ K)$ 0,078	$\begin{array}{c c} \hline \Delta S^0(kJ/mol\;K) & T(K) \\ \hline 293 \\ 298 \\ 0,078 & 303 \\ 313 \\ 318 \\ \end{array}$						

<b><math><b>1</b></math> <math><b>1</b></math> </b>	<b>Fabelul 7.3.</b> Parametrii $\Delta H^0$ , $\Delta S^0$ si $\Delta G^0$ pentru adsorbt	tia Cu(II)	<i>pe MCM-48-N</i>
---	---	------------	--------------------

Așa cum se poate vedea din *tabelul 7.3* valoarea lui  $\Delta H$  este pozitivă, datorită naturii endoterme a adsorbției și indică faptul că adsorbția ionilor de Cu(II) este un proces chimic. Valorile negative pentru  $\Delta G$  arată că adsorbția pe adsorbantul testat este un proces spontan. Valorile lui  $\Delta H$  și  $\Delta S$  sugerează că atât entalpia cât și entropia sunt responsabile pentru  $\Delta G < 0$ (Messina și Schulz, 2006). Din analiza tuturor rezultatelor obținute în urma studiului termodinamic al adsorbției pe materialul testat rezultă că reacția este spontană, datorită faptului că această reacție este defavorabilă din punct de vedere entalpic dar favorabilă din punct de vedere entropic.

*Capacitatea maximă de adsorbție a ionilor de cupru*. Comparând capacitatea maximă de adsorbție determinată experimental (2,41 mmol/g) cu cea teoretică, corespunzătoare modelului Langmuir, se observă o bună corelație între cele două valori, ceea ce confirmă că izoterma de tip Langmuir descrie cel mai bine procesul de adsorbție.

Până în prezent, există doar câteva studii referitoare la utilizarea silicei MCM-48 ca adsorbant pentru unele gaze (Shim şi colab., 2006), coloranți și ioni de metale grele (Ebrahimzadeh și colab., 2010). O silice MCM-48 funcționalizată post-sinteză cu N,Ndimetildodecilamină (DMDDA) și cu dodecilamină (DDA) a prezentat o capacitate maximă de adsorbție a ionilor de Cu(II) de 4,08 mmol/g și respectiv 3,51 mmol/g (Benhamoua și colab., 2009). De menționat că aceste materiale sunt sintetizate printr-o metodă diferită de cea pe care am utilizat-o și de asemenea gruparea funcțională este diferită. Capacitatea maximă de adsorbție a ionilor de cupru a fost de 2,41 mmol/g, ceea ce corespunde la un raport molar Cu/NH<sub>2</sub> de 1,37. Acest raport demonstrează că toate grupările funcționale de pe suprafață participă la adsorbția ionului metalic, prin mecanisme de schimb ionic și de complexare. Excesul de ioni de Cu(II) adsorbiți față de raportul de combinare M/L de 1/1 specific celorlalte materiale mezoporoase de tip silice aminofuncționalizate poate fi explicat prin prezența și a altor tipuri de interacții, cum ar fi cele electrostatice.

## 7.2.2. Studiul adsorbției ionilor de metale grele pe materialele mezoporoase de tip SBA-15, MCM-41 și MCM-48 funcționalizate cu 3-aminopropiltrietoxisilan

Pentru a stabili corelația între adsorbția ionilor metalici și proprietățile texturale și structurale ale suportului silicic mezoporos s-a studiat adsorbția ionilor de cupru pe trei tipuri de materiale mezoporoase de tip silice funcționalizate cu APTS prin același procedeu post-sinteză. Materialele mezoporoase au fost MCM-41 și MCM-48 sintetizate în mediu bazic cu surfactanți

cationici și o silice mezoporoasă SBA-15 sintetizată în mediu acid cu un surfactant neutru.

Cele trei suporturi alese prezintă proprietăți structurale și texturale diferite, acestea influențând procesul de adsorbție a ionilor de cupru.

*Studii cinetice de adsorbție.* Eficiența celor trei adsorbenți pe bază de silice mezoporoasă aminofuncționalizată a fost evaluată prin studii cinetice de adsorbție a ionilor de cupru. Forma curbelor reprezentând cantitatea de metal reținută pe solid în funcție de timp (*figura 7.8*) sugerează un mecanism în două etape. Prima porțiune indică că o adsorbție rapidă în primele 20 de min., după care echilibrul este atins mai lent.



Figura 7.8. Influența timpului de contact asupra capacității de adsorbție a Cu(II) pe solidele MCM-48-NH<sub>2</sub>, MCM-41-NH<sub>2</sub> și SBA-15-NH<sub>2</sub>.

*Compararea materialelor.* Capacitatea maximă de adsorbție pentru ionii de Cu(II), corespunzătoare saturării adsorbenților testați este prezentată în *tabelul 7.5* împreună cu proprietățile structurale ale acestora.

Proba	$MCM-48-NH_2$	$MCM-41-NH_2$	$SBA-15-NH_2$
Suprafața specifică (m <sup>2</sup> /g)	1033	683	388
Diametrul porilor (nm)	3	2,4	7,2
Volumul porilor (cm <sup>3</sup> /g)	0,5	0,4	0,82
Cantitatea de grupări –NH <sub>2</sub> (mmol/g)	1,76	1,48	1,26
Cu(II) adsorbit (mmol/g)	2,41	1,81	1,07

Tabelul 7.5. Proprietățile structurale și capacitatea maximă de adsorbție a ionilor de Cu(II)

Capacitățile de adsorbție a ionilor de cupru pentru cele trei materiale mezoporoase aminofuncționalizate au fost în următoarea ordine: MCM-48-NH<sub>2</sub> > MCM-41-NH<sub>2</sub> > SBA-15-NH<sub>2</sub>, ceea ce indică dependența între cantitatea de funcțiune organică imobilizată și cea de cupru adsorbit, fiind în concordanță cu datele din literatura de specialitate.

*Izotermele de adsorbție.* S-a investigat efectul concentrațiilor inițiale în soluție a ionilor de cupru asupra capacității de reținere a acestor ioni, la valorile optime ale pH-ului, pe solidele adsorbante SBA-15-NH<sub>2</sub>, MCM-41-NH<sub>2</sub> și MCM-48-NH<sub>2</sub>. În *figura 7.9* sunt prezentate izotermele de adsorbție ale cuprului pe cele trei materiale adsorbante, în care cantitatea de cupru

adsorbită la echilibru,  $q_e$  (mmoli per gram de adsorbant) este reprezentată în funcție de concentrația de Cu(II) rămasă în soluție apoasă, *Ce* (mmol L<sup>-1</sup>).



*Figura 7.9. Izotermele experimentale de adsorbție a Cu(II) la temperatura camerei pentru solidele SBA-15-NH*<sub>2</sub>, *MCM-41-NH*<sub>2</sub> *și MCM-48-NH*<sub>2</sub> (*pH=4,8*).

Datele de adsorbție corespund atât izotermelor Langmuir, Freundlich cât și celei Dubinin-Radushkevich (*tabelul 7.6*).

Material	Langmuir		Freundlich		Dubin	in-Radushk	xevich		
adsorbant	$q_0$ mmol g <sup>-1</sup>	b L mmol <sup>-1</sup>	$R^2$	$K_F$ $mmol^{1-n}g^1L^n$	п	$R^2$	$q_m$ mol g <sup>-1</sup>	$k$ $mol^2/kJ^2$	$R^2$
MCM-48- NH <sub>2</sub>	2,57	2,45	0,9997	1,11	1,41	0,9900	0,0044	0,013	0,949
MCM-41- NH <sub>2</sub>	1,97	1,14	0,9991	1,49	1,41	0,9787	0,0035	0,015	0,972
SBA-15- NH <sub>2</sub>	1,14	0,56	0,9994	2,33	1,38	0,9765	0,0022	0,014	0,939

Tabelul 7.6. Parametrii izotermelor Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția Cu(II)

### 7.2.3. Studiul adsorbției ionilor de metale grele pe suporturi silicice funcționalizate cu liganzi derivați de la N-aroiltiouree

Având în vedere proprietățile interesante ale materialelor mezoporoase SBA-15 funcționalizate cu catene organice modificate cu liganzi cu sulf, s-au sintetizat prin grefare și co-condensare noi materiale hibride de tip silice mezoporosă SBA-15 modificată cu 1-furoil tiouree (FTU), N-(aminotioxometil)-2-tiofen carboxamida (TAC) și N-(2-tienilcarbonil) tiouree (L). S-a studiat aplicabilitatea acestor materiale hibride pentru îndepărtarea ionilor de Hg (II), Cu(II) și Cd(II) din soluții apoase. Datorită prezenței a trei heteroatomi (S, O, N) și a mai multor grupări funcționale, derivații tioureei (liberi sau grefați pe silice) sunt capabili să complexeze Hg(II) sau alți ioni metalici (Carcu și colab., 2000; Antochshuk și Jaroniec, 2002; Antochshuk și colab., 2003; Olkhovyk și colab., 2005), precum și să catalizeze unele reacții organice (Yu și colab., 2008a; Yu și colab., 2008b).

## Studiul adsorbției ionului de Cu(II) și Cd(II) pe suporturi silicice funcționalizate cu N-(aminotioxometil)-2-tiofen carboxamidă

*Influența timpului de contact.* Viteza mare a interacțiunii dintre ligandul imobilizat și ionul metalic indică accesibilitatea bună a grupărilor chelatante grefate pe suprafața silicei SBA-15. Mai mult, constantele de legare a ionilor de Cu(II) și Cd(II) pe suprafața solidelor TAC-SBA-15-Gr sunt ridicate, iar vitezele mari de adsorbție reprezintă un avantaj față de adsorbanții convenționali pe bază de rășini.

*Influența pH-ului*. Influența pH-ului asupra capacității de adsorbție a ionilor de Cu(II) și Cd(II) pe solidul hibrid TAC-SBA-15-Gr este ilustrată în *figura 7.11*. Se observă creșterea capacității de adsorbție odată cu creșterea pH-ului. Valoarea maximă a lui  $q_e$  a fost realizată la pH ~ 6 pentru ionii de Cu(II) și la pH ~ 8 pentru Cd(II). Capacitatea de sorbție a ionilor de Cu(II) mai mică pentru valori ale pH-ului mai mici de 6 poate fi atribuită protonării atomului de azot al grupării TAC, acesta fiind unul dintre atomii donori responsabili pentru coordinarea ionilor de metal. Pentru ionii de Cd(II), capacitatea maximă de adsorbție a fost realizată la un pH = 8, ceea ce confirmă coordinarea simultană prin atomii de azot și sulf, în timp ce la un pH mai mic, doar atomul de sulf este disponibil.

*Izotermele de adsorbție.* Izotermele de adsorbție a ionilor de Cu(II) și Cd(II) pe TAC-SBA-15-Gr utilizat ca material adsorbant sunt prezentate în *figura 7.12*.

Capacitatea de adsorbție ( $q_e$ , mmol g<sup>-1</sup>), coeficientul de distribuție ( $k_d$ , mL g<sup>-1</sup>) și gradul de eliminare pentru ionii testați au fost determinate pentru diferite concentrații inițiale ale ionilor metalici.



*Figura 7.11.* Influența pH-ului asupra capacității de adsorbție a ionilor de Cu(II) și Cd(II) din soluții apoase (0,5 mM) la 25 °C pe TAC-SBA-15 Gr (0,1g).

Capacitatea maximă de adsorbție a ionilor de Cu(II) pe TAC-SBA-15-Gr a fost de 0,67 mmol  $g^{-1}$  silice, pentru o concentrație la echilibru de 1,4 mmol  $L^{-1}$  ceea ce corespunde raportului molar dintre ligand și ionii de cupru de 2/1, în timp ce SBA-15 adsoarbe doar 0,03 mmol  $g^{-1}$ .

Capacitatea maximă de adsorbție a ionilor de Cd(II) pe TAC-SBA-15-Gr a fost de 0,157 mmol g<sup>-1</sup>, pentru o concentrație la echilibru de 1,26 mmol L<sup>-1</sup>și raportul molar dintre ligand și ionii de cadmiu de 13/1. Este clar că în acest caz nu participă la complexare toate moleculele de ligand de pe suprafață, datorită imobilizării acestora într-o conformație nefavorabilă.



*Figura 7.12. Izotermele de adsorbție a ionilor de Cu(II) și Cd(II) la 25 °C utilizând TAC-SBA-15 Gr ca adsorbant.* 

Rezultatele obținute indică faptul că 0,1 g TAC-SBA-15 Gr elimină 98 % din ionii de Cu (II) și 94 % din ionii de Cd(II) din 20 mL de soluție 0,1 mM, la pH = 6. În plus, valorile  $k_d$  pentru SBA-15 nemodificată (45,23 ± 0,1 mL g<sup>-1</sup> pentru Cu(II) și 32,59 ± 0,1 mL g<sup>-1</sup> respectiv pentru Cd(II)) și la 0,1 mM concentrația initiala a ionilor, au fost mai mici.

Ion metalici	$q_e^{a}(mmol\ g^{-1})$	M <sup>2+</sup> îndepărtat (%)	$K_d^{b}(mL g^{-1})$
	0,026±0,005	98,00	12990±0,12
	0,340±0,007	94,90	6658±0,10
$Cu^{2+}$	0,540±0,010	79,50	1317±0,11
Cu	0,640±0,010	73,33	800±0,15
	0,650±0,023	75,00	650±0,2
	$0,670\pm0,085$	70,00	447±0,26
	0,018±0,001	94,09	3008±0,10
	0,024±0,009	93,27	357±0,18
$\mathrm{Cd}^{2+}$	0,038±0,010	95,09	391±0,20
	0,046±0,012	92,37	202±0,21
	0,157±0,042	68,50	125±0,34

*Tabelul 7.7. Adsorbția ionilor de* Cu<sup>2+</sup> și Cd<sup>2+</sup> *pe TAC-SBA-15 Gr* 

<sup>a</sup>Capacitatea de adsorbție, media aritmetică a trei determinări ± deviația standard; <sup>b</sup>Coeficientul de distribuție,  $K_d = 10^3 q_{e'}C_{e}$ , media aritmetică a trei determinări ± deviația stand.

#### Studiul adsorbției ionului de Cd(II) pe suporturi silicice funcționalizate cu 1-furoil tiuoree

Într-un test preliminar efectuat cu SBA-15 ca adsorbant, s-a constatat că materialul nefuncționalizat a prezentat o capacitate de adsorbție nesemnificativă pentru toate speciile de cadmiu (0,02 mmol/g). În schimb, o capacitate de adsorbție destul de bună a fost obținută pentru ambii adsorbanți FTU-SBA-15-Cc și FTU-SBA-15-Gr (*tabelul 7.8*). Cu cât cantitatea de ligand imobilizat este mai mare, cu atât este mai mare și cantitatea de cadmiu adsorbit.

**Tabelul 7.8.** Capacitățile de adsorbție a Cd(II) din medii apoase (pH = 6) de cătresilicea SBA-15 funcționalizată cu FTU

Probă	$q_e^a$
FTU-SBA-15-Gr	0,92
FTU-SBA-15-Cc	0,43

<sup>a</sup> Capacitatea de adsorbție (mmol de Cd(II) adsorbiți per gram de silicice funcționalizată).

Raportul molar cadmiu/ligand a fost de 0,54 pentru FTU-SBA-15-Gr și respectiv 0,55 pentru FTU-SBA-15-Cc, demonstrând adsorbția ionilor de cadmiu print-un mecanism de complexare în care fiecare ion metalic formează două legături covalent coordinative cu atomii de S de la două molecule de ligand imobilizat.

## Studiul adsorbției ionilor de Hg(II) pe suporturi silicice funcționalizate cu N-(2tienilcarbonil) tiouree

După cum s-a raportat deja (Boger și colab., 1997; Schmidt și colab., 1994) la valori ale pH-ului mai mici decât valoarea de 5,5 specia dominantă este  $Hg^{2+}$ , în timp ce  $Hg(OH)_2$  este principala specie la valori ale pH-ului peste 5,5. De aceea, pentru studiile de adsorbție s-a ales pH-ul 5.

Capacitate de adsorbție destul de bună a fost obținută pentru ambii adsorbanți L-CPTS și L-GPTS (*tabelul 7.9*).

SBA-15 funcționalizată cu FTU				
Probă	$q_e^{\ a}$			
L-CPTS-SBA-15	0,52			
L-GPTS-SBA-15.	0,54			

**Tabelul 7.9.** Capacitățile de adsorbție a Hg(II) din medii apoase (pH = 5) pe silicea SBA-15 funcționalizată cu FTU

<sup>a</sup> Capacitatea de adsorbție (mmol de Hg(II) adsorbit per gram de silice funționalizată).

Această performanță este atribuită reacției de complexare dintre ionii de Hg(II) și ligandul L imobilizat pe silice. Pe baza datelor privind compoziția materialelor hibride și a valorilor  $q_e$ , s-a calculat raportul dintre numărul de moli de metal adsorbit și numărul de moli de sulf (ligand), acesta fiind de <sup>1</sup>/<sub>2</sub>. Acest rezultat demonstrază că atât pentru L-CPTS-SBA-15 cât și pentru L-GPTS-SBA-15, mecanismul de complexare al ionului de Hg(II) este același ca și în cazul celorlalți derivați de tiouree imobilizați și anume fiecare ion metalic are coordinate două molecule de ligand prin intermediul atomul de sulf donor.

## *Capitolul 8.* SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA DE MATERIALE HIBRIDE DE TIP SILICE MEZOPOROASĂ-SISTEME CU BIOCHELATANȚI

În timp ce liganzii sintetici sau chelatanții sunt intens studiați, biosorbenții preparați din biomasă de bacterii, fungi și alge prezintă câteva avantaje față de prima categorie de agenți complexanți. Peptidele și proteinele pot constitui liganzi eficienți pentru legarea metalelor deoarece acestea posedă în resturile lor de aminoacizi grupări funcționale pentru legarea metalelor și pot fi produse la costuri scăzute și prin tehnologii de recombinare.

Metalotioneinele posedă capacitatea de a lega atât metalele grele fiziologice (Zn, Cu, Se) cât și pe cele xenobiotice (precum Cd, Hg, Ag, As) prin intermediul grupărilor tiol ale reziduurilor de cisteină (acestea reprezentând aproximativ 30 % din reziduurile lor de aminoacizi) (Sigel și colab. 2009). Cisteina este un aminoacid cu sulf, de aici și numele de "tioneină". Când un metal pătrunde într-o celulă el poate fi captat de tioneină, care devine astfel *metalotioneină*.

Având în vedere capacitatea de reținere selectivă a ionilor de metale de către biochelatantul metalotioneină, scopul acestui studiu a fost de a pune la punct un procedeu de reținere selectivă a ionilor de Cu(II) din medii apoase poluate. Pentru aceasta, a fost obținută izolată și caracterizată metalotioneina din drojdia de bere, printr-un procedeu ieftin și ușor de realizat. Biochelatantul astfel obținut a fost imobilizat pe o silice comercială Davicat, care a fost selectată datorită proprietăților sale texturale și structurale ce permit realizarea unei coloane de adsorbție cu pat fix. Materialele astfel obținute au fost testate atât în "batch" cât și pe coloană în vederea stabilirii parametrilor optimi de funcționare.

#### 8.1. PROTOCOL EXPERIMENTAL

S-a utilizat ca suport o silice comercială denumită Davicat Si 1452 (Si Dav) cu dimensiunea particulelor de 200 µm, cu o suprafață specifică de 390 m<sup>2</sup>/g, un volum al porilor de 1,1 mL/g și un diametru al porilor de 10 Å. Înainte de legarea covalentă a MT, acest suport а fost functionalizat cu 3-aminopropiltrietoxisilan (APTES) sau 3-glicidoxipropiltrimetoxisilan (GPTMS) (Kresge și colab 1992). Cu - MT a fost extrasă din celulele de drojdie de bere cultivate într-un mediu care conțin 150 mg L<sup>-1</sup> Cu(II), potrivit metodei lui Weser și Hartmann (Weser și colab. 1991). H<sup>+</sup> - MT s-a obținut folosind dietilditiocarbamatul (DTC) (Hunziker și colab. 1991) ca agent de decomplexare. Cantitatea totală de Cu – MT imobilizat pe diferite suporturi silicice a fost evaluată din curbele TG/DTA și comparată cu rezultatele analizelor FAAS.

#### Studiile de adsorbție a cationilor pe materialele MT-silice prin metoda "batch"

Adsorbția ionilor metalici de Cu(II), Cd(II), Zn(II) și Pb(II) din soluții apoase a fost

investigată prin metoda "batch" la temperatura camerei. Concentrațiile de Cu(II), Cd(II), Zn(II) și Pb(II) au fost determinate prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără (FAAS).

#### Studiile de adsorbție a cationilor pe MT-silice în experimente pe coloană

Testele dinamice s-au realizat în coloane de plastic cu o lungime de 3 cm și un diametru de 1 cm (*figura 8.1*). O cantitate de 0,5 g material adsorbant s-a introdus în coloană, între două straturi de nisip de cuarț cu înălțimea de 1 cm și separată de acestea prin două membrane de nitroceluloză cu diametrul porilor de 45  $\mu$ m.



*Figura 8.1.* Coloane de reținere a ionilor anorganici, realizate utilizând diverse materiale de umplutură.

*Comportamentul de străpungere.* O soluție de Cu(II) s-a trecut prin coloană cu o anumită viteză (între 1 și 3 mL min<sup>-1</sup>) cu ajutorul unei pompe peristaltice (*figura 8.2*). Eluarea coloanei s-a oprit atunci când concentrația de Cu(II) la ieșire a coincis cu cea de la intrare.



Figura 8.2. Montaj experimental pentru realizarea testelor pe coloană.

*Adsorbția competitivă pe MT–SiDav–NH*<sub>2</sub>. Studiile de adsorbție competitivă a ionilor metalici în flux continuu au fost efectuate la pH = 6 prin trecerea printr-o coloană umplută cu MT–Si-Dav–NH<sub>2</sub> a 100 mL soluție multimetalică conținând ioni Cu(II), Pb(II), Cd(II) și Zn(II) cu o concentrație de 2 mM pentru fiecare ion metalic și un debit de 1 mL min<sup>-1</sup>.

Regenerarea coloanei și recuperarea cuprului. Regenerarea coloanei și recuperarea

cuprului s-au realizat prin spălarea coloanei cu o soluție de HCl 1M, până când nu a mai fost determinat Cu(II) în supernatant.

*Factorul de preconcentrare pe MT-SiDav-NH*<sub>2</sub> *și cuantificarea urmelor de Cu(II)*. În scopul de a determina factorul de preconcentrare, o soluție de Cu(II) cu concentrația inițială de 5 ppm a fost trecută printr-o coloană umplută cu MT-SiDav-NH<sub>2</sub>, cu viteza de 1 mL min<sup>-1</sup> fiind determinată concentrația cuprului la ieșirea din coloană.

**Determinarea cuprului din probele de apă naturală și minerală.** Apa de la robinet (pH = 6,4, conductivitate 150  $\mu$ S/cm) și apa minerală (pH = 6,6, conductivitate 460  $\mu$ S/cm) au fost utilizate fără nicio pretratare.

#### 8.2. PROPRIETĂȚILE MT ȘI ALE CHELAȚILOR SĂI CU Cu (II) ÎN SOLUȚIE

Prin cultivarea celulelor de drojdie de bere într-un mediu conținând 150 mg/L Cu(II) s-au obținut complecșii cupru–tioneină (Cu-MT). Complecșii s-au purificat prin cromatografie de excludere pe gel.

Structura Cu – MT prezintă cel mai mare cluster oligomer Cu-tiolat cunoscut în biologie; acesta constă în 6 atomi de Cu coordinați trigonal și doi atomi de Cu coordinați diagonal. Cu – MT prezintă o structură a clusterului metalic diferită de alte metalotioneine, principalele diferențe fiind topologia diferită a reziduurilor de cisteină și conformația diferită a unor porțiuni ale scheletului.



Figura 8.4. Reprezentarea schematică a Cu-MT prin legarea a 8 atomi de Cu în clusteri metal-tiolat (a) Ref. (Calderone și colab. 2005) și imobilizarea Cu-MT prin legarea covalentă cu (b) GPTMS (SiDav-Gly) și (c) APTES (SiDav-NH<sub>2</sub>).

### 8.3. IMOBILIZAREA METALOTIONEINEI PE SUPORTUL SILICIC MEZOPOROS

Cu – MT a fost imobilizat pe o silice mezoporoasă SiDav prin adsorbție sau prin legare covalentă. SiDav a fost funcționalizat cu 3-aminopropiltrimetoxisilan (SiDav–NH<sub>2</sub>) și

3-glicidoxipropiltrimetoxisilan (SiDav–Gly) printr-o reacție de silanizare (*figura 8.4, tabelul 8.2*) (Renard și colab. 2005; Martin și colab. 2001).

	-	1 0	-	-
Materiale	Cu-MT (mg	$g^{-1}$ silice)	Cu-MT (mmo	l g <sup>-1</sup> silice)
CuMT-SiDav	5,7 <sup>a</sup>	$3,8^{bc}$	0,0013 <sup>ac</sup>	0,0008 <sup>b</sup>
CuMT-SiDav-NH <sub>2</sub>	230 <sup>a</sup>	260 <sup>bc</sup>	0,0460 <sup>ac</sup>	0,0520 <sup>b</sup>
CuMT-SiDav-Gly	172 <sup>a</sup>	181 <sup>bc</sup>	0,0344 <sup>ac</sup>	0,0362 <sup>b</sup>

Tabelul 8.2. Cantitatea de complex Cu-MT imobilizat pe diferite suporturi mezoporoase

<sup>a</sup>Determinat prin TGA; <sup>b</sup>Determinat prin FAAS; <sup>c</sup>Considerând masa moleculară a metalotioneinei (M<sub>W</sub>= 5000)

## 8.4. PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ALE SOLIDELOR PENTRU ADSORBȚIA IONILOR DE METALE GRELE

În vederea selectării celui mai potrivit solid pentru reținerea ionilor de metale grele, s-au evaluat modificările capacităților de adsorbție cu pH-ul, capacitățile de adsorbție și cineticile de adsorbție la valorile de pH optimizate și parametrii termodinamici pentru adsorbția ionilor de Cu(II).

Pentru a stabili dacă chelatarea metalelor are loc datorită prezenței metalotioneinei imobilizată în silice și nu datorită matricei silicice, patru ioni metalici (Cu(II), Cd(II), Zn(II) și Pb(II)) au fost investigați în ceea ce privește adsorbția din soluții apoase pe silicea suport SiDav, silicea funcționalizată SiDav-NH<sub>2</sub> și materialele hibride cu biocomplexanți MT-SiDav-NH<sub>2</sub> și MT-SiDav-Gly (*tabelul 8.3*).

**Tabelul 8.3.** Parametrii izotermelor Langmuir şi Freundlich pentru adsorbţia Cu(II) pe materialemezoporoase hibride cu biochelataţi (MT–SiDav -NH2, MT-SiDav-Gly şi SiDav )

	Parametrii izotermei Langmuir			Parametrii izotermei Freundlich		
Material adsorbant	q <sub>0</sub> (mmol/g)	b (L/mmol)	$R^2$	$\frac{K_F}{(mmol^{1-n}g^{-1}L^n)}$	п	$R^2$
MT-SiDav -NH <sub>2</sub>	0,480	4,463	0,997	2,599	1,815	0,851
MT-SiDav -Gly	0,349	5,222	0,999	1,724	1,949	0,856
SiDav	0,041	1,932	0,994	41,932	1,532	0,945

*Influența pH-ului*. Influența pH-ului asupra capacității de adsorbție a ionilor de Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) pe silicea mezoporoasă hibridă cu biochelatant este ilustrată în *figura 8.7*.

Se observă o creștere a capacității de adsorbție odată cu creșterea pH-ului, prezentând un maxim în jurul valorii de pH = 6; acest maxim de adsorbție este menținut până la pH = 8. Având în vedere că metalotioneina este o peptidă intracelulară care complexează ionii de metale grele la valori apropiate de pH-ul fiziologic, pentru studiile ulterioare de adsorbție a ionilor metalici, s-a lucrat la un pH= 6, considerat ca valoare optimă. Maximul de adsorbție în acest experiment a fost 0,066 mmol Cu g<sup>-1</sup> silice, care corespunde la 66 % cupru îndepărtat. Pentru alți cationi, capacitatea de adsorbție a fost mai mică și anume de 0,055, 0,023 și 0,006 mmol-ioni g<sup>-1</sup> silice

#### pentru Cd(II), Zn(II) și Pb(II).



**Figura 8.7.** Influența pH-ului asupra adsorbției ionilor metalici în experimente "batch" efectuate utilizând MT-SiDav-NH<sub>2</sub> ca adsorbant (5 g L<sup>-1</sup>), soluții apoase separate din fiecare cation ( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) cu concentrația de 0,5 mmol L<sup>-1</sup>

*Influența tăriei ionice.* Tăria ionică a soluției afectează de asemenea adsorbția metalului. *Figura 8.8* prezintă efectul concentrației de NaCl în soluția metalică asupra adsorbției ionilor de Cu(II), Pb(II), Cd(II) și Zn(II) pe materialul adsorbant studiat.

S-a observat că pe măsură ce tăria ionică crește, cantitatea de ioni metalici adsorbiți scade drastic, sugerând că structura terțiară a situsului de legare a metalului probabil se modifică la concentrații de NaCl peste 40 mM și astfel ligandul pierde capacitatea de fixare a ionilor metalici.



**Figura 8.8.** Efectul concentrației de NaCl asupra îndepărtării ionilor metalici în experimente în ,,batch"; pH = 6, adsorbant MT-SiDav-NH<sub>2</sub> (5 g L<sup>-1</sup>), soluții apoase din fiecare cation ( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) cu concentrația 1 mmol L<sup>-1</sup>.

*Izotermele de adsorbție.* Izotermele de adsorbție a cuprului pe MT-SiDav-NH<sub>2</sub> utilizat ca material adsorbant sunt prezentate în *figura 8.9.* S-a comparat capacitatea de adsorbție a MT-SiDav-NH<sub>2</sub> (0,046 mmol MT/g silice), cu materialele mezoporose SiDav (3,08 mmol SiOH/g de silice) și SiDav-NH<sub>2</sub> (1,60 mmol NH<sub>2</sub>/g silice).



*Figura 8.9. Izotermele de adsorbție a ionilor de Cu(II) la temperatura camerei utilizând MT-SiDav-NH*<sub>2</sub>, *SiDav-NH*<sub>2</sub> și *SiDav ca adsorbent (5 g L <sup>-1</sup>) la pH=6.* 

Capacitatea maximă de adsorbție a Cu(II) pe MT-SiDav-NH<sub>2</sub> a fost de 0,45 mmol  $g^{-1}$  silice pentru o concentrație de echilibru de 3,5 mmol L<sup>-1</sup>, ceea ce constituie totalul de ocupare a situsurilor de adsorbție a ionilor de cupru, în timp ce SiDav și SiDav-NH<sub>2</sub> au adsorbit numai 0,03 și 0,26 g mmol  $g^{-1}$  silice.

Silicea mezoporoasă hibridă cu biochelatant, MT-SiDav-NH<sub>2</sub> a prezentat o performanță ridicată de adsorbție pentru Cu(II), dovedind o afinitate mare a cuprului pentru molecula de MT, în comparație cu grupările –NH<sub>2</sub> și –OH. Deoarece MT este capabilă să complexeze 8 ioni de Cu per moleculă, capacitatea maximă de reținere pentru MT–SiDav–NH<sub>2</sub> corespunde ocupării totale a situsurilor de asorbție de către ionii de cupru (0,37 mmol Cu /g silice), cu un conținut de cupru suplimentar (0,08 mmol Cu/g silice), probabil legat de grupările amino și/sau silanol.

#### Adsorbția competitivă a ionilor metalici pe MT-SiDav-NH<sub>2</sub> în metoda "batch".

Adsorbția competitivă a ionilor metalici în metoda "batch" s-a realizat utilizând materialul adsorbant MT–Si-Dav–NH<sub>2</sub> și o soluție multimetalică conținând ionii de Cu(II)<sup>,</sup> Cd(II), Zn(II) și Pb(II).

Rezultatele obținute în metoda "batch" sunt prezentate în primele două coloane din *tabelul* 8.5. Capacitatea de adsorbție a Cu(II) (0,34 mmol g<sup>-1</sup>) pe MT-SiDav-NH<sub>2</sub> dintr-o soluție multimetalică este foarte mare și ajunge la o capacitate totală de adsorbție de 85 % din capacitatea maximă a bio-adsorbentului în timp ce adsorbția este foarte scăzută pentru ceilalți ioni metalici (> 0,01 mmol g<sup>-1</sup>).

Coeficienții de selectivitate ai Cu(II) în prezența altor ioni de metale divalente sunt în următoarea ordine:  $k_i$  Pb(II) >>  $k_i$  Zn(II)>  $k_i$  Cd(II), arătând o selectivitate foarte mare pentru ionii de Cu(II) a materialului MT-SiDav-NH<sub>2</sub>.

	Metoda "batch"		Modul în flux	continuu
-	$q_e$	k <sub>i</sub>	$q_e$	k <sub>i</sub>
Ioni metalici	Capacitatea de	Coeficientul de	Capacitatea de	Coeficientul de
	adsorbție	selectivitate a	adsorbție dinamică	selectivitate a
	$(mmol \ g_{silice}^{-1})$	Cu(II)	(mmol $g^{-1}$ silice)	Cu(II)
Cu(II)	0,340	1	0,210	1
Cd(II)	0,011	31	0,009	24
Zn(II)	0,008	42	0,003	68
Pb(II)	0,001	340	0,005	38

**Tabelul 8.5.** Adsorbția selectivită a Cu(II) pe MT–SiDav–NH<sub>2</sub> din soluție multimetalică în metoda "batch" si în procesul în flux continuu

### 8.5. ADSORBȚIA PE MT-SIDAV-NH2 ÎN FLUX CONTINUU

Îndepărtarea continuuă a ionilor de metale a fost investigată folosind o coloană umplută cu MT–Si-Dav–NH<sub>2</sub> trecând o soluție multimetalică conținând ionii de Cu(II), Pb(II), Cd(II) și Zn(II) la viteze controlate.

*Comportamentul de străpungere al adsorbantului* MT–Si-Dav– $NH_2$  în procesele de curgere. În cazul îndepărtării ionilor de Cu(II) a fost investigat comportamentul de străpungere, utilizând materialul MT-Si-Dav- $NH_2$  împachetat într-o coloană cu pat fix, dintr-o soluție apoasă care conține 0,8 mM metal, la o viteză de curgere cuprinsă între 1 și 3 mL min<sup>-1</sup> (*figura 8.11*). Concentrațiile de Cu(II) ale porțiunilor de efluent colectate s-au reprezentat în funcție de volumul trecut prin coloană sub forma curbelor de străpungere (*figura 8.11*), pentru diferite viteze de curgere.

În cazul adsorbției cuprului pe materialul MT–SiDav–NH<sub>2</sub> împachetat într-o coloană cu pat fix, curba de străpungere este foarte abruptă, ceea ce constituie o evidență pentru încărcarea completă a patului adsorbant și pentru avantajul utilizării acestui material pentru reținerea cuprului.



*Figura 8.11.* Influența vitezei de curgere asupra reținerii ionilor de Cu(II) pe MT-SiDav-NH<sub>2</sub>. Experimente pe coloană, cantitate de adsorbent: 0,5 g, concentrația inițială de Cu(II): 0,8 mM.

Punctele de străpungere încep la 20, 40 și 55 mL soluție pentru vitezele de curgere de 3, 2 și 1 mL min<sup>-1</sup>, ceea ce corespunde unor capacități de adsorbție de 0,04; 0,09 și respectiv 0,12 mmol g<sup>-1</sup>silice, deci la 23 %, 48 % și 66 % din capacitatea de adsorbție obținută în "batch". Scăderea vitezei de curgere conduce la creșterea capacității de adsorbție a coloanei. Pentru toate vitezele de curgere, capacitatea dinamică maximă de reținere a ionilor metalici, de 0,18 mmol g<sup>-1</sup>silice (8,5 mg Cu g<sup>-1</sup> bio-adsorbant) a fost obținută după trecerea a 84 mL soluție (*figura* 8.11), prezentând un nivel foarte ridicat de adsorbție a cuprului.

Adsorbția competitivă pe MT–SiDav–NH<sub>2</sub> în experimente pe coloană. Studiile de adsorbție competitivă a ionilor metalici în flux continuu au fost efectuate la pH = 6 prin trecerea printr-o coloană umplută cu MT–Si-Dav–NH<sub>2</sub> a 100 mL soluție multimetalică conținând ionii de Cu(II), Pb(II),Cd(II) și Zn(II) cu o concentrație de 2 mM pentru fiecare ion metalic și o viteză de 1 mL min<sup>-1</sup>. Diferența cea mai semnificativă între modul "batch" și cel pe coloană s-a observat pentru ionii de Pb(II) (coeficientul de selectivitate de 38 în coloană comparativ cu 340 în modul "batch").

*Regenerarea coloanei și recuperarea cuprului.* Coloana care conține 0,5 g de bio-adsorbant a fost regenerată prin circularea a 6 mL soluție de HCl 1M. Peste 98 % din cupru a fost recuperat.

*Efectul preconcentrării pe bio-adsorbantul MT–SiDav–NH*<sup>2</sup> și cuantificarea urmelor de *Cu(II)*. Selectivitatea ridicată a Cu-MT și recuperarea ușoară a cuprului adsorbit folosind un volum mic de soluție acidă, sugerează posibilitatea utilizării bio-adsorbantului pentru analiza de urme. Capacitatea dinamică maximă de reținere a fost 0,13 mmol g<sup>-1</sup> material (8,26 mg Cu g<sup>-1</sup> material) și a fost atinsă după trecerea a 850 mL soluție cu o recuperare cantitativă a cuprului (98,66 %). Pe baza acestor date, factorul de preconcentrare s-a obținut ca fiind de 142. Un astfel de material este adecvat pentru detectarea și cuantificarea ionilor metalici din soluții diluate. Pentru a demonstra că MT–SiDav–NH<sup>2</sup> este un material promițător pentru analiza de urme, volume de 300 mL probe de apă deionizată, apă de robinet și apă minerală au fost utilizate pentru preconcentrarea Cu(II). Datele obținute pentru probele de apă naturală și cele îmbogățite (Cu adăugat) sunt prezentate în *tabelul 8.6*. Rezultatele analizelor celor trei probe de apă au arătat că recuperarea cuprului pe bio-adsorbantul MT–SiDav–NH<sup>2</sup> a fost cantitativă (în cazul probelor îmbogățite) și într-adevăr materialul este util pentru analiza de urme (în cazul apei de la robinet și a apei minerale).

Probă	Îmbogățire ( $\mu$ g L <sup>-1</sup> )	$G\check{a}sit^{a}(\mu g L^{-1})$	Recuperat (%)
Ană dojonizată	0	n.d	-
Apa delollizata	10	$10,11 \pm 0,84$	101
Ană da la rahinat	0	$6,54 \pm 0,60$	-
Apa de la lobiliet	10	$16,45 \pm 0,24$	99
Ană minarală	0	$0,93 \pm 0,65$	-
Apa mineraia	10	$10,\!88 \pm 1,\!08$	95

Tabelul 8.6. Determinarea cuprului din probe de apă utilizând bio-adsorbentul MT-SiDav-NH<sub>2</sub>

<sup>a</sup>Media a trei determinări ± deviația standard. n.d= nedetectabile.

#### **CONCLUZII GENERALE**

O atenție sporită s-a acordat în ultimul deceniu sintezei de materiale hibride organic-anorganice care se constituie ca o nouă clasă în cadrul materialelor nanostructurate. Pentru potențiale aplicații tehnice, cum ar fi cromatografia, fabricarea de senzori, imobilizarea de enzime sau de complecși metalici, este necesar ca materialele anorganice poroase solide să aibă funcțiuni reactive pe suprafața lor interioară. Funcționalizareamaterialelor mezoporoase de tip silice permite un control precis al suprafeței, modificarea hidrofilă/hidrofobă, modificarea reactivității și protecția suprafeței, modificarea proprietăților de ansamblu ale materialului și stabilitatea acestuia față de hidroliză. În plus, cercetările privind aplicațiile în domeniul protecției mediului a materialelor mezoporoase ca noi absorbanți pentru metalele grele s-au intensificat în ultimii ani datorită proprietăților deosebite ale acestora: suprafețe specifice deosebit de mari, distribuție îngustă a dimensiunilor porilor și suprafețe ușor modificabile.

*Originalitatea tezei* constă în realizarea cercetărilor experimentale privind sinteza și caracterizarea de noi materiale hibride mezoporoase și utilizarea acestora fie pentru realizarea unor sisteme catalitice performante care să permită degradarea oxidativă a poluanților organici, fie a unor sisteme de purificare avansată a apelor poluate cu metale grele și de recuperare separată a acestor metale.

Prima parte a tezei de doctorat a prezentat *stadiul actual* al cercetărilor în domeniul sintezei, caracterizării și aplicațiilor materialelor hibride mezoporoase. Analizând literatura de specialitate s-au stabilit metodele de sinteză și caracterizare ale materialelor mezoporoase hibride din care fac parte și noile materiale ale căror sinteză și utilizare au constituit subiectul celei de-a doua părți a tezei.

Pentru materialele hibride utilizate pentru reținerea ionilor de metale grele, ca suport au fost folosite materialele mezoporoase de tip M41S sau SBA. Structurile tipice pentru materialul M41S sunt MCM-41 cu structură hexagonală și MCM-48 cu structură cubică. Materialele mezoporoase de tip SBA-15 prezintă pori de dimensiuni mai mari, pereți ai porilor mai groși ceea ce le conferă stabilitate hidrotermală, fiind astfel mai indicate pentru aplicațiile în mediu apos.

În cazul aplicațiilor catalitice ale materialelor mezoporoase hibride s-a urmărit în principal stabilirea corelației între activitatea catalitică în reacții de oxidare a compușilor organici și natura liganzilor din structura complecșilor de Cu(II) imobilizați. Din acest motiv, ca suport s-a utilizat o silice mezoporoasă de tip SBA-15 aminofuncționalizată, aceasta fiind suportul cel mai utilizat pentru heterogenizarea sistemelor catalitice oxidative.

S-au identificat domenile de utilizare ale materialelor hibride obținute. Pe baza acestora au fost propuse obiectivele generale ale tezei, obiective care au fost atinse în cea de-a doua parte și anume cea de contribuții proprii și care au vizat realizarea obiectivelor specifice:

- sinteza de materialelor mezoporoase de tip silice prin procedee optimizate, caracterizarea structurală și texturală a acestora;
- sinteza de noi materiale hibride de tip silice mezoporoase-liganzi organici derivați de la N-aroiltiouree, baze Schiff sau biochelatanți (metalotioneină), cu potențiale aplicații în adsorbția ionilor metalici;
- sinteza de materiale hibride de tip silice mezoporoase-complecşi cu liganzi organici având aplicații catalitice.

Cea de-a doua parte a tezei a prezentat principalele subiecte abordate și rezultatele originale obținute. Aceste rezultate indică îndeplinirea obiectivelor propuse prin utilizarea metodelor avansate de caracterizare fizico–chimică în vederea analizei caracteristicilor structurale, morfologice și texturale ale noilor materiale sintetizate precum și utilizarea cu succes a acestora pentru aplicațiile vizate. Caracteristicile structurale și texturale au fost urmărite folosind tehnici avansate de caracterizare fizico–chimică precum difracția de raze X (XRD), spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), analiza termogravimetrică, microscopia electronică de baleiaj (SEM), fizisorbția azotului la 77 K, spectroscopia ultraviolet – vizibil (UV–Vis), etc.

Prin prelucrarea și interpretarea rezultatelor experimentale s-au evidențiat următoarele concluzii:

• Contribuțiile proprii aduse în domeniul materialelor hibride mezoporoase au vizat sinteza în condiții optimizate a diferitelor tipuri de materiale mezoporoase: SBA-15, MCM-41 și MCM-48.

• Materialele mezoporoase de tip silice au fost folosite în continuare pentru grefarea post-sinteză a unor funcțiuni organice sau a unor noi liganzi cu proprietăți chelatante pentru diferiți ioni anorganici sau a unor complecși metalici cu potențial catalitic oxidativ.

• Prin activitățile de sinteză a materialelor hibride care au permis modelarea proprietăților de textură, structură și chimia suprafeței s-au obținut noi adsorbanți cu proprietăți superioare celor cunoscuți până în prezent, ceea ce a constituit prima direcție de cercetare.

• Liganzii imobilizați pe o silice mezoporoasă de tip SBA-15 au fost N-(aminotioxometil)-2-tiofen carboxamida (TAC), 1-furoil tioureea (FTU) și N-(2-tienilcarbonil) tioureea (L) sau diferite baze Schiff.

• Influența proprietăților structurale ale materialelor mezoporoase de tip silice asupra procesului de adsorbție s-a studiat prin adsorbția ionilor de cupru pe trei tipuri de materialele mezoporoase și anume MCM-41, MCM-48 și SBA-15, funcționalizate cu APTS prin același procedeu post-sinteză. Cea mai mare capacitate de adsorbție s-a obținut pentru materialul MCM-48-NH<sub>2</sub>, pentru care raportul dintre cantitatea de cupru adsorbit și cantitatea de grupări funcționale de pe suprafața acesteia este mai mare față de celelalte materiale mezoporoase, indicând astfel o mai bună accesibilitate a situsurilor active.

• Pentru noile materiale hibride obținute s-au determinat condițiile optime pentru adsorbția maximă și selectivă a diferiților ioni metalici, prin varierea următorilor parametrii:

concentrația inițială a ionilor, temperatura, cantitatea de adsorbent, pH-ul soluției, timpul de contact. În vederea realizării unui sistem adsorbant cât mai eficient, s-au evaluat capacitatea maximă de adsorbție, parametrii termodinamici și cinetici ai procesului de adsorbție a ionilor de cupru pe o silice MCM-48 aminofuncționalizată, prin aplicarea modelelor echilibrelor de adsorbție. Interpretarea izotermelor de adsorbție și calculul parametrilor cinetici au dus la concluzia că adsorbția ionilor de Cu(II) este un proces spontan, care poate fi cel mai bine caracterizat printr-o izotermă de tip Langmuir. Toate grupările funcționale de pe suprafață participă la adsorbția ionului metalic, prin mecanisme de schimb ionic și de complexare. Pentru creșterea performanțelor adsorbtive ale materialelor hibride s-au utilizat liganzi din clasa derivaților tioureei și a bazelor Schiff. Capacitățile maxime de adsorbție a ionilor de cupru au fost bune, comparabile cu cele ale materialelor de același tip. Raportul dintre numărul de moli de metal adsorbit și numărul de moli de ligand, fiind de aprox. <sup>1</sup>/<sub>2</sub> pentru toate sistemele studiate, se poate concluziona că adsorbția ionilor de metale grele are loc prin formarea unor combinații complexe pe suprafața silicei organic modificate.

A doua direcție de cercetare a fost obtinerea de noi materiale cu potențial catalitic prin imobilizarea pe suprafața unei silice mezoporoase SBA-15 funcționalizată cu APTS a următorilor complecși de Cu(II): complexul binuclear cu o nouă bază Schiff derivată de la 1,3-bis(2'-formil -4'clorometilfenil)-1,3-dioxopropan, a complexului cu baza Schiff derivată de la 2-(bromopropoxi) benzaldehidă și acidul 2-aminobenzoic și a complecșilor cu bazele Schiff derivate de la aminoacizi si 2-hidroxibenzaldehidă. Testele catalitice s-au realizat utilizând ciclohexena si stirenul ca molecule model pentru oxidarea compusilor organici. Toate materialele testate au prezentat activitate catalitică în reacția de oxidare a ciclohexenei cu  $H_2O_2$ , cu cea mai bună conversie a ciclohexenei de 82,86 % pentru catalizatorul Cu(Sal-His)-SBA-15. Pentru toti complecsii imobilizati pe silicea mezoporoasă SBA-15 cea mai bună selectivitate a fost obtinută pentru 2-ciclohexen-1-ol, sugerând un mecanism de oxidare alilic al ciclohexenei. Materialele testate au prezentat de asemenea activitate catalitică în reacția de oxidare a stirenului cu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cu cea mai apreciabilă conversie a stirenului de 73,84 % pentru catalizatorul Cu(Sal-Fen)-SBA-15. Pentru toți catalizatorii testați, oxidarea stirenului are loc probabil printr-un atac nucleofil al apei oxigenate asupra epoxidului format într-o primă etapă sau printr-un mecanism radicalic de desfacere oxidativă a dublei legături din catena laterală, benzaldehida fiind compusul majoritar din amestecul produșilor de reacție. Considerând că toți complecșii imobilizați prezintă structuri ale suportului silicic mezoporos și polarități ale suprafetei asemănătoare, diferențele semnificative pot fi atribuite încărcărilor și dispersiilor diferite ale complecșilor activi, precum și structurii diferite a liganzilor lor, evidențiindu-se în plus interacții sinergice între suportul SBA-15 și sistemele oxidante utilizate.

• *Ultima direcție* de cercetare a constat în grefarea metalotioneinei obținută din drojdia de bere pe suprafața unui suport de silice, ceea ce a condus la obținerea unui bio-adsorbant cu selectivitate ridicată pentru îndepărtarea ionilor de Cu(II) dintr-o soluție apoasă multimetalică și recuperarea sa sub formă de component pur.

• În acest studiu s-a preferat utilizarea unei silice comercială (Davicat Si 1452)

deoarece aceasta îndeplinește două condiții principale:

- un diametru mare al porilor care permite încorporarea MT (5,6 kDa~5x6 nm)
- particule uniforme cu dimensiuni suficient de mari pentru a realiza studii pe coloană în condiții dinamice fără căderi de presiune.

• Materialele hibride mezoporoase astfel obținute au fost testate pentru reținerea selectivă și recuperarea ionilor de metale grele în experimente dinamice, pe coloană. Rezultatele obținute dovedesc că pot fi dezvoltate cu ușurință procese de adsorbție în flux și datorită factorului de preconcentrare ridicat se pot realiza dispozitive analitice pentru măsurarea conținutului de Cu din diverse probe de apă.

Prin abordarea unor cercetări în mai multe domenii avansate ale nanotehnologiilor și corelarea rezultatelor obținute, în cadrul acestei teze au putut fi elaborate soluții pentru punerea la punct a unor procese avansate de depoluare. Aceste soluții sunt cu atât mai importante cu cât ele sunt rezultatul unor studii interdisciplinare. În contextul actual în care se urmărește creșterea economică, asigurând în același timp și protecția mediului, acest mod de abordare interdisciplinară a problemelor de remediere a poluării mediului constituie premiza unei dezvoltări durabile.

## ACTIVITATEA STIINȚIFICĂ PRIVIND SUBIECTUL TEZEI DE DOCTORAT

### Articole publicate în reviste cotate ISI

- Mihaela Mureşeanu, Nicoleta Cioatera, Ion Trandafir, <u>Irina Georgescu</u>, François Fajula, Anne Galarneau, (2011), Selective Cu<sup>2+</sup> adsorption and recovery from contaminated water using mesoporous hybrid silica bio-adsorbents, *Microporous and Mesoporous Materials*, 146, 141–150, (F.I. = 3.220).
- Florina Ciolan, Luminita Patron, Mihaela Mureşeanu, Petre Rotaru, <u>Irina Georgescu</u>, (2012), Synthesis and Characterization of Cu(II), Ni(II) and Co(II) Binuclear Complexes with a new Schiff base (1,3-bis[ortho-(2-carboxy-phenyliminomethyl)-phenoxy] propane), *Revista de Chimie*, 63 (1), 34–39.
- <u>Irina Georgescu</u>, Ion Balasanian, Gabriela Cârjă, Mihaela Mureşeanu, (2012), Hystidine-Salicylaldehyde Schiff Base Cu(II) Complexes Immobilized on Mesoporous Materials as Potentially Biomimetic Oxidation Catalyst, *Revista de Chimie*, 63 (9), 962-966.
- 4. <u>Irina Georgescu</u>, Mihaela Mureșeanu, Ion Balasanian, Gabriela Cârjă, Vasile Hulea, Mesoporous silica functionalized with N-(aminothioxomethyl)-2-thiophen carboxamide and its ability in chelating cations, *Journal of Environmental Engineering*,în curs de evaluare.

#### Articole publicate în reviste incluse BDI și recunoscute CNCSIS

- 1. Mihaela Mureșeanu, Aurora Reiss, Vasile Hulea, <u>Irina Georgescu</u>, (2010), Mesoporous Silica Functionalized with 1-furoylthiourea for Cd(II) Adsorption from Aqueous Media, *Annals of the University of Craiova*, The Chimistry Series, XXXIX(1), 18-25.
- Mihaela Mureşeanu, Ion Trandafir, Aurora Reiss, Anne Galarneau, (2011), <u>Irina</u> <u>Georgescu</u>, Production and Immobilization into Silica Supports of a Biochelatant for Environmental Applications, *Annals of the University of Craiova*, The Chimistry Series, XL(2), 5-11.

#### Comunicări prezentate la manifestări științifice internaționale

 Mihaela Mureşeanu, Aurora Reiss, Gabriela Cârjă, Ion Balasanian, <u>Irina Georgescu</u>, Mesoporous silica functionalized with n-aroylthiourea derivatives for heavy metal ions adsorption from aqueous media, *IV<sup>th</sup> International Conference on Molecular Materials*, 5-8 Iunie 2010, Montpellier, Franța.

- Irina Georgescu, Mihaela Mureşeanu, Aurora Reiss, Gabriela Cârjă, Ion Balasanian, Efficient removal of Hg(II) using chelating resin derived from mesoporous silica functionalized with N-aroylthiourea derivatives, *International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European*, 15-17 Septembrie 2010, Bucureşti, România.
- Irina Georgescu, Mihaela Mureşeanu, Aurora Reiss, Gabriela Carja, Ion Balasanian, Mesoporous silica functionalized with N-(aminothioxomethyl)-2-thiophen carboxamide for Cd(II) adsorption from aqueous media, *International conference on colloids and surfaces chemistry*, 9-11 Iunie 2011, Galați, România.
- 4. <u>Irina Georgescu</u>, Mihaela Mureșeanu, Aurora Reiss, Gabriela Cârjă, Ion Balasanian, Sorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) using hybrid organic-inorganic sorbents: Equilibrium and kinetic studies, *Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry* (CEEC-TAC1), 7-10 Septembrie 2011, Craiova, România.
- <u>Irina Georgescu</u>, Mihaela Mureşeanu, Ion Trandafir, Gabriela Cârjă, Heavy metal ion adsorption onto a SBA-15 mesoporous silica functionalized with N-(aminothioxomethyl)-2 thiophen carboxamide, 17<sup>th</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 7-10 Septembrie 2011, Sinaia, România.

### Comunicări prezentate la manifestări științifice naționale

- Irina Georgescu, Mihaela Mureşeanu, Aurora Reiss, Gabriela Cârjă, Ion Balasanian, Îndepărtarea eficientă a Hg(II) uitilizând răşini chelatante derivate de la silicii mezoporoase funcționalizate cu derivați N-aroiltioureici, *Simpozionul Național de Chimie*, Noiembrie 2010, Craiova, România.
- 2. Florina Ciolan, **Irina Georgescu**, Irina Dibulean, Sinteza și caracterizarea unei noi baze Schiff biologic activă-derivată de la o dialdehidă aromatică și acidul antranilic și a combinației complexe a Ni(II) cu aceasta, *Simpozionul Național de Chimie*, Noiembrie 2010, Craiova, România.
- Irina Georgescu, Mihaela Mureşeanu, Aurora Reiss, Gabriela Cârjă, Ion Balasanian, Materiale hibride pe baza de silicii mezoporoase organic funcționalizate pentru sorbția ionilor de metale grele, Simpozionul Național de Chimie, Noiembrie 2011, Craiova, România.

### Alte activități relevante programului de cercetare științifică

Realizarea unui stagiu de cercetare extern pe o perioadă de 6 luni în cadrul laboratorului Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé (MACS) de la École Nationale Supérieure de Chimie din Montpellier, Franța.

#### **BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ**

- Antochshuck, V., Jaroniec, M., Joo, S.H., (2002), Mesoporous materials for heavy metal ion adsorption synthesized by displacement of polymeric template, *Stud.Surf. Sci. Catal.*, **141**, 607-614.
- Antochshuk, V., Olkhovyk, O., Jaroniec, M., Park, I.S., Ryoo, R., (2003), Benzoylthiourea-modified mesoporous silica for mercury(II) removal, *Langmuir*, **19**, 3031-3034.
- Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E, Kresge, C.T., Schmitt, K.D. Chu, C.T.-W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, J S., Higgins, B.B., Schlenker, J.L., (1992a), A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, J. Am. Chem. Soc., 114, 10834-10843.
- Benhamoua, A., Baudu, M., Derriche, Z., Basly, J.P., (2009), Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48, *J. Hazard. Mater.*, **171**, 1001-1008.
- Boger, T., Roesky, R., Gläser, R., Ernst, S., Eigenberger, G., Weitkamp, J., (1997), Micropor. Mater, 8, 79.
- Brunel, D., Bellocq, N., Sutra, P., Cauvel, A., Laspéras, M., Moreau, P., Renzo, F.D., Galarneau, A., Fajula., F., (1998), Transition-metal ligands bound onto the micelle-templated silica surface, *Coord Chem Rev*, 178-180, 1085-1108.
- Brunel, D., Cauvel, A., Fajula, F. Di Renzo, F., (1995), MCM-41 type silicas as supports for immobilized catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **97**, 173-180.
- Calderone, V., Del Bianco, C., Dolderer, B., Echner, H., Hartmann, H.J., Luchinat, C., Mangani, S., Weser, U., (2005), The crystal structure of yeast copper thionein: The solution of a long-lasting enigma, *Proc.Natl.Acad.Sci.USA*, **102**, 51-56.
- Carcu, V., Negoiu, M., Rosu, T., Serban, S., (2000), Synthesis, Characterization of Complexes of N-Benzoyl-N'-2-nitro-4-methoxy phenylthiourea with Cu, Ni, Pt, Pd, Cd and Hg, J. Therm. Anal. Calorim., 61, 935-942.
- Changchang, L., Xiaoming, W., Sungchul, Lee, (2012), Surfactant chain length effect on the hexagonal-tocubic phase transition in mesoporous, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **147**, 242-251.
- Cheewita, S., Sumpun, W., (2010) Triblock copolymer-templated synthesis of porous TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic activity, *Journal of Nanoparticle Research*, **12**, 2895-2906.
- Ciolan, F., Patron, L., Mureseanu, M., Rotaru, P., <u>Georgescu, I.</u> (2012), Synthesis and Characterization of Cu(II), Ni(II) and Co(II) Binuclear Complexes with a new Schiff base(1,3-bis[ortho-(2-carboxy-phenyliminomethyl)-phenoxy]propane), *Rev. Chim.*, **63** (1), 34–39.
- Da'na, E., Sayari, A., (2012), Adsorption of heavy metals on amine-functionalized SBA-15 prepared bycocondensation: Applications to real water samples, *Desalination*, **285**, 62–67.
- Ebrahimzadeh, H., Tavassoli, N., Amini, M.M., Fazaeli, Y., Abedi, H., (2010), Determination of very low levels of gold and palladium in wastewater and soil samples by atomic absorption after preconcentration on modified MCM-48 and MCM-41 silica, *Talanta*, **81**, 1183–1188.
- Galarneau, A., Driole, M., Petitto, C. Chiche, B., Bonelli, B., Armandi, M., Onida, B., Garrone, E., di Renzo, F., Fajula, F., (2005), Effect of post-synthesis treatment on the stability and surface properties of MCM-48 silica, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 83, 172-180.
- Galarneau, A., Nader, M., Guenneau, F., Di Renzo, F., Gédéon, A., (2007), Understanding the Stability in Water of Mesoporous SBA-15 and MCM-41, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 8268-8277.
- Hasany, S.M., Saeed, M.M., Ahmed, M., (2002), Adsorption Isotherms and Thermodynamic Profile of Co(II)—SCN Complex Uptake on Polyurethane Foam, Sep. Sci. Technol., 37, 379-394.
- Hunziker, P.E., (1991), Metal removal from mammalian metallothioneins, *Methods Enzymol*, 205, 451–452.
- Kang, T., Park, Y., Yi, J., (2004), Highly selective adsorption of Pt<sup>2+</sup> and Pd<sup>2+</sup> using thiol-functionalized mesoporous silica, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 1478–1484.
- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S., (1992), Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, **359**, 710-712.
- Lu, Y., Ganguli, R., Drewien, C.A., Anderson, M.T., Brinker, C.J., Gong., W., (1997), Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol–gel dip-coating, *Nature*, **389**, 364–368
- Martin, T., Galarneau, A., Brunel, D., Izard, V., Hulea, V., Blanc, A.C., Abramson, S., Di Renzo, F., Fajula F.,

(2001), Towards total hydrophobisation of MCM-41 type silica surface, Stud. Surf. Sci. Catal., 135, 4621-4628.

- McKay, M., (2008), Supramolecular resorcin [4] arene-capped porphyrins : ligands towards homogeneous catalysis, *University of KwaZulu-Natal*, Durban, 216-217.
- Melosh, N.A., Lipic, P., Bates, F.S., Wudl, F., Stucky, G.D., Fredrickson, G.H., (1999), Molecular and Mesoscopic Structures of Transparent Block Copolymer–Silica Monoliths, *Macromolecules*, 32, 4332-4342.
- Messina, P.V., Schulz, P.C., (2006), Adsorption of reactive dyes on titania–silica mesoporous materials, J. Coll. Int. Sci., 299, 305-320.
- Meynen, V., Cool, P., Vansant, E.F., (2009), Verified syntheses of mesoporous materials, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **125**, 170-223.
- Mody, H.M., Kannan, S., Bajaj, H.C., Manu, V., Jasra, R.V., (2008), A simple room temperature synthesis of MCM-41 with enhanced thermal and hydrothermal stability, *J. Porous Mater.*, **15**, 571-579.
- Mureșeanu, M., Reiss, A., Stefanescu, I., David, E., Parvulescu, V., Renard, G., Hulea, V., (2008b), Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation, *Chemosphere*, **73**, 1499-1504.
- Olkhovyk, O., Antochshuk, V., Jaroniec, M., (2005), Thermogravimetric studies of benzoylthiourea-modified MCM-41 after adsorption of mercury ions from aqueous solutions, *Analyst*, **130**, 104-108.
- Renard, G., Mureseanu, M., Galarneau, A., Lerner D. A., Brunel D., (2005), Immobilisation of a biological chelate in porous mesostructured silica for a selective metal removal from waste-water and its recovery, *New J. Chem.*, **29**, 912–918.
- Sakiyan, I, Gunduz, N., Gunduz, T., (2001), Synthesis and Characterization of Manganese(III) Complexes of Schiff Bases derived from Amino acids and 2-hydroxy-1-Naphthaldehyde, *Synth React Inorg Met-Org Chem*, **31**, 1175-1187.
- Satya, P., Clark, J. H., (2004), Structure-activity relationship between some novel silica supported palladium catalysts: a study of the Suzuki reaction, *J. Mol. Catal. A*, **215**, 107–111.
- Schmidt, R., Akporiaye, D., Stöcker, M., Ellestad, O.H., (1994), J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun., 12, 1493.
- Shim, W.G., Lee, J.W., Moon, H., (2006), Adsorption equilibrium and column dynamics of VOCs on MCM-48 depending on pelletizing pressure, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **88**, 112-125.
- Sigel, A., Sigel, H., Sigel, R.K.O., (2009), Metallothioneins and Related Chelators.Metal Ions in Life Sciences, *RSC Publishing*, **5**, 536.
- Simion, C., Simion, A., Mitoma, Y., Nagashima, S., Kawaji, T., Hashimoto, I., Tashiro, M., (2000), Synthesis of new dihydroxy-dioxygenated ortho-[2,x]cyclophanes, *Heterocycles*, **53**, 2459-2470.
- Socrates, G., (1980), Infrared Characteristic Group Frequencies, John Wiley & Sons, New York, 107.
- Wang, X., Wu, G., Wang, F., Wei, W., Sun, Y., (2011), Preparation of Immobilized Chromium Schiff Base Complexes and Their Catalytic Performance for Cyclohexene Epoxidation, *Chin. J. Catal.*, **32**, 1812– 1821
- Wang, X., Wu, G., Wei, W., Sun, Y., (2010), Epoxidation of Styrene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalyzed by Alanine– Salicylaldehyde Schiff Base Chromium (III) Complexes Immobilized on Mesoporous Materials, *Catal. Lett.*, **136**, 96–105.
- Weser, U., Hartmann, H-J., (1991), Purification of yeast Cu-thionein, Methods Enzymol, 205, 274-278.
- Yang, Y. Zhang, Y., Hao, S., Guan, J., Ding, H., Shang, F., Qiu, P., Kan, Q., (2010a), Heterogenization of functionalized Cu(II) and VO(IV) Schiff base complexes by direct immobilization onto amino-modified SBA-15: Styrene oxidation catalysts with enhanced reactivity, *Applied Catalysis A: General*, **381**, 274-281.
- Yu, P., He, J., Guo, C., (2008a), 9-Thiourea Cinchona alkaloid supported on mesoporous silica as a highly enantioselective, recyclable heterogeneous asymmetric catalyst, *Chem. Commun.*, 2355-2357.
- Yu, P., He, J., Yang, L., Pu, M., Guo, X., (2008b), Stepwise fabrication and architecture of heterogeneous 9thiourea epiquinine catalyst with excellent enantioselectivity in the asymmetric Friedel-Crafts reaction of indoles with imines, J. Catal., 260, 81-85.
- Zayed, M.A., Nour El-Dien, F.A., Mohamed, G.G., El-Gamel, N.E.A., (2004), Structure investigation, spectral, thermal, X-ray and mass characterization of piroxicam and its metal complexes, *Spectrochim. Acta*, **60**, 2843-2852.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., (1998b), Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores., *Science*, **279**, 548-552.