

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
ȘCOALA DOCTORALĂ A FACULTĂȚII DE INGINERIE
CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI**



NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE MULTIFUNCȚIONALE PENTRU APLICAȚII CATALITICE

Irina MAZILU

Conducători de doctorat: Prof. Emerit Dr. Ing. Emil DUMITRIU

Prof. Dr. Sebastien ROYER

IAȘI, 2017

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 21.06.2017 la ora 10:00 în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE MULTIFUNCȚIONALE PENTRU APLICAȚII CATALITICE"

elaborată de doamna **MAZILU IRINA** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

Comisia

1. HURDUC Nicolae, Prof. Univ. Dr. Ing. Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași	președinte
2. DUMITRIU Emil, Prof. Univ. Emerit Dr. Ing. Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași	conducător de doctorat
3. ROYER Sebastien, Prof. Univ. Dr. Universitatea Lille, Franța	conducător de doctorat
4. PETIT Sabine, CP I, Dr. Universitatea Poitiers, Franța	referent oficial
5. LAMONIER Jean-François, Prof. Univ. Dr. Universitatea Lille, Franța	referent oficial
6. IORDAN Alexandra Raluca, Prof. Dr. Chim. Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași	referent oficial
7. UNGUREANU Adrian, Conf. Dr. Ing. Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași	referent oficial
8. BATONNEAU-GENER Isabelle, Conf. Dr. Universitatea Poitiers, Franța	referent oficial

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

RECTOR,

Prof. univ. dr. ing. **DAN CAȘCAVAL**

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț



Cuprins

<i>Mulțumiri</i>	5
<i>INTRODUCERE</i>	6
<i>CAPITOLUL I – STUDIU DE LITERATURĂ</i>	8
1.1. MATERIALE MEZOPOROASE FUNCȚIONALIZATE: SINTEZĂ ȘI APLICAȚII	9
1.1.1. MATERIALE MEZOPOROASE ORDONATE DE TIP SBA-15	11
1.1.2. MODIFICAREA STRUCTURII DE TIP SBA-15	21
1.1.2.1. ELIMINAREA AGENTULUI DE STRUCTURARE P123	22
1.1.2.2. MODIFICAREA STRUCTURII DE TIP SBA-15 PRIN ÎNCORPORAREA DE HETEROATOMI	27
1.2. NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE MEZOPOROASE	52
1.2.1. ASPECTE GENERALE ALE NANOPARTICULELOR METALICE	52
1.2.2. PREPARAREA NANOPARTICULELOR DEPUSE PE SUPORTURI MEZOSTRUCTURATE	55
1.2.2.1. METODE DE PREPARARE A NANOPARTICULELOR PE SUPORTURI MEZOPOROASE	55
1.2.2.2. PREPARAREA NANOPARTICULELOR METALICE PE BAZĂ DE Cu ȘI Co PE SUPORTURI FUNCȚIONALIZATE	59
<i>CAPITOLUL II – PARTEA EXPERIMENTALĂ</i>	72
2.1. METODE DE PREPARARE A SUPORTURILOR ȘI CATALIZATORILOR	73
2.1.1. PREPARAREA SUPORTURILOR ȘI A CATALIZATORILOR	73
2.1.2. PREPARAREA SUPORTURILOR MEZOPOROASE	73
2.1.3. PREPARAREA CATALIZATORILOR METALICI DEPUȘI PE SUPORT	75
2.2. METODE DE CARACTERIZARE A SUPORTURILOR ȘI CATALIZATORILOR	76
2.3. TESTE CATALITICE	85
2.3.1. REACȚIA DE HIDROGENARE A TRANS-CINAMALDEHIDEI	85
2.3.2. REACȚIA DE OXIDARE DE TIP FENTON A COLORANTULUI REACTIVE RED 120	88
<i>CAPITOLUL III – REZULTATE ORIGINALE</i>	90
3.1. NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE MULTIFUNCȚIONALE DE TIP Me-SBA-15	91
3.1.1. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA SUPORTURILOR CATALITICE DE TIP Me-SBA-15 (Me= Al, Fe, Ga)	91
3.1.2. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOPARTICULELOR METALICE DEPUSE PE SUPORTURI Me-SBA-15	103
3.1.3. APLICAȚII CATALITICE	112
3.1.3.1. PROPRIETĂȚI CATALITICE ALE SUPORTURILOR	112
3.1.3.2. PROPRIETĂȚI CATALITICE ALE METALELOR TRANZIȚIONALE DEPUSE	119
<i>CONCLUZII</i>	123

3.2.	NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE MULTIFUNCȚIONALE DE TIP Me₂O₃/SBA-15	123
3.2.1.	SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA SUPORTURILOR CATALITICE DE TIP Me ₂ O ₃ /SBA-15 (Me ₂ O ₃ = Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃)	123
3.2.2.	SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOPARTICULELOR METALICE DEPUSE PE SUPORTURI Me ₂ O ₃ /SBA-15 (Me ₂ O ₃ = Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃)	131
3.2.3.	APLICAȚII CATALITICE	139
3.2.3.1.	PROPRIETĂȚI CATALITICE ALE SUPORTURILOR	139
3.2.3.2.	PROPRIETĂȚI CATALITICE ALE METALELOR TRANZIȚIONALE DEPUSE	141
	CONCLUZII	143
3.3.	NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE MULTIFUNCȚIONALE HIBRIDE	140
3.3.1.	SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA SUPORTURILOR HIBRIDE TIP ORGANIC/SILICE SBA-15	144
3.2.2.	SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOPARTICULELOR METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE HIBRIDE	146
3.3.2.1.	SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOPARTICULELOR DE Cu PE SUPORTURI DE TIP P123/SBA-15 CU GRADE DIFERITE DE ÎNCĂRCARE CU P123	147
3.3.2.2.	SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOPARTICULELOR DE Cu PE SUPORTURI DE TIP P123/SBA-15 CU DIFERITE GRADE DE ÎNCĂRCARE CU CUPRU	152
3.3.2.3.	SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOPARTICULELOR BIMETALICE DE CuNi ȘI CuCo PE SUPORTURI DE TIP P123/SBA-15	159
	CONCLUZII	165
	CONCLUZII GENERALE	166
	REFERINȚE BIBLIOGRAFICE	172

Mulțumiri

Doresc să adresez sincere mulțumiri conducătorilor mei de doctorat Dl. Prof. emerit Dr. Ing. Emil DUMITRIU (Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași), Dl Prof. Dr. Sebastien ROYER (Universitatea din Lille, Franța) pentru faptul că au acceptat să fie conducătorii mei de doctorat și mi-au călăuzit pașii prin tainele cercetării științifice.

De asemenea, țin să le mulțumesc Dl. Conf. Dr. Ing. Adrian UNGUREANU, Dra Biochim. Brîndușa DRĂGOI și Dl. Conf. Dr. Ing. Cezar CATRINESCU pentru ajutorul acordat în anii de doctorat și pentru sfaturile deosebit de utile pentru dezvoltarea mea în domeniul catalizei și nu în ultimul rând pentru susținerea morală în toată această perioadă.

Deosebite mulțumiri adresez membrilor comisiei, care au acceptat să analizeze teza mea de doctorat: Dna. DR-HDR Dr. Sabine Petit (Universitatea din Poitiers), Dl. Prof. Dr. Jean-François Lamonier (Universitatea din Lille), Dra. Prof. Dr. Chim. Alexandra Raluca Iordan (Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași), Dl. Conf. Dr. Ing. Adrian Ungureanu (Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași), Dna. Conf. Dr. Isabelle Batonneau-Gener (Universitatea din Poitiers).

Mulțumiri li se aduc și colegilor din cadrul Laboratorului de Cataliză din cadrul Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași, în special Dr. Ing. Alexandru Chirieac și Dr. Chim. Carmen Ciotonea, pentru răbdarea cu care m-au inițiat în tainele catalizei și pentru susținerea morală pe parcursul anilor de doctorat.

Mulțumesc pe această cale și colegilor și personalului de la Universitatea din Poitiers și celor de la Universitatea din Lille pentru ajutorul acordat în vederea caracterizării materialelor cuprinse în această lucrare și pentru sfaturile utile pe care le-am primit de-a lungul stagiilor efectuate în cele două universități.

Nu în ultimul rând, doresc să mulțumesc familiei pentru sprijinul moral pe care mi l-au acordat pe parcursul tezei de doctorat.

INTRODUCERE

Cele mai recente studii în domeniul catalizei se îndreaptă în direcția preparării de nanoparticule metalice (MNPs) depuse pe suporturi funcționalizate, în vederea obținerii de activități și selectivități ridicate și astfel evitarea amestecurilor de reacție ce necesită separarea produsilor de reacție secundari. De asemenea, un aspect foarte important îl reprezintă scăderea numărului de etape necesare preparării materialelor catalitice și utilizarea de precursori economici bazați pe metale tranziționale, care să nu aibă un efect negativ asupra mediului înconjurător. La modul general, atunci când se discută despre proprietățile catalitice ale MNPs, se iau în considerare interacțiunile pe care acestea le formează cu suportul utilizat, raportul dintre suprafața activă și suprafața totală a suportului, precum și numărul mare de defecte de suprafață cum ar fi terase, trepte, muchii, colțuri, vacanțe, adatomii etc.

În vederea funcționalizării suporturilor se pot utiliza metode de sinteză precum ajustarea pH-ului sau infiltrarea topiturii. Metoda ajustării pH-ului este utilizată în vederea dopării matricei suportului cu heteroatomi, astfel după consolidarea matricei are loc schimbarea pH-ului soluției inițiale, la o valoare care să permită încorporarea cantității de precursor introdusă în sinteză. Avantajul acestei metode este constituit de eliminarea etapelor ulterioare, necesare metodelor post-sinteză. A doua metodă de sinteză presupune amestecul fizic al suportului cu precursorul metalic și aplicarea unui tratament termic la temperatura de topire a sursei metalice astfel fiind înlăturate dezavantajele utilizării solvenților. O altă metodă utilizată pentru obținerea de suporturi cu proprietăți îmbunătățite este reprezentată de extracția parțială a agentului de structurare din materialul în formă necalcinată, ceea ce conduce la obținerea unui micromediu format din resturi de polietilenoxid stocate în micropori care permit stabilizarea fazelor active pe suprafața mezostructurii.

Cercetările în domeniul catalizei au scos în evidență faptul că, pentru obținerea de MNPs înalt dispersate, cu o stabilitate termică ridicată, un factor important ce trebuie avut în vedere este constituit de alegerea unui suport eficient care să permită ancorarea nanoparticulelor pe suprafața materialului gazdă. În vederea depunerii MNPs, există o serie de tehnici dintre care cea mai des utilizată în practica industrială este constituită de impregnare. Această metodă presupune punerea în contact a suportului cu soluția de precursori, urmată de uscarea, calcinare și activarea catalizatorului. În funcție de volumul soluției de precursori utilizat, acest procedeu este regăsit sub diverse denumiri și anume: impregnarea umedă, atunci când volumul soluției de precursori este mai mare decât volumul porilor suportului sau impregnare cu umectare incipientă, atunci când volumul soluției de precursori este egal cu volumul porilor.

Obiectivul principal al acestei lucrări îl reprezintă dezvoltarea de noi sisteme catalitice bazate pe nanoparticule metalice nenobile (Cu și/sau Co) depuse pe mezostructuri funcționalizate, care permit controlul local al mediului nanoparticulelor, precum și proiectarea dimensiunii acestora în vederea creșterii chemoselectivității în reacția de hidrogenare a aldehidelor nesaturate.

Capitolul I cuprinde studiul de literatură care redă date referitoare la modalitățile de modificare a structurii de tip SBA-15 prin eliminarea agentului de structurare P123 din pori și prin încorporarea de heteroatomi prin diferite metode. De asemenea, conține o descriere a metodelor de preparare a catalizatorilor depuși pe suport, cu referire în particular asupra proprietăților catalizatorilor pe bază de Cu și Co. Pe de altă parte, sunt descrise cele două aplicații catalitice în care au fost testate materialele preparate (suporturi și catalizatori) și anume oxidarea de tip Fenton a colorantului Reactive Red 120 și hidrogenarea trans-cinamaldehydei.

Capitolul II redă metodele și protocoalele de sinteză ale suporturilor și catalizatorilor, precum și tipurile de analize utilizate pentru caracterizarea materialelor din punct de vedere fizico-chimic.

Capitolul III este dedicat rezultatelor originale obținute în urma sintezei, caracterizării și testării materialelor catalitice. Acest capitol este împărțit în trei subcapitole: primul conține optimizarea suporturilor utilizându-se precursori de Fe, preparate prin metoda ajustării pH-ului și testarea acestora în reacția de tip Fenton și sinteza suporturilor funcționalizate pe bază de SBA-15 dopat cu Al, Fe sau Ga în vederea depunerii de nanoparticule metalice de Cu și/sau Co pentru testarea în reacția de hidrogenare a cinamaldehydei. Al doilea subcapitol este dedicat funcționalizării suporturilor prin metoda infiltrării topituri și prevede optimizarea timpului de infiltrare în vederea încorporării complete a precursorilor sub formă înalt dispersată, studiu efectuat asupra speciilor de fer depuse pe SBA-15, materiale testate în reacția de oxidare Fenton și prepararea de suporturi cu conținut de heteroatomi (Al_2O_3 , Fe_2O_3 sau Ga_2O_3) pentru depunerea de faze active de Cu și/sau Co în vederea testării în reacția de hidrogenare a cinamaldehydei. Cel de-al treilea subcapitol cuprinde sinteza materialelor hibride P123/SBA-15 prin extracția parțială a agentului de structurare (surfactantul Pluronic P123), studiul influenței cantității de surfactant rămas în porii suportului asupra gradului de încorporare și a dispersiei speciilor de Cu, studiul influenței gradului de încărcare cu precursor de Cu asupra dispersiei și stabilității fazelor active catalitic și influența adăugării speciilor de Ni sau Co asupra proprietăților materialelor catalitice în vederea testării în reacția de hidrogenare a cinamaldehydei.

La finalul lucrării sunt redate concluziile generale, bibliografia și publicațiile aferente tezei.

1.1. MATERIALE MEZOPOROASE FUNCȚIONALIZATE: SINTEZĂ ȘI APLICAȚII

Cercetările intense din ultimele decenii în domeniul catalizei și necesitatea sintetizării catalizatorilor chemoselectivi cu stabilitate ridicată la temperaturi înalte, presiuni ridicate, cicluri succesive de reacție etc., au făcut ca tot mai multe grupuri de cercetători să-și orienteze cercetările asupra preparării de noi suporturi cu proprietăți fizico-chimice și structurale stabile la condițiile severe de pretratament și test catalitic. Pe de altă parte, au fost intensificate cercetările asupra diferitelor metode de preparare a catalizatorilor, urmărindu-se scăderea numărului de etape necesare sintezei, în același timp cu stabilizarea fazei active prin interacțiuni puternice cu suportul pentru a se evita formarea de aglomerate și leaching-ul speciilor active. Deoarece majoritatea proceselor catalitice industriale se desfășoară încă în sisteme omogene, în urma cărora rezultă produși secundari nedoriti, ceea ce implică etape de separare și purificare costisitoare și greoaie, grupurile de cercetători încearcă dezvoltarea de noi materiale catalitice eterogene care să simplifice procesul tehnologic și, pe de altă parte, să crească selectivitatea la produsul dorit, evitându-se astfel formarea produșilor secundari de reacție. În acest context mai larg, materialele poroase au devenit subiectul principal al cercetării atât la nivel de laborator, cât și la nivel industrial, cu scopul final al formulării de sisteme catalitice cu proprietăți noi sau îmbunătățite.

Primele sinteze de materiale mezoporoase ordonate pe bază de siliciu au fost raportate în literatura de specialitate în anul 1992 de către cercetătorii de la compania Mobil Research Laboratories sub numele de M41S, din cadrul acestei familii făcând parte structurile MCM-41, MCM-48 și MCM-50 (MCM - Mobil Composite of Matter). Acest an constituie un moment de referință în domeniul materialelor cu aplicații în cataliza eterogenă, dar și în alte domenii, precum: biocataliză, fotocataliză, adsorbție, materiale compozite și hibride etc., datorită unor proprietăți distincte: structura ordonată constituită din pori largi și uniformi (2-3 nm în diametru) și suprafețe specifice mari (Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992; Taguchi et al., 2005).

Cu toate acestea, din cauza grosimii reduse a pereților porilor (~ 2-3 nm), materialele din clasa M41S au demonstrat o stabilitate hidrotermală scăzută, ceea ce a redus considerabil interesul comunității științifice privind aplicațiile practice. Din această perspectivă, cercetările mai recente s-au orientat către materialele mezoporoase SBA-15 (denumirea de SBA provine de la numele universității unde s-au dezvoltat materialele, Santa Barbara Amorphous) care prezintă grosimi mai mari ale pereților (4-8 nm), datorită unui grad de condensare a mezostructurii mai ridicat decât M41S, ceea ce, în final, se reflectă într-o stabilitate în condiții (hidro)termale mult îmbunătățită (Zhao et al., 1998 a).

Solidele poroase au fost grupate, în funcție de mărimea porilor, în trei mari categorii (**Figura I.1**), conform clasificării IUPAC (Sing et al., 1985).

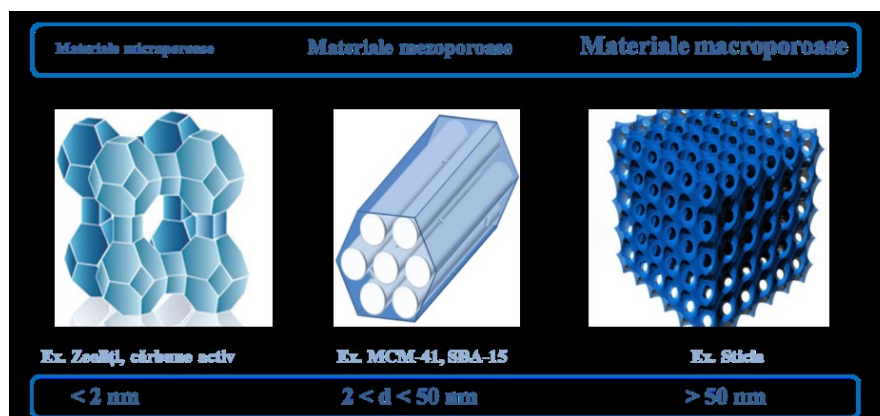


Figura I.1 Clasificarea materialelor în funcție de dimensiunea porilor

1.1.1. MATERIALE MEZOPOROASE ORDONATE DE TIP SBA-15

Materialele mezoporoase ordonate de tip SBA-15 prezintă o serie de proprietăți unice ce le fac atractive în aplicații potențiale precum cele catalitice, implicând molecule voluminoase (Mazilu et al., 2017), procese biologice, adsorbții selective (Legnoverde and Basaldella, 2016), materiale funcționalizate (Ungureanu et al., 2012):

- diverse structuri și compoziții chimice ale pereților anorganici;
- stabilitate termică înaltă;
- valori ridicate ale suprafețelor specifice și ale dimensiunii porilor (volum al porilor);
- morfologii diverse;
- existența microporilor și a mezoporilor secundari în pereții amorfii (pentru materialele cu grosimi mari ale pereților).

Sinteza materialelor de tip SBA-15 sau similare poate fi realizată urmându-se mai multe căi, acestea fiind redate în **Figura I.3**. În vederea preparării acestor materiale mezoporoase trebuie să se ia în considerare proprietățile agentului de structurare (chimice, spațiale și de organizare) deoarece ajustarea acestora poate fi necesară în contextul modificării vitezei de reacție, a naturii interfeței silice-agent de structurare sau în etapa de precipitare a fazei anorganice (Soler-Illia et al., 2002; Soler-Illia et al., 2003):

- agentul de structurare molecular/supramolecular este introdus de la început în sinteză având loc auto-asamblarea prin formarea rețelei micelare, etapă care precede precipitarea fazei anorganice în jurul stratului auto-asamblat. Surfactantul poate fi organic sau biologic, formând ansambluri micelare și/ sau mezofaze de cristale lichide (**Figura I.3** calea A).
- a doua cale este reprezentată de formarea unei structuri anorganice de dimensiuni nanometrice în prima etapă, care poate avea loc atât în soluție, cât și în interiorul micelilor, putându-se astfel obține un material complex de dimensiuni nanometrice. În vederea obținerii acestui bloc anorganic, etapa

critică este reprezentată de precipitarea fazei anorganice. Nanoblocurile astfel formate se pot asambla formând o rețea organic-anorganică prin formarea de legături de hidrogen cu rețeaua organică, fie pe baza grupărilor funcționale existente pe suprafața micelilor (**Figura I.3** calea C).

Calea (B – **Figura I.3**) este reprezentată de autoasamblarea cooperativă care are loc *in situ*, între template-ul organic și rețeaua de precursori anorganici conducând la structuri organizate, acest proces având loc atunci când concentrația agentului de structurare nu este suficient de mare pentru a obține asamblări de cristale lichide sau de micelle.

Agenții de structurare organici, cu proprietăți de auto-asamblare utilizate în prepararea hibridelor mezostructurate sau solidelor mezoporoase pot fi clasificate astfel: (1) sisteme moleculare organizate (MOS) (surfactanți anionici și cationici), (2) template polimeric (dendrimeri, copolimeri bloc, macromolecule biologice de tip proteine și polizaharide) și (3) alți agenți de structurare (cristale coloidale, sisteme biologice (virusuri, bacterii)) (Soler-Illia et al., 2002; Soler-Illia et al., 2003).

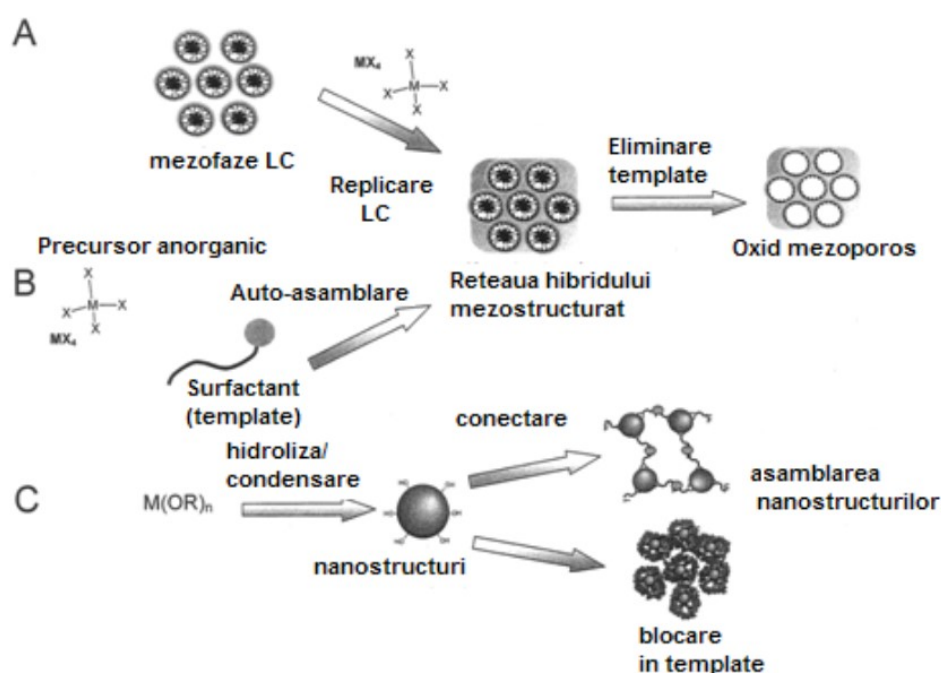


Figura I.3 Principalele strategii de sinteză folosite pentru obținerea materialelor mezostructurate (Soler-Illia et al., 2002; Soler-Illia et al., 2003)

Sinteza materialelor de tip SBA-15 se realizează în mediu acid, utilizând tribloc copolimeri de tipul (EO)_n-(PO)_m-(EO)_n (EO - etilenoxid, PO - propilenoxid) (**Figura I.6**) în calitate de agent de structurare supramolecular, în jurul căruia are loc precipitarea sursei de siliciu.

Acești copolimeri sunt formați din trei blocuri: două hidrofile (PEO) și unul hidrofob (PPO). În sinteza mezostructurilor de tip SBA-15 se utilizează în general tribloc copolimerul

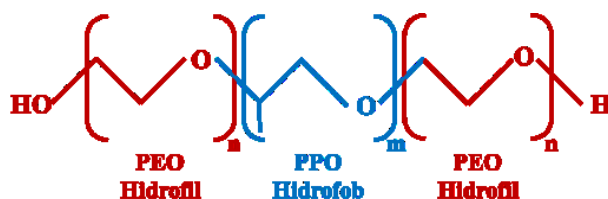


Figura I.6 Formula chimică generală a unui copolimer tribloc.

Familia materialelor de tip SBA este una extinsă, pentru sinteza cărora pot fi utilizați diverși agenți de structurare, în scopul obținerii diverselor morfologii (**Tabel I.1**).

Tabel I.1. Materiale mezoporoase din familia SBA

	Simetrie	Tip structură	Tip de surfactant utilizat	Referință
SBA-1	$Pm3n$	cubică 3D	$C_{16}TEABr$, $H_{33}N(CH_3)(C_2H_5)^{2+}$, $C_{18}TMACl$, C_nTAB ($n=14, 16$), C_{16-3-1}	Attard et al., 1995
SBA-2	$P6_3/mmc$	hexagonală 3D	C_{12-3-1} , C_{14-3-1} , C_{16-3-1} , Brij76 ($C_{18}EO_{10}$), F127, Omega-hydroxyalkylammouium	Huo et al., 1996, Huo et al., 1995, Zhao et al., 1998, Chen et al. 1997, Bagshaw et al., 2000
SBA-3	$P6mm$	hexagonală 2D	C_nTMA^+ ($n=14-18$) CTAB	Huo et al., 1994 a
SBA-6	$Pm3n$	cubică 3D	$C_{16}H_{33}N(C_2H_5)^{3+}$ C_{18-3-1}	Huo et al., 1994 b, Zhang et al., 2002
SBA-8	cmm	rombică	$[(CH_3)_3N^+H_{24}O(C_6H_4)_2OC_{12}H_{24}N^+(CH_3)_3][2Br^-]$, CTAB, P123, Brij58, F127 (film)	Zhao et al., 1999
SBA-11	$Pm3m$	cubică	Brij56	Zhao et al., 1998 a
SBA-12	$P6_3/mmc$	hexagonală 3D	Brij76	Zhao et al., 1998 b
SBA-14	<i>lamelar</i>	cubică, lamelară	$C_{12}EO_4$	Garcia-Bennett et al., 2005
SBA-15	$P6mm$	hexagonală 2D	P123, P103, P85, P65, B50–1500, Brij97	Zhao et al., 1998 a, Kim et al., 2002, Yu et al., 2001, Zhao et al., 2013
SBA-16	$Im3m$	cubică 3D	F127	Zhao et al., 1998 c, Feliczak-Guzik et al., 2016

1.1.2.1. ELIMINAREA AGENTULUI DE STRUCTURARE P123

După cum a fost relatat anterior, sinteza mezostructurilor de tip SBA-15 are loc în prezența agentului tensioactiv Pluronic P123 în calitate de agent de structurare. Pentru utilizarea în calitate de suport și pentru caracterizarea din punct de vedere fizico-chimic, de cele mai multe ori, este nevoie de eliminarea surfactantului din porozitatea matricei. Acest lucru se poate realiza pe mai multe căi: prin extracție chimică, prin calcinare sau prin combinarea celor două metode. **Tabelul I.2** centralizează o serie de procedee prin care surfactantul poate fi eliminat din porii materialului SBA-15 și include scurte observații asupra influenței pe care fiecare metodă o are asupra proprietăților finale ale mezostructurii.

1.1.2.2. MODIFICAREA STRUCTURII DE TIP SBA-15 PRIN ÎNCORPORAREA DE HETEROATOMI

Materialele de tip SBA-15 prezintă o slabă aciditate dată de grupările silanol, fiind considerate inerte din punct de vedere chimic. Astfel, aplicațiile lor directe în cataliza eterogenă sunt limitate. Pentru activarea silicei mezostructurate, o strategie importantă constă în încorporarea heteroatomilor în matrice, cum ar fi atomii din grupa a treia principală (B, Al, Ga, etc.) și numeroase metale tranzitionale (Fe, Ti, Zr, Cr, Co, etc.). Pe această cale, pot fi produse funcțiuni chimice pe suprafață, care constituie centrele catalitice ale materialelor SBA-15. Astfel, pot fi obținute proprietăți catalitice excelente datorită capacității superioare de schimb ionic a matricei

(Chen et al., 2004; Selvaraj et al., 2008; Vinu Dhanshri et al., 2005; Nozaki et al., 2002; Reyes-Carmona et al., 2013; Zhu et al., 2016; Xiang et al., 2009). Pentru obținerea mezostructurilor de silice cu conținut de heteroatomi, există două strategii principale de sinteză: *a. Prepararea prin sinteză directă* și *b. Prepararea prin post-sinteză*.

a. Prepararea prin sinteză directă presupune introducerea în sinteză a precursorilor de siliciu și a heteroatomilor împreună cu soluția de surfactant, în vederea încorporării ionilor metalici în matricea de silice. Deși prin acest tip de sinteză se propune evitarea etapelor complexe necesare preparării prin post sinteză, totuși formarea legăturilor de tip metal-O-Si este îngreunată de prezența mediului puternic acid necesar preparării structurii de tip SBA-15. În aceste condiții, ionii metalici coexistă în soluție sub formă de cationi hidratați și astfel o cantitate mică de precursor metalic poate fi încorporată în matricea de silice. Un mare dezavantaj al acestui tip de sinteză este formarea oligomerilor la suprafața externă a suportului și dispersia scăzută a speciilor încorporate (Yue et al., 1999, Ooi et al., 2004).

Sinteza directă în două etape cu ajustarea pH-ului are la bază aceleași operații ca în cazul sintezei directe, însă în a doua etapă are loc ajustarea pH-ului suspensiei obținute (**Figura I.13**). Acest lucru presupune adăugarea unei soluții apoase bazice de NH_4OH până în momentul atingerii pH-ului dorit în mediul de reacție. pH-ul nu trebuie să fie mai mare de 8, deoarece peste această valoare, structura de tip SBA-15 este alterată complet prin hidroliza silicei în mediul bazic. În vederea stabilizării structurii, suspensia obținută este supusă unui nou tratament hidrotermal în timpul căruia are loc încorporarea heteroatomilor metalici în matricea de silice amorfă. Acest tip de sinteză a fost utilizat pentru prepararea materialelor catalitice de tip Al-SBA-15 (Wu et al., 2004; Ungureanu et al., 2012), Ti-SBA-15 (Wu et al., 2004), Ce-SBA-15 (Dai et al., 2007), Co-SBA-15 (Lou et al., 2008), Ga-SBA-15 (Launay et al., 2009), Ag-SBA-15 (Zhang et al., 2011), Ni-SBA-15 (Wang et al., 2014), fiind astfel demonstrat faptul că, prin această strategie crește considerabil cantitatea de heteroatomi încorporați în matricea de silice mezoporoasă.

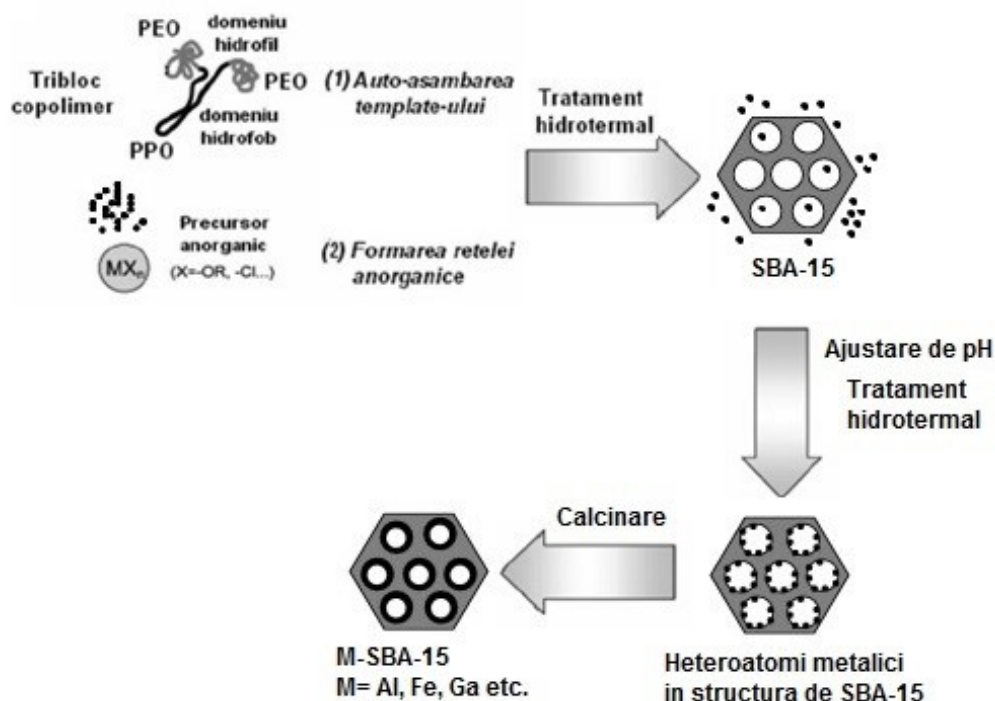


Figura I.13 Schematizarea etapelor de sinteză pentru încorporarea heteroatomilor metalici prin sinteză directă în două etape cu ajustarea pH-ului

Tabel I.2 Centralizarea diferitelor metode de eliminare a agentului de structurare și principalele rezultate obținute

Metoda de eliminare a surfactantului	Solvent utilizat	Condiții (modalitate încălzire, temperatură, presiune etc.)	Observații	Referință
Extracție fizică	Alcool etilic	Reflux (78 °C) timp de 24 h	Surfactantul P123 nu se descompune în timpul acestui tip de extracție	Zhao et al., 1998
Extracție fizică	CO ₂ supercritic (cu sau fără alcool etilic)	Extracție cu ajutorului unui fluid supercritic $125 \leq p \leq 210$ atm și $60 \leq T \leq 110$ °C, timp de 24 h	Suprafața specifică, diametrul porilor și volumul porilor au valori superioare față de cele obținute prin calcinare.	van Grieken et al., 2003
Extracție fizică	Alcool etilic	Soxlet	După extracție se obțin suprafețe specifice superioare față de suportul calcinat, însă pentru eliminarea completă a surfactantului este nevoie de perioade îndelungate de extracție, de peste 24h	Wei et al., 2005
Extracție fizică	Alcool etilic și hexan	Încălzire la microunde (putere 100 watt), timp de 2 minute. Procedura trebuie repetată de trei ori	După extracție s-a obținut o suprafață specifică de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ și o concentrație a grupărilor silanol de 7.8 % (determinată prin termogravimetrie), în timp ce materialul calcinat prezintă o suprafață specifică de $560 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ și o concentrație în silanoli de 4.7 %	Lai et al., 2009
Extracție chimică	Acid azotic și apă oxigenată	Încălzire la microunde (temperatură 200 °C, presiune 1,3 MPa, putere 1200 watt), timp de 2 minute	S-a obținut un raport Q_3/Q_4 de 49 % în urma extracției, în timp ce produsul as-made a prezentat un raport de 62 %, iar cel calcinat de 18 %	Tian et al., 2002
Extracție chimică	Apă oxigenată	Tratament timp de 6 h la 130 °C	Suprafața specifică, volumul microporos și concentrația în silanoli au prezentat valori superioare față de materialul calcinat	Yang et al., 2005
Extracție chimică	Apă oxigenată	Iradiație cu raze ultraviolete timp de 3-4 h la temperatură	S-a obținut un raport Q_3/Q_4 de 45 % în urma extracției, în timp ce produsul as-made a prezentat	Xiao et al., 2006

		ambientă (pH acid)	un raport de 65 %, iar cel calcinat de 17 %	
Extracție chimică + calcinare	Etanol și acid clorhidric	30 de minute extracție urmată de calcinare sub aer la 550 °C timp de 4 h	O simplă spălare cu apă permite eliberarea microporilor	Kruk et al., 2000
Extracție chimică + calcinare	Acid sulfuric	Reflux timp de 24 h urmat de calcinare sub aer la 200 °C	Prin extracție se elimină surfactantul din mezoporiilor, iar în urma calcinării sunt eliberați microporii	Yang et al., 2003a; Yang et al., 2003b
Extracție chimică + calcinare	Etanol și acid clorhidric	Extracție repetată de trei ori urmată de calcinare sub aer la temperaturi cuprinse între 350 și 900 °C timp de 4 h	Extracția prealabilă calcinării permite păstrarea proprietăților texturale și a stabilității termice a materialului	Grudzien et al., 2007
Calcinare	-	Urmărirea eliminării agentului tensioactiv	Surfactantul este eliminat din porii într-o singură etapă de oxidare la 280 °C, în timp ce reziduurile carbonice sunt eliminate între 300 și 550 °C	Kleitz et al., 2003
Calcinare	-	Efectul vitezei de încălzire	Structura materialului poate fi controlată prin ajustarea vitezei de încălzire	Bagshaw et al., 2008
Calcinare	-	Calcinare sub aer sau degradare sub atmosferă inertă la diferite temperaturi	S-a obținut un material cu o suprafață specifică de 1120 m ² g ⁻¹ ce prezintă urme de reziduuri carbonice în urma calcinării sub aer la 270 °C, resturile de carbon dispărând complet la 575 °C cu o diminuare a suprafeței la 900 m ² g ⁻¹	Bérubé et al., 2008

În urma studiului de literatură efectuat pe acest subiect putem trage concluzia că pentru obținerea unor rezultate optime, cel mai important factor care trebuie urmărit este valoarea pH-ului la care are încorporarea cantității dorite de heteroatomi, cu menținerea proprietăților structurale și texturale ale silicei mezoporoase la nivele rezonabile.

b. Prepararea prin post-sinteză

După cum indică și numele metodei, materialele preparate prin *post-sinteză* constau într-o fază catalitic activă dispersată pe un suport. Deși această metodă este mult mai eficientă decât sinteza directă în vederea încorporării unor cantități mai mari de precursori metalici, totuși post-sinteză prezintă unele dezavantaje, precum: reducerea suprafeței specifice și a volumului poros al suportului utilizat, necesitatea unor etape suplimentare în prepararea materialelor catalitice în condiții uneori stricte, având ca rezultat formarea de agregate de oxizi metalici în mezoporii suportului și chiar prezența cristalelor de oxizi metalici la suprafața externă a suportului.

Prepararea prin metoda infiltrării topiturii

Metoda infiltrării topiturii (MI) prezintă unele avantaje față de tehnicile de preparare convenționale, dintre care menționăm: capacitatea obținerii într-o singură etapă a unei încărcări mai mari cu metal decât în cazul impregnării, lipsa necesității solvării precursorilor fapt ce poate conduce la redispersarea precursorului sau la aglomerarea acestuia la suprafața externă ce are loc de obicei în urma evaporării solventului în etapa de uscare (de Jongh et al., 2013).

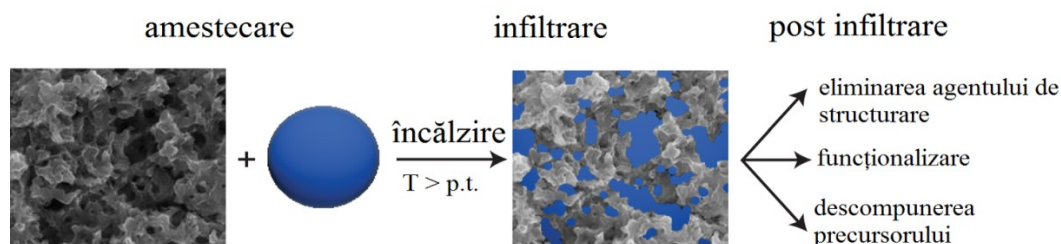


Figura I.14 Schemă ilustrând etapele principale implicate în procedeul de infiltrare a topiturii într-un material poros (de Jongh et al., 2013)

Metoda infiltrării topiturii reprezintă o tehnică simplă de abordat pentru prepararea materialelor catalitice cu grade de încărcare relativ ridicate, precum și pentru sinteza de replici anorganice. Etapele acestei metode de preparare sunt:

- punerea în contact a suportului și a precursorului metalic și amestecul fizic al celor două faze;
- calcinarea amestecului obținut cu o rampă relativ scăzută, de $1-2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ pentru a permite sursei metalice să se infiltreze în porii suportului înainte de descompunerea sa termică la fază de oxid.

1.2. NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE MEZOPOROASE

1.2.1. ASPECTE GENERALE ALE NANOPARTICULELOR METALICE

Atunci când se discută despre catalizatori eterogeni la scară nanometrică, utilizarea unui suport care să permită dispersia fazei active la această scară este imperios necesară. Studiile efectuate în acest sens au demonstrat faptul că alegerea materialului care va fi utilizat ca suport reprezintă un factor foarte important în vederea obținerii de catalizatori care să posede proprietățile dorite. Dintre factorii importanți în selectarea materialului potrivit amintim: (i) stabilitatea hidrotermală și la presiuni ridicate, (ii) capacitatea acestuia de a stabiliza faza activă pe suprafața sa, (iii) caracterul inert al materialului în procesul chimic studiat, (iv) proprietăți morfo-structurale care să permită difuzia reactantului și nu în ultimul rând, (v) gradul de diversitate în ceea ce privește faza

activă ce poate fi imobilizată (Zhao et al., 1998). Cercetări amănunțite au fost realizate pentru găsirea unui suport care să răspundă la aceste cerințe, iar pentru acest studiu a fost selectat materialul mezoporos SBA-15 deoarece nu doar răspunde la toate cerințele mai sus amintite, ci are și un preț scăzut de producție, iar protocolul de sinteză este unul facil. Încă din anul 1998, când acest material a fost sintetizat pentru prima dată de către Zhao la Universitatea Santa Barbara din California (Zhao et al., 1998), au fost întreprinse multiple studii pentru utilizarea sa atât în calitatea de suport pentru prepararea de catalizatori (Eggenhuisen et al., 2010; Chen et al., 2014; Gaudin 2016), cât și ca adsorbant (Katiyar et al., 2006; Ojeda- López et al., 2015) sau ca suport pentru imobilizarea de medicamente sau alte molecule biologice (Bui et al., 2011; Alexa et al., 2012; Scaramuzzi et al., 2016). În ceea ce privește sinteza de catalizatori, mezostructura de tip SBA-15 a fost utilizată pentru prepararea de materiale mono (Kaydouh et al., 2016; Yang et al., 2016) sau multicomponente (Ungureanu et al., 2013; Chirieac et al., 2016) atât prin sinteză directă (Suryavanshi et al., 2016; Guo et al., 2015; Ahmed et al., 2016), adică prin modificarea protocolului de sinteză a suportului pentru încorporarea directă a fazei active catalitice, cât și prin metode care au presupus depunerea fazelor active post-sinteză.

Nanoparticulele prezintă un mare interes pentru domeniul catalizei deoarece posedă proprietăți conexe între materialul masiv și structura atomică. Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor pot fi privite ca o graniță între comportamentul materialului "bulk" și caracteristicile moleculare (Suryanarayana, 2005). Proprietățile nanoparticulelor depind atât de formă cât și de dimensiune, fapt ce le diferențiază de materialul masiv, deoarece proprietățile acestuia sunt aceleași indiferent de dimensiune (Suryanarayana, 1995; Suryanarayana, 2002; Suryanarayana, 2005). De exemplu, proprietățile optice, cum ar fi indicii de refracție și absorbanta au valori fixe pentru materialul masiv, indiferent de masă și volum, în timp ce proprietățile optice ale nanoparticulelor sunt direct legate de forma și dimensiunea acestora. Suprafața nanoparticulelor raportată la volumul acestora este de ordinul 10^6 - 10^9 , în timp ce pentru materialul "bulk" este neglijabilă deoarece și numărul de atomi de suprafață este neglijabil comparativ cu numărul de atomi din interior (Gleiter, 1989).

1.2.2. PREPARAREA NANOPARTICULELOR DEPUSE PE SUPORTURI MEZOSTRUCTURATE

1.2.2.1. METODE DE PREPARARE A NANOPARTICULELOR PE SUPORTURI MEZOPOROASE

Așa cum a fost relatat anterior, pentru sinteza catalizatorilor metalici înalt dispersați trebuie avut în vedere tipul de suport utilizat, însă pe lângă acest aspect mai sunt și alți factori care pot influența gradul de dispersie și stabilitate a nanoparticulelor metalice, cum ar fi: metoda de preparare, tipul de precursor utilizat și tratamentele la care este supus materialul până în momentul utilizării în procesul catalitic. Deși există o gamă largă de metode de sinteză a materialelor nanostructurate (e.g., impregnare, procese sol-gel, depunere-precipitare, infiltrarea topiturii, coprecipitare etc.), eforturile cercetărilor trebuie să fie direcționate spre cele cu rezonanță în industrie. În mod uzual, catalizatorii industriali sunt preparați prin depunerea precursorului metalic în porii suportului solid prin impregnare, urmată de calcinare pentru obținerea formei oxidice, pentru ca în final să se realizeze reducerea sub flux de hidrogen pentru obținerea fazei metalice. În timpul acestor tratamente, forma, dimensiunea și gradul de dispersie al NP pot suferi schimbări radicale sub influența unor factori precum: natura precursorului sau a suportului, interacțiunile precursor-suport, natura solventului, temperatura, gradul de încărcare etc., care pot avea un impact puternic asupra proprietăților esențiale ale catalizatorilor (i.e., selectivitate, stabilitate, activitate, regenerabilitate, reproductibilitate etc.). **Tabelul I.7** centralizează cele mai uzuale metode de preparare a catalizatorilor, împreună cu condițiile de sinteză și efectul pe care metoda de sinteză o are asupra proprietăților finale ale fazelor active catalitice.

Tabel I.7 Metode de preparare a catalizatorilor depuși pe suport

Metoda de preparare	Solvent utilizat	Condiții sinteză	Observații	Referință
Impregnare umedă (WI)	Apă	$V_{sol} > V_p$, menținere sub agitare magnetică, filtrare, uscare la 120 °C, calcinare	Este necesară filtrarea solidului rămânând pe suprafață doar speciile aflate în interacție puternică cu suportul sau se introduce o etapă de uscare pentru eliminarea solventului. Se obțin nanoparticule dispersate, dar cantități importante de precursor se regăsesc la suprafața externă formând aglomerate	Gaudin et al., 2015; Marbán et al., 2010; Cuello et al., 2016
Impregnare cu umectare incipientă (IWI)	Apă	$V_{sol} \leq V_p$, uscare la 120 °C, calcinare	Se obțin nanoparticule dispersate neuniform în suport, ce pot bloca porii, dar se obțin și faze în afara suportului	Tao et al., 2016; Smith et al., 2012
	Etanol	$V_{sol} \leq V_p$, uscare la 120 °C, calcinare	Se obțin nanoparticule dispersate, dar neuniform repartizate în porii materialului	
Impregnare cu umectare incipientă urmată de uscare blândă (IWI-MD)	Apă	$V_{sol} \leq V_p$, uscare la 25 °C, timp de 5 zile, calcinare	Se obține încorporarea precursorilor în porii suportului sub formă de nanoparticule dispersate neuniform, dar cantități reduse de precursori pot fi identificate la suprafața externă a suportului	Ungureanu et al., 2011 Dragoi et al., 2013 Chirieac et al., 2016 Dragoi et al., 2016
	Etanol	$V_{sol} \leq V_p$, uscare la 25 °C, timp de 5 zile, calcinare	Se obține încorporarea completă a precursorilor și o distribuție relativ uniformă a speciilor sub formă de nanoparticule confinate	
Impregnare cu doi solvenți (TS)	Hexan + Apă	Suportul este imersat în hexan timp de 1 h sub agitare magnetică, se adaugă soluția de precursori ($V_{sol} \leq V_p$), filtrare, uscare la 25 °C timp de 5 zile, calcinare	Se obțin nanoparticule confinate în mezopori	Huang et al., 2011 Huang et al., 2015 Dragoi et al., 2016 Kaydouh et al., 2016
	Ciclohexan + Apă	Suportul este imersat în ciclohexan. Precursorul metalic este solubilizat în apă și apoi este adăugat în picătură peste soluția anterioară. Solvenții sunt eliminați prin evaporare, iar materialul este uscat sub vid.	Se obțin nanoparticule confinate în mezopi, dar și aglomerări la suprafața externă	Sun et al., 2015
Infiltrarea	-	Suportul este mojarat împreună cu	În funcție de natura speciilor utilizate se pot obține nanoparticule	Wang et al.,

topiturii (MI)		precursorul, tratament termic, calcinare	Înalt dispersate în mezoporii suportului, dar în funcție de tratamentul termic aplicat amestecului de suport și precursor metalic, se pot obține și aglomerări oxidice și chiar faze la suprafața suportului (la încărcări mai mari de 30%).	2005 Zhou et al., 2006 Yin et al., 2012 Wu et al., 2015 Zhang et al., 2017
Depunere prin precipitare (DP)	Apă	Suportul este dispersat în soluția de precursori, la 90 °C, schimbare de pH la valoarea 2 cu HNO ₃ , se adaugă uree, reflux 24 ore, filtrare, uscare la 60 °C, calcinare	Deoarece este utilizată ureea ca agent de precipitare a precursorului metalic, structura suportului este afectată, pierzându-se din mezoporozitate, scăzând astfel gradul deordonare și stabilitate a silicei mezostructurate. Se obțin faze de filossilicați, care în funcție de stabilitate se găsesc sub formă filiformă după etapa de calcinare, sau sub formă de silicați fie în pori, fie la suprafața externă.	Chirieac et al., 2016
Coprecipitare (CP)		Suportul este dispersat în soluția de precursori, la 60 °C, se adaugă Na ₂ CO ₃ , filtrare, uscare la 60 °C, calcinare	Are loc precipitarea precursorului metalic sub formă de nanoparticule cu dimensiuni cuprinse între 1.5 și 7 nm fără ca suportul să fie alterat.	Chirieac et al 2016
Sinteză directă (DS)	-	Soluția de precursori se adaugă în timpul sintezei de SBA-15, filtrare, uscare, calcinare	Se obțin încorporări mici ale precursorilor metalici în structura suportului din cauza mediului puternic acid necesar sintezei suportului de tip SBA-15, disocierii legăturii metal-O-Si în mediu acid.	Suryavanshi et al., 2016 Guo et al., 2015 Ahmed et al., 2016
Sinteză directă cu ajustare de pH (pH adjustment method)	-	Soluția de precursori se adaugă în timpul sintezei de SBA-15, după primul tratament hidrotermal are loc schimbarea valorii de pH, al doilea tratament hidrotermal, filtrare, uscare, calcinare	În funcție de pH-ul utilizat în cea de-a doua etapă a sintezei, se obțin încorporări mari ale precursorilor metalici, ajungându-se la încorporarea totală la valori ale pH-ului de 7.5, cu grade de încărcare de până la 20%, sub formă de nanoparticule de dimensiuni mici (2-3- nm).	Lou et al., 2008 Zhang et al., 2011

Aplicații ale materialelor catalitice pe bază de Cu și/ sau Co

Hidrogenarea este astfel una din cele mai întâlnite reacții utilizate în sinteza compușilor organici. Hidrogenarea catalitică este folosită pe scară largă în rafinării (tratarea petrolului brut, a motorinei, a uleiurilor etc.), unde au loc câteva reacții simultane cum ar fi hidrodesulfurarea, hidredenitrogenarea și hidrogenarea aromaticelor și alchenelor (Topsoe et al., 1996). Este de asemenea folosită la scară largă în industria de sinteză organică pentru chimicale de bază (hidrogenarea benzenului la ciclohexan, hidrogenarea nitrobenzenului la anilină etc.), precum și la scară mică în industria chimicelor fine unde hidrogenarea selectivă a carbonililor intermediari nesaturați este o etapă critică.

Dintre aldehydele α,β -nesaturate, aldehida cinamică (CNA) prezintă un larg interes nu numai datorită produselor de hidrogenare parțială și totală care au aplicații importante în domeniul sintezelor fine și al specialităților, dar și datorită faptului că este foarte mult utilizată ca reacție model de hidrogenare pentru evaluarea proprietăților de activitate și chemoselectivitate ale diverselor materiale catalitice. Un prim avantaj al cinamaldehydei este punctul său de fierbere mai mare, de 248°C, fapt care permite studierea procesului de hidrogenare în fază lichidă pe un domeniu mai larg de temperaturi. Pe de altă parte, având o stabilitate termică bună, cinamaldehida este un model foarte bun și pentru studierea reacțiilor de hidrogenare în fază gazoasă. De asemenea, un mare avantaj îl prezintă faptul că în urma hidrogenării se obțin preponderent trei produși de reacție: alcoolul nesaturat (alcoolul cinamic, CNOL), aldehida saturată (hidrocinamaldehida, HCNA) și alcoolul saturat (alcool hidrocinamilic, HCNOL) (**Figura I.18**); nucleul benzenic este rezistent la hidrogenare în condițiile în care aceasta are loc.

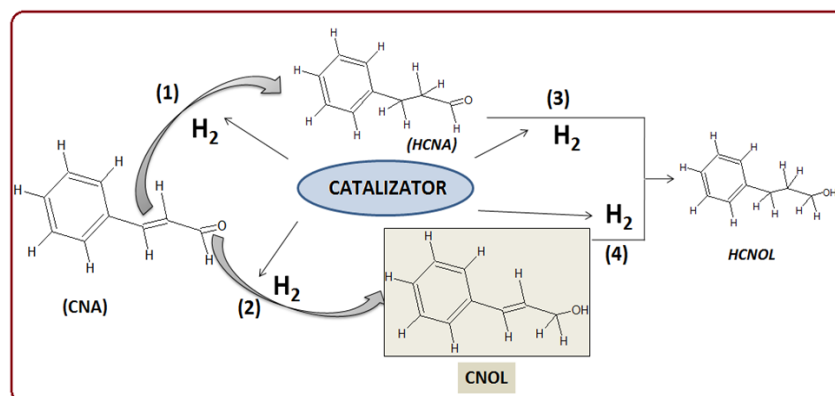


Figura I.18 Stereoselectivitatea legăturii olefinice

Pentru a preveni hidrogenarea consecutivă la alcoolul saturat (reacțiile 3 și 4) și izomerizarea alcoolului alilic substituit, catalizatorul ar trebui să suprimă aceste căi. Este important de menționat că toate căile prezentate în **Figura I.18** sunt termodinamic posibile, totuși hidrogenarea grupei C=C din aldehydele α,β -nesaturate este favorizată față de hidrogenarea grupei C=O (Claus et al., 1998). În plus, pe lângă legătura carbonil și legătura olefinică, cinamaldehida conține, de asemenea, un inel aromatic care poate fi la rândul său un centru de reacție. Toate aceste grupări pot fi afectate de transformări chimice diferite de hidrogenare, cum ar fi decarbonilarea, izomerizarea și hidrogenoliza, care pot să conducă la rețele de reacții mai complicate. Aceste reacții nu sunt foarte frecvente și necesită anumite condiții specifice, mult mai severe, pentru a avea loc (Barrault et al., 2004).

Aplicații ale materialelor catalitice pe bază de Fe

Silicea SBA-15 ce conține fer încorporat a fost studiată intens datorită proprietăților unice acide și/sau redox care conferă activitate într-o gamă largă de reacții catalitice implicate în chimia

fină și în aplicațiile în protecția mediului, precum: benzilarea benzenului și a altor aromatice (Vinu Dhanshri et al., 2005), oxidarea alcanilor, alchenelor, arenelor (Nozaki et al., 2002), și a hidrogenului sulfurat (Reyes-Carmona et al., 2013), reducerea catalitică selectivă a NO_x (Zhu et al., 2016), oxidarea eterogenă de tip Fenton a fenolului (Xiang et al., 2009), ozonizarea acidului oxalic (Yan et al., 2016) etc. Formarea speciilor izolate de fer, sau cel puțin dispersia înaltă a speciilor de fer stabilizate pe suprafața poroasă a SBA-15 la încărcări mari, a devenit esențială pentru a conferi performanță catalizatorilor de tip Fe-SBA-15.

Procesele industriale generează o varietate imensă de poluanți organici având un impact negativ pentru ecosistem. În conformitate cu legislația de mediu care este din ce în ce mai severă, degradarea eficientă a poluanților sau îndepărtarea acestora este o provocare care implică dezvoltarea de procese de oxidare viabile, avansate și economice. Unul din cele mai promițătoare procese de oxidare a poluanților organici îl constituie cel bazat pe agentul de oxidare Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) adesea utilizat în fază omogenă. Oxidarea catalitică cu apă oxigenată permite realizarea oxidării poluanților organici în condiții blânde de temperatură și presiune (25-50 °C și presiune atmosferică) datorită proprietăților redox ale cationilor metalici utilizați pentru a genera radicalii hidroxil reactivi. Cu toate acestea, în scopul de a depăși dezavantajele majore ale sistemului omogen (cum ar fi îndepărtarea ferului), sistemele eterogene de tip Fenton au fost dezvoltate pentru a cataliza oxidarea diferiților compuși organici în condiții de reacție blânde. (Xiang et al., 2009).

3.1. NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE MULTIFUNCȚIONALE DE TIP Me-SBA-15

3.1.1. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA SUPORTURILOR CATALITICE DE TIP Me-SBA-15 (Me= Al, Fe, Ga)

Primul obiectiv al acestei lucrări a fost studiul încorporării heteroatomilor metalici de fer, aluminiu și galiu în matricea mezoporoasă de tip SBA-15 prin metoda "ajustării de pH" în scopul dezvoltării de noi suporturi catalitice funcționalizate pentru depunerea de faze active catalitice de Cu și/sau Co. În prima etapă, s-a realizat optimizarea condițiilor de sinteză din punct de vedere al valorii pH-ului care să permită încorporarea întregii cantități de heteroatom, cu menținerea ordinii mezostructurale a silicei. În acest sens a fost efectuat studiul influenței valorii pH-ului (valori ale pH-ului cuprinse între 2 și 8) asupra gradului de încorporare a ionilor de fer, a naturii speciilor de fer, precum și asupra proprietăților texturale și structurale ale materialelor. Astfel a fost preparată o serie de 5 materiale care au fost notate FS-X, unde X reprezintă valoarea pH-ului de ajustare înaintea celui de-al doilea tratament hidrotermal. Gradul de încărcare a fost calculat în funcție de raportul molar dintre cele două elemente, fiind prestabilit la valoarea Si/Fe=25 (~5 wt%) în gelul de sinteză. Pentru evidențierea efectului ionilor de aluminiu asupra stabilității silicei la pH slab bazic, a fost sintetizată proba FeAl-SBA-15 la pH = 8 (rapoarte molare Si/Fe=25, Si/Al=25), notată FAS8. Înainte de caracterizare, materialele au fost supuse etapei de calcinare la 500 °C, pentru o perioadă de 6 ore, cu o viteză de încălzire de 1.5 °C min⁻¹.

Figura III.1.A ilustrează difractogramele de raze X în domeniul unghiurilor mici pentru materialele Fe-SBA-15 obținute la diferite valori de pH. Difractogramele pentru probele FS2, FS4 și FS6 prezintă trei picuri de difracție indexate planurilor (100), (110) și (200) caracteristice structurilor hegzonale 2D cu simetrie *p6mm*, specifice materialelor mezoporoase înalt ordonate de tip SBA-15. Intensitatea picurilor de difracție scade în cazul materialului FS8 preparat la pH alcalin de 8, în același timp cu creșterea semnificativă a spațierii structurale (i.e., la 10.6 nm, **Tabelul III.1**), indicând restructurarea pereților porilor în timpul sintezei și scăderea ordonării mezostructurii probei FS8. Acest lucru poate fi explicat prin colapsarea parțială a pereților amorfi ai mezostructurii deja formate de silice de tip SBA-15, fapt ce poate avea loc în timpul celei de-a doua

etape din timpul sintezei prin ”ajustarea pH-ului” în prezența anionilor OH⁻, cunoscuți drept catalizatori ai reacției de hidroliză a legăturilor de suprafață Si-O-Si (Escax et al., 2007).

Tabel III.1 Proprietăți fizico-chimice și compoziția chimică (ICP) pentru materialele de tip Fe-SBA-15

Proba	pH	Si/Fe(Al) ^a	Si/Fe(Al) ^b	S _{BET} ^c (m ² g ⁻¹)	V _{pore} ^d (cm ³ g ⁻¹)	D _{pore} ^e (nm)	d ₁₀₀ ^f (nm)
FS	-	2.1•10 ³	n.d.	750	1.19	8.2	n.d.
FS2	2	390	353	802	1.31	8.3	9.8
FS4	4	44.7	104	679	1.21	8.3	10.3
FS6	6	42.6	91.2	680	1.26	9.0	10.4
FS8	8	27.5	48.1	406	1.43	15.0	10.6
FAS8	8	21.3 (21.3)	22.9 (26.5)	505	1.45	11.6	10.4

^a Si/Fe (Si/Al) raportul molar determinat prin ICP-AES.

^b Si/Fe (Si/Al) raportul molar determinat prin EDXS pe zone mezostructurate selectate în imagini MET.

^c S_{BET} suprafața specifică totală obținută prin aplicarea ecuației BET.

^d V_{pore} volumul porilor total măsurat la P/P₀ = 0.97.

^e D_{pore} dimensiunea medie a porilor calculată prin NL-DFT pentru pori cilindrici/model de echilibru.

^f d₁₀₀ spațierea structurală obținută din DRX la unghiuri mici.

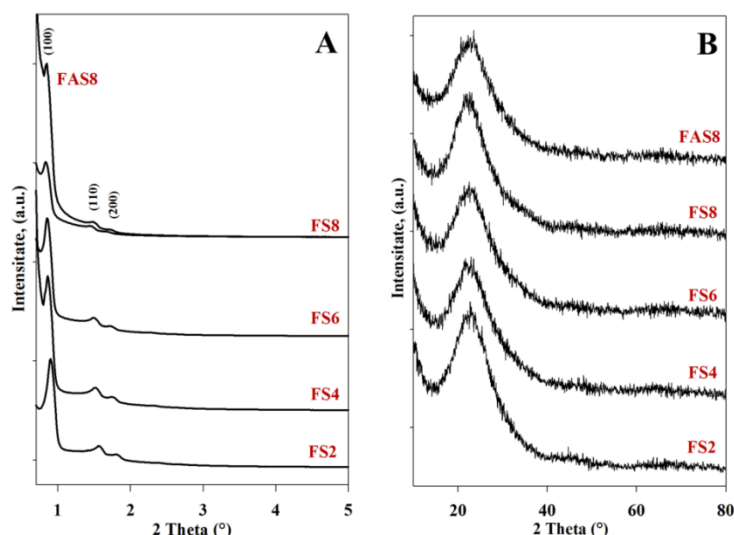


Figura III.1 Difractograme de raze X la unghiuri mici (A) și la unghiuri mari (B) pentru materialele Fe-SBA-15 în formă calcinată

Așa cum reiese din **Figura III.1.B**, în difractogramele înregistrate la unghiuri mari pentru probele Fe-SBA-15 nu au fost identificate picuri de difracție caracteristice cristalelor mari de oxid de fer (sau aluminiu), sugerând că atomii de fer au fost încorporați în mezostructura de SBA-15 sub formă de specii izolate și/sau particule oxidice înalt dispersate (sau amorse), indiferent de valoarea pH-ului sau de prezența aluminiului. Putem constata prezența unui pic intens la valori ale unghiului 2 theta de ~22° caracteristic silicei amorse.

Structura ordonată caracteristică structurilor SBA-15 poate fi observată și în imaginile MET pentru proba FS6, pe lângă fazele de oxid de fer amorf localizate pe suprafața externă a granulelor de SBA-15. Pentru proba FS8, se observă că pereții porilor sunt afectați, ilustrând o matrice alterată, fapt explicat anterior prin stabilitatea hidrotermală scăzută a mezostructurii din cauza hidrolizei silicei, care are loc în timpul celei de-a doua etape a preparării prin ”ajustarea pH-ului”. Prin deteriorarea acestor pereți, s-au generat mezopori largi, cu o distribuție largă a mărimii porilor. Cu toate acestea, matricea mezoporoasă a probei FS8 a fost menținută parțial, în acord cu rezultatele DRX (**Figura III.1.A**). Spectroscopia EDX realizată pe zonele mezostructurate indică un raport molar Si/Fe de 48.1, care este mai mare decât rezultatul obținut prin analiză elementală (i.e., 27.5), ilustrând din nou faptul că doar aproximativ jumătate din cantitatea de fer este dispersată în matricea mezoporoasă. Cantitatea rămasă a fost identificată sub formă de faze oxidice mixte de Si și

Fe în afara suportului, probabil un amestec de nanocristalite fibroase de silicați de fer și oxid amorf de fer. Aceste faze provin, probabil, din descompunerea filosilicaților de fer formați la suprafața externă (Andrieux et al., 2010), și respectiv, a hidroxidului de fer.

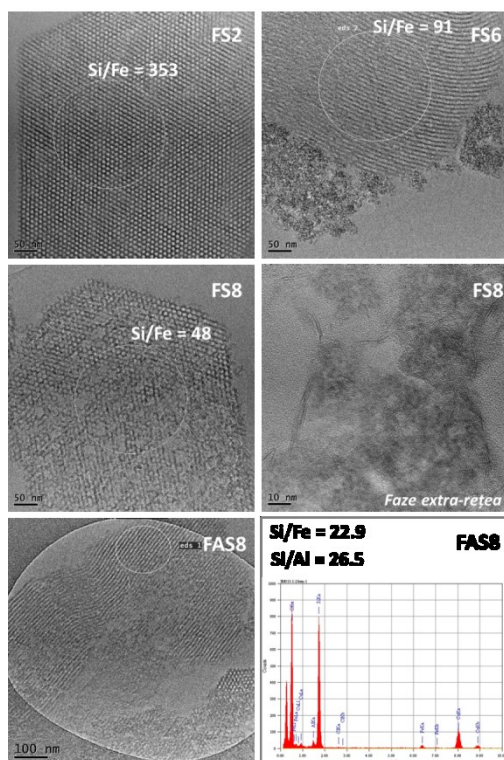


Figura III.3 Imagini MET pentru materialele Fe-SBA-15 și spectru EDX pentru Fe(Al)-SBA-15

Pe de altă parte, imaginile MET pentru proba FAS8 ilustrează o structură ordonată tipică solidelor de tip SBA-15, care se prezintă mult mai bine menținută decât structura de Fe-SBA-15, chiar dacă sinteza a fost realizată la același pH de 8. Acest lucru confirmă încă odată îmbunătățirea stabilității hidrotermale a materialelor prin diminuarea efectului hidrolitic asupra peretelui de silice, ca urmare a încorporării aluminiului în matricea de SBA-15. În același timp, absența agregatelor la suprafața externă din imaginile MET sugerează faptul că întreaga cantitate de fer se găsește în porii materialului. Într-adevăr, așa cum reiese din analiza EDX (i.e., raportul molar mediu Si/Fe este de 22.9, foarte apropiat de cel obținut prin ICP-OES de 21.3), prezența ionilor Al^{3+} în gelul de sinteză a favorizat încorporarea întregii cantități de ioni de fer în matricea de SBA-15 sub formă de specii izolate și /sau înalt dispersate. În absența aluminiului, cantitatea acestor specii de fer a fost mult mai mică. Se poate concluziona faptul că ionii de aluminiu au un efect pozitiv atât asupra stabilității mezostructurii de SBA-15, cât și asupra dispersiei speciilor de fer în structura de silice.

În urma datelor prezentate anterior, putem afirma că prin metoda "ajustării pH-ului" se pot sintetiza materiale poroase funcționalizate, cu conținut ridicat de heteroatomi încorporați în matricea de SBA-15, în condiții optime de pH (slab bazic). În urma studiului de literatură asupra încorporării ionilor metalici în structura de SBA-15 s-a procedat la sintetizarea de materiale mezoporoase dopate cu Fe, Al sau Ga. Astfel, a fost sintetizată o serie de materiale, Me-SBA-15 pentru studierea efectului gradului de încărcare cu metal asupra proprietăților structurale și texturale. Au fost preparate probe AS[5], AS[10] și AS[20] care conțin aluminiu: echivalent 5, 10 respectiv 20 % Al_2O_3 , FS[5] și FS[10] care conțin fer: echivalent 5 și 10 % Fe_2O_3 , și respectiv GS[20] care conține echivalent 20 % Ga_2O_3 . Înainte de a fi supuse tehnicilor de caracterizare, materialele au fost supuse calcinării la 500 °C, pentru 6 ore, cu o rampă de temperatură de 1.5 °C min^{-1} .

Figura III.6 ilustrează difractogramele de raze X la unghiuri mari și unghiuri mici pentru materialele de tip Me-SBA-15 în formă calcinată. Așa cum se poate observa, în cazul analizei la unghiuri mari (**Fig III.6. A**), curbele de difracție sunt caracteristice materialelor de tip SBA-15, prezentând un umăr larg la valori ale unghiului de $\sim 22^\circ$, specific silicei amorfe. De asemenea, nu au fost identificate picuri de difracție corespunzătoare oxizilor metalici pentru nicio probă, ceea ce înseamnă că particulele oxidice fie au dimensiuni sub limita de detecție a DRX (*i.e.*, mai mici de 3 nm), fie sunt în stare amorfă.

Diffractogramele la unghiuri mici pentru materialele Me-SBA-15 sunt redată în **Figura III.6. B**. Acestea prezintă un pic de intensitate foarte mare indexat planului (100) și două picuri de difracție de intensitate mai mică indexate planurilor (110) și (200), caracteristice structurilor hexagonale (2D) înalt ordonate cu o simetrie de tip $p6mm$, tipică solidelor mezoporoase de tip SBA-15. Se poate constata faptul că în cazul probelor cu încărcări diferite de aluminiu intensitatea celor trei picuri crește odată cu creșterea cantității de aluminiu introduse în sinteză, indicând faptul că ordinea la mică și mare distanță se îmbunătățește, fapt ce dovedește efectul pozitiv al prezenței aluminiului în structura de SBA-15 (Ungureanu et al., 2012).

Tabel III.2 Compoziția chimică și proprietăți fizico-chimice ale materialelor sintetizate prin metoda ajustării pH-ului

Proba	Me ₂ O ₃ , wt%	S _{BET} , m ² ·g ⁻¹	S _{micro} , m ² ·g ⁻¹	V _{pori} , cm ³ ·g ⁻¹	V _{micro} , cm ³ ·g ⁻¹	D _{pori} , nm (NL-DFT)
AS[5]	4.5	394	100	1.37	0.042	12.0
AS[10]	9.1	351	47	0.86	0.023	9.2
AS[20]	20.5	360	20	0.76	0.008	8.4
FS[5]	5.3	501	115	1.45	0.037	11.6
FS[10]	5.5	579	136	1.62	0.062	10.9
GS[20]	16.0	359	99	0.86	0.045	10.3

S_{BET} este suprafața specifică obținută folosind ecuația BET; S_{micro} este suprafața microporilor obținută din metoda *t*-plot; V_{pori} este volumul porilor măsurat la P/P₀ = 0.97; V_{micro} este volumul microporilor obținut prin metoda *t*-plot; D_{pori} este diametrul porilor determinat prin algoritmul NL-DFT pentru pori cilindrici/model de echilibru.

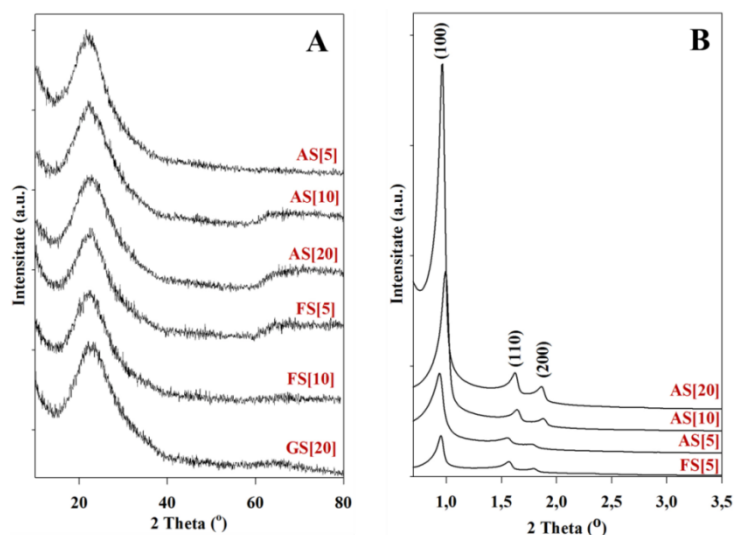


Figura III.6 Difractograme de raze X la unghiuri mari (**A**) și la unghiuri mici (**B**) pentru materialele sintetizate prin metoda "ajustării pH-ului"

Dovezi locale cu privire la ordinea structurală și arhitectura porilor materialelor de tip Me-SBA-15, au fost obținute cu ajutorul tehnicii de microscopie electronică de transmisie (MET). Așa cum reiese din **Figura III.7**, putem observa faptul că rezultatele sunt în concordanță cu difracția de raze X și fizisorbția azotului la -196°C . Astfel, în cazul materialelor cu conținut diferit de aluminiu, putem remarca faptul că pentru proba cu 5 wt% alumina, structura este afectată, însă materialul

prezintă și zone cu uniformitate ridicată. În ceea ce privește materialul cu conținut de 20 wt% alumina, acesta ilustrează o structură ordonată cu pori cilindrici, paraleli. Pentru materialul ce conține Ga putem sesiza prezența zonelor colapsate, însă în mare parte materialul prezintă structura tipică de SBA-15, iar prin măsurători EDX s-a identificat o cantitate de 17 wt% Ga_2O_3 , rezultat ce poate fi corelat cu cel obținut prin ICP (*i.e.*, 16 wt%). Imaginile MET reprezentative pentru cele două materiale sintetizate în prezența precursorilor de fier scot în evidență faptul că această metodă nu este adecvată în cazul heteroatomilor de fier deoarece o cantitate semnificativă se regăsește neîncorporată în matricea de silice, fiind sub formă oxidică amorfă sau faze mixte extraporoase ce conțin Si și Fe, după cum s-a constatat și în studiul de optimizare anterior.

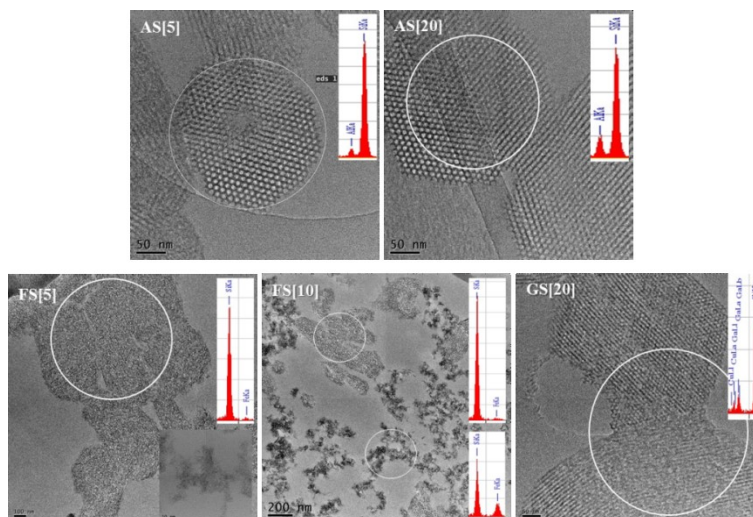


Figura III.7. Imagini MET pentru probele Me-SBA-15 în formă calcinată

Cele șase materiale caracterizate anterior au fost utilizate în calitate de suporturi mezoporoase pentru depunerea de faze catalitic active de cupru și/sau cobalt.

3.1.2. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOPARTICULELOR METALICE DEPUSE PE SUPTURI Me-SBA-15

Pentru evidențierea influenței proprietăților suportului asupra dimensiunii și dispersiei fazei active, dar și asupra performanțelor catalitice, a fost preparată o serie de materiale prin metoda impregnării cu umectare incipientă urmată de uscare blândă (IWI-MD), ce conțin Cu și/sau Co. Acestea au fost notate cu Cu/XS[y], Co/XS[y] și CuCo/XS[y], unde XS[y] reprezintă suporturile utilizate ($X = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}; y = 5, 10, 20 \text{ wt.}\% \text{ X}_2\text{O}_3$). Gradul total de încărcare cu fază metalică al acestor materiale a fost de 5 wt%. Pentru proba bimetalică CuCo, s-a utilizat un raport masic de 1:1 între cele două metale. În scop comparativ, au fost sintetizate 3 probe (Cu, Co și CuCo), cu același grad de încărcare (5 wt%) pe suport SBA-15 calcinat fără conținut de heteroatomi. Aceste probe de referință au fost notate Cu/S, Co/S și respectiv CuCo/S, unde S reprezintă suportul SBA-15. Înainte de caracterizare, materialele au fost calcinate la 500 °C, 6 ore cu o rampă de temperatură de 1.5 °C min⁻¹.

Difractogramele de raze X înregistrate la unghiuri mari pentru materialele obținute după impregnare cu precursori ai fazelor active catalitic și calcinate la 500 °C sunt redată în **Figura III.10**. În cazul materialelor ce conțin cupru (**Figura III.10.A**), heteroatomul conținut de suport, cât și gradul de încărcare al acestuia influențează gradul de dispersie a fazei active în matricea mezoporoasă. În cazul probelor sintetizate pe suporturile cu Al, dimensiunea cristalitelor de CuO scade odată cu creșterea conținutului de aluminiu, de la 24 nm în cazul suportului AS[5], la dimensiuni sub limita de detecție a metodei de analiză (*i.e.*, < 3nm). În ceea ce privește materialul Cu/GS[20], nu au fost identificate picuri de difracție specifice pentru CuO, obținându-se astfel

particule de oxid de cupru cu dimensiuni sub 3 nm. Așa cum se poate observa, proba de referință, sintetizată pe silice calcinată conține cristalite de oxid de Cu de dimensiuni mari (i.e., 31.5 nm), acest lucru demonstrând faptul că introducerea heteroatomilor în mezostructură are o influență pozitivă asupra dispersiei fazei active. **Figura III.10.B** redă difractogramele înregistrate la unghiuri mari pentru materialele ce conțin Co_3O_4 . În cazul acestor probe, influența naturii suportului nu este la fel de pregnantă ca în cazul materialelor impregnate cu precursori de cupru, însă se poate observa o diminuare a mărimii cristalitelor de oxid de cobalt odată cu creșterea conținutului de aluminiu din suport. Forma picurilor de difracție ne oferă informații legate de localizarea nanoparticulelor de fază activă indicând prezența cristalitelor de dimensiuni diferite atât în porii suportului cât și la suprafața externă, cu o contribuție redusă a cristalitelor de dimensiuni mari situate la exteriorul suportului. Ca și în cazul probei de referință ce conține Cu, pentru materialul Co/S a fost înregistrată o difractogramă ce conține picuri de difracție mai intense comparativ cu probele sintetizate pe suporturile care conțin heteroatomi.

Tabel III.3. Compoziția chimică (ICP) și proprietățile fizico-chimice ale materialelor catalitice ce conțin CuO, Co_3O_4 și CuO Co_3O_4

Proba	Me, wt%	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{micro}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{pori}}, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}}, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$D_{\text{pori}}, \text{nm}$ (NL-DFT)
AS[5]	4.5	394	100	1.37	0.042	12.0
Cu/AS[5]	5.2	372	106	1.36	0.052	11.6
Co/AS[5]		346	80	1.21	0.038	11.6
Cu Co/AS[5]		335	79	1.12	0.037	9.4
AS[10]	9.1	351	47	0.86	0.023	9.2
Cu/AS[10]	4.4	323	58	0.79	0.025	9.1
Co/AS[10]		331	52	0.98	0.026	9.4
Cu Co/AS[10]		260	48	0.65	0.024	9.1
AS[20]	20.5	360	20	0.76	0.008	8.4
Cu/AS[20]	4.4	313	53	0.63	0.021	8.5
Co/AS[20]		365	35	0.76	0.016	8.5
Cu Co/AS[20]		301	42	0.06	0.021	8.4
FS[5]	5.3	501	115	1.45	0.037	11.6
Cu/FS[5]		354	73	1.08	0.037	11.7
Co/FS[5]		383	81	1.19	0.045	11.7
Cu Co/FS[5]		505	111	1.52	0.051	11.7
FS[10]	5.5	579	136	1.62	0.062	10.9
Cu/FS[10]		433	119	1.29	0.063	10.9
Co/FS[10]		397	63	1.16	0.031	10.9
Cu Co/FS[10]		356	81	1.05	0.037	10.9
GS[20]	16.0	359	99	0.86	0.045	10.3
Cu/GS[20]	4.3	334	61	0.83	0.029	9.8
Co/GS[20]		269	55	0.67	0.026	9.7
Cu Co/GS[20]		351	68	0.86	0.031	9.8

S_{BET} este suprafața specifică obținută folosind ecuația BET; S_{micro} este suprafața microporilor obținută din metoda t -plot; V_{pori} este volumul porilor măsurat la $P/P_0 = 0.97$; V_{micro} este volumul microporilor obținut prin metoda t -plot; D_{pori} este diametrul porilor determinat prin algoritmul NL-DFT pentru pori cilindrici/model de echilibru.

Depunerea simultană a oxizilor de cupru și cobalt (**Figura III.10.C**) evidențiază faptul că între CuO și Co_3O_4 există un efect sinergic influențând dimensiunea cristalitelor celor doi oxizi în urma impregnării. Un alt aspect evidențiat de către difractogramele probelor bimetalice este legat de formarea spinelului de CuCo_2O_4 care permite formarea de nanoparticule bimetalice de dimensiuni mici în interiorul porilor suportului. De asemenea, prezența picurilor de difracție la valori ale

unghiului 2θ de $\sim 35^\circ$ și $\sim 60^\circ$ indică prezența silicaților de cobalt pentru proba de referință și CuCo/AS[5]. Se observă că în cazul materialelor CuCo/AS[5], CuCo/S și a celor sintetizate pe suporturile FS[y] apar picuri de difracție de intensitate scăzută specifice oxidului de cupru, în schimb pentru toate probele analizate, picurile de difracție caracteristice oxidului de cobalt scad în intensitate comparativ cu probele ce conțin doar Co_3O_4 .

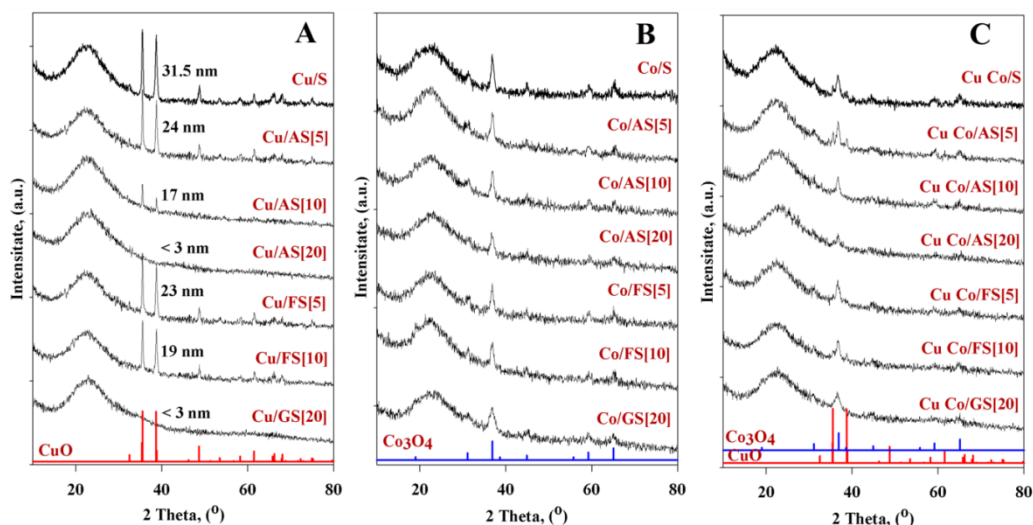


Figura III.10 Difractogramele de razeX la unghiuri mari pentru materialele ce conțin CuO (A), Co_3O_4 (B) și CuO Co_3O_4 (C) CuCo/AS[5].

Se observă că în cazul materialelor CuCo/AS[5], CuCo/S și a celor sintetizate pe suporturile FS[x] apar picuri de difracție de intensitate scăzută specifice oxidului de cupru, în schimb pentru toate probele analizate, picurile de difracție caracteristice oxidului de cobalt scad în intensitate comparativ cu probele ce conțin doar Co_3O_4 .

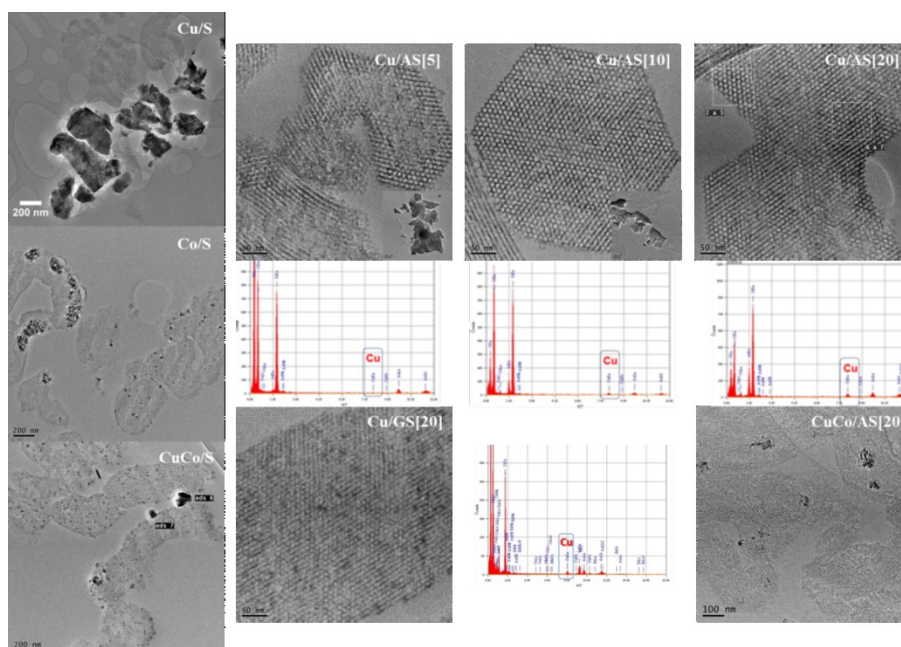


Figura III.13 Imagini reprezentative MET și spectrele EDX pentru referințe și materialele ce conțin CuO și CuO Co_3O_4

Microscopia electronică de transmisie a fost utilizată în scopul analizării particulelor din punct de vedere morfologic, al localizării în suport și al gradului de dispersie al acestora. Imaginile reprezentative MET, dar și spectrele EDX sunt ilustrate în **Figura III.13**. Imaginile redat

referințele sintetizate pe silice de tip SBA-15 în formă calcinată se corelează foarte bine cu rezultatele analizelor discutate anterior, putându-se observa particulele de mari dimensiuni la suprafața externă a suportului (Cu/S, CuCo/S) și particulele confinate în pori (Co/S, CuCo/S). Imaginile înregistrate pentru materialele preparate pe suporturile cu conținut de aluminiu sunt în acord cu analizele prezentate anterior, observându-se cu ușurință creșterea gradului de ordonare a mezostructurilor odată cu creșterea conținutului în Al (așa cum reiese și din analiza BET și DRX la unghiuri mici), iar pe de altă parte, localizarea speciilor de Cu este în acord cu analiza DRX la unghiuri mari. Pentru materialele catalitice cu conținut scăzut de aluminiu se pot observa agregate de CuO la suprafața externă a suportului, iar conținutul de specii de cupru din interiorul matricii crește odată cu creșterea cantității de Al din suport (spectre EDX). Așa cum reiese și din analiza DRX, în cazul probei Cu/AS[20], întreaga cantitate de cupru se regăsește în porii matriciei sub formă înalt dispersată.

Pentru materialul Cu/GS[20] se poate constata că nu există faze de CuO la suprafața externă, fazele active fiind bine dispersate în matrice, rezultatele fiind în acord cu analiza DRX. În cazul probei bimetalice, au fost identificate zone ce conțin faze oxidice confinate, însă ponderea acestora este mică față de suprafața analizată. Rezultatele sunt în acord cu analiza DRX, în cazul căreia au fost identificate picuri de difracție de intensități reduse caracteristice celor două faze oxidice, fapt care indică prezența acestora în interiorul suportului cu dimensiuni mai mici sau egale cu dimensiunea porilor.

3.1.3. APLICAȚII CATALITICE

3.1.3.1. PROPRIETĂȚI CATALITICE A SUPORTURILOR

Performanțele catalitice ale materialelor Fe-SBA-15 au fost studiate în reacția de oxidare Fenton a colorantului azoic Reactive Red 120 (RR120).

O comparație privind eficacitatea eliminării colorantului a catalizatorilor Fe-SBA-15 sintetizați în acest studiu este redată în **Figura III.16**. Așa cum era de așteptat, cel mai activ catalizator a fost FAS8, fiind capabil să degradeze rapid și complet colorantul RR120 (ruperea grupărilor cromofore azoice) în 30 de minute, fiind urmat de FS8 și FS6, care au avut activități relativ similare. Activitatea catalitică a fost considerabil redusă pentru catalizatorii preparați la valori de pH mai acid de 4 și 2. Tendința generală a reactivității indică faptul că încorporarea ferului în matricea de SBA-15 sub formă de specii active izolate și/sau înalt dispersate are un efect major în atingerea de activități catalitice ridicate în oxidarea colorantului RR120 din apele uzate. Trebuie să scoatem în evidență faptul că odată cu creșterea graduală a valorii de pH din timpul sintezei are loc și creșterea numărului de centre active din materialele de tip Fe-SBA-15 responsabile de generarea radicalilor hidroxil. În consecință, cantitatea de fer din materiale are un efect semnificativ asupra eficacității în eliminarea colorantului din apele uzate. Rezultatele arată de asemenea că, pe lângă favorizarea formării de specii active de fer în suportul de tip SBA-15, în poziții izolate și sau/ înalt dispersate, aluminiul joacă și un rol pozitiv în reacția de oxidare Fenton. Într-adevăr, efectul ionilor de aluminiu a atras recent atenția, lucrări din literatură confirmând că introducerea aluminiului împreună cu ferul permite îmbunătățirea eficacității catalizatorilor eterogeni pentru reacțiile de tip Fenton, însă elucidarea funcției aluminiului în procesul catalitic necesită investigații suplimentare (Lim et al., 2006; Pham et al., 2009; Parida et al., 2010; Xia et al., 2011; di Luca et al., 2015). De exemplu, Xia et al. (Xia et al 2011) au propus că încorporarea simultană de aluminiu și fer conduce la: (i) îmbunătățirea densității electronice a centrelor active de fer care favorizează adsorbția apei oxigenate și (ii) multiplicarea regiunilor concentrate cu H^+ de pe suprafața catalizatorului, favorizând conversia peroxidului de hidrogen în specii foarte active, în timp ce previne descompunerea în apă și oxigen. Prin urmare, poate fi luat în considerare un efect sinergic al grupărilor acide asociate cu doparea cu heteroatomi de aluminiu și densitatea electronică superioară

a centrelor active de Fe pentru explicarea activității catalitice îmbunătățite în cazul catalizatorului FAS8 sintetizat prin metoda ”ajustării pH-ului” în reacția de tip Fenton față de proba fără Al.

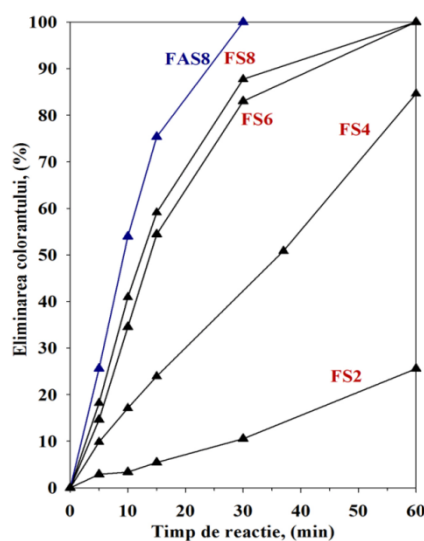


Figura III.16. Eficacitatea în eliminarea colorantului în funcție de timp pentru catalizatorii Fe-SBA-15 (condiții de reacție: 100 mg L^{-1} RR120, 1 g L^{-1} catalizator, $\text{pH}_i=3.5$, 4 mmol L^{-1} H_2O_2 , 50°C).

3.1.3.2. PROPRIETĂȚI CATALITICE ALE METALELOR TRANZIȚIONALE DEPUSE

Proprietățile catalitice ale materialelor mono- și bimetalice de Cu și/sau Co, caracterizate anterior au fost evaluate în reacția de hidrogenare a cinamaldehydei. Testul catalitic a fost realizat într-un reactor sub presiune (10 bar), în fază lichidă, în următoarele condiții: temperatura de 130°C , 1 ml trans-cinamaldehydă, 40 ml iso-propanol în calitate de solvent, 0.265 g catalizator redus în prealabil, iar viteza de rotație a agitatorului a fost setată la 750 rpm.

Activitatea catalitică a catalizatorilor mono și bimetalici pe suporturile sintetizate prin metoda ”ajustării pH-ului” și a referințelor sintetizate pe silice calcinată, este redată în **Figura III.19**. Așa cum se poate observa, atât faza catalitic activă, cât și natura suportului utilizat joacă un rol foarte important din punct de vedere al proprietăților finale ale catalizatorilor. În cazul probelor ce conțin doar Cu, dimensiunea particulelor de fază activă joacă un rol foarte important asupra activității catalitice. Studiile efectuate asupra activității ionilor de cupru au demonstrat faptul că acesta nu este activ în reacțiile de hidrogenare deoarece orbitalul d_{10} este complet ocupat, însă îmbunătățirea gradului de dispersie și diminuarea dimensiunii particulelor conduc la creșterea densității electronice, făcând cuprul un catalizator activ (Dragoi et al., 2013). Pe lângă acest fapt, este foarte importantă interacția dintre faza catalitic activă și suportul utilizat, deoarece cu cât interacția este mai puternică, cu atât este mai scăzut gradul de sinterizare în urma procesului de activare prin reducere sub flux de hidrogen și astfel catalizatorii prezintă o activitate mai ridicată. Așa cum reiese din rezultatele analizelor realizate pentru caracterizarea materialelor cu conținut de Cu, dimensiunea particulelor crește în ordinea $\text{Cu/AS}[20] < \text{Cu/GS}[20] < \text{Cu/AS}[10] < \text{Cu/FS}[5] < \text{Cu/AS}[5] < \text{Cu/S}$. Singura diferență în rezultatele catalitice vine din partea materialului pe suportul cu conținut de Ga, acest lucru putând fi explicat prin faptul că, deși nanoparticulele de cupru sunt înalt dispersate, interacțiunea acestora cu suportul nu este una puternică, iar în urma etapei de activare a catalizatorului sub flux de hidrogen are loc sinterizarea masivă a fazei active care conduce la o scădere în activitatea catalitică (i.e. 28.5 %). Pe de altă parte, în cazul materialului catalitic $\text{Cu/AS}[10]$, deși o parte a ionilor de cupru se regăsesc sub formă de cupru masic, cantitatea încorporată în porii suportului se află în interacțiune puternică cu suportul, astfel evitându-se

segregarea fazelor și având ca rezultat o activitate catalitică surprinzătoare (i.e., 48.5 %). Așa cum era de așteptat, pentru catalizatorii de cupru care au prezentat o încorporare scăzută (i.e., Cu/AS[5], Cu/FS[5]) s-au înregistrat conversii mici, comparabile cu un catalizator de Cu pe silice (Cu/S) (i.e. 8.4 %) fără conținut de heteroatomi (Dragoi et al., 2013). Proba Cu/AS[20] prezintă o activitate

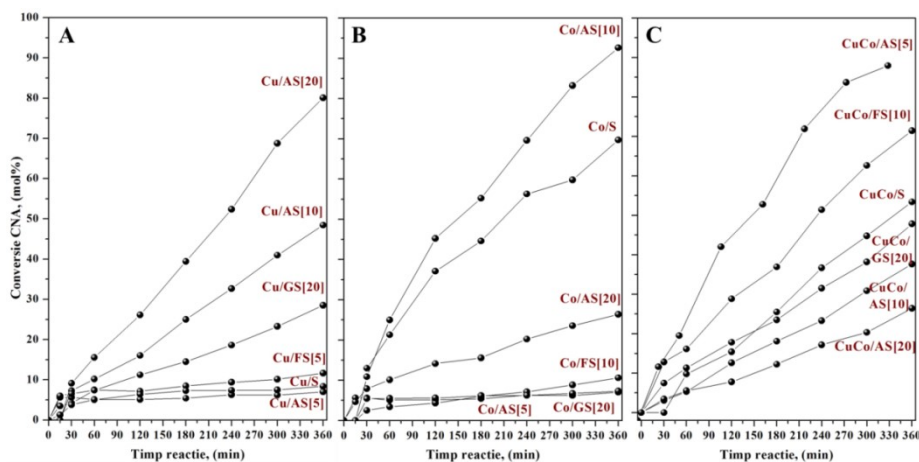


Figura III. 19. Activitatea catalitică a catalizatorilor de Cu(A), Co (B) și CuCo (C) pe suporturile sintetizate prin metoda "ajustării pH-ului" (condiții de reacție: 0.265 mg catalizator redus, 1 mL CNA, 40 mL izopropanol, 10 bar H_2 , 130 °C, 750 rpm)

remarcabilă (i.e. 80.1 %) pentru un catalizator pe bază de cupru, fapt ce poate fi pus pe seama influenței benefice a ionilor de aluminiu din suport asupra dispersiei și gradului de interacțiune cu suportul a ionilor de Cu.

Pentru seria de catalizatori pe bază de cobalt, rezultatele pot fi corelate cu analiza de reducere termoprogramată, deoarece în urma analizei DRX la unghiuri mari putem spune că toate probele prezintă aproximativ același grad de dispersie sau, mai bine spus, dimensiunea particulelor de fază activă este aproximativ aceeași pentru toate materialele. Deși gradul de dispersie este aproximativ același pentru toate probele pe bază de cobalt, localizarea nanoparticulelor în suport, precum și tipul de interacții care apar între faza activă și suport diferă de la un eșantion la altul, fapt ce influențează dramatic activitatea catalitică. Deși în mod normal speciile de cobalt conduc la o activitate catalitică scăzută (Li et al., 2002), se poate observa că în cazul catalizatorilor din această serie au fost înregistrate activități medii și ridicate în funcție de localizarea fazei active. În cazul probelor sintetizate pe suportul cu 10% aluminiu și silice fără conținut de heteroatomi, s-au înregistrat activități de ~93 %, respectiv ~70 %, fapt ce poate fi pus pe seama speciilor ușor reductibile. Pentru ceilalți catalizatori s-au înregistrat activități mai modeste deoarece speciile formate în urma sintezei sunt în interacțiune puternică cu suportul, fiind de tipul silicaților și aluminaților de cobalt, necesitând temperaturi de activare mai ridicate datorită stabilității ridicate. Pe de altă parte, selectivitatea la alcoolul cinamic este de peste 40 %, pentru toate probele sintetizate, fapt ce demonstrează că indiferent de activitatea pe care o prezintă, catalizatorii pe bază de cobalt prezintă o selectivitate bună la produsul dorit.

În cazul catalizatorilor bimetalici putem observa faptul că singurul factor care influențează activitatea catalitică este gradul de interacțiune cu suportul utilizat, deoarece dimensiunea particulelor este asemănătoare pentru toată seria de materiale catalitice, iar profilele RTP sunt de asemenea comparabile unele cu altele. Diferența de activitate este dată de speciile greu reductibile prezente în cazul materialelor sintetizate pe suporturile cu conținut ridicat de Al care nu pot fi activate la temperatura de reducere utilizată pentru testele catalitice. Datorită sinergismului dintre cele două faze active catalitice, temperatura de reducere a speciilor de cobalt scade semnificativ față de materialele monometalice pe bază de Co determinând o creștere importantă a activității

Tabel III.5. Centralizator al rezultatelor catalitice

Probă	Condiții test/Performanțe catalitice [X_{CNA} după 360 min. de reacție; S_{PROD} la izoconversie: $X_{\text{CNA}} \sim 20\%$]			
	P=10 bar; 130 °C, 1 mL CNA, 40 mL iPOH, 250 mg cat.			
	$X_{\text{CNA}}, \%$	$S_{\text{CNOL}}, \%$	$S_{\text{HCNA}}, \%$	$S_{\text{HCNOL}}, \%$
Cu/S [#]	8.4	32.3 ⁺	14.8 ⁺	2.6 ⁺
Cu/AS[5] [#]	7	48.7 ⁺	26.6 ⁺	5.2 ⁺
Cu/AS[10] [#]	48.5	34.5	38.5	9.4
Cu/AS[20] [#]	80.1	44.5	34.1	7.6
Cu/FS[5] [#]	11.7	51.7 ⁺	16.7 ⁺	4.6 ⁺
Cu/GS[20] [#]	28.5	35.8	36.8	3.4
Co/S*	69.7	49.3	35.4	15.3
Co/AS[5] [#]	7	48.7 ⁺	26.6 ⁺	5.2 ⁺
Co/AS[10] [#]	92.6	68.5	21.4	10.1
Co/AS[20] [#]	26.3	54.2	24.2	7.2
Co/FS[10] [#]	10.6	26.5 ⁺	59.5 ⁺	14 ⁺
Co/GS[20] [#]	7.3	44.4 ⁺	17.3 ⁺	5 ⁺
CuCo/S*	60.5	50.8	42.6	6.5
Cu Co/AS[5]*	97	60.3	27.5	12.3
Cu Co/AS[10]*	37.7	55.8	36.3	7.8
Cu Co/AS[20]*	32.5	49	31	5.7
Cu Co/FS[10]*	71.4	59	28.3	12.8
Cu Co/GS[20]*	47.8	46.9	28.8	4.8

catalizatorilor bicomponenți. În cazul suporturilor cu conținut ridicat de aluminiu se formează însă și specii stabile de aluminat, greu reductibile, ceea ce determină o scădere în activitatea catalizatorilor sintetizați pe acestea.

3.2. NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE MULTIFUNCȚIONALE DE TIP $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$

3.2.1. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA SUPORTURILOR CATALITICE DE TIP $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ ($\text{Me}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Ga}_2\text{O}_3$)

În cadrul celui de-al doilea subcapitol de rezultate originale este redată sinteza și caracterizarea materialelor de tip $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ preparate prin metoda infiltrării topituri. Aceste materiale au fost utilizate apoi în calitate de suporturi catalitice pentru depunerea de nanoparticule metalice de cupru și/sau cobalt în scopul obținerii de catalizatori chemoselectivi în reacția de hidrogenare a cinamaldehydei. Această metodă de sinteză reprezintă o cale simplă de dispersare a oxizilor metalici pe un suport, fără a fi necesară dizolvarea precursorilor în solvent, deoarece are la bază utilizarea precursorilor sub formă de topitură și infiltrarea directă a topituri în porii suportului. În acest scop a fost sintetizată o serie de materiale utilizându-se SBA-15 în calitate de suport și azotați de aluminiu, fer și galiu în calitate de precursori metalici, pentru a se obține încărcări de 10 % oxid metalic. Un mare avantaj al acestui tip de metodă este constituit de lipsa utilizării solvenților, ceea ce împiedică formarea de agregate de dimensiuni mai mari, precum și migrarea precursorilor la suprafața externă a suportului. În încercarea de a controla localizarea nanoparticulelor oxidice s-a utilizat suportul de tip SBA-15 în formă necalcinată (conținând surfactantul în porii mezostructurii). Din studiul de literatură efectuat, reiese faptul că această metodă de sinteză presupune amestecul fizic al suportului cu precursorul, urmat de calcinare, în vederea obținerii materialelor în fază oxidică (Tian et al., 2010; Wang et al., 2005). În cazul

studiilor întreprinse în cadrul acestui capitol, s-a introdus o nouă etapă și anume un tratament termic la temperatura de topire a precursorului metalic pentru o anumită perioadă de timp. Pentru optimizarea timpului necesar infiltrării, în prima etapă, a fost sintetizată o serie de materiale cu scopul obținerii de nanoparticule înalt dispersate de oxid de fer. Au fost astfel preparate materiale la cinci timpi diferiți de infiltrare, cu același grad de încărcare, 10 wt%, urmându-se etapele descrise în Capitolul II.

Toate probele au fost calcinate înainte de caracterizare la 500 °C, timp de 6 ore, cu o viteză de creștere a temperaturii de 1.5 °C min⁻¹. Mezostructurile au fost notate Fe[10]_asX, unde X reprezintă timpul de infiltrare exprimat în zile.

Figura III.21.A redă difractogramele la unghiuri mari pentru materialele de tip Fe₂O₃/SBA-15 sintetizate prin metoda MI. Așa cum se poate observa, în cazul probei sintetizate după metoda clasică ce impune mojararea suportului împreună cu precursorul metalic, etapă urmată de calcinare, difractograma prezintă picuri intense și înguste specifice oxidului de fer cristalin (ICCD 33-0664). Aplicând ecuația Scherrer s-a calculat o dimensiune medie a cristalitelor de ~30 nm. Acest lucru indică formarea de cristalite de dimensiuni mari, sub formă de agregate, la exteriorul suportului. Probele sintetizate la diferiți timpi de infiltrare prezintă difractograme specifice materialelor mezoporoase, ce conțin un umăr larg la valori ale unghiului 2θ de aproximativ 25° caracteristic silicei amorfe, iar absența picurilor caracteristice oxidului de fer indică o foarte bună dispersie sau natura lor amorfă.

Tabel III.6 Compoziția chimică și proprietățile texturale ale suportului de SBA-15 și ale materialelor care conțin Fe preparate prin metoda MI

Proba	Fe ₂ O ₃ , wt%	S _{BET} , m ² .g ⁻¹	S _{micro} , m ² .g ⁻¹	V _{pori} , cm ³ .g ⁻¹	V _{micro} , cm ³ .g ⁻¹	D _{pori} , nm (NL-DFT)
SBA-15_as	-	391	0	0.83	-	8.5
SBA-15_c	-	882	256	1.21	0.12	8.4
Fe[10]_as0	9.51	689	257	0.98	0.12	8.8
Fe[10]_as1	9.36	688	218	1.02	0.11	9.1
Fe[10]_as2	9.38	648	200	0.96	0.1	9.1
Fe[10]_as4	9.58	721	204	1.09	0.1	8.8
Fe[10]_as8	9.16	719	223	0.94	0.098	9.1

S_{BET} este suprafața specifică obținută folosind ecuația BET; S_{micro} este suprafața microporilor obținută din metoda t-plot; V_{pori} este volumul porilor măsurat la P/P₀ = 0.97; V_{micro} este volumul microporilor obținut prin metoda t-plot; D_{pori} este diametrul porilor determinat prin algoritmul NL-DFT pentru pori cilindrici/model de echilibru.

Figura III.21.A redă difractogramele la unghiuri mari pentru materialele de tip Fe₂O₃/SBA-15 sintetizate prin metoda MI. Așa cum se poate observa, în cazul probei sintetizate după metoda clasică ce impune mojararea suportului împreună cu precursorul metalic, etapă urmată de calcinare, difractograma prezintă picuri intense și înguste specifice oxidului de fer cristalin (ICCD 33-0664). Aplicând ecuația Scherrer s-a calculat o dimensiune medie a cristalitelor de ~30 nm. Acest lucru indică formarea de cristalite de dimensiuni mari, sub formă de agregate, la exteriorul suportului. Probele sintetizate la diferiți timpi de infiltrare prezintă difractograme specifice materialelor mezoporoase, ce conțin un umăr larg la valori ale unghiului 2θ de aproximativ 25° caracteristic silicei amorfe, iar absența picurilor caracteristice oxidului de fer indică o foarte bună dispersie sau natura lor amorfă.

Difractogramele la unghiuri mici pentru probele calcinate sunt redate în **Figura III.21.B**. Așa cum reiese din grafic, toate probele prezintă difractograme tipice materialelor poroase de tip SBA-15 ce conțin trei picuri evidente de difracție, indexate planurilor (100), (110) și (200): un semnal de intensitate mare la valori ale unghiului 2 theta de ~0,8° și două semnale de intensități mici la valori ale unghiului 2 theta de 1,4 respectiv 1,7° acestea fiind tipice unui sistem hexagonal

$p6mm$ (Zhao et al., 1998). De asemenea, se poate constata faptul că intensitatea picului de la $0,8^\circ$ scade în intensitate în funcție de timpul de infiltrare la care au fost supuse materialele, cea mai mare scădere înregistrându-se în cazul probei supuse tratamentului timp de 4 zile. Scăderea în intensitate a picurilor de difracție poate fi explicată prin încorporarea oxizilor în structura suportului.

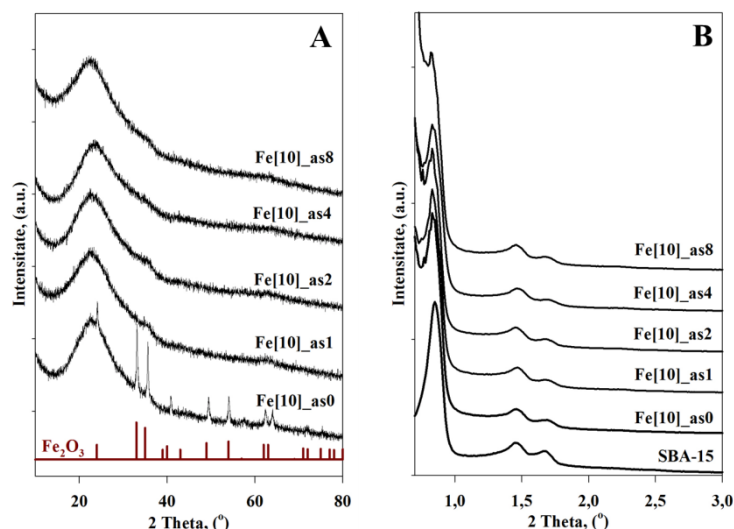


Figura III.21 Difractogramele de raze X la unghiuri mari (A) și la unghiuri mici (B) pentru materialele care conțin formele oxidice de fer depuse pe suport necalcinat prin MI

Pentru analizarea morfologiei particulelor, a localizării și distribuției acestora în suportul de tip SBA-15, probele sintetizate la diferiți timpi de infiltrare au fost analizate cu ajutorul microscopiei electronice de transmisie. În **Figura III.23** sunt redată imaginile MET și rezultatele analizei EDX pentru materialele de tip $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$. Așa cum se poate observa, în cazul probei Fe[10]_as0, cea mai mare cantitate a oxidului de fer se regăsește în afara suportului, sub formă de particule mari de oxid de fer. Totuși, o parte din cantitatea de precursor se regăsește infiltrată în pori sub formă de nanoparticule oxidice confinate. În cazul probelor cu timp de infiltrare de 1 zi (Fe[10]_as1) și 2 zile (Fe[10]_as2), întreaga cantitate de precursor este infiltrată în porii suportului, unde, după calcinare, s-a stabilizat sub formă de nanoparticule a căror dimensiuni sunt mai mici sau egale celor ale mezoporilor. Creșterea timpului de infiltrare la 4 zile a favorizat migrarea

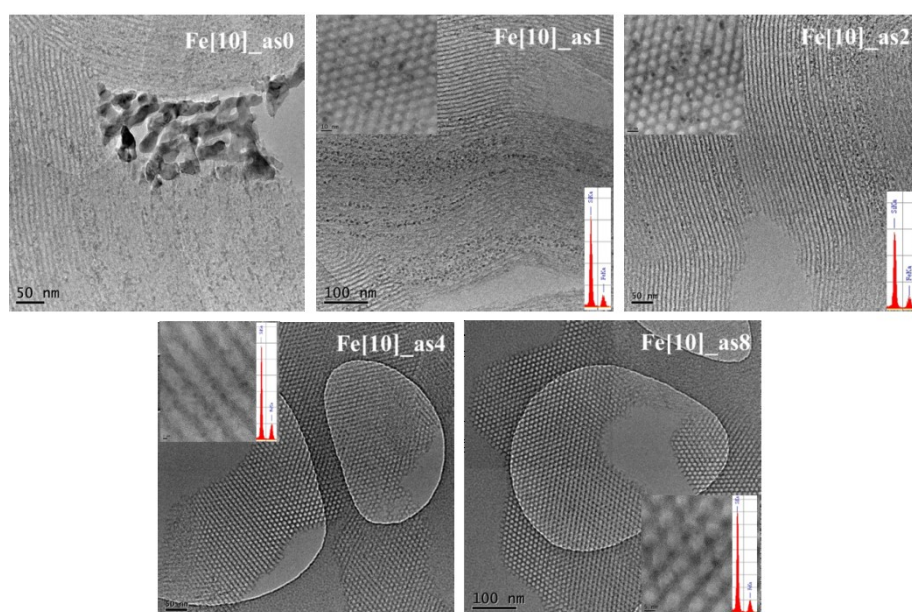


Figura III.23 Imagini MET pentru probele Fe-SBA-15 în formă calcinată

precursorilor metalici preponderent în porii din peretele de silice, în care fazele oxidice rezultate prin calcinare s-au stabilizat sub formă de NP de dimensiuni mai mici de 3 nm, prezența ferului fiind detectată doar cu ajutorul analizei EDX. Pentru proba cu timp de infiltrare de 8 zile nu se remarcă o îmbunătățire a dispersei fazelor oxidice, fapt ce conduce la concluzia că după patru zile de tratament se ajunge la un echilibru, acesta fiind timpul optim de infiltrare pentru obținerea de nanoparticule de oxid de fer în structura de SBA-15 prin metoda infiltrării topituri.

În urma etapei de optimizare a timpului de infiltrare, putem concluziona faptul că proba sintetizată utilizându-se un timp de infiltrare de patru zile reprezintă varianta optimă în calitate de suport. Plecând de la această premiză, au fost sintetizate alte două materiale utilizându-se ca surse de precursori azotații de aluminiu și galiu, cu un grad de încărcare de 10%, tratamentul la temperatura de topire a sursei efectuându-se timp de 4 zile. În continuare vor fi prezentate rezultatele caracterizărilor fizico-chimice pentru cele trei materiale ce conțin Al, Fe și respectiv Ga, dar și pentru suportul SBA-15 utilizat pentru prepararea mezostructurilor prin metoda MI.

Tabel III.7 Proprietățile texturale ale suportului de SBA-15 și ale materialelor de tip $Me_2O_3/SBA-15$ preparate prin metoda MI

Proba	Me_2O_3 , wt%	S_{BET} , $m^2 \cdot g^{-1}$	S_{micro} , $m^2 \cdot g^{-1}$	V_{pori} , $cm^3 \cdot g^{-1}$	V_{micro} , $cm^3 \cdot g^{-1}$	D_{pori} , nm (NL-DFT)
SBA-15 _{as}	-	391	0	0.83	-	8.5
SBA-15 _c	-	882	256	1.21	0.12	8.4
Al[10] _{as4}	10.52	870	150	1.4	0.068	8.1
Fe[10] _{as4}	9.58	721	204	1.09	0.1	8.8
Ga[10] _{as4}	9.84	664	112	0,91	0.037	9,1

S_{BET} este suprafața specifică obținută folosind ecuația BET; S_{micro} este suprafața microporilor obținută din metoda t -plot; V_{pori} este volumul porilor măsurat la $P/P_0 = 0.97$; V_{micro} este volumul microporilor obținut prin metoda t -plot; D_{pori} este diametrul porilor determinat prin algoritmul NL-DFT pentru pori cilindrici/model de echilibru.

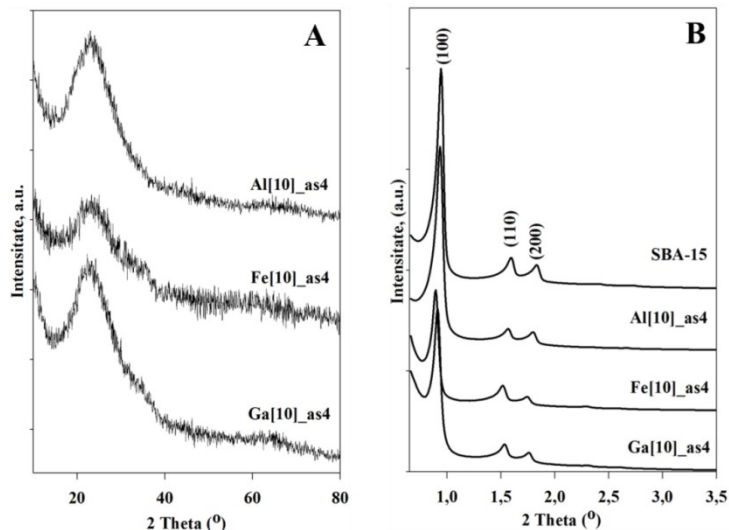


Figura III.25 Difractogramele de raze X la unghiuri mari (A) și unghiuri mici (B) pentru materialele în formă calcinată depuse pe suport necalcinat prin MI.

Difractogramele la unghiuri mici sunt ilustrate în **Figura III.25.B**. Se poate remarca faptul că toate materialele prezintă trei picuri evidente de difracție, indexate planurilor (100), (110) și (200): un semnal de intensitate mare la valori ale unghiului 2 theta de $\sim 0,8^\circ$ și două semnale de intensități mici la valori ale unghiului 2 theta de 1,5-1,6 respectiv $1,7^\circ$ acestea fiind tipice unui sistem hexagonal $p6mm$, de tip SBA-15. De asemenea, se poate constata faptul că intensitatea picului de la $0,8^\circ$ scade în intensitate în funcție de natura heteroatomului introdus în rețea, cea mai mare scădere înregistrându-se în cazul atomilor de fer. Scăderea în intensitate a picurilor de difracție poate fi explicată prin încorporarea oxizilor în structura suportului.

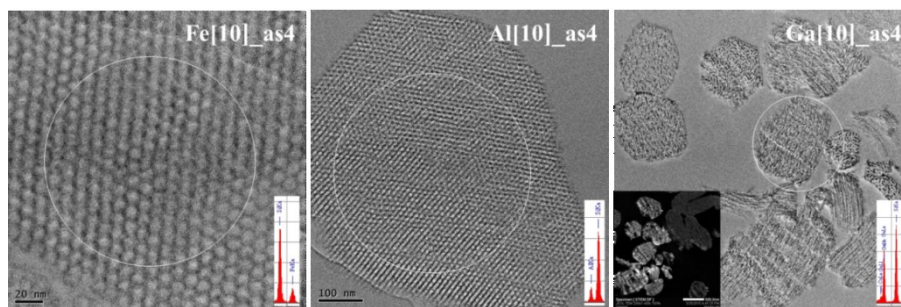


Figura III.26 Imagini MET pentru probele $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ în formă calcinată

În **Figura III.25.A** sunt redate difractogramele la unghiuri mari pentru materialele de tip $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, în formă calcinată. Așa cum se poate observa toate cele trei materiale prezintă difractograme specifice silicei mezoporoase prezentând un umăr larg la valori ale unghiului 2θ de $\sim 22^\circ$ caracteristic silicei amorfe. Lipsa picurilor de difracție specifice oxizilor metalici cristalini indică dispersia înaltă sau natura amorfă a acestora.

Dovezi locale cu privire la ordinea structurală și arhitectura porilor materialelor de tip $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, au fost furnizate cu ajutorul tehnicii MET. **Figura III.26** ilustrează imagini reprezentative pentru cele trei materiale sintetizate. Se poate observa faptul că în cazul materialelor ce conțin heteroatomi de fer și aluminiu aceștia sunt foarte bine dispersați, putând fi identificați doar cu ajutorul analizei EDX. În ceea ce privește proba ce conține galiu putem observa că precursorul a fost infiltrat în totalitate, însă pot fi identificate zone cu o concentrație crescută, unde oxidul de galiu este sub formă de NPs confinate în porii matricei de SBA-15 și zone în care suportul conține cantități neglijabile de galiu.

3.2.2. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOPARTICULELOR METALICE DEPUSE PE SUPORTURI $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ ($\text{Me}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Ga}_2\text{O}_3$)

În urma studiului de optimizare a timpului de infiltrare și a studiului influenței naturii precursorului asupra dispersiei oxizilor în matricea de SBA-15, s-au ales ca suporturi pentru obținerea de catalizatori chemoselectivi, materialele cu conținut de fer și aluminiu deoarece prezintă o dispersie înaltă a oxizilor. Proba încărcată cu Ga_2O_3 nu prezintă interes în calitate de suport deoarece, așa cum reiese din caracterizarea fizico-chimică, nu s-a atins gradul de dispersie dorit, oxidul fiind confinat în pori, fapt care nu ar conduce la un grad de dispersie satisfăcător al fazei active catalitice. Astfel, o serie de materiale cu conținut de Cu și/sau Co au fost preparate utilizându-se suporturile prezentate anterior, prin metoda impregnării cu umectare incipientă urmată de uscare blândă (IWI-MD), scopul studiului fiind observarea influenței naturii oxizilor metalici prezenți în suport asupra dimensiunii și dispersiei particulelor de fază activă. În scop comparativ, au fost sintetizate materiale ce conțin faze active și pe suport de tip SBA-15 în formă calcinată (Cu/S , Co/S și CuCo/S) pentru a scoate în evidență influența heteroatomilor asupra proprietăților catalitice. Materialele astfel sintetizate au fost notate cu $\text{M/Me[10]}_{\text{as4}}$, unde $\text{M} = \text{Cu}$ și/ sau Co iar $\text{Me} = \text{Fe}$ sau Al . Prealabil caracterizărilor, probele au fost calcinate la temperatura de 500°C , pentru o perioadă de 6 ore, cu o viteză de încălzire de $1.5^\circ\text{C min}^{-1}$.

În **Tabelul III.8** sunt redate proprietățile texturale ale materialelor ce conțin fază activă în formă oxidică. Așa cum reiese din datele prezentate, în urma impregnării valorile tuturor proprietăților texturale scad, ceea ce indică încorporarea oxizilor de Cu și/sau Co în porii suporturilor utilizate.

Tabel III.8 Proprietățile texturale ale materialelor ce conțin Cu, Co și CuCo obținuți pe suporturile $M_2O_3/SBA-15$ (fizisorbția azotului la $-196^\circ C$)

Probă	S_{BET} , $m^2 \cdot g^{-1}$	S_{micro} , $m^2 \cdot g^{-1}$	V_{pori} , $cm^3 \cdot g^{-1}$	V_{micro} , $cm^3 \cdot g^{-1}$	D_{pori} , nm (NL-DFT)	Chemosorbție N_2O la 70 °C		
						d_{Cu} , nm	D, %	S_{Cu} , $m^2_{Cu \cdot g_{cat}}^{-1}$
Al[10]_as4	870	150	1.4	0.068	8.1			
Cu/Al[10]_as4	427	40	0.71	0.016	6.0 – 8.1	3.9	25	178.8
CuCo/ Al[10]_as4	801	57	1.38	0.023	7.4 – 8.1	-	-	-
Co/Al[10]_as4	540	57	0.93	0.021	8.1	-	-	-
Fe[10]_as4	721	204	1.09	0.1	8.8			
Cu/Fe[10]_as4	702	169	1.05	0.07	6.0 – 8.4	-	-	-
CuCo/ Fe[10]_as4	667	159	0.98	0.075	6.0 – 8.4	-	-	-
Co/Fe[10]_as4	707	190	1.02	0.089	6.0 – 8.4	-	-	-

S_{BET} este suprafața specifică obținută folosind ecuația BET; S_{micro} este suprafața microporilor obținută din metoda t -plot; V_{pori} este volumul porilor măsurat la $P/P_0 = 0.97$; V_{micro} este volumul microporilor obținut prin metoda t -plot; D_{pori} este diametrul porilor determinat prin algoritmul NL-DFT pentru pori cilindrici/model de echilibru.

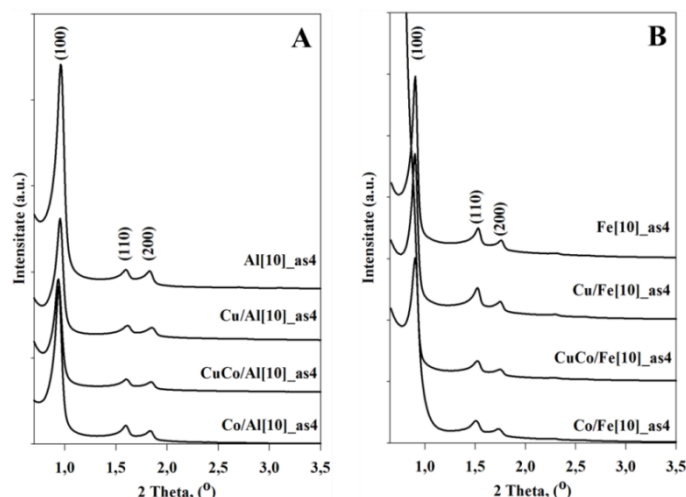


Figura III.29 Difractogramele de raze X înregistrate la unghiuri mici pentru probele sintetizate pe suporturile cu Al(A) și Fe (B) în formă calcinată

Difractogramele de raze X înregistrate la unghiuri mici sunt ilustrate în **Figura III.29**. În cazul tuturor probelor analizate, se poate observa un pic de difracție de intensitate mare la valori ale unghiului 2 theta de $0.8-1^\circ$ și două semnale de intensități mici la valori ale unghiului 2 theta de $\sim 1,6^\circ$ respectiv $\sim 1,7^\circ$, acestea fiind tipice unui sistem hexagonal $p6mm$. Cele trei picuri de difracție, indexate planurilor (100), (110) și (200) sunt caracteristice structurilor hexagonale ordonate bidimensional (2D). Se observă faptul că odată cu introducerea fazei catalitic active intensitatea picurilor planurilor de difracție scade, ceea ce denotă încorporarea oxizilor de Cu și/sau Co în structura suportului.

Din **Figura III.30** care redă difractogramele la unghiuri mari, se poate observa efectul naturii suportului asupra dimensiunii cristalitelor de CuO , respectiv Co_3O_4 . Toate difractogramele prezintă un pic larg la valori ale unghiului 2θ de aproximativ 22° caracteristic silicei amorfe. În cazul materialelor preparate pe suportul Al[10]_as4 (**Figura III.30.A**), nu au fost identificate picuri de difracție specifice fazelor oxidice, ceea ce poate fi explicat prin prezența de NP sub formă înalt dispersată, cu dimensiuni ale cristalitelor sub limita de detecție a aparatului (i.e., 3 nm). Probele preparate pe suportul Fe[10]_as4 (**Figura III.30.B**), prezintă picuri de difracție largi, de intensitate scăzută, în cazul materialelor cu conținut de Cu Co și CuCo ceea ce poate fi explicat prin prezența NP confinate în porii suportului având dimensiuni egale cu dimensiunea acestora. Așa cum era de așteptat, în cazul referințelor, putem identifica pentru toate cele trei probe, picuri de intensitate

crescută, mai ales pentru probele monometalice, în cazul probei CuCo/S intervenind efectul de synergism dintre cele două faze metalice active catalitic. Astfel, putem observa faptul că prezența heteroatomilor în structura silicei SBA-15 are o influență majoră asupra dispersiei și dimensiunii particulelor de fază activă catalitic.

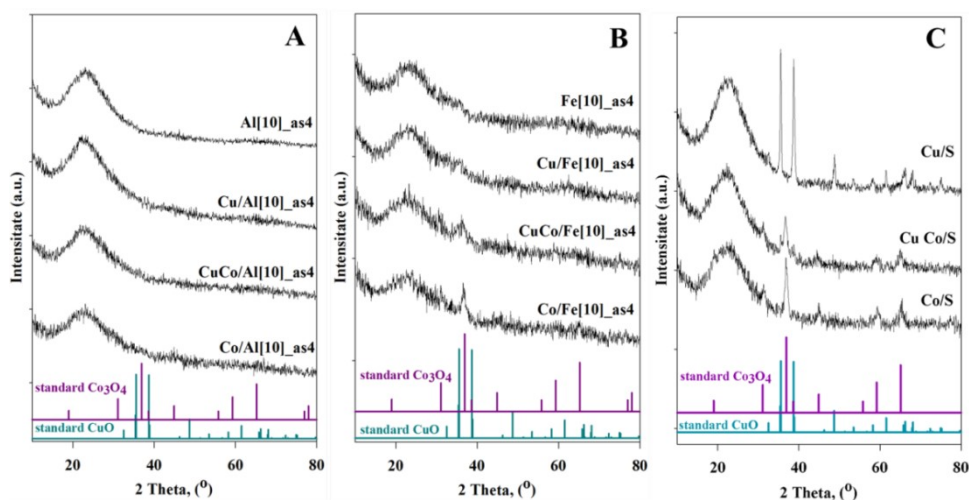


Figura III.30 Difractogramele de raze X înregistrate la unghiuri mari pentru materialele preparate pe suporturile obținute prin infiltrarea topiturii cu Al (A), Fe (B) și referințele sintetizate pe SBA-15(C), în formă calcinată

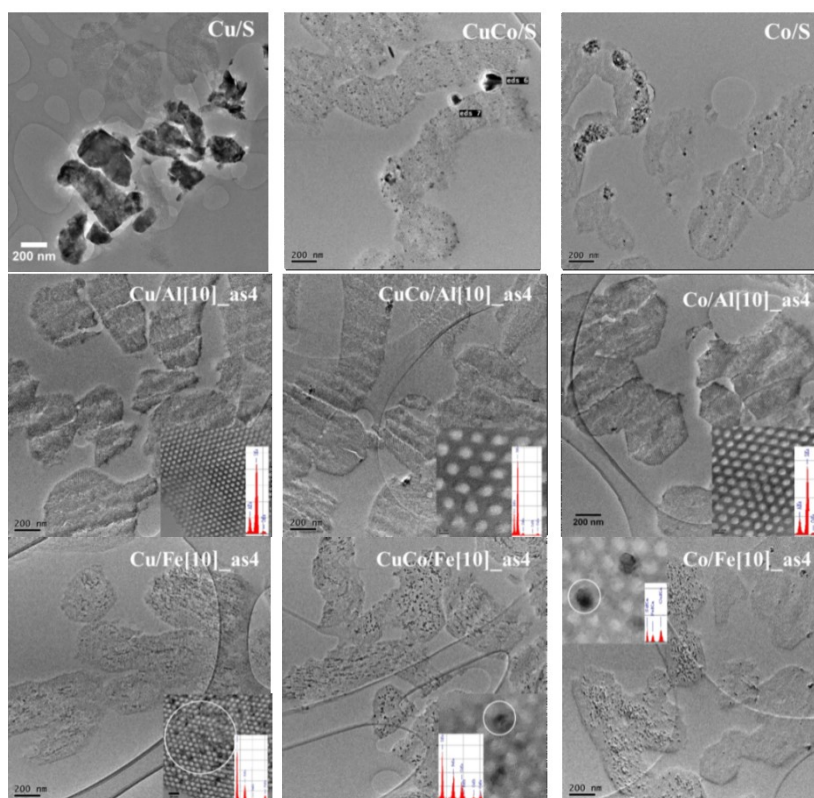


Figura III.32 Imagini MET pentru probele încărcate cu Cu și/sau Co în formă calcinată

Pentru confirmarea rezultatelor obținute anterior, materialele catalitice în formă calcinată au fost supuse analizei prin microscopie electronică de transmisie, urmărindu-se arhitectura porilor, dimensiunea cristalitelor de fază activă și dispersia acestora. Așa cum reiese și din analizele efectuate premurgător MET, se poate constata faptul că în cazul tuturor probelor, structura tipică de tip SBA-15 se menține și după etapa de impregnare, porii fiind bine definiți (**Figura III.32**).

Imaginile pentru probele de referință sunt în acord cu analizele discutate anterior, putându-se observa în cazul probelor Cu/S și CuCo/S cristalite de dimensiuni mari la suprafața externă a suportului, iar în cazul probelor Co/S și CuCo/S pot fi identificate zone cu faza activă confinată în porii suportului. În cazul materialelor sintetizate pe suportul Al[10]_as4, s-a obținut o dispersie înaltă a fazelor active catalitice, prezența acestora fiind identificată cu ajutorul analizei EDX. De asemenea, trebuie scos în evidență faptul că în cazul seriei preparate pe suportul cu conținut de aluminiu nu există faze externe de oxizi metalici, întreaga cantitate fiind încorporată în mezoporii suportului. Pe de altă parte, în ceea ce privește probele sintetizate pe suportul Fe[10]_as4, fazele catalitice active, deși se regăsesc în totalitate în interiorul mezostructurii, nu au mai atins același nivel de dispersie ca în cazul celor depuse pe suportul cu Al, însă dimensiunile nanoparticulelor corespunzătoare acestora nu depășesc dimensiunea porilor și doar pe alocuri sunt confinate în pori. În cazul tuturor celor trei probe se poate observa faptul că în vecinătatea cristalitelor de dimensiuni mai mari se pot identifica particule de mici dimensiuni atât în interiorul porilor cât și în pereții suportului.

Putem astfel concluziona că din punct de vedere structural, prezența ionilor de Al și Fe influențează major dispersia fazelor active catalitice.

3.2.3. APLICAȚII CATALITICE

3.2.3.1. PROPRIETĂȚI CATALITICE ALE SUPORTURILOR

Ca și în cazul materialelor de tip Fe-SBA-15 sintetizate prin metoda "ajustării pH-ului", performanțele catalitice ale materialelor Fe/SBA-15 sintetizate prin metoda "infiltrării topituri" au fost studiate în reacția de oxidare Fenton a colorantului azoic Reactive Red 120 (RR120). În cazul acestor probe au fost efectuate doar testele preliminare de decolorare urmând să se efectueze studii mai amănunțite în vederea determinării gradului de mineralizare a carbonului organic și stabilitatea catalizatorilor împotriva leaching-ului.

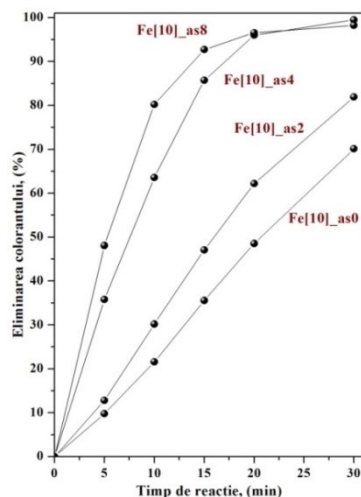


Figura III.33. Eficacitatea în eliminarea colorantului în funcție de timp pentru catalizatorii Fe/SBA-15 la diferiți timpi de infiltrare (condiții de reacție: 100 mg L^{-1} RR120, 1 g L^{-1} catalizator, $\text{pH}_i=3.5$, $4 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, 50°C).

Figura III.33 ilustrează eficacitatea în eliminarea colorantului pentru materialele sintetizate prin metoda "infiltrării topituri". După cum se poate observa, catalizatorii preparați la timpi mari de infiltrare (i.e., 4 și 8 zile) prezintă cele mai mari grade de degradare a coloranului RR120, fiind capabili să elimine în doar 30 de minute colorantul azoic..

Materialele sintetizate la timpi mici de infiltrare (i.e., 0 și 2 zile) prezintă de asemenea activități remarcabile, determinând degradarea colorantului în proporție de peste 70 și respectiv 84% în doar 30 de minute și fiind capabile să degradeze total reactantul în 60 și respectiv 50 de minute. Putem concluziona faptul că prin metoda MI s-au obținut materiale catalitice de calitate, care pot fi utilizate cu succes în reacția de oxidare Fenton.

3.2.3.2. PROPRIETĂȚI CATALITICE ALE METALELOR TRANZIȚIONALE DEPUSE

Proprietățile catalitice ale materialelor caracterizate anterior au fost evaluate în reacția de hidrogenare a cinamaldehydei. Testul catalitic a fost realizat într-un reactor sub presiune (10 bar), în fază lichidă, în următoarele condiții: temperatura de 130 °C, 1 ml trans-cinamaldehydă, 40 ml izopropanol în calitate de solvent, 0.25 g catalizator redus în prealabil, iar viteza de rotație a agitatorului a fost setată la 750 rpm.

Figura III.34 redă activitatea catalitică a celor două serii de catalizatori sintetizați utilizându-se în calitate de suporturi materialele preparate prin ”infiltrarea topiturii” ce conțin fer sau aluminiu și a seriei de catalizatori utilizați ca referință. Se poate observa că în cazul materialelor catalitice pe suportul cu conținut de Al, conversia cea mai mare se atinge în cazul probei Cu/Al[10]_as4, ajungând la o valoare de 37%, lucru ce poate fi explicat prin temperatura joasă de activare utilizată pentru testul catalitic. Pentru celelalte două probe activitatea scade dramatic, deoarece așa cum reiese din profilul RTP, în cazul catalizatorului de CuCo o parte din speciile de cobalt se reduc la temperaturi înalte atribuite aluminaților. În ceea ce privește proba monometalică de cobalt, speciile active se reduc la temperaturi mult mai mari față de temperatura de reducere aplicată catalizatorilor, premergător testului catalitic, deoarece se află în interacțiune puternică cu suportul formând faze de aluminat foarte stabile la reducere.

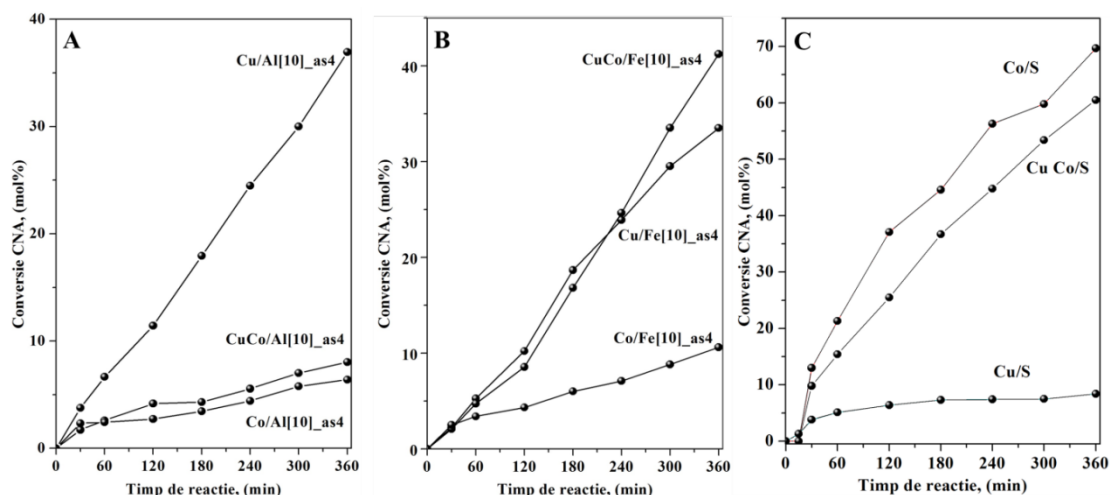


Figura III.34 Activitatea catalitică a catalizatorilor pe suportul Al[10]_as4(A), pe suportul Fe[10]_as4 (B) și referințele pe suport de tip SBA-15 calcinat (C) (condiții de reacție: 0.265 mg catalizator redus, 1 mL CNA, 40 mL izopropanol, 10 bar H_2 , 130 °C, 750 rpm)

În ceea ce privește seria preparată pe suportul Fe[10]_as4, putem constata o creștere a activității în cazul catalizatorului de CuCo de aproximativ 4 ori, comparativ cu proba pe suportul cu Al, fapt datorat formării spinelului de CuCo care se reduce la temperaturi mult mai joase față de speciile de silicați formați de ionii de cobalt care nu intră în componența spinelului. Pentru catalizatorul de Cu putem observa un comportament relativ asemănător cu cel al catalizatorului pe suportul cu conținut de Al, cauzat de scăderea temperaturii de reducere dată de prezența ionilor de fer care stabilizează diferit speciile de Cu față de o silice mezoporoasă, determinând scăderea

dimensiunii particulelor de cupru însă nu la valori suficient de mici pentru o creștere considerabilă a activității catalitice. Pe de altă parte putem observa faptul că nici ionii de aluminiu și nici cei de fier nu au o influență benefică asupra activității catalitice a ionilor de Co, deoarece așa cum reiese din profilele de reducere termoprogramată, înalta dispersie a nanoparticulelor conduce la reductibilitate scăzută a speciilor de cobalt, care se pot activa doar la temperaturi foarte ridicate.

În **Tabelul III.9** sunt redate rezultatele catalitice obținute în urma testării celor trei serii de catalizatori în reacția de hidrogenare a trans-cinamalhidei.

Tabel III.9 Centralizator al rezultatelor catalitice

Probă	Condiții test/Performanțe catalitice [X_{CNA} după 360 min. de reacție; S_{PROD} la izoconversie: $X_{CNA} \sim 20\%$]			
	P=10 bar; 130 °C, 1 mL CNA, 40 mL iPOH, 250 mg cat.			
	$X_{CNA}, \%$	$S_{CNOL}, \%$	$S_{HCNA}, \%$	$S_{HCNOL}, \%$
Cu Al[10] as4 #	37	35.6	46.8	17.6
CuCo/Al[10] as4 #	8	+40.3	+47.6	+12.1
Co/ Al[10] as4 *	6.4	+23.8	+64.5	+11.6
Cu/ Fe[10] as4 #	33.5	44.10	40.5	15.4
CuCo/Fe[10] as4 #	41.2	51	35.7	13.3
Co/Fe[10] as4 *	10.6	+26.5	+59.5	+14
Cu/S #	8.4	32.3	14.8	2.6
CuCo/S #	60.5	50.8	42.6	6.5
Co/S *	69.7	+49.3	+35.4	+15.3

#reducere la 350 °C ; *reducere la 500 °C; iPOH – 2-propanol; + S_{PROD} la $X_{CNA} \leq 10\%$.

3.3. NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE MULTIFUNCȚIONALE HIBRIDE

3.3.1. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA SUPORTURILOR HIBRIDE TIP ORGANIC/SILICE SBA-15

Cel de-al treilea studiu din cadrul capitolului de rezultate originale este dedicat materialelor hibride de tip organic/silice SBA-15. Pentru atingerea acestui obiectiv, suportul de tip SBA-15 în formă necalcinată a fost supus unei etape de extracție cu ajutorul etanolului pentru îndepărtarea unei fracțiuni a surfactantului prezent în porii suportului după sinteză. Acest lucru are în vedere păstrarea unei cantități de agent de structurare în porii suportului pentru evidențierea influenței acestuia asupra dispersiei fazei active catalitic, în acest caz fiind vorba despre ionii de cupru. În vederea obținerii de rezultate cât mai interesante s-a avut în vedere în prima etapă, optimizarea suportului. În acest sens, materialul mezoporos SBA-15 a fost supus extracției cu etanol la diferiți timpi de extracție pentru a studia influența cantității de agent tensioactiv asupra proprietăților fizico-chimice și catalitice ale materialelor preparate. Astfel, în cadrul studiului de optimizare s-a avut în vedere extracția Pluronicului P123 timp de 1 oră, 5 ore și 10 ore (materialele au fost notate SBA-15_xh, unde x reprezintă numărul de ore în care suportul a fost supus extracției).

3.3.2. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOPARTICULELOR METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE HIBRIDE

Pentru a investiga efectul mediilor hibride de tip PEO/silice generate prin extracția parțială a P123 din porii suportului SBA-15 asupra morfo-structurii, reductibilității, stabilității termice, dispersiei și performanțelor catalitice ale nanoparticulelor metalice, s-a ales drept fază metalică cuprul. Acest metal prezintă un interes particular deoarece, față de alte metale tranziționale, este

difficil de a fi dispersat sub formă de nanoparticule de dimensiuni mai mici de 10 nm și care să fie stabile termic, cu atât mai mult când gradul de încărcare este mai mare de 5 wt.%. Studiile realizate în această direcție au fost divizate în trei categorii după cum urmează:

- în primul rând s-a studiat efectul concentrației P123 rămas în urma extracției asupra proprietăților fizico-chimice și catalitice ale nanoparticulelor de cupru, la o încărcare constantă în cupru (5 wt.%);
- în următoarea etapă, s-a selectat suportul cu proprietăți optime și s-a variat cantitatea de cupru astfel, încât să poată fi determinată concentrația maximă de cupru care poate fi dispersată sub forma de NP de dimensiuni mici și stabile;
- în final, pe suportul optimizat, s-au despus particule bimetalice de tip CuNi și CuCo în care faza predominantă este cuprul.

1.3.2.1. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOPARTICULELOR DE Cu PE SUPORTURI DE TIP P123/SBA-15 CU GRADE DIFERITE DE ÎNCĂRCARE CU P123

Au fost sintetizate materiale catalitice prin încorporarea de ioni de cupru prin metoda IWI-MD, utilizându-se încărcări de 5 wt % fază metalică. Aceste probe au fost denumite Cu/SBA-15_xh, unde x reprezintă numărul de ore la care suportul a fost supus extracției cu etanol. Toate probele astfel preparate, au fost supuse calcinării premergător metodelor de caracterizare la 500 °C, pentru 6 ore, cu o viteză de încălzire de 1.5 °C min⁻¹.

Tabelul III.11 Analiza elementală, proprietățile texturale și dimensiunea cristalitelor pentru materialele impregnate cu ioni de cupru

Probă	Cu, wt%	S _{BET} , m ² .g ⁻¹	S _{micro} , m ² .g ⁻¹	V _{pori} , cm ³ .g ⁻¹	V _{micro} , cm ³ .g ⁻¹	D _{pori} , nm (NL-DFT)	d _{DRX} (nm)	P123, wt% (TG)
Cu/SBA-15_1h	6.8	458	27	1.15	0.02	8.0	n.d	17
Cu/SBA-15_5h	5.8	649	120	1.08	0.05	8.5	n.d	15
Cu/SBA-15_10h	5.7	539	40	1.32	0.03	8.0	n.d.	14
Cu/SBA-15_c	4.6	701	112	1.06	0.05	8.1	31	0

S_{BET} este suprafața specifică obținută folosind ecuația BET; S_{micro} este suprafața microporilor obținută din metoda t-plot; V_{pori} este volumul porilor măsurat la P/P₀ = 0.97; V_{micro} este volumul microporilor obținut prin metoda t-plot; D_{pori} este diametrul porilor determinat prin algoritmul NL-DFT pentru pori cilindrici/model de echilibru.

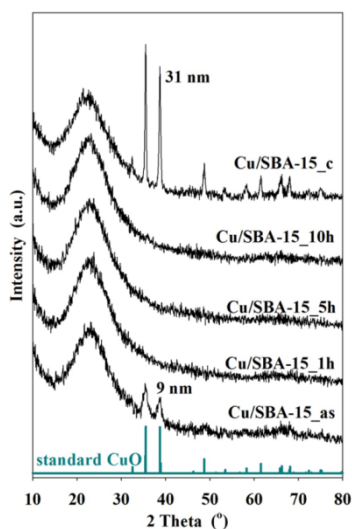


Figura III.38 Difractogramele de raze X înregistrate la unghiuri mari pentru materialele ce conțin forme oxidice de cupru

Difractogramele de raze X la unghiuri mari, înregistrate pentru materialele calcinate în intervalul $2\theta = 20 - 80^\circ$ sunt redată în **Figura III.38**. În cazul probei preparată pe suport calcinat putem observa picuri de difracție bine definite, de intensitate ridicată, caracteristice oxidului de cupru monoclinic (ICDD 048-1548). Aplicându-se ecuația Scherrer s-a putut calcula dimensiunea medie a cristalitelor de CuO, acestea având valoare de 31 de nm. Acest rezultat sugerează că o cantitate importantă de precursor metallic este transportat la suprafața externă în timpul activării termice. Așa cum se poate observa, pentru materialele preparate pe suporturile extrase nu au fost identificate picuri de difracție specifice, fapt ce denotă înalta dispersie a oxidului în matricea de SBA-15. Pentru a face o comparație, a fost inclusă în grafic și difractograma pentru un material catalitic sintetizat pe un suport necalcinat și așa cum se poate constata și în acest caz proba prezintă picuri de difracție specifice cristalitelor de CuO însă de această dată de intensitate mai redusă. Prin aceeași ecuație aplicată în cazul materialului Cu/SBA-15_c, a fost calculată dimensiunea cristalitelor de CuO, acestea având valoarea de 9 nm. Putem astfel concluziona că prezența unei concentrații ridicate de agent de structurare în mezoporii suportului nu are un efect benefic asupra dispersiei precursorului de cupru, în timp ce reziduurile organice rămase în mezostructură în urma extracției cu etanol au un rol crucial asupra dispersiei.

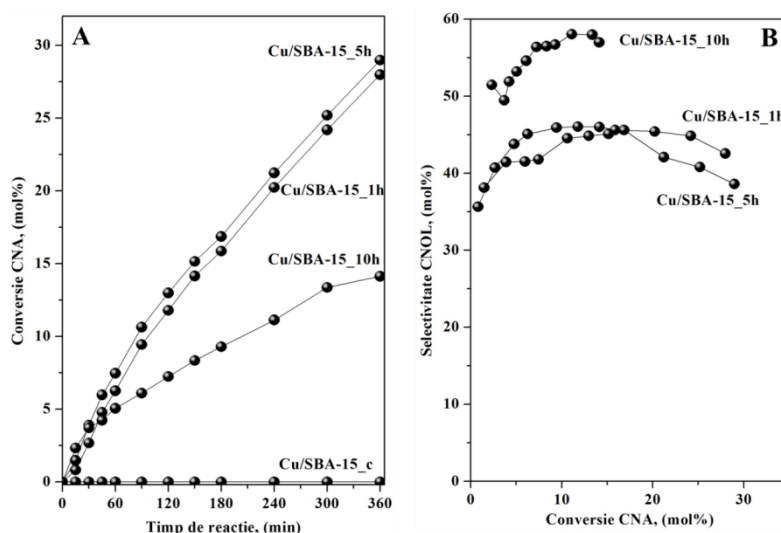


Figura III. 40 Activitatea catalitică (A) și selectivitatea (B) catalizatorilor pe bază de cupru (condiții de reacție: 0.265 mg catalizator redus, 1 mL CNA, 25 mL carbonat de propilen, presiune atmosferică, 150 °C, 900 rpm)

Curbele de conversie și selectivitate sunt incluse în **Figura III.40** și așa cum se poate observa în cazul probei Cu/SBA-15_c activitatea catalitică este egală cu zero. Pe de altă parte, pentru catalizatorii sintetizați pe suporturile extrase, putem observa influența suportului asupra dimensiunii particulelor de Cu dar și asupra activității. Pentru catalizatorii sintetizați pe suporturile extrase conversia crește în ordinea Cu/SBA-15_10h < Cu/SBA-15_1h < Cu/SBA-15_5h având următoarele valori 14%, 28% și respectiv 29%. În schimb, selectivitatea la CNOL crește în ordinea Cu/SBA-15_1h < Cu/SBA-15_5h < Cu/SBA-15_10h având ca valori 45%, 45% și respectiv 56%. Reamintim că molecula de CNA conține două legături duble conjugate în catena laterală, C=C și C=O, legătura carbonilică necesitând un catalizator chemoselectiv.

În urma acestor caracterizări și teste catalitice, putem concluziona faptul că materialul Cu/SBA-15_5h prezintă cea mai înaltă conversie în condiții de presiune atmosferică și astfel suportul extras timp de 5 ore reprezintă un suport optim pentru a studia influența gradului de încărcare cu precursor metallic asupra dispersiei și dimensiunii cristalitelor.

1.3.2.2. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOPARTICULELOR DE Cu PE SUPORTURI DE TIP P123/SBA-15 CU DIFERITE GRADE DE ÎNCĂRCARE CU CUPRU

În urma studiului de optimizare a gradului de extracție cu etanol a agentului de structurare, s-a ales ca suport pentru prepararea de materiale catalitice chemoselective pe bază de cupru, suportul SBA-15_5h. Astfel, s-a preparat o serie de eșantioane cu diferite grade de încărcare cu fază metalică pentru studierea influenței gradului de încărcare cu cupru asupra proprietăților morfo-structurale, a reductibilității, dispersiei, dar și asupra proprietăților catalitice în hidrogenarea cinamaldehydei. În acest sens s-au sintetizat patru probe cu încărcări de 5, 10, 20 și 25 wt % fază metalică de cupru. Pentru simplificarea codificării, aceste materiale au fost notate cu xCu/SBA-15_5h, unde x reprezintă gradul de încărcare. Înainte de studierea proprietăților fizico-chimice, probele au fost calcinate timp de 6 ore la 500 °C, cu o rampă de 1,5 °C min⁻¹, iar înainte de testul catalitic, acestea au fost reduse sub flux de H₂ la o temperatură de 350 °C timp de 10 ore.

Tabelul III.12 Proprietățile texturale, structurale și chemosorbția N₂O pentru materialele cu diferite grade de încărcare cu precursori de cupru

Probă	DRX unghiuri mici		S _{BET} , m ² ·g ⁻¹	S _{micro} , m ² ·g ⁻¹	V _{pori} , cm ³ ·g ⁻¹	V _{micro} , cm ³ ·g ⁻¹	D _{pori} , nm (NL-DFT)	Chemosorbție N ₂ O la 70 °C		
	d ₁₀₀ , nm	a ₀ , nm						d _{Cu} , nm	D, %	S _{Cu} , m ² _{Cu} · g _{cat} ⁻¹
SBA-15_5h	10.2	11.8	802	69	1.86	0.05	9.0	-	-	-
5Cu/SBA-15_5h	9.7	11.2	638	95	1.10	0.047	8.4	1.1	90.6	29.4
10Cu/SBA-15_5h	9.9	11.4	809	177	1.23	0.082	6.0 – 8.4	2.2	44.6	30.2
20Cu/SBA-15_5h	9.9	11.4	643	120	0.95	0.054	7.0 – 8.1	3.8	25.9	35
25Cu/SBA-15_5h	9.5	10.9	214	30	0.43	0.013	6.0	3.4	29.7	50.2

S_{BET} este suprafața specifică obținută folosind ecuația BET; S_{micro} este suprafața microporilor obținută din metoda *t*-plot; V_{pori} este volumul porilor măsurat la P/P₀ = 0.97; V_{micro} este volumul microporilor obținut prin metoda *t*-plot; D_{pori} este diametrul porilor determinat prin algoritmul NL-DFT pentru pori cilindrici/model de echilibru.

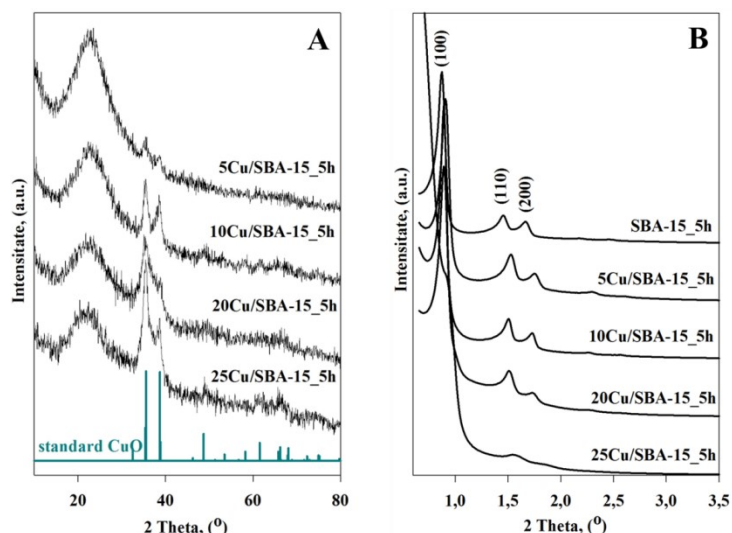


Figura III.42 Difractogramele de raze X la unghiuri mari (A) și unghiuri mici (B) pentru materialele Cu/SBA-15_5h cu grade diferite de încărcare

În urma analizei DRX la unghiuri mari au fost înregistrate difractogramele ilustrate în **Figura III.42.A**. Toate probele prezintă un pic intens la valori ale unghiului 2θ de aproximativ 22° caracteristic siliceei amorfe. De asemenea, probele prezintă picuri de difracție caracteristice oxidului

de cupru (ICDD 048-1548) de dimensiuni și intensități diferite, care cresc odată cu creșterea gradului de încărcare. Forma largă a picurilor de difracție oferă informații despre dimensiunea și localizarea nanoparticulelor, astfel: (i) în cazul probei cu încărcare de 5 wt% putem vorbi de particule de dimensiuni de până în 5 nm localizate pe suprafața internă porilor, (ii) materialul 10Cu/SBA-15_5h prezintă picuri de difracție caracteristice unor cristalite de 8-9 nm confinate în pori, (iii) proba cu 20 wt% conține particule de 15-20 nm localizate în mezoporii largi formați în urma degradării structurii de silice în timpul etapei de calcinare, (iv) iar materialul cu 25 wt% are în componență cristalite de 20-25 nm localizate în mezoporii obținuți în urma alterării siliceii.

Difractogramele la unghiuri mici pentru materialele calcinate pe bază de cupru cu diferite grade de încărcare sunt ilustrate în **Figura III.42.B**. Pe baza acestora au fost calculați parametrii corespunzători spațierii d ai planului (100) și parametrul celulei elementare, a_0 , care sunt redați în **Tabelul III.12**. Ca o primă observație, toate probele prezintă cele trei picuri indexate planurilor de difracție (100), (110) și (200), caracteristice ordonării poroase hexagonale 2D care ilustrează ordonarea mezoporoasă la mare distanță (Zhao et al., 1998; Joo et al., 2002). Scăderea în intensitate a picului indexat planului (100) oferă informații asupra localizării nanoparticulelor de CuO și anume prezența acestora în mezoporii structurii suportului. De asemenea, în cazul probei cu încărcare de 25 wt%, forma difractogramei sugerează o alterare a structurii caracteristice materialelor de tip SBA-15, rezultat în concordanță cu analizele prezentate anterior.

Microscopia electronică de transmisie (MET) cuplată cu spectroscopia de energie dispersivă de raze X (EDX) au fost utilizate pentru caracterizarea structurii poroase, distribuția nanoparticulelor în porii suportului SBA-15 și respectiv compoziția chimică. Imaginile MET sunt în perfectă concordanță cu analizele prezentate anterior. Astfel, în cazul probei 5Cu/SBA-15_5h se poate observa faptul că structura tipică de SBA-15 se menține atât în urma extracției cât și a impregnării, porii având dimensiuni de 8 nm, iar nanoparticulele sunt înalt dispersate în porozitate, neputând fi observate cristalite de mari dimensiuni la suprafața externă a suportului. Pentru proba cu încărcare de 10 wt% se poate constata prezența cristalitelor de CuO confinate în pori, formându-se astfel pori de tip călimară. Materialele cu grade de încărcare superioare (i.e., 20, 25 wt%) prezintă zone cu porozitate regulată, dar și zone care ilustrează o structură afectată, formându-se astfel mezopori largi.

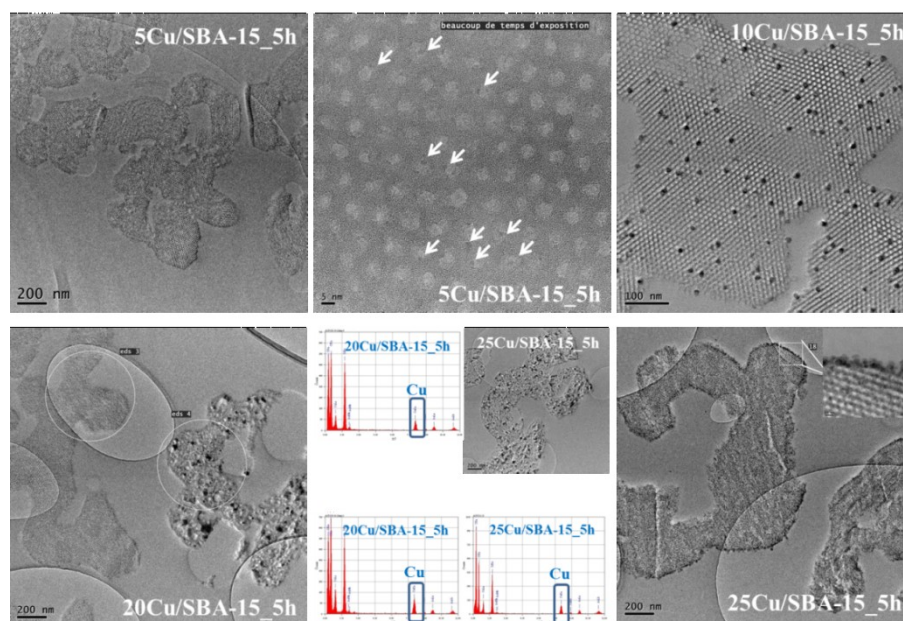


Figura III.44 Imagini MET pentru materialele cu diferite grade de încărcare cu CuO

Particularitatea acestor materiale o reprezintă distribuția neuniformă a CuO în mezostructură. Astfel, există zone în care faza activă este înalt dispersată fiind posibilă identificarea doar cu ajutorul analizei EDX așa cum este redat în **Figura III.44**, dar există și zone cu pori confinați și zone în care structura de SBA-15 a fost alterată, formându-se mezopori largi în cadrul cărora oxidul de cupru a segregat, formând particule de dimensiuni mai mari (i.e., 10-20 nm). De asemenea, proba 25Cu/SBA-15_5h prezintă zone în care nanoparticulele de CuO se regăsesc pe suprafața externă a granulelor de SBA-15 însă nu se află în afara suportului. Gradele de încărcare au fost confirmate prin analiza EDX, realizându-se o medie între toate zonele analizate.

Catalizatorii au fost testați în reacția de hidrogenare a cinalaldehidei în fază lichidă, sub presiune (10 bar H₂). În **Figura III.45** sunt prezentate curbele de conversie pentru catalizatorii pe bază de Cu, iar în **Tabelul III.13** sunt centralizate rezultatele catalitice obținute în cadrul acestui studiu. În condițiile de activare/reacție utilizate, au fost obținute activități catalitice excelente pentru toate probele. Corelând activitatea catalitică cu rezultatele analizelor efectuate pentru caracterizarea fizico-chimică, se poate constata absența fenomenelor de sinterizare a NP de cupru în urma etapei de activare sub flux de hidrogen, speciile de cupru fiind în interacțiune puternică cu suportul. Utilizarea suportului hibrid, face posibilă stabilizarea nanoparticulelor de cupru și obținerea de catalizatori cu activități catalitice remarcabile, la grade de încărcare foarte mari.

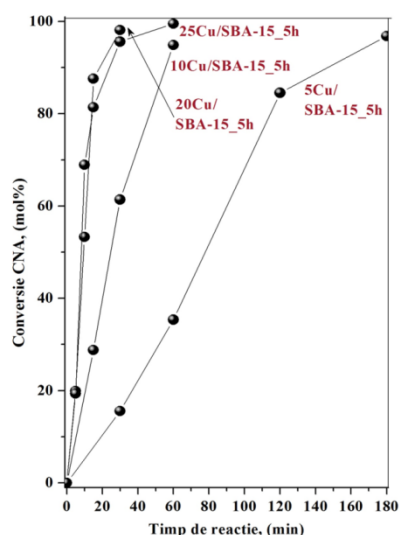


Figura III.45 Activitatea catalitică a catalizatorilor pe bază de Cu cu diferite grade de încărcare (condiții de reacție: 0.265 mg catalizator redus, 1 mL CNA, 40 mL izopropanol, 10 bar H₂, 130 °C, 750 rpm)

Timpul necesar pentru atingerea conversiei totale a reactantului scade odată cu creșterea gradului de încărcare, însă activitatea cea mai mare a fost atinsă de către catalizatorul cu 20 wt% Cu, testul catalitic finalizându-se în numai 30 de minute. Dezavantajul acestor materiale constă în faptul că nu sunt selective la CNOL, catalizatorii de cupru prezentând selectivități ridicate la aldehida nesaturată HCNA (**Tabelul III.13**).

Tabelul III.13 Proprietățile catalitice ale catalizatorilor pe bază de cupru

Catalizator	Condiții test/Performanțe catalitice [X_{CNA} după 180 min. de reacție; S_{PROD} la izoconversie: $X_{\text{CNA}} \sim 20\%$]			
	P=10 bar; 130 °C, 1 mL CNA, 40 mL iPOH, 250 mg cat., temperatura de reducere 350 °C			
	X_{CNA} , %	S_{CNOL} , %	S_{HCNA} , %	S_{HCNOL} , %
5Cu/SBA-15_5h	96.8	28	48.9	23.1
10Cu/SBA-15_5h	94.9	15.1	60.1	24.8
20Cu/SBA-15_5h	98.1	18.3	44.3	37.4
25Cu/SBA-15_5h	99.5	21.5	42.9	35.6

1.3.2.3. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOPARTICUELORE BIMETALICE DE CuNi ȘI CuCo PE SUPORTURI DE TIP P123/SBA-15

Scopul studiului inclus în această teză a fost de a combina efectul adăugării celui de-al doilea metal cu efectul de stabilizare al resturilor de EO rămase după extracție parțială cu etanol asupra caracteristicilor morfo-structurale, stabilizării, reductibilității, dispersiei și performanțelor catalitice ale materialelor bimetalice care conțin preponderent cupru. În acest sens, au fost sintetizate probe bimetalice de tip CuNi și CuCo, utilizându-se o încărcare de 5 wt% și cu un raport masic între cele două elemente de 4:1, prin impregnare IWI-MD. Probele au fost supuse calcinării la 500 °C, cu o viteză de încălzire de 1,5 °C min⁻¹.

Difractogramele de raze X înregistrate la valori ale unghiului 2θ între 20° și 80° sunt ilustrate în **Figura III.47.A**. Proba monometalică și cea care conține și cobalt prezintă picuri slabe ca intensitate caracteristice CuO monoclinic (ICDD 047-1049), indicând prezența particulelor de dimensiuni de maxim 5 nm. Pentru materialul ce conține atât Cu cât și Ni difractograma nu prezintă picuri de difracție specifice celor două faze oxidice, ceea ce indică în mod cert o dispersie înaltă a fazelor cristaline ce au dimensiuni sub limita de detecție a DRX (~3 nm).

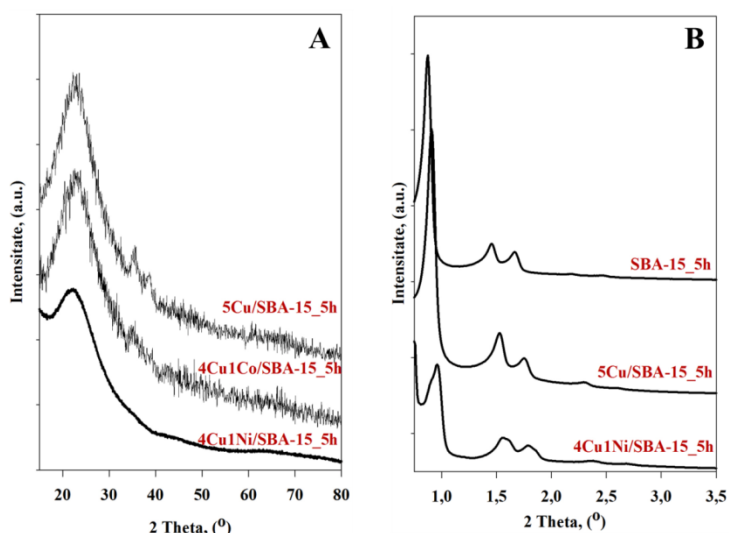


Figura III.47 Difractogramele de raze X la unghiuri mari (A) și la unghiuri mici (B) pentru formele oxidice ale materialelor sintetizate pe suportul hibrid

Figura III.47.B redă difractogramele la unghiuri mici colectate pentru materialele în formă calcinată. Ca primă observație, toate probele prezintă trei picuri de difracție indexate planurilor (100), (110) și (200), caracteristice aranjamentelor poroase hexagonale 2D care conțin ordonare mezoporoasă la mare distanță (Zhao et al., 1998; Joo et al., 2002). Nu s-au observat modificări semnificative ale intensităților picurilor de difracție, ceea ce denotă o ordonare similară a mezoporiilor primari cu parametri structurali comparabili. Scăderea ușoară în intensitate a picului indexat planului (100) pentru proba ce conține Ni poate fi explicată prin prezența nanoparticulelor oxidice în mezopori.

Morfologia și dimensiunea nanoparticulelor, precum și localizarea acestora în porii suportului, au fost studiate cu ajutorul microscopiei electronice de transmisie (**Figura III.49**). Din rezultatele analizelor BET și DRX reiese faptul că SBA-15 parțial extras reprezintă un suport adecvat pentru impregnare. Astfel, în cazul probei 5Cu/SBA-15_5h se poate observa faptul că structura tipică de SBA-15 se menține atât în urma extracției cât și a impregnării, porii având dimensiuni de 8 nm, iar nanoparticulele sunt înalt dispersate în pori, neputând fi observate cristalite de mari dimensiuni la suprafața externă a suportului. Totuși, la rezoluție înaltă pot fi observate nanoparticule cu dimensiuni de aproximativ 2 nm (sub formă de puncte de culoare mai închisă, ca

cele indicate de săgeți) înalt dispersate în porii materialului. Microanaliza punctuală EDX a evidențiat prezența formelor oxidice într-un raport apropiat cu cel luat în calcul la sinteza materialelor, indicând o dispersie omogenă a elementelor în interiorul suportului.

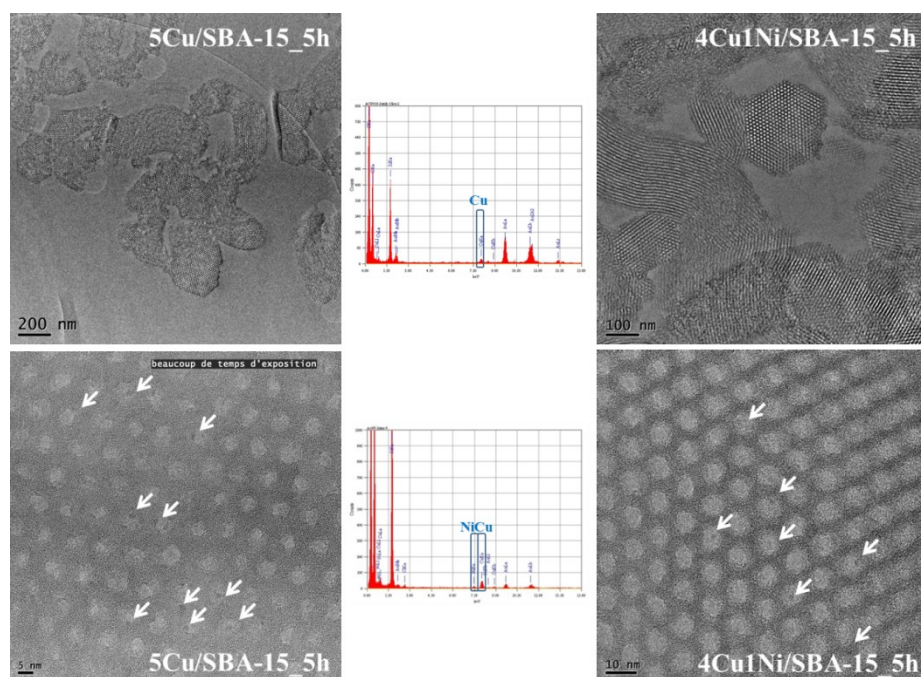


Figura III.49 Imagini MET reprezentative pentru materialele oxidice

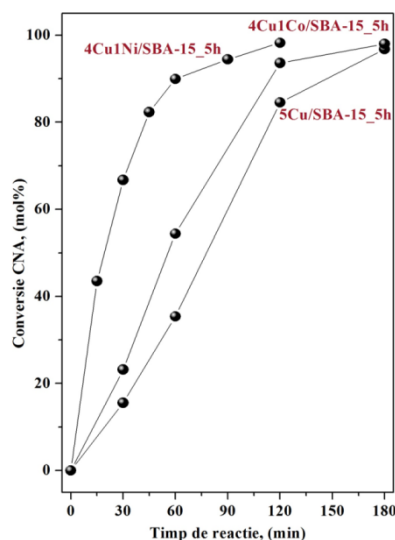


Figura III.50 Activitatea catalitică a catalizatorilor mono și bimetalici sintetizați pe suportul hibrid SBA-15-5h (condiții de reacție: 0.265 mg catalizator redus, 1 mL CNA, 40 mL izopropanol, 10 bar H_2 , 130 °C, 750 rpm)

Tabelul III.15 Proprietățile catalitice ale catalizatorilor mono și bimetalici

Catalizator	Condiții test/Performanțe catalitice [X_{CNA} după 60 min. de reacție; S_{PROD} la izoconversie: $X_{CNA} \sim 40\%$]			
	P=10 bar; 130 °C, 1 mL CNA, 40 mL iPOH, 250 mg cat., temperatura de reducere 350 °C			
	X_{CNA} , %	S_{CNOL} , %	S_{HCNA} , %	S_{HCNOL} , %
5Cu/SBA-15_5h	35.4	28	48.9	23.1
4Cu1Co/SBA-15_5h	54.4	18.9	46.9	34.2
4Cu1Ni/SBA-15_5h	89.8	10.6	69.2	20.2

După reducerea la 350 °C sub flux de hidrogen, performanțele catalitice ale materialelor prezentate anterior, au fost evaluate în reacția de hidrogenare a cinamaldehydei (CNA) în fază lichidă, sub presiune. **Figura III.50** ilustrează variația conversiei totale a CNA versus timpul de reacție pentru toți catalizatorii. Se poate observa că adăugarea de Co nu are o influență majoră asupra activității catalitice față de omologul monocomponent, fiind înregistrate valori similare atât în ceea ce privește timpul necesar conversiei totale a reactantului, cât și din punct de vedere al selectivității la cei trei produși rezultați în urma reacției chimice. O îmbunătățire semnificativă a fost înregistrată în cazul probei 4Cu1Ni/SBA-15_5h, care a transformat complet CNA în doar 120 de minute. Această creștere în activitatea catalitică poate fi pusă pe seama numărului mai mare de centre active accesibile, caracterizate de o dispersie mai înaltă a speciilor de Cu^0 și Ni^0 (Dragoi et al., 2013; Mäki-Arvela et al., 2005; Valange et al., 2005).

CONCLUZII GENERALE

1.1. NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE MULTIFUNCȚIONALE DE TIP Me-SBA-15

- **SUPORTURI DE TIP Fe-SBA-15 SINTETIZATE PRIN METODA AJUSTĂRII pH-ULUI**
 - ✚ În urma studiului influenței valorii pH-ului de ajustare asupra gradului de încorporare a speciilor de Fe în matricea mezoporoasă de SBA-15 s-a observat că odată cu creșterea valorii pH-ului, crește și cantitatea de precursor de fer încorporată în matricea mezostructurată.
 - ✚ Ajustarea pH-ului la valoarea 8 permite încorporarea completă a cantității de precursor metalic introdusă în sinteză, însă în cazul materialelor pe bază de fer, structura de silice este alterată din cauza proceselor de hidroliză a silicei, ce au loc la pH ușor bazic, ceea ce conduce la formarea fazelor mixte Si-Fe cel mai probabil ca urmare a descompunerii unor formațiuni de tip (filo)silicați în etapa de calcinare.
 - ✚ În cazul materialului bimetalic Fe-Al se poate concluziona faptul că introducerea speciilor de Al ajută la consolidarea structurii de silice, obținându-se materiale înalt ordonate ce conțin cele două metale înalt dispersate în porii mezostructurii.
- **SUPORTURI DE TIP Me-SBA-15 SINTETIZATE PRIN METODA AJUSTĂRII pH-ULUI**
 - ✚ În urma studiului de optimizare, corelat cu datele din literatură, s-a ajuns la concluzia că pentru încorporarea completă a heteroatomilor în structura de tip SBA-15, este necesar un pH de ajustare în intervalul 7-8.
 - ✚ În vederea studierii efectului heteroatomului asupra încorporării și gradului de dispersie a MNP în porii suportului, a fost sintetizată o serie de materiale pe bază de SBA-15 dopat cu Al, Fe sau Ga cu diferite grade de încărcare.
 - ✚ Pentru materialele pe bază de Al (5, 10 și 20%) s-a observat că odată cu creșterea cantității de Al introdusă în sinteză, crește și stabilitatea structurii, fiind împiedicate procesele de hidroliză a silicei.
 - ✚ În ceea ce privește materialele pe bază de Fe s-a remarcat că nu se poate încorpora o cantitate mai mare de 5 % și de asemenea că în absența ionilor de Al, matricea de SBA-15 este alterată, identificându-se aproximativ jumătate din cantitatea de Fe sub formă de faze oxidice mixte de Si și Fe situate la suprafața externă a suportului, probabil un amestec de nanocristalite fibroase de silicați de fer și oxid amorf de fer provenite din descompunerea filosilicaților de fer.
 - ✚ Materialul sintetizat în prezența precursorilor de Ga prezintă o structură predominant ordonată, putând fi identificate și zone în care matricea este afectată, fapt ce poate fi pus pe seama capacității inferioare a galiului de a stabili silicea la pH ușor bazic comparativ cu ionii de Al.
- **NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE SUPORTURI DE TIP Me-SBA-15**
 - ✚ În urma caracterizării probelor pe bază de Cu, se poate observa influența majoră a prezenței heteroatomilor în structura suportului asupra dispersiei și stabilității termice a NP; în cazul suporturilor dopate cu Fe, precum și în cazul probelor cu conținut mic de Al (5, 10 %) se poate observa un comportament asemănător cu al materialelor catalitice pe bază de Cu sintetizate pe SBA-15 fără conținut de heteroatomi și anume prezența cristalitelor de CuO la suprafața externă a granulelor de suport. Pe de altă parte, așa cum reiese din analiza DRX, putem afirma că în cazul

suporturilor funcționalizate, dimensiunea cristalitelor este mult mai mică decât în cazul silicei, iar corelând aceste rezultate cu analiza MET putem spune că o cantitate de precursor a fost încorporată în porii materialului.

- Mezostucturile cu conținut ridicat de heteroatomi în structură (Al[20] și Ga[20]) au capacitatea de a încorpora complet precursorii de Cu în pori, prezentând în același timp și un grad ridicat de dispersie. Totuși, aceste două suporturi prezintă o influență diferită asupra stabilității NP de Cu, astfel pe suportul cu Al au fost identificate specii greu reductibile în interacțiune puternică cu suportul, conform analizei RTP, în timp ce în cazul probei sintetizate pe suportul cu Ga, speciile se află în interacțiune slabă sau medie cu suportul fiind susceptibile sinterizării în timpul etapei de reducere.
- Materialele catalitice pe bază de Co prezintă un comportament diferit în funcție de suportul utilizat obținându-se astfel particule de diverse dimensiuni și cu interacțiuni diferite cu suportul. Toate probele conțin cristalite de oxid de cobalt situate la suprafața externă a structurii mezoporoase așa cum reiese și din analiza DRX, însă în ceea ce privește speciile încorporate în structură fiecare catalizator prezintă un comportament diferit. Toate probele conțin și NP înalt dispersate de diferite dimensiuni care se reduc la temperaturi diferite așa cum poate fi observat în profilul RTP. Pe lângă acestea, eșantioanele preparate pe suporturile cu 20 % conținut de heteroatomi prezintă picuri de reducere la temperaturi de peste 700 °C, caracteristice (alumino)silicaților de Co greu reductibili.
- Probele bimetalice prezintă proprietăți diferite în funcție de suportul folosit pentru sinteză. În cazul tuturor probelor se poate observa formarea spinelului de forma $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, așa cum reiese din profilele RTP, însă pe lângă aceste specii, suporturile cu grade de încărcare mai mari în heteroatomi (10 și 20 % Al și 20 % Ga) prezintă și NP înalt dispersate de Cu sau Co care nu fac parte din spinel, fiind în interacțiune puternică cu suportul.

➤ APLICAȚII CATALITICE

❖ Reacția de oxidare de tip Fenton

- Materialele pe bază de Fe au fost testate în reacția de degradare a colorantului RR120 și putem afirma faptul că cel mai activ catalizator a fost FAS8, fiind capabil să degradeze rapid și complet colorantul RR120 în 30 de minute, fiind urmat de FS8 și FS6, care au avut activități relativ similare (60 de minute). Activitatea catalitică a fost considerabil redusă pentru catalizatorii preparați la valori de pH mai acid de 4 și 2. Tendința generală a reactivității indică faptul că încorporarea ferului în matricea de SBA-15 sub formă de specii active izolate și/sau înalt dispersate are un efect major în atingerea de activități catalitice ridicate în oxidarea colorantului RR120 din apele uzate.
- Gradul de eliminare TOC pentru soluția de colorant RR120 la sfârșitul procesului a atins valoarea de peste 60% pentru FAS8, demonstrând încă odată avantajul încorporării Al pe lângă Fe în matricea de SBA-15 pentru obținerea de catalizatori eterogeni eficienți de tip Fenton.

❖ Reacția de hidrogenarea a cinamaldehydei

- Prezența heteroatomilor în suporturi influențează major activitatea catalitică, în special în cazul catalizatorilor pe bază de cupru. Materialele catalitice care prezintă cristalite de Cu de dimensiuni mari la suprafața externă a suportului, prezintă același comportament precum proba de referință preparată pe SBA-15 fără heteroatomi, având o activitate neglijabilă, în jurul valorii de 8 %. O activitate de 10 ori mai mare a fost înregistrată pentru catalizatorul sintetizat pe suportul AS[20], acest lucru datorându-se dispersiei înalte și stabilității ridicate la sinterizare dată de interacțiunea puternică metal suport. De asemenea pentru acest catalizator s-a înregistrat și o îmbunătățire a selectivității la CNOL cu 10 %.
- În cazul catalizatorilor de Co întâlnim un comportament diferit, deoarece pentru suporturile cu un conținut ridicat de heteroatomi se obțin specii înalt dispersate, în interacțiune puternică cu suportul, sub formă de (alumino)silicați, care necesită temperaturi ridicate de reducere. Cea mai mare activitate s-a înregistrat pentru catalizatorul preparat pe suportul cu 10 % Al (93 % față de 70 % pentru Co/S) fapt ce poate fi explicat prin prezența NP de Co înalt dispersate care se află în interacțiune medie cu suportul, această probă conducând de asemenea la selectivități de 68.5 % la alcoolul cinamic, valoare cu 20 % mai mare față de referință.
- Catalizatorii bimetalici prezintă o activitate dependentă de cantitatea de metale care se regăsește sub formă de spineli, care se reduc la temperaturi joase. În cazul suporturilor cu conținut ridicat de heteroatomi (AS[10], AS[20] și GS[20]), se obțin și specii înalt dispersate de Cu și Co care se află

în interacțiune puternică cu suportul fiind astfel greu reductibile, ceea ce conduce la activități modeste de 30-40 %. Activități remarcabile au fost înregistrate în cazul catalizatorilor pe suporturile AS[5] și FS[10] cu valori de 97 respectiv 71.4 %, fapt ce poate fi explicat prin reducerea întregii cantități de fază catalitic activă. De asemenea și selectivitatea la cinamil alcool a fost îmbunătățită cu 10 %.

1.2. NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE MULTIFUNCȚIONALE DE TIP $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$

➤ SUPORTURI DE TIP Fe/SBA-15 SINTETIZATE PRIN METODA MI

- ✚ În urma studiului de optimizare a timpului de infiltrare, s-a ajuns la concluzia că după patru zile de infiltrare se obține o încorporare completă a precursorului metalic în porii suportului, sub formă înalt dispersată.

➤ SUPORTURI DE TIP $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ SINTETIZATE PRIN METODA MI

- ✚ Utilizându-se timpul de 4 zile de infiltrare, în cazul suportului cu conținut de Al s-a constatat încorporarea întregii cantități de precursor sub formă de NP înalt dispersate, în schimb, în cazul materialului pe bază de Ga s-a observat că se obțin zone ce conțin NP înalt dispersate și zone în care oxidul de galiu se regăsește confinat în porii suportului fapt ce a împiedicat utilizarea acestuia în vederea depunerii de faze active catalitice.

➤ NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE SUPORTURI DE TIP $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$

- ✚ În cazul materialelor catalitice sintetizate pe suportul ce conține Al se obțin comportamente diferite în funcție de faza catalitic activă introdusă. În cazul catalizatorului de Cu pot fi identificate două tipuri de NP: nanoparticule de mici dimensiuni care se află în interiorul porilor, în interacțiune slabă cu suportul și NP de dimensiuni mici aflate în interacțiune puternică cu suportul. Din acest motiv, se obține o distribuție duală a dimensiunii mărimii porilor și pe de altă parte două picuri de reducere în cazul profilului RTP.
- ✚ În cazul probei bimetalice se întâlnesc atât zone în care este prezent doar Cu sau doar Co în formă înalt dispersată în interacțiune puternică cu suportul, precum și zone în care au fost identificate faze de spinel de forma $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$.
- ✚ În ceea ce privește proba monometalică de Co au putut fi identificate trei tipuri de specii: NP de Co înalt dispersate, dar în interacțiune slabă cu suportul, NP înalt dispersate, în interacțiune puternică cu suportul, dar care se află cel mai probabil în zone fără aluminiu, precum și faze de Co înalt dispersate în interacțiune puternică cu suportul sub formă de aluminați.
- ✚ Pentru materialele preparate pe suportul infiltrat cu precursori de Fe, putem afirma faptul că atât în cazul probelor monometalice, cât și în cazul probei bimetalice se obțin faze confinate în porii suportului, obținându-se astfel sisteme duale de pori cu diametre de 6 respectiv 8.4 nm.

➤ APLICAȚII CATALITICE

❖ Reacția de oxidare de tip Fenton

- ✚ Catalizatorii preparați la timpi mari de infiltrare (i.e., 4 și 8 zile) prezintă cele mai mari grade de degradare a coloranului RR120, fiind capabili să elimine în doar 30 de minute colorantul azoic.
- ✚ Materialele sintetizate la timpi mici de infiltrare (i.e., 0 și 2 zile) prezintă de asemenea activități remarcabile, determinând degradarea coloranului în proporție de peste 70 și respectiv 84% în doar 30 de minute și fiind capabile să degradeze total reactantul în 60 și respectiv 50 de minute.

❖ Reacția de hidrogenarea a cinamaldehydei

- ✚ Activitatea materialelor pe bază de cupru sintetizate pe suporturile cu conținut de heteroatomi, este superioară probei preparate pe silice, acest lucru indicând o îmbunătățire a gradului de dispersie și a stabilității la sinterizare a nanoparticulelor de Cu. De asemenea, se poate constata o îmbunătățire a selectivității pentru toți cei trei produși de reacție, cu o creștere semnificativă la HCNA, de peste 40 %, comparativ cu 14.8 % înregistrată pe catalizatorul Cu/S.
- ✚ În ceea ce privește probele bimetalice, creșterea stabilității nanoparticulelor conduce la o scădere a activității materialelor sintetizate pe suporturile funcționalizate în condițiile de activare utilizate în aceste teste catalitice.

- ✚ În cazul probelor monometalice pe bază de cobalt, se observă o scădere importantă a activității catalitice din cauza stabilității înalte a nanoparticulelor obținute pe suporturile conținând heteroatomi, însă s-au înregistrat creșteri ale selectivității la HCNA la valori de peste 60 %.

1.3. NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE HIBRIDE P123/SBA-15

➤ NANOPARTICULE DE Cu DEPUSE PE SUPORTURI HIBRIDE P123/SBA-15 CU DIFERITE GRADE DE ÎNCĂRCARE CU P123

- ✚ Materialul Cu/SBA-15_5h prezintă cea mai înaltă conversie în condiții de presiune atmosferică și astfel suportul extras timp de 5 ore reprezintă un suport optim pentru a studia influența gradului de încărcare cu precursor metalic asupra dispersiei și dimensiunii cristalitelor.

➤ NANOPARTICULE DE Cu DEPUSE PE SUPORTURI HIBRIDE P123/SBA-15 CU DIFERITE GRADE DE ÎNCĂRCARE CU CUPRU

- ✚ În cazul probei 5Cu/SBA-15_5h se poate concluziona faptul că structura tipică de SBA-15 se menține atât în urma extracției cât și a impregnării, porii având dimensiuni de 8 nm, iar nanoparticulele sunt înalt dispersate în pori, neputând fi observate cristalite de mari dimensiuni la suprafața externă a suportului.
- ✚ Pentru proba cu încărcare de 10 wt% se poate constata prezența cristalitelor de CuO confinate în pori (în acord cu DRX), formându-se astfel pori de tip călimară (în acord cu BET).
- ✚ Materialele cu grade de încărcare superioare (i.e., 20, 25 wt%) prezintă zone cu porozitate regulată, dar și zone care ilustrează o structură afectată, formându-se astfel mezopori largi, în conformitate cu analiza BET. Particularitatea acestor materiale o reprezintă distribuția neuniformă a CuO în mezostructură. Astfel, există zone în care faza activă este înalt dispersată fiind posibilă identificarea doar cu ajutorul analizei EDX, dar există și zone cu pori confinați și zone în care structura de SBA-15 a fost alterată, formându-se mezopori largi în cadrul cărora oxidul de cupru a segregat, formând particule de dimensiuni mai mari (i.e., 10-20 nm) așa cum reiese și din profilele RTP.
- ✚ Acești catalizatori au fost testați în reacția de hidrogenare a cinamaldehydei observându-se faptul că atingerea conversiei totale a reactantului scade odată cu creșterea gradului de încărcare (i.e., 180 min pentru catalizatorul cu încărcare de 5 wt%), însă activitatea cea mai mare a fost atinsă de către catalizatorul cu 20 wt% Cu, testul catalitic finalizându-se în numai 30 de minute. Dezavantajul acestor materiale constă în faptul că nu sunt selective la produsul dorit (i.e., CNOL), catalizatorii de cupru prezentând selectivități ridicate la aldehida nesaturată HCNA.

➤ NANOPARTICULE BIMETALICE DEPUSE PE SUPORTURI HIBRIDE P123/SBA-15

- ✚ Adăugarea de Ni sau Co în cazul materialelor pe bază de Cu sintetizate pe suporturi hibride nu modifică proprietățile texturale sau structurale ale probelor, observându-se menținerea dispersiei înalte a nanoparticulelor și gradul ridicat de interacție al acestora cu suportul.
- ✚ Performanțele catalitice ale acestor catalizatori, au fost evaluate în reacția de hidrogenare a cinamaldehydei. Se poate observa că adiția de Co nu are o influență majoră asupra activității catalitice față de omologul monocomponent, fiind înregistrate valori similare atât în ceea ce privește timpul necesar conversiei totale a reactantului, cât și din punct de vedere al selectivității la cei trei produși rezultați în urma reacției chimice. O îmbunătățire semnificativă a fost înregistrată în cazul probei 4Cu1Ni/SBA-15_5h, care a transformat complet CNA în doar 120 de minute. Această creștere în activitatea catalitică poate fi pusă pe seama numărului mai mare de centre active accesibile, caracterizate de o dispersie mai înaltă a speciilor de Cu⁰ și Ni⁰. Adăugarea nichelului a rezultat prin creșterea activității, conversia totală atingându-se după 120 de minute, cu o selectivitate ridicată pentru HCNA (i.e. 69.2 %).

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

- Ahmed K., Rehman F., Pires C.T.G.V.M.T., Rahim A., Santos A.L., Airolidi C., *Microporous Mesoporous Mater.*, 236 (2016) 167;
- Alexa I. F., Ignat M., Popovici R. F., Timpu D., Popovici E., *Int J Pharm*, 436 (2012) 111;
- Andrieux P., Petit S., *Appl. Clay Sci.*, 48 (2010) 5;
- Attard G.S., Glyde J.C., Goltner C.G., *Nature*, 378 (1995) 366;
- Bagshaw S. A., Bruce I. J., *Microporous Mesoporous Mater.*, 109 (2008) 199;
- Bagshaw S.A., Hayman A.R., *Chem. Commun.*, 7(2000) 533;
- Barrault J., Derouault A., Courtois G., Maissant J.M., Dupin J.C., Guimon C., Martinez H., Dumitriu E., *Appl. Catal., A*, 262 (2004) 43;
- Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowiz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834;
- Bérubé F., Kaliaguine S., *Microporous Mesoporous Mater.*, 115 (2008) 469;
- Bui T.X., Kang S.Y., Lee S.H., Choi H., *J. Hazard. Mater.*, 193 (2011) 156;
- Chen F.X., Huang L.M., Li Q.Z., *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2685;
- Chen S., Li J., Zhang Y., Zhao Y., Liew K., Hong J., *Catal. Sci. Tech.*, 4 (2014) 1005;
- Chen Y., Huang Y., Xiu J., Han X., Bao X., *Appl. Catal. A*, 273 (2004) 185;
- Chirieac A., Dragoi B., Ungureanu A., Ciotonea C., Mazilu I., Royer S., Mamede A. S., Rombi E., Ferino I., Dumitriu E., *J. Catal.*, 339 (2016) 270;
- Claus P., *Top. Catal.*, 12 (1998) 51;
- Cuello N. I., Elías V. R., Winkler E., Pozo-López G., Oliva M. I., Eimer G. A., *J. Magn. Magn. Mater.*, 407 (2016) 299;
- Dai Q., Wang X., Chen G., Zheng Y., Lu G., *Microporous Mesoporous Mat.*, 100 (2007) 268;
- de Jongh P.E., Eggenhuisen T.M., *Adv. Mater.*, 25 (2013) 6672;
- Dragoi B., Ungureanu A., Chirieac A., Hulea V., Royer S., Dumitriu E., *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 2319;
- Dragoi B., Ungureanu A., Ciotonea C., Chirieac A., Petit S., Royer S., Dumitriu E., *Microporous Mesoporous Mat.*, 224 (2016) 176;
- Eggenhuisen T. M., den Breejen J. P., Verdoes D., de Jongh P. E., de Jong K. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 18318;
- Escax V., Delahaye E., Impéror-Clerc M., Beaunier P., Appay M.D., Davidson A., *Microporous Mesoporous Mater.*, 102 (2007) 234;

Feliczak-Guzik A., Jadach B., Piotrowska H., Murias M., Lulek J., Nowak I., *Microporous Mesoporous Mater.*, 220 (2016) 231;

Garcia-Bennett A. E., Che S., Miyasaka K., Sakamoto Y., Ohsuna T., Liu Z., Terasaki O., *Stud Surf Sci Catal*, 156 (2005) 11;

Gaudin P., Dorge S., Nouali H., Vierling M., Fiani E., Molière M., Brilhac J.-F., Patarin J., *Appl Catal B*, 181 (2016) 379;

Gleiter, H., *Progress in Materials Science*, 33 (1989) 223;

Grudzien R. M., Grabicka B. E., Jaroniec M., *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 5660;

Guo L., Guan H., Zu L., Hu Z., Jiang Y., Lian H., Liu Y., Liang Y., Cui X., *Mater Res Innov*, 19 (2015) 234;

Huang X., Yang M., Wang G., Zhang X., *Microporous Mesoporous Mater*, 144 (2011) 171 b;

Huang X., Zhao G., Wang G., Tang Y., Shi Z., *Microporous Mesoporous Mater*, 207 (2015) 105;

Huo Q., Leon R., Petroff P.M., Stucky G.D., *Science*, 268 (1995) 1324;

Huo Q.S., Margolese D.I., Ciesla U., Demuth D.G., Feng P.Y., Gier T.E., Sieger P., Firouzi A., Chmelka B.F., Schuth F., Stucky G.D., *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1176 a;

Huo Q.S., Margolese D.I., Ciesla U., Feng P.Y., Gier T.E., Sieger P., Leon R., Petroff P.M., Schuth F., Stucky G.D., *Nature*, 368 (1994) 317 b;

Huo Q.S., Margolese D.I., Stucky G.D., *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1147;

Katiyar A., Yadav S., Smirniotis P. G., Pinto N. G., *J. Chromatogr. A*, 1122 (2006) 13;

Kaydouh M.N., El Hassan N., Davidson A., Casale S., El Zakhem H., Massiani P., *Microporous Mesoporous Mater*, 220 (2016) 99;

Kim J.M., Sakamoto Y., Hwang Y.K., Kwon Y.U., Terasaki O., Park S.E., Stucky G.D., *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 2552;

Kleitz F., Schmidt W., Schüth F., *Microporous Mesoporous Mater.*, 65 (2003) 1;

Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., *Nature*, 359 (1992) 710;

Kruk M., Jaroniec M., Ko H.C., Ryoo R., *Chem. Mater*, 12 (2000) 1961;

Lai T-L., Shu Y-Y., Lin Y-C., Chen W-N., Wang C-B., *Mater. Lett.*, 63 (2009) 1693;

Launay F., Jarry B., Bonardet J.L., *Appl Catal A*, 368 (2009) 132;

Lou Z., Wang R., Sun H., Chen Y., Yang Y., *Microporous Mesoporous Mater*, 110 (2008) 347;

Marbán G., López A., López I., Valdés-Solis T., *Appl Catal B*, 99 (2010) 257;

Nozaki C., Lugmair C.G., Bell A.T., Tilley T.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 13194;

Ojeda-López R., Pérez-Hermosillo I. J., Esparza-Schulz J. M., Cervantes-Urbe A., Domínguez-Ortiz A., *Adsorption*, 21 (2015) 659;

- Ooi Y.-S., Zakaria R., Mohamed A. R., Bhatia S., *Catal. Commun.*, 5 (2004) 441;
- Reyes-Carmona Á., Soriano M D., López Nieto J. M., Jones D. J., Jiménez-Jiménez J., Jiménez-López A., Rodríguez-Castellón E., *Catal.Today*, 210 (2013) 117;
- Scaramuzzi K., Tanaka G. D., Neto F. M., Garcia P. R.A.F., Gabrili J.J.M., Oliveira D.C.A., Tambourgi D.V., Mussalem J. S., Paixão-Cavalcante D., D'Azeredo Orlando M. T., Botosso V.F., Oliveira C. L.P., Fantini M.C.A., A. Sant'Anna O., *Nanomedicine: NBM*, 12 (2016) 2241;
- Selvaraj M., Kawi S., *Catal. Today*, 131 (2008) 82;
- Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T., *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603;
- Smith M. L., Campos A., Spivey J. J., *Catal Today*, 182 (2012) 60;
- Soler-Illia G. J. de A.A., Crepaldi E. L., Grosso D., Cle'ment Sanchez, *Curr Opin Colloid In*, 8 (2003) 109;
- Soler-Illia G.J.A.A, Sanchez C., Lebeau B., Patarin J., *Chem. Rev.*, 102 (2002) 4093;
- Sun X., Sun L., Wang J., Yan Y., Wang M., Xu R., *J Taiwan Inst Chem Eng*, 57 (2015) 139;
- Suryanarayana, C., *Adv. Eng. Mater.* 7 (2005) 983;
- Suryanarayana, C., *Int Mater Rev*, 40 (1995) 41;
- Suryanarayana, C., *JOM*, 54 (2002) 24;
- Suryavanshi U., Baskar A.V., Balasubramanian V. V., Al-Deyab S. S., Al-Enizi A., Vinu A., *Arab J Chem*, 9 (2016) 171;
- Taguchi, A., Schüth, F., *Microporous Mesoporous Mater.*, 77 (2005) 1;
- Tao M., Meng X., Lv Y., Bian Z., Xin Z., *Fuel*, 165 (2016) 289;
- Tian W.-H., Sun L.-B., Song X.-L., Liu X.-Q., Yin Y., He G.-S., *Langmuir*, 26 (2010) 17398;
- Topsoe H., Clausen B. C., Massoth F.E., *Catalysis, Science and Technology*, eds. Anderson J., Boudart, M., Springer Verlag, Berlin, 11 (1996);
- Ungureanu A., Dragoi B., Hulea V., Cacciaguerra T., Meloni D., Solinas V., Dumitriu E., *Microporous Mesoporous Mater.*, 163 (2012) 51;
- Ungureanu A., Dragoi B., Chirieac A., Ciotonea C., Royer S., Duprez D., Mamede A. S., Dumitriu E., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 3010;
- van Grieken R., Calleja G., Stucky G. D., Melero J. A., Garcia R. A., Iglesias J., *Langmuir*, 19 (2003) 3966;
- Vinu Dhanshri A., Sawant P., Ariga K., Hossain K. Z., Halligudi S. B., Hartmann M., Nomura M., *Chem. Mater.*, 17 (2005) 5339;
- Wang M., Shu Z., Zhang L., Fan X., Tao G., Wang Y., Chen L., Wu M., Shi J., *Dalton Trans.*, 43 (2014) 9234 a;
- Wang X.Q., Ge H.L., Jin H.X., Cui Y.J., *Microporous Mesoporous Mater*, 86 (2005) 335 a;

Wei Q., Nie Z., Hao Y., Chem Z., Zou J., Wang W., *Mater. Lett*, 59 (2005) 3611;

Wu S., Han Y., Zou Y.-C., Song J.-W., Zhao L., Di Y., Liu S.-Z., Xiao F.-S., *Chem. Mater.*, 16 (2004) 486;

Wu Z., Lu Q., Fu W. H., Wang S., Liu C., Xu N., Wang D., Wang Y.M., Chen Z., *New J. Chem.*, 39 (2015) 985;

Xiang L., Royer S., Zhang H., Tatibouët J.-M., Barrault J., Valange S., *J. Hazard. Mater.*, 172 (2009) 1175;

Xiao L., Li J., Jin H., Xu R., *Microporous Mesoporous Mater.*, 96 (2006) 413;

Yan H., Chen W., Liao G., Li X., Ma S., Li L., *Sep. Purif. Technol.*, 159 (2016) 1;

Yang C-M., Zibrowius B., Schmidt W., Schüth F., *Chem. Mater*, 15 (2003) 3739 a;

Yang C-M., Zibrowius B., Schüth F., *Chem. Commun*, (2003) 1772 b;

Yang L. M., Wang Y. J., Luo G. S., Dai Y. Y., *Microporous Mesoporous Mater*, 81 (2005) 107;

Yang L., Yang X., Tian E., Vattipalli V., Fan W., Lin H., *J Catal*, 333 (2016) 207;

Yin Y., Xue D.-M., Liu X.-Q., Xu G., Ye P., Wu M.-Y., Sun L.-B., *Chem. Commun.*, 48 (2012) 9495 b;

Yu C.Z., Yu Y.H., Miao L., Zhao D.Y., *Microporous Mesoporous Mater.*, 44 (2001) 65;

Yue Y., Gédéon A., Bonardet J.-L., Melosh N., D'Espinosa J.B., Fraissarda J., *Chem. Comm.*, (1999) 1967;

Zhang Q., Zhang T., Shi Y., Zhao B., Wang M., Liu Q., Wang J., Long K., Duan Y., Ning P., *Journal of CO₂ Utilization*, 17 (2017) 10;

Zhang X., Qu Z., Li X., Q., Zhang X., Quan X., *Mat Lett*, 65 (2011) 1892 a;

Zhang X., Qu Z., Li X., Zhao Q., Wang Y., Quan X., *Catal Commun*, 16 (2011) 11 b;

Zhang Z.D., Tian B.Z., Shen S.D., Fan J., Tu B., Kong Q.Y., Xiao F.S., Qiu S.L., Zhao D.Y., *Chem Lett.*, 6 (2002) 584;

Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F., Stucky G.D., *Science.*, 279 (1998) 548;

Zhao D., Huo Q.S., Feng J.L., Kim J.M., Han Y.J., Stucky G.D., *Chem. Mater.*, 11(1999) 2668;

Zhao D., Wan Y., Zhou W., *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH Verlag & Co. KgaA, Weinheim, Germany, 2013

Zhou C. F., Wang Y. M., , Cao Y., Zhuang T. T., Huang W., Chun Y. A., Zhu J. H., *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 1520;

Zhu L., Qu H., Zhang L., Zhu Q. Z. L., Qu H., Zhang L., Zhou Q., *Catal. Commun.*, 73 (2016) 118;

Article ISI

1. C. Ciotonea, **I. Mazilu**, B. Dragoi, C. Catrinescu, E. Dumitriu, A. Ungureanu, H. Alamdari, S. Petit, S. Royer, *Confining for stability: heterogeneous catalysis with transition metal (oxide)*

nanoparticles confined in the secondary pore network of mesoporous scaffolds, ChemNanoMat, 3, 2017, 233–237;

2. **I. Mazilu**, C. Ciotonea, A. Chirieac, B. Dragoi, C. Catrinescu, A. Ungureanu, S. Petit, S. Royer, E. Dumitriu, *Synthesis of highly dispersed iron species within mesoporous (Al-)SBA-15 silica as efficient heterogeneous Fenton-type catalysts*, Microporous Mesoporous Mater., 241, 2017, 326–337;

3. A. Chirieac, B. Dragoi, A. Ungureanu, C. Ciotonea, **I. Mazilu**, S. Royer, A.S. Mamede, E. Rombi, I. Ferino, E. Dumitriu, *Facile synthesis of highly dispersed and thermally stable copper-based nanoparticles supported on SBA-15 occluded with P123 surfactant for catalytic applications*, J. Catal., 339, 2016, 270–283;

Membru în proiecte de cercetare

1. **Proiect PN-II-RU-TE-2012-3-0403**, "Nanocatalizatori metalici pentru sinteza chimicalelor fine preparați prin controlul mediului local al suporturilor mezostructurate", director de proiect Conf. Dr. Ing. Ungureanu Adrian, 2014-2016

Participări la conferințe internaționale cu prezentări orale și postere

1. **Irina Mazilu**, Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, Alexandru Chirieac, Carmen Ciotonea, Sebastien Royer, Emil Dumitriu, *Stabilization of nano-sized Co-based bimetallic nanoparticles into the mesochannels of SBA-15 silica*, ICCE 2016, Iasi, Romania, November 09-11, 2016, poster

2. **Irina Mazilu**, Alexandru Chirieac, Carmen Ciotonea, Adrian Ungureanu, Brindusa Dragoi, Sabine Petit, Sebastien Royer, Emil Dumitriu, *Ordered Mesoporous Silica-Alumina as Effective Support for Copper Nanoparticles with Applications in Hydrogenation Reactions*, Indo-French Symposium 2016 Catalysis for Sustainable and Environmental Chemistry – NCL, June 27-30th 2016, Lille, France, oral presentation

3. **Irina Mazilu**, Carmen Ciotonea, Alexandru Chirieac, Constantin Rudolf, Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, Sebastien Royer, Emil Dumitriu, *Nanosized copper catalysts supported on ordered mesoporous silica: Synthesis and application in hydrogenation reactions*, ICEEM 08, Iasi, Romania, September 09-12, 2015, poster

4. Constantin Rudolf, **Irina Mazilu**, Alexandru Chirieac, Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, A Mehdi, Emil Dumitriu, *Copper nanoparticles supported on polyether - functionalized mesoporous silica. Synthesis and application as catalysts for cinnamaldehyde hydrogenation*, 2ND International conference on chemical engineering, Iași, Romania, November, 5 - 8, 2014, poster

5. **Irina Mazilu**, Adrian Ungureanu, Alexandru Chirieac, Brindusa Dragoi, Cezar Catrinescu, Sébastien Royer, Sabine Petit, Emil Dumitriu, *A two-step approach to synthesize iron-containing mesoporous SBA-15 materials*, 30^{ème} Réunion Annuelle du Groupe Français des Zéolithes, GFZ 2014, 19 – 21 Mars 2014, Ile de Ré, France, poster

6. Constantin Rudolf, **Irina Mazilu**, Alexandru Chirieac, Carmen Ciotonea, Adrian Ungureanu, Brindusa Dragoi, Sébastien Royer, Emil Dumitriu, *Copper Catalysts Supported on Ordered Mesoporous Silica-Alumina for Chemoselective Hydrogenation of Cinnamaldehyde*, 30^{ème} Réunion Annuelle du Groupe Français des Zéolithes, GFZ 2014, 19 – 21 Mars 2014, Ile de Ré, France, poster

Burse și mobilități

Bursa de Excelență Eiffel - oferită de Ministerul Afacerilor Externe și al Dezvoltării Internaționale al Franței.

Bursă pentru stagiul de cercetare în cadrul programului ERASMUS +