THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)
Secteur de recherche : Chimie organique, minérale, industrielle

Cotutelle : Université Technique Gheorghe Asachi, Iasi, Roumanie

Présentée par :
Irina Mazilu

Nanoparticules métalliques déposées sur des matériaux poreux multifonctionnels pour des applications catalytiques

Directeur(s) de Thèse :
Sébastien Royer, Emil Dumitriu, Sabine Petit

Soutenue le 21 juin 2017 devant le jury

Jury :

Président	**Nicolae Hurduc**	Profesor, Universitatea tehnică Gheorghe Asachi, Iaşi, România
Rapporteur	**Alexandra R. Iordan**	Profesor, Universitatea A. I. Cuza, Iaşi, România
Rapporteur	**Jean-François Lamonier**	Professeur, UCCS, Université de Lille
Membre	**Sébastien Royer**	Professeur, Université de Poitiers
Membre	**Emil Dumitriu**	Profesor, Universitatea tehnică Gheorghe Asachi, Iaşi, România
Membre	**Sabine Petit**	Directrice de recherche CNRS, ICM2P, Université de Poitiers
Membre	**Isabelle Batonneau-Gener**	Maître de conférences, IC2MP, Université de Poitiers
Membre	**Adrian Ungureanu**	Profesor, Universitatea tehnică Gheorghe Asachi, Iaşi, România

Pour citer cette thèse :
Irina Mazilu. *Nanoparticules métalliques déposées sur des matériaux poreux multifonctionnels pour des applications catalytiques* [En ligne]. Thèse Chimie organique, minérale, industrielle. Poitiers : Université de Poitiers, 2017. Disponible sur Internet <http://theses.univ-poitiers.fr>

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

UFR des Sciences Fondamentales et Appliquées
Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac

Secteur de Recherche : Chimie organique, minérale et industrielle

Présentée par :

Irina MAZILU

NANOPARTICULES MÉTALLIQUES DÉPOSÉES SUR DES MATÉRIAUX POREUX MULTIFONCTIONNELS POUR DES APPLICATIONS CATALYTIQUES

Directeur(s) de Thèse : Sébastien Royer, Sabine Petit et Emil Dumitriu

Soutenue le 21.06.2017

devant la Commission d'Examen

****

JURY

Rapporteurs: Jean-François Lamonier, Professeur - Université de Lille
Alexandra Raluca Iordan, Professeur – Université Alexandru Ioan Cuza de Iasi

Membres: Sébastien Royer, Professeur, Université de Poitiers
Sabine Petit, Directrice de Recherche, CNRS-Université de Poitiers
Emil Dumitriu, Professeur émérite, Université Technique "Gheorghe Asachi" de Iasi
Nicolae Hurduc, Professeur, Université Technique "Gheorghe Asachi" de Iasi
Adrian Ungureanu, Maître de Conférences, Université Technique "Gheorghe Asachi" de Iasi
Isabelle Batonneau-Gener, Maître de Conférences, Université de Poitiers

2017

CUPRINS

Mulțumiri		**5**
INTRODUCERE		**6**
CAPITOLUL I – STUDIU DE LITERATURĂ		**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
CAPITOLUL II – PARTEA EXPERIMENTALĂ		**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
CAPITOLUL III – REZULTATE ORIGINALE		**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

CONCLUZII *123*
3.2. NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE MULTIFUNCȚIONALE DE TIP Me_2O_3/SBA-15 **123**
3.2.1. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA SUPORTURILOR CATALITICE DE TIP Me_2O_3/SBA-15 (Me_2O_3= Al_2O_3, Fe_2O_3, Ga_2O_3) 123
3.2.2. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOPARTICULELOR METALICE DEPUSE PE SUPORTURI Me_2O_3/SBA-15 (Me_2O_3= Al_2O_3, Fe_2O_3, Ga_2O_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 **144**
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 NANOPARTICUELOR BIMETALICE DE CuNi ȘI CuCo PE SUPORTURI DE TIP P123/SBA-15 159
CONCLUZII *165*
CONCLUZII GENERALE *166*
REFERINȚE BIBLIOGRAFICE ***172***

RESUME ETENDU DU CONTENU DE LA THESE ***191***

Lista cu figuri

Figura I.1 *Clasificarea materialelor în funcție de dimensiunea porilor*
Figura I.2 *Materiale mezoporoase din familia M41S*
Figura I.3 *Principalele strategii de sinteză folosite pentru obținerea materialelor mezostructurate (Soler-Illia et al., 2002; Soler-Illia et al., 2003)*
Figura I.4 *Structuri micelare (A) sfere, (B) cilindri, (C) structuri lamelare, (D) micele inverse, (E) faze bicontinue, (F) lipozomi (Evans et al., 1994)*
Figura I.5 *Interacții la interfața hibridă organică-anorganică în funcție de tipul surfactantului și condițiile de sinteză (Huo et al., 1995)*
Figura I.6 *Formula chimică generală a unui copolimer tribloc.*
Figura I.7 *Mecanismul de sinteză a materialului mezoporos SBA-15 (Soler-Illia et al., 2003)*
Figura I.8 *Reprezentarea interacțiunilor la interfața hibridă în sinteza materialelor SBA-15*
Figura I.9 *Modelul propus pentru stagiile inițiale în formarea structurii de tip SBA-15. Prin nuanțade gri închis este reprezentată o cantitate mare de apă în vecinătatea micelelor, iar zonele cu gri deschis denotă regiuni cu cantități mici de apă (Ruthstein et al., 2004)*
Figura I.10 *Schema evoluției formării structurii de SBA-15 (Alfredsson et al., 2015)*
Figura I.11 *Efectul temperaturii din timpul tratamentului hidrotermal asupra dimensiunii porilor materialului de tip SBA-15 (**A**) 35 °C<T<60 °C, (**B**) T ~100 °C, (**C**) T>130 °C (Galarneau et al., 2003)*
Figura I.12 *Compoziția chimică a suprafeței de silice: (**a**) grupări siloxan, (**b**) grupări silanol libere sau izolate, (**c**) grupări silanol vicinale, (**d**) grupări silanol geminale (Ojeda-López et al., 2015)*
Figura I.13 *Schematizarea etapelor de sinteză pentru încorporarea heteroatomilor metalici prin sinteză directă în două etape cu ajustarea pH-ului*
Figura I.14 *Schemă ilustrând etapele principale implicate în procedeul de infiltrare a topiturii într-un material poros (de Jongh et al., 2013)*
Figura I.15 *Defecte de suprafață ale catalizatorilor depuși pe suport*
Figura I.16 *Regioselectivitatea reacției de alchilare a toluenului cu metanol*
Figura I.17 *Stereoselectivitatea legăturii olefinice*
Figura I.18 *Stereoselectivitatea legăturii olefinice*
Figura II.1 *Schema de difracție de raze X pentru o familie de plane paralele*
Figura II.2 *Dispozitiv experimental de difracția razelor X*
Figura II.3 *Difracția la unghiuri mici pentru silicea mesoporoasă de tip SBA-15 (stânga) și aranjamentul porilor în silicea mezoporoasă ordonată de tip SBA-15 (dreapta) (Szczodrowski et al., 2008)*
Figura II.4 *Clasificarea IUPAC a izotermelor de adsorbție/desorbție*
Figura II.5 *Bucle de histerezis*
Figura II.6 *Tranziția electronilor de pe starea inițială pe starea excitată*
Figura II.7 *Reprezentarea schematică a unui spectrofotometru UV-Vis*
Figura II.8 *Schema microscopului electronic*
Figura II.9 *Principiul spectrometriei de energie dispersivă (EDX)*
Figura II.10 *Cromatogramă specifică reacției de hidrogenare a CNA*
Figura II.11 *Curba de calibrare pentru CNOL*
Figura II.12 *Curba de calibrare pentru HCNA*
Figura II.13 *Curba de calibrare pentru HCNOL*
Figura II.14 *Formula generală a colorantului RR 120*
Figura III.15 *Spectrul colorantului RR120*
Figura III.1 *Difractograme de raze X la unghiuri mici **(A)** și la unghiuri mari **(B)** pentru materialele Fe-SBA-15 în formă calcinată*

Figura III.2 *Izotermele de adsorbție/desorbție (**A**) și distribuția mărimii porilor (**B**) pentru materialele de tip Fe-SBA-15 calcinate, sintetizate la diferite valori ale pH-ului de ajustare*
Figura III.3 *Imagini MET pentru materialele Fe-SBA-15 și spectru EDX pentru Fe(Al)-SBA-15*
Figura III.4 *Spectre DR UV-Vis pentru materialele Fe-SBA-15 în formă calcinată*
Figura III.5 *Izotermele de adsorbție/desorbție (**A**) și distribuția mărimii porilor (**B**) pentru materialele sintetizate prin metoda ajustării de pH*
Figura III.6 *Difractograme de raze X la unghiuri mari **(A)** și la unghiuri mici **(B)** pentru materialele sintetizate prin metoda "ajustării pH-ului"*
Figura III.7. *Imagini MET pentru probele Me-SBA-15 în formă calcinată*
Figura III.8 *Izotermele de adsorbție/desorbție pentru materialele ce conțin CuO (**A**), Co_3O_4 (**B**) și CuO Co_3O_4(**C**)*
Figura III.9 *Curbele de distribuție a mărimii porilor pentru materialele ce conțin CuO (**A**), Co_3O_4 (**B**) și CuO Co_3O_4 (**C**)*
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**)*
Figura III.11. *Profile de reducere termoprogramată pentru materialele ce conțin CuO (**A**), Co_3O_4 (**B**) și CuO Co_3O_4 (**C**)*
Figura III.12 *Spectre XPS pentru materialele ce conțin CuO (**A**) și Co_3O_4 (**B**)*
Figura III.13 *Imagini reprezentative MET și spectrele EDX pentru referințe și materialele ce conțin CuO și CuO Co_3O_4*
Figure III.14 *Schimbări în spectrul de absorbție UV-Vis al RR120 în timpul procesului de oxidare (condiții de reacție: 100 mg L^{-1} RR120, 1 g L^{-1} catalizator FS8, pH_i=3.5, 4 mmol L^{-1} H_2O_2, 50 °C).*
Figura III.15. *Derivata a doua a spectrului de absorbție UV-Vis inițial al soluției de colorant RR120 **(1)** și al amestecului de reacție la sfârșitul procesului (120 min) (2) (condiții de reacție: 100 mg L^{-1} RR120, 1 g L^{-1} catalizator FS8, pH_i=3.5, 4 mmol L^{-1} H_2O_2, 50 °C).*
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, pH_i=3.5, 4 mmol L^{-1} H_2O_2, 50 °C).*
Figura III.17. *Eficacitatea eliminării TOC la sfârșitul procesului, utilizând catalicatorii Fe-SBA-15(condiții de reacție: 100 mg L^{-1} RR120, 1 g L^{-1} catalizator FS8, pH_i=3.5, 4 mmol L^{-1} H_2O_2, 50 °C, 120 min).*
Figura III.18. *Schimbările care au loc în absorbanța UV-Vis normalizată, la lungimi de undă specifice pentru (A) FS8 și (B) FAS8 (condiții de reacție: 100 mg L^{-1} RR120, 1 g L^{-1} catalizator FS8, pH_i=3.5, 4 mmol L^{-1} H_2O_2, 50 °C).*
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)*
Figura III.20 *Izotermele de adsorbție/desorbție (**A**) și distribuția mărimii porilor (**B**) pentru materialele sintetizate prin infiltrarea topiturii*
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*
Figura III.22 *Spectre DR UV-Vis ale probelor Fe[10]_asX sintetizate prin infiltrarea topiturii*
Figura III.23 *Imagini MET pentru probele Fe-SBA-15 în formă calcinată*
Figura III.24 *Izotermele de adsorbție/desorbție (**A**) și Distribuția mărimii porilor (**B**) pentru materialele sintetizate prin infiltrarea topiturii*
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.*
Figura III.26 *Imagini MET pentru probele Me-SBA-15 în formă calcinată*

Figura III.27 *Izotermele de adsorbție/desorbție pentru materialele ce conțin Cu și/sau Co pe suporturile încărcate cu oxizi de Al (**A**) și Fe (**B**)*
Figura III.28 *Distribuția mărimii porilor pentru materialele sintetizate pe suporturile obținute prin infiltrarea topiturii cu Al **(A)** și Fe **(B)***
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*
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, în formă calcinată*
Figura IIII.31 *Profile RTP pentru materialele catalitice ce conțin Cu și/sau Co pe suporturile Al[10]_as4 (**A**) și Fe[10]_as4 (**B**)*
Figura III.32 *Imagini MET pentru probele încărcate cu Cu și/sau Co în formă calcinată*
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, pH_i=3.5, 4 mmol L^{-1} H_2O_2, 50 ℃).*
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)*
Figura III.35 *Izotermele de adsorbție/desorbție (A) și curbele de distribuție a mărimii porilor (B) pentru suporturile la diferiți timpi de extracție. Pentru comparație, se prezintă și izotermele și curbele de distribuție a mărimii porilor pentru SBA-15 necalcinat (as) și calcinat (c).*
Figura III.36 *Curbele TG pentru suporturile extrase*
Figura III.37 *Izotermele de adsorbție/desorbție (A) și curbele de distribuție a mărimii porilor (B) pentru materialele catalitice pe bază de cupru sintetizate pe suporturile extrase la diferiți timpi*
Figura III.38 *Difractogramele de raze X înregistrate la unghiuri mari pentru materialele ce conțin forme oxidice de cupru*
Figura IIII.39 *Profile RTP pentru materialele catalitice ce conțin Cu*
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, 40 mL izopropanol, 10 bar H_2, 130 °C, 750 rpm)*
Figura III.41 *Izotermele de adsorbție/desorbție (**A**) și curbele de distribuție a porilor (**B**) pentru materialele Cu/SBA-15_5h cu grade diferite de încărcare*
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*
Figura III.43 *Profile de reducere termoprogramată pentru materialele cu diferite grade de încărcare cu CuO în formă calcinată*
Figura III.44 *Imagini MET pentru materialele cu diferite grade de încărcare cu CuO*
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 H_2, 130 °C, 750 rpm)*
Figura III.46 *Izotermele de adsorbție/desorbție (A) și curbele de distribuție a mărimii porilor (B) pentru materialele în formă calcinată*
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.48 *Profile RTP pentru materialele mono și bimetalice*
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)*

Lista cu tabele

Tabel I.1. *Materiale mezoporoase din familia SBA*
Tabel I.2 *Centralizarea diferitelor metode de eliminare a agentului de structurare și principalele rezultate obținute*
Tabel I.3 *Centralizarea metodelor de sinteză a materialelor de tip Al/SBA-15*
Tabel I.4 *Centralizarea metodelor de sinteză a materialelor de tip Ga/SBA-15*
Tabel I.5 *Centralizarea metodelor de sinteză a materialelor de tip Fe/SBA-15*
Tabel I.6 *Centralizarea materialelor catalitice sintetizate prin metoda infiltrării topiturii*
Tabel I.7*Metode de preparare a catalizatorilor depuși pe suport*
Tabel II.1. *Chimicale utilizate în sinteza materialelor*
Tabel II.2 *Factorii de răspuns pentru componentele amestecului de reacție*
Tabel III.1 *Proprietăți fizico-chimice și compoziția chimică (ICP) pentru materialele de tip Fe-SBA-15*
Tabel III.2 *Compoziția chimică și proprietăți fizico-chimice ale materialelor sintetizate prin metoda ajustării pH-ului*
Tabel III.3. *Compoziția chimică (ICP) și proprietățile fizico-chimice ale materialelor catalitice ce conțin CuO, Co_3O_4 și CuO Co_3O_4*
Tabel III.4. *Rezultate catalitice pentru catalizatorii FS8 și FAS8*
Tabel III.5. *Centralizator al rezultatelor catalitice*
Tabel III.6 *Compoziția chimică și proprietățile texturale ale suportului de SBA-15 și ale materialelor care conțin Fe preparate 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*
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 ^oC)*
Tabel III.9 *Centralizator al rezultatelor catalitice*
Tabelul III.10 *Proprietățile texturale ale suporturilor de SBA-15*
Tabelul III.11 *Analiza elementală, proprietățile texturale și dimensiunea cristalitelor pentru materialele impregnate cu ioni de cupru*
Tabelul III.12 *Proprietățile texturale, structurale și chemosorbția N_2O pentru materialele cu diferite grade de încărcare cu precursori de cupru*
Tabelul III.13 *Proprietățile catalitice ale catalizatorilor pe bază de cupru*
Tabelul III.14 *Proprietățile texturale și structurale ale materialelor calcinate*
Tabelul III.15 *Proprietățile catalitice ale catalizatorilor mono și bimetalici*

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 produșilor 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, adatomi 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 întrodusă 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 uscare, 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-cinamaldehidei.

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 cinamaldehidei. Al doilea subcapitol este dedicat funcționalizării suporturilor prin metoda infiltrării topiturii 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 cinamaldehidei. 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 cinamaldehidei.

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

Capitolul I

STUDIU DE LITERATURĂ

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 nedoriți, 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.

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

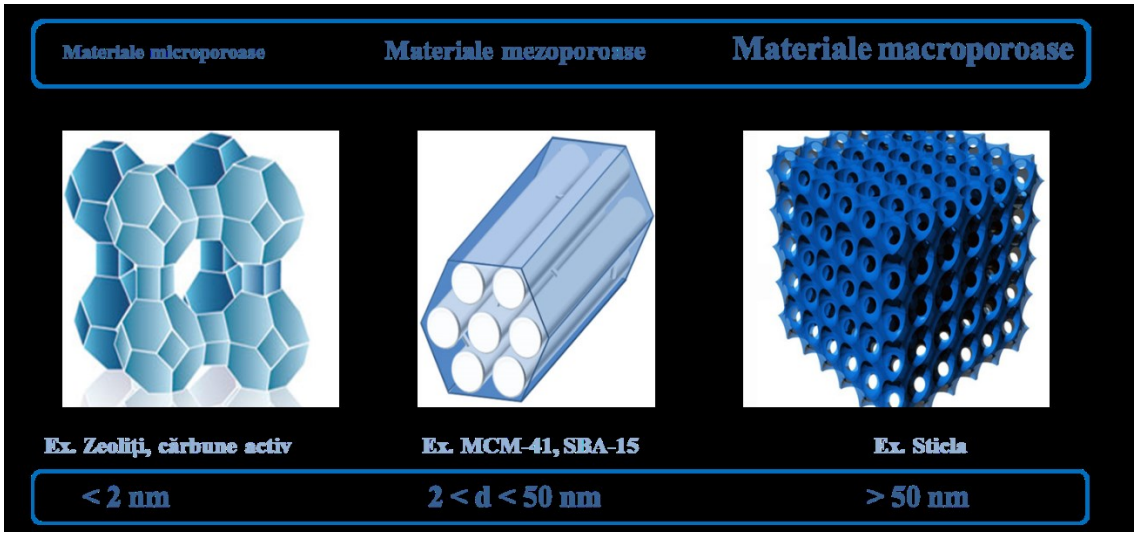


Figura I.1 *Clasificarea materialelor în funcție de dimensiunea porilor*

Materialele poroase cu diferite proprietăți chimice (bazice, acide, redox, conductoare și semiconductoare etc.) sunt de o importanță fundamentală în domeniul științei și tehnologiei. Aceste materiale sunt utilizate pe scară largă în industrie variind de la aplicații catalitice în procesele de rafinare a petrolului, formularea detergenților, până la aplicații medicale, procese de separare etc. În categoria nanomaterialelor sunt incluse și materialele nanoporoase. Cele mai numeroase fac parte din clasa sitelor moleculare. În ultimii ani însă, s-au înregistrat succese însemnate în sinteza de materiale nanostructurate cu o rețea uniformă de mezopori la o scală ce

o depăşeşte pe cea moleculară. Materialele nanoporoase au un spectru larg de aplicaţii tehnologice, în special în procese chimice şi biochimice. Aplicaţiile se bazează în principal pe selectivitatea lor în adsorbţia şi transportul reactanţilor şi produselor de reacţie. Se aplică termenul de nanomateriale, materialelor pentru care cel puţin una din dimensiuni se situează în domeniul nanometrilor (i.e., < 100 nm = 100×10^{-9} m) ceea ce le conferă proprietăţi fizico-chimice unice aflate între cele la scară atomică şi cele ale materialului masic ("bulk").

Numeroase studii efectuate în ultimii ani s-au focalizat pe materiale mezoporoase, acestea fiind şi subiectul acestei lucrări, deoarece prezintă proprietăţi structurale şi texturale remarcabile: volum ridicat al porilor, suprafaţă specifică cuprinsă între 600 şi 1000 m^2g^{-1}, precum şi posibilitatea modificării dimensiunii porilor şi a compoziţiei chimice a pereţilor porilor, dar şi posibilitatea de a modifica compoziţia chimică superficială prin grefare etc. Sinteza mezostructurilor poate fi realizată pe două căi: fie prin procedeul sol-gel, fie utilizându-se procedeul de templating (organizare cu ajutorul unui agent de structurare) (Zeid and Othman, 2012).

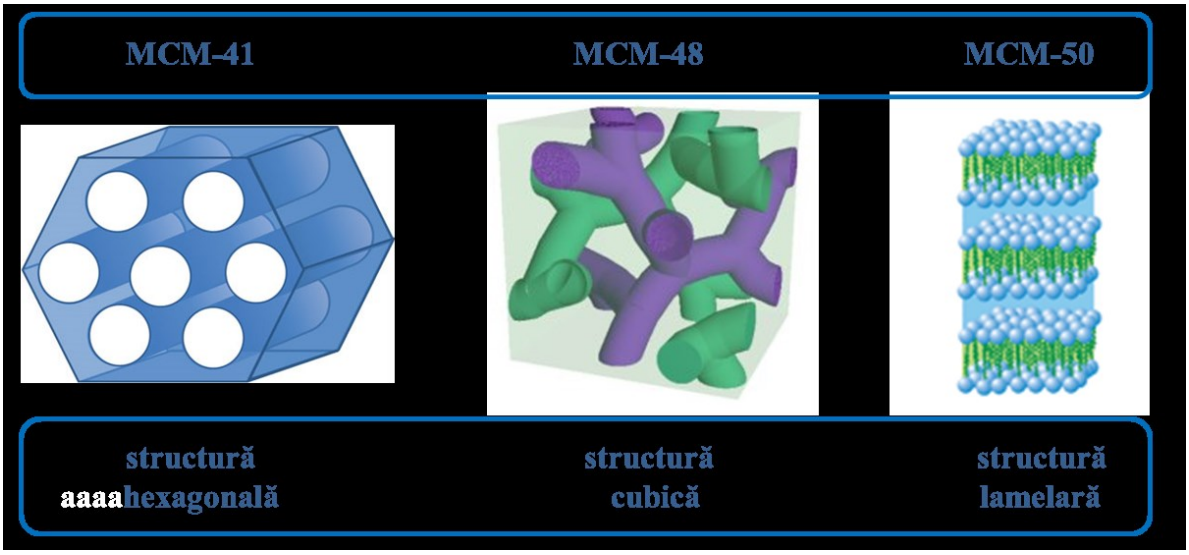


Figura I.2 *Materiale mezoporoase din familia M41S*

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 şi MCM-50 (MCM - Mobil Composite of Matter) (**Figura I.2**). Acest an constituie un moment de referinţă în domeniul materialelor cu aplicaţii în cataliza eterogenă, dar şi în alte domenii, precum: biocataliză, fotocataliză, adsorbţie, materiale compozite şi hibride etc., datorită unor proprietăţi distincte: structura ordonată constituită din pori largi şi uniformi (2-3 nm în diametru) şi suprafeţe specifice mari (Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992; Taguchi et al., 2005).

Cu toate acestea, din cauza grosimii reduse a pereţilor porilor (~ 2-3 nm), materialele din clasa M41S au demonstrat o stabilitate hidrotermală scăzută, ceea ce a redus considerabil interesul comunităţii ştiinţifice privind aplicaţiile 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 pereţilor (4-8 nm), datorită unui grad de condensare a mezostructurii mai ridicat decât M41S, ceea ce, în final, se reflectă într-o stabilitate în condiţii (hidro)termale mult îmbunătățită (Zhao et al., 1998 a).

1.1.1. MATERIALE MEZOPOROASE ORDONATE DE TIP SBA-15

Materialele de tip SBA-15 se caracterizează prin structuri de pori ordonaţi hexagonal şi suprafeţe specifice de 600 - 1000 m^2g^{-1}. În plus, diametrul acestor pori poate fi controlat prin sinteză în domeniul de dimensiuni 6-15 nm. Datorită acestor proprietăţi, materialele catalitice mezoporoase cu structuri de tip SBA-15 au devenit foarte atractive pentru o gamă largă de reacţii catalitice ce implică reactanţi voluminoşi, cu aplicaţii diverse în industria petrochimică, industria de sinteză organică fină (intermediari pentru produse farmaceutice, cosmetice, agrochimicale, produse cu aplicații speciale), depoluarea factorilor de mediu (aer și apă) etc. (Taguchi et al., 2005).

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

a). diverse structuri şi compoziţii chimice ale pereţilor anorganici;
b). stabilitate termică înaltă;
c). valori ridicate ale suprafeţelor specifice şi ale dimensiunii porilor (volum al porilor);
d). morfologii diverse
e). existenţa microporilor și a mezoporilor secundari în pereţii amorfi (pentru materialele cu grosimi mari ale pereților).

Din punct de vedere structural, un material este format din atomi legaţi prin legături chimice având spaţii goale între ei. Atunci când mai mulți atomi sunt legaţi între ei formând un ansamblu, iar legăturile sunt de tip covalent, parţial ionic/covalent, metalice sau de hidrogen se consideră formarea unui material de tip “gazdă”. Pentru ca spaţiile goale dintre atomii legaţi să fie considerate pori, acestea trebuie să aibă un diametru liber mai mare de 0,25 nm în cele trei direcţii spaţiale. Dacă dimenisunea este mai mică, acest gol se numește gol interstiţial, putând fi ocupat doar de un atom interstiţial (ion monoatomic). Porii unui material gazdă pot fi neocupaţi sau ocupaţi cu specii numite “oaspete”. Astfel, în funcţie de natura lor şi de modul de legare, se pot sintetiza materiale funcționalizate precum catalizatorii, fiind astfel posibil controlul proprietăţilor lor catalitice.

În cazul solidelor, se disting două categorii fundamentale din punct de vedere al caracteristicilor ordinii structurale: materialele cristaline (care prezintă ordine la distanţă mare) şi solide amorfe sau vitroase (care nu au atins starea de echilibru, prezentând ordine pe distanţă mică). În studiul materialelor nanoporoase este importantă utilizarea metodelor de caracterizare adecvate pentru definirea tipului de ordonare structurală, care poate fi manifestată atât de materialul poros, cât și de sistemul poros.

Materialele de tip „gazdă” care prezintă ordine pe distanțe mai mari de 10 nm sunt considerate materiale ordonate. În cazul în care atomii din care este constituit materialul sunt complet ordonați atunci și porii sunt ordonați, aceasta fiind definiția materialelor cristaline pentru care în urma analizei prin difracția de raze X se vor înregistra difractograme cu picuri clare, subțiri în zona distanţelor interplanare normale (d_{hkl}), cu valori ale unghiului 2θ mai mari de 4°. Materialele microporoase de tipul zeolitului reprezintă structura cristalină tipică, cu sistem de pori ordonați. Materialele care prezintă ordine pe distanțe mai mici de 1 nm, se numesc amorfe, în această clasă integrându-se majoritatea matrialelor mezoporoase ordonate sau neordonate. În cazul particular al materialelor amorfe ordonate, aceste structuri prezintă o distribuţie îngustă a dimensiunii porilor, manifestând ordine pe distanță mare și astfel, în domeniul razelor X, pentru aceste structuri se vor înregistra diftractograme cu picuri corespunzătoare unor distanţe de ordinul distanţelor între pori, putând fi asemănat cu un sistem cristalin bidimensional (2D) (Ciesla et al., 1999; Ying et al., 1999). Din această categorie a materialelor amorfe fac parte cele de tip M41S (Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992; Huo et al., 1994 a; Anderson, 1997) la care se adaugă materialele de tipul SBA: SBA-1, SBA-6, SBA-15, SBA-16 (Sakamoto et al., 2000) cu structuri similare, dar dimensiuni diferite ale pereţilor şi ale porilor datorită condițiilor de sinteză și a naturii surfactantului folosit. Au fost sintetizate şi materiale în care sistemul de pori are direcţii spaţiale complet dezordonate, porii având un aranjament de tip “burete” sau de tip gaură de vierme (“worm (hole)-like”). Pentru aceste structuri, distribuţia îngustă a dimensiunii porilor reprezintă gradul de ordonare, datorită căruia difractogramele de raze X sunt reprezentate printr-un maxim singular, la valori ale distanţelor d corespunzătoare distanţei medii dintre pori și care corespunde unui unghi 2θ in jur de 1°.

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

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):

1. agentul de structurare molecular/supramolecular este introdus de la început în sinteză având loc auto-asamblarea prin formarea reţelei micelare, etapă care precede precipitarea fazei anorganice în jurul stratului auto-asamblat. Surfactantul poate fi organic sau biologic, formând ansambluri micelare şi/ sau mezofaze de cristale lichide (**Figura I.3** calea A).

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), $C_{16\text{-}3\text{-}1}$	Attard et al., 1995
SBA-2	*P6₃/mmc*	hexagonală 3D	$C_{12\text{-}3\text{-}1}$, $C_{14\text{-}3\text{-}1}$, $C_{16\text{-}3\text{-}1}$, Brij76 ($C_{18}EO_{10}$), F127, Omega-hydroxyalkylammouium	Huo et al., 1996, Huo et al., 1995, Zhao et al., 1998 b, 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	$C_{16}H_{33}N(C_2H_5)^{3+}$ $C_{18\text{-}3\text{-}1}$	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	*P6₃/mmc*	hexagonală 3D	Brij76	Zhao et al., 1998 b
SBA-14	*lamelar*	cubică, lamelară	$C_{12}EO_4$	Garcia-Bennett et al., 2005
SBA-15	*P6mm*	hexagonală 2D	P123, P103, P85, P65, B50–1500, Briji97	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

2. a doua cale este reprezentată de formarea unei structuri anorganice de dimensiuni nanometrice în prima etapă, care poate avea loc atât în soluţie, cât şi în interiorul micelelor, 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 suprafaţa micelelor (**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 concentraţia agentului de structurare nu este suficient de mare pentru a obţine asamblări de cristale lichide sau de micele.

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) şi (3) alți agenți de structurare (cristale coloidale, sisteme biologice (virusuri, bacterii)) (Soler-Illia et al., 2002; Soler-Illia et al., 2003).

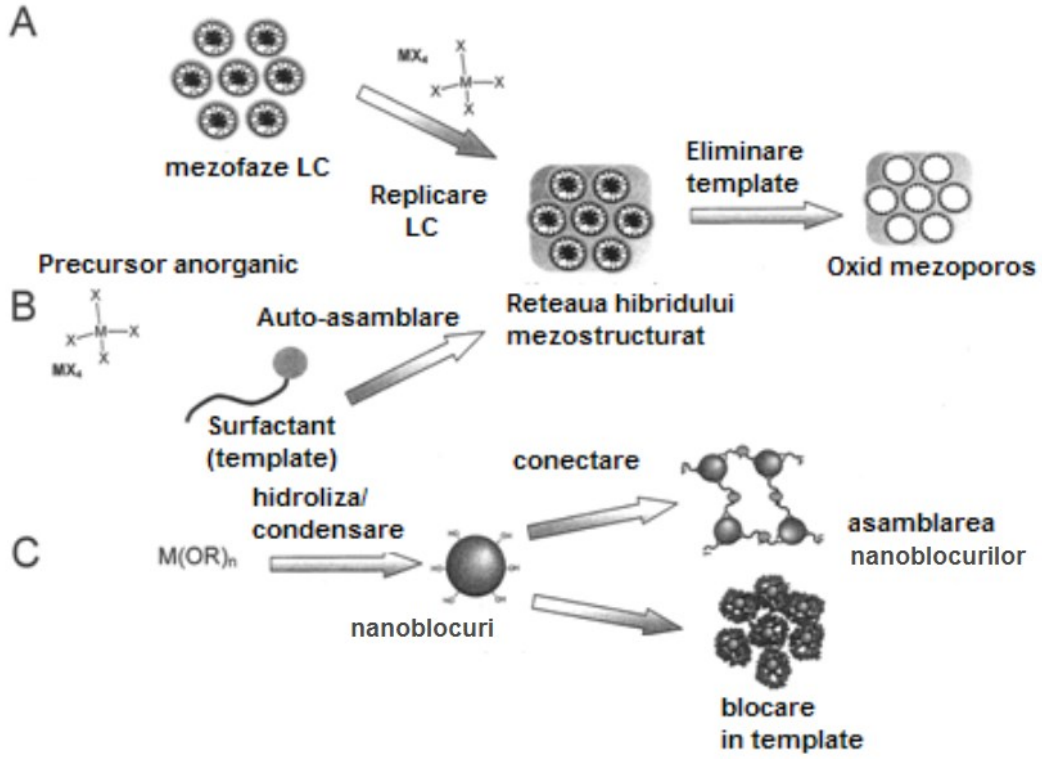


Figura I.3 *Principalele strategii de sinteză folosite pentru obţinerea materialelor mezostructurate (Soler-Illia et al., 2002; Soler-Illia et al., 2003)*

În mediul lichid, prezența agentului de structurare într-o anumită concentrație poate conduce la o organizare de la scară nano la scară micrometrică, sub formă de micele, membrane sau lipozomi. Structura materialului final depinde de morfologia agregatelor micelare şi interacţiunile la interfaţa organic-anorganic. Câteva structuri micelare sunt ilustrate în **Figura I.4**.

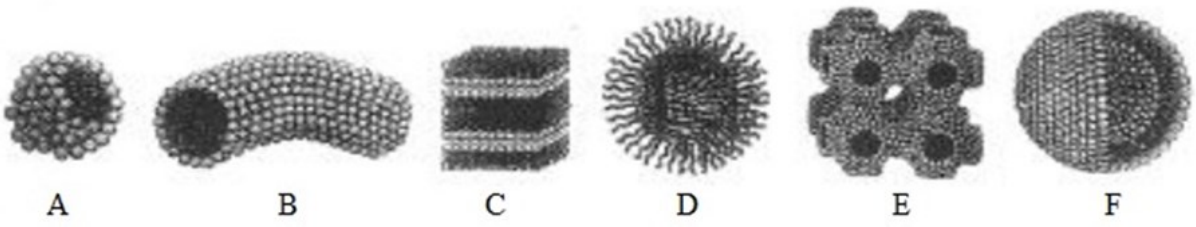


Figura I.4 *Structuri micelare (A) sfere, (B) cilindri, (C) structuri lamelare, (D) micele inverse, (E) faze bicontinue, (F) lipozomi (Evans et al., 1994)*

Huo şi colab. (Huo et al., 1995) au propus patru mecanisme de reacţie în vederea obţinerii materialelor mezoporoase utilizând surfactanți ionici (**Figura I.5**):

- S^+I^- - surfactanţii cationici (S^+) joacă rolul agenţilor de dirijare a structurii pentru anionii anorganici (I^-), pe această cale realizându-se sinteza materialelor din familia M41S (**Figura I.5.a**).
- S^-I^+ - surfactanţii anionici interacţionează cu cationii anorganici, ex: TiO_2 hexagonală, Al_2O_3 hexagonală etc. (**Figura I.5.b**).
- $S^+X^-I^+$ - atât surfactantul cât şi speciile anorganice sunt cationi. Asamblarea este mediată de contraionii încărcaţi negativ (X^-: Cl^-, Br^-, etc), ex: SBA-1, SBA-3 etc. (**Figura I.5.c**).
- $S^-M^+I^-$ - atât surfactantul cât şi speciile anorganice sunt anionice fiind mediaţi de contraioni încărcaţi pozitiv (M^+: Na^+, K^+, etc.), ex: Al_2O_3 lamelară (**Figura I.5.d**).

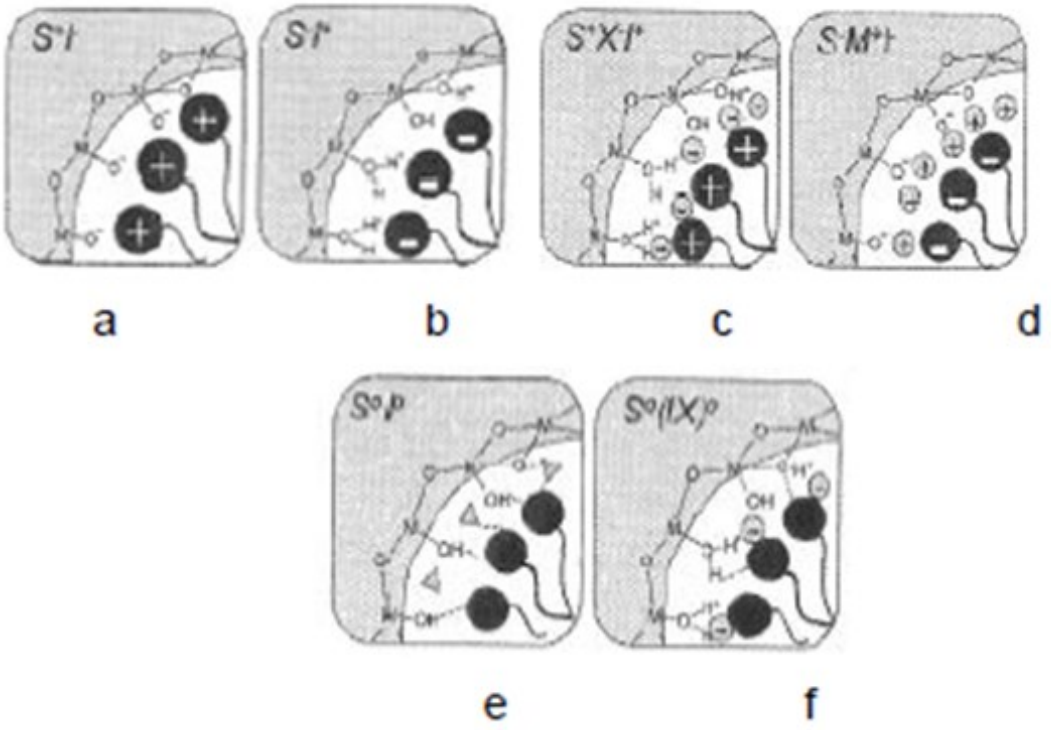


Figura I.5 *Interacţii la interfaţa hibridă organică-anorganică în funcţie de tipul surfactantului şi condiţiile de sinteză (Huo et al., 1995)*

În cazul utilizării surfactanţilor neionici, Pinnavaia şi Zhang (Pinnavaia and Zhang, 1998) au propus un mecanism de sinteză implicând alchilamină (S^o) şi TEOS (tetraetilortosilicat) hidrolizat (I^o), asamblarea realizându-se prin intermediul legăturilor de hidrogen (**Figura I.5.e şi f**). Materialele obținute prezintă ordine la distanţă mai mică decât materialele M41S şi un număr mare de mezopori între particule, din cauza faptului că, la distanţă mare, interacţiunile electrostatice care controlează împachetarea micelelor sunt absente. Totuși, această cale neutră are ca rezultat obținerea de mezostructuri de silice cu pereţi mai groşi şi stabilitate termică mai ridicată comparativ cu materialele din familia M41S. Cel mai important reprezentant al clasei de materiale mezoporoase obținute cu surfactanți neionici este silicea SBA-15.

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.

Aceşti copolimeri sunt formaţi din trei blocuri: două hidrofile (PEO) şi unul hidrofob (PPO). În sinteza mezostructurilor de tip SBA-15 se utilizează în general tribloc copolimerul Pluronic P123, cu formula chimică $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ (Zhao et al., 1998 a,b). SBA-15 este echivalentul materialului MCM-41, dar cu proprietăţi structurale îmbunătăţite, prezentând pori mai largi şi pereţi mai groşi. Mai mult decât atât, spre deosebire de MCM-41, SBA-15 prezintă micropori şi mezopori secundari în pereţii anorganici de silice.

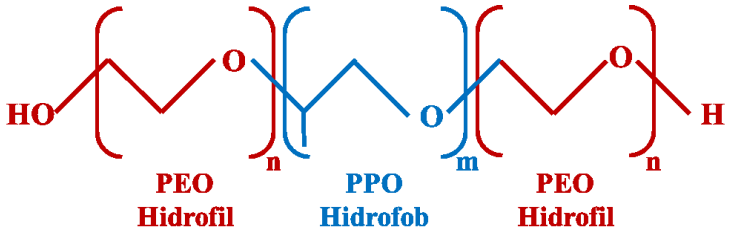


Figura I.6 *Formula chimică generală a unui copolimer tribloc.*

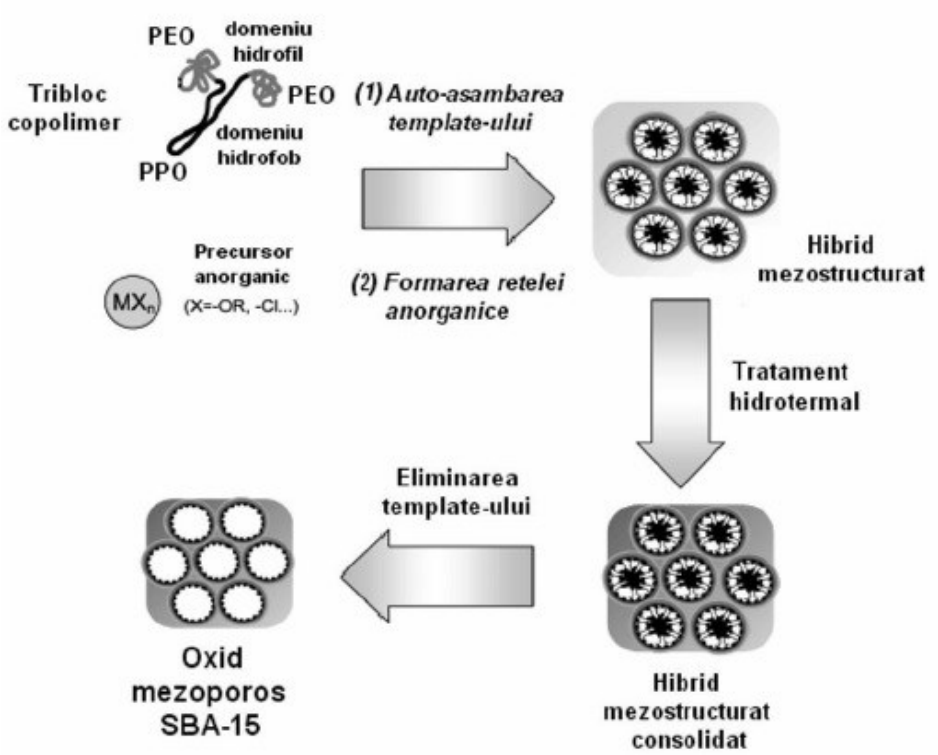


Figura I.7 *Mecanismul de sinteză a materialului mezoporos SBA-15 (Soler-Illia et al., 2003)*

Mecanismul de sinteză a materialelor mezoporoase de tip SBA-15 (**Figura I.7**) implică succesiunea a două procese cu importanţă deosebită în formarea structurii de silice mezostructurată, ordonată. Primul proces implică crearea, prin autoasamblarea agentului de structurare, a unei matrici hidrofil-hidrofobă care permite divizarea structurii în două domenii.

Pentru realizarea acestui lucru este nevoie ca în soluție, agentul de templating să atingă valoarea concentrației critice micelare (CCM). În urma celui de-al doilea proces are loc formarea rețelei anorganice, adică precursorii anorganici sunt direcționați, în funcție de mediul de reacție spre unul din cele două domenii ale surfactantului, fără modificarea organizării micelare. Acest lucru este posibil prin formarea între faza anorganică și cea organică a unei interfețe hibride (**Figura I.8**). Structurarea materialului are loc prin reacții de condensare, ajungându-se în final la o rețea anorganică continuă. Pentru consolidarea mezostructurii, amestecul obținut este supus tratamentului hidrotermal în timpul căruia se formează legăturile între moleculele de precursor silicic, iar pentru obținerea oxidului mezoporos, solidul este supus unei etape de calcinare în urma căreia agentul de structurare este eliminat din pori.

În general, mecanismul de formare a mezostructurii de tip SBA-15 în mediu acid (pH < 2 – punctul izoelectric pentru silice), are la bază interacțiunea ditre cele două componente, organică și anorganică, la interfața hibridă de tip neutru $(S^0H^+)(X^-I^+)$ așa cum este redat în **Figura I.8**, în care: S^0 = surfactant neionic Pluronic P123; H^+ = proton; X^- = Cl^-, anion de compensare de sarcină; I^+ = faza anorganică $SiOH^+$; H_2O = solvent (Pinnavaia and Zhang, 1998). Interacțiunea între agentul de structurare și rețeaua anorganică este de tip legături de hidrogen, față de MCM-41 în care este de tip electrostatic, fapt ce permite eliminarea facilă a surfactantului din mezopori.

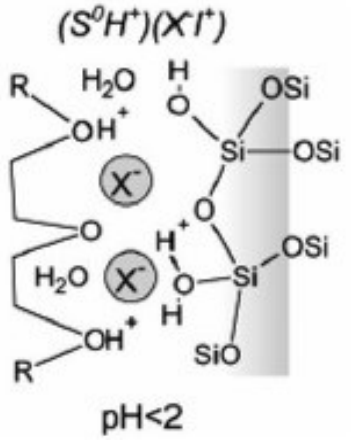


Figura I.8 *Reprezentarea interacțiunilor la interfața hibridă în sinteza materialelor SBA-15*

Având în vedere gradul ridicat de complexitate al proceselor ce au loc în timpul sintezei silicei mezoporoase de tip SBA-15, numeroase studii au fost întreprinse pentru elucidarea mecanismului după care are loc formarea, structurarea și consolidarea rețelei anorganice mezostructurate.

Un prim mecanism a fost propus de Ruthstein și colab. (Ruthstein et al., 2003; 2004; 2006). În studiile întreprinse, s-au utilizat tehnici, precum: rezonanța electronică paramagnetică (EPR), SAXS și MET criogenic. Rezultatele obținute (**Figura I.9**) au indicat că înainte de adăugarea sursei de siliciu nu au putut fi detectate structuri micelare, deși este bine cunoscut faptul că la concentrația de surfactant utilizată și în condițiile de sinteză, acestea ar trebui să fie prezente, însă lipsa acestora poate fi pusă pe seama densității electronice scăzute a Pluronicului P123. La timpi mai mari de 5 minute (i.e., 8.5 min) au fost detectate primele micele sferice,

odată cu începerea procesului de hidroliză a sursei de siliciu (în prima fază, moleculele de TEOS se deplasează în interiorul nucleului micelelor formate), iar după 22 minute de reacție au fost identificate micele filiforme flexibile, cu lungimi în intervalul 15-

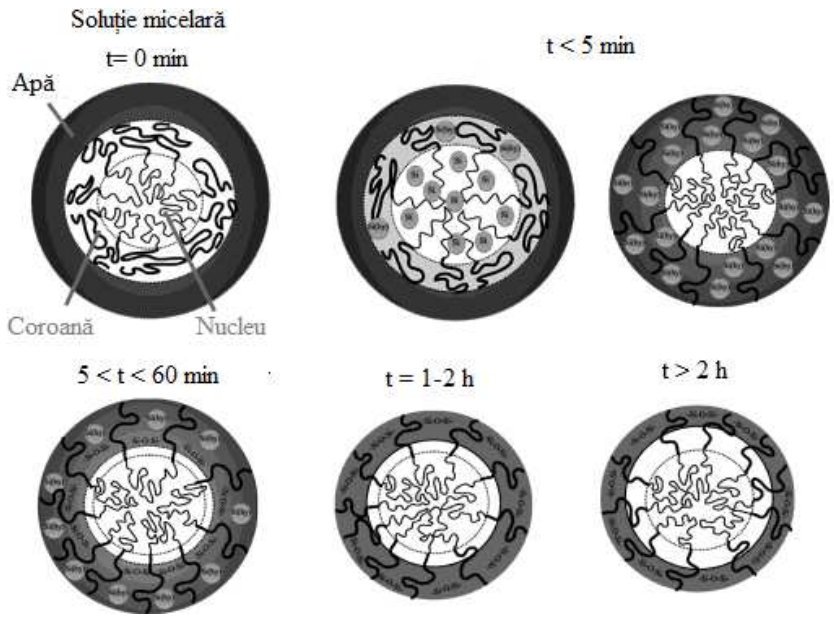


Figura I.9 *Modelul propus pentru stagiile inițiale în formarea structurii de tip SBA-15. Prin nuanțade gri închis este reprezentată o cantitate mare de apă în vecinătatea micelelor, iar zonele cu gri deschis denotă regiuni cu cantități mici de apă (Ruthstein et al., 2004)*

30 nm, în amestec cu micele sferice (în acest interval are loc difuzia speciilor de siliciu hidrolizate spre partea hidrofilă a micelelor – coroană și începe procesul de formare a legăturilor de hidrogen dintre monomeri). În intervalul 30-40 minute densitatea formațiunilor filiforme crește cu formarea de mănunchiuri de cilindri, crescând de asemenea și în lungime de la 30-100 nm la peste 700 nm. După 2 ore de reacție are loc precipitarea completă a sursei de siliciu, formându-se structura de tip SBA-15.

În paralel cu acest grup, un grup suedez de cercetători, condus de Alfredsson, și-au concentrat atenția asupra elucidării mecanismului de formare a SBA-15 (Alfredsoson et al., 2015). În primele lor studii, ei au urmărit fenomenele care au loc în timpul sintezei cu ajutorul mai multor tehnici: împrăștierea de raze X (SAXS)/difracția de raze X (DRX) in situ și corelarea microscopiei electronice de transmisie (MET) cu rezonanța electronică nucleară (RMN) (Flosdström et al., 2004 a,b). Astfel, autorii au investigat probe prelevate în timpul preparării, la timpi diferiți de reacție, pentru a putea evidenția etapele de formare a structurii hexagonale 2D. Ei au observat că după 20 de minute de la adăugarea sursei de siliciu pot fi identificate micelele încapsulate sub formă de compozite, care se regăsesc în mănunchiuri cu dimensiuni de câțiva microni. După 25 de minute, când începe precipitarea, încă se mai pot observa micele sferice, însă nu există diferențe majore față de proba analizată anterior. După 40 de minute de reacție, dimensiunea micelelor crește, devenind alungite, acesta fiind primul semn al schimbării structurale, însă în probă se mai pot observa și micele sferice. Eșantionul prelevat după 50 de minute este constituit în principal din micele alungite cu structură ”worm-like”care sunt împachetate tot mai strâns, contribuția micelelor sferice fiind destul de mică. Abia după 100

minute de la adăugarea sursei de siliciu structura hexagonală 2D este pe deplin dezvoltată, iar morfologia particulelor este similară cu cea a produsului final. Acest grup a realizat studii sistematice asupra mecanismului de sinteza a SBA-15, astfel încât după aproximativ 10 ani au publicat o lucrare sintetică care include atât procesele implicate în formarea mezostructurii cât și formarea structurii la scară micrometrică (Alfredsson et al., 2015). Punctul esențial al studiilor a fost de a arată cum polimerizarea silicei generează modificări structurale prin intermediul interacțiunilor care au loc în sisteme de tip coloidal. Principalele reacții care au loc în timpul sintezei sunt următoarele:

(A) Hidroliza precursorului de silice, în acest caz TMOS (tetrametilortosilicat):

$$Si(OCH_3)_4 + 4\ H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4\ CH_3OH \qquad (1)$$

(B) Polimerizarea rețelei de silice[1], [2]:

$$Si(OH)_4 + SP_n(k) \rightarrow SP_{n+1}(k+2) + H_2O \qquad (2)$$

$$SP_n(k) + SP_m(l) \rightarrow SP_{n+m}(k+l-2) + H_2O \qquad (3)$$

$$SP_n(k) \rightarrow SP_n\ (k-2) + H_2O \qquad (4)$$

Se consideră că derularea acestor reacții reprezintă factorul cheie care determină evoluția în timp a sistemului. În absența agentului de templating, aceste reacții conduc în final la obținerea unui silicagel, în timp ce prezența Pluronicului, care nu afectează reacțiille propriu-zise de polimerizare a silicei, are un efect dramatic asupra structurii rețelei de silice.

În esență, mecanismul propus pentru sinteza mezostructurii de tip SBA-15 se divide în 12 etape distincte, fiecare explicând fenomenele care au loc în timpul formării silicei mezoporoase (**Figura I.10**).

Etapa I – are loc hidroliza sursei de silice în $Si(OH)_4$ și alcool ($t \leq 1$ minut) (reacția (1);
Etapa II – formarea silicei polimerice prin adiția de monomer, acesta fiind consumat după aproximativ 10 minute ($t < 10$ minute) (reacția (2));
Etapa III – adsorbția oligomerilor/polimerilor de silice pe suprafața micelelor de pluronic (~2 minute $< t <$ ~ 10 minute);
Etapa IV – asocierea micelelor de surfactant cu silicea adsorbită în flocoane cu dimensiuni diferite (diametru ~ 50 – 200 nm, 9 minute $< t <$ 13 min);
Etapa V - micelele încep să se transforme din micele globulare, în micele cu o creștere unidimensională, după aproximativ 8 min, până la ~ 30 de minute;
Etapa VI – are loc asocierea flocoanelor în particule primare monodisperse, cu diamentru de ~ 400 nm (11 minute $< t <$ 14 minute);

[1] toate reacțiile sunt echivalente cu –Si-OH + HO-Si- → -Si-O-Si- + H_2O
[2] $SP_n(k)$ = polimer de silice cu n atomi de Si si k grupări Si-OH/Si-OH_2^+

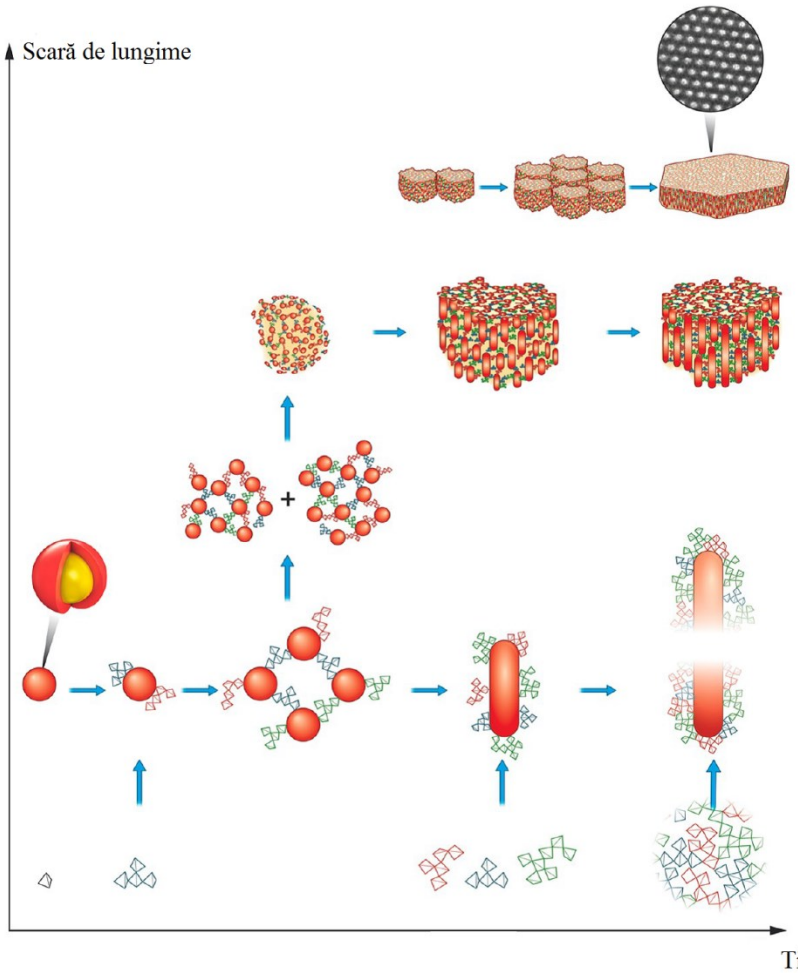


Figura I.10 *Schema evoluției formării structurii de SBA-15 (Alfredsson et al., 2015)*

Etapa VII – transformarea particulelor izotropice globulare ce conțin micele cilindrice în particule anizotropice cu ordine internă de cristale lichide, cu simetrie hexagonală 2D (14 < t < 20 minute);
Etapa VIII – asocierea în plan a particulelor anizotropice în blocuri formate din 7 formațiuni (*7-mer particles*) cu grosimea de ~1 μm și înălțimea de 400 nm (14 < t < 16 min) (rândul 5 în **Figura I.10**);
Etapa IX – alipirea acestor blocuri în cristale hexagonale 2D cu formă de prismă hexagonală (15 < t < 30 minute);
Etapa X – formarea de legături Si-O-Si suplimentare cu producerea rețelei de silice de-a lungul particulei hexagonale (30 min < t < 24h) (reacția 3);
Etapa XI – consolidarea rețelei de silice în timpul tratamentului hidrotermal, având loc în același timp și sinterizarea unor particule (24 < t < 48h) (reacția 4);
Etapa XII – calcinarea materialului la 500 °C, timp de 6 ore, pentru eliminarea surfactantului când are loc și consolidarea avansată a rețelei de silice mezoporoasă de tip SBA-15.

Silicea mezoporoasă ordonată de tip SBA-15, prezintă o simetrie hexagonală *p6mm*, posedând o structură reticulară consolidată și grosimi mai mari ale pereților (până la 6.4 nm) în comparație cu analogul structural MCM-41, având de asemenea și o mai bună stabilitate termică și hidrotermală (Cassiers et al., 2002). Silicea SBA-15 este caracterizată de mezopori cu

dimensiuni ajustabile (5-30 nm), suprafețe specifice ridicate (600-100 m^2 g^{-1}) și volume mari ale porilor (până la 1.2 cm^3 g^{-1}) (Zhao et al., 1998 a,b). De asemenea, materialele SBA-15 prezintă de obicei un sistem de pori dual format din mezopori primari interconectați prin pori intra-murali, care contribuie la creșterea accesibilității moleculelor reactante spre centrele active (Impéror-Clerc et al., 2000; Shin et al., 2001). Aceste materiale mezoporoase au aplicaţii diverse atât ca atare, cât şi în calitate de suporturi catalitice, de exemplu pentru dispersarea unor faze metalice care sunt active în diverse procese sau reacţii. În continuare vor fi trecute în revistă doar câteva aplicații practice ale acestor materiale. O aplicație foarte interesantă, raportată relativ recent, presupune utilizarea materialelor mezoporoase SBA-15 funcționalizate cu grupări organice (hidroximetil, aminopropil, trimetilsilil) pentru eliminarea din apele uzate a unor produse farmaceutice precum acetaminofen, atenolol, carbamazepina, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, sulfametoxazol etc. (Bui et al., 2011).

1.1.2. MODIFICAREA STRUCTURII DE TIP SBA-15

În scopul utilizării materialului mezoporos de tip SBA-15 în calitate de suport, anumiți parametri pot fi modificați pentru controlul proprietăților fizico-chimice ale solidului final. Acest lucru poate avea loc fie în timpul sintezei, când are loc încorporarea anumitor heteroatomi în structura tipică a matricei pentru conferirea de noi proprietăți acido-bazice și /sau redox (Ungureanu et al., 2012), fie ulterior sintezei (post-sinteză) când heteroatomii sunt grefați pe matricea de silice rezultând noi materiale cu caracteristici îmbunătățite (Lou et al., 2008; Zhang et al., 2011 a).

O altă modalitate de modificare în timpul sintezei este controlul diametrului mezoporilor principali și al porilor din peretele de silice, care se poate realiza fie prin schimbarea temperaturii tratamentului hidrotermal (Galarneau et al., 2003) (**Figura I.11**), fie prin adăugarea de agenți de gonflare cum ar fi trimetilbenzen (Yokogawa et al., 2011) sau triizopropilbenzen (Cao et al., 2009).

De asemenea, tot în timpul sintezei, poate fi modificată și morfologia particulelor de SBA-15, obținându-se particule sferice. Acest lucru este posibil prin adăugarea, pe lângă Pluronic P123, a unui alt surfactant care să aibă proprietatea de a forma micele sferice în jurul cărora să aibă loc condensarea și polimerizarea sursei de siliciu. Un astfel de agent tensioactiv este bromura de cetiltrimetilamoniu (CTAB), cu ajutorul căruia s-au obținut sfere cu diametre cuprinse între 4 și 10 μm și diametre ale porilor în intervalul 2.8 – 12.7 nm (Katyiar et al., 2006). O altă posibilitate este utilizarea poli(vinil alcoolului) în combinație cu agentul de structurare utilizat în mod obișnuit la sinteza de SBA-15 (Zhao et al., 2013). Prin controlul cantității de surfactant adăugat se pot obține sfere de 4-12 μm, însă diametrul porilor poate fi controlat într-un domeniu mai restrâns, cuprins între 17 și 24 nm.

Referitor la procedeele post-sinteză, proprietățile suporturilor de tip SBA-15 pot fi modificate prin diferitele metode de eliminare a agentului de structurare din pori (calcinare, extracție cu solvenți etc.) sau prin sinteza efectivă de catalizatori prin metode post-sinteză (impregnare, depunere-preciptare, coprecipitare, infiltrarea topiturii etc.).

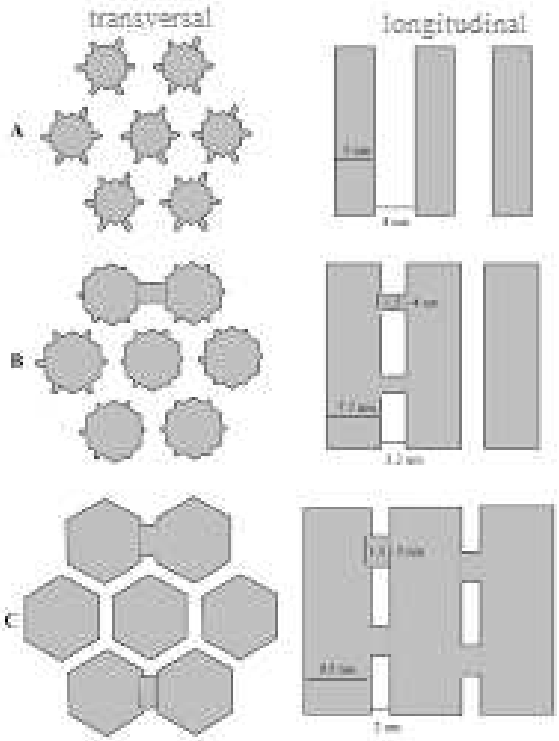


Figura I.11 *Efectul temperaturii din timpul tratamentului hidrotermal asupra dimensiunii porilor materialului de tip SBA-15 (**A**) 35 °C<T<60 °C, (**B**) T ~100 °C, (**C**) T>130 °C (Galarneau et al., 2003)*

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 pori. 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.

Primele metode de eliminare a surfactantului au fost propuse în 1992 de către cercetătorii de la compania Mobil Research Laboratories (Kresge et al., 1992), sugerând o metodă de calcinare a silicei mezoporoase ordonate de tip MCM-41 în două etape pentu evitarea colapsării structurii. În prima etapă materialul proaspăt preparat era menținut sub flux de azot la 540 °C, timp de 1 oră, urmând ca în a doua etapă suportul să fie menținut timp de 6 ore sub aer la aceeași temperatură pentru eliminarea tensioactivului. Acest procedeu în mai multe etape a fost simplificat prin întocmirea unui protocol de calcinare care presupunea introducerea unei rampe de temperatură cu o creștere relativ lentă de 1-2 °C/min până la 550 °C, urmată de menținerea la această temperatură timp de 4-6 ore (Zhang et al., 2005). Această metodă este cu

siguranță eficientă în ceea ce privește eliminarea surfactantului, dar produce modificări ale structurii, texturii și gradului de condensare a materialului și prin urmare a concentrației grupărilor silanolice. Mai mult, calcinarea este neadecvată pentru anumite materiale, precum mezostructurile funcționalizate cu grupări organice, deoarece va cauza descompunerea acestora sau a oxizilor amorfi organizați, generând colapsarea parțială a structurii (Antonelli et al., 1995). Pe de altă parte, acestă metodă prezintă inconvenientul de a nu permite reciclarea agentului de structurare. Din acest motiv, mai mulți cercetători au căutat alternative vizând, pe de o parte eliberarea porozității, păstrarea structurii, texturii și concentrației de silanoli din material, și pe de altă parte reciclarea surfactantului. Extracția chimică a fost soluția ideală deoarece este o metodă mai blândă comparativ cu calcinarea și permite înlăturarea agentului de structurare în același timp cu păstrarea proprietăților materialului (Kruk et al., 2000).

Eliminarea surfactantului prin extracție se realizează prin utilizarea diferiților solvenți, la diferite temperaturi. De fapt, eficiența procesului de extracție a agentului de structurare depinde de natura solventului utilizat. În anul 1998, Zhao și colab. (Zhao et al., 1998 b) au sugerat extracția cu etanol ca o alternativă care permite eliberarea aproape completă a porilor structurilor de tip SBA-15. Totuși, nu sunt precizate informații legate de caracteristicile materialelor după etapa de extracție și nici asupra eficacității acestei metode deși prezintă avantajul conservării agentului tensioactiv, care nu se descompune în timpul tratamentului, ceea ce permite reciclarea sa pentru sintetizarea de noi materiale de tip SBA-15.

În anul 2000, Margolese și colab. (Margolese et al., 2000) au utilizat extracția cu etanol, sub reflux, timp de 24 de ore, pentru eliminarea surfactantului din materialul de tip SBA-15 funcționalizat cu mercaptopropiltrimetoxisilan, protocolul fiind inspirat din cel propus de Chen și colab., (Chen et al., 1993) pentru eliminarea agentului de structurare din materialele mezoporoase de tip MCM-41. În acest caz, utilizarea acidului clorhidric nu este obligatorie deoarece surfactantul fiind neionic, interacțiunea tensioactiv/structură anorganică nu este electrostatică, astfel nefiind necesară prezența ionilor H^+ pentru compensarea de sarcină a surfactantului.

În 2003, van Grieken și colab., au realizat extracția agentului de structurare din matricea de tip SBA-15 cu ajutorul CO_2 supercritic (van Grieken et al., 2003). Aceștia au studiat influența temperaturii (60, 90 și 110 °C) și a presiunii (125, 140, 210 atm) asupra eficacității extracției, agentul tensioactiv fiind eliminat în proporție de 79 % față de extracția cu etanol 68%. Autorii susțin că prin această metodă se obține aproximativ același procentaj de eliminare ca în cazul extracției cu etanol, sub reflux, timp de 24 de ore, materialele fiind analizate prin termogravimetrie pentru evidențierea conținutului de surfactant. Extracția cu un amestec de CO_2 supercritic și etanol la 90 °C și o presiune de 130 atm, crește eficacitatea metodei la 81 %. Prin utilizarea acestei din urmă metode, se obține un material ce deține proprietăți texturale superioare probei supuse etapei de calcinare. Astfel, pentru proba obținută prin extracție cu amestec etanol/CO_2 supercritic și pentru proba calcinată, s-au obținut: o suprafață specifică de 681 vs 605 $m^2 g^{-1}$, diametrul porilor de 8.5 față de 8 nm, volumul porilor de 1.1 vs 0.92 $m^3 g^{-1}$ și $Q_3/Q_4 = 0.42$ față de 0.14. (**Figura I.12**).

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 ºC) timp de 24 h	Surfactantul P123 nu se descompune în timpul acestui tip de extracție.	Zhao et al., 1998 b
Extracție fizică	CO_2 supercritic (cu sau fără alcool etilic)	Extracție cu ajutorul unui fluid supercritic $125 \leq p \leq 210$ atm și $60 \leq T \leq 110$ ºC, 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	Soxhlet	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), 2 minute. Procedura trebuie repetată de trei ori	După extracție s-a obținut o suprafață specifică de 1000 $m^2\ g^{-1}$ și o concentație a grupărilor silanol de 7.8 % (determinată prin termogravimetrie), în timp ce materialul calcinat prezintă o suprafață specifică de 560 $m^2\ g^{-1}$ și o concentrație în silanoli de 4.7 %.	Lai et al., 2009
Extracție chimică	Acid azotic și apă oxigenată	Încălzire la microunde (temperatură 200 ºC, presiune 1,3 MPa, putere 1200 watt), 2 minute	S-a obținut un raport Q_3/Q_4 (**Figura I.12**) 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 ºC	Suprafața specifică, volumul microporos și concentrația în silanoli au prezentat valori superioare față de materialul calcinat.	Yang et al., 2005 b

Extracție chimică	Apă oxigenată	Iradiere cu raze ultraviolete timp de 3-4 h la temperatură ambiantă (pH acid)	S-a obținut un raport Q_3/Q_4 (**Figura I.12**) de 45 % în urma extracției, în timp ce produsul as-made a prezentat un raport de 65 %, iar cel calcinat de 17%.	Xiao et al., 2006
Extracție chimică + calcinare	Etanol și acid clorhidric	30 de minute extracție urmată de calcinare sub aer la 550 ºC 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 ºC	Prin extracție se elimină surfactantul din mezoporilor, 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 ºC 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 ºC, în timp ce reziduurile carbonice sunt eliminate între 300 și 550 ºC	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 ºC, resturile de carbon dispărând complet la 575 ºC cu o diminuare a suprafeței la 900 $m^2 g^{-1}$	Bérubé et al., 2008

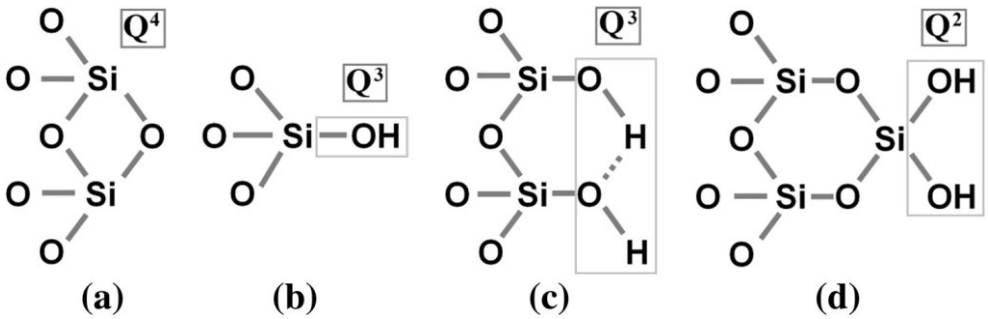


Figura I.12 *Compoziția chimică a suprafeței de silice: (**a**) grupări siloxan, (**b**) grupări silanol libere sau izolate, (**c**) grupări silanol vicinale, (**d**) grupări silanol geminale (Ojeda-López et al., 2015)*

Studiile cu privire la factorii care influențează proprietățile finale ale materialelor catalitice au demonstrat faptul că metoda de sinteză, dar și caracteristicile suportului utilizat pot determina schimbări esențiale atât din punct de vedere al gradului de dispersie și a stabilității fazei active, cât și asupra activității catalitice. Cercetările recente au scos în evidență faptul că utilizarea mezostructurilor de tip SBA-15 ce conține agentul de structurare în pori, poate fi utilizat ca atare în sinteza de catalizatori deoarece, acest hibrid asigură un micromediu format în spațiul dintre surfactant și rețeaua anorganică de siliciu care permite includerea de faze active înalt dispersate datorită densității crescute a silanolilor de pe suprafață și pe de altă parte împiedică aglomerarea nanoparticulelor în agregate de mari dimensiuni (Chirieac et al., 2016). În urma extracției Soxlet cu etanol a silicei de tip SBA-15, un timp mai scurt (i.e., 5 ore), agentul tensioactiv nu este eliminat complet (analiza termogravimetrică a evidențiat păstrarea unui conținut de 10% Pluronic P123 în pori) ceea ce conferă proprietăți deosebite suportului. Față de un suport calcinat, materialul parțial extras deține o concentrație mai mare în silanoli de suprafață, iar rețeaua anorganică nu este contractată, fapt ce ajută la creșterea dispersiei și a stabilității fazelor active în catalizatorul final.

Calcinarea realizată la temperaturi de 500-550 °C timp de mai multe ore, permite eliminarea totală a agentului de structurare, dar conduce la modificări structurale și texturale (contractarea rețelei anorganice) și la o dehidroxilare parțială (concentrație scăzută în silanoli). Condițiile în care se efectuează tratamentul termic au fost modificate de mai mulți cercetători pentru a limita aceste incoveniente. Din acest motiv, au fost efectuate studii cu privire la viteza de încălzire și durata calcinării. Kleitz și colab. (Kleitz et al., 2003) au urmărit in situ, prin difracția razelor X și termogravimetrie cuplată cu spectrometrie de masă eliminarea și descompunerea surfactantului în timpul calcinării, din mai multe materiale ordonate pe bază de silice, sintetizate plecând de la diferite tipuri de surfactanți. Aceștia au remarcat faptul că eliminarea agentului de structurare se face etapă cu etapă. În cazul silicei ordonate de tip SBA-15, eliminarea surfactantului are loc la temperaturi relativ scăzute (mai mici de 280 °C) într-o singură etapă de oxidare, apoi are loc eliminarea speciilor reziduale de carbon în timpul încălzirii la temperaturi cuprinse între 300 și 550 °C.

În anul 2008, Bagshaw și colab. (Bagshaw et al., 2008) au efectuat un studiu care a avut în vedere urmărirea influenței vitezei de încălzire în domeniul 2 – 100 °C min^{-1}, cu un

platou la 600 °C timp de 4 ore, asupra proprietăților texturale și structurale ale diferitelor materiale ordonate pe bază de silice. Experimentele au arătat că rampa de încălzire din procesul de calcinare are un efect minim asupra structurii mezoporilor. Calcinarea materialelor de tip SBA-15 poate fi efectuată la temperaturi joase, cuprinse între 200 și 300 °C pentru menținerea unei concentrații mai ridicate în silanoli.

Influența eliminării agentului tensioactiv din mezostructura materialelor de tip SBA-15 prin calcinarea sub aer sau prin degradare sub atmosferă inertă la diferite temperaturi a fost studiată de Bérubé și colab. (Bérubé et al., 2008). Aceștia au obținut în urma calcinării în aer, la 270 °C un material de tip SBA-15 cu o suprafață specifică de 1120 $m^2 g^{-1}$, însă structura conținea și urme de reziduuri de carbon. Pe de altă parte, pentru obținerea unei structuri libere, fără reziduuri, a fost necesară calcinarea în aer la 575 °C, dar structura a fost contractată, având o suprafață specifică mai mică, de 900 $m^2 g^{-1}$.

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 tranziționale (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.*

Înainte de a discuta avantajele si dezavantajele celor două strategii de sinteză, se vor prezenta, sub formă de tabele, condițiile de sinteză și sursele de precursori utilizate pentru prepararea materialelor de tip SBA-15 modificate cu heteroatomi, precum Al, Ga și Fe, acestea fiind de importanță majoră pentru efectuarea acestei teze de doctorat.

a. Prepararea prin sinteză directă presupune introducerea în sinteză a precursorilor de siliciu și ai heteroatomilor împreună cu soluția de surfactant, în vederea încorporării ionilor metalici în matricea de silice. Deși prin acest tip de sinteză se evită etapele 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 încoporată în matricea de silice.

Tabel I.3 *Centralizarea metodelor de sinteză a materialelor de tip Al/SBA-15*

Metodă de sinteză	Sursă elemente		Condiții de sinteză	Tratament înaintea încorporării	Observații	Referință
	Al	**Si**				
Sinteză directă	Tri-terț-butoxid de aluminiu	TEOS	1. Dizolvarea tri-terț-butoxidului de aluminiu și a TEOS-ului în soluția apoasă de HCl la pH=1.5 2. Dizolvarea Pluronicului P123 în soluția apoasă de HCl la pH=1.5 3. Amestecarea celor două soluții timp de o oră 4. Tratament hidrotermal la 100 °C	-	Prezența a trei tipuri de Al: Al_{iv}, Al_{v}, Al_{vi}	Yue et al., 1999
Post sinteză	$AlCl_3$	TEOS	1. Suportul a fost dispersat în etanol anhidru ce conține sursa de aluminiu, sub agitare, la temperatura camerei, timp de 12 h	Calcinare timp de 24 ore, la 550 °C	Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și Al_{vi}	Luan et al., 1999
	Izopropoxid de Al		1. Suportul a fost dispersat în hexan anhidru ce conține sursa de aluminiu, sub agitare, la temperatura camerei, timp de 12 h			
	Aluminat de sodiu		Suportul a fost dispersat în apă distilată în care a fost dizolvată în prealabil sursa de aluminiu, sub agitare, la temperatura camerei, timp de 12 h			
Sinteză directă	Tri-sec-butilat de aluminiu	TEOS	1. Dizolvarea tri-terț-butoxidului de aluminiu și a TEOS-ului în soluția apoasă de HCl timp de 3 ore 2. Dizolvarea Pluronicului P123 în soluția apoasă de HCl, timp de o oră la 50 °C 3. Amestecarea celor două soluții la 60 °C, timp de 24 h 4. Tratament hidrotermal sub agitare, timp de 24 h, la 100 °C	-	-	Ooi et al., 2004
Sinteză directă	Sulfat de Al	TEOS	1. Agentul de structurare a fost dizolvat în apă până la obținerea unei soluții clare 2. Adăugarea soluției de HCl, sub agitare, timp de 2 h 3. Adăugarea sursei de siliciu și a sursei de Al, sub agitare, timp de 24 h, la 40 °C 4. Tratament hidrotermal la 100 °C, timp de 24 h	-	Prezența speciilor de Al_{iv}, Al_{vi}	Vinu et al., 2004
	Azotat de Al				Prezența speciilor de Al_{iv}	
	Hidroxid de Al				Prezența speciilor de Al_{iv}	
	Izopropoxid de Al				Prezența speciilor de Al_{iv}	

Sinteză directă cu ajustarea pH-ului	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	TEOS	1. Dizolvarea Pluronicului în soluția apoasă de HCl 2. Adăugarea sursei de Si sub agitare, timp de 4 ore, la 40 °C 3. Adăugarea sursei de Al în aceleași condiții, timp de 20 h 4. Tratament hidrotermal la 100 °C, timp de 48 h 5. Răcire la temperatura camerei și schimbarea pH-ului la 7.5 cu soluție de NH_4OH 6. Tratament hidrotermal timp de 48 h, la 100 °C	-	Prezența speciilor de Al_{iv}	Wu et al., 2004
Sinteză directă	Izopropoxid de aluminiu	TMOS	1. Surfactantul, împreună cu o cantitate de NH_4F au fost dizolvate în soluție apoasă de HCl 2. Sursele de aluminiu și siliciu au fost dizolvate în soluție apoasă de HCl, sub agitare timp de 0.5-3 h și adăugate peste soluția de surfactant sub agitare, timp de 20 h, la 40 °C 3. Tratament hidrotermal la 100°C, timp de 24 h	-	Majoritatea speciilor de Al sunt coordinate tetraedric	Li et al., 2004
Post sinteză	$AlCl_3$	TEOS	1. Sursa de Al a fost dizolvată în 100 ml apă distilată și încălzită la 80 °C 2. Adiția a 100 ml de soluție de TMAOH, menținere sub agitare timp de o oră 3. Adăugarea a 10 g SBA-15 calcinat sub agitare, la temperatura camerei 4. Încălzire la 80 °C și menținere timp de 2 h	Calcinare timp de 6 ore, la 550 °C	Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și Al_{vi}	Zeng et al, 2005
Post sinteză	$(NH_4)_3AlF_6$	TEOS	1. Suportul SBA-15 a fost dispersat într-o soluție apoasă de NH_4OH cu pH=9.3 2. Adăugarea sursei de aluminiu în picătură 3. Menținerea amestecului sub agitare, la temperatura camerei, timp de 18 h	Calcinare timp de 8 ore, la 560 °C	Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și Al_{vi} (în cantități mici)	Kao et al., 2005
Sinteză directă	Izopropoxid de aluminiu	TEOS	1. Surfactantul a fost dizolvat în apă și menținut sub agitare până la obținerea unei soluții clare 2. Adăugarea soluției apoase de HCl și menținerea sub agitare timp de 2 h 3. Adăugarea surselor de siliciu și aluminiu și menținerea sub agitare timp de 24 h la 40 °C	-	Prezența a trei tipuri de Al: Al_{iv}, Al_v, Al_{vi}	Vinu et al., 2005 a
Sinteză directă	Aluminat de sodiu	Silicat de sodiu	1. Pluronic P123 și sursa de Al au fost dizolvate în apă după ajustarea pH-ului la o valoare neutră	-	Prezența speciilor de Al_{iv}, iar Al_{vi} a fost identificat în cazul	Chiang et al., 2005

			2. Adăugarea unui amestec de agenți tensioactivi (bromură de cetiltrimetilamoniu și dodecil sulfat de sodiu) cu pH-ul ajustat la 6, la o temperatură de 50 °C		probei sintetizate la raport Si/Al=20	
Post sinteză	Aluminat de sodiu	TEOS	1. Adăugarea a 1 g SBA-15 în 50 ml apă ce conține sursa de aluminiu sub agitare, la temperatura camerei, timp de 20 h.	Calcinare timp de 4 h, la 550 °C	Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și Al_{vi}	Hu et al., 2006
Post sinteză	Izopropoxid de aluminiu	TEOS	1. Suportul SBA-15 a fost dispersat în hexan 2. Sursa de Al a fost dizolvată într-o cantitate mică de hexan și adăugat peste soluția ce conține suportul 3. A fost adăugată o nouă cantitate de hexan 4. Amestecul a fost menținut sub agitare la temperatura camerei timp de 24 h	Calcinare la 550 °C, timp de 16 ore	-	Wu et al., 2006
Sinteză directă	Izopropoxid de aluminiu	TEOS	1. Dizolvarea surselor de Al și Si în 10 ml soluție apoasă de HCl la pH=1.5, sub agitare timp de 3 h 2. Dizolvarea agentului de structurare P123 în 150 ml soluție apoasă de HCl la pH=1.5, sub agitare, la 40 °C 3. Amestecarea celor două soluții sub agitare, timp de o oră, la 40 °C 4. Tratament hidrotermal timp de 48 h, la 100 °C	-	Majoritatea speciilor de Al sunt coordinate tetraedric	Muthu Kumaran et al., 2006
Post sinteză	$AlCl_3$	Silicat de sodiu	1. Dizolvarea sursei de aluminiu și a TMAOH în apă formând o soluție cu pH=3.5-4 2. Încălzirea soluției timp de 1 h la 80 °C 3. Adăugarea SBA-15 la temperatura camerei și menținerea amestecului sub agitare, la 80 °C, timp de 3 h	Calcinare la 550 °C, timp de 6 ore	Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și Al_{vi}	Gómez-Cazalilla et al., 2007
Sinteză directă	Al(O-*sec*-Bu)$_3$	TEOS	1. Sursele de Al și Si au fost dizolvate în soluția de HCl timp de 3 h 2. Adăugarea agentului tensioactiv și încălzirea la 60 °C timp de 24 h 3. Tratament hidrotermal la 100 °C timp de 24 h sub agitare	-	-	Ooi et al., 2007
Post sinteză	$AlCl_3$	TEOS	1. Suportul SBA-15 a fost adăugat în soluția ce conține sursa de Al, sub reflux la 80 °C, timp de 24 h	Calcinare la 550 °C , 6 ore	-	
Post sinteză	Izopropoxid de Al	TEOS	1. Sursa de Al a fost dizolvată fie în izopropanol anhidru fie în ciclohexan anhidru, peste care a fost adăugat suportul (uscat în prealabil), reacția având loc în atmosferă de Ar peste noapte	Calcinare la 550 °C , 6 ore	Prezența a trei tipuri de Al: Al_{iv}, Al_v, Al_{vi}	Baca et al., 2008

Sinteză directă	Azotat de Al	TEOS	2. Dizolvarea agentului tensioactiv Pluronic P123 în apă 3. Adăugarea sursei de aluminiu sub agitare timp de jumătate de oră 4. Încălzirea amestecului la 45 °C urmată de adăugarea sursei de siliciu și menținerea la această temperatură timp de 24 h 5. Tratament hidrotermal la 100 °C, timp de 24 h	-	Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și Al_{vi} Al_{iv}:Al_{vi}=0.77	Wu et al., 2008
Sinteză directă	$AlCl_3$	TEOS	1. Tensioactivul Pluronic P123 este dizolvat în etanol anhidru 2. Adăugarea surselor de Si și Al și a unei cantități de apă sub agitare, timp de 24 h la temperatura camerei 3. Uscare timp de 48 h în cutie Petri	-	Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și Al_{vi}	Wang et al., 2008
Sinteză directă	Izopropoxid de Al	TEOS	1. Sursele de Al și Si au fost dizolvate în soluția apoasă de HCl la pH=1.5, sub agitare timp de 3 ore 2. Agentul de structurare Pluronic P123 a fost dizolvat în soluția apoasă de HCl, la pH=1.5, la temperatura de 40 °C și prima soluție a fost adăugată peste această soluție 3. Amestecul a fost menținut în aceleași condiții timp de o oră 4. Tratament hidrotermal la 100 °C, timp de 48 h	-	Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și Al_{vi}	Muthu Kumaran et al., 2008
Sinteză directă	Izopropoxid de Al	TEOS	1. Sursele de Si și Al au fost dizolvate în soluția de HCl, sub agitare, la 35°C 2. După obținerea unei soluții clare, a fost adăugat agentul de structurare, sub agitare și menținut la 35 °C timp de 3 zile 3. Tratament hidrotermal la 100 °C, timp de 24 h	-	Majoritatea speciilor de Al sunt coordinate tetraedric	Dragoi et al., 2009
Post sinteză	$AlCl_3$	TEOS	1. Sursa de Al și o cantitate de TMAOH au fost dizolvate în apă, sub agitare, la 70 °C 2. După obținerea unei soluții clare, a fost adăugat suportul, în aceleași condiții, timp de 2 h	Calcinare la 500 °C, timp de 6 h	Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și Al_{vi}	
Sinteză directă	Tri-terț-butoxid de aluminiu	TEOS	1. Dizolvarea tri-terț-butoxidului de aluminiu și a TEOS-ului în soluția apoasă de HCl la pH=1.5 2. Dizolvarea Pluronicului P123 în soluția apoasă de HCl la pH=1.5 3. Amestecarea celor două soluții timp de o oră 4. Tratament hidrotermal la 100 °C	-	-	Lindo et al., 2010
Sinteză directă cu	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	TEOS	1. Dizolvarea Pluronicului P123 în soluția apoasă de HCl, sub agitare, timp de 15 ore, la temperatura camerei 2. Adăugarea sursei de Si sub agitare, timp de 4 h la 40 °C	-	Majoritatea speciilor de Al sunt coordinate tetraedric	Gallo et al., 2010

ajustarea pH-ului			3. Adăugarea sursei de Al în aceleaşi condiţii, timp de 20 h 4. Tratament hidrotermal la 100 °C timp de 48 h 5. Răcire la temperatura camerei şi schimbarea pH-ului la 7.5 cu soluţie de NH_4OH 6. Tratament hidrotermal de 48 h, la 100 °C			
Sinteză directă	Izopropoxid de Al	TEOS	1. Dizolvarea Pluronicului P123 în soluţia apoasă de HCl, la pH=1.5, sub agitare, timp de 15 h, la temperatura camerei 2. Sursele de Si şi Al sunt dizolvate în soluţie apoasă de HCl la pH=1.5, sub agitare, timp de 3 h 3. Soluţia ce conţine precursorii de Si şi Al, împreună cu o cantitate de florură de amoniu sunt adăugate peste soluţia agentului de structurare, sub agitare timp de 20 h, la 40°C 4. Tratament hidrotermal la 100 °C, timp de 24 h	-	Majoritatea speciilor de Al sunt coordinate tetraedric	
Post sinteză	Izopropoxid de Al	TEOS	1. Suportul uscat în prealabil a fost adăugat în soluţia precursorului de Al, dizolvat în n-hexan, timp de 24 h	Calcinare la 500 °C timp de 6 ore	Prezenţa a două specii de Al: Al_{iv} şi Al_{vi}	
Sinteză directă cu ajustarea pH-ului	$NaAlO_2$	TEOS	1. Surfactantul împreună cu NaF au fost dizolvaţi în soluţie apoasă de HCl, sub agitare 2. Adăugarea sursei de Si, sub agitare, timp de 6 h, la 35 °C 3. Adăugarea sursei de Al prealabil dizolvată în soluţie apoasă de HCl, sub agitare la 35 °C, timp de 24 h 4. Ajustarea pH-ului la 1.65 cu NH_3 5. Tratament hidrotermal la 160 °C, timp de 48 h 6. Ajustarea pH-ului la 6 cu NH_3 7. Tratament hidrotermal la 160 °C, timp de 48 h	-	Prezenţa a două specii de Al: Al_{iv} şi Al_{vi}	Jiang et al., 2011
Post sinteză	Izopropoxid de Al	TEOS	1. Suportul calcinat SBA-15 a fost adăugat în soluţia de etanol absolut ce conţine sursa de Al, timp de 8 h, la temperatura camerei	Calcinare la 550 °C timp de 6 ore	-	Medina-Mendoza et al., 2011
Post sinteză	$AlCl_3$	TEOS	1. Sursa de aluminiu a fost dizolvată în etanol anhidru 2. Suportul SBA-15 a fost adăugat, suspensia obţinută fiind menţinută sub agitare la temperatura camerei timp de 6 h	Calcinare la 500 °C timp de 8 ore	Majoritatea speciilor de Al sunt coordinate tetraedric	Topka et al., 2011
Post sinteză	Izopropoxid de Al	TEOS	1. Suportul calcinat, SBA-15, a fost adăugat în soluţia de ciclohexan ce conţine sursa de Al, sub flux de argon 2. Suspensia obţinută a fost menţinută sub agitare, timp de 16 h	Calcinare la 550 °C, timp de 6 ore	-	Handjani et al., 2011

Sinteză directă	Azotat de aluminiu	TEOS	1. Dizolvarea surfactantului în apă distilată 2. Adăugarea sursei de aluminiu, sub agitare, timp de jumătate de oră 3. Adăugarea sursei de siliciu sub agitare, la 45 °C, timp de 24 h 4. Tratament hidrotermal la 10 °C, timp de 24 h	-	Prezența a trei tipuri de Al: Al_{iv}, Al_{v}, Al_{vi}	Lin et al., 2011 a
Sinteză directă cu ajustarea pH-ului	Azotat de aluminiu	TEOS	1. Dizolvarea Pluronicului P123 în soluția apoasă de HCl, sub agitare, la 40 °C 2. Adăugarea sursei de Si sub agitare, timp de 4 h la 40 °C 3. Adăugarea sursei de Al în aceleași condiții timp de 20 h 4. Tratament hidrotermal la 100 °C timp de 48 h 5. Răcire la temperatura camerei și schimbarea pH-ului la 7.5 cu soluție de NH_4OH 6. Tratament hidrotermal timp de 72 h, la 100 °C	-	Prezența a două specii de Al: Al_{iv} (în materialele cu concentrații mici de aluminiu) și Al_{vi} (prezent pe lângă cel tetraedric în probele cu încărcări mai mari)	Ungureanu et al., 2012
Post sinteză	Azotat de aluminiu	TEOS	1. Adăugarea suportului SBA-15 peste soluția apoasă ce conține sursa de aluminiu	Calcinare la 500 °C, timp de 6 ore	Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și $Al_{vi,}$ Al_{vi}/ Al_{iv}=0.79	Duan et al., 2012
	$Al(OC_3H_7)_3$	TEOS	1. Adăugarea suportului SBA-15peste soluția ce conține sursa de aluminiu dizolvată în toluen în prezența trietilaminei		Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și $Al_{vi,}$ Al_{vi}/ Al_{iv}=0.83	
Sinteză directă cu ajustarea pH-ului	Izopropoxid de Al	TEOS	1. Dizolvarea Pluronicului P123 în soluția apoasă de HCl, sub agitare, la 40 °C, timp de 3 h 2. Adăugarea surselor de Si și Al sub agitare, la 40 °C timp de 48 h 3. Tratament hidrotermal la 100 °C timp de 24 h 4. Răcire la temperatura camerei și schimbarea pH-ului la 8 cu soluție de NH_3 5. Tratament hidrotermal timp de 24 h, la 100 °C		Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și Al_{vi}	Chen et al., 2014
Sinteză directă cu ajustarea pH-ului	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	TEOS	1. Dizolvarea Pluronicului în soluția apoasă de HCl 2. Adăugarea sursei de Si sub agitare, timp de 4 h la 40 °C 3. Adăugarea sursei de Al în aceleași condiții timp de 20 h 4. Tratament hidrotermal la 100 °C timp de 48 h 5. Răcire la temperatura camerei și schimbarea pH-ului la 7.5 cu soluție de NH_4OH	-	Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și Al_{vi}	Zhang et al., 2015 a

			6. Tratament hidrotermal timp de 48 h la 100 °C			
Post sinteză	$Al(NO_3)_3$•9 H_2O	TEOS	1. Suportul împreună cu sursa de aluminiu au fost mojarate într-un mortar de agat la temperatura camerei timp de 15 minute	Calcinare la 550 °C, timp de 5 ore	Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și Al_{vi}	Wu et al., 2015
Sinteză directă cu ajustarea pH-ului	$Al(NO_3)_3 \cdot 9$ H_2O	TEOS	1. Dizolvarea Pluronicului P123 și a NaCl în soluția apoasă de HCl, sub agitare, la 40 °C, până la dizolvarea completă a surfactantului 2. Adăugarea sursei de Si sub agitare, la 40 °C timp de 24 h 3. Adăugarea sursei de Al sub agitare, la 40 °C timp de 24 h 3. Tratament hidrotermal la 100 °C timp de 24 h 4. Răcire la temperatura camerei și schimbarea pH-ului la 8 cu soluție de NH_3 5. Tratament hidrotermal timp de 24 h, la 100 °C	-	Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și Al_{vi}	Meloni et al., 2016
Sinteză directă	Izopropoxid de aluminiu	TEOS	1. Dizolvarea Pluronicului P123 în soluția apoasă de HCl, sub agitare, la 40 °C, timp de 4 h 2. Adăugarea sursei de siliciu, sub agitare, timp de 45 minute 3. Adăugarea sursei de aluminiu sub agitare timp de 2 h	-	Prezența a două specii de Al: Al_{iv} și Al_{vi}	Ahmed et al., 2016
Post sinteză	$Al_2(SO_4)_3$ • xH_2O		1. Suportul uscat în prealabil a fost pus în contact cu soluția apoasă conținând precursorul de aluminiu	-	-	Jabbari-Hichri et al., 2016

Tabel I.4 *Centralizarea metodelor de sinteză a materialelor de tip Ga/SBA-15*

Metodă de sinteză	Surse elemente		Condiții de sinteză	Tratament înaintea încorporării	Observații	Referință
	Ga	Si				
Sinteză directă	$Ga(NO_3)_3$• $8H_20$	TEOS	Pluronicul P123 a fost dizolvat în apă bidistilată Adăugare sursă de Ga și TMAOH sub agitare Adăugare sursă Si, agitare la temperatura camerei, 3 zile Tratament hidrotermal la 90 °C, timp de 20 h	-	Prezența a două specii de Ga: Ga_{iv} și Ga_{vi} (în cantitate mică ~10%)	Cheng et al., 2005
Sinteză directă cu ajustarea pH-ului	Sulfat de Ga	TEOS	Surfactantul a fost dizolvat în soluție apoasă de HCl Adăugare sursă Si, sub agitare, la 40 °C, timp de 4 ore Adăugare sursă de Ga, în aceleași condiții, timp de 24 h Tratament hidrotermal, la 100 °C timp de 48 h Ajustare pH la 7.5 cu NH_4OH Tratament hidrotermal, la 100 °C, timp de 48 h	-	Prezența a două specii de Ga: Ga_{iv} și Ga_{vi}	Jarry et al., 2006
Sinteză directă	Acetilacetonat de Ga	TMOS	Surfactantul a fost dizolvat în soluție apoasă de HCl Sursele de Si și Ga au fost dizolvate în soluție apoasă de HCl (pH=1.5) la 40 °C, timp de 3 h Soluția obținută a fost adăugată picătură cu picătură peste soluția de surfactant, suspensia obținută fiind menținută la 40 °C, timp de 20 h Tratament hidrotermal , la 100 °C, timp de 48 h	-		
Post sinteză	Azotat de Ga	TEOS	Sursa de galiu a fost dizolvată în etanol Suportul a fost adăugat în soluția obținută, suspensia fiind menținută timp de 12 h la temperatura camerei	Suportul a fost tratat sub flux de azot într-un reactor în strat fix la 200 °C, timp de 3 ore		
Post sinteză	Clorură de Ga	TEOS	1. Sursa de galiu a fost dizolvată în cloroform Suportul a fost adăugat în soluție, suspensia fiind menținută timp de 12 h, la 60 °C	Suportul a fost tratat sub flux de azot într-un reactor în strat fix la 200 °C, timp de 3 ore		

Post sinteză	Azotat de Ga	TEOS	Sursa de Ga a fost solubilizată în apă distilată Suportul SBA-15 a fost adăugat, suspenia fiind menținută sub agitare, la temperatura camerei, timp de 12 h	Calcinare la 500 °C, timp de 6 ore	-	Berrichi et al., 2006
Sinteză directă	Azotat de Ga	TEOS	1. Surfactantul a fost dizolvat în apă distilată sub agitare 2. Adăugarea soluției apoase de HCl, urmată de menținerea sub agitare, timp de 2 h 3. Adăugarea suselor de Si și Ga, sub agitare, la 40 °C, urmată de menținerea în aceleați condiții timp de 24 h 4. Tratament hidrotermal la 100 °C, timp de 48 h	-	-	Berrichi et al., 2007
Sinteză directă	Acetilacetonat de Ga	TEOS	Surfactantul a fost dizolvat în soluție apoasă de HCl (pH=1.5), la temperatura camerei, timp de 2 ore Sursele de Si și Ga au fost dizolvate în soluție apoasă de HCl la 40 °C, timp de 3 h Soluția obținută a fost adăugată picătură cu picătură peste soluția de surfactant și suspensia obținută a fost menținută la 40 °C, timp de 20 h 4. Tratament hidrotermal , la 100 °C, timp de 48 h	-	-	Garcia et al., 2008
	Azotat de Ga				Prezența speciilor de Ga_{iv}	
Sinteză directă	Azotat de Ga	TEOS	Surfactantul a fost diszolvat în apă distilată, sub agitare, la un pH<1.6 Adăugarea soluției apoase de HCl, urmată de menținerea sub agitare, timp de o oră Adăugarea suselor de Si și Ga, sub agitare, la pH>2, la 40 °C, suspensia fiind menținută în aceste condiții timp de 24 h Tratament hidrotermal la 100 °C, timp de 48 h	-	Prezența speciilor de Ga_{iv}	Selvaraj et al., 2008
Sinteză directă cu ajustarea pH-ului	Sulfat de Ga	TEOS	1. Surfactantul a fost dizolvat în soluție apoasă de HCl 2. Adăugare sursă Ga, sub agitare, la 40 °C, menținere timp de 4 h. 3. Adăugare sursă de Si, în aceleași condiții 4. Tratament hidrotermal, la 100 °C, timp de 48 h 5. Ajustare pH la 7.5 cu NH_3 6. Tratament hidrotermal, la 100 °C, timp de 48 h	-	-	Launay et al., 2009
Sinteză directă	Acetilacetonat de Ga	TMOS	1. Surfactantul a fost dizolvat în soluție apoasă de HCl, sub agitare 2. Adăugarea surselor de Si și Ga, sub agitare, la 40 °C, menținere timp de 24 h	-	Prezența a două specii de Ga: Ga_{iv} și Ga_{vi}	

			3. Tratament hidrotermal la 100 °C timp de 48 h			
Post sinteză	Azotat de Ga	TEOS	Sursa de galiu a fost dizolvată în etanol Suportul a fost adăugat și suspensia a fost menținută timp de 12 ore la temperatura camerei	Suportul a fost tratat sub flux de azot într-un reactor în strat fix la 200 °C, timp de 3 ore	-	
Post sinteză	Clorură de Ga	TEOS	1. Sursa de galiu a fost dizolvată în cloroform Suportul a fost adăugat și suspensia a fost menținută timp de 12 h, la 60 °C	Suportul a fost tratat sub flux de azot într-un reactor în strat fix la 200 °C, timp de 3 ore	-	
Sinteză directă	Azotat de Ga	TEOS	Surfactantul a fost dizolvat în apă distilată, la 25 °C, timp de o oră Adăugarea soluției apoase de HCl, în aceleași condiții, menținere timp de 2 h Adăugarea surselor de Si și Ga, sub agitare, la 40 °C, urmată de menținerea timp de 24 h Tratament hidrotermal timp de 40 h, la 100 °C	-	-	Guo et al., 2015

Tabel I.5 *Centralizarea metodelor de sinteză a materialelor de tip Fe/SBA-15*

Metodă de sinteză	**Surse elemente**		**Condiții de sinteză**	**Tratament înaintea încorporării**	**Observații**	**Referință**
	Fe	**Si**				
Sinteză directă	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	TMOS	Surfactantul a fost dizolvat în soluție de HCl, la pH=1.5 Sursele de Si și Fe au fost solubilizate în apă distilată, la temperatura camerei, timp de 10 minute Soluția de precursori a fost adăugată picătură cu pucătură peste soluția de surfactant, sub agitare pentru 20 h, la 40 °C Tratament hidrotermal, la 100 °C, timp de 24 h	-	Speciile de Fe sunt în majoritate coordinate tetraedric	Li et al., 2005
Sinteză directă	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	TEOS	Surfactantul a fost dizolvat în soluție apoasă de HCl Adăugarea sursei de Si, sub agitare, timp de 30 de minute, la 38 °C Adăugarea sursei de Fe solubilizată în apă distilată Ajustarea pH-ului la 7 cu hidroxid de amoniu Tratament hidrotermal, la 100 °C, timp de 3 zile	-	-	Wang et al., 2005
Post sinteză	Acetilacetonat de Fe	TEOS	Sursa de Fe a fost solubilizată în acetonă și adăugată picătură cu picătură peste suportul tratat în prelabil la 400 °C, timp de 30 minute	Calcinare la 600 °C	-	Santhosh Kumar et al., 2006
Sinteză directă	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	TEOS	Surfactantul și sursele de Si și Fe au fost adăugate peste soluția de HCl pH-ul soluției obținute a fost ajustat la 7 cu amoniac Tratament hidrotermal timp de 2 zile	-	-	Jin et al., 2008
Sinteză directă	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	TEOS	Pluronicul P123 a fost dizolvat în soluție apoasă de HCl la temperatura camerei Amestecul a fost încălzit la 40 °C înainte de adăugarea sursei de Fe și a fost menținut sub agitare la această temperatură, timp de 30 de minute Adăugare sursă Si, în aceleași condiții timp de 20 h Tratament hidrotermal la 110 °C, timp de 24 h	-	-	van Grieken et al., 2009

Post sinteză	Acetilacetonat de Fe	TEOS	1. Sursa de Fe a fost solubilizată în furfuril alcool 2. Adăugarea suportului calcinat 3. Încălzire la 60 °C, timp de 2 h pentru polimerizarea furfuril alcoolului și evaporarea ulterioară a moleculelor nepolimerizate sub vid la 60 °C, timp de 12 h	Calcinare la 550°C timp de 6 ore;	Prezența nanoclusterilor și a speciilor izolate de fer în porii suportului	Li et al., 2009 a
Sinteză directă	$Fe(NO_3)_3$• $9H_2O$	TMOS	Surfactantul a fost dizolvat în soluție apoasă de HCl la pH=1.5 Sursele de Si și Fe au fost solubilizate în apă distilată, la temperatura camerei, sub agitare, timp de 10 minute Soluția cu sursele de elemente a fost adăugată peste soluția de surfactant, picătură cu picătură Amestecul obținut a fost menținut sub agitare, timp de 20 h, la 40 °C Tratament hidrotermal, la 100 °C, timp de 24 de ore	-	Prezența speciilor oligomerice sau cationilor înalt dispersați de Fe^{3+}, clusteri de dimensiuni mici, dar și hematite de dimensiuni mari prezente pe suprafața externă	Bachari et al., 2009
Post sinteză	Azotat de Fe	TEOS	Suportul proaspăt calcinat a fost imersat în soluția sursei, solubilizată în etanol, sub agitare, la temperatura camerei	Calcinare la 650 °C timp de 6 ore	Prezența speciilor oligomerice înalt dispersate de Fe^{3+}, clusteri, dar și hematite de dimensiuni mari pe suprafața externă	Zhang et al., 2009
Sinteză directă	$Fe_2(SO_4)_3$• $5H_2O$	TMOS	Surfactantul a fost dizolvat în soluție apoasă de HCl Adăugarea sursei de Fe Sursa de Si a fost adăugată picătură cu picătură Menținerea amestecului sub agitare, timp de 2 h, la 40 °C Ajustarea pH-ului la 7 cu amoniac și menținerea amestecului sub agitare, la 40 °C, peste noapte Tratament hidrotermal, la 100 °C, timp de 24 h	-	Prezența speciilor de Fe confinate în pori, dar și hematite de dimensiuni mari prezente pe suprafața externă	Li et al., 2009 b

Post sinteză	Sulfat de Fe	TEOS	Dizolvarea sursei de Fe în apă distilată și menținerea soluției sub flux de azot Adăugarea suportuluincalcinat și menținerea amestecului sub flux de azot, sub agitare, timp de 24 h Solventl a fost îndepărtat prin încălzirea soluției	Calcinare la 550 °C, timp de 6 ore	-	Shukla et al., 2010
Post sinteză	$Fe(NO_3)_3$• $9H_2O$	TEOS	Suportul a fost impregnat cu soluția precursorului de Fe solubilizat în etanol Solidul a fost uscat în rotavapor, la 40 °C timp de 24 h	Calcinare la 500 °C timp de 6 ore	S-au obținut nanopraticule de Fe de mici dimensiuni încorporate în totalitate în porozitate	Cano et al., 2011
Sinteză directă	$FeCl_3$•$6H_2O$	TEOS	Surfactantul a fost dizolvat în soluția apoasă de HCl, sub agitare, la 35 °C, timp de 2 h Adăugarea sursei de Fe Adăugarea sursei de Si, picătură cu picătură, sub agitare Ajustarea pH-ului la 3.5 cu soluție de hidroxid de amoniu Menținerea soluției la 38 °C, timp de 24 h Tratament hidrotermal, la 130 °C, timp de 24 h	-	-	Zhong et al., 2011
Post sinteză	$Fe(NO_3)_3$• $9H_2O$	TEOS	Sursa de Fe a fost dizolvată în apă deionizată Suportul a fost dispersat în soluția de precursor, timp de 90 de minute, sub ultrasonare	Calcinare la 550°C timp de 6 ore; uscare la 80°C timp de 12 ore într-un cuptor la vid	-	Huang et al., 2011 b
Post sinteză	$Fe(NO_3)_3$• $9H_2O$	TEOS	Sursa de Fe a fost dizolvată în etanol Suportul a fost adăugat peste soluția de precursor Suspensia a fost menținută la 30 °C, peste noapte	Uscare la 800°C, timp de 10 ore	-	Aliyan et al., 2013

Sinteză directă	$Fe(NO_3)_3$• $9H_2O$	TEOS	Sursele de Fe și Si au fost hidrolizate în apă deionizată, timp de 30 de minute Surfactantul a fost dizolvat în soluție apoasă de H_3PO_4, sub agitare, la 35°C, timp de 2 h Soluția de precursori a fost adăugată picătură cu picătură în soluția de surfactant, la 35 °C, timp de 20 h, sub agitare. Tratament hidrotermal, la 90 °C, timp de 24 h	-	Prezența oligomerilor de Fe în structura de SBA-15, dar și a fazelor extra-rețea	Wang et al., 2013
Post sinteză	$Fe(NO_3)_3$• $9H_2O$	TEOS	Sursa de Fe a fost solubilizată în H_3PO_4, sub agitare la temperatura camerei Adăugarea suportului peste soluția obținută Uscare la 90 °C	-	Prezența oligomerilor de Fe în structura de SBA-15	
Sinteză directă	$FeCl_3$•$6H_2O$		Sursa de Si și surfactantul au fost adăugate în soluție apoasă de HCl, sub agitare, timp de 30 minute Adăugarea soluției de precursor de Fe și menținerea sub agitare timp de 24 h Ajustarea pH-ului la valoarea 3.5 cu hidroxid de tretrametrilamoniu Tratament hidrotermal la 100 °C, timp de 24 h	-	Dispersie eterogenă a speciilor de Fe	Reyes-Carmona et al., 2013
Post sinteză	$FeCl_2$•$4H_2O$; $FeCl_3$	TEOS	1. Suportul a fost dispersat în apă bidistilată Adăugarea surselor de Fe, amestecul fiind menținut sub agitare, în atmosferă de azot Adăugarea unei soluții apoase de NH_3 și menținerea sub agitare timp de o oră Centrifugare cu apă bidistilată până la atingerea pH-ului neutru	Calcinare la 550 °C, timp de 6 ore	Prezența cristalitelor de Fe_3O_4 de dimensiuni de aproximativ 10 nm	Bhuyan et al., 2015
Post sinteză	Azotat de Fe	TEOS	Suportul proaspăt calcinat a fost imersat în pentan, sub agitare, timp de 10 minute Sursa de Fe a fost solubilizată în apă distilată și adăugată picătură cu picătură peste soluția ce conține suportul	Calcinare la 450 °C, timp de 5 ore	Speciile de Fe prezintă o dispersie eterogenă, fiind prezente și faze extra-rețea	Palacio et al., 2015

Post sinteză	$Fe(NO_3)_3 \bullet 9H_2O$	TEOS	Sursa de Fe este dizolvată în apă distilată Se adaugă glicină ca agent de complexare, sub agitare După 4 ore, se adaugă suportul proaspăt calcinat și se încălzește la 100 °C pentru evaporarea lentă a apei, sub agitare După obținerea unei pudre uscate, se crește temperatura la 280 °C pentru auto-aprinderea glicinei	Calcinare la 550 °C pentru 4 ore	Speciile de Fe prezintă o dispersie eterogenă din punct de vedere a dimensiunilor, cu valori cuprinse între 3.5 și 10 nm, fiind prezente și faze extra-rețea	Cai et al., 2016
Post sinteză	$Fe(NO_3)_3 \bullet 9H_2O$	TEOS	Suportul a fost impregnat cu soluția de precursor de Fe solubilizat în metanol Solventul s-a volatilizat la 80 °C Materialul a fost mojarat și apoi expus vaporilor de acid acetic la 80 °C, timp de o oră Materialul a fost uscat la 80 °C pentru eliminarea acidului acetic fizisorbit Materialul final a fost obținut în urma pirolizei timp de 20 de minute, în atmosferă de azot, la 400 °C	Calcinare la 550 °C, timp de 6 ore	Speciile de Fe prezintă o dispersie eterogenă din punct de vedere a dimensiunilor, regăsindu-se în totalitate în porozitatea materialului	Liu et al., 2016
Post sinteză	Acetilacetonat de Fe	TEOS	Sursa de Fe a fost amestecată cu acid oleic, oleilamină și difenileter, sub agitare, la 200 °C, timp de 45 minute, apoi amestecul a fost încălzit sub reflux la 259 °C pentru încă 45 minute După răcirea la temperatura camerei, a fost adăugat etanol, iar precipitatul obținut a fost recuperat prin centrifugare Precipitatul a fost dispersat în hexan în prezența acidului oleic și a oleilaminei După centrifugare, produsul a fost precipitat cu etanol, centrifugat din nou, recuperat și redispersat în hexan Suportul a fost imersat în hexan timp de 10 minute, apoi a fost adăugat produsul preparat anterior	Calcinare la 550 °C, timp de 5 ore	Dispersie mare a nanoparticulelor de Fe, cu dimensiuni cuprinse în intervalul 2-5 nm	Pérez De Berti et al., 2016

			Solventul a fost eliminat cu ajutorul unui rotavapor sub vid, la 60 °C			
Sinteză directă	$Fe(NO_3)_3$• $9H_2O$	TEOS	Surfactantul a fost solubilizat în soluție apoasă de HCl la 40 °C, timp de 5 ore Adăugarea sursei de Fe, sub agitare, timp de o oră Ajustarea pH-ului la 2.5 Adăugarea sursei de Si picătură cu picătură Amestecul obținut a fost menținut sub agitare, la 40 °C timp de 24 h Tratament hidrotermal la 100 °C, timp de 24 h	-	-	Yan et al., 2016
Sinteză directă	Azotat de Fe	TEOS	Surfactantul a fost solubilizat în apă distilată, timp de 4 ore, la temperatura camerei Adăugarea soluției de HCl, la 40 °C, sub agitare timp de 2 h Adăugarea surselor de Si și Fe și menținerea amestecului sub agitare, la 40 °C timp de 24 h Tratament hidrotermal la 100 °C, timp de 24 h	-	-	Suryavanshi et al., 2016

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 clasică se diferenţiază de sinteza materialelor mezoporoase de tip SBA-15 prin adăugarea unei cantităţi bine definite de precursor metalic solubilizat anterior într-o cantitate adecvată de solvent. Acest tip de sinteză este dificil de realizat din cauza disocierii legăturii metal-O-Si în mediu acid, precum și din cauza diferenței mari a gradului de hidroliză dintre speciile alcoxidice de siliciu și cele ale heteroatomilor (Dragoi et al., 2009). Procedura pentru sinteza directă este relativ simplă, totuşi, eficienţa metodei este scăzută şi doar o mică parte din heteroatomii introduşi în gelul de sinteză este încorporată în materialul mezoporos final. Prin acest procedeu au mai fost obţinute materiale conţinând Fe, Ga şi Al, așa cum reiese din **Tabelele I.3 – I.5**, însă cantitatea de metal încorporată în structura suportului de tip SBA-15 este întotdeauna inferioară față de cea introdusă în gelul de sinteză. Din acest motiv s-a încercat îmbunătăţirea acestei metode şi modificarea unor parametrii care ar face posibilă o încorporare mai ridicată a heteroatomilor în matricea mezoporoasă.

Astfel, a fost implementată o nouă metodă de sinteză prin care s-a încercat creşterea cantităţii de heteroatomi încorporaţi în silicea mezoporoasă: sinteza directă în două etape cu ajustarea pH-ului. Metoda de prepararea a fost publicată pentru prima dată de către Wu și colab., în 2004 (Wu et al., 2004) în vederea încorporării aluminiului și respectiv a titanului. Anterior, alți cercetători (Han et al., 2001, 2002, 2003; Xiao et al., 2001) au utilizat nanoclusterii zeolitici ca sursă de precursori anorganici pentru sinteza materialelor mezoporoase. În acest mod, heteroatomii au fost fixați în structura nanoclusterilor zeolitici, fiind apoi introduși direct în mezostructură concomitent cu nanoclusterii. Deși materialele obținute prin această metodă au demostrat o activitate catalitică ridicată, conținutul de heteroatomi a fost destul de scăzut.

Sinteza directă în două etape cu ajustarea pH-ului are la bază aceleași operaţii ca în cazul sintezei directe, însă în a doua etapă are loc ajustarea pH-ului suspensiei obţinute (**Figura I.13**). Acest lucru presupune adăugarea unei soluţii apoase bazice de NH_4OH până în momentul atingerii pH-ului dorit în mediul de sinteză. 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 b), Ni-SBA-15 (Wang et al., 2014 b), fiind astfel demonstrat faptul că, prin această strategie creşte considerabil cantitatea de heteroatomi încorporați în matricea de silice mezoporoasă.

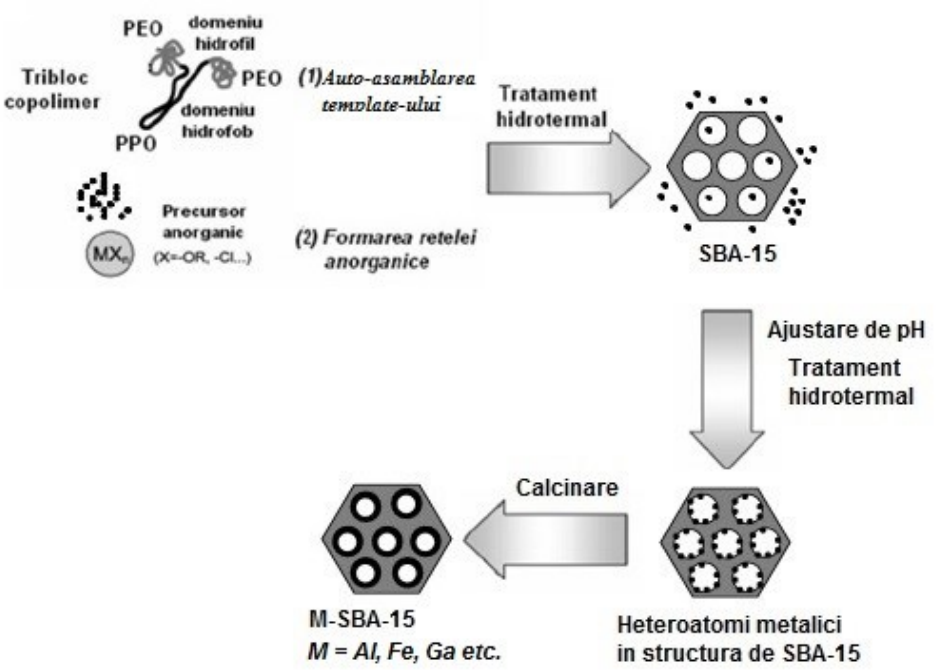


Figura I.13 *Schematizarea etapelor de sinteză pentru încorporarea heteroatomilor metalici prin sinteză directă în două etape cu ajustarea pH-ului*

Qu și colab. (Qu et al., 2013) au propus un mecanism pentru metoda de sinteză directă în două etape cu ajustarea pH-ului pentru Ag/SBA-15, care poate fi luat în considerare și pentru alți heteroatomi. Acesta implică următoarele faze:

- formarea micelelor de surfactant în soluția apoasă acidă;
- adăugarea precursorului metalic, urmată de adsorbția parțială a acestuia pe suprafața unităților de etilenoxid (EO) ale surfactantului, formându-se un hibrid metal-bloc copolimer prin legături slabe de coordinare;
- după adăugarea sursei de siliciu, are loc hidroliza TEOS urmată de asamblarea speciilor cationice de siliciu cu grupările EO ale surfactantului, în mediu acid printr-o combinație de forțe electrostatice, legături de hidrogen și van der Waals;
- după formarea structurii hexagonale de silice mezoporoasă, în urma primului tratament hidrotermal, are loc încorporarea speciilor metalice prin reacții in-situ de reducere (această etapă este particulară pentru cationii de argint);
- în timpul etapei de ajustare a pH-ului, are loc formarea de complecși urmată de un schimb ionic cu grupările silanol drept consecință a deprotonării grupărilor hidroxil de la suprafață.

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.

Aceste materiale, obținute prin sinteză directă cu ajustarea pH-ului pot fi utilizate atât în calitate de catalizatori, cum ar fi utilizarea materialului Al-SBA-15 în alchilarea fenolului cu terț-butanol sau izomerizarea stirenoxidului (Ungureanu et al., 2012), transesterificarea uleiurilor (Meloni et al., 2016), acetalizarea ciclohexanului cu metanol (Jiang et al., 2011), Ga-SBA-15 în izomerizarea α-pinenului (Launay et al., 2009, Jarry et al., 2006), cât și în calitate de suporturi pentru sinteza de nanocatalizatori prin diferite metode post sinteză, precum: Ag/Al-SBA-15 (Qu et al., 2015, Zhang et al., 2015 b) utilizat în reacția de oxidare a monoxidului de carbon și Ru/Al-SBA-15 utilizat pentru sinteza Fischer–Tropsch.

b. Prepararea prin post-sinteză

După cum indică şi 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-sinteza 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 post-sinteză poate fi realizată prin mai multe metode care se diferențiază prin numărul de etape la care este supus materialul, natura solventului utilizat, cantitatea de solvent necesară, condițiile de tratament etc. În vederea obținerii materialelor catalitice cu performanțe înalte, există o serie de cerințe care trebuie avute în vedere înainte de alegerea metodei de preparare:

- gradul de dispersie al fazei catalitic active reprezintă una dintre proprietățile cele mai importante ale unui catalizator deoarece asigură activitatea acestuia în reacția chimică, fapt pentru care este necesar ca precursorii fazei active să fie distribuiţi cât mai uniform;

- deoarece se pune tot mai mult accent pe procedee ecologice, se urmărește utilizarea metodelor care presupun utilizarea unui număr cât mai redus de operaţii pentru introducerea fazei active, precum și utilizarea de precursori netoxici și solvenți ”prietenoși cu mediul înconjurător”;

- utilizarea surselor de precursori cu preț de cost ridicat reprezintă un alt factor care impune dezvoltarea de metode de preparare care permit depunerea eficientă a fazei catalitic active.

Solvatarea sursei de precursori poate fi un răspuns la prima cerință deoarece prin acestă operație se asigură dispersarea precursorului la scară moleculară. Pe de altă parte, există o serie de parametri care trebuie avuți în vedere pentru obținerea gradului de dispersie dorit, dintre care amintim: natura suportului și a sursei de precursori, concentrația soluției, timpul de contact dintre suport și precursorul metalic, pH-ul, temperatura etc. (de Jong et al., 2009). O importanță majoră o au de asemenea și etapele ulterioare preparării propriu-zise: spălarea, temperatura de uscare, de calcinare, de reducere, viteza de încălzire pentru tratamentele termice, deoarece acestea au o influență covârșitoare asupra caracteristicilor finale ale materialului catalitic.

În vederea soluționării cerințelor formulate anterior, în practica industrială şi de laborator au fost dezvoltate mai multe metode de preparare de tip metal depus pe suport. Dintre acestea amintim: metoda impregnării umede – *wet impregnation*, metoda impregnării prin umectare incipientă– *incipient wetness impregnation*, metoda impregnării cu umectare incipientă, urmată de uscare blândă – *incipient wetness impregnation followed by mild-drying*, metoda coprecipitării, metoda prin depunere prin precipitare, impregnarea cu doi solvenți – *two solvents*, adsorbția etc.

Deoarece în ultimii ani cercetările au încercat reducerea cât mai drastică a etapelor necesare acestor metode de preparare, a fost dezvoltată o nouă tehnică de sintetizare a materialelor catalitice care presupune infiltrarea precursorului metalic sub formă de topitură în porii suportului (Wang et al., 2004). Literatura de specialitate redă acest procedeu de sinteză sub următoarele denumiri: impregnare fără solvent (solvent free method) (Zhou et al., 2006; Shon et al., 2009), mojarare în fază solidă (solid-state grinding) (Wang et al., 2006), sau infiltrare capilară (solid-liquid route) (Zheng et al., 2009).

Prepararea prin metoda infiltrării topiturii (MI)

Acest tip de sinteză își are originile în domeniul nanomaterialelor ceramice şi se bazează pe infiltrarea unei faze active sau a unui precursor într-o matrice poroasă (de Jongh et al., 2013). În ultimii ani a devenit o tehnică de preparare a materialelor avansate: nanocompozite, nanoparticule confinate în pori, materiale mezoporoase ordonate și nanostructurate. Primele studii întreprinse pe silice mezoporoasă au fost realizate de către Wong și colab. în anul 2000 (Wong et al., 2000) care au utilizat MCM-41 în calitate de suport și trioxidul de molibden în calitate de precursor metalic. Cele două surse au fost amestecate la temperatura camerei, apoi proba a fost calcinată la 500 °C timp de 6 ore, obținând grade mai mici de dezactivare și activități catailice superioare față de catalizatorii preparați prin impregnare. Wingen și colab. (Wingen et al., 2000) au utilizat de asemenea MCM-41 în calitate de suport și azotat de fer ca precursor metalic. Rezultatele au demonstrat faptul că dimensiunea particulelor obținute prin metoda infiltrării topiturii este superioară celor obținute prin impregnare umedă. Primul studiu realizat utilizându-se ca suport silicea mezoporoasă de tip SBA-15 a fost realizat de Wang și colab. (Wang et al., 2004) care au preparat o serie de materiale catalitice pe bază de Cu, Cr și Fe, folosind azotați în calitate de precursori ai fazei active. După punerea în contact a suportului și a sursei de precursori la temperatura camerei, probele au fost calcinate la 500 °C, cu o rampă de 2 K min^{-1} și menținute la această temperatură timp de 6 ore.

Metoda infiltrării topiturii 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 solvatării precursorilor fapt ce poate conduce la redispersarea precursorului sau la aglomerarea acestuia la suprafața

Tabel I.6 *Centralizarea condițiilor desinteză pentru materiale catalitice sintetizate prin metoda infiltrării topiturii*

Precursor metalic	**Forma suportului**	**Condiții sinteză**	**Observații**	**Referință**
$Cu(NO_3)_2$• $3H_2O$ **$Cr(NO_3)_3$• $9H_2O$** **$Fe(NO_3)_3$• $9H_2O$**	Calcinat	Suportul și precursorii metalici au fost amestecați într-un mortar la temperatura camerei; Calcinare la 500 °C, cu o rampă de 2 °C min^{-1} și menținut timp de 6 h;	Dispersie îmbunătățită comparativ cu impregnarea umedă; Prin această metodă se obțin specii de Cr(VI)	Wang et al., 2004
$Cu(NO_3)_2$• $3H_2O$	Necalcinat	Suportul și sursa metalică au fost amestecați la temperatura camerei; Calcinare la 500 °C, cu o rampă de 2 °C min^{-1} și menținut timp de 5 h;	Lipsa fazelor cristaline inclusiv la încărcări de 25 %	Wang et al., 2005
$Cu(NO_3)_2$• $3H_2O$	Necalcinat	Amestecarea celor 2 faze timp de 30 de minute, la temperatură ambiantă; Calcinare la 500 °C, 6 h;	Dispersie înaltă până la încărcări de 10%	Zhou et al., 2006
$Zn(NO_3)_2$• $6H_2O$	Necalcinat	Amestecarea suportului și a sursei de Zn, la temperatura camerei; Calcinare la 500 °C, cu o rampă de 2 °C min^{-1} și menținut timp de 5 h, sub flux de aer cu un debit de 100 mL min^{-1};	Dispersie înaltă obținută până la încărcări de 30 %	Jiang et al., 2006
$Co(NO_3)_2$• $6H_2O$	Calcinat	Amestecarea celor 2 faze, la temperatură ambiantă, până la obținerea unei pudre cu o culoare roz, omogenă; Tratament termic la 60 °C, timp de h, într-o autoclavă de teflon; Calcinare la 350 °C, cu o rampă de 1 °C min^{-1} și menținut timp de o oră, sub flux de N_2	În urma studiilor efectuate prin DSC a reieșit faptul că 22% este cantitatea maximă de pecursor care poate fi infiltrată în mezopii suportului SBA-15, peste acest grad de încărcare obținându-se faze cristaline la suprafața externă	Eggenhuisen et al., 2010
$Cu(NO_3)_2$• $3H_2O$	Calcinat și Necalcinat	- Amestecarea celor 2 faze timp de 30 de minute, la temperatură ambiantă; - Calcinare la 500 °C, cu o rampă de 2 °C min^{-1} și menținerea la această temperatură timp de 5 ore, sub flux de aer;	Încărcările de până la 35% conduc la dispersii înalte prin utilizarea suportului necalcinat, la încărcări mai mari se obține confinarea precursorului în porii suportului. Prin utilizarea suportului calcinat, se obțin faze cristaline la suprafața externă	Tian et al., 2010

$Al(NO_3)_3$• $9H_2O$	Necalcinat	Suportul și precursorul au fost mojarați la temperatura camerei, iar pudra obținută a fost supusă calcinării;	Au fost sintetizate 3 probe cu încărcări de 15, 25 și 35% precursor metalic, obținându-se materiale optime pentru a fi utilizate în calitate de suporturi catalitice pentru depunerea de Pt prin impregnare	Wang et al., 2010
$Co(NO_3)_2$• $6H_2O$ **$Ni(NO_3)_2$• $6H_2O$** **$Ce(NO_3)_2$• $6H_2O$**	Calcinat	Suportul și precursorul au fost amestecați timp de 10 minute într-un mortar de agat; Calcinare sub flux de aer, la 450 °C, timp de 4 h, cu o rampă de 1 °C min^{-1};	Au fost obținute materiale înalt dispersate cu grade de încărcare mari (25 % Co, 25 % Ni și 35 % Ce) ce prezintă stabilitate termică ridicată, nefiind înregistrate aglomerări în urma procesului de reducere.	Tang et al., 2011
$Ce(NO_3)_2$• $6H_2O$	Calcinat și Necalcinat	Amestecarea celor 2 faze timp de 30 de minute, la temperatură ambiantă; Calcinare la 500 °C, timp de 5 h, sub flux de aer;	Grad de dispersie foarte ridicat, stabilitate remarcabilă, catalizatorul poate fi menținut în condiții normale până la 45 de zile fără afectarea activității catalitice, pentru materialul obținut pe suportul necalcinat. În cazul probei sintetizate pe suportul calcinat, se pot observa aglomerări ale precursorului în porii materialului.	Yin et al., 2012 b
$Cu(NO_3)_2$• $3H_2O$ **$Cu(CH_3COO)_2$ • H_2O** **$CuCl_2$• $2H_2O$**	Calcinat și Necalcinat	Suportul și precursorul au fost amestecați timp de 30 minute ; Calcinare sub flux de aer, la 500 °C, 20 h, cu o rampă de 2 °C min^{-1};	Gradul de dispersie pe suportul necalcinat crește în funcție de tipul precursorului în ordinea azotat > acetat > clorură, fapt ce poate fi pus pe seama comportamentului diferit la descompunere al precursorilor precum și pe seama diferitelor interacții ale precursorilor cu agentul de structurare și pereții de silice. Proba sintetizată pe suportul calcinat prezintă aglomerări în pori, precum și faze cristaline la suprafața externă.	Yin et al., 2012
$Cu(NO_3)_2$• $3H_2O$ **$Ce(NO_3)_2$• $6H_2O$**		Mojararea suportului și a precursorilor timp de 30 de minute; Calcinare sub flux de aer, la 450 °C, timp de 4 h, cu o rampă de 1 °C min^{-1};	Se obțin dispersii mari ale celor doi precursori în porii materialului, cu dimensiuni ale particulelor de CeO_2 de maxim 4.4 nm, iar dimensiunea particulelor de CuO este sub limita de detecție a DRX. Nanoparticulele de oxid de ceriu scad ca mărime odată cu creșterea cantității de CuO.	Tang et al., 2014
$Al(NO_3)_3$• $9H_2O$	Calcinat	Suportul și precursorul au fost amestecați timp de 15 minute într-un mortar de agat; Calcinare la 450 °C, 5 h, cu o rampă de 1 °C min^{-1};	Se obțin dispersii mari ale precursorului metalic, Al regăsindu-se în majoritate tetracoordinat.	Wu et al., 2015

$Cu(C_5H_8O_2)_2$	Necalcinat	Suportul și precursorul au fost introduși într-un balon și amestecați viguros timp de 1 minut pentru omogenizare; Pudra albastră a fost introdusă într-o moară cu bile, timp de 30 de minute; Materialul obținut a fost împărțit în 3 probe; Prima probă a fost calcinată sub flux de aer, la 500 °C, 6 h, încălzită cu 1 °Cmin^{-1}; A doua probă a fost calcinată într-un reactor preîncălzit la 500 °C și menținută la această temperatură timp de 6 h; A treia probă a fost calcinată sub flux de aer, la 700 °C, 6 h, cu o rampă de 1 °C min^{-1}	Cea mai mare dispersie a fost obținută în cazul primei probe, nanoparticulele neputând fi vizualizate cu ajutorul tehnicilor MET sau MEB. În cazul calcinării în reactorul preîncălzit, s-a obținut o dispersie eterogenă cu dimensiuni ale particulelor între 5 și 10 nm, localizate în interiorul porilor, dar și particule de dimensiuni mai mari, pe suprafața externă. Utilizarea unei temperaturi de calcinare de 700 °C conduce la sinterizarea oxidului de Cu în porii materialului.	
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Necalcinat	Cele două faze au fost mojarate la temperatură ambiantă, timp de 30 de minute; Amestecul a fost uscat peste noapte la 100 °C; Calcinare la 550 °C, timp de 8 h, cu o rampă de 2 °C min^{-1}.	Se obțin dispersii mari ale oxidului de Ni, cu dimensiuni ale particulelor între 2 și 4 nm, cu stabilitate mare la sinterizare. După 100 h de testare catalitică, dimensiunea medie a particulelor este cuprinsă în intervalul 3-5.5 nm.	Zhang et al., 2017

externă ce are loc de obicei în urma evaporării solventului în etapa de uscare (de Jongh et al., 2013).

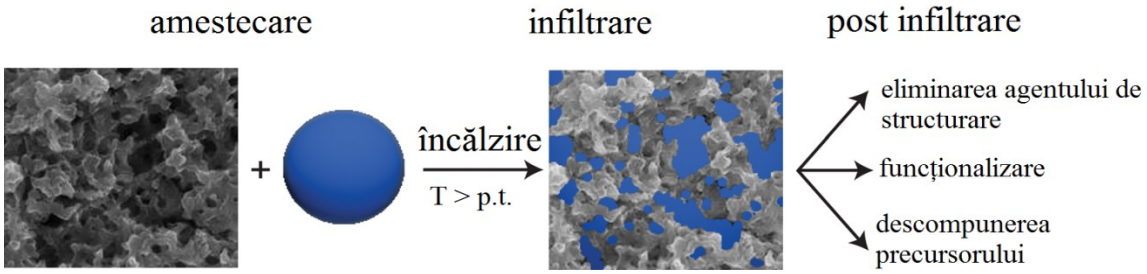


Figura I.14 *Schemă ilustrând etapele principale implicate în procedeul de infiltrare a topiturii într-un material poros (de Jongh et al., 2013)*

Pentru implementarea acestei tehnici de preparare trebuie luați în considerare o serie de parametri experimentali care determină eficacitatea metodei:

- raportul masic dintre suport și precursorul metalic, acesta determinând gradul de încărcare a suportului;
- stabilirea unui contact eficient între suport și sursa metalică;
- condițiile experimentale din timpul etapei de infiltare (temperatură, presiune, umiditate), care au un rol esențial în obținerea de materiale catalitice de calitate, cu dimensiuni controlabile ale particulelor oxidice/metalice și distribuție uniformă a fazei active în suportul utilizat;
- temperatura din timpul tratamentelor aplicate materialului obținut după etapa de infiltrare (calcinare, reducere), deoarece acestea pot influența reorganizarea speciilor active.

În ultimii ani s-a pus tot mai mult accent pe utilizarea suporturilor de tip SBA-15 în prepararea catalizatorilor prin metoda infiltrării topiturii, datorită caracteristicilor importante deja amintite în teză, cum ar fi: stabilitatea hidrotermală, suprafețe specifice mari, sunt inerte din punct de vedere chimic, dețin concentrații mari de grupări silanol la suprafață, ceea ce conferă posibilitatea umectării ușoare a pereților și stabilizarea precursorilor metalici (de Jongh et al., 2013). Mezostructurile de tip SBA-15 au fost utilizate atât în formă calcinată, dar mai interesant, în formă necalcinată (as-made) pentru depunerea de faze active prin MI. În cazul formei as-made, suportul oferă un micro-mediu definit între pereți și agentul de structurare din pori, precum și o concentrație mare de grupări silanol, benefice dispersiei speciilor active catalitic (Yin et al., 2012 a). În calitate de precursori metalici, cele mai utilizate sunt sărurile, în special azotații, deoarece au preț de cost redus și puncte de topire relativ scăzute. Un alt avantaj îl reprezintă apa de cristalizare, care asigură, pe lângă dizolvarea ușoară a surselor și umectarea suportului în timpul etapei de infiltrare (Jiang et al., 2006; Yue et al., 2007; Eggenhuisen et al., 2010). **Tabelul I.6** conține o trecere în revistă a condițiilor de preparare a diverșilor catalizatori prin metoda infiltrării topiturii pe suportul de tip SBA-15.

Metoda infiltrării topiturii reprezintă o tehnică simplu 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 °C min^{-1} pentru a permite sursei metalice să se infiltreze în porii suportului înainte de descompunerea sa termică la fază de oxid.

Eggenhuisen și colab. (Eggenhuisen et al., 2010) au introdus o etapă premergătoare procesului de calcinare, și anume supunerea amestecului obținut la un tratament termic, într-un vas închis de polipropilenă, la o temperatură cu 2-3 °C mai mare decât temperatura de topire a precursorului, timp de 24 de ore, urmată de calcinare într-un reactor în strat fluidizat.

În cadrul acestei teze au fost abordate, în calitate de metode de preparare a suporturilor funcționalizate, sinteza directă în două etape cu ajustarea pH-ului și metoda infiltrării topiturii. Ambele metode au vizat încorporarea heteroatomilor de Fe, Al și Ga în mezostructurile SBA-15. Materiale obținute sunt versatile și au fost utilizate atât în calitate de suporturi pentru nanoparticule metalice care să inducă interacțiuni puternice metal-suport, cât și de catalizatori cu proprietăți acido-bazice sau redox.

1.2. NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE MEZOPOROASE

1.2.1. ASPECTE GENERALE ALE NANOPARTICULELOR METALICE

Materialele nanostructurate prezintă un interes sporit pentru știința și tehnologia modernă, influențând în mare măsură progresul diferitelor sectoare economice și sociale, de la industria electrică, fiind utilizate în panourile solare (Ali et al., 2016) sau în calitate de semiconductori (Zhuiykov, 2014), industria chimică, materiale ceramice (Ptáček et al., 2014; Wang et al., 2017), până la medicină - pentru eliberarea controlată a medicamentelor antihipertensive (Alexa et al., 2012), prepararea de materiale biocompatibile (Deepthi et al., 2016) sau chiar pentru realizarea unui vaccin pe cale orală împotriva hepatitei B (Scaramuzzi et al., 2016). Pentru industria chimică, nanoparticulele (NP) metalice/oxidice ce dețin structură electronică unică și suprafață activă foarte ridicată, au atras atenție sporită, în special pentru procesele catalitice implicate în fabricarea de chimicale fine (Mäki-Arvela et al., 2005) sau în conversia sustenabilă a biomasei (Zhao et al., 2017; Abu-Laban et al., 2017), precum și în producția de energie sau controlul poluării (Khataee et al., 2015; Mazilu et al., 2017). Rezultatele și experiența câștigate de-a lungul ultimelor decenii au definit deja câteva direcții de evoluție în acest domeniu. Deși accentul este pus pe utilizarea metalelor nobile (i.e., Rh, Ir, Pd, Pt) care prezintă o activitate catalitică ridicată (Stoll et al., 2015; Kolobov et al., 2017), prețul de cost ridicat, precum și scăderea continuă a accesibilității lor, au impus înlocuirea acestora cu metalele tranziționale nenobile care sunt mult mai accesibile atât din punct de vedere al prețului, cât și al abundenței, precum sunt: Ni, Co și Cu (Ungureanu et al., 2011; Drăgoi et al., 2013; Chirieac et al., 2016).

Un alt aspect pe care s-a pus accent în ultimii ani a fost dezvoltarea de noi catalizatori eterogeni deoarece prezintă o serie de avantaje în comparație cu catalizatorii omogeni, folosiți pe scară destul de largă în industria chimică. Dintre aceste avantaje amintim: (i) posibilitatea desfășurării proceselor chimice în condiții dure de temperatură și presiune (Ullah et al., 2015), (ii) ușurință în recuperarea și reutilizarea catalizatorului (Jlalia et al., 2014; Xie and Zhang, 2016), (iii) selectivitate înaltă la produsul dorit prin evitarea reacțiilor secundare (Chirieac et al., 2012), însă unul din cele mai mari dezavantaje este dificultatea de stabilire a unui mecanism concret după care are loc reacția în prezența unui catalizator eterogen.

Atunci când se discută despre catalizatori eterogeni la scară nanometrică, utilizarea unui suport care să permită dispersia fazei active 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 c). 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 a, b), 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 et al., 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 catalitic, 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 masic 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 masic, deoarece proprietățile acestuia sunt aceleași indiferent de dimensiune (Suryanarayana, 1995; Suryanarayana, 2002; Suryanarayana, 2005). De exemplu, proprietățile optice, cum ar fi indicele de refracție și absorbanța au valori fixe pentru materialul masic, 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).

Deoarece activitatea catalitică a metalelor în formă masică este restricționată din cauza numărului mic de atomi superficiali care pot fi implicați în chemosorbție și formarea complexului de tranziție cu moleculele reactante, nanoparticulele de dimensiuni și distribuție controlabile, reprezintă o cale promițătoare de creștere a suprafeței de contact și deci a numărului de centre active catalitic. Cea mai mare problemă a acestor NP este reprezentată de sinterizarea lor în timpul etapelor de preparare sau activare. Din acest motiv este necesară utilizarea unui suport capabil să stabilizeze speciile metalice înalt dispersate pe suprafața sa.

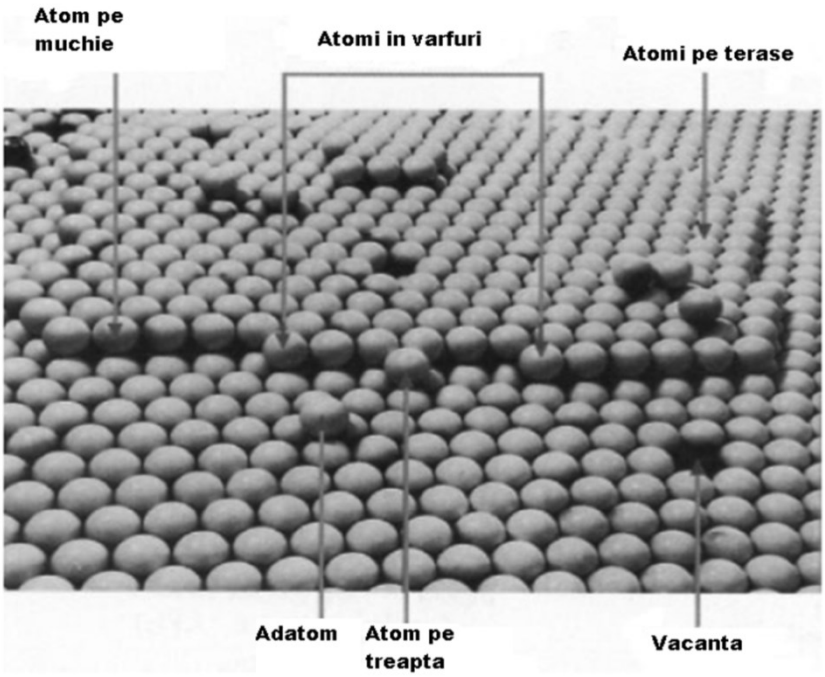


Figura I.15 *Defecte de suprafață ale catalizatorilor depuși pe suport*

Pe lângă aceste aspecte, trebuie luat în considerare și faptul că nanoparticulele nu sunt perfecte din punct de vedere structural (efecte geometrice). Astfel, în timpul sintezei, sau a etapelor ulterioare (uscare, calcinare, reducere etc.), pe suprafața externă a catalizatorilor pot apărea defecte de suprafață (**Figura I.15**) care au un rol important în creșterea activității catalizatorilor. Spre deosebire de catalizatorii masici, catalizatorii dispersați pe un suport la scară nanometrică prezintă proprietăți catalitice îmbunătățite, tocmai datorită suprafețelor neregulate expuse contactului cu reactanții, acestea fiind de regulă asociate cu numărul mare de defecte în trepte, muchii, colțuri etc. (Cuenya, 2010).

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 cu grad mare de dispersie trebuie avut în vedere tipul de suport utilizat, însă pe lângă acest aspect mai sunt și alți factori care pot influența dispersia și stabilitatea 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 uscare, apoi 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 a 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 au 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 catalitic.

Dintre aceste metode, cea mai studiată rămâne impregnarea, sub diferitele sale forme deoarece este simplă, numărul etapelor este mic, iar proprietățile finale ale materialelor catalitice sunt satisfăcătoare pentru cerințele pieței. În funcție de tipul metodei de impregnare putem obține nanoparticule de dimensiuni diferite, precum și de interacțiuni diferite cu suportul utilizat.

Pentru sinteza catalizatorilor prin impregnare umedă (WI) se folosește un volum de soluție de precursori mai mare decât volumul poros al suportului. Pentru separarea solidului rezultat este nevoie de o etapă de filtrare, iar gradul de încărcare al materialului trebuie calculat după această operație, doarece pe suprafața suportului vor rămâne doar acele specii care se află intr-o interacțiune mai puternică cu suportul, o mare parte a speciilor vor rămâne însă în soluția mamă. Acest lucru constituie un mare dezavantaj al acestei metode, pentru că interacțiunile diferă pentru fiecare sinteză și astfel nu poate fi cunoscut gradul de încărcare al materialului final fără efectuarea unei analize cantitative.

Impregnarea cu umectare incipientă (IWI) prezintă unele avantaje spre deosebire de metoda descrisă anterior deoarece se utilizează o cantitate de soluție de precursori mai mică decât volumul poros al suportului utilizat, eliminându-se etapa de filtrare și astfel putând fi controlat cu ușurință gradul de încărcare al catalizatorului. Uscarea este etapa cea mai importantă din cadrul acestui protocol, doarece în această fază este determinată dimensiunea

particulelor de fază catalitic activă. Fiind necesară eliminarea solventului din porii materialului, proba este supusă unui proces termic la temperaturi cuprinse între 50 și 250 ºC în condiții statice sau dinamice (Lekhal et al., 2007; de Jong et al.,2009). Eliminarea solventului din pori are loc prin fenomene de difuzie sau capilaritate, influențând redistribuirea precursorului metalic în timpul migrării acestuia în pori, spre suprafața externă. În cazul ideal, cristalizarea fazei active are loc în porozitatea suportului prin angrenarea particulelor formate în urma evaporării de cele deja aflate în interacțiune cu suportul, rezultând astfel nanoparticule înalt dispersate. Atunci când etapa de uscare are loc după un profil termic care include 3 stagii și anume: creșterea temperaturii până la o valoare stabilită, urmată de un platou la temperatura dorită, iar în cele din urmă are loc răcirea materialului la temperatură ambiantă, se obțin cu precădere catalizatori dispersați. Însă dacă uscarea este rapidă și are loc la temperaturi ridicate, această etapă are un efect negativ asupra gradului de dispersie, obținându-se faze cristaline segregate în exteriorul suportului. Având în vedere faptul că procesul se realizează prin forțe difuzionale, alte aspecte importante sunt timpul de contact dintre cele două componente (suport și soluția de precursori) și concentrația soluției de precursori. Pentru obținerea unui grad înalt de dispersie este nevoie ca timpul de contact dintre soluția de precursori și suport să fie scurt iar concentrația să fie mică, aceasta depinzând și de natura metalului. De exemplu, pentru metale nenobile, se recomandă o concentrație maximă de ~ 10 %, în timp ce pentru metale nobile concentrația este de ~ 5% (de Jong, 2009), astfel obținându-se o distribuție sub formă de coajă de ou. În cazul soluțiilor cu concentrație ridicată, vâscozitatea crescută face ca distribuția să nu mai fie uniformă rezultând nanoparticule confinate. Din acest motiv, prin această tehnică de preparare, nu se pot sintetiza catalizatori cu grade de încărcare mari, precursorii având tendința să rămână la suprafața externă a suportului.

Impregnarea cu umectare incipientă urmată de uscare blândă (IWI-MD) presupune punerea în contact a suportului cu un volum de soluție de precursori egală cu volumul poros al materialului. Spre deosebire de metoda descrisă anterior, în acest caz uscarea catalizatorului are loc la temperatură ambiantă pentru o anumită perioadă de timp, timp în care soluția de precursori difuzează în porii suportului permițând stabilizarea fazei active catalitic. Astfel, în timpul etapei de calcinare nu mai are loc migrarea precursorului spre suprafața externă. Studiile efectuate asupra acestei metode de sinteză (Dragoi et al., 2013; Ungureanu et al., 2013; Rudolf et al., 2015) au demonstrat faptul că această metodă de preparare conduce la obținerea de nanoparticule înalt dispersate, cu dimensiuni de maxim 10 nm, care se află în interacțiune puternică suportul. Pe de altă parte, stabilitatea NP la procesele de sinterizare a crescut considerabil față de un material sintetizat prin IWI, obținându-se rezultate foarte bune atât după calcinare, cât și în urma supunerii probelor etapei de reducere sub flux de hidrogen în vederea activării fazei active catalitic.

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 ºC, 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., 2016; Marbán et al., 2010; Cuello et al., 2016
Impregnare cu umectare incipientă (IWI)	Apă	$V_{sol}\leq V_p$, uscare la 120 ºC, 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 ºC, 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 ºC, timp de 5 zile, calcinare	Încorporarea precursorilor în porii suportului sub formă de nanoparticule dispersate neuniform; 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	$V_{sol}<V_p$, uscare la 25 ºC, timp de 5 zile, calcinare	Încorporarea completă a precursorilor și o distribuție uniformă a speciilor sub formă de nanoparticule confinate în mezopori	
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 ºC timp de 5 zile, calcinare	Se obțin nanoparticule confinate în mezopori	Huang et al., 2011 a 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 picătură cu picătură peste soluția anterioară. Solvenții sunt eliminați prin	Se obțin nanoparticule confinate în mezopi, dar și aglomerări la suprafața externă	Sun et al., 2015

		evaporare, iar materialul este uscat sub vid.		
Infiltrarea topiturii (MI)	-	Suportul este mojarat împreună cu precursorul, apoi supus unui tratament termic şi calcinare	În funcție de natura speciilor utilizate se pot obține nanoparticule cu grad mare de dispersie 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%).	Wang et al., 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 ºC, schimbare de pH la valoarea 2 cu HNO_3, se adaugă uree, reflux 24 ore, filtrare, uscare la 60 ºC, calcinare	Deoarece este utilizată ureea ca agent de precipitare a precursorului metalic, structura suportului este afectată, pierzându-se din mezoporozitate, scăzând astfel gradul de ordonare și stabilitate a silicei mezostructurate. Se obțin faze de filosilicați metalici.	Chirieac et al., 2016
Coprecipitare (CP)		Suportul este dispersat în soluția de precursori, la 60 ºC, se adaugă Na_2CO_3, filtrare, uscare la 60 ºC, 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, care conduce la disocierea 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 încoporarea 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 b

1.2.2.2.PREPARAREA NANOPARTICULELOR METALICE PE BAZĂ DE Cu ȘI Co PE SUPORTURI FUNCȚIONALIZATE

Un factor important în prepararea catalizatorilor îl reprezintă alegerea speciilor active, deoarece în funcție de reacția chimică avută în vedere putem vorbi de materiale catalitice active sau inactive. Pentru sinteza unui catalizator ideal trebuie luate în considerare mai multe aspecte, dintre care reamintim: natura suportului utilizat, metoda de preparare, tipul de specie activă, gradul de dispersie, dimensiunea particulelor, gradul de interacție cu suportul, stabilitatea, rezistența mecanică, regenerabilitatea etc.

Scopul acestei lucrări este de a sintetiza materiale catalitice active și selective pe bază de Cu și/sau Co în reacția de hidrogenare chemoselectivă a cinamaldehidei. Ca urmare, aceste metale au fost depuse pe suporturi de tip SBA-15 funcționalizate în mod diferit pentru identificarea influenței naturii suportului asupra proprietăților finale ale catalizatorilor.

În cele ce urmează se face o prezentare sumară a celor mai frecvent utilizate metode de preparare a catalizatorilor eterogeni pe bază de cupru și cobalt depuși pe suport, precum și ale proprietăților morfo-structurale și catalitice.

Cuprul (Cu [(Ar) $4s^1 3d^{10}$]) Cuprul este utilizat pe scară largă în sinteza catalizatorilor pe suport deoarece prezintă activitate ridicată în multe reacții chimice, fie utilizat ca fază activă simplă (Marchi et al., 2003; Chen et al., 2009; Ghosh et al., 2015) sau promotată prin asociere cu alte metale, nobile (Gauthard et al., 2003; Yang et al., 2005) sau ne-nobile (Carrero et al., 2007; Popova et al., 2010; Ungureanu et al., 2013). În funcție de suportul utilizat, de dimensiunea particulelor sau de combinația de metale utilizate, speciile de Cu pot crește activitatea chimică și pot direcționa selectivitatea spre un anumit produs. De asemenea, sintetizarea catalizatorilor pe bază de cupru reprezintă o provocare pentru cercetători deoarece în principiu cuprul nu este activ în reacțiile de hidrogenare din cauza faptului că orbitalul d^{10} este complet ocupat (Mäki-Arvela et al., 2005; Ressler et al., 2005). Atunci când particulele sunt suficient de mici (< 10 nm) și foarte bine dispersate pe un suport solid, densitatea electronică crește, făcând cuprul un catalizator activ (Marchi et al., 2003; Drăgoi et al., 2013; Gawande et al., 2016). Pe de altă parte, cuprul este dificil de stabilizat pe suporturi de silice deoarece prezintă o mobilitate crescută iar în urma tratamentelor aplicate materialelor sintetizate (uscare, calcinare, reducere) are loc sinterizarea speciilor urmată de formarea de aglomerate în afara suportului. De-a lungul timpului, s-au realizat studii pentru identificarea metodei optime de preparare și a suportului adecvat care să permită obținerea de catalizatori pe bază de cupru înalt dispersați și stabili la sinterizare. În vederea obținerii unor dispersii ridicate și a unei stabilități termice și chimice bune, de obicei, materialele pe bază de cupru au fost sintetizate prin metode, precum precipitare sau sol-gel (Creighton și Ho, 2001; Knowles et al., 2007). Totuși, aceste metode prezintă dezavantajul toxicității precursorilor sau a solvenților utlizați, precum și activitatea scăzută a materialelor preparate, fapt pentru care au devenit neatractive pentru prepararea catalizatorilor pe bază de cupru. Pentru evidențierea influenței tipului de suport utilizat asupra stabilității și activității catalizatorilor pe bază de cupru, au fost realizate nenumărate studii.

Konsolakis și colab. (Konsolakis et al., 2016)au sintetizat catalizatori cu încărcări de 20 wt. % Cu, prin metoda impregnării umede utilizând în calitate de suporturi oxizi ai metalelor rare (CeO_2, Gd_2O_3, La_2O_3 și Sm_2O_3) pentru aplicații în reacția de oxidare a compușilor organici volatili. Rezultatele obținute au arătat faptul că activitatea catalitică a crescut în ordinea Cu/CeO_2 (43.5 nm) > Cu/Gd_2O_3 (15.1 nm) > Cu/Sm_2O_3 (16.5 nm) > Cu/La_2O_3 (47.1 nm), fapt pus pe seama interacțiunilor dintre speciile de cupru și suport, nefiind dependentă de dimensiunea cristalitelor de Cu (valori regăsite între paranteze).

Chen și colab. (Chen et al., 2009)au realizat un studiu pentru evidențierea influenței metodei de sinteză asupra dispersiei și stabilității nanoparticulelor de Cu utilizând în calitate de suport SBA-15. Astfel, au fost preparate materiale utilizându-se încărcări de 10 % prin următoarele metode: impregnare, depunere-precipitare și grefare. Materialele au fost ulterior utilizate în reacția de hidrogenoliză a dimetilmaleatului la 1,4-butandiol. S-au obținut dispersii mari, cu dimensiuni ale nanoparticulelor sub 3 nm pentru probele sintetizate prin grefare și depunere-precipitare, iar în cazul probei prin impregnare s-au obținut particule cu diametrul de 28.2 nm. Activitatea catalitică respectă ordinea: impregnare < grefare < depunere-precipitare, în timp ce selectivitatea la produsul dorit este inversată, obținându-se produsul dorit în proporție de 94.1 % pe catalizatorul obținut prin impregnare.

Gutierrez și colab., (Gutierrez et al., 2012) au efectuat un studiu în vederea investigării influenței tipului de suport asupra speciilor de cupru obținute, din punct de vedere morfologic și chimic pentru utilizarea în calitate de catalizatori în hidrogenarea cinamaldehidei. Astfel, au fost sintetizate materiale catalitice pe diferite suporturi (silice – S, cerie – C, alumină – A, hematit – H, MCMC-48 – M), prin impregnare umedă, urmărindu-se a se obține o încărcare de 5 wt. % Cu. Cu ajutorul ecuației Scherrer a fost calculată dimensiunea medie a cristalitelor, obținându-se următoarele valori: silice – 18.5 nm, cerie – 9.5 nm, alumină – 6.2 nm, hematit – 21.3 nm și MCM-48 – 9.5 nm. Activitatea acestor probe crește în ordinea CuM < CuS < CuH < CuA < CuC, pe când selectivitatea crește în ordinea CuA < CuS < CuH < CuC < CuM.

Recent, Rudolf și colab. (Rudolf et al., 2015) au efectuat un studiu prin care s-a urmărit influența gradului de încărcare asupra dispersiei și stabilității particulelor de Cu depuse pe un suport mezoporos funcționalizat cu structură asemănătoare silicei SBA-15. Astfel au fost sintetizate trei probe: una cu încărcare de 10 wt. % Cu (cu diametrul mediu al particulelor de Cu de 2.3 nm) prin metoda impregnării incipiente urmate de uscare blândă și alte două cu încărcări de 25 și 35 wt. % Cu (cu diametrul particulelor de 4 și respectiv 6 nm) prin metoda infiltrării topiturii. Probele au fost testate în hidrogenarea cinamaldehidei. Activitatea catalitică urmărește următoarea tendință Cu_{25} > Cu_{10} > Cu_{35}, acest lucru putând fi explicat prin faptul că materialul cu încărcare de 25 wt. % Cu prezintă cea mai mare suprafață activă de 40.1 $m^2\ g^{-1}$. Acești catalizatori au prezentat selectivități de peste 85 % la hidrocinamaldehidă.

Guo și colab. (Guo et al., 2014) au studiat stabilitatea nanoparticulelor de Cu depuse pe un substrat de oxid de grafen. În acest sens, au fost preparați catalizatori prin reducerea formei Cu_2O/grafen (obținute prin ultrasonare) cu ajutorul unui amestec de 5 % H_2 și Ar, la o temperatură de 500 °C. Diametrul mediu al nanoparticulelor a fost direct dependent de gradul

de încărcare utilizat, astfel pentru o încărcare de 3 % s-au obținut particule cu dimensiuni în intervalul 3-10 nm, pentru 5 % - 11-18 nm, iar pentru 6 % s-au obținut particule de 37-44 nm. Catalizatorul cu încărcare de 5 % prezintă o activitate superioară celorlalte două probe în conversia nitrobenzenului (97.9 % pentru 5 % față de 80.1 % pentru 3 % respectiv, 85.9 % pentru încărcare de 6 % Cu).

Cobalt (Co [(Ar) $3d^7 4s^2$]) Cobaltul reprezintă o fază metalică activă din punct de vedere catalitic în reacții, precum: Fischer-Tropsch, reformarea catalitică a etanolului, hidrogenare (Yang et al., 2014; Li et al., 2002; Raj et al., 2012; Casanovas et al., 2010) etc. În anul 1927, Murray Raney a patentat catalizatorii pe bază de nichel care ii poartă numele, urmând ca în anul 1933 să breveteze catalizatorii pe bază de fer, cupru și cobalt numindu-i „catalizatori metalici de tip burete". Materialele de tip cobalt-Raney nu au prezentat același interes în cataliză precum omologul pe bază de nichel deoarece prețul de producție era mai mare, iar activitatea catalitică mult mai mică (Banwell et al., 2014). Totuși acești catalizatori și-au găsit utilitatea de-a lungul timpului în mai multe procese catalitice, ca de exemplu reacția Pauson-Khand, conducând la activități catalitice de 94.5 % și selectivități de 96.5 % în condiții severe de temperatură și presiune (Muller et al., 2007). Alte aplicații ale acestor materiale sunt: hidrogenarea nitrililor (Schärringer et al., 2008), hidrogenarea cinamaldehidei, înregistrându-se activități de peste 50 %, cu selectivități de peste 70 % la alcoolul cinamic (Liu et al., 1999).

În anul 1989, Nitta și colab. (Nitta et al., 1989) au realizat materiale catalitice pornind de la un silicat de cobalt de tip crisotil ($Co_3(OH)_4\ Si_2O_5$) prin reducere la diverse temperaturi, utilizându-le în reacția de hidrogenare a cinamaldehidei . De asemenea, catalizatorii de cobalt au fost testați în reacția de hidrogenare a citralului (Singh and Vannice, 2001) și a crotonaldehidei (Rodrigues et al., 2002), obținându-se selectivități mari la alcoolul nesaturat. Studiul întreprins de către Nitta și colab. a avut în vedere evoluția selectivității la alcoolul cinamic în funcție de caracteristicile materialului catalitic. Astfel, s-a observat faptul că reacția decurge cu viteză mai mare în cazul catalizatorului sintetizat pe silice prin precipitare, însă selectivitatea la producul dorit a crescut cu creșterea dimensiunii particulelor de Co. Selectivitatea la alcoolul cinamic a fost studiată și de către Barrault și colab. (Barrault et al., 1999) pe un catalizator sintetizat prin impregnări succesive pe grafit, însă deși au înregistrat valori ale selectivității de 70 %, activitatea catalitică a fost foarte scăzută, de doar 5 %. Pe de altă parte, în cazul materialelor bimetalice Co-Ce, efectul de promotor al Ce oferă rezultate spectaculoase, înregistrându-se o selectivitate de 95 % la o conversie de 90 %. O altă reacție intens studiată, pentru care se folosesc catalizatorii pe bază de cobalt este reacția Fischer-Tropsch. Bezemer și colab. (Bezemer et al., 2006) au studiat influența dimensiunii particulelor de cobalt asupra performanțelor catalitice utilizând ca suport nanofibre de carbon. De asemenea, au preparat catalizatori prin diferite metode pentru a controla dispersia fazelor active. Astfel au fost preparate probe prin impregnare incipientă, adsorbție ionică și depunere-precipitare, obținându-se particule cu diametrul între 2.6 și 27 nm, ajungându-se la concluzia că pentru atingerea unor activități și selecivități ridicate, dimensiunea particulelor de cobalt ar trebui să fie între 6 și 8 nm.

Drăgoi și colab. (Dragoi et al., 2016) au realizat un studiu în care au raportat sinteza unor catalizatori pe bază de cobalt depuși pe SBA-15 prin impregnare incipientă urmată de uscare blândă, utilizând ca solvenți apa, etanolul și amestec apă-hexan. Catalizatorii au fost testați în reacția de hidrogenare a cinamaldehidei. Deși utilizarea etanolului și a amestecului apă-hexan au condus la obținerea de dispersii mai mari și dimensiuni ale particulelor mai mici, selectivitatea la alcool cinamic este de doar 20 % după un timp de reacție de 360 de minute, în timp de catalizatorul sintetizat cu apă a înregistrat selectivități de 60 %.

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

În termeni generali, reacțiile de oxido-reducere includ toate reacțiile chimice care implică un transfer de electroni între speciile reactante. În chimia organică, o categorie importantă de reacţii redox este alcătuită din reacţiile în care au loc adiţia sau eliminarea de hidrogen şi adiţia sau eliminarea de oxigen. Aceste reacţii au o importanţă imensă în industria chimică. Este suficient să amintim că mai mult de 20% din produsele chimice industriale se obţin prin oxidarea catalitică şi amonoxidarea hidrocarburilor. O apreciere asemănătoare se poate face şi despre hidrogenare, care este implicată în diverse domenii ale industriei chimice, de la petrochimie (de ex., hidrotratarea fracţiilor petroliere şi a petrolului brut pentru îndepărtarea compuşilor cu oxigen, sulf şi azot prin tratamente reductive, hidrodemetalarea, hidrocracarea) şi industria chimică de bază (de ex., fabricarea cicloxehanului prin hidrogenarea benzenului, fabricarea anilinei din nitrobenzen etc.), până la industria chimicalelor fine şi a specialităţilor. De subliniat, că în domeniul chimicalelor fine hidrogenarea este de cea mai mare importanţă întrucât ea permite conversia diverselor grupe funcţionale punând astfel bazele sintezei numeroaselor produse farmaceutice, cosmetice, agrochimic etc. De asemenea, este important de menţionat că marea majoritate a proceselor de oxidare şi reducere decurg în condiţii catalitice eterogene. În calitate de catalizatori se utilizează o largă varietate de materiale, de la metale, oxizi şi sulfuri, până la combinaţii complexe ale metalelor tranziţionale.

Hidrogenarea este astfel una din cele mai întâlnite reacţii 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, hidrodenitrogenarea, hidrodeoxigenarea, hidrodemetalarea si hidrogenarea aromatelor 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, a fenolului la ciclohexanol, hidrogenarea nitrobenzenului la anilină etc.), precum și la scară mică în industria chimicalelor fine unde hidrogenarea selectivă a carbonililor intermediari nesaturați este o etapă critică.

Dată fiind diversitatea reacțiilor catalitice efectuate cu ajutorul hidrogenului, acestea se pot clasifica în modul următor:

A. Hidrogenarea catalitică sau adiția hidrogenului la legăturile nesaturate (C=C, C=C-C=C, C=C aromatice, N=N, N=C, etc). Prin variația cantității de hidrogen și a condițiilor de reacție se poate obține saturarea parțială sau totală a legăturilor nesaturate.

B. Reducerea catalitică, adică adiția de hidrogen la grupele oxigenate, fără eliminarea oxigenului sau cu eliminare de oxigen. Din această categorie fac parte reacțiile de reducere a aldehidelor, a cetonelor și a acizilor la alcooli sau la hidrocarburi, a nitro-derivaților la amine, etc.

C. Hidrogenarea distructivă (hidrogenoliza), adică cracarea în prezența hidrogenului, obținându-se compuși saturați cu greutate moleculară mai mică.

Adiția hidrogenului la dubla sau la tripla legatură este posibilă numai în prezența unor metale sau a unor oxizi care îl activează sau îl transformă în stare atomică, deoarece hidrogenul molecular este inactiv (Drimus et al., 1964). Gradul de hidrogenare și sensul reacției depind de proprietățile catalizatorului și de condițiile de reacție. În funcție de aceste condiții este posibil ca din aceeași substanță inițială să se obțină produse cu un grad de saturație diferit.

Capacitatea hidrogenului de a adiționa la legăturile multiple este cunoscută de mult timp. Încă din cea de-a doua jumătate a secolului al XIX- lea, M. Faraday a obținut etan prin hidrogenarea etenei în prezența platinei (Drimus et. al., 1964).

Mult timp, observațiile izolate ale diverșilor cercetători păreau lipsite de interes practic însă, după descoperirea proprietății unor metale, de exemplu nichel, cobalt, cupru, de a favoriza saturarea cu hidrogen a legăturilor multiple alifatice și aromatice, hidrogenarea catalitică a fost studiată mai detaliat.

Hidrogenarea catalitică selectivă a substraturilor organice care conțin cel putin două grupe funcționale nesaturate este un proces important în prepararea industrială a produselor chimice fine. De exemplu, sinteza unui mare număr de chimicale fine, în particular în industria parfumurilor, aromelor și produselor farmaceutice, implică hidrogenarea selectivă a unor intermediari carbonilici α,β-nesaturați, care deseori reprezintă o etapă critică a procesului.

Hidrogenarea funcției carbonil

Aldehidele sau cetonele pot fi hidrogenate la grupa C=O, mai ușor decât dublele legături aromatice și mai greu decât dublele legături C=C din alchene. Hidrogenarea grupei carbonil se poate realiza fie în fază gazoasă, fie în fază lichidă. Catalizatorii utilizați sunt pe baza de Pt, Ru, Rh, Ni, Cu sau Co. Platina otravită cu mici cantități de Fe sau de Zn devine selectivă și hidrogenează grupa carbonil cu precădere față de dubla legatură C=C. Astfel, din aldehide nesaturate se pot obține alcooli nesaturați. În acest scop se recomandă și utilizarea unor catalizatori pe bază de Re și Se (Dolgov, 1962).

În cazul reducerii aldehidelor sau cetonelor, alcoolii constituie fazele intermediare; dacă se utilizează un catalizator puternic, neselectiv, reacția poate merge, uneori ușor, până la hidrocarbură. Catalizatorii pe bază de Cu (la 180-220 °C) s-au dovedit a fi selectivi, oprind reducerea la alcooli. Viteza de reacție poate fi marită în cazul în care catalizatorii pe bază de Ni sunt activați cu mici cantități de Pt sau Pd. S-au obținut rezultate asemănătoare și prin activarea

cu mici cantități de alcalii. Acetaldolul se hidrogenează în fază lichidă și la presiune înaltă, în prezența catalizatorilor pe bază de cupru activat cu crom pe silicagel, la 1,3-butandiol.

Hidrogenarea aldehidelor nesaturate

Procesele fundamentale din chimia organică au la bază reacții care au ca rezultat un amestec de produși de reacție, fiind necesară utilizarea de materiale catalitice care pot direcționa procesul spre produsul dorit, cu consumuri de materii prime și energie cât mai mici. Pentru atingerea acestui scop, trebuie studiată selectivitatea reacției dorite. Au fost astfel definite trei tipuri de selectivitate: chemoselectivitatea (se referă la tipurile de grupări sau molecule care sunt atacate/transformate), regioselectivitatea (se definește prin regiunea din moleculă unde se produce transformarea) și stereoselectivitatea (care stereoizomer este produs).

Regioselectivitatea – este forma de selectivitate în care reacția decurge preferențial pe o direcție de transformare. Un exemplu ilustrativ este constituit de alchilarea toluenului cu metanol pentru care introducerea radicalului metil este posibilă în trei poziții:

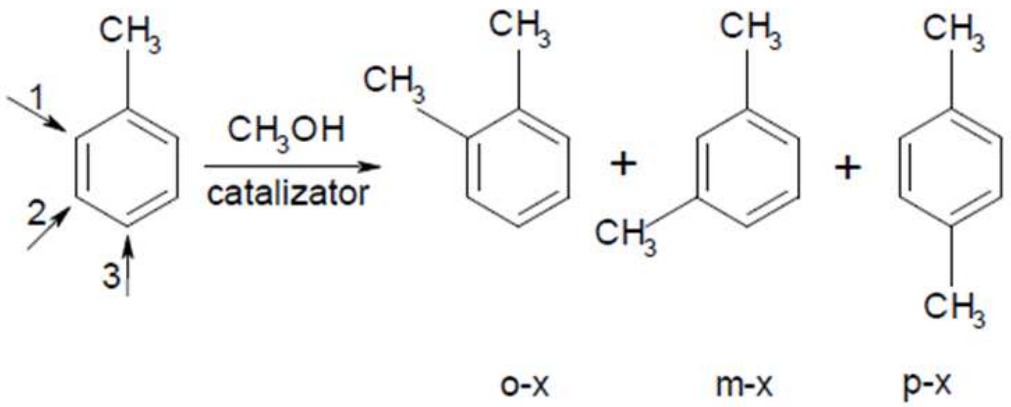


Figura I.16 *Regioselectivitatea reacției de alchilare a toluenului cu metanol*

Regioselectivitatea reprezintă capacitatea formării unei legături C-C preferențial la una dintre cele trei poziții posibile: orto, meta sau para. Reacțiile sunt desemnate complet regioselective (100 %) dacă se formează un singur produs de reacție sau parțial regioselectivă (x %) dacă unul din produșii de reacție se regăsește predominant față de produsele de la celelalte centre de reacție.

Stereoselectivitatea – se referă la formarea preferențială într-o reacție chimică a unui stereoizomer. Un exemplu simplu este adiția la legătura olefinică:

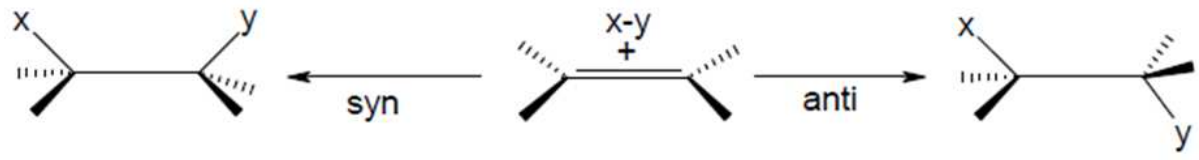


Figura I.17 *Stereoselectivitatea legăturii olefinice*

când, se pot obține doi stereoizomeri (syn și anti). Dacă stereoizomerii sunt enantiomeri, fenomenul este desemnat ca enantioselectivitate și este evaluat prin „ excesul enantiomer” (e.e., %).

Chemoselectivitatea – este reacția preferențială a unui reactant cu una din grupările funcționale ale substratului. Ilustrativ pentru aceste fenomene este hidrogenarea catalitică a compușilor carbonilici α,β-nesaturați, care conțin o legătură olefinică (C=C) și una carbonilică (C=O) conjugate, având structura generală:



Aldehidele α,β – nesaturate pot fi transformate în alcooli nesaturați prin hidrogenarea selectivă a legăturilor C=O sau în aldehide saturate prin hidrogenarea legăturilor C=C. Ambele tipuri sunt apoi consecutiv hidrogenate la alcooli saturați. Hidrogenarea chemoselectivă a aldehidelor nesaturate în prezența catalizatorilor eterogeni este o problemă de mare interes datorită utilizării produșilor de reacție în industria parfumeriei și industria farmaceutică.

În principiu, aceşti compuşi pot fi hidrogenaţi selectiv folosind catalizatori omogeni, dar catalizatorii eterogeni sunt mult mai „prietenoși” cu mediul, mai ușor de separat şi de întrebuinţat în comparație cu catalizatorii omogeni (Chen et al., 2005).

Catalizatorii pe bază de metale nobile ca Pt, Pd, Ru sau Rh, au fost intens studiați în hidrogenarea aldehidelor α,β – nesaturate, însă nu prezintă chemoselectivitate intrinsecă la hidrogenarea legăturii C=O, fiind necesară adiția promotorilor pentru a îmbunătăți selectivitatea la alcooli nesaturați. Datorită faptului că metalele nobile sunt foarte scumpe şi din ce în ce mai puțin disponibile, cercetarea industrială şi cea academică se orientează spre dezvoltarea de sisteme catalitice performante bazate pe materiale accesibile şi ieftine, precum metalele ne-nobile Ni, Co și Cu. Deși prezintă caracteristici de chemo-, regio- și stereoselectivitate pentru reacțiile de hidrogenare a aldehidelor α,β – nesaturate, totuși selectivitatea la alcoolii nesaturați este scăzută, în particular pentru Cu și Ni. Pentru îmbunătățirea proprietăților catalitice ale acestora din urmă, au fost studiate sistemele bimetalice pentru identificarea gradului de sinergism dintre aceste faze active, precum și gradul de interacție cu suportul utilizat pentru sinteză, aspecte care influențează performanțele catalitice.

Dintre aldehidele α,β-nesaturate, aldehida cinamică (CNA) prezintă un larg interes nu numai datorită produselor de hidrogenare parţială şi totală care au aplicaţii importante în domeniul sintezelor fine şi al specialităţilor, dar şi datorită faptului că este foarte mult utilizată ca reacţie model de hidrogenare chemoselectivă pentru evaluarea proprietăţilor de activitate şi selectivitate ale diverselor materiale catalitice. Un prim avantaj al cinamaldehidei 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 şi pentru studierea reacţiilor de hidrogenare în fază gazoasă. De asemenea, un mare avantaj îl prezintă faptul că în urma hidrogenării se obţin preponderent trei produşi de reacţie: alcoolul nesaturat (alcoolul cinamic, CNOL), aldehida

saturată (hidrocinamaldehida, HCNA) şi alcoolul saturat (alcool hidrocinamilic, HCNOL) (**Figura I.8**); nucleul benzenic este rezistent la hidrogenare în condițiile în care aceasta are loc.

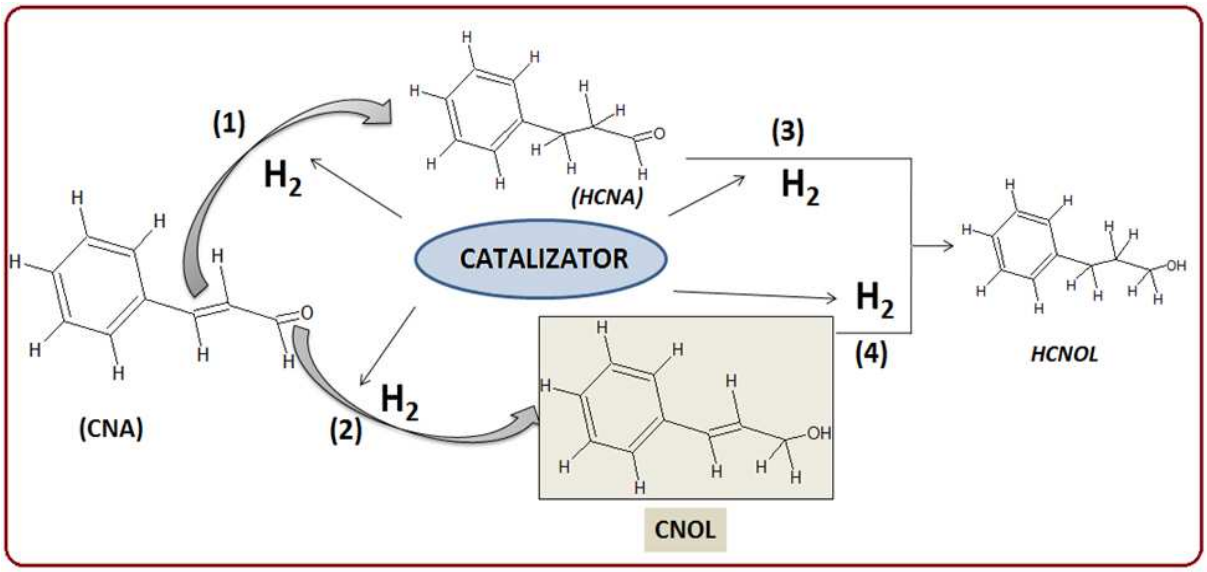


Figura I.18 *Stereoselectivitatea legăturii olefinice*

Pentru a preveni hidrogenarea consecutivă la alcoolul saturat (reacțiile 3 şi 4) şi izomerizarea alcoolului alilic substituit, catalizatorul ar trebui să suprime aceste căi. Este important de menționat că toate căile prezentate în **Figura I.18** sunt termodinamic posibile, totuşi hidrogenarea grupei C=C din aldehidele α,β-nesaturate este favorizată față de hidrogenarea grupei C=O (Claus et al., 1998). Toate aceste grupări pot fi afectate de transformări chimice diferite de hidrogenare, cum ar fi decarbonilarea, izomerizarea şi hidrogenoliza, care pot să conducă la rețele de reacții mai complicate. Aceste reacții nu sunt foarte frecvente şi necesită anumite condiții specifice, mult mai severe, pentru a avea loc (Barrault et al., 2004).

Cinamaldehida (CNA) este un lichid gălbui, cu un miros caracteristic de scorțişoară (natural, ea este principala componentă din uleiul de scorțişoară). Industrial, este produsă aproape exclusiv prin condensarea benzaldehidei cu acetaldehida în mediu bazic. Cinamaldehida reprezintă materia primă în sinteza alcoolului cinamic , hidrocinamaldehidei şi a alcoolului hidrocinamic (Mills et al., 1997). Alcoolul cinamic este utilizat în industria cosmetică pentru excelentele proprietăți olfactive şi de fixare regăsindu-se în compozițiile cu notă floral, cum sunt cele de liliac, iasomie, lăcrămioare, zambile şi gardenie, pentru a conferi note balsamice şi orientale (Eilerman, 2000). De asemenea reprezintă şi un intermediar în sinteza antibioticelor (exemplu Chloromycetin). Hidrocinamaldehida este o materie primă esențială în producția de acid cinamic, utilizat în obținerea de medicamente, inclusiv ca inhibitori de protează, utilizați în tratamentul HIV (Müller et al., 1999), dar şi pentru inhibarea germinării tuberculilor de cartofi (Vaughn and Spencer, 1993). De asemenea, hidrocinamaldehida şi derivatele sale sunt folosite ca inhibitori ai radiațiilor UV în cremele de protecție solară, în prepararea ierbicidelor, ca substrat în formarea de fotopolimeri, ca materii prime în sinteză de complecşi heterociclici colorați, în procese de galvanizare a zincului etc.

Este cunoscut faptul că proprietățile intrinseci ale unor metale tranziţionale nu favorizează formarea selectivă a alcoolilor nesaturați în cazul hidrogenării aldehidelor α,β-nesaturate. De-a lungul timpului s-a încercat sinteza de catalizatori ce conțin cupru pentru atingerea unor activitați și selectivități cât mai ridicate pentru reacția de hidrogenare chemoselectivă a aldehidelor α,β-nesaturate, de exemplu: crotonaldehidă, cinamaldehidă, citral etc. Primele încercări de a utiliza cuprul în calitate de catalizator în aceste reacții datează încă din anii 1980, deşi rezultatele obținute au fost nesatisfăcătoare. De exemplu, Noller şi Lin (Noller şi Lin, 1984) au raportat selectivităţi scăzute la alcoolul nesaturat. La numai doi ani distanţă, Hubaut şi colaboratorii (Hubaut et al., 1986) au obţinut un catalizator de cromit de cupru cu proprietăți de chemoselectivitate în hidrogenarea crotonaldehidei. Mezofaze binare de tipul Cu-Al au fost preparate prin sinteză directă, folosind un amestec de surfactanţi anionici şi cationici (Valange et al., 2001). Probele astfel obţinute au fost testate în hidrogenarea în fază lichidă a cinamaldehidei. Comparând rezultatele obţinute în hidrogenarea cinamaldehidei pe catalizatori obţinuţi prin impregnare pe alumină cu cele obţinute pe probe sintetizate direct, s-a putut observa o creştere notabilă a selectivităţii la alcoolul cinamic, de la 30% în cazul eşantioanelor obţinute prin impregnare până la 55-80% în cazul catalizatorilor obţinuţi prin sinteză directă. Din analizele efectuate s-a concluzionat că există o interacţie puternică între cupru şi alumină, particulele cele mai mici fiind puternic reţinute pe suprafaţa aluminei. De asemenea, s-a observat o îmbunătăţire a activităţii catalitice la probele obţinute prin sinteză directă, comparativ cu catalizatorii obţinuţi prin impregnare. Tot în cadrul acestui studiu s-a observat că suprafaţa specifică a catalizatorilor obţinuţi prin sinteză directă nu a influenţat selectivitatea la alcoolul cinamic, sugerând faptul că selectivitatea ridicată este asociată cu interacţia puternică între suport şi metal. Acelaşi grup (Valange şi colab., 2005) a raportat o serie de catalizatori de tipul Cu-Al preparați prin sinteză directă la valori diferite ale pH-ului şi adăugând simultan sau succesiv sursele de cupru, respectiv aluminiu. Aceşti catalizatori s-au dovedit a fi activi şi selectivi în reacţia de hidrogenare a cinamaldehidei în fază lichidă. Autorii au reclamat că selectivitatea ridicată se datorează existenţei particulelor de CuO, bine dispersate şi probabil într-o interacţie puternică cu pereţii aluminei. La o conversie a cinamaldehidei de 50% au fost obţinute selectivităţi la alcoolul nesaturat de 65% în cazul probei obţinute la un pH de 6.1, de 66% în cazul probei obţinute la acelaşi pH dar cu precursorii adăugaţi simultan, şi crescând până la 70% în cazul probei obţinute la un pH de 6.5 şi în care precursorii au fost adăugaţi succesiv. Se poate deduce faptul că adăugarea simultană sau succesivă a precursorilor nu a avut un impact major asupra selectivităţii şi activităţii, în schimb pH-ul de 6.5 a condus la îmbunătăţirea selectivităţii la alcoolul cinamic.

De asemenea, au fost efectuate studii cinetice pentru reacţia de hidrogenare în fază lichidă a cinamaldehidei pe catalizatori de cupru utilizând materialele: Cu/SiO_2 obţinut prin impregnare cu umectare incipientă, Cu-Al şi Cu-Zn-Al obţinuţi prin coprecipitare. Modele cinetice asemănătoare cu modelele Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) corelează satisfăcător datele experimentale obţinute în prezenţa acestor catalizatori. Cel mai bun model cinetic pentru catalizatorii Cu/SiO_2 şi Cu-Al ia în considerare faptul că molecula de cinamaldehidă este adsorbită pe centrele metalice de cupru. De asemenea, cel mai bun model cinetic pentru Cu-Zn-Al ia în considerare faptul că molecula de cinamaldehidă este adsorbită

pe două tipuri de centre active, pentru a furniza alcool cinamic şi hidrocinamaldehidă (Marchi și colab., 2003).

Recent, Ungureanu şi colab. (Ungureanu et al., 2011) au utilizat metoda impregnării pentru a prepara nanoparticule de CuNi depuse pe SBA-15. Catalizatorii obţinuţi au demonstrat o stabilitate termică crescută la sinterizare în timpul calcinării, indiferent de temperatura de calcinare, şi apoi a reducerii oxizilor la faze metalice. În urma testării acestor materiale în reacţia de hidrogenare, s-a ajuns la concluzia că indiferent de temperatura la care au fost calcinate probele, selectivitatea la alcoolul nesaturat şi la aldehida saturată se menţin pe acelaşi palier. Drăgoi şi colab. (Drăgoi et al., 2013) au studiat efectul introducerii cromului asupra catalizatorilor pe bază de cupru obţinuţi prin impregnarea pe SBA-15. Pentru aceasta, au fost preparaţi o serie de catalizatori cu diverse rapoarte între Cu şi Cr. Catalizatorii astfel obţinuţi au fost testaţi în reacţia de hidrogenare în fază lichidă a cinamaldehidei. S-a putut observa o influenţă pozitivă în dispersia oxidului de cupru datorită adăugării de crom. Totodată prezența cromului în formularea catalizatorului a condus la o activitate superioară faţă de catalizatorul în care exista doar cupru, şi de asemenea la o creştere în selectivitate la alcoolul cinamic. Foarte recent, același grup (Rudolf et al., 2015) a raportat sinteza nanoparticulelor de cupru înalt dispersate (dimensiuni de particule în domeniul 1.7-2.3 nm, dispersii în domeniul 43-57%) utilizând mezostructuri funcționalizate cu Pluronic P123, cu organizare similară silicei SBA-15. Aceste materiale au dovedit performanțe notabile în hidrogenarea cinamaldehidei în termeni de activitate catalitică atât la presiunea atmosferică, cât și sub presiune (10 bar hidrogen). În plus, reoxidarea parțială a nanoparticulelor de cupru metalic, cu formare de structuri de tip core-shell Cu@Cu_2O a condus la creșterea semnificativă a selectivității la alcool cinamic, până la un nivel de 60% la o conversie de 50%.

Cuprul a fost folosit în reacția de hidrogenare a cinamaldehidei și sub forma unor catalizatori de tipul hidroxizilor dublu lamelari Cu-Ni-Zn-Al și Cu-Co-Al, selectivitatea la CNOL fiind mai ridicată în cazul ambelor sisteme catalitice în comparație cu catalizatorul monometalic Cu/SiO_2 (Marchi et al., 2003). Selectivitatea ridicată la alcoolul nesaturat a fost atribuită prezenței centrelor active de tipul Cu^0-M^{2+}. Un studiu complet a fost făcut pentru sistemele Co-Zn, Co-Cu și Co-Mo pentru reacția de hidrogenare a crotonaldehidei în fază gazoasă. La folosirea catalizatorilor monometalici selectivitățile sunt mici, însă se obțin activități relativ mari, 82%. În schimb, sistemele bimetalice sunt mai puțin active, dar selectivitățile obținute sunt mai ridicate. Explicația a fost, în cazul sistemului Co-Zn, că particulele metalice de Zn tind să acopere suprafața cobaltului, în acest fel suprafața metalică a cobaltului expusă reacției este cu mult redusă. În cazul celorlalte sisteme Co-Cu și Co-Mo selectivitatea ridicată la alcolul nesaturat este datorată efectului promotor al atomilor electropozitivi de Cu și respectiv Mo, care favorizează hidrogenarea la legătura C=O (Patil et al., 1996).

Reducerea cuprului din hidroxizi dublu lamelari de tip Mg Cu Al a condus la catalizatori extrem de activi în hidrogenarea CNA în condiții blânde (conversie totală în doar 180 min). Fazele active de Cu^0 au fost obținute prin reducerea Mg Cu Al – HDL necalcinat sub flux de H_2 la 150 °C, în timp ce reacția a realizată la presiune atmosferică și 150 °C (Dragoi et al., 2015)

În final, se poate afirma despre materialele pe bază de cupru (simple sau promotate cu alte metale, precum: Cr, Co, Ni) că acestea prezintă un potențial ridicat în aplicațiile catalitice de hidrogenare a aldehidelor α,β-nesaturate, atât în ceea ce privește activitatea, cât și selectivitatea. Pe baza rezultatelor din literatură, am proiectat un nou sistem catalitic Cu/Al-SBA-15, cu performanțe ridicate pentru aplicația vizată (hidrogenarea trans-cinamaldehidei). Aceste performanțe sunt asociate, pe de o parte, cu dispersiile ridicate ale fazelor metalice catalitic active de cupru (activitatea catalitică mare) și, pe de altă parte, cu prezența aluminiului în matricea SBA-15, cu rol de centre acide Lewis deficiente în electroni capabile să chemosoarbă molecula de cinamaldehidă via legătura C=O (selectivitate catalitică mare).

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 aromate (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 NOx (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 poluanţi organici având un impact negativ pentru ecosistem. În conformitate cu legislaţia de mediu care este din ce în ce mai severă, degradarea eficientă a poluanţilor sau îndepărtarea acestora este o provocare care implică dezvoltarea de procese de oxidare viabile, avansate şi economice. Unul din cele mai promiţătoare procese de oxidare a poluanţilor organici îl constituie cel bazat pe agentul de oxidare Fenton (H_2O_2 + Fe^{2+}) adesea utilizat în fază omogenă. Oxidarea catalitică cu apă oxigenată permite realizarea oxidării poluanţilor organici în condiţii blânde de temperatură şi presiune (25-50 °C şi presiune atmosferică) datorită proprietăţilor redox ale cationilor metalici utilizaţi pentru a genera radicalii hidroxil reactivi. Cu toate acestea, în scopul de a depăşi dezavantajele majore ale sistemului omogen (cum ar fi îndepărtarea ferului), sistemele eterogene de tip Fenton au fost dezvoltate pentru a cataliza oxidarea diferiţilor compuşi organici în condiţii de reacţie blânde (Xiang et al., 2009).

Acest proces implică generarea de radicali hidroxil liberi (OH•) cu reactivitate ridicată, fiind unul dintre cei mai puternici agenţi de oxidare, în comparaţie cu alţi agenţi utilizaţi frecvent în tratarea apelor uzate. Reacţia apei oxigenate cu sărurile feroase (reactiv Fenton) sau alte metale tranziţionale de valenţă joasă (reacţii de tip Fenton) la temperatura camerei este o sursă bine cunoscută de radicali hidroxil. Oxidarea compuşilor organici prin intermediul reacţiilor de tip Fenton a fost studiată în numeroase lucrări în ultimii 20 de ani, această tehnologie fiind de fapt utilizată în scop comercial pentru tratarea apelor uzate industriale. Cu toate acestea, acest proces prezintă două dezavantaje principale. În primul rând, generarea de radicali hidroxil eficienţi mediată de reacţiile de tip Fenton are loc doar într-un interval limitat

de pH (2,5-3,5) şi în al doilea rând, este necesară o separare finală a speciilor de fer solubili din apa tratată. De obicei sunt necesare etape de neutralizare sau chiar utilizarea unor unităţi de floculare pentru recuperarea speciilor de fer active sub formă de nămol. Aceste neajunsuri au promovat dezvoltarea proceselor Fenton bazate pe sisteme catalitice eterogene. În unele cazuri, temperatura de proces a fost crescută până la 80-120 °C conducând la aşa numitul proces catalitic de oxidare umedă cu apă oxigenată. Utilizarea acestei tehnologii permite o separare și o recuperare ușoară a catalizatorului din apele uzate tratate (Melero et al., 2007).

Pentru oxidarea apelor uzate cu conţinut scăzut de compuşi organici şi pentru a lucra la temperaturi de reacţie scăzute, este necesară utilizarea unor agenţi de oxidare cât mai activi. Tehnologia utilizând ozonul ca agent de oxidare este o tehnică foarte eficientă, dar limitată de solubilitatea ozonului şi perioada de viaţă scurtă, ceea ce conduce la consumuri mari de energie (Zeng et al., 2013). Tratamentul cu apă oxigenată a fost introdus ca o alternativă printre procesele de oxidare avansată. Dacă radicalii hidroxil sunt generaţi pe cale fotochimică, costul procesului este relativ ridicat din cauza coeficientului scăzut de extincţie a apei oxigenate (Minella et al., 2014). În procesele de oxidare cu apă oxigenată, proprietăţile redox ale cationilor metalelor tranziţionale sunt utilizate pentru generarea radicalilor hidroxil utilizând condiţii de reacţie blânde (Mazilu et al., 2017). Aceste procese utilizează agentul Fenton cu sau fără iradiere (radiaţii UV sau lumină solară). Agentul Fenton se bazează pe efectul catalitic al ionilor de fer asupra descompunerii apei oxigenate. Reacţiile preliminare sunt:

$Fe^{2+} + H_2O_2 \; Fe^{3+} + HO\bullet + HO^-$

$Fe^{3+} + H_2O_2 \; Fe^{2+} + HOO\bullet + H^+$

$Fe^{3+} + HOO\bullet \; Fe^{2+} + O_2 + H^+$

$R\text{-}H + HO\bullet \; R\bullet + H_2O$

$R\bullet + Fe^{3+} \; R^+ + Fe^{2+}$

$R^+ + H_2O \; R\text{-}OH + H^+$

$R\bullet + O_2 \; ROO\bullet$

$R\bullet + H_2O \; R\text{-}OH + HO\bullet$

$ROO\bullet + R'H \; ROOH + R'\bullet$

$Fe2^+ + HO\bullet \; Fe^{3+} + HO\text{-}$

$H_2O_2 + HO\bullet \; H_2O_2 + HOO\bullet$

Această reacţie descrie într-o manieră foarte simplă complexitatea sistemului redox, luând în calcul faptul că Fe^{3+} formează în soluţie diferiți complecși în funcție de valoarea pH-

ului: $(Fe(H_2O_2)_6^{3+}$ la pH= 1-2; $Fe(OH)(H_2O_2)_5^{2+}$ la pH= 2-3; $Fe(OH)(H_2O_2)^{4+}$ la pH= 3-4 şi $Fe(OH)_3$ la pH>5).

Fe^{2+} este în mod clar agentul limitant şi sunt propuse două mecanisme pentru generarea/regenerarea sa: (1) prin reacţia Fe^{3+} cu radicalii produşi în reacţia ulterioară a HO• cu meleculele organice, (2) prin reacţia Fe^{3+} cu H_2O_2. Astfel, la valori scăzute de pH are loc un ciclu eficient al ferului, cu o concentraţie relativ constantă a Fe^{3+} şi urme de Fe^{2+}, care va fi repede transformat (Catrinescu et al., 2003).

Capitolul II

PARTEA EXPERIMENTALĂ

2.1. METODE DE PREPARARE A SUPORTURILOR ȘI CATALIZATORILOR

2.1.1. PREPARAREA SUPORTURILOR ȘI A CATALIZATORILOR

Prepararea și caracterizarea suporturilor și a catalizatorilor au fost realizate în cadrul Laboratorului de Cataliză de la Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi" din Iași, precum și în cadrul Institut de chimie des milieux et des matériaux de Poitiers (IC2MP) - UMR 7285, Université de Poitiers, Franța și Université de Lille 1, Franța. Toate materialele utilizate pentru sinteză au fost utilizate fără purificări suplimentare.

2.1.2. PREPARAREA SUPORTURILOR MEZOPOROASE

Tabel II.1. *Chimicale utilizate în sinteza materialelor*

Reactivi	Compus chimic	Formula	Puritate, %	Origine
Sursă de Si	Tetraetilortosilicat (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$	98	Sigma Aldrich
Template	Pluronic P123	$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	>99	BASF
Regulator de pH	Acid clorhidric	HCl	37	Sigma aldrich
Regulator de pH	Amoniac	NH_3	25	BASF
Solvent	Apă distilată	H_2O	-	-
Sursă de Fe	Azotat de fer	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98	Sigma Aldrich
Sursă de Al	Azotat de aluminiu	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98	Sigma Aldrich
Sursă de Ga	Azotat de galiu	$Ga(NO_3)_3 \cdot XH_2O$	99.9	Merck
Sursă de Cu	Azotat de cupru	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	98	Sigma Aldrich
Sursă de Co	Azotat de cobalt	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98	Sigma Aldrich
Sursă de Ni	Azotat de nichel	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98	Sigma Aldrich
Agent de extracție	Etanol	C_2H_6O	96	Chemical Company

Sinteza materialelor mezoporoase de tip SBA-15

Silicea mezostructurată de tip SBA-15 a fost sintetizată după metoda propusă de Zhao şi colab. în 1998 (Zhao et al., 1998 a,b). Prepararea a fost realizată utilizând ca agent de structurare copolimerul tribloc Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$; M = 5800, BASF), iar ca sursă de silice a fost folosit tetraetilortosilicatul. Prepararea gelului s-a realizat într-un vas de teflon. În prima etapă, 4 g de surfactant sunt adăugate în 150 ml soluţie de HCl 1.6 M, sub agitare, la o temperatură de 40 °C. În cea de-a doua etapă se adaugă sursa de siliciu, constând în 9.6 ml TEOS, după care se lasă 24 h sub agitare pentru precipitara silicei, la o temperatură constantă de 40 °C. Gelul astfel obţinut a fost supus unui tratament hidrotermal, într-o etuvă la 100 °C, timp de 48 h. După această etapă, produsul obţinut a fost separat prin filtrare sub vid şi spălat

intensiv cu apă distilată. Materialul obţinut a fost uscat la o temperatură de 80 °C, peste noapte, apoi calcinat sub aer la 550 °C, cu o viteză de încălzire de 1.5 °C min^{-1} pentru îndepărtarea din pori a agentului tensioactiv Pluronic P123. Pentru o altă serie de suporturi de tip SBA-15 etapa de calcinare a fost eliminată și înlocuită cu extracția cu etanol, metodă prin care s-au obținut materiale hibride de tip organic/silice SBA-15 (P123/SBA-15). Extracția a fost realizată pentru îndepărtarea unei fracțiuni a surfactantului prezent în porii suportului după sinteză. În acest sens, materialul mezoporos SBA-15 a fost supus extracției cu etanol pentru diferite intervale de timp, pentru a studia influența cantității de agent tensioactiv asupra dispersiei fazelor active și a proprietăților catalitice. Astfel, 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).

Prepararea silicei mezoporoase modificată cu heteroatomi

Sinteza materialelor multifuncționale de tip Me-SBA-15 (Me = Al, Fe, Ga) a fost realizată prin metoda directă în două etape cu ajustarea pH-ului conform metodei propuse de Ungureanu și colab. (Ungureanu et al., 2012). Prepararea gelului s-a realizat într-un flacon de teflon, prin adăugarea a 4 g de Pluronic P-123, peste 100 mL de HCl 2M, sub agitare magnetică, la temperatura de 40 °C. În cea de-a doua etapă, are loc adăugarea sursei de siliciu, costând în 9.6 g TEOS în aceleaşi condiţii de agitare şi temperatură, având loc precipitarea solidului. După patru ore are loc adăugarea sursei de precursori, soluție apoasă a azotaților de Fe, Al sau Ga, iar suspensia rezultată se menține în aceleaşi condiţii timp de 20 de ore. Gelul obținut este întrodus în etuva preîncălzită la 100 °C pentru tratament hidrotermal timp de 48 de ore. Pentru efectuarea următoarei etape, amestecul este răcit la temperatura camerei, realizându-se schimbarea pH-ului cu ajutorul unei soluții de NH_4OH 4M. Pentru încorporarea avansată a heteroatomilor în matricea mezoporoasă de tip SBA-15, după etapa ajustării, suspensia rezultată este supusă unui nou tratament hidrotermal la 100 °C timp de 48 de ore. Produsul obținut în urma acestor tratamente a fost recuperat prin utilizarea filtrării sub vid şi spălat intens cu apă distilată. Materialul a fost uscat la o temperatură de 80 °C, o perioadă de 24 de ore iar în final a fost calcinat sub aer la 500 °C, cu o viteză de încălzire de 1,5 °C min^{-1} pentru îndepărtarea din pori a agentului tensioactiv Pluronic P123. Prin această metodă au fost sintetizate două serii de materiale:

- o serie conținând Fe pentru care s-a ales ca grad de încărcare raportul Si/Fe= 25 (~5 wt%) și pentru care a fost variată valoarea pH-ului de ajustare, într-un domeniu de valori cuprinse între 2 și 8. Materialele astfel preparate au fost notate FSX, unde X reprezintă valoarea pH-ului de ajustare. Pentru evidențierea efectului ionilor de aluminiu asupra stabilității silicei la pH slab bazic, a fost sintetizată proba Fe-Al-SBA-15 la pH 8 (raport molar Si/Fe=25, Si/Al=25), notată FAS8.
- o a doua serie constă în prepararea unor materiale pe bază de Fe, Al sau Ga pentru care valoarea pH-ului de ajustare a fost stabilită la 7.5, urmărindu-se studierea efectului gradului de încărcare cu heteroatomi asupra proprietăților strucurale și texturale. Au fost astfel sintetizate o serie de materiale notate MS[X],

unde M reprezintă metalul folosit: F pentru Fe, A pentru aluminiu și G pentru galiu, iar X reprezintă gradul de încărcare cu metal.

O a doua metodă utilizată pentru prepararea suporturilor funcționalizate a fost infiltrarea topiturii, bazată pe o metodă propusă de Wang și colab. (Wang et al., 2004). Pentru prepararea suporturilor prin această metodă, s-a utilizat suportul de tip SBA-15 în formă necalcinată. Principiul acestei sinteze constă în punerea în contact a silicei mezoporoase cu sursa de precursori metalici, mojararea celor două faze într-un mojar de agat pentru omogenizare și calcinarea amestecului obținut la 500 °C, cu o viteză de încălzire de 2 °C min^{-1}, timp de 6 ore. Această metodă a fost optimizată la nivelul laboratorului nostru, prin introducerea unei etape premergătoare calcinării și anume, un tratament termic, pentru diferite intervale de timp (1 – 4 zile într-un sistem închis din teflon, la temperatura de topire a azotatului metalic. Pentru identificarea timpului optim de infiltrare a fost realizat un studiu pentru materialele cu conținut de Fe, în care s-a ales ca grad de încărcare 10 % oxid metalic, variind timpii de infiltrare între 0 și 8 zile. Mezostructurile au fost notate Fe[10]_asX, unde X reprezintă timpul de infiltrare exprimat în zile. După efectuarea acestui studiu, s-a ales ca timp optim de infiltrare 4 zile, sintetizându-se încă două suporturi pe bază de aluminiu și galiu cu grad de încărcare 10% care au fost notate Al[10]_as4 și Ga[10]_as4. Probele astfel sintetizate, au fost supuse calcinării la 500 °C, pentru 6 ore, cu o viteză de încălzire de 1.5 °C min^{-1}.

2.1.3. PREPARAREA CATALIZATORILOR METALICI DEPUȘI PE SUPORT

Pentru prepararea catalizatorilor metalici s-a ales ca metodă de sinteză impregnarea cu umectare incipientă urmată de uscare blândă (IWI-MD), bazată pe studiul întreprins de Ungureanu și colab. (Ungureanu et al., 2011). Această metodă constă în imersarea suportului într-o soluție ce conține precursorul metalic dizolvat, volumul necesar impregnării fiind mai mic sau cel mult egal cu volumul porilor al suportului utilizat. După punerea în contact a celor două faze, urmează etapa de uscare, pentru eliminarea solventului, în cazul nostru apa, care are loc timp de 5 zile, la temperatura camerei. După evaporarea solventului, materialele au fost supuse unui tratament termic la 500 °C sub aer (viteza de încălzire de 1.5 °C min^{-1}), timp de 6h, pentru a se obține formele oxidice ale catalizatorilor. În cadrul acestei lucrări au fost alese ca faze catalitic active Cu și/sau Co, utilizându-se în calitate de precursori azotații hidratați de Cu și Co. Astfel au fost preparate materiale catalitice monometalice pe bază de Cu sau Co notate cu Cu sau Co/S, precum și materiale bimetalice de CuCo/S, unde S reprezintă tipul de suport utilizat. În cadrul studiului efectuat asupra suporturilor hibride, a fost sintetizat și un catalizator bimetalic de CuNi. Tot în scop comparativ, prin această metodă au fost sintetizați trei catalizatori de Cu, Co și CuCo pe silice mezoporoasă de tip SBA-15 în formă calcinată, în calitate de materiale de referință.

2.2. METODE DE CARACTERIZARE A SUPORTURILOR ȘI CATALIZATORILOR

Analiza elementală

Pentru determinarea compoziției chimice a materialelor cu conținut de heteroatomi și a catalizatorilor, a fost utilizată analiza elementală prin metoda ICP - AES (inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy). Analiza a fost realizată pe un spectometru Optima 2000 DV cu scanare inductivă (PerkinElmer) (în cadrul „*Institut de chimie des milieux et des matériaux de Poitiers (IC2MP) - UMR 7285", Université de Poitiers, France*), calculându-se astfel procentele masice ale metalelor aflate în compoziția materialelor sintetizate. Pentru efectuarea testului, o cantitate cunoscută de probă a fost dizolvată într-o soluție formată dintr-un amestec HF-HCl. Amestecul astfel obținut a fost încălzit într-un cupor până la digestia completă a solidului.

Difracţia de raze X

Această tehnică de caracterizare reprezintă un tip de analiză foarte importantă pentru studierea materialelor cuprinse în cadrul acestei teze de doctorat deoarece conferă informații cu privire la gradul de ordonare al materialelor amorfe de tip SBA-15, dar și asupra structurii cristaline a metalelor încorporate în structura mezoporoasă. Pentru efectuarea analizei, este utilizat un fascicul de raze X paralel care este trimis pe suprafața probei sub un unghi de incidență θ. Atunci când fasciculul întâlnește atomii din primul strat al suprafeței solide, o parte din acesta este dispersat sub un unghi de 2θ. Fracțiunea de raze nedispersate penetrează celelalte straturi de atomi, fiind diftractată sub un unghi egal cu cel de intrare.

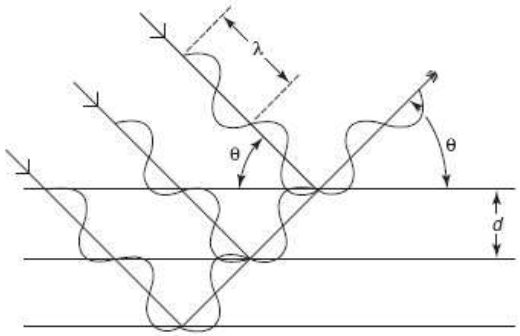


Figura II.1 *Schema de difracţie de raze X pentru o familie de plane paralele*

Ecuația Bragg corelează distanța interreticulară familiei planelor de difracție indexate după indicii Miller (hkl) cu indicele de refracție:

$$2 \bullet d_{hkl} \bullet \sin\theta = n \bullet \lambda$$

unde:

- d reprezintă distanţa interplanară
- θ este unghiul de incidenţă

- λ este lungimea de undă a radiaţiei X utilizată
- n este un număr întreg care repezintă ordinul maximului de difracţie.

În vederea obținerii difractogramelor, proba este bombardată cu fascicule de raze X într-un doemniu bine stabilit în funcție de tipul materialului analizat, fiind colectate razele difractate și redate sub forma unei reprezentări grafice care are în abscisă unghiul de difracție și în ordonată intensitatea relativă. Analizând graficele astfel obținute, putem primi informații cu referire la: intensitatea razelor difractate, compușii cristalini din componența materialului analizat, analiza cantitativă a compușilor cristalini, determinarea parametrilor geometrici ai cristalului plecând de la lărgimea picului de difracţie prin aplicarea ecuaţiei Scherrer.

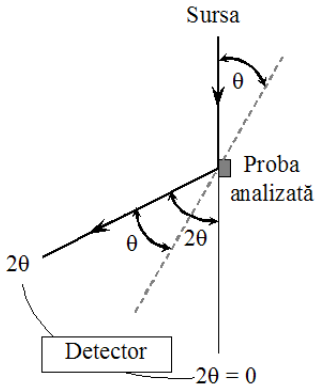


Figura II.2 *Dispozitiv experimental de difracţia razelor X*

Identificarea fazelor cristaline se face comparând spectrul de difracţie observat cu cel existent într-o bază de date, de exemplu ICDD. Atunci când picurile identificate în urma analizei se regăsesc în difractograma din catalog al unei probe de referinţă, iar intensităţile sunt relativ aceleași, putem spune că structura cristalină a materialului analizat este identică cu proba de referință. Există însă și cazuri în care fie apar picuri în plus, fie unele lipsesc, acest lucru indicând fie faptul că în structura eşantionului analizat se regăsesc și alte faze cristaline, fie că structura este distorsionată.

În cazul probelor sintetizate în cadrul acestei lucrări de doctorat, tehnica de difracţie a razelor X a fost aplicată pentru analiza fazelor cristaline prezente în materialele catalitice preparate pe suporturile de tip SBA-15, dar şi pentru analiza materialelor amorfe ordonate SBA-15. Chiar dacă materialele mezoporoase sunt amorfe, faptul că posedă o structură ordontă face ca acestea să prezinte difracţii bine definite şi specifice, la valori scăzute ale unghiului 2θ sub 5°. Datorită aranjamentului bidimensional de canale, mezostructurile de tip SBA-15, produc doar reflexii (hkl), adică reflexii ale planelor (100), (110), (200) după cum se poate vedea şi în **Figura II.3**.

Tot cu ajutorul legii lui Bragg se poate calcula distanţa interplanară d_{100}:

$$\mathbf{d_{100} = \lambda/2 \times \sin\theta}$$

care permite calcularea parametrului celulei elementare, a_0, aceasta reprezentând distanţa dintre centrele a doi pori adiacenţi în această direcţie:

$$a_0 = 2d_{100}/3^{0.5},$$

unde: λ – lungimea de undă a fasciculului incident în nm, şi θ – unghiul de incidenţă în grade.

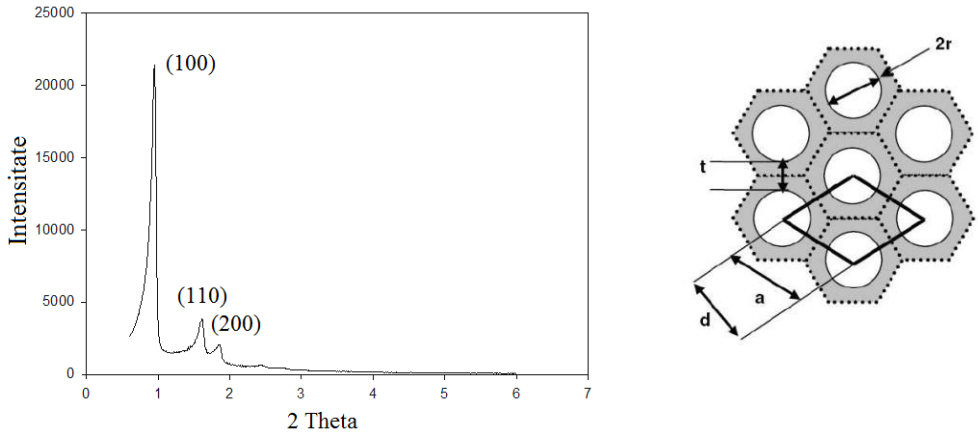


Figura II.3 *Difracţia la unghiuri mici pentru silicea mesoporoasă de tip SBA-15 (stânga) şi aranjamentul porilor în silicea mezoporoasă ordonată de tip SBA-15 (dreapta) (Szczodrowski et al., 2008)*

Analiza DRX pentru materialele sintetizate în cadrul acestei lucări a fost realizată pe un difractometru Bruker AXS D5005 folosind radiaţia CuKα (λ = 1.54184 Å) ca sursă de raze X, (*Institut de chimie des milieux et des matériaux de Poitiers (IC2MP) - UMR 7285, Université de Poitiers, France*). Difractogramele la unghiuri mici au fost înregistrate la unghiuri 2θ cuprins între 0,5° şi 5° cu un pas de 0,01° (timpul pasului fiind 10 s). Digractogramele la unghiuri mari au fost înregistrate pentru 2θ cuprins între 10° şi 80 ° cu un pas de 0,05° (timpul pasului fiind 8 s). Identificarea fazelor a fost realizată prin comparaţie cu baza de date ICDD.

Fizisorbţia azotului

Acest tip de analiză se realizează la temperatura azotului lichid (-196 °C) şi oferă informaţii cu privire la textura materialelor solide, cum ar fi suprafaţa specifică, volumul porilor, diametrul porilor, distribuţia mărimii porilor precum şi geometria porilor. Această tehnică de analiză înregistrează izoterma de adsorbţie (volumul adsorbit la temperatură constantă) în funcţie de presiunea relativă. IUPAC a clasificat izotermele de adsorbţie/ desorbţie în şase tipuri diferite, **Figura II.4** (Brunauer et al., 1940; Sing et al., 1985):

- tipul I a fost atribuit materialelor microporoase;
- tipul II este caracteristic materialelor macroporoase şi neporoase;
- tipul III caracteristic materialelor macroporoase, care prezintă interacţiune slabă între adsorbant şi adsorbat;
- tipul IV este specifică materialelor mezoporoase;
- tipul V este caracteristic materialelor mezoporoase, cu interacţiune slabă între adsorbant şi adsorbat:
- tipul VI este caracteristic adsorbţiei multistrat pe solide uniforme neporoase.

O proprietate a izotermelor de adsorbţie/ desorbţie este reprezentată de buclele de histerezis (**Figura II.5**), care apar în zona formării multistratului datorită condensării capilare în mezopori şi pot lua diferite forme:

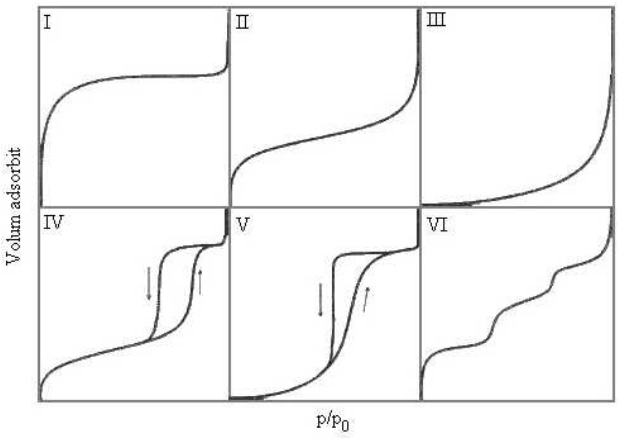


Figura II.4 *Clasificarea IUPAC a izotermelor de adsorbţie/desorbţie*

- H1 – caracteristică materialelor cu pori de formă tubulară, hexagonală sau sferică al căror diametru se situează în intervalul mezoporilor;
- H2 – apare în cazul materialelor cu pori relativ largi dar cu deschideri înguste cunoscuţi drept pori în formă de „călimară de cerneală”;
- H3 – specifică unor agregate de particule plate sau unor adsorbanţi având pori sub formă de fante ;
- H4 – aparţine materialelor cu pori sub formă de fantă, care au dimensiunile în domeniul microporilor.

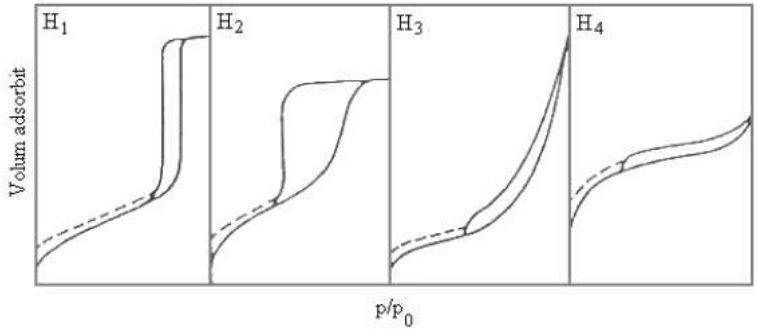


Figura II.5 *Bucle de histerezis*

În vederea determinării suprafeţei specifice este utilizată metoda BET bazată pe izoterma Brauner, Emmet şi Teller. Această izotermă descrie adsorbţia în multistrat folosind un model mult simplificat al fizisorbţiei. Formula de calcul liniarizată a ecuaţiei BET este dată de expresia:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Evaluarea suprafeţei BET presuspune două etape: (i) transformarea izotermei de fizisorbţie în „curba BET" şi determinarea capacităţii monostratului, V_m şi (ii) calcularea suprafeţei specifice BET, S_{BET}, care necesită cunoaşterea ariei proiecţiei moleculei adsorbite pe suprafaţă. Formula de calcul a suprafeţei specifice este:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot a_m}{m \cdot V_0}$$

unde: N_A reprezintă numărul lui Avogadro ($6.023 \bullet 10^{23}$), m reprezintă masa adsorbantului (g), V_0 reprezintă volumul molar (22414 cm^3), V_m volumul de adsorbat în monostrat (cm^3) şi a_m reprezintă suprafaţa moleculei adsorbite ($Å^2$). Molecula adsorbită este molecula de N_2.

Pentru a determina dimensiunea medie a porilor se pot folosi mai multe metode. În acest studiu s-a folosit metoda DFT.

Microporozitatea materialelor poate fi evaluată cu ajutorul curbei „*t*-plot". Această proprietate a fost introdusă de către Lippens şi de Boer în 1965 având ca principiu compararea izotermei de adsorbție înregistrată cu izoterma standard a unui solid de aceeaşi natură chimică, dar neporos (izoterma de tip II).

Valoarea volumului poros total, V_t, a fost determinată direct pe izotermă, prin transformarea valorii volumului adsorbit gazos V la $P/P_0 \geq 0,97$ (exprimat în $cm^3\ g^{-1}$ STP) în volum lichid cu ajutorul următoarei ecuații: $m_{adsorbat} = V\rho_{gaz}\ V_{lichid} = V\rho_{gaz}/\rho_{lichid}$ şi $\rho_{gaz} = M/V_M$.

Izotermele de adsorbţie/desorbţie au fost obţinute pe un aparat Quantachrome Autosorb-1- MP la -196 °C în cadrul „*Laboratorului de Cataliză" de la Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi" din Iaşi*. Aproximativ 100 mg de solid au fost degazate la 350 °C, 3 ore, sub vid (~ 10^{-4} – 10^{-5} Torr) pentru curățarea impurităților de pe suprafața eșantionului, iar în etapa următoare s-a adsorbit azot. Pentru probele conținând resturi organice, degazarea a avut loc la 80 °C, peste noapte. Suprafaţa specifică, S_{BET}, volumul poros şi distribuţia mărimii porilor au fost determinate din izotermele obținute, utilizând ecuaţiile convenţionale precum BET, Harkins-Jura (*t*-plot) și DFT (Density Functional Theory).

Spectroscopia DR UV-Vis

Spectroscopia UV-Vis cu reflectanță difuză a fost utilizată pentru studierea structurii electronice a materialelor preparate. Acest lucru este posibil utilizându-se această tehnică de analiză deoarece cu ajutorul spectroscopiei sunt analizate tranzițiile electronice dintre orbitalii atomici sau moleculari, în special cele ce implică orbitali π şi electroni *p*. Aceste tranziții electronice au loc atunci când un atom sau o moleculă absoarbe energie, astfel având loc un transfer de energie care face ca electronii să treacă din starea inițială într-o stare excitată, deplasându-se de pe orbitalul molecular cu cel mai mare grad de ocupare (starea inițială) (HOMO = highest occupied molecular orbital) pe orbitalul molecular cu cel mai mic grad de ocupare (starea excitată) (LUMO = lowest unoccupied molecular orbital).

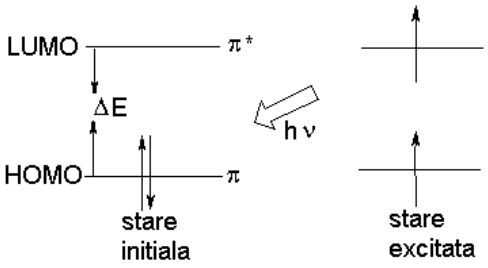


Figura II.6 *Tranziţia electronilor de pe starea iniţială pe starea excitată*

Această metodă de analiză poate fi utilizată pentru probe în toate cele trei stări de agregare. În cazul lichidelor, gazelor precum și a solidelor transparente se analizează două mărimi:

- transmitanța, $T = I/Io$ care reprezintă radiația transmisă;
- absorbanța, $A = log_{10}(I/Io)$ care reprezintă denistatea optică;

unde: I_0 – intensitatea radiaţiei incidente; I–intensitatea radiaţiei transmise sau reflectate.

Concentrația analitutlui (c) este direct proporţională cu absorbanţa fiind definită prin ecuația $c = \varepsilon(A)$ (ε – coeficient de extincţie).

Figura III.7 ilustrează schema unui spectrometru UV-Vis. Ca sursă de lumină se foloseşte de obicei o lampă de hidrogen sau deuteriu pentru măsurătorile UV şi o lampă de W pentru măsurătorile în vizibil. Lungimile de undă ale acestor surse de lumină sunt selectate de un separator de undă (o prismă optică) sau un monocromator.

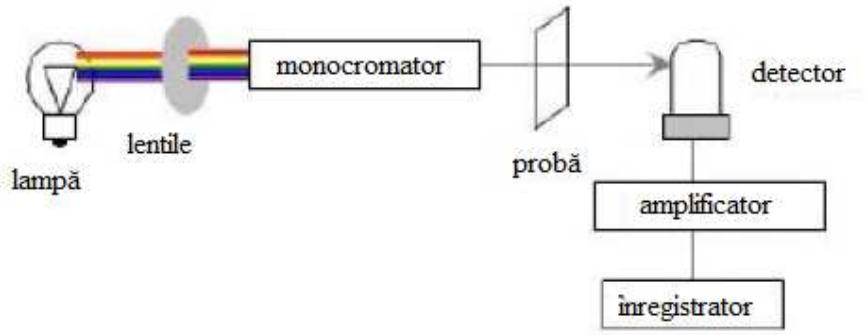


Figura II.7 *Reprezentarea schematică a unui spectrofotometru UV-Vis*

Deoarece materialele catalitice sintetizate în cadrul acestei lucrări sunt opace, tehnica transmisiei nu poate fi aplicată, astfel fiind necesar să se aplice reflexia. Pentru realizarea analizei, proba ce urmează să fie analizată este diluată într-un alt solid (MgO sau $BaSO_4$) care să permită radiației să fie reflectată. Reflectanța se definește ca $R = I/I_0$. În timpul analizei, fasciculul de lumină ajunge pe suprafața probei unde au loc două fenomene de reflexie:

- reflexia speculară, aceasta conține cea mai mare parte a radiației incidente;
- reflexia difuză, aceasta are o intensitate mult mai mică decât radiația incidentă, iar detectorul primește doar o parte din aceasta, fapt ce îngreunează efectuarea

măsurătorilor. Din acest motiv, se uitilizează o sferă integratoare care permite creșterea cantității de radiație care ajunge la detector cu 30-50%.

Această metodă de analiză este utilizată în caracterizarea materialelor pentru determinarea gradului de coordinare şi valenţa ionilor metalelor tranziţionale, precum și pentru identificarea naturii interacţiunilor dintre moleculele adsorbite şi catalizatorii solizi.

Spectrele DR UV–Vis au fost înregistrate cu un spectrofotometru Shimadzu UV-2450 echipat cu o sferă integratoare (ISR-2200) în cadrul *„Laboratorului de Cataliză" de la Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi" din Iaşi*. Scanările s-au realizat pe intervalul 190–900 nm folosind $BaSO_4$ în calitate de referinţă. Probele au fost diluate în $BaSO_4$ (3% masice) şi folosite sub formă de pastilă.

Microscopia electronică de transmisie (MET)/ Spectroscopia de raze X dispersivă în energie (EDX)

Această tehnică de caracterizare este utilizată pentru obținerea de imagini cu rezoluții foarte înalte. În acest scop sunt folosiți electroni cu energie ridicată (100 kV), care sunt trimiși pe probă, iar după contactul cu eșantionul sunt dispersați și amplificați. În **Figura II.8** este redată schema unui microscop electronic, acesta fiind format din: sistem de iluminare, sistem de proiecţie, sistem de înregistrare, sistem de înaltă tensiune şi sistem de vid. Imaginile obținute cu ajutorul acestui tip de analiză sunt realizate cu ajutorul electronilor care se deplasează în vid, însă pentru ca aceasta să poată fi vizualizată este necesară utilizarea unui ecran fluorescent care permite formarea imaginii finale. Pentru obținerea unor imagini clare ale probei supuse analizei, este necesară ajustarea contrastului, acesta din urmă fiind condiţionat de intensitatea undelor asociate electronilor reflectaţi conform legii lui Bragg.

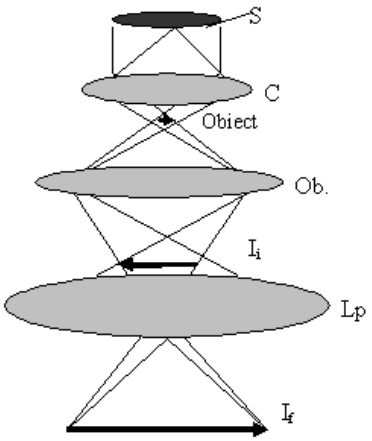


Figura II.8 *Schema microscopului electronic*

Pentru obținerea imaginilor de calitate, o etapă extrem de importantă este reprezentată de prepararea probelor ce urmează a fi analizate. Astfel a fost utilizată metoda ultramicrotomiei care presupune înglobarea unei cantități de material într-o rășină epoxidică, uscarea eșantionului până la obținerea unui bloc compact și apoi tăierea vârfului acestuia sub formă piramidală. Cu ajutorul unui cuțit cu diamant, au fost tăiate fragmente de raşină cu o grosime de 40 nm, care au fost ulterior așezate pe grile de cupru acoperite cu un film de carbon care permite trecerea electronilor. Pentru probele conținând cupru, grila utilizată a fost din aur.

În această lucrare, imaginile MET au fost obţinute cu ajutorul unui microscop electronic de transmisie JEOL 2100 (prevăzut cu un tun de electroni de 200 kV şi sursă de LaB_6 şi cu un scanner Gatan Ultra) în cadrul „*Institut de chimie des milieux et des matériaux de Poitiers (IC2MP) - UMR 7285", Université de Poitiers, France*.

Spectroscopia de raze X dispersivă în energie (EDX) a fost utilizată pentru identificarea compoziției chimice a particulelor metalice identificate în structura materialelor prin MET. Această metodă de analiză are la bază analiza spectrală a radiaţiei X caracteristice, emise de către atomii probei în urma iradierii de către fasciculul de electroni focalizat al unui microscop electronic de transmisie.

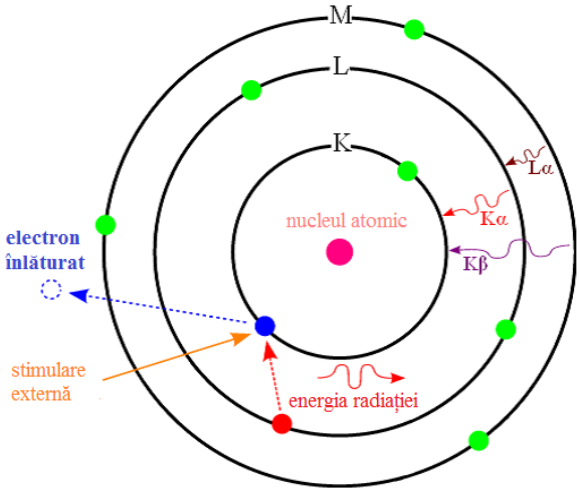


Figura II.9 *Principiul spectrometriei de energie dispersivă (EDX)*

Spectroscopia EDX s-a realizat cu un detector Hypernine (Premium) cu o suprafaţă activă de 30 mm^2, utilizând software-ul SM-2300T JED, în cadrul „*Institut de chimie des milieux et des matériaux de Poitiers (IC2MP) - UMR 7285", Université de Poitiers, France*.

Reducerea termoprogramată (RTP)

Această metodă de caracterizare are drept scop studierea proceselor de reducere a cationilor metalici sub flux de gaz conţinând hidrogen, procesul având loc în regim programat de temperatură. Cu ajutorul curbelor RTP putem obține informații cu privire la gradul de reductibilitate a cationilor metalici, gradul de dispersie al acestora, tipul de interacțiune dintre ionii metlaici și suportul utilizat, influența suportului asupra reductibilității ionilor metalici, interacțiunea dintre cationii metalici în cazul probelor bicomponente etc. Reducerile la temperatură programată în atmosferă de H_2 au fost efectuate pe un analizor de chemosorbţie în cadrul „*Laboratorului de Cataliza" de la Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi" din Iași* pe un aparat ChemBET Pulsar TPR/TPD de la Quantachrome prevăzut cu TCD. Pentru efectuarea analizei, o cantitate de probă de aproximativ 30 mg a fost introdusă într-un microreactor în formă de U. Premergător analizei, catalizatorul a fost activat până la temperatura de calcinare (cu o rampa de 5 °C min^{-1} şi menţinut la această temperatură timp de 1 h) sub flux de aer. După răcire, peste catalizator s-a trecut un flux de H_2 (30 mL min^{-1}, 5%

vol. H_2 în Ar), iar înregistrările TPR au fost efectuate de la 50 ºC la 900 ºC cu o rampă de 5 ºC min^{-1}.

Spectroscopia fotoelectronica de raze X (XPS)

Principiul acestei metode constă în analiza compoziției de suprafață a materialului pe baza efectului fotoelectric. Acest lucru presupune investigarea unui strat cu o grosime cuprinsă între 1.5 – 6 nm prin care vor trece radiațiile X folosite ca sursă de fotoni. Pentru această tehnică de caracterizare sunt utilizate radiațiile X Mg Kα (hv = 1253.6 eV) sau Al Kα (hv = 1486.6 eV).

La baza acestui tip de analiză se află măsurarea energiei cinetice, adică energia necesară pentru emiterea unui electron. Valorile energiilor cinetice măsurate, sunt direct proporționale cu energia de legătură a electronilor implicați, putând fi astfel identificate elementele care se găsesc la suprafața materialului. Identificarea stării de oxidare a metalelor la suprafața catalizatorului a fost efectuată prin spectoscopia fotoelectronică de raze X, (în cadrul laboratorului „*Unité de Catalyse et de Chimie du Solide*" *Université Lille 1, France*) folosind un spectrometru Kratos Axa-Ultra cu o sursă monocromatică Al Kα de raze X operate la 15 kV și o energie de 20 eV. Pentru a compensa efectele de încărcare ale suprafeței, energiile de legătură au fost calibrate folosind picul corespunzător nivelului 1s al carbonului (C1s) la 284.8 eV.

Analiza termogravimetrică

Cu ajutorul acestei tehnici de caracterizare se pot obține informații asupra proprietăților termice ale materialelor, putând fi măsurate pierderile de masă în funcție de temperatură și de compoziția chimică a atmosferei la care este supus eșantionul. În timpul analizei pot avea loc pierderi de masă, dar și efecte endo și/sau exoterme datorate evaporărilor, sublimărilor, descompunerii lente, a schimbărilor de structură sau de natură chimică sau a coroziunii cu formare de compuși volatili. Pentru urmărirea tuturor transformărilor care survin în urma analizei, atât de natură fizică, cât și de natură chimică, este necesară corelarea măsurării temperaturii și a masei de probă. Rezultatele sunt redate sub formă de curbe termogravimetrice. Curbele TG au fost obținute cu ajutorul unui Q-Derivatograph din cadrul „Laboratorului de Cataliză" de la Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi" din Iași. Probele au fost analizate în intervalul de temperatură 30 – 600 °C cu o viteză de încălzire de 10 °C min^{-1}, în atmosferă de aer.

Chemosorbția disociativă a N_2O

Această tehnică de caracterizare are în vedere evaluarea proprietăților fazei active catalitic, fiind o analiză specifică speciilor de cupru. Principiul metodei constă în trei etape, după cum urmează:

(i) *etapa de reducere:* în care are loc reducerea cationilor de cupru din CuO la cupru metalic, Cu^0 în flux de hidrogen și în regim termoprogramat așa cum a fost redat la analiza RTP. În urma aceste etape se înregistrază curba **RTP1**.

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu^0 + H_2O$$

(ii) *etapa de oxidare*: presupune trimiterea unui flux de N_2O peste solidul redus, timp în care, cuprul metalic de la suprafaţă este redus parţial conform ecuaţiei:

$$2Cu^0_{\text{suprafaţă}} + N_2O \rightarrow Cu_2O_{\text{suprafaţă}} + N_2$$

(iii) *etapa de reducere*: are în vedere reducerea cationilor de cupru parţial oxidaţi, Cu^+, din nou la cupru metalic, Cu^0, sub flux de hidrogen, în regim termoprogramat înregistrându-se curba **RTP2**.

$$Cu_2O_{\text{suprafaţă}} + H_2 \rightarrow Cu^0 + H_2O$$

Cu ajutorul picurilor de reducere se poate calcula dispersia cuprului metalic, $D\% = 2A_2/A_1 \bullet 100$. De asemenea, luând în considerare diferiți parametri, se pot calcula diametrul particulelor de cupru (d_{Cu}) și suprafața de cupru metalic expusă (S_{Cu}).

Chemosorbţia de N_2O a fost realizată în cadrul „*Laboratorului de Cataliză*" de la Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi" din Iași pe un aparat ChemBET Pulsar TPR/TPD de la Quantachrome. Pentru efectuarea analizei aproximativ 30 mg de probă au fost introduse într-un microreactor în forma de U. Etapele premergătoare oxidării au fost efectuate conform protocolului descris la secţinea RTP. Astfel, s-a înregistrat prima curbă de reducere, RTP1. În următoarea etapă, proba a fost răcită până la 60 °C în flux de Ar şi purjată pentru 30 de minute la această temperatură. Apoi, în aceleași condiții de temperatură, s-a trecut un flux de N_2O (40 mL min^{-1}) peste probă timp de 30 de minute. După purjarea probei cu argon, s-a înregistrat a doua curbă de reducere, RTP2, în aceleaşi condiţii ca pentru RTP1.

2.3. TESTE CATALITICE

2.3.1. REACȚIA DE HIDROGENARE A TRANS-CINAMALDEHIDEI

Catalizatorii pe bază de Cu și /sau Co au fost testați în reacția de hidrogenare a trans-cinamaldehidei în fază lichidă, sub presiune, în cadrul *Laboratorului de Cataliză de la Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi" din Iași*. Pentru efectuarea testelor catalitice este necesară pregătirea prealabilă a catalizatorilor printr-un proces de reducere, pentru activarea fazei catalitic active (transformarea oxizilor în formă metalică), etapă realizată într-un tub de cuarț, sub flux de hidrogen, cu un debit de 1L h^{-1}, timp de 10 ore, la temperaturi diferite în funcție de metalul utilizat.

Reacția a fost efectuată sub presiune de hidrogen într-un microreactor cu un volum de 100 mL de tip Parr 4593, echipat cu sistem de automatizare 4848 PID în următoarele condiții: 0.265 mg catalizator redus, 1 mL reactant (trans-cinamaldehidă), 40 mL solvent (2-propanol), presiune 10 bar H_2, la o temperatură de reacție de 130 °C, viteză de agitare 750 rpm. Pentru evitarea prezenței fazelor oxidate din timpul transvazării catalizatorului, s-a recurs la o etapă de reactivare a catalizatorului în prezența solventului, timp de 2 ore, la o temperatură de 200 °C. Pentru evaluarea proprietăților catalitice au fost prelevate probe la intervale bine definite de timp, care au fost analizate cu ajutorul unui gaz-cromatograf HP-5890. Componentele

amestecului de reacție au fost separate pe o coloană HP-5 MS 25m×0.20mm×0.33µm, detectarea fiind realizată cu ajutorul unui detector cu ionizare în flacără. Condițiile de lucru ale GC sunt: $T_{detector}$: 280 °C; $T_{injector:}$ 300 °C; gaz purtator: N_2: 2 mL/min, H_2: 150 kPa, aer: 300 kPa, iar pentru asigurarea unei separări eficiente a componenților s-a utilizat următorul program de temperatură: în momentul injectării probei temperatura cuptorului a fost de 150 °, ajungând la o temperatură de 270 °C, cu o viteză de încălzire de 15 °C min^{-1}.

Cromatogramele înregistrate oferă atât informații calitative, cât și cantitative. *Analiza calitativă* implică identificarea compușilor din amestecul de reacție și compararea fie cu substanța pură, fie cu spectrul de masă. În cazul nostru identificarea s-a realizat prin utilizarea de standarde şi spectrometrie de masă. Analizele GC-MS s-au realizat pe un aparat Agilent 6890N echipat cu un detector Agilent 5973 MSD şi o coloana DB-5-ms 30-m. *Analiza cantitativă* constă în determinarea concentrațiilor componenților din amestecul de reacție prin calcularea ariei picului caracteritic. Pentru asigurarea corectitudinii acestor date, este necesară determinarea factorului de răspuns, cu ajutorul curbelor de calibrare și considerând factorul pentru CNA=1.

Figura II.10 ilustrează o cromatogramă tipică pentru reacția de hidrogenare a cinamaldehidei, în care pot fi identificați solventul, reactantul și produșii de reacție.

S-au realizat curbe de calibrare pentru fiecare dintre cei trei produși de reacție: alcool cinamic, hidrocinamaldehidă și hidrocinamilalcool. Curba de calibrare a fost construită prin reprezentarea $A_p/A_r = f(N_p/N_r)$, unde: A_p = aria picului produsului; Ar = aria picului reactantului; N_p = masa produsului (g); N_r = masa reactantului (g).

Pentru fiecare caz (**Figurile II.11, II.12. şi II.13**) s-au obținut drepte care trec prin origine și cu o bună liniaritate ($R_2 > 0.99$).

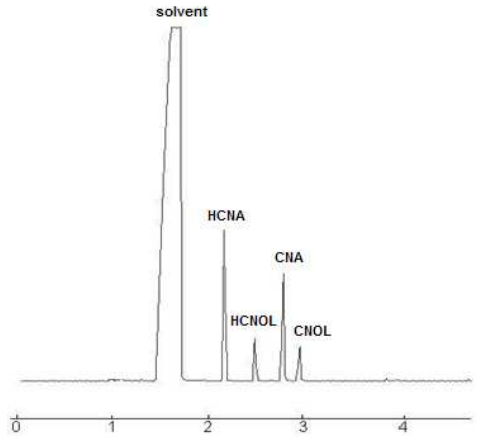


Figura II.10 *Cromatrogramă specifică reacței de hidrogenare a CNA*

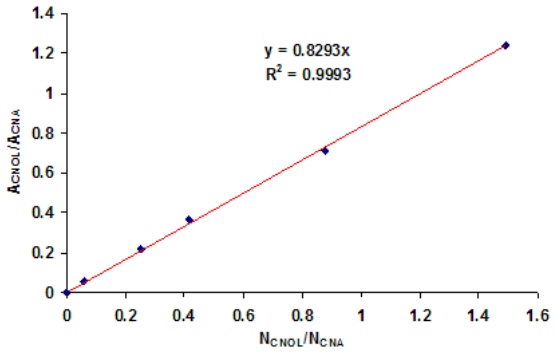


Figura II.11 *Curba de calibrare pentru CNOL*

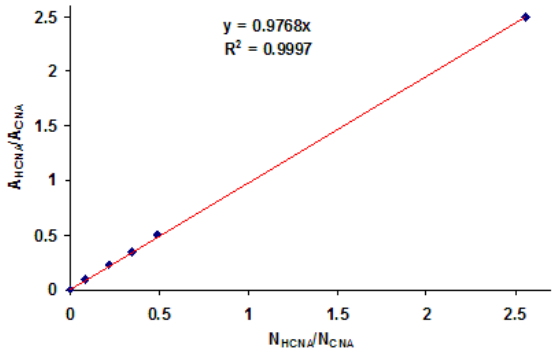


Figura II.12 *Curba de calibrare pentru HCNA*

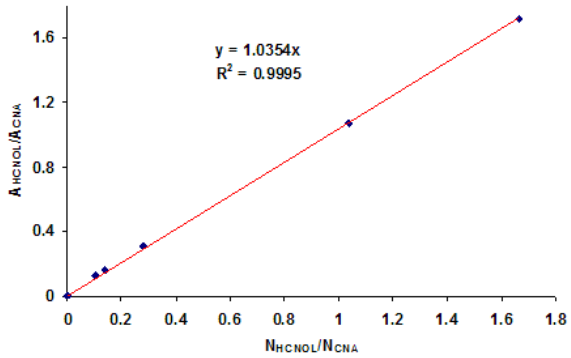


Figura II.13 *Curba de calibrare pentru HCNOL*

Din ecuațiile dreptelor s-au obținut factorii de răspuns care sunt prezentați în **Tabelul II.2.**

Tabel II.2 *Factorii de răspuns pentru componentele amestecului de reacție*

Component	Factor de răspuns	Observații
CNA	1	Prestabilit
HCNA	0.977	Panta dreptei
CNOL	0.829	Panta dreptei
HCNOL	1.035	Panta dreptei

2.3.2. REACȚIA DE OXIDARE DE TIP FENTON A COLORANTULUI REACTIVE RED 120

Reacţia de oxidare a colorantului RR120 a fost realizată într-un reactor de 250 mL termostatat cu ajutorul unei băi cu recirculare care a permis menţinerea unei temperaturi constante în timpul reacţiei de tip Fenton. Testele au fost efectuate în cadrul Departamentului IMM - Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi" din Iaşi. Soluţia de colorant utilizată a fost preparată la o concentraţie de 100 mg/L, iar concentraţia catalizatorului în mediul de reacţie a fost tot de 100 mg/L. Procesul de oxidare Fenton a fost realizat la temperatură de 50 °C, presiune atmosferică, pH-ul soluţiei de colorant a fost ajustat la valoarea 3.5 iar viteza de rotaţie a agitatorului a fost fixată la 500 rpm.

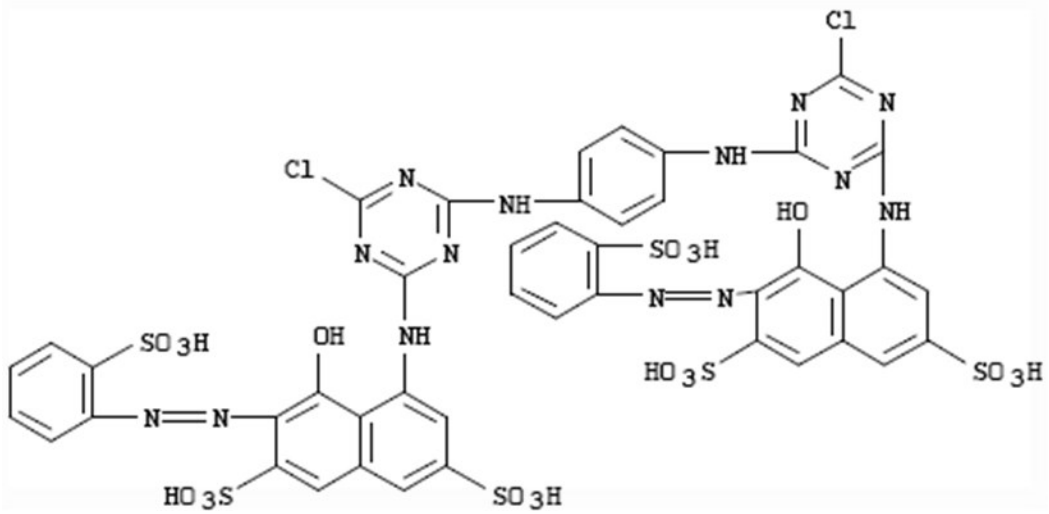


Figura II.14 *Formula generală a colorantului RR 120*

Pentru pregătirea sistemului au fost urmărite următoarele etape:

- 100 mL soluţie de colorant au fost introduşi în reactor şi au fost menţinuţi sub continuă agitare până în momentul în care s-a ajuns la un echilibru termic;

- s-a corectat pH-ul soluţiei la valoarea 3.5 cu ajutorul unei soluţii de H_2SO_4 1M;

- următoarea etapă a fost constituită de introducerea catalizatorului şi menţinerea sub agitare pentru omogenizare timp de o oră, timp în care s-a urmărit dacă are loc adsorbţia colorantului pe suprafaţa catalizatorului;

- după o oră a fost prelevată prima probă şi a fost analizată în UV-Vis în intervalul de lungimi de undă 190-800 nm pentru a scoate în evidenţă faptul că nu are loc adsorbţia moleculei de colorant pe materialul mezoporos;

- pasul următor este constituit de introducerea unei cantităţi de apă oxigenată – agentul de oxidare (4 mmol/L) reprezentând timpul 0 al reacţiei;

- în perioada următoare au fost prelevate probe la intervale bine definite de timp şi au fost filtrate cu un filtru de 0,45 μm;

- după filtrare, s-a corectat pH-ul probei la o valoare neutră spre bazică (7,5-9) pentru stoparea reacţiei, cu ajutorul unei soluţii de NaOH 1M;

- probele astfel pregătite au fost analizate cu ajutorul unui Spectrofotometru Shimadzu UV-2450 .

Pentru interpretarea rezultatelor primul pas a fost constituit de înregistrarea spectrului pentru soluţia de colorant care este prezentat în **Figura II.15**. După cum se poate observa, la lungimea de undă de 500 nm este evidenţiată o bandă specifică grupării azo sulfonice pe care ne dorim să o distrugem în urma procesului de oxidare Fenton.

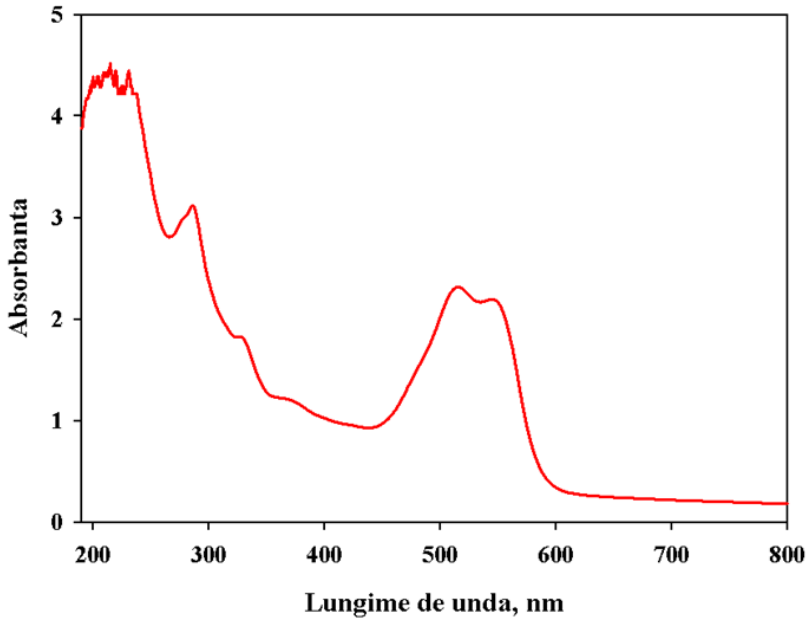


Figura III.15 *Spectrul colorantului RR120*

Capitolul III

REZULTATE ORIGINALE

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 catalitic 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 încorporarea a ionilor de fer, a naturii speciilor de fer, precum și asupra proprietăților texturale și structurale ale materialelor. Sinteza materialelor de tip Fe-SBA-15 a fost realizată urmând etapele descrise în Capitolul II. 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 ºC, pentru o perioadă de 6 ore, cu o viteză de încălzire de 1.5 ºC min^{-1}.

Raportul molar Si/Fe al probelor Fe-SBA-15 în formă calcinată a fost determinat prin analiză elementală, iar rezultatele sunt redate în **Tabelul III.1**. Acestea indică cu claritate faptul că valoarea pH-ului aplicat înaintea celui de-al doilea tratament hidrotermal este un factor critic pentru controlul cantității de fer încorporat în mezostructura de SBA-15. Astfel, pentru proba FS2 preparată la pH=2, a fost obținut un raport molar de 390, ceea ce indică o încorporare foarte slabă a heteroatomilor. Este interesant de menționat faptul că, în proba FS preparată prin „sinteză directă” în mediu puternic acid (i.e., fără etapa de ”ajustare a pH-ului”), conținutul în ioni de fer este extrem de mic (Si/Fe = $2.1 \cdot 10^3$), confirmând eficacitatea scăzută a acestei metode convenționale de a introduce fer în matricea de silice a SBA-15. Ca tendință generală, se poate observa faptul că gradul de încorporare a ferului crește (i.e., raportul Si/Fe scade) odată cu creșterea valorii pH-ului. Într-adevăr, proba FS8 preparată la pH=8 prezintă un raport molar Si/Fe de 27.5, valoare foarte apropiată de raportul molar din gelul de sinteză de 25. Acest lucru indică încorporarea aproape completă a atomilor de fer din soluția inițială de sinteză în solidul final. În același sens, proba FAS8 sintetizată la pH=8 prezintă rapoarte molare Si/Al și Si/Fe identice, de 21.3, care sunt foarte apropiate de cele teoretice, scoțând în evidență că atât heteroatomii de Fe, cât și cei de Al pot fi încorporați în totalitate în silicea SBA-15, în condiții optime de pH.

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	-	$2.1 \bullet 10^3$	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 EDX 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 $P/P_0 = 0.97$.
[e] D_{pore} dimensiunea medie a porilor calculată prin NL-DFT pentru pori cilindrici/model de echilibru.
[f] d_{100} spațierea structurală obținută din DRX la unghiuri mici.

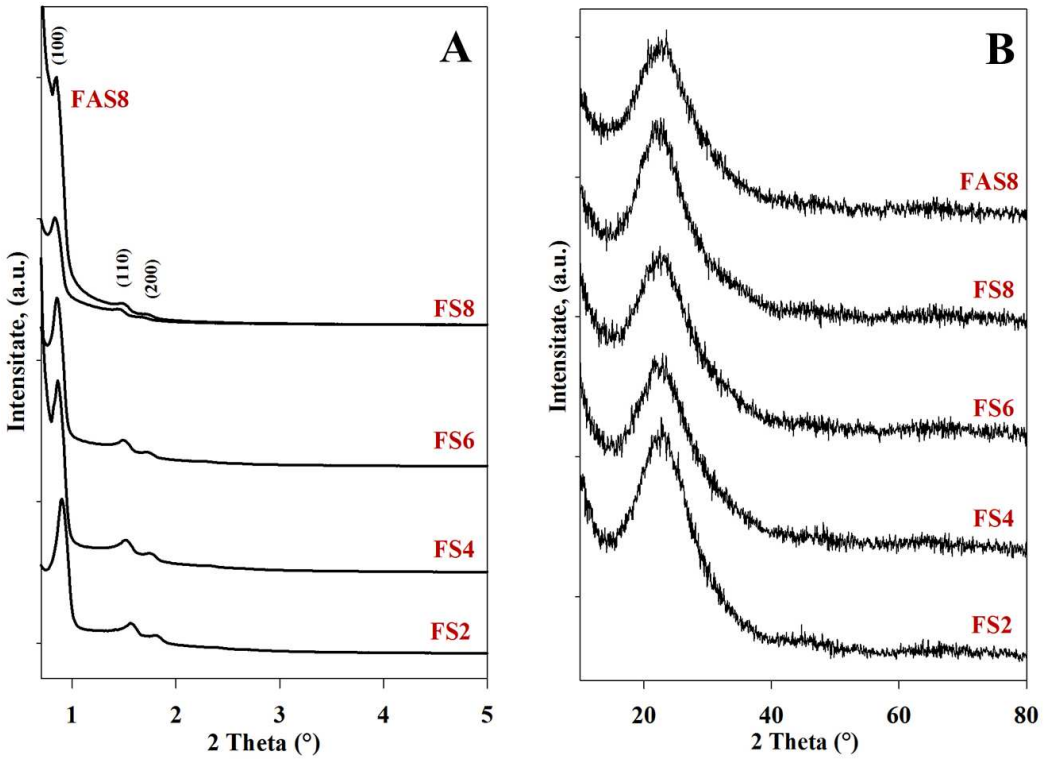


Figura III.1 *Difractograme de raze X la unghiuri mici* ***(A)*** *și la unghiuri mari* ***(B)*** *pentru materialele Fe-SBA-15 în formă calcinată*

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 hegaxonale 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 de silice de tip SBA-15deja formate, 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). Mai mult, este interesant de observat faptul că proba FAS8 prezintă picuri de difracție mai intense comparativ cu FS8, demonstrând că adăugarea aluminiului alături de fer, are ca rezultat o îmbunătățire a ordinii mezostructurii hexagonale deja obținute și o mai bună uniformitate texturală. Aceste rezultate sunt în acord cu investigațiile precedente ale lui Ungureanu și colab. (Ungureanu et al., 2012) asupra materialelor de tip Al-SBA-15 preparate prin metoda ”ajustării pH-ului”, relevând faptul că speciile de aluminiu grefate pe suprafața materialului SBA-15 previn hidroliza silicei și ajută la conservarea mezostrucurii în fața colapsării structurale a pereților amorfi în timpul celui de-al doilea tratament hidrotermal realizat în condiții severe de pH alcalin.

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 cristalitelor 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 amorfe), indiferent de valoarea pH-ului sau de prezența aluminiului. Putem constata prezența unui pic intens la valori ale unghiului 2 theta de ~22º caracteristic silicei amorfe.

Proprietățile texturale ale materialelor de tip Fe-SBA-15 au fost investigate prin fizisorbția azotului. Izotermele de adsorbție/desorbție corespunzătoare sunt ilustrate în **Figura III.2.A**, în timp ce parametrii texturali derivați din acestea sunt incluse în **Tabelul III.1.** Se poate observa că solidele Fe-SBA-15 sintetizate la pH≤6 (FS2, FS4, FS6) prezintă izoterme de tip IV cu buclă de histerezis bine definită de tip H1 la presiuni relative de ~0.65-0.8, care sunt caracteristice solidelor mezoporoase SBA-15 înalt ordonate, cu o distribuție îngustă a porilor cilindrici (Zhao et al., 1998 a,b), așa cum este redat în **Figura III.2.B**. S-a observat că proba FS8 prezintă izoterme cu un histerezis neregulat, deplasat la presiuni relative mai mari, ~0.7-0.95, în concordanță cu o distribuție largă a mărimii porilor și prezența mezoporilor largi (i.e., mărimea medie a porilor de 15 nm), în comparație cu materialele preparate la pH acid (i.e., mărimea medie a porilor de 8-9 nm). În opoziție cu proba FS8, proba FAS8, care conține atât fer cât și aluminiu, prezintă o izotermă cu buclă de histerezis mult mai bine definită, deplasată la presiuni relative mai mici (~0.7-0.9), ceea ce reflectă o îmbunătățire a uniformității texturale și o dimensiune mai mică a mărimii porilor (i.e., 11.6 nm). Toate probele Fe-SBA-15 au suprafețe specifice mari, valorile scăzând cu creșterea valorii pH-ului de la 2 la 4 (i.e., de la 803 la 679 $m^2\ g^{-1}$), rămânând constante la pH 4 și 6 (i.e., ~680 $m^2\ g^{-1}$), în timp ce la pH 8 scad semnificativ (i.e., 406 $m^2\ g^{-1}$). Cu toate acestea, este important de menționat faptul că adăugarea aluminiului alături de fer are ca rezultat o creștere a suprafeței specifice cu ~100 $m^2\ g^{-1}$, comparativ cu proba FS8 care conține doar fer. Datele de fizisorbție a azotului sunt în concordanță cu rezultatele DRX fiindcă acestea arată o degradare a organizării mezostructurale a probei sintetizate la pH alcalin în lipsa aluminiului. Aceasta indică faptul că încorporarea

simultană a celor două elemente prin metoda ”ajustării pH-ului” este favorabilă obținerii de materiale mezoporoase înalt ordonate ce conțin fer în structura de tip SBA-15, chiar și în condiții severe de sinteză.

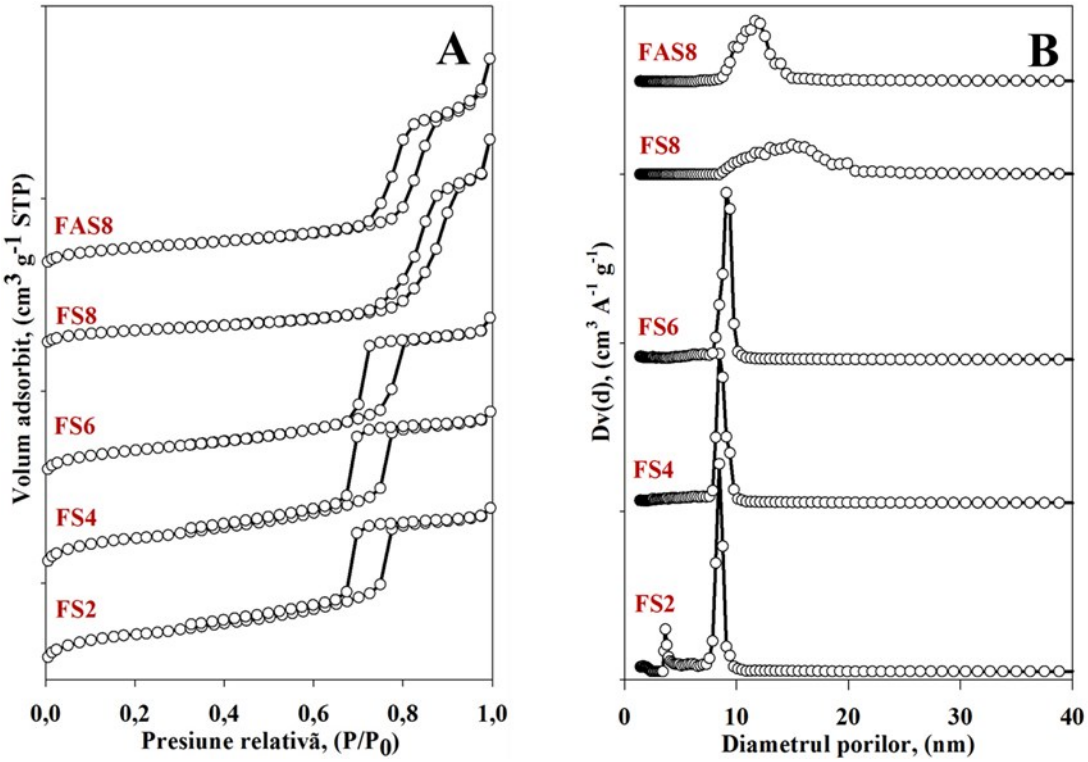


Figura III.2 *Izotermele de adsorbție/desorbție (**A**) și distribuția mărimii porilor (**B**) pentru materialele de tip Fe-SBA-15 calcinate, sintetizate la diferite valori ale pH-ului de ajustare*

Microscopia electronică de transmisie a fost utilizată pentru obținerea dovezilor locale asupra ordinii structurale și arhitecturii porilor pentru materialele de tip Fe-SBA-15 și de asemenea pentru studierea distribuției fazelor conținând fer în structura de silice. Mai mult, spectroscopia EDX a fost folosită pe diferite zone ale materialelor pentru evaluarea compoziției chimice (i.e., raportul molar Si/Fe mediu, așa cum este redat în **Tabelul III.1**). Imaginile MET reprezentative pentru materialele Fe-SBA-15 preparate la valori diferite de pH sunt redate în **Figura III.3**. Se observă că pentru probele FS4 și FS6 s-au obținut imagini foarte asemănătoare ceea ce indică proprietăți structurale comparabile pentru aceste două probe. De asemenea, se constată că indiferent de valoarea pH-ului sau de prezența aluminiului, nu s-au format agregate de oxizi metalici în mezoporii primari ai SBA-15. Proba preparată la pH scăzut (i.e., FS2) prezintă structură mezoporoasă înalt ordonată, tipică pentru o structură SBA-15 formată din mezopori cilindrici cu o distribuție îngustă. Nu au fost observate agregate de oxid de fer la suprafața externă, sugerând introducerea întregii cantități de heteroatomi de fer în silicea SBA-15 sub formă de specii izolate și/sau înalt dispersate, dar la un conținut foarte scăzut de fer. Într-adevăr, spectrele EDX realizate pe diferite zone mezostructurate au indicat un raport mediu Si/Fe de 353, în acord cu raportul Si/Fe determinat prin analiză elementală (i.e., 390).

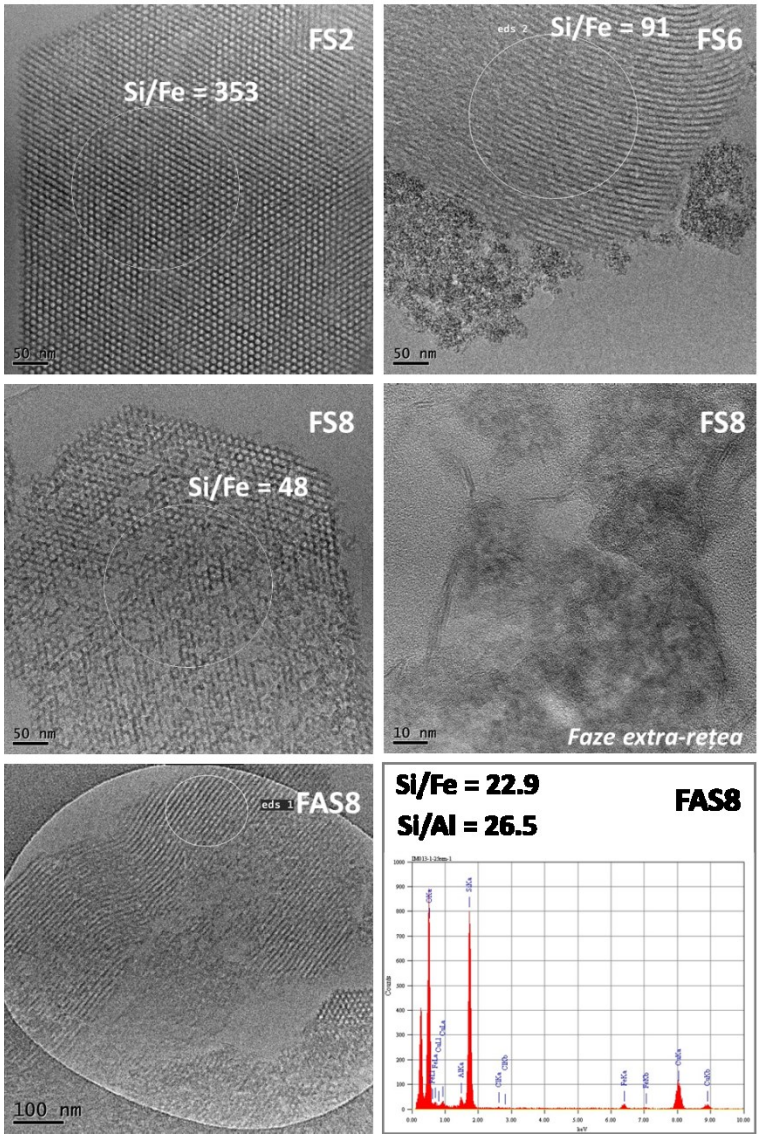


Figura III.3 *Imagini MET pentru materialele Fe-SBA-15 și spectru EDX pentru Fe(Al)-SBA-15*

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. Analizele EDX realizate pe zonele mezostructurate au indicat un raport molar Si/Fe mediu de 91.2, valoare superioară celei identificate prin ICP-AES (i.e., 42.6), demonstrându-se astfel că doar aproximativ jumătate din cantitatea de fer identificată se găsește sub formă de specii de fer izolate și/sau înalt dispersate în matricea de silice. 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, așa cum reiese din **FiguraIII.2.B**. 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.

În concluzie, analizele MET-EDX pentru materialele Fe-SBA-15 fără aluminiu relevă următoarele: (*i*) păstrarea structurii mezoporoase ordonate de tip SBA-15 până la pH 6, (*ii*) colapsarea parțială a mezostructurii la pH 8, (*iii*) formarea de nanofaze de fer segregate pe suprafața externă a granulelor de SBA-15, care pot proveni din hidroxizi de fer care au precipitat în soluție la valori ale pH-ului mai mari de 2 (Li et al., 2004), și cel mai important (*iv*) încorporarea ferului în matricea de SBA-15 sub formă de specii izolate și/sau foarte bine despersate, cantitate ce crește semnificativ odată cu creșterea valorii pH-ului de sinteză.

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-AES 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.

Spectroscopia UV-Vis a fost aplicată pentru studierea localizării și coordinării speciilor ionice de fer din SBA-15. Spectrele DR UV-Vis ale probelor de SBA-15 conținând fer sunt ilustrate în **Figura III.4.**

În general, spectrul prezintă două bezi de absorbție în regiunea UV (215 și 250 nm) și o absorbție continuă, care se extinde în domeniul vizibil (cuprinsă între 250 și 600 nm). Mai multe benzi largi de absorbție, de intensitate scăzută, pot fi de asemenea observate la lungimi de undă mai mari de 250 nm. Spectrele pentru probele sintetizate la pH 8 (FS8 și FAS8) conțin benzi de absorbție cu intensități mai mici în regiunile vis și UV apropiat (300-600 nm).

Pozițiile benzilor de absorbție au fost estimate din minimul celei de-a doua derivate, aplicată spectrului de absorbanță în forma Kubelka-Munk, așa cum a fost raportat anterior de Catrinescu și colab. (Catrinescu et al., 2011). Curba derivatei a doua a prezentat două minime

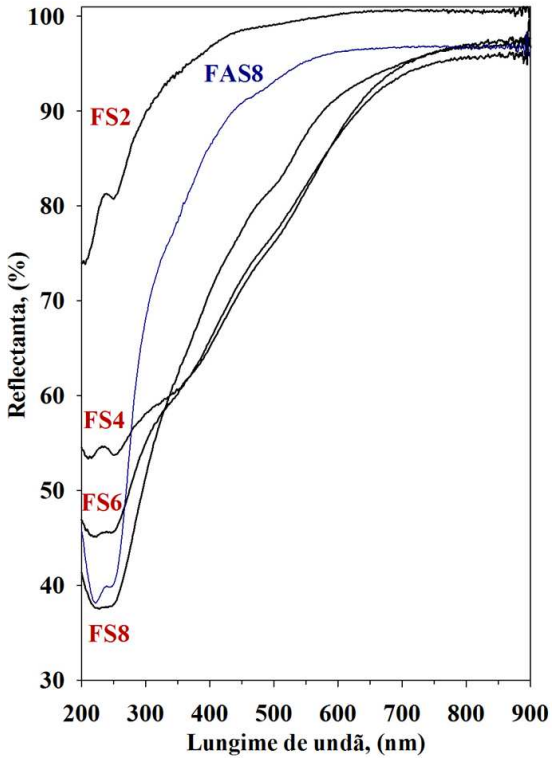


Figura III.4 *Spectre DR UV-Vis pentru materialele Fe-SBA-15 în formă calcinată*

bine definite, centrate la 215 și 250 nm, urmate de o a doua regiune (288-450 nm), care este compusă din mai multe benzi suprapuse și o a treia regiune mai puțin intensă, cu un minim la 512 nm. Benzile la valori mai mici de 300 nm sunt în mod convențional atribuite speciilor de fer izolate în coordinare tetraedrică (Sun et al., 2014), octaedrică sau pseudo-tetraedrică (Zhang et al., 2015 b). Aceste benzi au fost, de asemenea, identificate și pentru oxizi de fer, care nu conțin specii de fer izolate (Smoláková et al., 2010). Deși formarea ionilor de fer în poziții izolate nu poate fi exlusă în totalitate, o abordare mai realistă ar fi atribuirea acestora interacțiunilor de tip LMCT (*ligand-to-metal charge transfer*) caracteristice tranzițiilor electronice de la orbitalii de antilegătură ai oxigenului (2p) la orbitalii de legătură ai Fe (3d). Mai mult, aceste benzi nu sunt specifice unei anumite faze și sunt în mod convențional regăsite, ca benzi intense, în spectrele multor oxizi sau oxi-hidroxizi de fer. Tranzițiile LMCT sunt responsabile, de asemenea, pentru absorbția din a doua regiune, în timp ce minima de la 510 nm poate fi atribuită procesului de tranziție a perechii de electroni d-d.

Așa cum reiese din studiile efectuate anterior, (Catrinescu et al., 2011) se consideră că heteroatomii de fer încorporați în matricea de SBA-15 pot fi identificați sub trei forme:

(i) Ca specii de fer înalt dispersate în mezoporii suportului, caracterizate de o absorbție foarte scăzută în regiunile UV și vizibil, dar cu benzi de absorbție intense la valori mai mici de 300 nm;

(ii) În calitate de clusteri slab ordonați/oxizi de fer de nucleație scăzută de tip Fe_xO_y, caracterizați de benzi de absorbție în UV cuprinse în intervalul 300 – 400 nm;

(iii) Ca nanoparticule de oxizi de fer foarte condensați, cu benzi de absorbție tipice în jurul valorii de 500 nm.

Probele preparate la pH acid, în special FS4 și FS6, conțin în majoritate fer sub formă de faze amorfe sau oxizi de tip Fe_xO_y slab ordonați, prezentând o absorție UV-Vis relativ puternică în intervalul 300-450 nm. Această formă poate fi vizualizată în imaginile MET pentru proba FS6 (**Figura III.3.**), sub formă de nanoparticule de oxid de fer segreate. Scăderea absorbției în regiunea vis și UV apropiat este clar observată în cazul spectrului pentru proba FS8, chiar dacă acest material conține o cantitate mai mare de fer comparativ cu FS4 și FS6. Încorporarea ferului în structura de SBA-15 în formă înalt dispersată poate explica schimbările identificate în spectrul DR UV-Vis al probei FS8, fiind în acord cu datele MET-EDX. O nouă scădere a absorbției în domeniul UV-Vis este evidentă la lungimi de undă superioare valorii de 300 nm pentru proba ce conține atât Al cât și Fe (FAS8). Acest comportament pare să fie în acord cu explicațiile anterioare și cu imaginile MET, care ilustrează lipsa fazelor de fer segregate, ferul fiind încorporat complet în formă înalt dispersată în structura mezoporoasă. Pe de altă parte, pentru proba FeAl-SBA-15 preparată prin sinteză hidrotermală directă în condiții acide, pentru care cantitatea de heteroatomi încorporați a fost mai mică decât pentru proba FAS8 (în urma analizei elementale a fost identificat raportul Si/Fe=53 și Si/Al=71) spectrul UV-Vis înregistrat a fost diferit (Zhang et al., 2015 b). Mai mult, pentru această probă s-a observat o absorbție intensă la 270 nm, completată de o altă bandă intensă și largă la lungimi de undă în intervalul 300-700 nm. Comparând aceste rezultate cu date relevante din literatura de specialitate se poate indica faptul că metoda ”ajustării pH-ului” permite într-adevăr o stabilizare îmbunătățită a speciilor de fer în structura mezoporoasă de SBA-15 prin co-dopare cu aluminiu.

Așa cum reise din studiul efectuat de Zhang și colab. (Zhang et al., 2015 b), încorporarea aluminiului, în structura de SBA-15, se realizează mai ușor decât cea a ferului datorită razei ionice mai mici a Al^{3+}. Într-adevăr, rezultatele publicate de Ungureanu și colab. (Ungureanu et al., 2012) asupra materialelor Al-SBA-15 sintetizate prin metoda ”ajustării de pH” la valoarea de 7.5 au demonstrat încorporarea completă a atomilor de aluminiu din soluția inițială de sinteză în solidul final, în coordinare tetraedrică, octaedrică și chiar pentaedrică, pentru un interval larg de rapoarte molare Si/Al (i.e., Si/Al=130-5.2). Mai mult, la o încărcare cu aluminiu similară cu cea înregistrată pentru proba FAS8 (i.e., Si/Al=24.7), majoritatea atomilor de Al au fost încorporați în matricea de SBA-15 ca specii în coordinare tetraedrică (i.e., unități structurale de $\{AlO_4\}$ grefate pe matricea de silice prin intermedul a doi atomi de oxigen învecinați). Pe de altă parte, pentru proba FS8 (Si/Fe=25), aproape jumătate din cantitatea de fer este încorporată în matricea de SBA-15, iar cealaltă jumătate este prezentă ca faze oxidice mixte ce conțin fer și siliciu, fiind segregate la suprafața externă. Prin urmare, așa cum reiese din studiile întreprinse de Zhang și colab. (Zhang et al., 2015 b), este posibil ca adăugarea de aluminiu în gelul de sinteză a Fe-SBA-15 să rezulte în încorporarea speciilor de fer, izolate și/sau înalt dispersate, localizate în apropierea ionilor de Al din matrice, unde se pot forma legături de tipul Fe-O-Al prin reacții de condensare în timpul celui de-al doilea tratament hidrotermal al sintezei.

În concluzie, putem demostra faptul că introducerea simultană de Al și Fe în matricea de SBA-15 prin metoda ”ajustării pH-ului” produce materiale funcționale noi, prezentând o cantitate mare de fer încorporată ca specii izolate și/sau înalt dispersate, acestea fiind considerate ca cele mai interesante centre active datorită caracteristicilor redox unice.

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-au realizat sinteze de materiale mezoporoase dopate cu Fe, Al sau Ga. Astfel, a fost sintetizată o serie de materiale, Me-SBA-15, cu concentrații diferite de heteroatomi pentru studierea efectului gradului de încărcare cu heteroatom asupra proprietăților structurale și texturale. Au fost preparate probele *(i)* AS[5], AS[10] și AS[20] care conțin aluminiu: echivalent 5, 10 respectiv 20 % Al_2O_3, *(ii)* FS[5] și FS[10] care conțin fer: echivalent 5 și 10 % Fe_2O_3, *(iii)* GS[20] care conține echivalent 20 % Ga_2O_3. Înainte de a fi caracterizate, materialele au fost supuse calcinării la 500 ºC, pentru 6 ore, cu o rampă de temperatură de 1.5 ºC min^{-1}.

Analiza elementală confirmă încorporarea aproape completă a heteroatomilor în matricea mezoporoasă pentru toate materialele sintetizate, valorile fiind redate în **Tabelul III.2**. Doar în cazul probei FS[10], putem observa o încărcare de 5.5 %, ceea ce denotă faptul că în cazul materialelor cu Fe introducerea unei cantități superioare valorii de 5 % este dificil de obținut.

Materialele mezoporoase cu structură hexagonală și pori cilindrici, categorie în care se încadrează mezostructurile sintetizate (Me-SBA-15), prezintă izoterme specifice de tip IV, cu bucle de histerezis, în general, de tip H1. Izotermele de adsorbție/desorbție a azotului la -196°C sunt redate în **Figura III.5.A**. Se poate observa că proba AS[5] prezintă o buclă de histerezis neregulată la valori ale presiunii relative cuprinse în intervalul ~0.67-0.97, ceea ce indică o deteriorare a structurii mezoporoase și o distribuție largă a porilor - formarea de mezopori largi (dimensiunea medie 11.6 nm, **Tabelul III.1**) (Zhang et al., 2012). Acest lucru poate fi explicat prin valoarea pH-ului în etapa a doua a sintezei (pH = 7,5), condiții în care stabilitatea materialelor de tip SBA-15 scade, cunoscându-se faptul că mediile bazice favorizează degradarea hidrolitică a mezostructurii de silice, cantitatea de aluminiu introdusă fiind insuficientă pentru a o stabiliza (Ungureanu et al., 2012). Odată cu creșterea conținutului de aluminiu, pentru probele ce conțin 10 și respectiv 20 wt% alumină, se obțin bucle de histerezis bine definite și deplasate la presiuni relative mai mici, în comparație cu Al-SBA-15 5%, ceea ce reflectă un grad ridicat de ordonare a mezostructurilor, în acord cu rezultatele DRX (**Figura III.6**) (Zhao et al., 1998 a,b). În ceea ce privește materialele ce conțin fer, gradul de ordonare a mezostructurilor și calitatea lor texturală scade prezentând (*i*) histerezis neregulat la presiuni relative de 0,7-0,95; (*ii*) o distribuție largă a mezoporilor și diametre mai mari de 12 nm; (*iii*) și colapsarea parțială a mezostructurii. Caracteristicile structurale și texturale ale probei GS[20] sunt inferioare comparativ cu proba AS[20] datorită hidrolizei parțiale a silicei, probabil din cauza capacității mai scăzute a speciilor superificiale de Ga de a stabiliza silicea în condiții hidrotermale și la pH ușor bazic, comparativ cu cele de Al.

Curbele de distribuție a mărimii porilor, reprezentate în **Figura III.5.B** sunt în concordanță cu izotermele de adsorbție/desorbție. În cazul probei cu încărcare de 5% alumină, putem remarca faptul că distribuția porilor este largă, ceea ce scoate în evidență gradul de alterare a materialului. În ceea ce privește cele două mezostructuri cu un conținut de 10, respectiv 20 wt% alumină, putem observa o distribuție îngustă a mărimii porilor, dar și o scădere a dimensiunii porilor odată cu creșterea conținutului de aluminiu, de la 9.2 nm pentru AS[10], la 8.4 nm pentru AS[20]. Aceste valoari sunt specifice unui material mezoporos ordonat, cu pori cilindrici și paraleli. Se poate deci afirma că prezența aluminiului într-o concentrație suficient de mare (i.e., 20 wt. % Al_2O_3) are un rol important în stabilizarea texturală și structurală a unei silice cu mezostructură de tip SBA-15 (Ungureanu et al., 2012). Probele ce conțin fer ilustrează o distribuție mai largă a dimensiunii porilor, cu valori medii de 11.6 nm pentru FS[5] și 10.9 nm în cazul materialului FS[10], ceea ce indică o deteriorare a mezostructurii. Pe de altă parte, creșterea concentrației de Fe în gelul de sinteză (corespunzător la 10 wt% Fe_2O_3, proba Fe[10]) nu a condus la o încorporare completă a heteroatomilor (*i.e.*, 5.5 wt%, ICP). Pentru proba GS[20] putem identifica o distribuție relativ îngustă a mărimii porilor dar dimensiunea acestora este mai mare cu ~2 nm față de proba AS[20] (**Tabel III.2**), probabil din cauza hidrolizei mai pronunțate a silicei. Totodată, se remarcă încorporarea incompletă a galiului în SBA-15 (16% wt%, ICP).

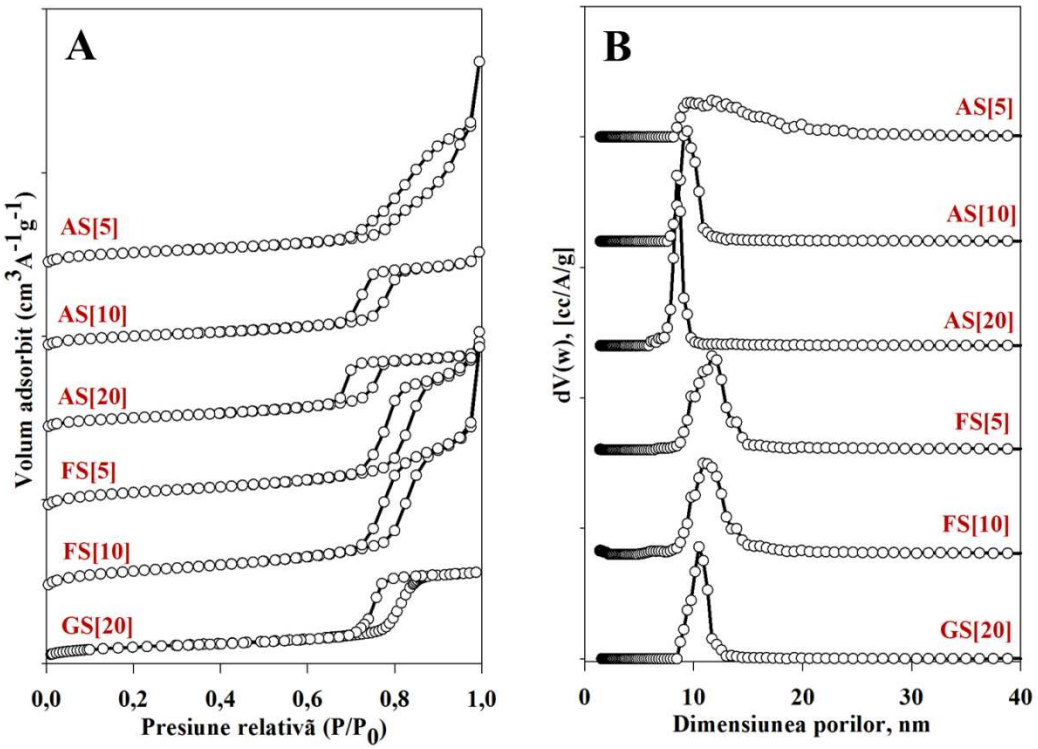


Figura III.5 *Izotermele de adsorbție/desorbție (**A**) și distribuția mărimii porilor (**B**) pentru materialele sintetizate prin metoda ajustării de pH*

În urma acestor analize, utilizând formule specifice, au fost determinate proprietățile texturale ale materialelor, valorile acestora fiind redate în **Tabelul III.2**. Astfel, pentru probele

modificate cu diferiți heteroatomi, se poate observa, ca o regulă generală, că odată cu creșterea conținutului de heteroatomi, valorile proprietăților texturale scad.

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

Proba	Me_2O_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 $P/P_0 = 0.97$; 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.

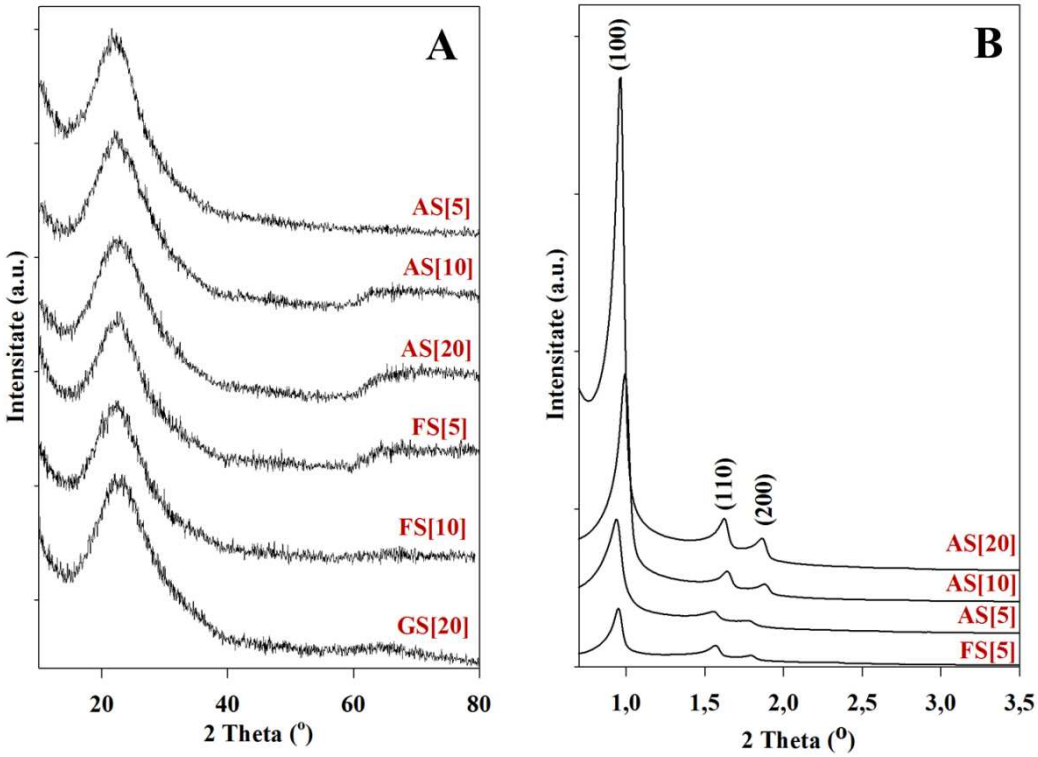


Figura III.6 *Difractograme de raze X la unghiuri mari* ***(A)*** *și la unghiuri mici* ***(B)*** *pentru materialele sintetizate prin metoda "ajustării pH-ului"*

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 ~22º, 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.

Difractogramele la unghiuri mici pentru materialele Me-SBA-15 sunt redate 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). Așa cum am menționat anterior, la valori ale pH-ului mai mari de 7, structura silicei este afectată, iar pentru consolidarea acesteia este nevoie de o cantitate de aluminiu superioară valorii de 5 wt%. În cazul materialului care conține Fe (FS[5]) se poate sesiza faptul că mezostructura este afectată, difractograma prezentând intensități mici ale celor 3 picuri de difracție.

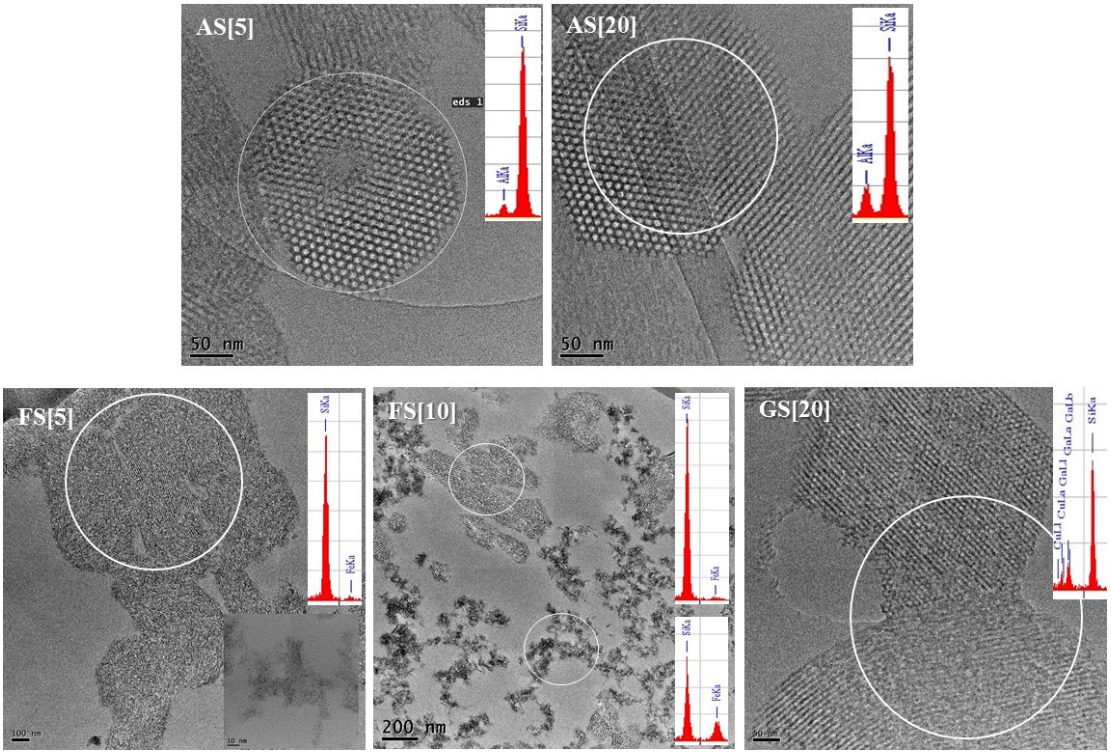


Figura III.7. *Imagini MET pentru probele Me-SBA-15 în formă calcinată*

Dovezi locale cu privire la ordinea structurală şi arhitectura porilor materialelor de tip Me-SBA-15, au fost obținute cu ajutorul tehnicii de microscopie electronică de transmisie (MET). Așa cu reiese din **Figura III.7**, putem observa faptul că rezultatele sunt în concordanță cu difracția de raze X și fizisorbția azotului. Astfel, în cazul materialelor cu conținut diferit de aluminiu, putem remarca faptul că pentru proba cu 5 wt% alumină, structura este afectată, însă materialul prezintă și zone cu uniformitate ridicată. În ceea ce privește materialul cu conținut de 20 wt% alumină, acesta ilustrează o structură ordonată cu pori cilindrici, paraleli. Prezența ionilor de Al a fost dovedită cu ajutorul analizei EDX, cuantificându-se la o valoare de 20 wt%, echivalent alumină, rezultat în concordanță cu analiza ICP. 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 fer scot în evidență faptul că această metodă nu este adecvată în cazul heteroatomilor de fer deoarece o cantitate semnificativă se regăsește neîncorporată în matricea de silice, fiind sub formă de oxizi amorfi sau faze mixte extraporoase ce conțin Si și Fe, după cum s-a constatat și în studiul de optimizare anterior.

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 SUPORTURI 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 = Al, Fe, Ga; y = 5, 10, 20 wt.% X_2O_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 resepctiv CuCo/S, unde S reprezintă suportul SBA-15. Înainte de caracterizare, materialele au fost calcinate la 500 ºC, 6 ore cu o rampă de temperatură de 1.5 ºC min^{-1}.

Pentru confirmarea gradului de încărcare a materialelor catalitice cu fază activă, acestea au fost analizate prin ICP-AES. Valorile obținute sunt redate în **Tabelul III.3**. Se poate observa că toate probele conțin aproximativ 5% metal, acesta fiind gradul de încărcare avut în vedere pentru sinteză.

Proprietățile texturale au fost investigate prin fizisorbția azotului la -196º C. Izotermele de adsorbție/desorbție a azotului și curbele de distribuție a mărimii porilor sunt redate în **Figura III.8**. În general, se poate observa că toate probele prezintă izoterme specifice de tip IV cu histerezis de tip H1, caracteristice materialelor mezoporoase solide cu pori cilindrici. Pentru probele sintetizate pe suportul AS[5], izotermele prezintă un histerezis neregulat la presiuni relative de ~ 0.67-0.97, ceea ce indică faptul că uniformitatea texturală este afectată și prezintă o distribuție largă a mărimii porilor din cauza metodei de preparare a suportului în condiții slab alcaline, fapt care conduce la alterarea structurii tipice de tip SBA-15 (Zhang et al., 2012). Odată cu creșterea conținutului de alumină din structura suportului, se poate constata o îmbunătățire a calității texturale prin deplasarea histerezisului la presiuni relative mai mici de ~ 0.67-0.82, ceea ce reflectă un grad mai ridicat de uniformitate a dimensiunii porilor. Ca și în cazul probelor cu aluminiu, pentru probele cu conținut de Fe și Ga se poate constata faptul că în urma impregnării se mențin calitățile texturale ale suporturilor utilizate, fără a putea fi observate modificări importante ale izotermelor de adsorbție/desorbție. Acest rezultat poate fi

explicat fie printr-o dispersie foarte bună a oxizilor fazelor active, fie prin incapabilitatea acestora de se încorpora în matricea mezoporoasă. Indiferent de natura chimică a suportului se observă că după impregnare, valorile proprietăților texturale (suprafață specifică, volumul porilor) scad pentru toate probele. Descreșterea valorilor acestor parametri poate fi explicată prin creșterea nanoparticulelor fazei active pe suprafața internă a mezoporilor silicei SBA-15. Mai mult, scăderea diametrului poros indică faptul că nanoparticulele nu sunt confinate în porii suporturilor ci sunt dispersate foarte bine, având dimensiuni mai mici decât diametrul porilor.

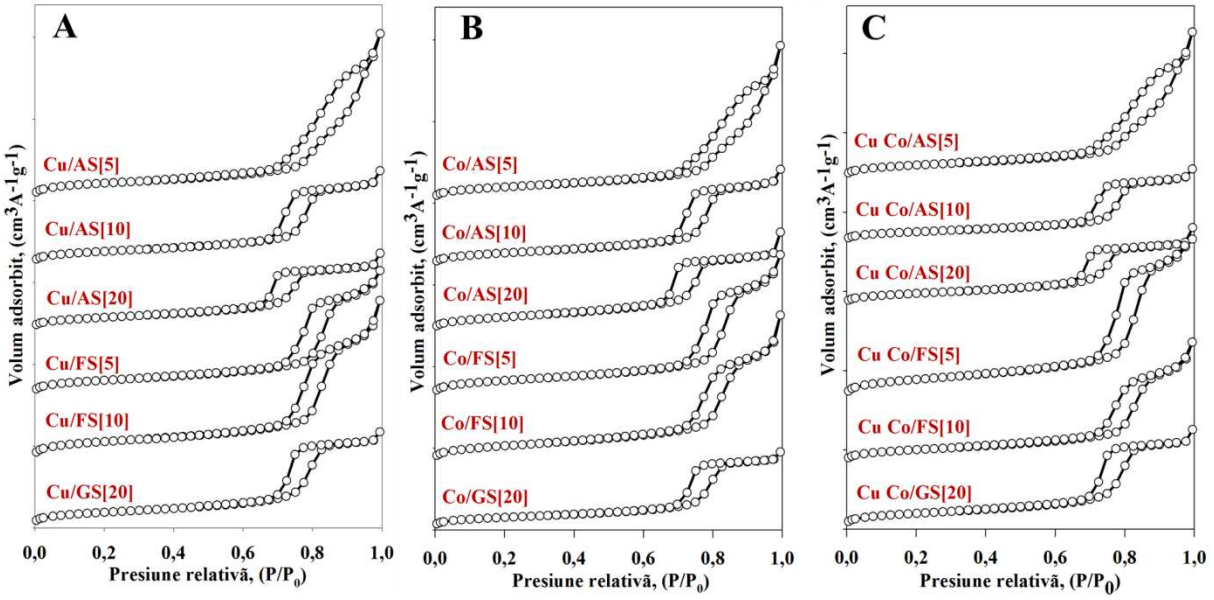


Figura III.8 *Izotermele de adsorbție/desorbție pentru materialele ce conțin CuO (**A**), Co_3O_4 (**B**) și CuO Co_3O_4(**C**)*

Figura III.9 prezintă curbele de distribuție a mărimii porilor pentru cele trei serii de materiale catalitice. Acestea sunt în acord cu izotermele de adsorbție/desorbție a azotului, ilustrând diferite distribuții ale mărimii porilor în funcție de textura suportului. De exemplu, probele Cu/AS[5], Co/AS[5] și CuCo/AS[5] prezintă pori cu diferite dimensiuni situate într-un interval cuprins între ~8-18 nm, în timp ce pentru probele Cu/AS[20], Co/AS[20] și CuCo/AS[20] se observă o uniformitate a mărimii porilor, distribuția fiind îngustă, centrată la aproximativ 8.5 nm, similară celei pentru o silice SBA-15 bine organizată. Valorile corespunzătoare maximelor curbelor de distribuție a mărimii porilor variază în funcție de compoziția chimică a suportului (**Tabel III.3**). De exemplu, cea mai semnificativă scădere a mărimii porilor s-a observat pentru seria de catalizatori preparați pe suportul AS[5]. În acest caz, porii au o dimensiune medie de 12 nm, care scade la 9.4 nm după impregnarea suportului cu azotați de cobalt și cupru (CuCo/AS[5]), uscare și calcinare. Această modificare este un indiciu al prezenței nanoparticulelor oxidice in porii suportului, în timp ce pentru probele Cu/AS[5] și Co/AS[5] dimensiunile medii ale porilor sunt foarte apropiate de cea pentru suportul corespunzător. Pentru celelalte serii de probe centralizate în Tabelul III.3, diminuarea diametrului mediu al porilor este practic nesemnificativă. De asemenea, se poate constata că formele curbelor de distribuție a mărimii porilor sunt asemănătoare celor înregistrate pentru

suporturile utilizate, ceea ce conduce la concluzia că fazele catalitic active fie au fost încorporate în mezopori sub formă înalt dispersată, fie se regăsesc la suprafața externă.

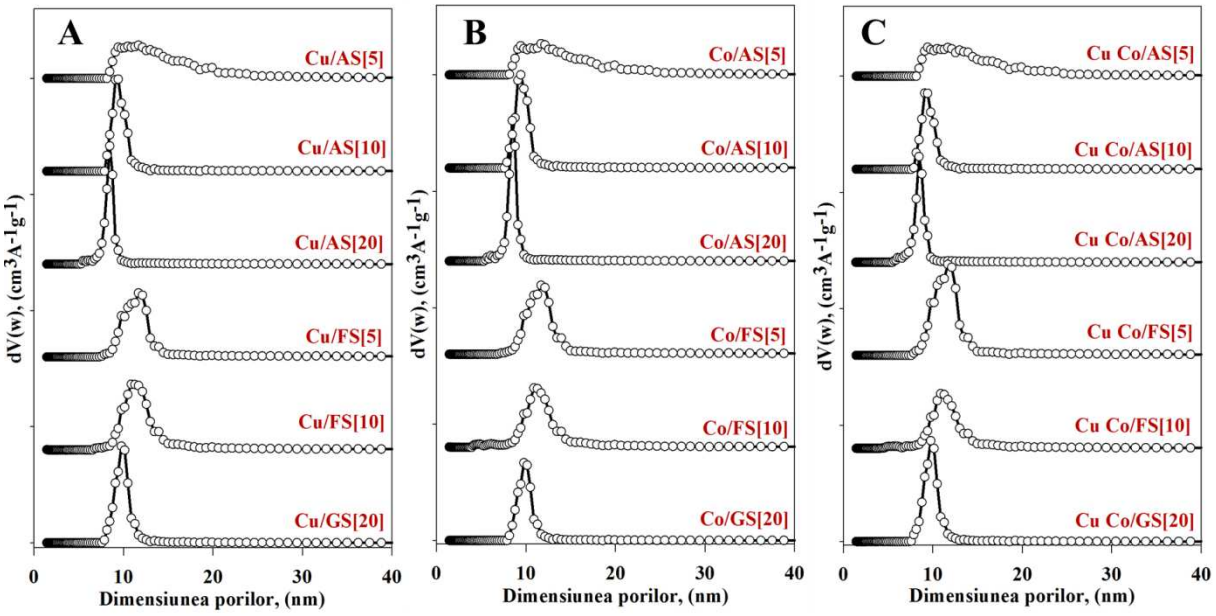


Figura III.9 *Curbele de distribuție a mărimii porilor pentru materialele ce conțin CuO (**A**), Co_3O_4 (**B**) și CuO Co_3O_4 (**C**)*

Difractogramele de raze X înregistrate la unghiuri mari pentru materialele obținute după impregnare cu precursori ai fazelor active catalitic și calcinate la 500 ºC sunt redate în **Figura III.10**. Se poate observa că natura suportului joacă un rol important în dispersia oxizilor metalici, însă comportamentul este diferit în funcție de natura heteroatomului utilizat pentru doparea suportului. Astfel, 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), astfel încât pentru proba Cu/AS[20] nu au fost identificate picuri de difracție caracteristice oxidului de cupru (ICDD 048-1548). Pentru materialele preparate pe mezostructurile cu Fe putem constata că, deși proba FS[10] are doar cu 0.5 wt% mai mult fer în structură, acest lucru ajută la scăderea dimensiunii cristalitelor de cupru de la 23 nm la 19 nm. 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

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_{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**
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.

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. 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 ~ 35 și ~ 60° 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.

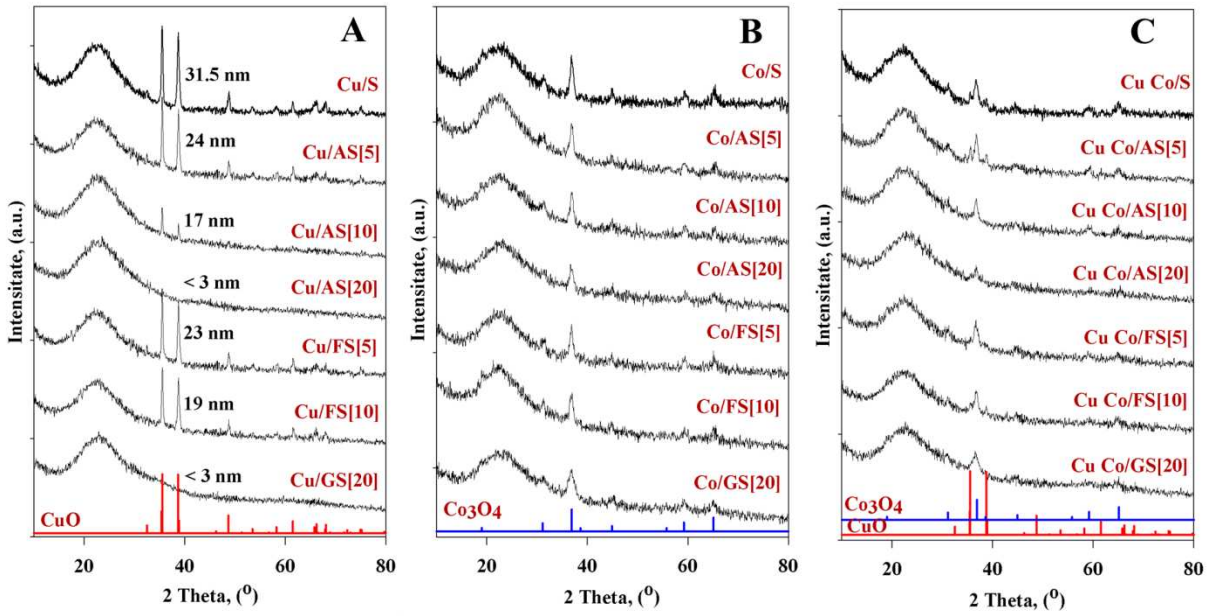


Figura III.10 *Difractogramele de razeX la unghiuri mari pentru materialele ce conțin CuO* ***(A)****,* Co_3O_4 ***(B)*** *și CuO* Co_3O_4 ***(C)***

Tehnica reducerii termo-programate (RTP) a fost utilizată pentru determinarea naturii fazelor reductibile, a gradului de reductibilitate a cationilor metalici, a dimensiunii particulelor oxidice, a interacțiunii cationilor metalici cu suporturile utilizate, iar in cazul probelor bimetalice, și a interacțiunii dintre cele două elemente. De asemenea, în ceea ce priveste reductibilitatea cationilor, se pot analiza trei influențe asupra reductibilității speciilor cationice, și anume: natura heteroatomului introdus în suport, gradul de încărcare cu heteroatomi, precum și depunerea simultană a celor două metale pe suporturile preparate. Dată fiind complexitatea acestui tip de investigație, ne-am concentrat atenția în special asupra influenței chimiei suportului asupra proprietăților de reductibilitate ale cationilor. Astfel, în funcție de compoziția suportului, au fost obținute curbe de reducere cu forme diferite (**Figura III.11**). În cazul probelor de Cu (**Figura III.11.A**), se poate observa că natura suportului influențează puternic natura speciilor reductibile prezente în matrice. Astfel, pentru materialele sintetizate pe suporturile ce conțin aluminiu se constată un comportament foarte diferit în funcție de gradul de încărcare cu Al, rezultatele putând fi corelate cu analizele discutate anterior (BET, DRX). Curbele RTP pentru probele de cupru preparate pe silicea pură si pe silicea modificată cu 5 wt.% alumină prezintă un singur maxim de reducere centrat la 282 °C (Cu/S) și respectiv, 286 °C (Cu/AS[5]), valoare care corespunde reducerii cationilor de Cu^{2+} din CuO masic (Aguila et

al., 2008). Odată cu creșterea cantității de aluminiu în suport, profilele de reducere a CuO devin mult mai complexe, putând fi obsevate deplasări ale temperaturilor de reducere la valori mai mari. În acest caz, deplasarea nu mai poate fi pusă doar pe baza gradului de dispersie a nanoparticulelor, ci trebuie analizată interacțiunea cu suportul și cu atomii din vecinătatea particulelor situate în matrice. Materialul Cu/AS[10] prezintă cel mai complex profil de reducere datorită coexistenței particulelor de mari dimensiuni situate la suprafața externă a suportului și a particulelor de mici dimensiuni localizate în pori. Pentru această probă pot fi identificate minim trei maxime de reducere, la 220, 308 și 410 ºC care corespund reducerii oxidului de cupru a speciilor de cupru în interacțiune puternică cu suportul, cel mai probabil sub formă de $CuAl_2O_4$ și respectiv de

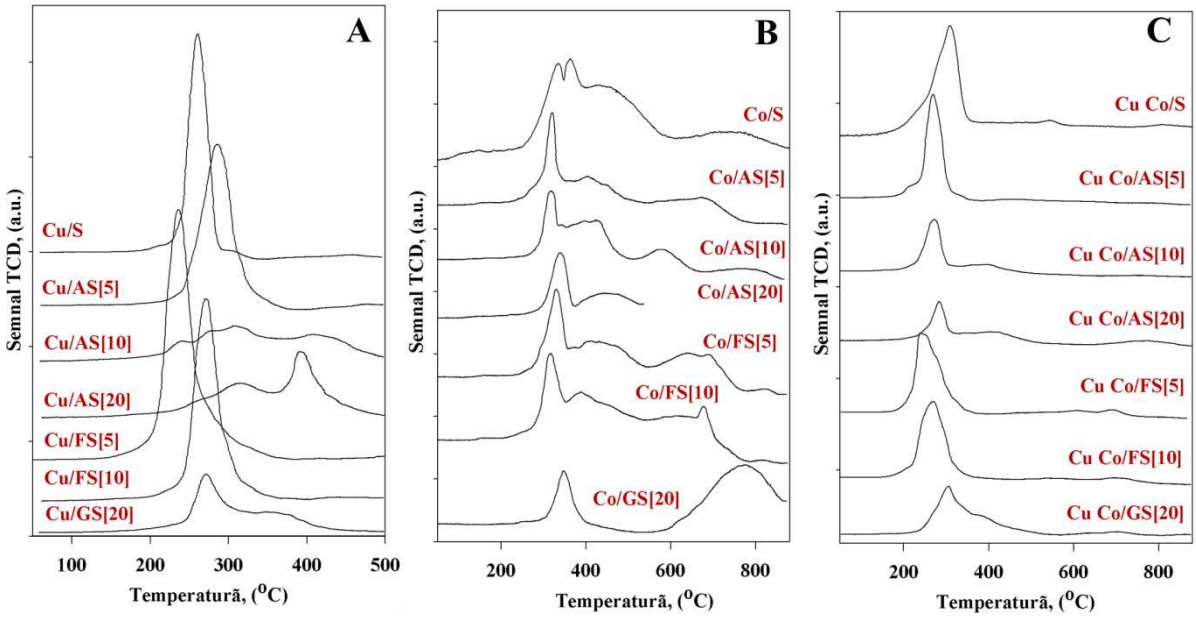


Figura III.11. *Profile de reducere termoprogramată pentru materialele ce conțin CuO (**A**), Co_3O_4 (**B**) și CuO Co_3O_4 (**C**)*

dimensiuni mari situat la suprafața externă, a nanoparticulelor de CuO înalt dispersate rezultat din interacțiunea aluminiului în coordinare octaedrică și a ionilor de cupru din timpul etapei de calcinare (Aguila et al., 2008; Patel et al., 2015; Gentry et al., 1982; Dow et al., 1996; Gervasini et al ., 2005; Chen et al., 1999). Profilul pentru Cu/AS[20] conține trei picuri de reducere: un umăr la 220 °C și două picuri la 310 și 390 °C. Primul pic poate fi atribuit speciilor de CuO foarte bine dispersate. Celelalte două picuri corespund nanoparticulelor de CuO în interacțiune puternică cu suportul, de diferite dimensiuni, cel mai probabil sub formă de $CuAl_2O_4$. Formarea acestor specii este susținută de condițiile de preparare, fiind cunoscut faptul că la încărcări mici cu precursori de Cu și temperaturi de calcinare până la 500 ºC predomină formarea spinelului de $CuAl_2O_4$ (Mercadante et al., 1996).

În ceea ce privește probele preparate pe suporturile ce conțin Fe, se poate observa existența unui singur pic de reducere la 235 ºC pentru Cu/Fe[5] și 270 ºC pentru Cu/Fe[10], caracteristic CuO de la suprafața externă a suportului, rezultatele fiind în acord cu analiza DRX,

cu ajutorul căreia au fost identificate cristalitele de oxid de cupru cu dimensiuni cuprinse în intervalul 19 -23 nm. Pe de altă parte, pentru materialul sintetizat pe suporul cu Ga pot fi identificate două maxime de reducere, unul la temperatura de 270 ºC şi altul la 370 ºC. Deşi prima temperatura de reducere este specifică CuO din afara granulelor de suport, deoarece prin analiza DRX nu au fost identificate picuri specifice oxidului de cupru masic, această temperatură poate fi atribuită speciilor aflate în interacţiune slabă cu suportul şi probabil situate în zone fără galiu, iar cea de-a doua temperatură poate fi atribuită speciilor de Cu în interacţiune puternică cu suportul.

Figura III.11.B ilustrează profilele RTP pentru materialele impregnate cu precursori de cobalt. Aşa cum reiese din literatura de specialitate (Bessell et al., 1993; Martinez et al., 2003; Tsocheva et al., 2009), reducerea Co_3O_4 masic la forma metalică are loc la temperaturi mai mici de 500 °C printr-un proces în două etape: $Co_3O_4 \longrightarrow CoO \rightarrow Co^0$. Odată cu depunerea fazei metalice pe suport, proprietăţile cationilor de cobalt în ceea ce priveşte reductibilitatea diferă în funcţie de tipul suportului utilizat pentru sinteză, de gradul de încărcare, dar şi de dimensiunea şi gradul de dispersie al particulelor şi de gradul de interacţiune cu suportul. În cazul în care se obţin cristalite de dimensiuni mari, temperatura de reducere va fi sub 500 °C deoarece aceasta creşte odată cu scăderea dimensiunii nanoparticulelor de cobalt. Pe de altă parte, o interacţiune puternică cu suportul induce un efect de creştere a temperaturii necesare reducerii ionilor de Co, la valori ce pot depăşi valoarea de 500 °C (Tsocheva et al., 2009; Ohtsuka et al., 2004; Van Steen et al., 1996). În cazul profilelor de reducere termoprogramată înregistrate pentru materialele ce conţin cobalt încorporat într-un suport se pot evidenţia trei zone de reducere în funcţie de dimensiunea nanoparticulelor şi de interacţiunea acestora cu suportul: o primă zonă este caracteristică cristalitelor de dimensiuni mari care se află în interacţiune slabă cu suportul sau la suprafaţa externă a acestuia, având temperaturi de reducere mai mici de 400 °C, o a doua zonă este specifică fazelor de Co^{2+} şi Co^{3+} sub formă bine dispersată, dar care se află în interacţiune medie cu suportul, acestea reducându-se în intervalul 400 – 700 °C, iar a treia zonă este reprezentată de fazele ce conţin Co^{2+} foarte bine dispersat şi în interacţiune puternică cu suportul care au nevoie de temperaturi de reducere mai mari de 700 °C aşa cum este în cazul fazelor de (filo)silicaţi (Taghavimoghaddam et al., 2012; Vralstad et et al., 2007; Loaiza-Gil et al., 2005; Boubaker et al., 2006; Martinez et al., 2003; Tsocheva et al., 2009; El Hassan et al., 2008; Bezemer et al., 2006; Jia et al., 2011). Se poate observa că în funcţie de natura suportului şi a heteroatomului prezent în structura de SBA-15 s-au obţinut profile RTP diferite. Curba RTP pentru proba preparată pe suportul SBA-15 nemodificat chimic este specifică unui material care conţine atât nanoparticule oxidice relativ mari, pentru care reducerea etapizată este bine evidenţiată prin prezenţa a două picuri de reducere suprapuse la temperaturi mai mici de 400 °C dar si nanoparticule mici şi/sau în interacţiune cu silicea, pentru care reducerea necesită temperaturi mai mari de 500 °C. Profilele probelor sintetizate pe suporturile ce conţin heteroatomi indică formarea unor nanoparticule de Co_3O_4 de dimensiuni mai mici, reducerea cationilor de cobalt în acestea realizându-se rapid, astfel încât cele două etape de reducere nu mai sunt atât de bine delimitate. De asemenea, picurile de reducere sunt mai înguste şi simetrice sugerând şi o omogenitate a dimensiunii nanoparticulelor supuse reducerii. Interesant de remarcat faptul că prezenţa aluminiului în silicea SBA-15 împiedică, într-o oarecare măsură, formarea de specii de cobalt în interacţiune puternică cu silicea, picurile de reducere la

temperaturi de peste 600 °C având o contribuție destul de mică (Co/AS[5], Co/AS[10]). Pe de altă parte, se cunoaște faptul că depunerea cationilor de cobalt pe un support de tip alumină conduce la formarea unor specii de tip spinel, $CoAl_2O_4$, în care cationii Co^{2+} necesită temperaturi de reducere destul de ridicate. Ca urmare, aceste contribuții la temperaturi de reducere de peste 600 °C ar putea fi atribuite reducerii Co^{2+} în aluminat de cobalt. Pentru probele preparate pe suporturile modificate cu fer si galiu, primul pic de reducere este ușor asimetric însă suficent de îngust pentru a indica o distribuție relativ omogenă a mărimii nanoparticulelor de Co_3O_4. Spre deosebire de curbele RTP obținute pentru probele preparate pe suporturi cu aluminiu, se observă că pentru cele preparate pe suporturi cu Ga si Fe, picurile de reducere la temperaturi de peste 500 °C sunt mai importante ca suprafață. Înregistrarea curbelor RTP doar pentru suporturi a evidențiat capacitatea de reducere atât a ionilor de fer cât și a celor de galiu în condițiile experimentale folosite pentru evaluarea gradului de reducere a ionilor de cobalt. Astfel, pentru probele de cobalt preparate pe suporturi reductibile, atribuirea maximelor de reducere de la temperaturi mari este mai dificil de realizat, contribuția reducerii ionilor de fer si galiu fiind luată în considerare alături de cea a ionilor de cobalt.

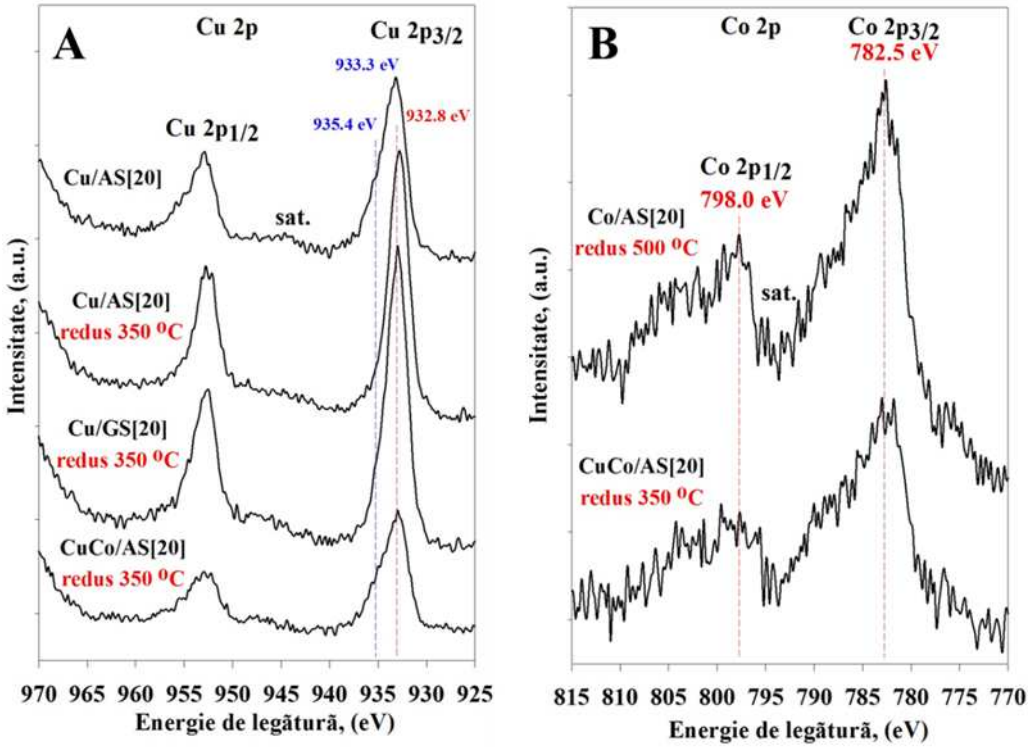


Figura III.12 *Spectre XPS pentru materialele ce conțin CuO (**A**) și Co_3O_4 (**B**)*

În ceea ce privește materialele catalitice bimetalice, profilele de reducere termoprogramată sunt redate în **Figura III.11.C**. După cum se poate observa, între cele două metale există un efect sinergic, așa cum reiese și din analiza DRX, unde se poate constata o diminuare a picurilor de difracție specifice celor două faze oxidice în comparație cu difractogramele înregistrate pentru probele monometalice. Toate probele analizate prezintă un pic la temperaturi de aproximativ 300 ºC care este atribuit reducerii simultane a cationilor de cupru și cobalt ce fac parte din spinelul de forma $Cu_xCo_{3-x}O_4$ care este instabil la reducere și se formează cele două specii de oxid de Cu și respectiv Co (Wang et al., 2012). Picurile de

intensități mici identificate în cazul probelor CuCo/AS[10], AS[20] și GS[20] (~ 400 ºC) corespund fazelor de cupru independente aflate în interacțiune puternică cu suportul, iar cele de la ~ 700 ºC (AS[20], FS[5], FS[10] și GS[20]) sunt specifice fazelor de cobalt de mici dimensiuni aflate în interacțiune puternică cu suportul.

În **Figura IIII.12.A** sunt redate rezultatele XPS pentru o selecție de probe în formă calcinată și redusă la diferite temperaturi. Așa cum se poate observa în cazul probei Cu/AS[20] în formă calcinată, pot fi identificate două specii de Cu^{2+} în medii locale diferite (Yin et al., 2010), și anume: specii de Cu^{2+} sub formă înalt dispersată fără interacție cu suportul (EL = 933.3 eV; similar cu SBA-15: EL = 933.5 eV) și Cu^{2+} foarte bine dispersat care se află în interacție cu suportul (EL = 935.4 eV). În acest caz, deplasarea pozitivă a valorii EL pentru nivelul Cu 2p poate fi pusă pe seama prezenței heteroatomilor de Al în suportul utilizat, indicând un transfer de electroni de la ionii de Cu către suport (i.e., interacție puternică metal-suport SMSI) (Yin et al., 2010). În ceea ce privește probele reduse, se poate observa o deplasare a EL Cu2p la valori mai mici (932.8 eV), fapt ce semnalează reducerea ionilor de Cu^{2+} la Cu^{+} și/sau Cu^{0}, iar comparativ cu SBA-15 (932.0 eV) această deplasare confirmă efectul SMSI pentru suporturile cu conținut de heteroatomi (e.g., AS[20] și GS[20]). Aceste rezultate sunt în concordanță cu profilele RTP (e.g., Cu/AS[20]; **Figura III.11.A**), care scot în evidență prezența a două specii de Cu^{2+} care sunt reduse la Cu^{0} și anume: specii fără interacție cu suportul, identificate la temperaturi de reducere de ~ 330 °C și specii în interacție cu suportul, care se reduc la temperaturi de ~ 370 ºC. Odată cu introducerea ionilor de Co simultan cu ionii de Cu, are loc o modificare a interacției metal-suport, fapt datorat probabil interacțiilor metal-metal, ceea ce conduce la îmbunătățirea reductibilității precursorilor metalici printr-un efect sinergic în sistemele Cu-Co (**Figura III.11.C**).

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 redate pentru 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 de 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

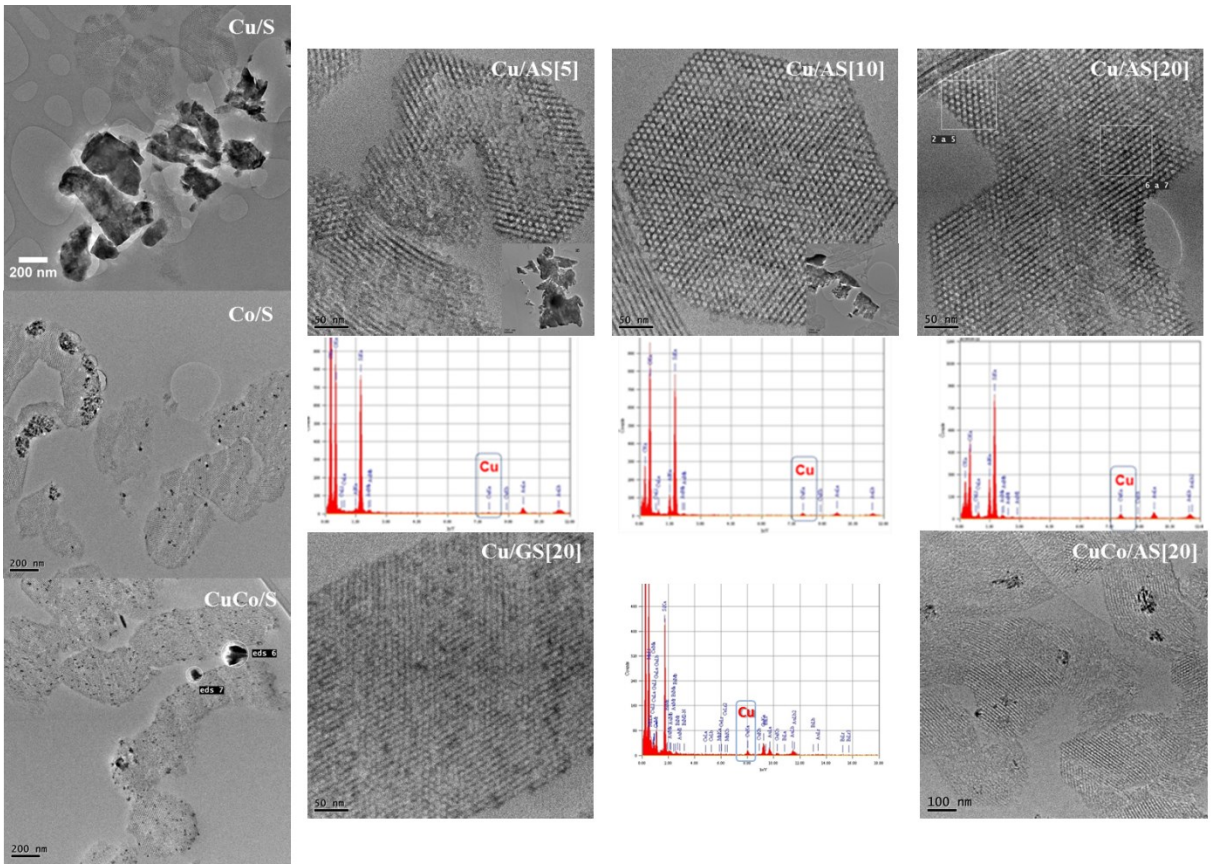


Figura III.13 *Imagini reprezentative MET şi spectrele EDX pentru referinţe şi materialele ce conţin CuO şi CuO* Co_3O_4

(spectre EDX). Așa cum reiese și din analiza DRX, în cazul probei Cu/AS[20], întreaga cantitate de cupru se regăsește în porii matricei sub formă foarte bine 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. În cazul probei bimetalice, au fost identificate zone ce conțin faze oxidice confinate, însă ponderea acestora este mică fața 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). Într-adevăr, materialele poroase ce conțin fer sunt solide „prietenoase” cu mediul, prezentând un real interes pentru aplicații în procesele de oxidare avansată (POA), precum reacția Fenton în regim eterogen (Hartmann et al., 2010). De aceea, multe abordări au fost dezvoltate pentru a realiza

încorporarea ionilor de Fe în diferite matrici, precum: zeoliți sintetici (Navalon et al., 2010; Dükkancı et al., 2010; Hassan et al., 2011), argile stâlpuite (Catrinescu et al., 2011; Herney-Ramirez et al., 2010; Chen et al., 2010), rășini (Wan et al., 2015; Zahorodna et al., 2007; Shi et al., 2015), oxid de grafen (Qiu et al., 2015; Yang et al., 2015; Zubir et al., 2014) și materiale mezoporoase (Hartmann et al., 2010; Chun et al., 2012; Segura et al., 2009; Molina et al., 2006). Interesul pentru utilizarea ferului ca fază activă catalitic este datorat avantajelor majore ale acestuia, cum ar fi: abundența surselor, compatibilitatea cu mediul și gradul mic de toxicitate, reactivitate crescută atât pentru speciile de Fe^{2+} cât și pentru cele de Fe^{3+}, costul scăzut, recuperare ușoară și posibilitatea reciclării catalizatorilor eterogeni în tratarea apelor uzate (Bokare et al., 2014). În general, POA sunt bazate pe o combinație dintre un oxidant puternic precum ozonul, oxigenul sau apa oxigenată, catalizator pe bază de fer și o sursă de iradiere sau ultrasunete (Garrido-Ramírez et al., 2010). Oxidarea de tip Fenton cu peroxid de hidrogen este unul din cele mai cunoscute POA, fiind eficientă în degradarea contaminanților organici în condiții blânde, cu formarea de puțini produși secundari toxici (Soon et al., 2011; Pouran et al., 2014). Materialele pe bază de fer au fost catalogate ca primă opțiune în calitate de catalizatori de descompunere a apei oxigenate în radicali hidroxil $HO^{\bullet}$, care sunt extrem de reactivi (Bokare et al., 2014). Pe lângă alți contaminanți organici, coloranții prezenți în apele uzate cauzează poluare importantă și deteriorarea ecosistemului. În zilele noastre, sunt cunoscuți mai mult de 10000 de coloranți utilizați în industria textilă (Flores et al., 2008), care produc cantități importante de ape uzate cu concentrații mari de coloranți ce trebuie decontaminate (Nunez et al, 2007). Ca un exemplu relevant, coloranții azoici nu sunt biodegradabili (Nunez et al., 2007), iar produșii de degradare intermediară sunt toxici pentru viața acvatică și cancerigeni și mutageni pentru oameni (Flores et al., 2008). Totuși, coloranții reactivi azoici, precum RR120, care sunt utilizați pentru colorarea fibrelor celulozice, sunt dificil de degradat deoarece au în componența moleculei heterocicluri ce conțin halogeni sau legături duble activate (Daskalaki et al., 2011). Degradarea colorantului RR120 a fost subiectul câtorva studii de cercetare precum procesele de tip Fenton (Kusvuran et al., 2004; Suwannaruang et al., 2015;Vergara-Sanchez et al., 2012), proceduri de degradare în apă subcritică (Daskalaki et al., 2011), sau separare prin ultrafiltrare (Dasgupta et al., 2015). Prin urmare, există destule motivații practice și științifice pentru studierea eficacității materialelor Fe-SBA-15 sintetizate în oxidarea de tip Fenton a colorantului RR120, care poate fi de asemenea considerat ca moleculă model pentru clasa coloranților reactivi azoici.

După cum s-a prezentat în partea experimentală, molecula colorantului RR120 are trei unități structurale ciclice (benzen, triazină, naftalină) și două grupări azoice care conectează ciclurile aromatice substituite prin grupări sulfonat. Spectrul UV-Vis ilustrează, în regiunea UV, benzi de absorbție la aproximativ 255, 280 și 330 nm, care sunt atribuite inelelor substituite de 1,3,5-triazină, aril și respectiv naftalină. Benzile sub valoarea de 250 nm nu pot fi exploatate pentru evaluarea performanțelor în procesul de oxidare deoarece alte specii chimice inițial prezente în mediul de reacție (H_2O_2, Fe^{3+}/Fe^{2+}, SO_4^{2-}), sau formate în timpul procesului Fenton (acizi carboxilici, NO_3^- și NO_2^-), absorb în UV în același domeniu (între 200 și 220 nm). În regiunea vizibil, benzile la 514 și 544 nm provin din sistemul π conjugat, legat prin cele două grupări azoice (Celekli et al., 2012).

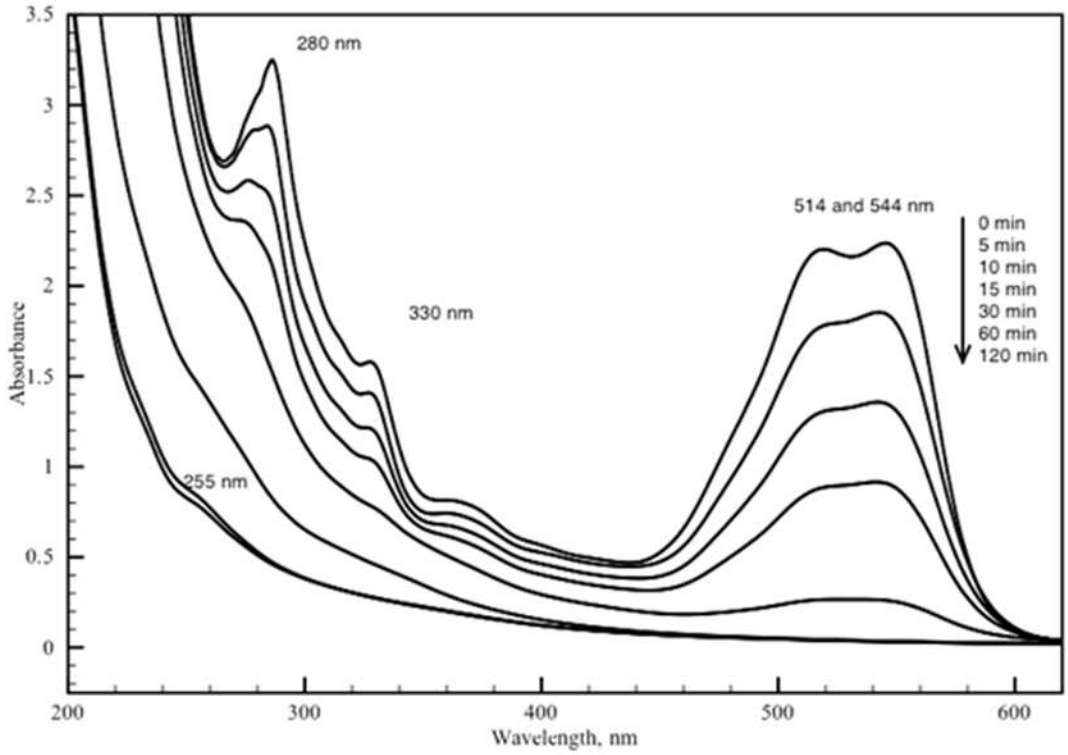


Figure III.14 *Schimbări în spectrul de absorbție UV-Vis al RR120 în timpul procesului de oxidare (condiții de reacție: 100 mg L^{-1} RR120, 1 g L^{-1} catalizator FS8, pH_i=3.5, 4 mmol L^{-1} H_2O_2, 50 °C).*

Figura III.14 prezintă evoluția tipică a spectrului de absorbție UV-Vis a soluțiilor în timpul procesului de oxidare. Se poate observa că intensitatea benzilor de absorbție din domeniul vizibil descresc puternic după 30 de minute și dispar complet după 60 de minute de reacție (catalizatorul FS8), indicând faptul că grupările azoice sunt total distruse. Intensitatea majorității benzilor de absorbție în domeniul UV a fost redusă în mod clar în timpul tratamentului, deși la o scală mai redusă.

Așa cum reiese din **Figura III.15**, a doua derivată a spectrului înregistrat la sfârșitul procesului ilustrează dispariția benzilor de la aprovimativ 280 și 330 nm (atribuite inelului benzenic și respectiv inelului naftalenic substituit), în timp ce originea benzii de la 255 nm este mai dificil de atribuit. Astfel, valoarea absorbanței de la 254 nm este în general considerată o măsură nespecifică a conținutului în materii organice (Down et al., 2004). Această intensitate nu este proporțională doar cu concentrația, ci și cu absorbtivitatea molară a speciilor care absorb la această lungime de undă. Pe de altă parte, această bandă este atribuită inelului subtituit de 1,3,5-triazină (Dbira et al., 2014), care persistă la sfârșitul reacției, deși cu o intensitate mult diminuată.

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

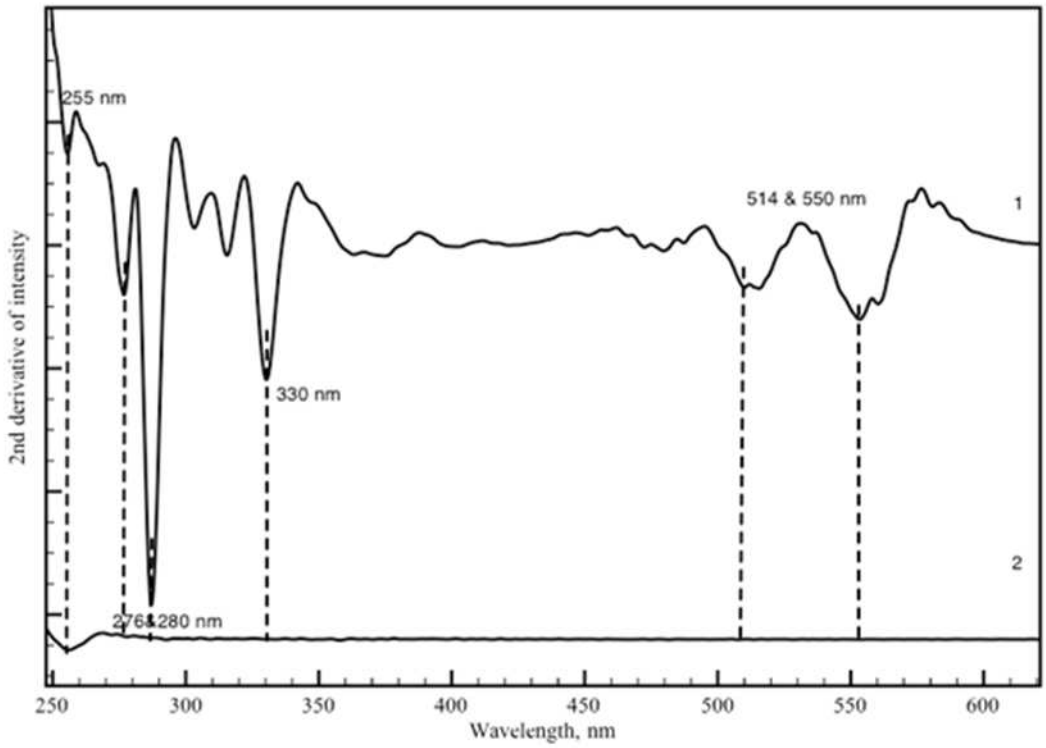


Figura III.15. *Derivata a doua a spectrului de absorbție UV-Vis inițial al soluției de colorant RR120* ***(1)*** *și al amestecului de reacție la sfârșitul procesului (120 min) (2) (condiții de reacție: 100 mg* L^{-1} *RR120, 1 g* L^{-1} *catalizator FS8,* pH_i*=3.5, 4 mmol* L^{-1} H_2O_2*, 50 °C).*

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 și colab. (Xia et al 2011) au demonstrat 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.

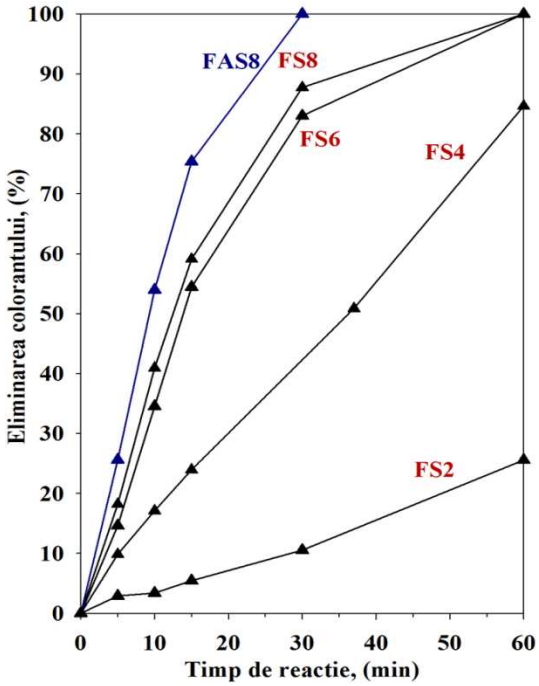


Figura III.16. *Eficacitatea în eliminarea colorantului în funcție de timp pentru catalizatorii Fe-SBA-15 (condiții de reacție: 100 mg L^{-1} RR120, 1 g L^{-1} catalizator, pH_i=3.5, 4 mmol L^{-1} H_2O_2, 50 ℃).*

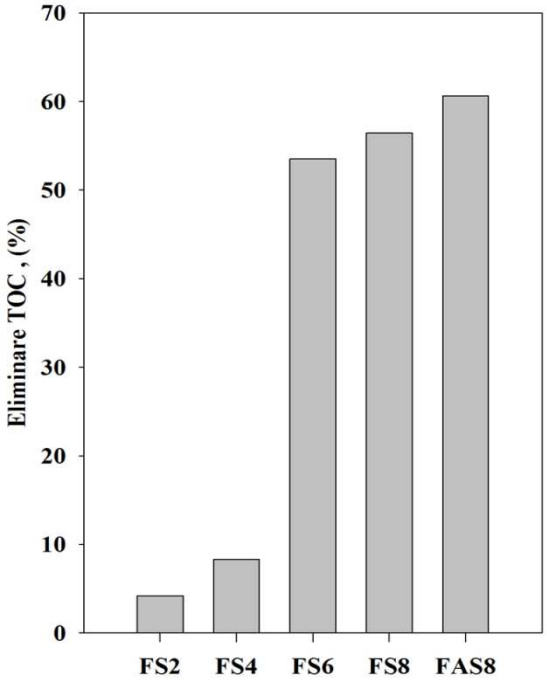


Figura III.17. *Eficacitatea eliminării TOC la sfârşitul procesului, utilizând catalicatorii Fe-SBA-15(condiții de reacție: 100 mg L^{-1} RR120, 1 g L^{-1} catalizator FS8, pH_i=3.5, 4 mmol L^{-1} H_2O_2, 50 ℃, 120 min).*

Analiza TOC a fost realizată pentru investigarea gradului de mineralizare a carbonului organic **(Figura III.17)**. Eficiența diferiților catalizatori în eliminarea materiilor oranice prin mineralizare urmează aceeași ordine ca cea observată din curbele de decolorare **(Figura III.16)**. 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 langă Fe în matricea de SBA-15 pentru obținerea de catalizatori eterogeni eficienți de tip Fenton. Cu toate acestea, în general, gradul de eliminare TOC este mult mai scăzut față de cel al eliminării culorii, sugerând formarea de produși de oxidare care nu prezintă absorbție în UV (peste 250 nm). Acești produși, e.g. compuși alifatici, nedetectabili în spectrul UV, contribuie încă la gradul global de încărcare cu substanțe organice a probei de apă.

Cei mai activi catalizatori (FS8 și FAS8), atât în decolorare cât și în eliminarea TOC, au fost selectați pentru studii suplimentare. Rezultatele obținute fiind centralizate în **Tabelul III.4**.

Tabel III.4. *Rezultate catalitice pentru catalizatorii FS8 și FAS8*

	FS8	**FAS8**
TOC, mg C L^{-1}		
t = 0 min	50.1	50.1
t = 120 min	23.5	19.8
Concentrația în Fe, mg L^{-1}		
t = 0 min	4.0	3.7
t = 120 min	5.7	7.0
Constante de viteză		
k_{vis545} (min^{-1})	0.067	0.082
k_{UV329} (min^{-1})	0.027	0.037
k_{UV276} (min^{-1})	0.017	0.024
k_{UV254} (min^{-1})	0.013	0.019

În prima etapă a fost analizată stabilitatea catalizatorilor împotriva leaching-ului. Concentrația ferului în soluție, la timpi reprezentativi de reacție este redată în **Tabelul III.4**. După 60 de minute de agitare la 50 °C și pH=3.5, înaintea adăugarii apei oxigenate (t=0 min), concentrația ferului în soluție a atins valorile 4.0 și 3.7 mg L^{-1} pentru FS8 și respectiv FAS8. Prezența aluminiului pare deci că îmbunătățește stabilitatea ferului la leaching înaintea procesului de tip Fenton, probabil deoarece speciile de fer sunt mai bine stabilizate în matricea ce conține Al, în comparație cu speciile de pe suprafața externă a suportului, cunoscute ca fiind mai susceptibile la solubilizare în mediu acid (Li et al., 2006). Totuși, la sfârșitul procesului concentrația ferului crește la 5.7 și 7 ppm pentru FS8 și respectiv FAS8, sugerând că leaching-ul devine mai puternic în cazul catalizatorului mai activ FeAl-SBA-15. Acest comportament ar putea fi explicat prin formarea mai rapidă a speciilor intermediare organice care conțin funcțiuni carboxilice, care pot modifica condițiile de pH și de asemenea pot coordina ionii Fe^{3+}/Fe^{2+} (Cornu et al., 2012). În aceste condiții, solubilizarea ferului este puternic promotată. Chiar dacă nivelul leaching-ului este apreciabil pentru ambele materiale, acestea pot fi considerate rezonabile deoarece sunt în același domeniu de valori ca cele raportate în literatura de

specialitate pentru materialele mezoporoase cu conținut de fer (di Luca et al., 2015; Cornu et al., 2012; Martínez et al., 2005; Martínez et al., 2007; Wang et al., 2014 b).

Schimbările valorilor normalizate ale absorbanței în domeniul UV-Vis, pentru probele FS8 și FAS8, la lungimi de undă specifice, în timpul primelor 60 de minute de reacție, sunt prezentate în **Figura III.18**, pentru evaluarea mai amănunțită a activității catalitice pentru materialele Fe-SBA-15. Se poate observa că toate valorile absorbanțelor UV-Vis scad în timpul reacției, în particular la lungimi de undă superioare valorii de 250 nm. În orice caz, **Figurile III.14** și **III.15** ilustrează clar faptul că la sfârșitul experimentului, materiile organice reziduale absorb numai la valori ale lungimii de undă mai mici de 250 nm. Scăderea valorilor absorbanței la 545, 329, 280 și 276 nm urmează o cinetică de ordinul pseudo-întâi și poate fi utilizată pentru urmărirea dispariției colorării (545 nm pentru grupările azoice), a naftalinei substituite (329 nm) și a benzenului (280 și 276 nm). Așa cum reiese din **Tabelul III.4**, din valorile constantelor de viteză, este confirmat faptul că activitatea probei FAS8 este superioară față de FS8 în toate procesele. Mai mult, pentru ambii catalizatori, rezultatele arată că absorbanța în domeniul vizibil (culoarea) a fost eliminată mai repede decât absorbanța în UV la 329, 280 și 276 nm, corespunzătoare pentru inelele naftalenice și benzenice. Pe de altă parte, eliminarea absoranței în UV de la 254 nm a avut loc relativ încet și a fost întarziată în etapele primare ale procesului de oxidare. Apoi, a avut loc o descreștere mai rapidă, ilustrând un comportament cinetic de ordinul întai (Arslan et al., 2000).

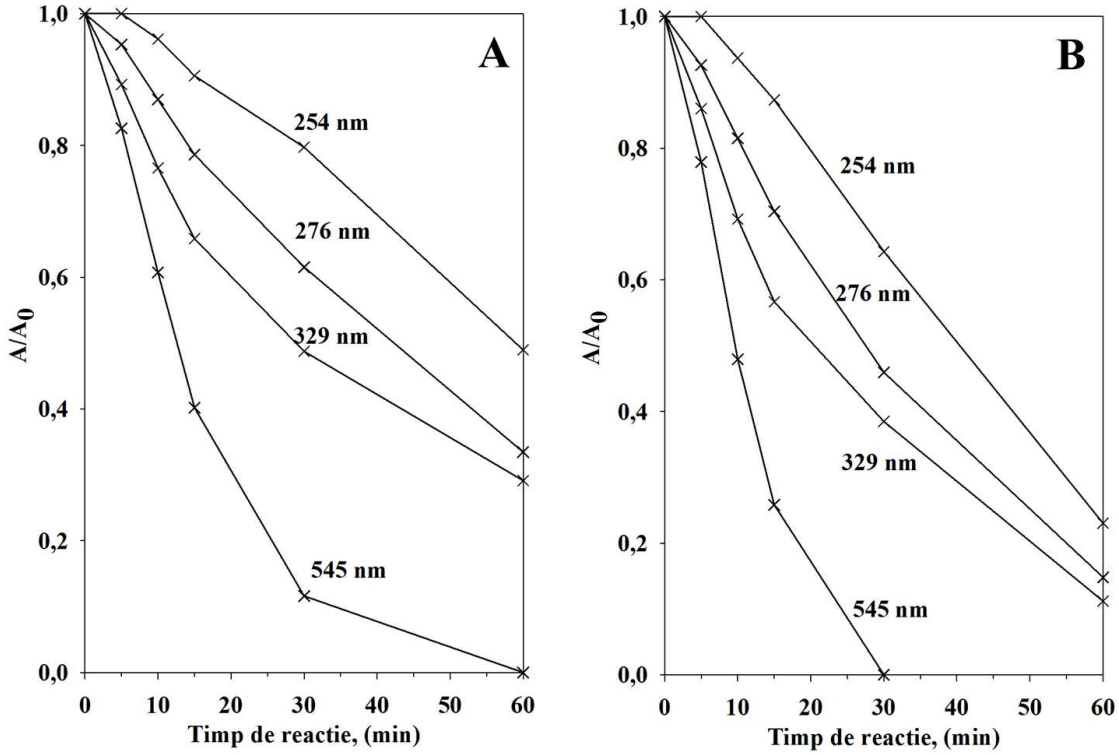


Figura III.18. *Schimbările care au loc în absorbanța UV-Vis normalizată, la lungimi de undă specifice pentru (A) FS8 și (B) FAS8 (condiții de reacție: 100 mg L^{-1} RR120, 1 g L^{-1} catalizator FS8, pH_i=3.5, 4 mmol L^{-1} H_2O_2, 50 °C).*

Prin coroborarea acestor analize cu valorile TOC, se poate concluziona că grupările cromofore (azoice) sunt rupte rapid prin oxidare în produși intermediari ce conțin inele naftalenice, benzenice și alte sisteme cu legături duble conjugate. Acești compuși sunt ulterior oxidați la intermediari care nu absorb puternic în domeniul UV, precum compuși alifatici. Intermediarii suferă reacții de degradare mai lente, înaintea mineralizării totale.

În concluzie, materialele catalitice ce conțin fer și fer-aluminiu în matricea de SBA-15 (conținut de fer destul de ridicat - raport molar Si/Fe~25) au fost sintetizate cu succes prin metoda ”ajustării pH-ului”, în condiții optimizate de pH. Studiile preliminare au arătat că prin creșterea progresivă a pH-ului de la valori puternic acide (i.e., 2) până la slab bazice (i.e., 8) se obțin diferite efecte: (i) încorporarea progresivă a ferului în matricea de SBA-15 cu încorporarea completă la pH 8; (ii) scăderea atât a ordinii mezoporoase cât și a calității texturale a materialelor, evidentă la pH 8, și cel mai important (iii) creșterea treptată a conținutului relativ de specii de fer izolate și sau/ înalt dispersate în matricea de SBA-15. Numărul ridicat de astfel de centre în materialele de tip Fe-SBA-15 a condus la viteze mai mari de reacție în degradarea de tip Fenton a colorantului RR120 deoarece pot fi generați mai mulți radicali hidroxil reactivi. Mai mult, aceste rezultate arată că pe lângă îmbunătățirea stabilității mezostructurilor de tip SBA-15 ce conțin de fer împotriva hidrolizei bazice și formării de numerose specii active de fer izolate și/sau înalt dispersate, încorporarea simultană a aluminiului și ferului are un efect pozitiv și în reacția de oxidare de tip Fenton. Deci, degradarea completă și rapidă a colorantului Reactive Red 120 poate fi atinsă în 30 de minute, cu un nivel mare de mineralizre în 120 de minute (peste 60%). Explicarea proprietăților catalitice excelente ale probei FAS8 s-a realizat pe baza efectului sinergic dintre grupările acide de suprafață asociate cu doparea cu heteroatomi de aluminiu și densitatea electronică superioară a centrelor active de fer, în comparație cu omologul fără Al. Se poate astfel concluziona că materialele de tip Fe-SBA-15 prezentate în acest studiu reprezintă sisteme catalitice eterogene de tip Fenton promițătoare pentru degradarea contaminanților organici din apele uzate.

3.1.3.2. PROPRIETĂȚI CATALITICE ALE METALELOR TRANZIȚIONALE DEPUSE PE SUPORT

Proprietățile catalitice ale materialelor mono- și bimetalice de Cu și/sau Co, caracterizate anterior au fost evaluate în reacția de hidrogenare a cinamaldehidei. Testul catalitic a fost realizat într-un reactor sub presiune (10 bar), în fază lichidă, în următoarele condiții: temperatura de 130 ºC, 1 ml trans-cinamaldehidă, 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 Cu/AS[20]< Cu/GS[20]< Cu/AS[10]< Cu/FS[5]< Cu/AS[5] < 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 catalititcă (i.e. 28.5 %). Pe de altă parte, în cazul materialului catalitic Cu/AS[10], deși o parte a ionilor de cupru se regăsesc sub formă de cupru masic, cei încorporați în porii suportului se află în interacțiune puternică cu acesta, 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 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.

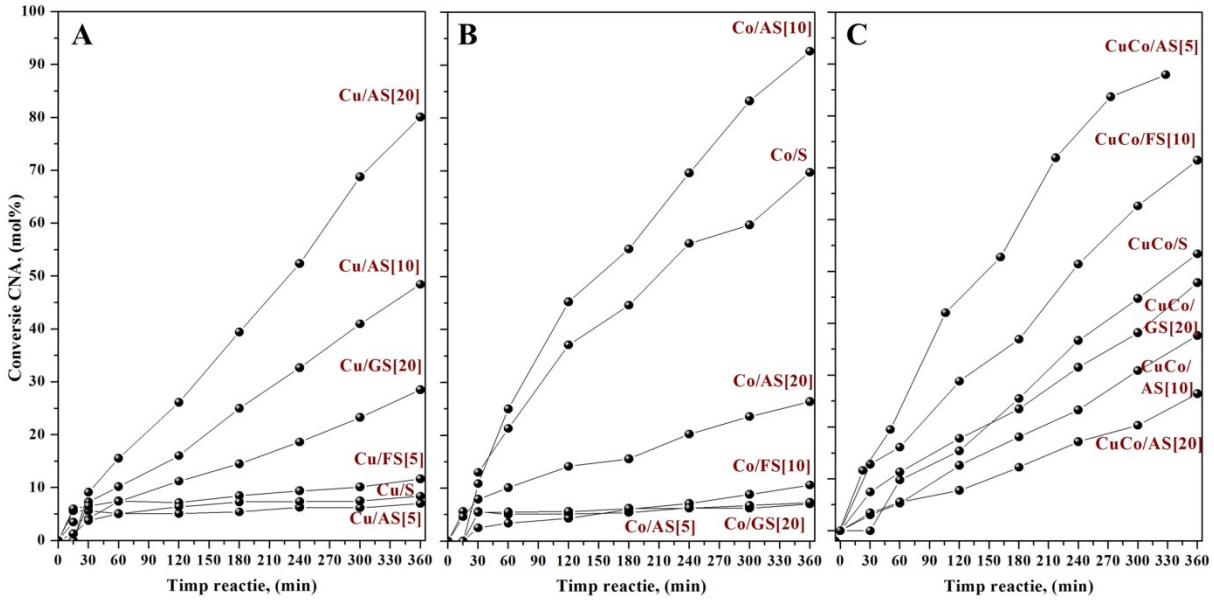


Figura III. 19. *Activitatea catalitică a catalizatorilor de Cu(**A**), Co (**B**) și CuCo (**C**) pe suporturile sintetizate prin metoda "ajustării pH-ului" (condiții de reacție: 0.265 mg catalizator redus, 1 mL CNA, 40 mL isopropanol, 10 bar H_2, 130 °C, 750 rpm)*

Pentru seria de catalizatori pe bază de cobalt (**Figura III.19.B**), rezultatele pot fi corelate cu analiza de reducere termoprogramată, deoarece în urma analizei DRX la unghiuri

mari se poate afirma 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 în suport a 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, indicând aceeași natură a centrelor active în toate materialele pe bază de cobalt

Tabel III.5. *Centralizator al rezultatelor catalitice*

Probă	**Condiții test/Performanțe catalitice [X_{CNA} după 360 min. de reacție; S_{PROD} la izoconversie: X_{CNA} ~ 20%]**			
	P=10 bar; 130 °C, 1 mL CNA, 40 mL *i*POH, 265 mg cat.			
	X_{CNA}, %	**S_{CNOL}, %**	**S_{HCNA}, %**	**S_{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

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

În cazul catalizatorilor bimetalici (**Figura III.19.C**) 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 catalitic, temperatura de reducere a speciilor de cobalt scade semnificativ față de materialele monometalice pe bază de Co determinând o creștere importantă a activității 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.

Tabelul III.5 redă rezultatele catalitice obținute în urma testării catalizatorilor pe bază de Cu și/sau Co în reacția de hidrogenare a cinamaldehidei sub presiune. Așa cum se poate observa, în cazul materialelor monometalice pe bază de Cu s-a înregistrat o îmbunătățire substanțială a activității catalitice pentru majoritatea probelor testate, ajungându-se chiar la activități de zece ori mai mari în cazul eșantionului preparat pe suportul ce conține 20% alumină. În ceea ce privește selectivitatea, aceasta a crescut cu un ordin de mărime pentru alcoolul cinamic în cazul probelor preparate pe suporturile cu conținut de Al. Activitatea scăzută a catalizatorului Cu/Fe[5] poate fi pusă pe seama cristalitelor de Cu de dimensiuni mari (i.e. 23 nm) care cel mai probabil sinterizează în timpul etapei de activare, făcând din această probă una inactivă în reacția de hidrogenare. Pe de altă parte, catalizatorul Cu/Ga[20] prezintă o activitate scăzută deși tehnicile de caracterizare utilizate relevă prezența unei dispersii mari a fazei active catalitic. Acest lucru poate fi pus pe seama interacțiunii slabe dintre nanoparticulele de CuO și suport, fapt ce poate conduce la sinterizarea fazei active în urma etapei de reducere.

Catalizatorii pe bază de Co prezintă selectivități ridicate la alcoolul cinamic, indiferent de activitatea catalitică, înregistrându-se un maxim de 68.5 % în cazul materialului sintetizat pe suportul cu 10% Al_2O_3 care prezintă și cea mai ridicată activitate catalitică (i.e., 92.6 %). Acest rezultat poate fi pus pe seama prezenței speciilor de Co care se află în interacțiune medie cu suportul, astfel fiind posibilă reducerea lor în etapa de activare prealabilă testării.

În ceea ce privește probele bimetalice, se poate concluziona că introducerea simultană a celor două faze active are un efect benefic asupra selectivității la alcoolul cinamic, înregistrându-se valori din jur de 50 % și chiar superioare pentru toți catalizatorii. O îmbunătățire spectaculoasă a proprietăților catalitice poate fi observată pentru materialul sintetizat pe suportul cu 5 % Al_2O_3. Dacă în cazul probelor monometalice s-au înregistrat activități de 7 %, pentru eșantionul bimetalic, aceasta a ajuns la 97 %, cu o selectivitate de 60 % pentru produsul dorit.

Analizându-se rezultatele obținute, putem evidenția faptul că în urma acestui studiu s-au obținut catalizatori activi în reacția de hidrogenare, proprietățile fiind direct dependente de tipul de fază activă și gradul de dispersie al acesteia, natura suportului utilizat, cu efect asupra tipurilor de interacțiuni metal-suport implicate. Pe de altă parte, aceste date scot în evidență faptul că este necesară optimizarea unor condiții de pretratament, precum temperatura de activare a catalizatorilor, dar și a mediului local în care sunt dispersate nanoparticulele.

Concluzii

- În urma studiului de optimizare a suporturilor pe bază de Fe prin metoda ajustării pH-ului, se poate afirma că pentru încorporarea completă a heteroatomului paralel cu menținerea mezostructurii ordonate este nevoie de o valoarea cuprinsă în intervalul 7-8;
- Suporturile funționalizate pe bază de Al, Fe și Ga, cu diferite grade de încărcare, au fost sintetizate cu succes obținându-se încorporarea completă cantității de precursor întrodusă în sinteză;
- Prezența heteroatomilor în structura de silice, prezintă un efect benefic asupra dispersiei fazelor metalice de Cu și/sau Co, obținându-se catalizatori activi în reacția de hidrogenare a cinamaldehidei;
- Pentru catalizatorii pe bază de Cu se poate remarca o îmbunătățire a activității odată cu creșterea conținutului de aluminiu din suport, atingându-se conversii de 80 % în cazul probei Cu/AS[20];
- În reacția de oxidare Fenton, activitatea cea mai ridicată a fost atinsă de proba FAS8, care a reușit distrugerea grupărilor cromofore în 30 de minute.

3.2. NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE MULTIFUNCȚIONALE DE TIP Me_2O_3/SBA-15

3.2.1. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA SUPORTURILOR CATALITICE DE TIP Me_2O_3/SBA-15 (Me_2O_3= Al_2O_3, Fe_2O_3, Ga_2O_3)

În cadrul celui de-al doilea subcapitol de rezultate originale este redată sinteza și caracterizarea materialelor de tip Me_2O_3/SBA-15 preparate prin metoda MI. 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 cinamaldehidei. 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 topiturii 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 % în metal. Un mare avantaj al acestei metode este constituit de lipsa utilizării solvenților, ceea ce împiedică formarea de agregate de dimensiuni mai mari, ca urmare a migrării 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). Această metodă de sinteză presupune amestecul fizic al suportului cu precursorul, urmat de calcinare, in vederea obținerii materialelor în fază oxidică (Tian et al., 2010; Wang et al., 2005). În cazul studiilor întreprinse în cadrul acestei teze, s-a introdus o nouă etapă și anume un tratament termic la temperatura de topire a precursorului metalic pentru un anumit interval 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 ºC, timp de 6 ore, cu o viteză de creştere a temperaturii de 1.5 ºC min^{-1}. Mezostructurile au fost notate Fe[10]_asX, unde X reprezintă timpul de infiltrare exprimat în zile.

Deoarece materialele au fost preparate utilizându-se suportul în formă necalcinată, în calculul cantităților necesare pentru sinteze s-a luat în considerare și pierderea de masă a agentului de structurare în urma etapei de calcinare. Astfel, pentru confirmarea gradului de încărcare, materialele au fost supuse analizei elementale, în urma căreia a reieșit faptul că valorile sunt foarte apropiate de cantitatea prestabilită, rezultatele fiind redate în **Tabelul III.6**.

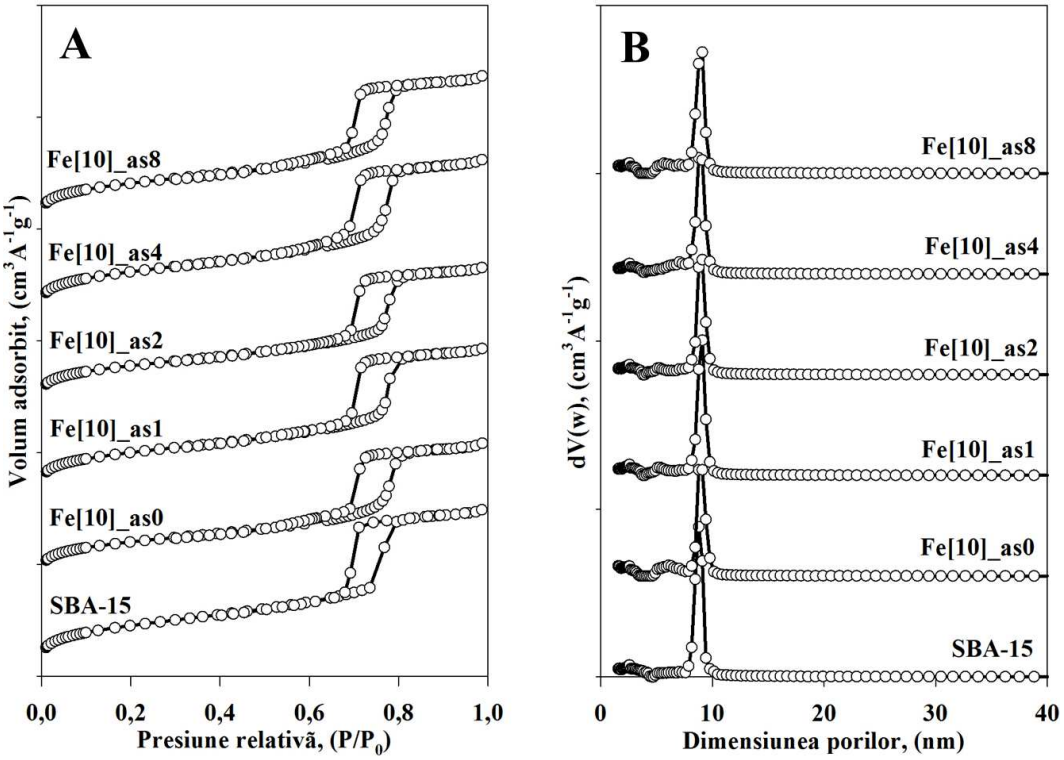


Figura III.20 *Izotermele de adsorbție/desorbție (**A**) și distribuția mărimii porilor (**B**) pentru materialele sintetizate prin infiltrarea topiturii*

Izotermele de adsorbție/desorbție a azotului la -196°C sunt redate în **Figura III.20.A**. Toate materialele prezintă structură hexagonală și pori cilindrici, cu izoterme de tip IV și bucle de histerezis de tip H1, specifice materialelor cu o distribuție îngustă a mărimii porilor (Zhao et al., 1998 a,b). Structura suportului se păstrează după etapa de infiltrare, observându-se doar mici întârzieri în închiderea histerezisului pentru proba fără etapă de infiltrare, fapt ce indică prezența cristalitelor confinate în pori. De asemenea, se poate constata o scădere a înălțimii buclei de histerezis, indicând reducerea volumului porilor ca urmare a includerii particulelor de oxizi de Fe în pori. În **Figura III.20.B** sunt redate curbele de distribuție a mărimii porilor din care putem remarca faptul că pentru toate probele se păstrează o distribuție îngustă a porilor cu dimensiuni ale diametrelor cuprinse între 8,8 și 9,1 nm (**Tabelul III.6**).

În urma aplicării algoritmilor specifici s-au calculat valorile proprietăților texturale, acestea fiind redate în **Tabelul III.6**, împreună cu rezultatele analizei elementale pentru materialele de tip Fe_2O_3/SBA-15. În ceea ce privește proprietățile texturale, nu există diferențe foarte mari între cele ale suportului și ale materialelor finale, fapt ce indică dispersia înaltă a heteroatomilor sau prezența acestora la suprafața externă. Se poate totuși constata o scădere a valorilor proprietăților texturale precum, suprafața specifică, cu aproximativ 200 $m^2.g^{-1}$, și a volumului porilor, în cazul probelor sintetizate la timpi de infiltrare de 0 zile, 1 zi și respectiv 2 zile, ceea ce poate fi explicat prin confinarea oxizilor în porii suportului.

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_2O_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 $P/P_0 = 0.97$; 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.21.A redă difractogramele la unghiuri mari pentru materialele de tip Fe_2O_3/SBA-15 sintetizate prin metoda MI. Așa cum se poate observa, în cazul probei sintetizate după metoda clasică ce presupune 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 25º caracteristic silicei amorfe, iar absența picurilor caracteristice oxidului de fer indică o foarte bună dispersie sau natura lor amorfă.

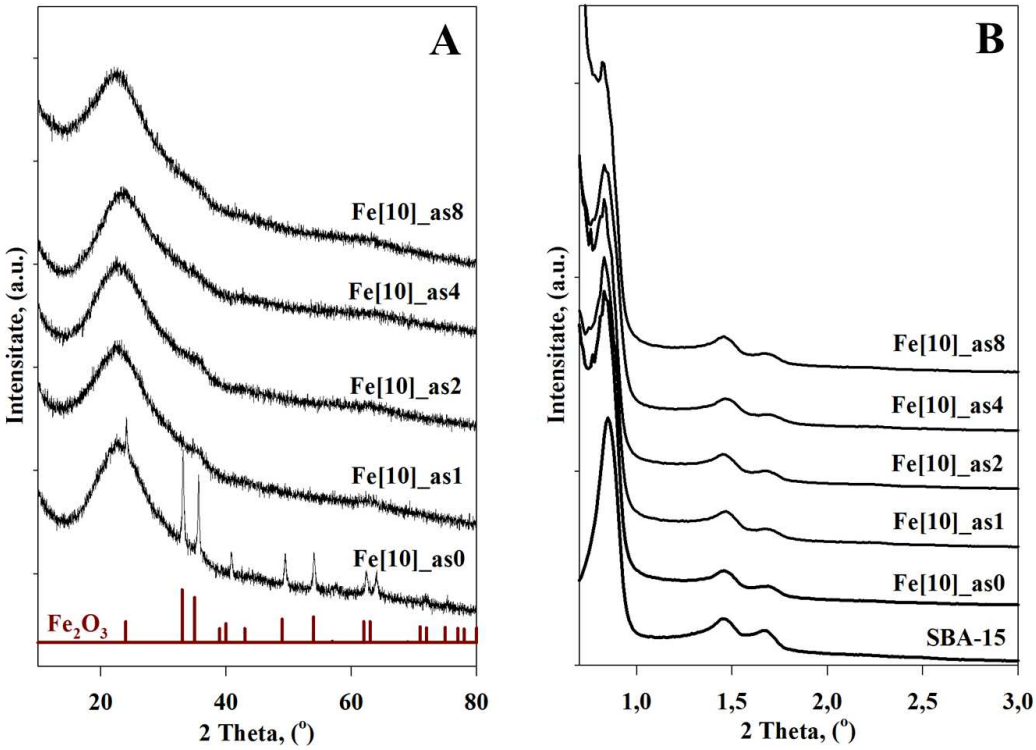


Figura III.21 *Difractogramele de raze X la unghiuri mari* ***(A)*** *și la unghiuri mici* ***(B)*** *pentru materialele care conțin formele oxidice de fer depuse pe suport necalcinat prin MI*

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) şi (200): un semnal de intensitate mare la valori ale unghiului 2 theta de ~0,8º şi două semnale de intensităţi mici la valori ale unghiului 2 theta de 1,4 respectiv 1,7º acestea fiind tipice unui sistem hexagonal *p6mm* (Zhao et al., 1998 a). De asemenea, se poate constata faptul că intensitatea picului de la 0,8° 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.

În **Figura III.22** sunt redate spectrele DR UV-Vis ale probelor calcinate. Acestea prezintă două benzi intense de absorbție în domeniul UV (215 și 250 nm) și o absorbție continuă în domeniul vizibil (între 250 și 600 nm). În general, benzile de absorbție cu valori sub 300 de nm sunt atribuite speciilor de fer izolate care pot fi coordinate fie tetraedric (Li et al, 2005), fie octaedric (Li et al, 2006), însă astfel de specii pot fi identificate și în oxizii de fer, unde nu poate fi vorba de specii izolate. O explicație mult mai elocventă ia în considerare atribuirea acestor benzi interacțiunilor de tip LMCT (*ligand-to-metal charge transfer*) caracteristice tranzițiilor electronice de la orbitalii de antilegătură ai O (2p) la orbitalii de legătură ai Fe (3d). Mai mult, aceste benzi nu sunt specifice unei faze și sunt în mod convențional regăsite, ca benzi intense, în spectrele multor oxizi sau oxi-hidroxizi de fer. Tranzițiile LMCT sunt responsabile de asemenea pentru absorbția din a doua regiune, în timp ce banda de la 510 nm poate fi atribuită procesului de tranziție a perechii de electroni d-d.

Așa cum reiese din studii anterioare (Catrinescu et al., 2011), ferul poate fi identificat în trei forme :

a. Ca specii de fer înalt dispersate în mezoporii suportului, caracterizate de o absorbție foarte scăzută în regiunea UV și vizibil, dar cu benzi de absorbție intense la valori mai mici de 300 nm ;
b. În calitate de clusteri slab ordonați/oxizi de fer de nuclearitate scăzută de tip Fe_xO_y, caracterizați de benzi de absorbție în UV cuprinse în intervalul 300 – 400 nm ;
c. Ca nanoparticule de oxizi de fer foarte condensați, cu benzi de absorbție tipice în jurul valorii de 500 nm.

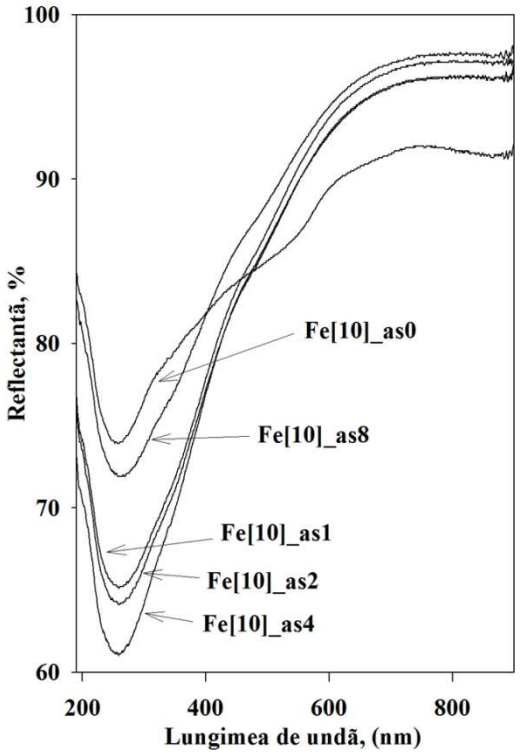


Figura III.22 *Spectre DR UV-Vis ale probelor Fe[10]_asX sintetizate prin MI*

Așa cum reise din **Figura III.22**, materialele preparate prin metoda infiltrării topiturii, în formă calcinată, prezintă spectre DR UV-Vis asemănătoare, diferența majoră fiind dată de intensitatea benzii de absorbție la lungimi de undă mai mici de 300 nm. Acest lucru se datorează încorporării diferite a oxidului de fer în matricea de SBA-15, însă, după cum am relatat anterior această absorbție poate fi pusă pe seama speciilor de fer foarte bine dispersate și cel mai probabil intensitatea benzii crește odată cu scăderea dimensiunii particulelor de oxid, cele mai mici dimensiuni fiind înregistrate în cazul probei Fe[10]_as4.

Pentru proba de referință, Fe[10]_as0, se poate observa, pe lângă banda de absorbție de la lungimi de undă sub 300 nm și o bandă destul de intensă la valori ale lungimilor de undă mai mari de 500 de nm, specifice oxizilor de fer care nu au fost încorporați în matricea de silice și care sunt prezenți la suprafața externă a suportului.

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 redate imaginile MET și rezultatele analizei EDX pentru materialele de tip Fe_2O_3/SBA-15. Așa cum se poate observa, în cazul probei calcinate imediat după mojararea suportului cu precursorul metalic (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, aceste rezultate fiind în concordanță cu difractogramele de raze X și fizisorbția azotului. În cazul probelor cu timp de infiltrare de 1 zi (Fe[10]_as1) și 2 zile (Fe[10]_as2), nu s-au observat particule la exteriorul

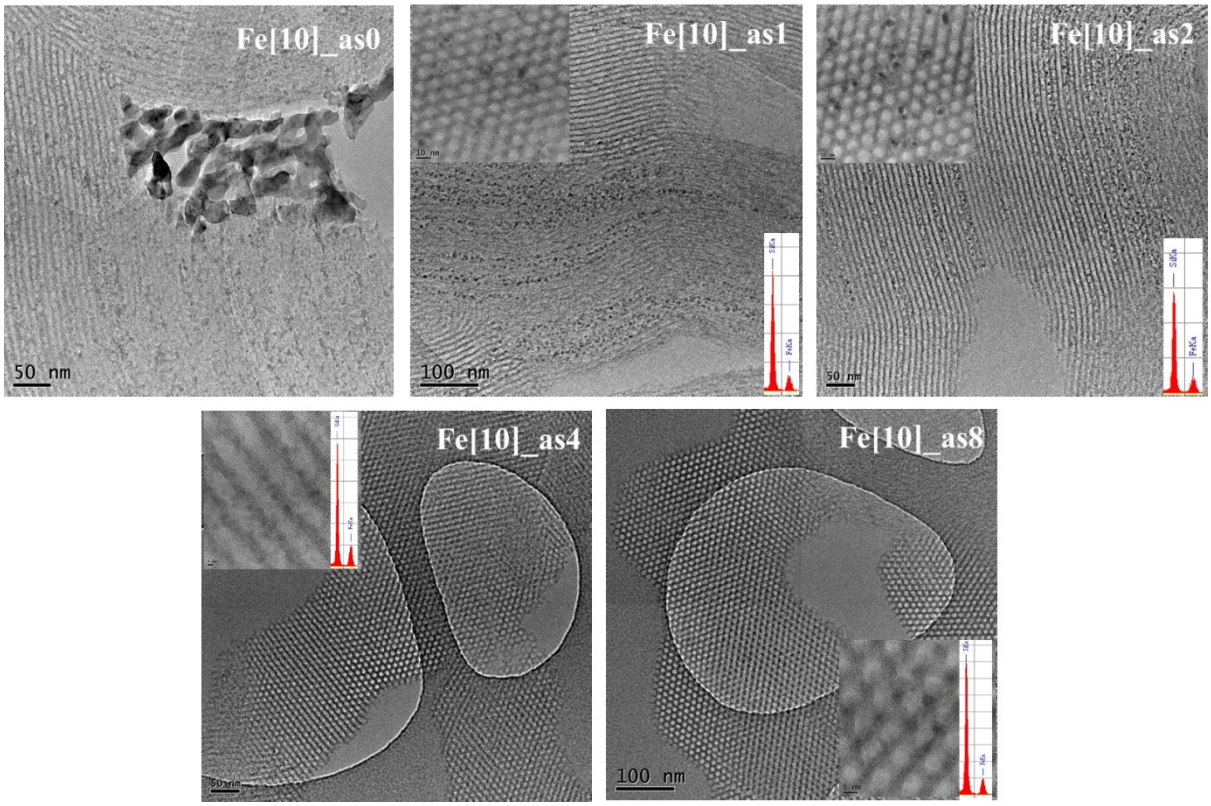


Figura III.23 *Imagini MET pentru probele Fe-SBA-15 în formă calcinată*

suportului, întreaga cantitate de precursor fiind 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. De asemenea, se poate nota și o localizare diferită a acestor NPs, atât în mezoporii principali cât și în porii din peretele amorf de silice. Creșterea timpului de infiltrare la 4 zile a favorizat migrarea 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 topiturii.

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 din perspectiva utilizării sale în calitate de suport pentru depunerea de nanoparticule metalice de cupru și/sau cobalt, ca faze active în reacția de hidrogenare a cinamaldehidei. 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%, iar ca timp de infiltrare s-a utilizat ca și în cazul probei optime cu conținut de fer, tratamentul la temperatura de topire a sursei 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 infiltrării topiturii.

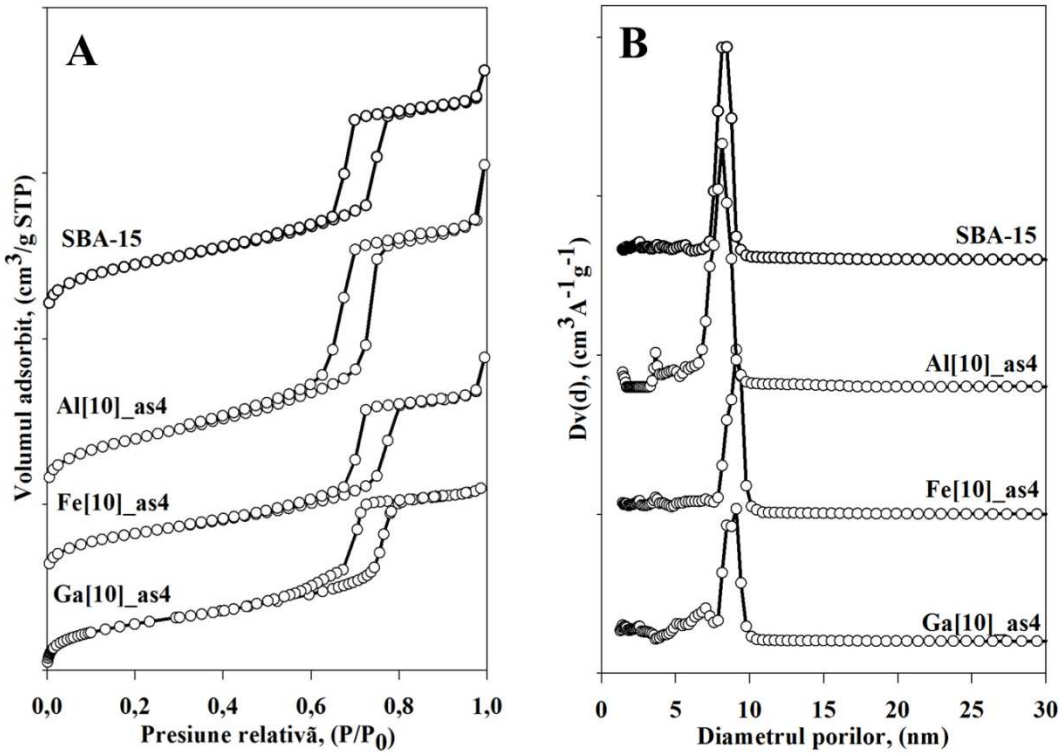


Figura III.24 *Izotermele de adsorbție/desorbție (**A**) și Distribuția mărimii porilor (**B**) pentru materialele sintetizate prin infiltrarea topiturii*

Izotermele de adsorbție/desorbție a azotului la -196°C sunt redate în **Figura III.24.A**. Toate materialele prezintă structură hexagonală și pori cilindrici, cu izoterme specifice de tip IV și bucle de histerezis de tip H1 (Zhao et al., 1998 a). Structura suportului nu este alterată în urma etapei de infiltrare, observându-se în cazul materialului ce conține heteroatomi de galiu o întârzieriere în închiderea histerezisului fapt ce indică prezența nanoparticulelor confinate în pori.

În **Figura III.X.B** sunt redate curbele de distribuție a mărimii porilor din care putem remarca faptul că proba cu galiu prezintă două sisteme de pori, acest fapt datorându-se blocajului parțial al sistemului de mezopori principali cu NPs oxidice confinate, care generează sistemul porilor în formă de călimară de cerneală (*ink bottle like pores*) (Sietsma et al., 2008).

Proprietățile texturale au fost calculate aplicându-se algoritmi specifici și sunt redate în **Tabelul III.7**. Putem observa diferențe mari între valorile celor trei materiale sintetizate prin infiltrarea topiturii și suportul utilizat. În cazul probei Al[10]_as4, suprafața specifică se menține la valori foarte apropiate de cele ale suportului SBA-15, ceea ce poate fi explicat prin încorporarea oxidului în porii suportului, mai ales în cei intramurali deoarece suprafața microporilor scade la jumătate. Mezostructura cu conținut de galiu are un comportament diferit, prezentând o scădere a suprafeței specifice cu aproximativ 200 $m^2.g^{-1}$ și înjumătățirea suprafeței microporilor ceea ce poate fi explicat prin infiltrarea oxidului atât în mezoporii principali cât și în porii secundari ai suportului. Așa cum a fost menționat anterior, în cazul silicei încărcate cu oxid de fer, proprietățile texturale sunt foarte apropiate de cele ale matricei de SBA-15 deoarece nanoparticulele oxidice sunt poziționate în majoritate în pereții amorfi.

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}, $m^2.g^{-1}$	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
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.

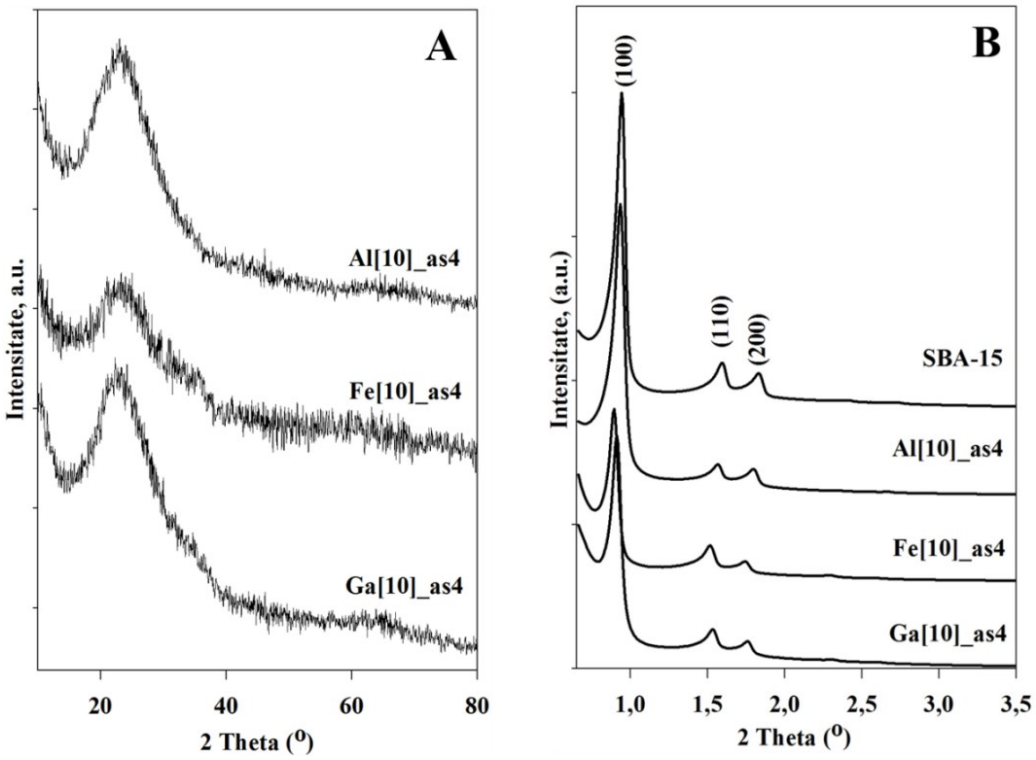


Figura III.25 *Difractogramele de raze X la unghiuri mari (**A**) și unghiuri mici (**B**) pentru materialele în formă calcinată depuse pe suport necalcinat prin MI.*

Difractogramele la unghiuri mici sunt ilustrate în **Figura III.25.B**. Se poate remarca faptul că toate materialele prezintă trei picuri evidente de difracţie, indexate planurilor (100), (110) şi (200): un semnal de intensitate mare la valori ale unghiului 2 theta de ~0,8º şi două semnale de intensităţi mici la valori ale unghiului 2 theta de 1,5-1,6 respectiv 1,7º acestea fiind tipice unui sistem hexagonal *p6mm*, specific materialelor mezoporoase ordonate cu structură de tip SBA-15. De asemenea, se poate constata faptul că intensitatea picului de la 0,8° 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.

În **Figura III.25.A** sunt redate difractogramele la unghiuri mari pentru materialele de tip Me_2O_3/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 ~22º caracteristic silicei amorfe. Lipsa picurilor de difracție specifice oxizilor metalici cristalini indică dispersia foarte bună sau natura amorfă a acestora.

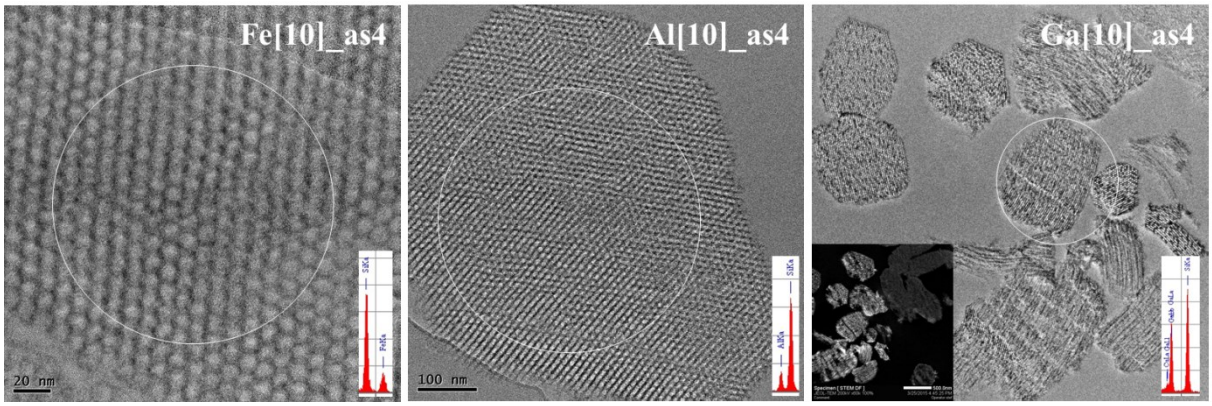


Figura III.26 *Imagini MET pentru probele Me_2O_3/SBA-15 în formă calcinată*

Dovezi locale cu privire la ordinea structurală şi arhitectura porilor materialelor de tip Me_2O_3/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 DE TIP Me_2O_3/SBA-15 (Me_2O_3= Al_2O_3, Fe_2O_3, Ga_2O_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 catalitic. 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 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 M/Me[10]_as4, unde M = Cu și/ sau Co iar Me = Fe sau Al. În prealabil caracterizărilor, probele au fost calcinate la temperatura de 500 ºC, pentru o perioadă de 6 ore, cu o viteză de încălzire de 1.5 ºC/min.

Probele astfel sintetizate au fost analizate prin fizisorbția azotului la -196 ºC, izotermele fiind redate în **Figura III.27**. Materialele prezintă izoterme de adsorbție/desorbție a azotului caracteristice solidelor poroase ordonate de tip SBA-15, de tipul IV, cu histerezis de tipul H1. În **Figura III.27.A** sunt prezentate izotermele probelor sintetizate pe suportul Al[10]_as4. Așa cum reiese din grafic, pentru materialele ce conțin CuCo și Co se poate constata o scădere a înălțimii buclei de histerezis, comparativ cu suportul, indicând reducerea volumului porilor ca urmare a includerii particulelor fazei active în porii suportului, fapt dedus și din întârzierea în închiderea histerezisului. În cazul probei cu conținut de cupru putem observa o deplasare a buclei de histerezis la presiuni mai mici față de suport, cu valori cuprinse între 0,5 și 0,75, dar și o întârziere în închiderea buclei, ceea ce poate fi explicat prin existența a două sisteme de pori. În **Figura III.27.B** sunt redate izotermele pentru materialele preparate folosindu-se ca suport Fe[10]_as4. Pentru toate probele s-au observat întârzieri mari în închiderea buclei de histerezis, ceea ce poate fi explicat prin confinarea oxizilor metalici în porii suportului, urmată de formarea a două sisteme de pori, fapt confirmat de distribuția mărimii porilor

Figura III.28 ilustrează distribuția mărimii porilor pentru materialele ce conțin faza activă în formă oxidică. Curbele de distribuție pentru materialele preparate pe suportul ce conține aluminiu sunt prezentate în **Figura III.28.A**. Putem observa faptul că prezența fazelor active are un efect diferit asupra calităților texturale ale suportului, astfel materialul încărcat cu faze de oxid de Cu prezintă o distribuție relativ largă a mărimii porilor, cu două sisteme de pori, cu diametrul cuprins între 6 și 8,1 nm (**Tabelul III.8**). În cazul probei ce conține ambii oxizi, de Cu și Co, aceasta prezintă o distribuție îngustă însă de asemenea prezintă două sisteme de pori cu diametre medii de 7,4 și 8,1 nm. În ceea ce privește materialul cu oxid de Co, acesta rămâne în parametri apropiați suportului, prezentând o distribuție îngustă a mărimii porilor.

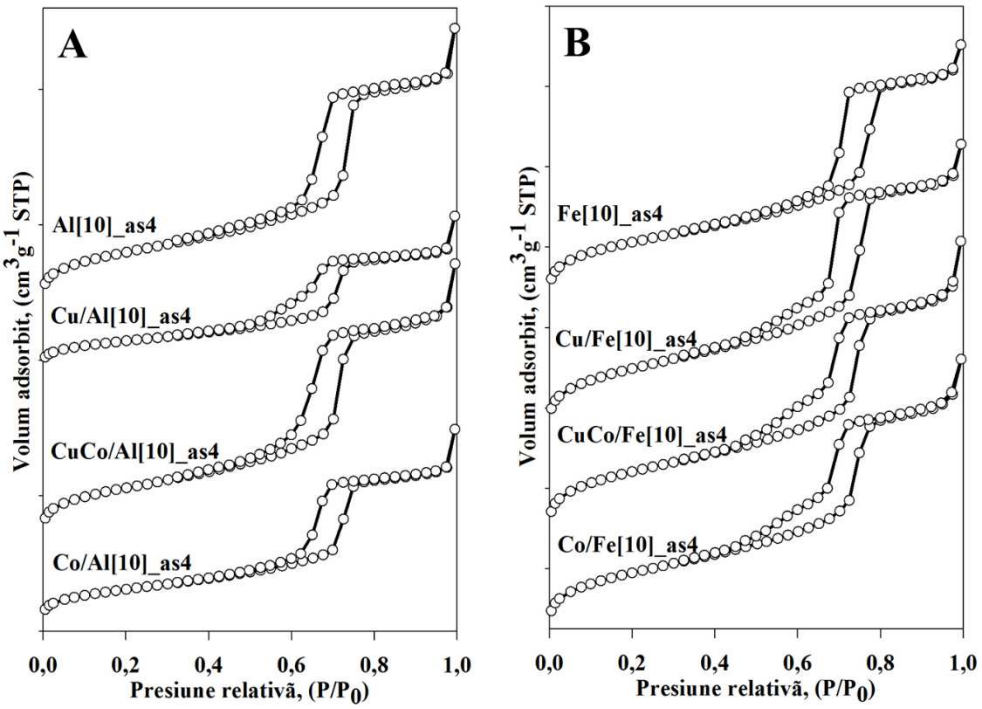


Figura III.27 *Izotermele de adsorbție/desorbție pentru materialele ce conțin Cu și/sau Co pe suporturile încărcate cu oxizi de Al* ***(A)*** *și Fe* ***(B)***

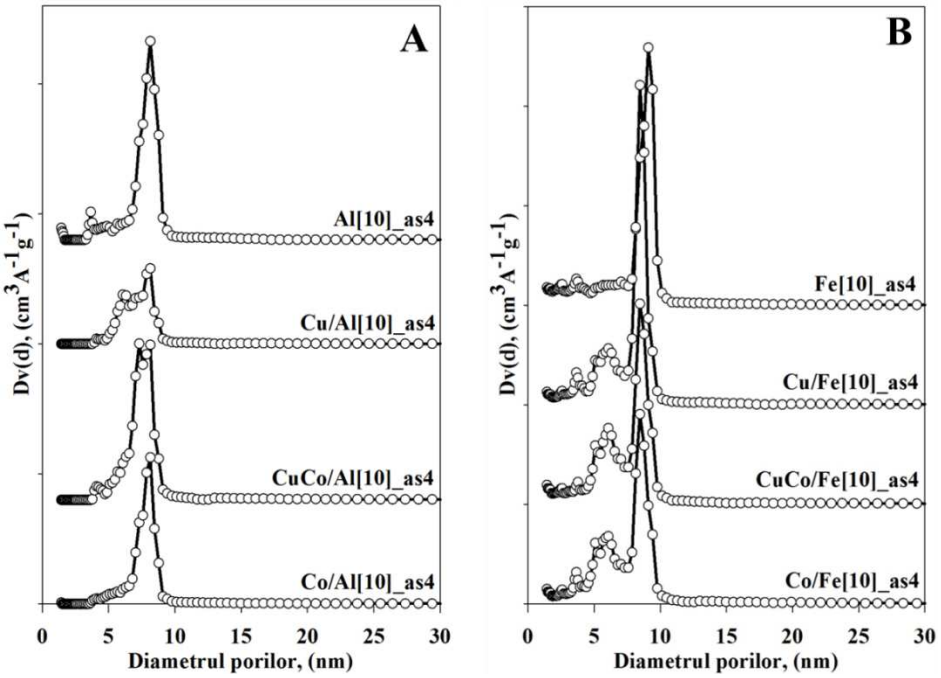


Figura III.28 *Distribuția mărimii porilor pentru materialele sintetizate pe suporturile obținute prin infiltrarea topiturii cu Al* ***(A)*** *și Fe* ***(B)***

Distribuția mărimii porilor pentru materialele sintetizate pe suportul ce conține oxid de fer sunt ilustrate în **Figura III.28.B**. Spre deosebire de probele descrise anterior, acestea păstrează o distribuție îngustă, însă așa cum reiese și din izotermele de adsorbție/desorbție, toate cele trei mezostructuri prezintă două sisteme de pori cu dimensiuni cuprinse între 6 și 8,4 nm, datorată încorporării diferite a ionilor fazei active catalitic în porii suportului.

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 °C)*

Probă	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_2O la 60 °C		
						d_{Cu}, nm	D, %	S_{Cu}, $m^2_{Cu}.g^{-1}_{cat}$
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.

În **Tabelul III.8** sunt redate proprietățile texturale ale materialelor ce conțin faza 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.

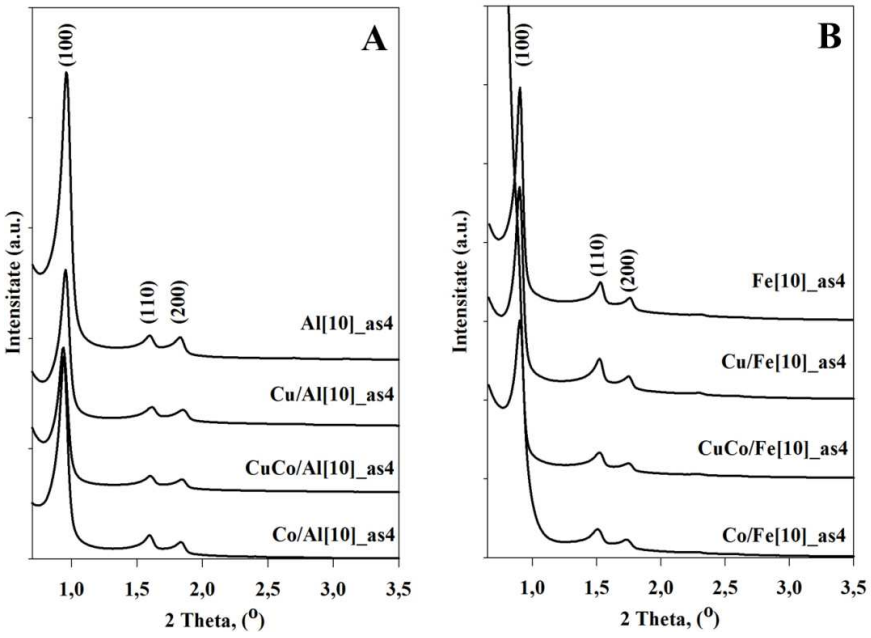


Figura III.29 *Difractogramele de raze X înregistrate la unghiuri mici pentru probele sintetizate pe suporturile cu Al(**A**) și Fe (**B**) în formă calcinată*

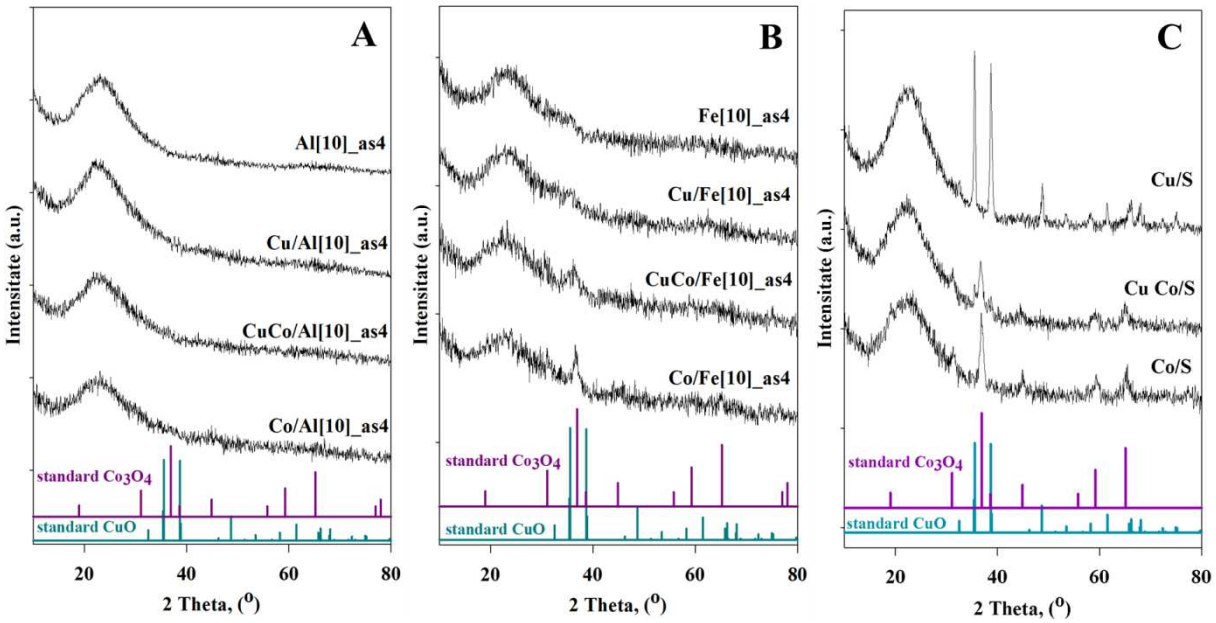


Figura III.30 *Difractogramele de raze X înregistrate la unghiuri mari pentru materialele preparate pe suporturile obținute prin infiltrarea topiturii cu Al (**A**), Fe (**B**) și referințele sintetizate pe SBA-15(**C**), în formă calcinată*

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° şi două semnale de intensiăți mici la valori ale unghiului 2 theta de ~1,6 respectiv ~1,7°, confirmând organizarea porilor în sistem hexagonal *p6mm*. Cele trei picuri de difracţie, 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 22º 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 materialelor de referință, putem identifica pentru toate cele trei probe, picuri de intensitate crescută, mai ales pentru probele monometalice, în cazul probei CuCo/S intervenind efectul de sinergism 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.

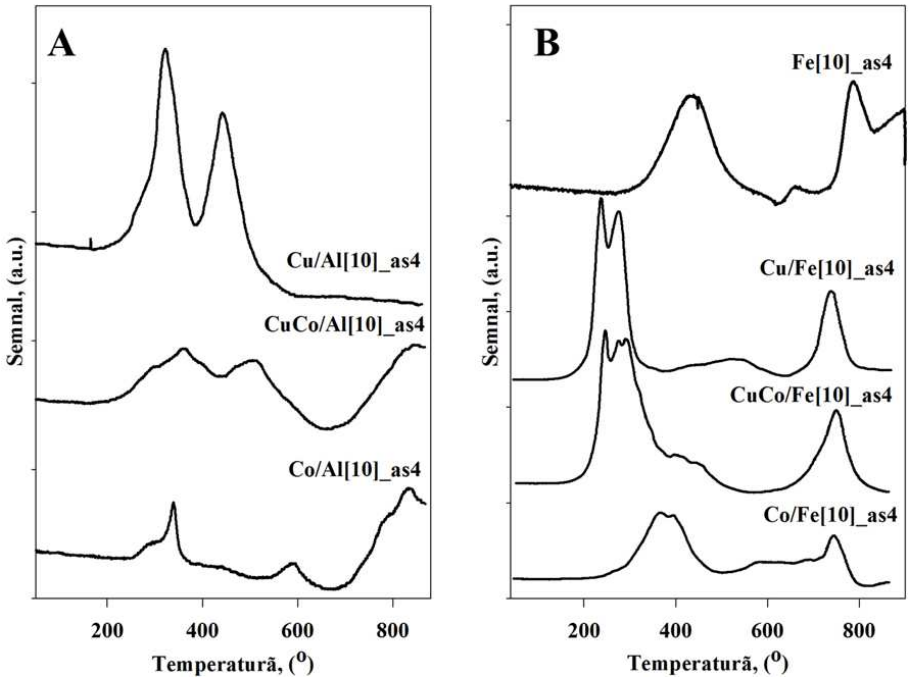


Figura IIII.31 *Profile RTP pentru materialele catalitice ce conțin Cu și/sau Co pe suporturile Al[10]_as4 (**A**) și Fe[10]_as4 (**B**)*

Reductibilitatea probelor a fost investigată cu ajutorul metodei de reducere cu hidrogen în condiții de temperatură programată, profilele RPT fiind înregistrate până la o temperatură de reducere de 900 °C (**Figura.III.31**). Profilul reducerii materialelor oferă informaţii despre natura fazelor reductibile, a dimensiunii particulelor care conţin cationii reductibili, precum şi a interacţiilor dintre metal şi suport, iar în cazul particulelor bicomponente, despre interacțiunea dintre cele două elemente. Se poate observa că fiecare metal are un comportament diferit în funcție de suportul pe care este depus. Astfel, în ceea ce privește suportul Al[10]_as4 putem identifica următoarele comportamente:

i. Materialul ce conține Cu prezintă două maxime în profilul de reducere termoprogramată ce pot fi atribuite astfel: primul pic, identificat la o temperatură de ~320 ºC poate fi atribuit reducerii ionilor de Cu^{2+} la Cu^0 ce poate fi regăsit sub formă de particule de mici dimensiuni în interacțiune slabă cu suportul, și un al doilea pic la ~440 ºC specific NP care se află în interacțiune puternică cu suportul, fiind mai greu reductibile.

ii. Proba CuCo/Al[10]_as4 prezintă un prim pic la o temperatură de ~295 ºC ce poate fi atribuit reducerii ionilor de Cu^{2+} la Cu^0 de dimensiuni mici în interacțiune slabă cu suportul, urmat de două picuri la temperaturi de 360 și 515 ºC caracteristice temperaturilor de reducere a ionilor de Cu și respectiv Co ce fac parte din spinelul de forma $Cu_xCo_{3-x}O_4$ care este instabil la reducere formându-se astfel cele două specii de oxid de Cu și respectiv Co care se reduc la temperaturi diferite (Wang et al., 2012). Al patrulea pic de reducere poate fi atribuit aluminatului de Co care are nevoie de temperaturi ridicate pentru a putea fi redus, în acest caz temperatura necesară fiind de 825 ºC.

iii. Materialul Co/Al[10]_as4 prezintă un pic larg la temperatura de 340 ºC ce este atribuit reducerii în două etape a ionilor de cobalt din spinelul Co_3O_4 (Dragoi et al., 2015; Chirieac et al., 2016), urmat de reducerea la 590 ºC specifică ionilor de Co aflați în interacțiune puternică cu suportul (Sirijaruphan et al., 2003), iar ultimul pic poate fi atribuit reducerii speciilor de Co(II) în coordinare octaedrică aflându-se într-o interacțiune puternică cu suportul (Janas et al., 2007), formând faze de aluminat de cobalt, silicat de Co sau Co NP în micropori.

În cazul seriei preparate pe suportul Fe[10] (**Figura III.31.B**) putem identifica un comportament diferit al fazelor active față de seria pe Al[10]. Astfel, profilul RTP pentru suportul utilizat prezintă două picuri intense de reducere la valori ale temperaturii de 430 și 785 ºC fiind caracteristice celor două etape de reducere a ionilor de fer (Wang et al., 2013). Așa cum reiese din analizele realizate anterior (i.e., DRX unghiuri mari și MET) nu au fost identificate nanoparticule de dimensiuni mari în cazul materialului Fe[10], iar în urma bombardării electronice, au fost semnalate NP de fer în microporii materialului, probabil fiind în interacțiune puternică cu matricea de silice, având drept consecință temperatura înaltă de reducere la Fe^0. În cazul materialelor catalitice putem identifica următoarele comportamente:

i. Proba Cu/Fe[10] prezintă două picuri de reducere la 235 și 275 ºC care pot fi indexate reducerii nanoparticulelor de CuO de dimensiuni mai mari, confinat în pori (prezența acestuia fiind confirmată și de analiza BET prin prezența unui sistem dual de pori) și primei etape de reducere a ionilor de fer, care a fost deplasată la temperaturi mai mici față de profilul pentru suport, cel mai probabil datorită unui efect sinergic între cele două metale. Picul larg de la 540 ºC poate fi atribui reducerii ionilor de cupru foarte bine dispersați care se află în interacțiune puternică cu suportul, iar picul de la 740 ºC este specific celei de-a doua etape de reducere a ionilor de fer fiind de asemenea deplasat la valori mai mici datorită interacțiunii cu ionii de cupru.
ii. Materialul ce conține ambele faze active, are un profil foarte asemănător cu proba monometalică de Cu, acest comportament fiind uzual în cazul impregnării simultane a celor doi componenți (Dragoi et al., 2013). Totuși putem observa unele diferențe și anume un pic de reducere la 290 ºC caracteristic ionilor de Co ce fac parte din spinelul de forma $Cu_xCo_{3-x}O_4$ care este instabil la reducere, formându-se cele două specii de oxid de Cu și respectiv Co care se reduc la temperaturi diferite și un al doile pic larg la valori ale temperaturii de reducere de 395 ºC care poate fi atribuit ionilor de cobalt în interacțiune slabă cu suportul care nu au intrat în componența spinelului.
iii. În cazul probei ce conține doar Co putem observa un profil RTP diferit, cu un pic de reducere cu două maxime la 365 și respectiv 395 ºC specific nanoparticulelor de Co_3O_4 de dimensiuni mai mari aflate în interacțiune slabă cu suportul (Xue et al., 2012) și primei etape de reducere a ionilor de fer din suport. De asemenea, mai poate fi identificat un pic de reducere la valori ale temperaturii de 740 ºC specific celei de-a doua etape de reducere a ionilor de fer.

Pentru confirmarea rezultatelor obținute anterior, materialele catalitice în formă calcinată au fost supuse analizei prin microscopie electronică de transmisie, urmărindu-se arhitectura porilor, dimensiunea particulelor de fază activă și dispersia acestora. Așa cum reiese și din analizele efectuate premergător MET, se poate constata faptul că în cazul tuturor probelor, structura tipică de tip SBA-15 se menține și după etapa de impregnare, uscare și calcinare, 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 particule 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 foarte bună a fazelor active catalitic, 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

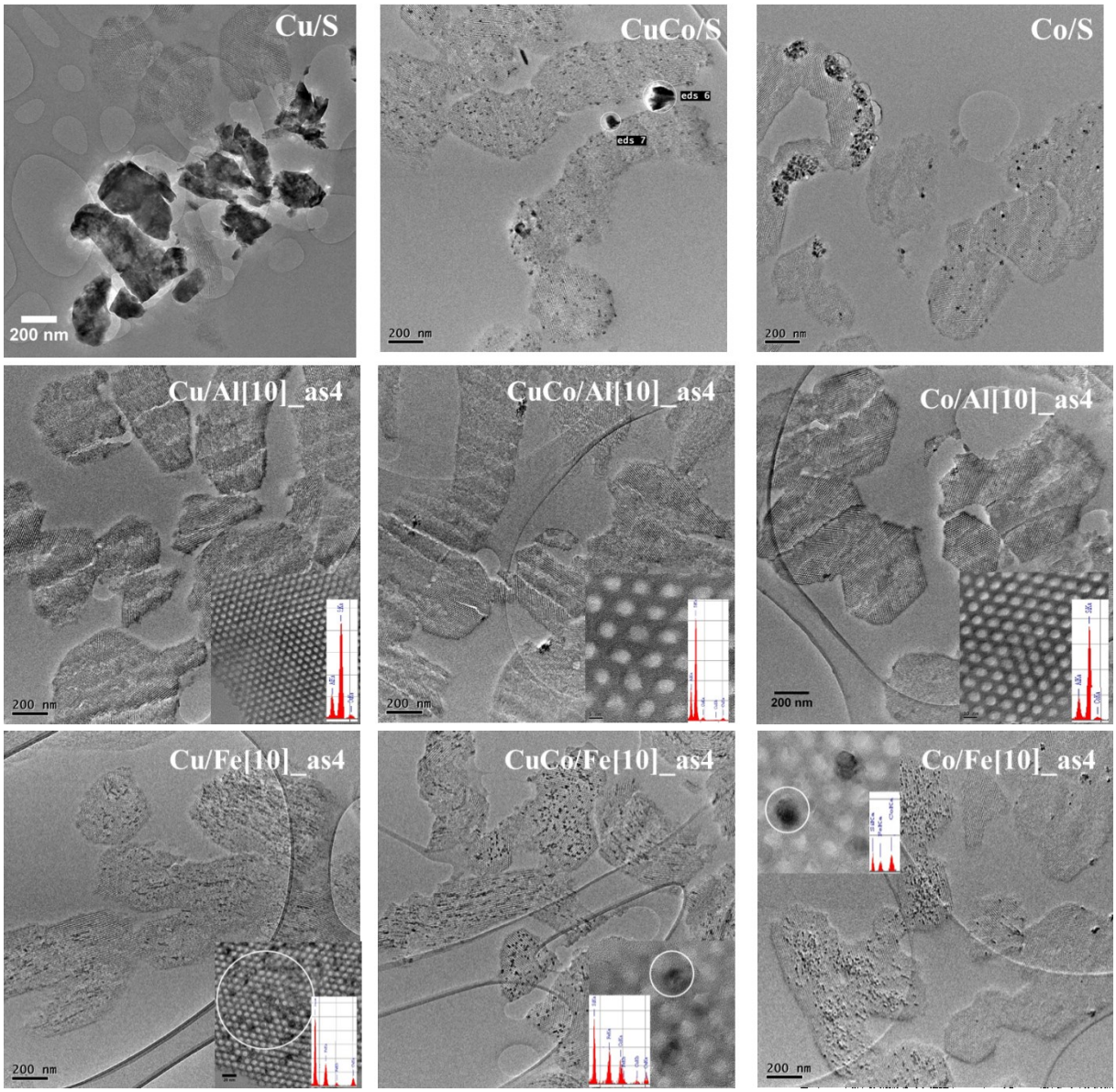


Figura III.32 *Imagini MET pentru probele încărcate cu Cu și/sau Co în formă calcinată*

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 catalitic active, deși se

regăsesc în totalitate în interiorul mezostructurii, nu au mai atins acelaşi nivel de dispersie ca în cazul celor depuse pe suportul cu Al, însă dimensiunile nanoparticulelor corespunzătoare acestora nu depăşesc dimesiunea porilor şi doar pe alocuri sunt confinate în pori. În cazul tuturor celor trei probe se poate observa faptul că în vecinătatea particulelor de dimensiuni
mai mari se pot identifica particule de mici dimensiuni atât în interiorul porilor cât şi în pereții suportului.

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

3.2.3. APLICAȚII CATALITICE

3.2.3.1. PROPRIETĂȚI CATALITICE ALE SUPORTURILOR

De-a lungul ultimilor ani, tratarea prin procese de oxidare a apelor uzate industriale care conţin poluanţi organici periculoşi a reprezentat un real interes atât pentru cercetarea fundamentală cât și cea industrială. Așa cum s-a discutat anterior, printre diferitele procese de oxidare avansată, procesul Fenton se bazează pe utilizarea apei oxigenate şi a ionilor de Fe^{2+} pentru formarea de radicali activi OH•, care sunt capabili să degradeze diferiţi compuşi organici. Comparativ cu alte sisteme de oxidare avansată, procesul Fenton implică utilizarea condiţiilor blânde de reacţie datorită proprietăţilor redox ale cationilor metalici utilizaţi, dar îndepărtarea ferului este problematică necesitând etape suplimentare de separare și determinând creşterea costurilor generale. Pentru a depăşi dezavantajele majore ale procesului omogen, au fost preparaţi catalizatori eterogeni care conţin fer, utilizaţi în sisteme de tip Fenton pentru a cataliza oxidarea diferiţilor compuşi organici. Din păcate catalizatorul poate suferi otrăvirea centrelor active pe parcursul procesului de oxidare, datorită reacţiei intermediarilor care are loc prin adsorbţia pe suprafaţa catalizatorului, conducând astfel la inactivarea progresivă a suprafeţei catalizatorului (Zhong et al., 2011).

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 topiturii (MI)” 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 mineralizarea a carbonului organic și stabilitatea catalizatorilor împotriva leaching-ului.

Figura III.33 ilustrează eficacitatea în eliminarea colorantului pentru materialele sintetizate prin metoda ”*infiltrării topiturii*”. 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. Activitatea mai mare a probei Fe[10]_as8 poate fi pusă pe seama dimensiunii puțin mai mari a particulelor de oxid de fer și a gradului mai crescut de accesibilitate, deoarece așa cum reiese din analizele efectuate pentru caracterizarea probelor, materialul Fe[10]_as4 conține specii foarte bine

dispersate, cu dimensiuni sub 3 nm, localizate în micropori sau în pereții amorfi ai suportului, fiind astfel mai greu accesibile reactantului voluminos. Materialele sintetizate la

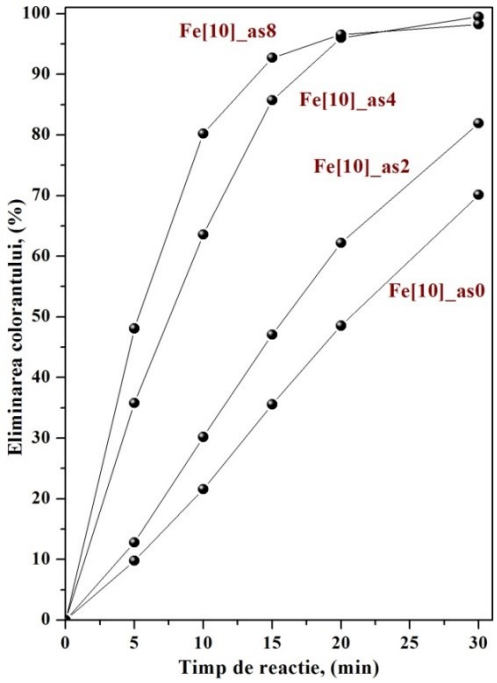


Figura III.33. *Eficacitatea în eliminarea colorantului în funcție de timp pentru catalizatorii Fe/SBA-15 la diferiți timpi de infiltrare (condiții de reacție: 100 mg* L^{-1} *RR120, 1 g* L^{-1} *catalizator,* pH_i*=3.5, 4 mmol* L^{-1} H_2O_2*, 50 °C).*

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. Prezența ferului, în matricea de silice, în formă înalt dispersată joacă un rol extrem de important în activitatea catalitică deoarece aceste specii sunt responsabile pentru formarea radicalilor liberi hidroxil. Astfel, putem afirma că deși în afară de proba fără tratament termic (Fe[10]_as0) toate celelalte materiale prezintă un grad de dispersie înalt, cu încorporarea completă a speciilor de fer în mezostructură, dimensiunea NP determină activitatea catalitică.

Putem astfel concluziona faptul că prin metoda MI s-au obținut materiale catalitice de calitate, care pot fi utilizate cu succes în reacția de oxidare Fenton. Acest studiu necesită investigații suplimentare pentru evidențierea stabilității catalizatorilor împotriva leaching-ului. De asemenea, s-a observat că odată cu creșterea timpului de infiltrare aplicat materialelor sintetizate, crește și gradul de dispersie a speciilor de fer, stabilizându-se în micropori sau în pereții amorfi ai suportului, formând asfel interacțiuni puternice cu suportul, fapt confirmat și de analizele realizate pentru caracterizarea fizico-chimică a catalizatorilor.

3.2.3.2. PROPRIETĂȚI CATALITICE ALE METALELOR TRANZIȚIONALE DEPUSE PE SUPORT

Proprietățile catalitice ale materialelor caracterizate anterior au fost evaluate în reacția de hidrogenare a cinamaldehidei. Testul catalitic a fost realizat într-un reactor sub presiune (10 bar), în fază lichidă, în următoarele condiții: temperatura de 130 ºC, 1 ml trans-cinamaldehidă, 40 ml iso-propanol 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 reducere utilizată premergător testului catalitic. Așa cum reiese din profilul RTP doar o parte din speciile de Cu se reduc la temperaturi mai mici de 350 ºC (temperatura de activare înainte de testul catalitic), catalizatorul prezentând un pic intens la ~ 420 ºC specific reducerii Cu aflat în interacțiune puternică cu suportul, care nu a fost activat în condițiile de reacție. Pentru celelalte două probe activitatea scade dramatic, deoarece așa cum reiese din profilul RTP, în cazul catalizatorului bimetalic (CuCo/Al[10]_as4) 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.

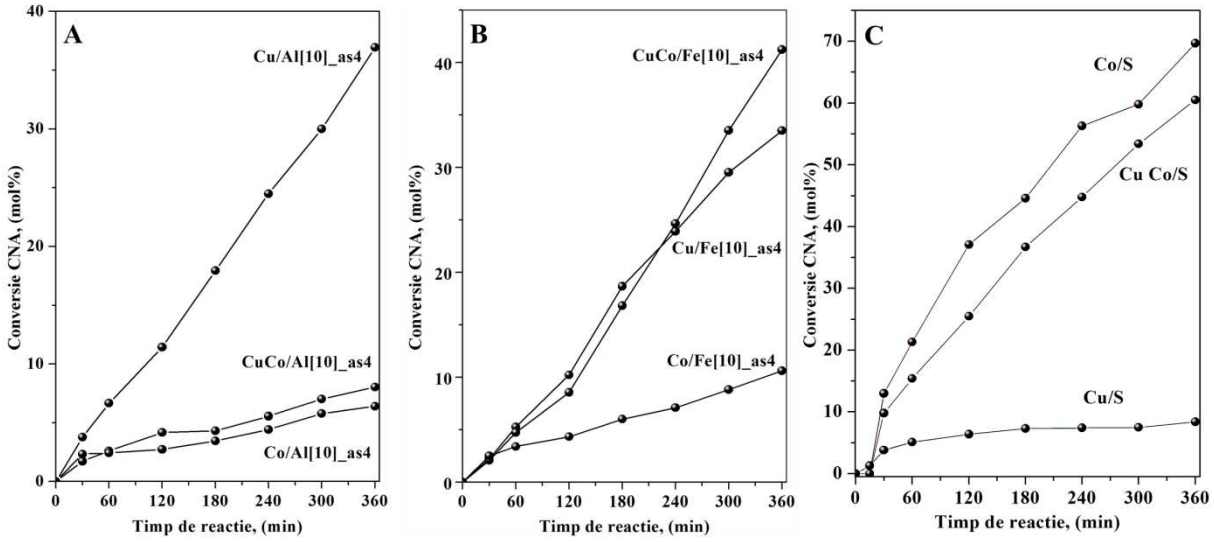


Figura III.34 *Activitatea catalitică a catalizatorilor pe suportul Al[10]_as4(**A**), pe suportul Fe[10]_as4 (**B**) și referințele pe suport de tip SBA-15 calcinat (**C**) (condiții de reacție: 0.265 mg catalizator redus, 1 mL CNA, 40 mL izopropanol, 10 bar H_2, 130 °C, 750 rpm)*

În ceea ce privește seria preparată pe suportul Fe[10]_as4, putem constata o creștere a activității în cazul catalizatorului bimetalic (CuCo/Fe[10]_as4) de aproximativ 4 ori, comparativ cu proba pe suportul cu Al, fapt datorat formării spinelului $Cu_xCo_{3-x}O_4$ 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 pe bază 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 fer nu au o influență benefică asupra activității catalitice a 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.

Probele utilizate ca referință prezintă activitate mai ridicată decât catalizatorii sintetizați pe suporturile ce conțin heteroatomi deoarece în urma impregnării se formează specii ușor reductibile, în interacțiune slabă sau medie cu suportul. Așa cum reiese din difractogramele de raze X, dimensiunea cristalitelor celor două faze active este mai mare pe silice față de materialele sintetizate pe suporturile funcționalizate, indicând prezența acestora fie la suprafața externă, fie confinate în porii suportului. Faptul că se obțin catalizatori înalt dispersați, stabili la sinterizarea care poate avea loc în urma etapei de reducere, conduce la aceste rezultate modeste pentru catalizatorii sintetizați pe suporturile cu conținut de heteroatomi.

În **Tabelul III.9** sunt redate rezultatele catalitice obținute în urma testării celor trei serii de catalizatori în reacția de hidrogenare a trans-cinamaldehidei. După cum se poate observa, 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, mai ales în cazul probei CuCo/Al[10]_as4 datorită formării de (alumino)silicați care sunt foarte stabili și greu reductibili. Selectivitatea la produsul dorit rămâne la valori de peste 40 % indiferent de gradul de conversie obținut. 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 %. Putem astfel concluziona că natura suportului are o influență drastică asupra dispersiei nanoparticulelor, a activității și chemoselectivității catalizatorilor.

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} ~ 20%]			
	P=10 bar; 130 °C, 1 mL CNA, 40 mL iPOH, 265 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 – isopropanol; +S_{PROD} la $X_{CNA} \leq 10\%$.

Concluzii

- în urma studiului de optimizare, s-a observat că un timp de infiltrare de 4 zile este suficient pentru încorporarea completă, sub formă înalt dispersată a precursorilor de fer în matricea de silice mezoporoasă;
- în cazul materialelor pe bază de Ga, condițiile de preparare necesită studii mai aprofundate, deoarece deși nu sunt observate faze la suprafața externă, oxidul de galiu se regăsește sub formă confinată în mezopori, acest lucru reprezentând un impediment în utilizarea sa în calitate de suport;
- după depunerea de faze catalitic active de Cu și/sau Co, s-au obținut catalizatori înalt dispersați și cu o stabilitate termică ridicată în cazul utilizării suportului pe bază de Al, în timp ce pe suportul cu conținut de Fe s-au obținut nanoparticule confinate în pori;
- în reacția de hidrogenare a cinamaldehidei s-au obținut rezultate modeste datorită termostabilității ridicate a nanoparticulelor metalice în condițiile de reducere utilizate;
- catalizatorul Cu/Al[10]_as4 prezintă a activitate ridicată comparativ cu probele sintetizate pe suportul cu Fe și cel fară conținut de heteroatomi;
- în reacția de oxidare Fenton, activități remarcabile au fost înregistrate pentru materialele preparate la 4 și respectiv 8 zile de infiltrare (eliminarea colorantului după 30 de minute de reacție), datorită prezenței speciilor de Fe foarte bine dispersate.

3.3. NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE MULTIFUNCȚIONALE HIBRIDE

3.3.1. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA SUPORTURILOR HIBRIDE DE 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).

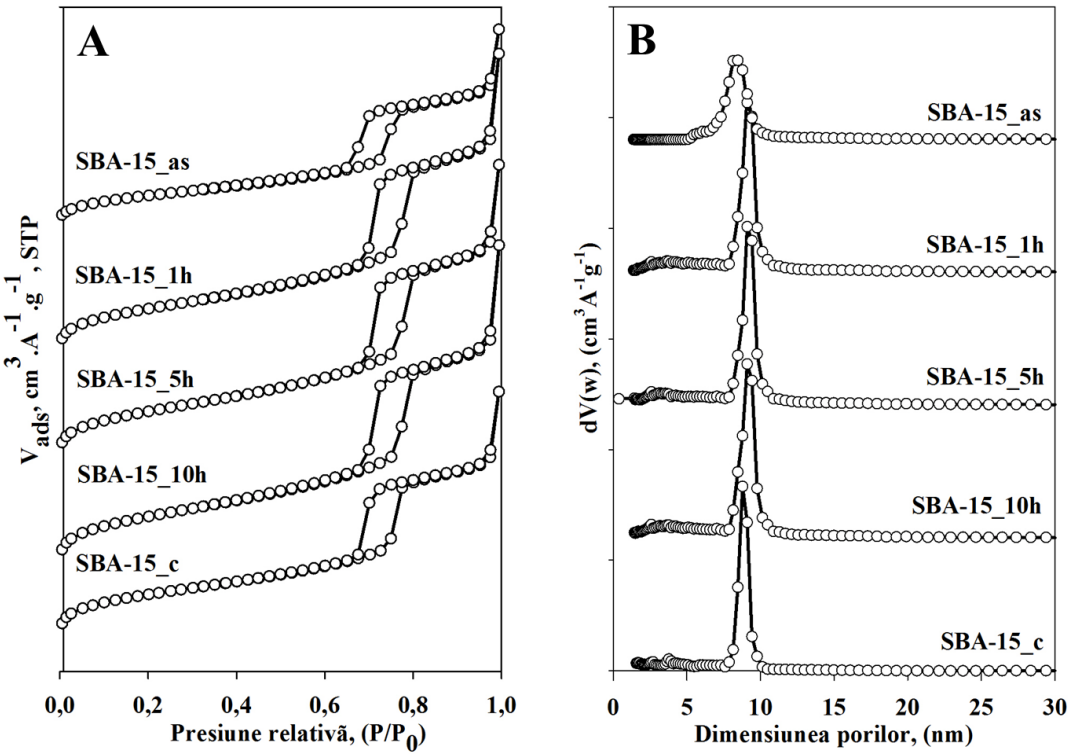


Figura III.35 *Izotermele de adsorbție/desorbție (A) și curbele de distribuție a mărimii porilor (B) pentru suporturile la diferiți timpi de extracție. Pentru comparație, se prezintă și izotermele și curbele de distribuție a mărimii porilor pentru SBA-15 necalcinat (as) și calcinat (c).*

Porozitatea probelor de tip SBA-15 în formă calcinată, necalcinată și extrasă a fost analizată cu ajutorul fizisorbției azotului la -196 ºC. Izotermele și curbele de distribuție a mărimii porilor sunt prezentate în **Figura III.35**. Detalii despre proprietățile texturale derivate din aceste izoterme sunt cuprinse în **Tabelul III.10**. Se poate observa că izotermele pentru toate probele sunt asemănătoare (**Figura III.35.A**). Conform clasificării IUPAC, acestea sunt de tip IV, cu histerezis de tip H1, caracteristice materialelor mezoporoase cu pori cilindrici și paraleli (Zhao et al., 1998 a; Joo et al., 2002). În urma extracției este evitată contracția matricei mezoporoase datorată dehidroxilării și formării legăturilor de tip siloxan, în tip ce concentrația grupărilor silanol de la suprafață este menținută la valori mari (Setzer et al., 2002, Lifeng et al., 2011). Acest lucru este evidențiat prin diferențele dintre buclele de histerezis ale suporturilor extrase și cel calcinat, deoarece condensarea capilară în cazul probelor prin extracție are loc la presiuni relative (P/P_0) mai mari cuprinse între 0.67 și 0.82 față de suportul calcinat al cărui buclă de histerezis este cuprinsă între valorile 0.65 și 0.78.

Așa cum reise din **Figura III.35.B** probele prezintă o distribuție îngustă a porilor, dovadă a prezenţei porilor cilindrici şi paraleli cu dimensiuni omogene ale diametrelor în domeniul mezoporilor, cu valori de 9 nm pentru materialele extrase și 8.5 pentru materialul calcinat.

Tabelul III.10 *Proprietățile texturale ale suporturilor de SBA-15*

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)
SBA-15_as	391	0	1.16	0.00	8.3
SBA-15_1h	724	39	1.88	0.04	9.0
SBA-15_5h	802	69	1.86	0.05	9.0
SBA-15_10h	841	64	2.02	0.04	9.0
SBA-15_c	882	256	1.21	0.12	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.

Pe baza acestor izoterme, şi aplicând algoritmi specifici, s-au evaluat proprietățile texturale ale suporturilor preparate. Valorile obţinute sunt centralizate în **Tabelul III.10**. Se poate observa faptul că pentru mezostructurile pentru care eliminarea agentului de structurare s-a realizat prin extracție, valorile proprietăților texturale cresc odată cu creșterea timpului de extracție, ca urmare a eliberării graduale a mezoporilor și microporilor și mezoporilor secundari din peretele amorf. De observat că, suprafața și volumul microporilor au valori inferioare materialului calcinat ceea ce indică prezența unei părți din P123, în particular grupări EO, în porii din perete. Astfel, suprafața specifică are valori cuprinse între 724 și 841 m^2g^{-1}, volumul porilor este cuprins între 1.88 și 2.02 $cm^3 \cdot g^{-1}$, iar diametrul porilor este de 9 nm, în cazul probelor extrase față de 729 m^2g^{-1}, 1.57 $cm^3 \cdot g^{-1}$ și 8.5 nm, pentru materialul calcinat.

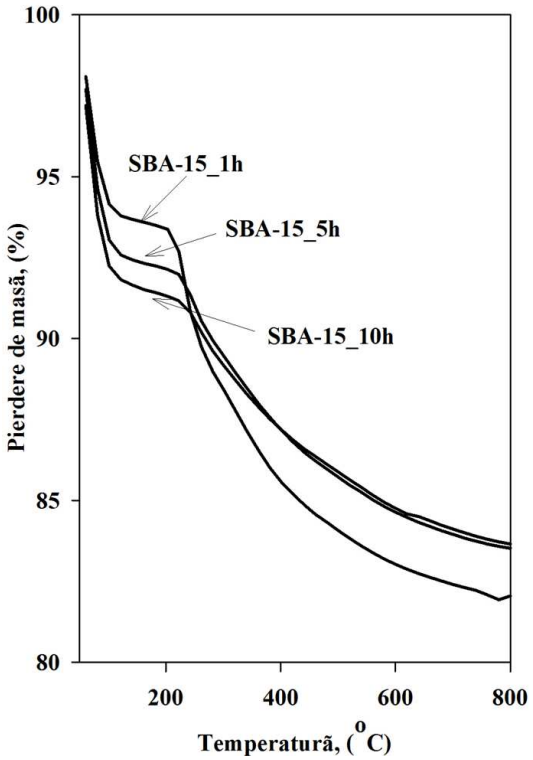


Figura III.36 *Curbele TG pentru suporturile extrase*

Rezultatele analizei termogravimetrice sunt redate în **Figura III.36.** Această analiză este efectuată pentru înregistrarea pierderilor de masă ce au loc în urma tratamentului termic aplicat materialelor, iar în urma acestei analize poate fi calculată cantitatea de agent de structurare care a rămas în suportul de tip SBA-15 în urma extracției cu etanol. În prima etapă a tratamentului termic are loc pierderea apei fizisorbite, care este eliminată până la temperatura de 150 ºC, apoi urmând o nouă pierdere de masă pusă pe seama descompunerii agentului tensioactiv P123 până la temperaturi de 350 ºC. Se poate remarca faptul că și după 10 ore de extracție cu etanol încă mai rămâne o cantitate de peste 10% agent de structurare în porii materialului.

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

Pentru a investiga efectul mediilor hibride de tip EO/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 dificil 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:

(i) 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.%);

(ii) în următoare 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;
(iii) în final, pe suportul optimizat, s-au despus particule bimetalice de tip CuNi și CuCo în care faza predominantă este cuprul.

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

În acest scop, s-au sintetizat materiale catalitice prin depunerea pe suporturile de silice SBA-15 a ionilor 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 la 500 ºC, pentru 6 ore, cu o viteză de încălzire de 1.5 ºC/min. Materialele astfel sintetizate au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic pentru evidențierea proprietăților texturale și structurale, fiind apoi testate în calitate de catalizatori în hidrogenarea cinamaldehidei.

Proprietățile texturale ale materialelor pe bază de cupru au fost analizate cu ajutorul fizisorbției azotului la 77K. Izotermele de adsorbție/desorbție, precum și curbele de distribuție a mărimii porilor sunt ilustrate în **Figura III.37**. Izotermele sunt de tip IV, cu o buclă de histerezis de tip H1, care sunt caracteristice materialelor mezoporoase cu pori cilindrici și paraleli. Se poate observa faptul că structura suporturilor utilizate pentru sinteză nu este alterată în urma etapei de impregnare (**Figura III.37.A**). Mai mult, faptul că brațele histerezisului sunt paralele între ele denotă absența confinării nanoparticulelor oxidice în porii materialelor. Acest lucru este evidențiat prin prezența unui singur maxim în cazul curbelor de distribuție a mărimii porilor (Sietsma et al., 2008). În cazul probei sintetizate pe suport calcinat, valorile proprietăților texturale sunt foarte apropiate de cele ale suportului de plecare, ceea ce poate fi explicat prin localizarea particulelor de oxid de cupru la suprafața externă a materialului de plecare. Curbele redate în **Figura III.37.B** pentru materialele ce conțin oxid de cupru ilustrează doar un maxim, corespunzător dimensiunii mezoporilor de 8 nm în cazul probelor sintetizate pe suporturile extrase și de 8.1 nm în cazul probei preparate pe suportul calcinat. Ca o observație generală putem afirma că nu se poate identifica o colapsare structurală a mezofazei ordonate în timpul impregnării suporturilor de tip SBA-15 în timpul tratamentelor termine aplicate (i.e. uscare și calcinare). De asemenea, nu pot fi identificate întârzieri în inchiderea buclei de histerezis, ceea ce denotă că mezoporii principali rămân liberi și că în timpul calcinării nu au avut loc îngustări semnificative ale porilor. Totuși, scăderea valorilor suprafețelor specifice și a volumului poros sugerează localizarea precursorilor oxidici în mezoporii suporturilor SBA-15.

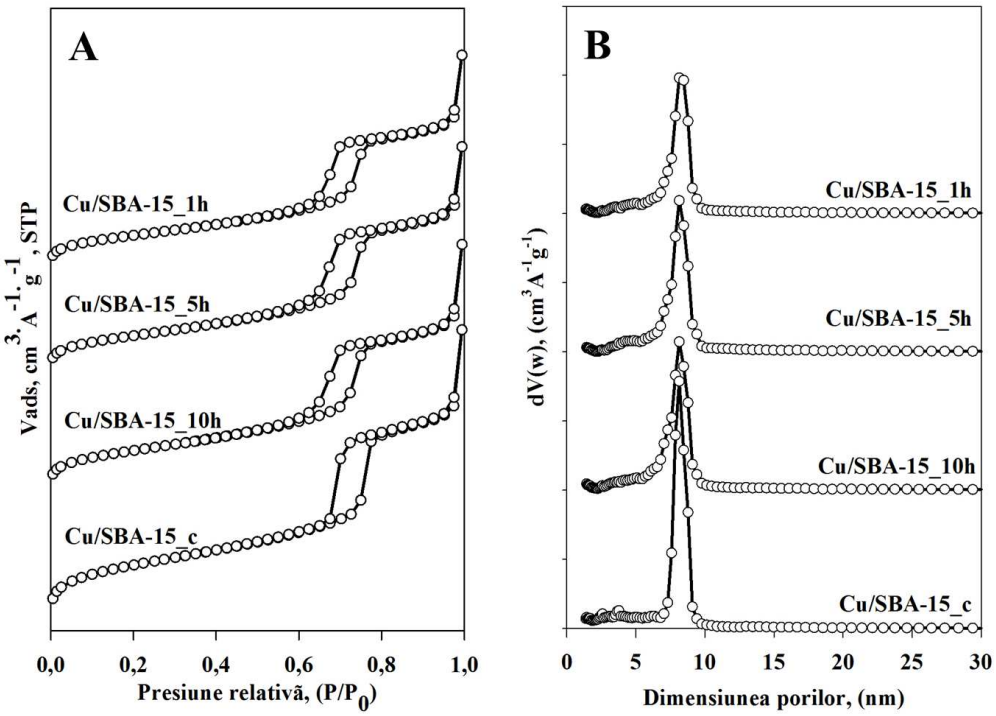


Figura III.37 *Izotermele de adsorbție/desorbție (A) și curbele de distribuție a mărimii porilor (B) pentru materialele catalitice pe bază de cupru sintetizate pe suporturile extrase la diferiți timpi*

Valorile calculate cu ajutorul analizei elementale pentru probele calcinate ce conțin cupru sunt redate în **Tabelul III.11**. Se poate constata că în cazul probelor sintetizate pe suporturile extrase, cantitățile de cupru sunt puțin mai mari față de cele teoretice, acest lucru putând fi explicat prin diferitele cantități de agent de structurare rămase în suport în urma extracției.

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 $P/P_0 = 0.97$; 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.

Prin aplicarea de algoritmi specifici, s-au calculat valorile proprietăţilor texturale acestea fiind centralizate în **Tabelul III.11**. În linie cu cele discutate, valorile acestora scad faţă de cele ale suporilor utilizate. Cea mai mică diminuare se constată pentru proba Cu/SBA-15_c (701 m^2g^{-1} vs 729 m^2g^{-1} pentru suport) datorită faptului că particulele de CuO sunt situate exclusiv la exterior, scăderea explicându-se prin poziţionarea unora dintre particulele oxidice

în zona deschiderii canalelor mezoporoase. La cealaltă extremă se situează probele sintetizate pe suporturile extrase care prezintă o scădere a suprafeței specifice cu aproximativ 300 m^2g^{-1} față de SBA-15, a volumului poros cu 0.6 $cm^3 \cdot g^{-1}$ și a diametrului porilor cu 1 nm. Acest lucru denotă faptul că oxidul de cupru a fost încorporat cu succes în porozitatea suporturilor însă, așa cum reiese din izotermele prezentate anterior, fără a fi confinat în mezostructură ci fiind înalt dispersat. Deoarece și valorile proprietăților microporoase scad la jumătate putem presupune faptul că o parte din CuO se regăsește în microporii materialelor.

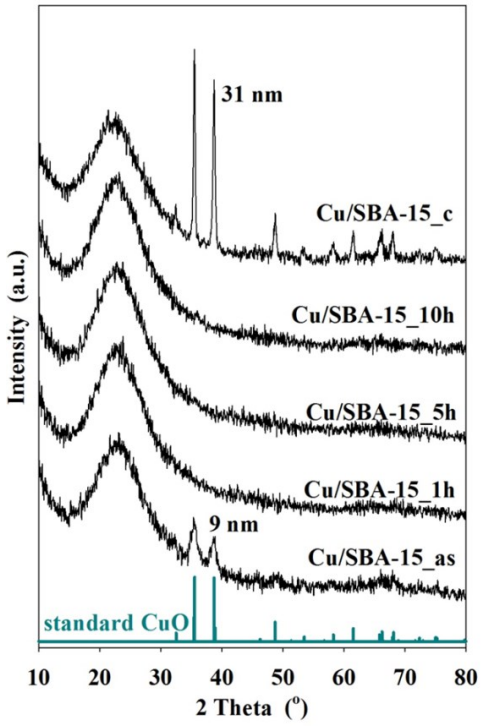


Figura III.38 *Difractogramele de raze X înregistrate la unghiuri mari pentru materialele ce conțin forme oxidice de cupru*

Difractogramele de raze X la unghiuri mari, înregistrate pentru materialele calcinate în intervalul $2\theta = 20 - 80°$ sunt redate 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 metalic 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 (cu dimensiuni sub limita de detecție a difracției de raze X care este de ~ 3 nm). 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 influențează dispersia și implicit, dimensiunea medie a NP, conducând la NP mai

mici decât cele preparate pe suport calcinat. Pe de altă parte o extracție parțială în urma căreia rămân ~ 10-15 % reziduuri organice au un rol crucial asupra dispersiei.

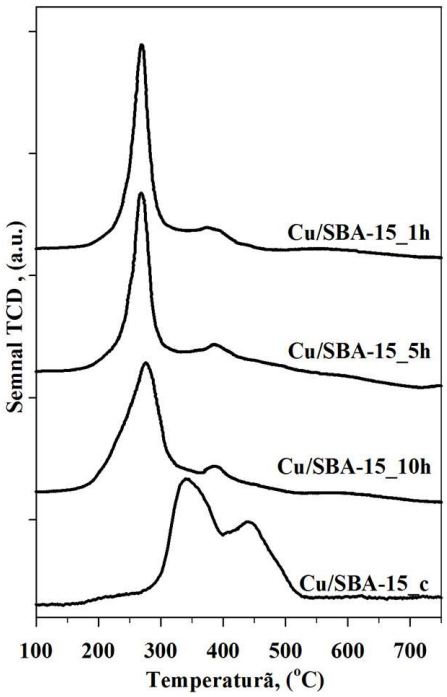


Figura IIII.39 *Profile RTP pentru materialele catalitice ce conțin Cu*

Reductibilitatea cationilor din nanoparticulele oxidice pe bază de cupru a fost studiată prin reducerere termoprogramată. De asemenea, pe baza temperaturilor de reducere s-au putut obţine informaţii în legătură cu dimensiunea nanoparticulelor oxidice, interacţiunea lor cu suportul şi localizarea lor în sistemul de pori ai silicei SBA-15. În **Figura III.39** sunt centralizate curbele RTP pentru cele patru probe. Materialul Cu/SBA-15_c este caracterizat de un pic principal, simetric și ascuțit la 344 ºC și un umăr la 500 ºC, ambele picuri fiind asociate reducerii Cu^{2+} la Cu^0 (Dragoi et al., 2013). Forma și maximul primului pic este atribuit CuO slab dispersat, în timp ce al doilea pic este caracteristic speciilor de cupru greu reductibile cum ar fi silicatul de cupru sau chiar CuO confinat în microporii suportului SBA-15. Conform literaturii, temperatura de reducere a oxidului de cupru depinde de dimensiunea particulei, temperaturile de reducere mai mici fiind asociate dispersiei înalte. Profilele RTP pentru probele sintetizate pe suporturile obținute prin extracție cu etanol prezintă aluri relativ asemănătoare. Toate cele trei eșantioane prezintă două maxime de reducere, un pic ascuțit, de intensitate ridicată, la 270 ºC caracteristic reducerii ionilor de Cu^{2+} la Cu^0 sub formă înalt dispersată, de dimensiuni mici și un umăr la 420 ºC care indică reducerea unor particule confinate în porii din perete. Reductibilitatea formelor oxidice crește cu scăderea dimensiunii particulelor, curbele RTP fiind în concordanță cu rezultatele DRX.

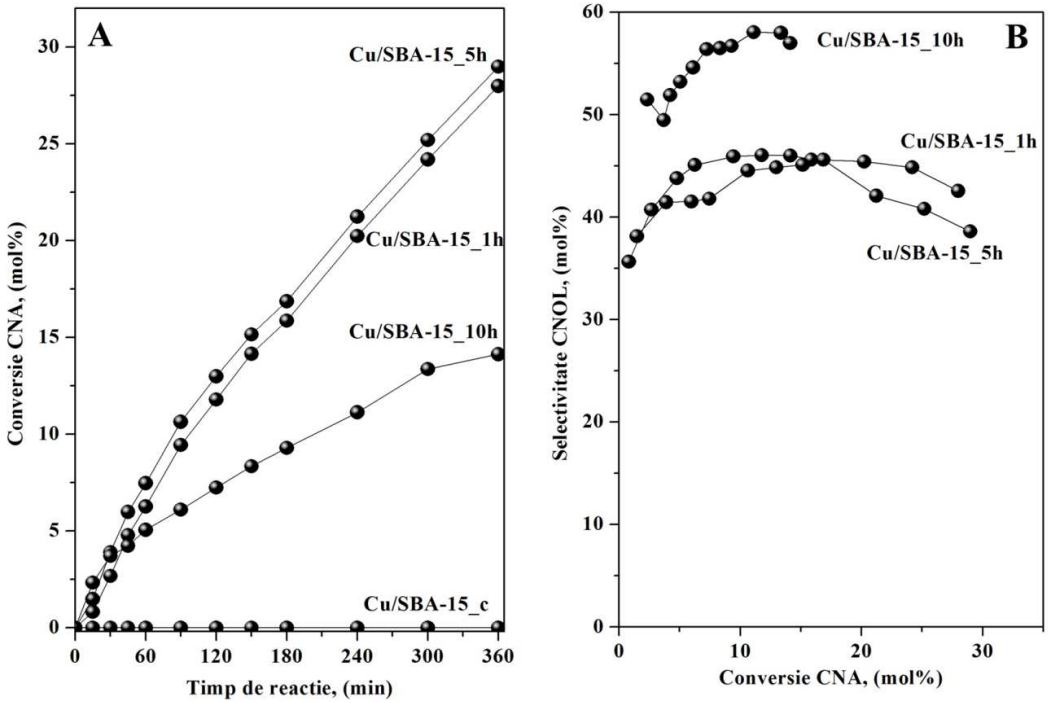


Figura III. 40 *Activitatea catalitică (A) şi selectivitatea (B)catalizatorilor pe bază de cupru (condiţii de reacţie: 0.265 mg catalizator redus, 1 mL CNA, 25 mL carbonat de propilen, presiune atmosferică, 150 °C, 900 rpm)*

Pentru evidențierea proprietăților catalitice, materialele au fost testate în hidrogenarea trans-cinamaldehidei în fază lichidă, la presiune atmosferică. În vederea utilizării în calitate de catalizatori, formele oxidice ale probelor au fost reduse la 350 ºC, sub flux de H_2 (1L h^{-1}), timp de 10 ore. Amestecul de reacţie este format din 1 mL de reactant (CNA) şi 25 ml carbonat de propilen în calitate de solvent. Reacția s-a desfăşurat sub reflux, la 150 °C, sub flux de H_2 (1 L/h). Pentru a elimina regimul difuzional reacţia a fost condusă la 900 rpm şi s-a folosit o granulație a catalizatorilor sub 0.12 mm.

Curbele de conversie și selectivitate sunt incluse în **Figura III.40** și așa cum se poate observa proba Cu/SBA-15_c este inactivă, fapt ce poate fi explicat prin prezența aglomerărilor cristalitelor de oxid de cupru pe suprafața externă a granulelor de SBA-15 (i.e. conform DRX dimensiunea particulelor de oxid de cupru este de 31 nm). 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 conţine două legături duble conjugate în catena laterală, C=C şi 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 metalic asupra dispersiei și dimensiunii cristalitelor.

3.3.2.2. SINTEZA ŞI 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 cinamaldehidei. 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 ºC, cu o rampă de 1,5 ºC min^{-1}, iar înainte de testul catalitic, acestea au fost reduse sub flux de H_2 la o temperatură de 350 ºC timp de 10 ore.

Materialele astfel preparate au fost caracterizate din punct de vedere textural prin fizisorbția azotului la 77K. Izotermele de adsorbție/desorbție și curbele de distribuție a mărimii porilor sunt redate în **Figura III.41**. Așa cum se poate observa, izotermele sunt de tip IV, cu buclă de histerezis de tip H1, caracteristice materialelor mezoporoase cu pori cilindrici ordonați (**Figura III.41.A**). Odată cu creșterea cantității de fază activă se modifică și aspectul izotermelor. În cazul probei cu 5% CuO, brațele buclei de histerezis se mențin paralele, ceea ce denotă un grad ridicat de ordonare. Mica întârziere în închiderea buclei poate fi explicată prin prezența nanoparticulelor de oxid de cupru în mezoporii materialului. Pe de altă parte, pentru probele cu încărcări mai mari, putem constata modificări ale histerezisului, care pot oferi informații despre localizarea nanoparticulelor în porii suportului și despre gradul de ordonare a materialului. Astfel, în ceea ce privește proba 10Cu/SBA-15_5h, forma histerezisului sugerează prezența nanoparticulelor de CuO confinate în porii suportului, rezultând astfel un sistem dual de pori. Izoterma de adsorbție/desorbție înregistrată pentru 20Cu/SBA-15_5h are un histerezis deplasat la presiuni relative mai mici, cuprinse între 0.45 și 0.75 ceea ce poate fi explicat prin alterarea ușoară a suportului, cu formare de mezopori largi, care conțin cel mai probabil NP de CuO confinate. Forma buclei de histerezis pentru proba cu 25 wt.% Cu precum și deplasarea la presiuni relative mai mici (i.e., 0.45-0.97) indică o alterare destul de puternică a texturii materialului care se explică prin blocaje masive ale mezoporilor cu nanoparticule de CuO. De asemenea, nu sunt excluse nici procesele hidrolitice care ar fi putut avea loc în timpul uscării si apoi, calcinării materialelor impregnate. Ținând cont de faptul că suportul a fost impregnat cu o cantitate destul de mare de azotat de cupru trihidrat și că uscarea s-a realizat la o temperatură moderată, este posibil ca, în timpul calcinării, evaporarea apei rămase după uscare să creeze o presiune capilară suficient de mare care să conducă la colapsarea rețelei de silice.

Curbele de distribuție a mărimii porilor (**Figura III.41.B**) sunt în acord cu izotermele de adsorbție/desorbție înregistrate. Putem observa că materialul cu 5 wt% CuO prezintă o

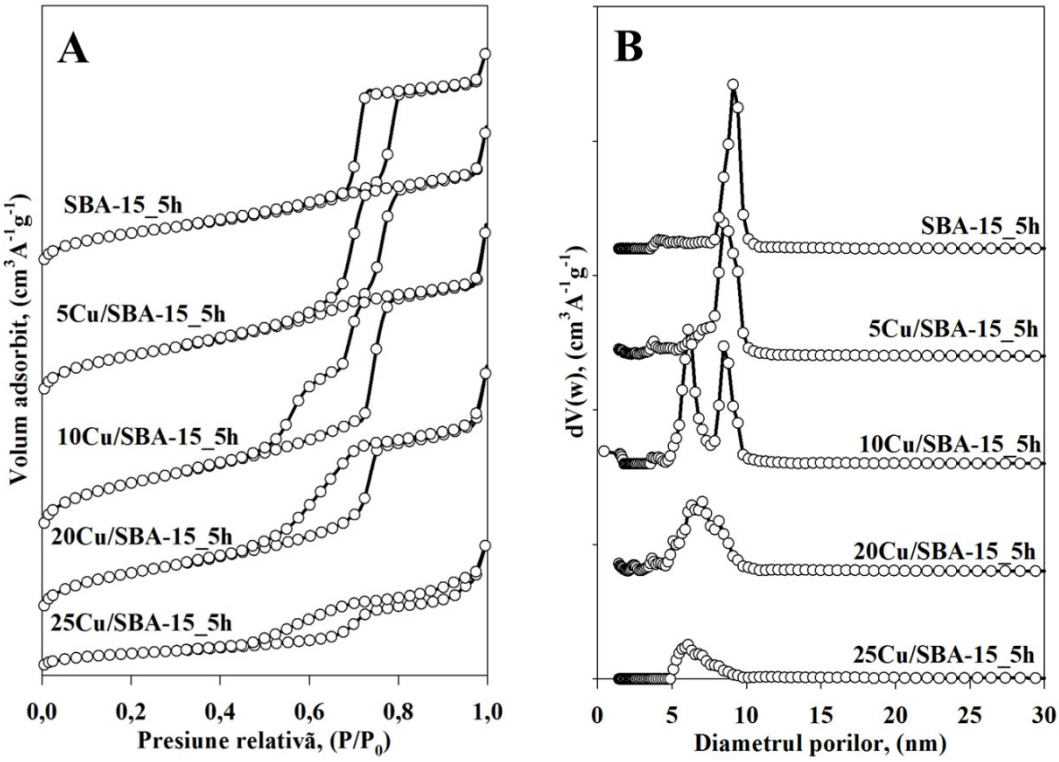


Figura III.41 *Izotermele de adsorbție/desorbție (**A**) și curbele de distribuție a porilor (**B**) pentru materialele Cu/SBA-15_5h cu grade diferite de încărcare*

distribuție îngustă a mărimii porilor, însă scăderea valorii față de cea a suportului utilizat este o primă dovadă a creșterii cristalitelor de CuO în mezoporii silicei SBA-15. În plus, această diminuare sugerează prezența unor nanoparticule cu dimensiuni mai mici decât diametrul porilor, cel mai probabil aflate sub formă înalt dispersată (Meynen et al., 2007). Curba de distribuție a probei cu 10 wt. % Cu prezintă două maxime la valori de 6.0 și respectiv 8.4 nm ceea ce poate fi explicat prin prezența zonelor cu oxid confinat în pori, dar și a zonelor în care faza activă este înalt dispersată. Pentru probele cu conținut ridicat de cupru (i.e., 20 și 25 wt. %) au fost înregistrate distribuții largi ale mărimii porilor ceea ce denotă o degradare a texturii materialului, așa cum s-a explicat mai sus.

În urma acestor analize, utilizând formule specifice, au fost calculate proprietățile texturale ale materialelor, valorile obținute fiind redate în **Tabelul III.12**. Toate valorile proprietăților texturale scad după impregnare, ceea ce reprezintă încă o dovadă a faptului că în urma impregnării are loc încorporarea fazei active în structura suportului. Se poate observa o contribuție destul de mică a microporilor la porozitatea suportului comparativ cu probele obținute după impregnare și calcinare. Acest rezultat se explică prin faptul că proba SBA-15_5h a fost analizată imediat după extracția cu etanol, când 10% din agentul de structurare era încă prezent în porii materialului, mai exact în micropori și mezopori secundari din peretele de silice, iar materialele cu conținut de CuO au fost analizate după calcinare la 500 ºC, când toată materia organică a fost eliminată din pori.

Tabelul III.12 *Proprietățile texturale, structurale și chemosorbția N_2O 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_2O la 60 °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	1.4	69.5	25.4
10Cu/SBA-15_5h	9.9	11.4	689	177	1.03	0.082	6.0 – 8.4	2.2	44.6	31.7
20Cu/SBA-15_5h	9.9	11.4	643	120	0.95	0.054	7.0	3.8	25.9	36.3
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 $P/P_0 = 0.97$; 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.

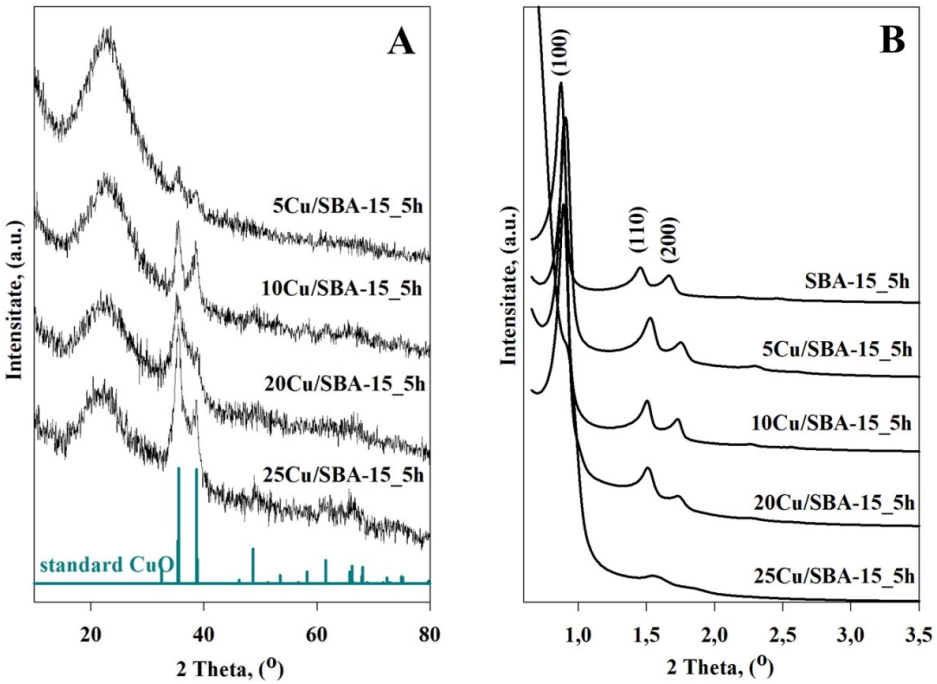


Figura III.42 *Difractogramele de raze X la unghiuri mari (**A**) și unghiuri mici (**B**) pentru materialele Cu/SBA-15_5h cu grade diferite de încărcare*

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 22º caracteristic silicei 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 la 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 silicei.

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 hexagonale 2D care ilustrează ordonarea mezoporoasă la mare distanță (Zhao et al., 1998 a, b; 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.

Gradul de reductibilitate și natura fazelor metalice generate în timpul sintezei și calcinării, precum și înteracțiunile metal-suport, au fost investigate prin reducerea termoprogramată. Profilele de reducere înregistrate pentru materialele cu diferite grade de încărcare cu oxid de cupru sunt redate în **Figura III.43**. Probele pe bază de Cu depuse pe suport SBA-15_5h, prezintă o creștere a dimensiunii cristalitelor de CuO odată cu creșterea cantității de Cu în probă de la 5 la 25 wt.% în timp ce reductibilitatea scade ușor cu aceasta. Totuși, nu se înregistrează temperaturi de reducere mai mari de 320 °C (caracteristice pentru CuO masic, situat în afara suportului) (Ungureanu et al., 2011), ceea ce indică faptul că este posibilă o dispersare foarte bună a fazelor de CuO, chiar și pentru un grad de încărcare de 25 wt. %, de exemplu, cu condiția selectării unui suport cu proprietăți favorabile stabilizării cuprului (i.e., conținând P123). Studiile de literatură au arătat că temperatura de reducere a CuO depinde de dimensiunea particulelor și de gradul de dispersie, temperaturile de reducere scăzute fiind asociate dispersiilor înalte (Tu et al., 2006; Zheng et al., 2005; Liu et al., 2005). Se poate observa că toate materialele prezintă un umăr la temperaturi de reducere de aproximativ 210 ºC caracteristic nanoparticulelor de dimensiuni foarte mici, sub 3 nm care se află în interacțiune puternică cu suportul (Tu et al., 2006). Proba 5Cu/SBA-15_5h prezintă un pic de reducere cu un maxim la 250 ºC specific reducerii Cu^{2+} la Cu^0 care face parte din nanoparticule de CuO cu dimensiuni mici, care se află în interacțiune puternică cu suportul sau în microporii acestuia. Pentru materialele cu grade mai mari de încărcare (i.e., cuprins între 10 – 25 wt%) au fost înregistrate picuri de reducere la temperaturi de aproximativ 260 ºC caracteristice CuO cu dimensiuni de maxim 8-10 nm confinat în pori (i.e., 10Cu/SBA-15_5h) sau în mezoporii largi formați prin alterarea suportului în urma etapei de calcinare (i.e., 20, 25Cu/SBA-15_5h) (Chen et al., 2009). Proba cu cel mai mare grad de încărcare, (i.e., 25 wt%) prezintă un al doilea maxim la 290 ºC care poate fi atribuit cristalitelor cu dimensiuni mai mari (i.e., 15-20 nm) localizate în mezoporii largi, formați în urma distrugerii pereților de silice.

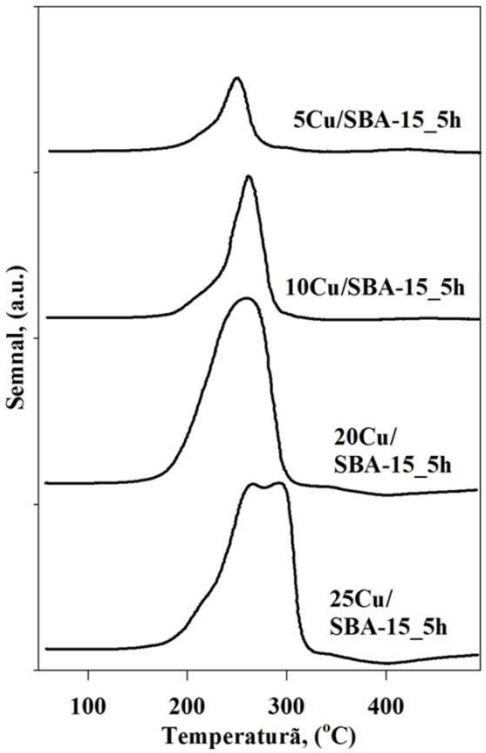


Figura III.43 *Profile de reducere termoprogramată pentru materialele cu diferite grade de încărcare cu CuO în formă calcinată*

În plus, după reducere la 500 °C, fazele metalice accesibile obținute pentru grade de încărcare mari sunt formate din NP de Cu^0 cu dimensiuni medii în jur de 3 nm, înalt dispersate pe suprafața catalizatorului (conform chemosorbției N_2O, v. **Tabel III.12**). Aceste rezultate sunt spectaculoase ținând cont de faptul că dintre metalele tranziționale nenobile depuse pe suport de silice, cuprul este cel mai greu de stabilizat prin impregnare chiar și la grade de încărcare mici, de până la 5 wt. % (Ungureanu et al., 2011)

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 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. Deoarece în urma analizei nu au putut fi identificate nanoparticule de CuO, materialul a fost supus bombardării electronice un timp îndelungat pentru a fi posibilă vizualizarea particulelor de dimensiuni sub 3 nm. 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

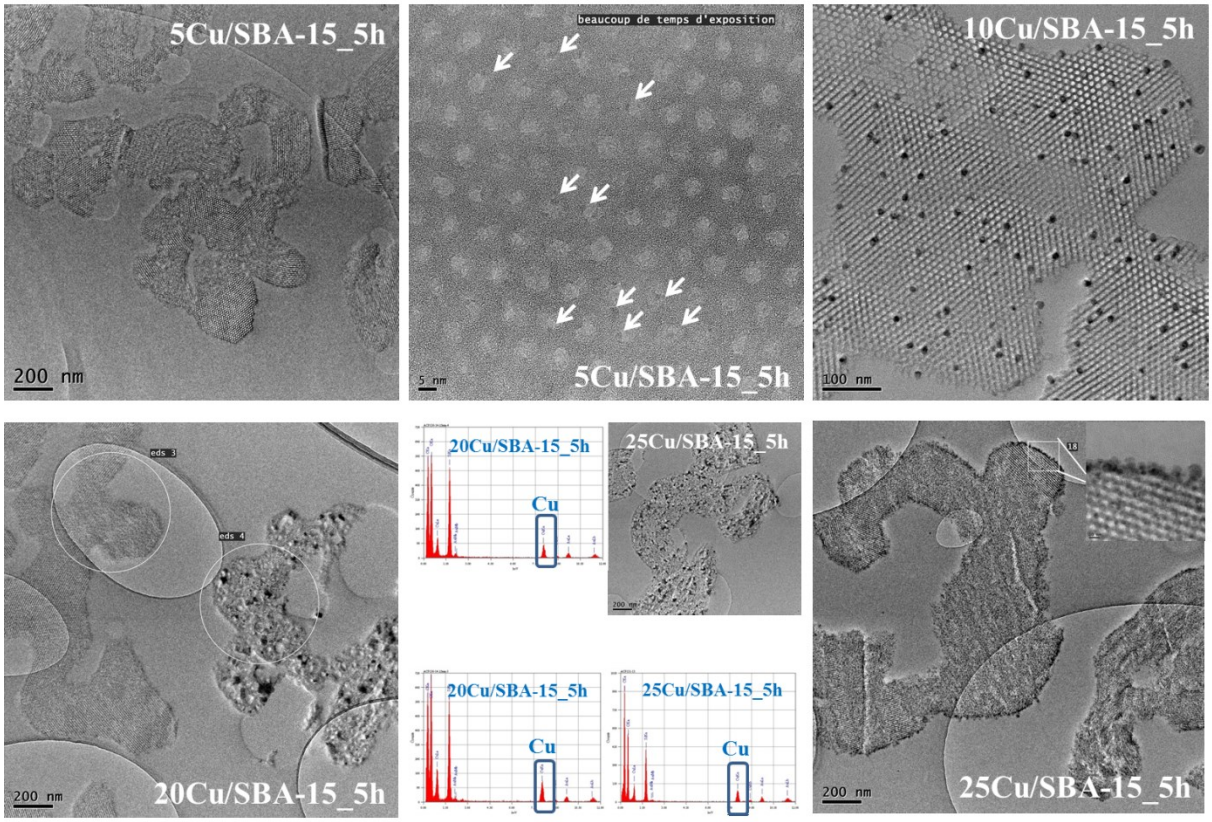


Figura III.44 *Imagini MET pentru materialele cu diferite grade de încărcare cu CuO*

analiza BET. Particularitatea acestor materiale o reprezintă distribuția neuniformă a NP de 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 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. 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 astfel preparați și caracterizați au fost testați în reacția de hidrogenare a cinamaldehidei în fază lichidă, sub presiune (10 bar H_2). 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 sintetizate prin metoda IWI MD pe suportul SBA-15 parțial extras (SBA-15_5h). După cum a fost menționat anterior în acest studiu, în mod obișnuit, catalizatorii pe bază de Cu nu prezintă activitate în reacția de hidrogenare a cinamaldehidei decât dacă sunt înalt dispersați pe un suport solid (Dragoi et al., 2013). Pe de altă parte, interacția metal-suport joacă un rol important, 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. 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 care precedă testul catalitic, speciile de cupru fiind în

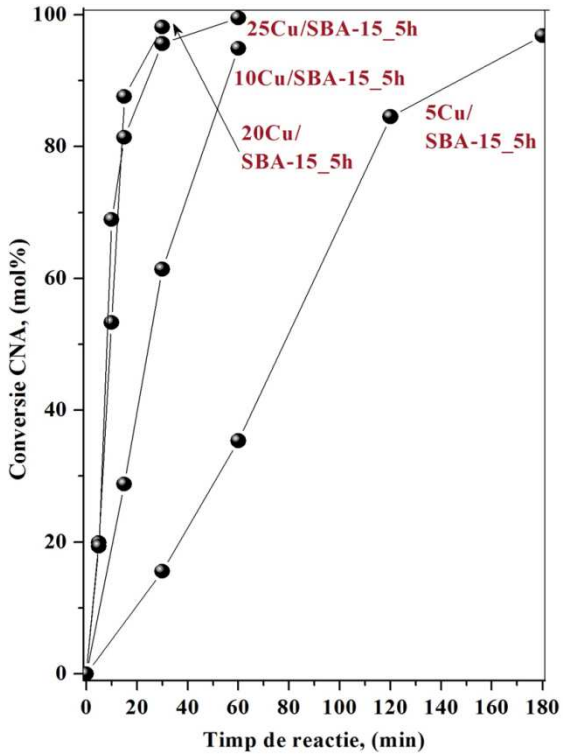


Figura III.45 *Activitatea catalitică a catalizatorilor pe bază de Cu cu diferite grade de încărcare (condiții de reacție: 265 mg catalizator redus, 1 mL CNA, 40 mL izopropanol, 10 bar H_2, 130 °C, 750 rpm)*

interacțiune puternică cu suportul. Utilizarea suportului hibrid, ce conține agent de structurare P123 în porii materialului SBA-15, face posibilă stabilizarea nanoparticulelor de cupru și obținerea de catalizatori pe bază de cupru cu activități catalitice remarcabile, la grade de încărcare foarte mari.

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_{CNA} ~ 20%]**			
	P=10 bar; 130 °C, 1 mL CNA, 40 mL *i*POH, 265 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	14.2	59.6	26.2
20Cu/SBA-15_5h	98.1	11.2	43	45.8
25Cu/SBA-15_5h	99.5	21.5	42.9	35.6

Timpul necesar pentru 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, deși față de ceilalți catalizatori pe bază de cupru, pentru probele cu grade de încărcare ridicate s-au obținut selectivități apropiate la alcoolul nesaturat și la HCNA (**Tabelul III.13**).

3.3.2.3. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOPARTICULELOR BIMETALICE DE CuNi ȘI CuCo DEPUSE PE SUPORTURI DE TIP P123/SBA-15

Studiile anterioare derulate în grupul nostru au arătat faptul că dispersarea și stabilizarea speciilor de cupru pe un suport anorganic, prin adăugarea unui al doilea metal, ca de exemplu, Ni este fezabilă doar până la un anumit raport dintre cele două elemente (Ungureanu et al., 2013). Astfel, s-a observat că la un raport care favorizează mult cuprul (i.e., 4:1), efectul sinergic între cele două elemente este atât de slab încât sinterizarea particulelor nu poate fi evitată, astfel, formându-se aglomerate mari de nanoparticule similare celor pentru proba de cupru monometalică. Ca urmare, 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

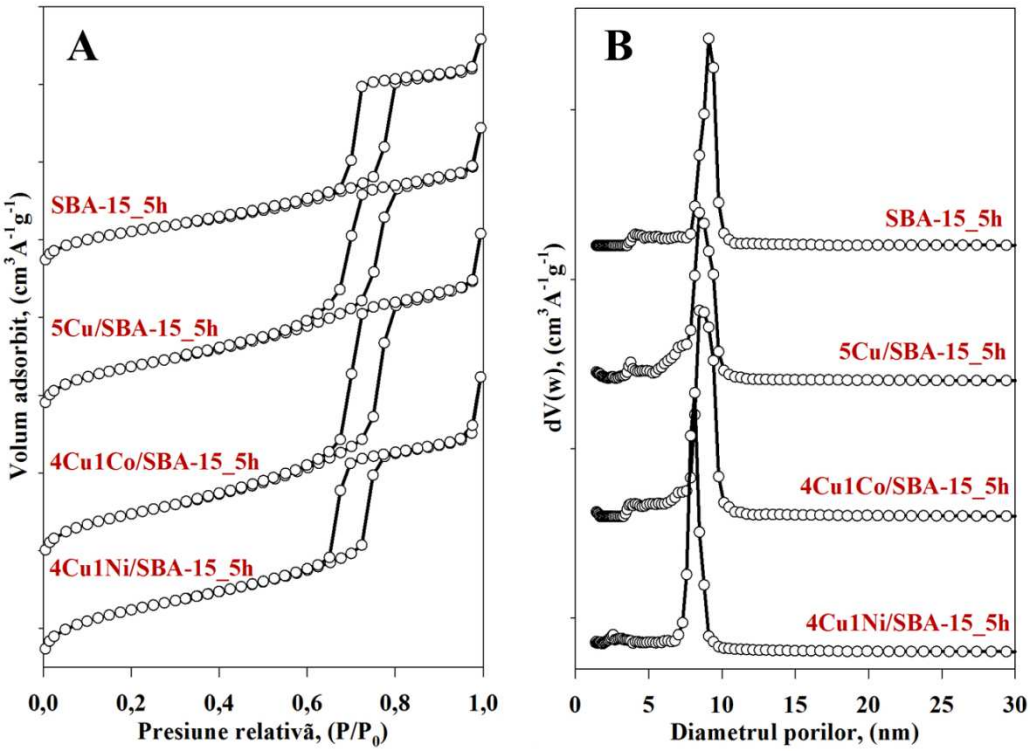


Figura III.46 *Izotermele de adsorbție/desorbție (A) și curbele de distribuție a mărimii porilor (B) pentru materialele în formă calcinată*

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}.

Proprietățile texturale ale materialelor în formă calcinată au fost analizate prin fizisorbția azotului la -196 ºC. Izotermele de adsorbție/desorbție corespunzătoare, precum și curbele de distribuție a mărimii porilor sunt ilustrate în **Figura III.46**. Se poate observa că izotermele pentru suportul SBA-15_5h și pentru materialele preparate prin metoda IWI-MD sunt similare (**Figura III.46.**A). Acestea sunt de tip IV, cu buclă de histerezis de tip H1, caracteristice materialelor mezoporoase cu pori cilindrici și paraleli (Zhao et al., 1998 a, b**;** Joo et al., 2002). Este evident faptul că prin impregnarea solidului SBA-15 cu soluție apoasă de azotați metalici urmată de uscare și calcinare nu a schimbat mezostructura suportului. Mai mult, menținerea brațelor buclelor de histerezis paralele indică absența confinării nanoparticulelor oxidice, care ar fi evidențiate prin apariția unui nou maxim în curbele de distribuție a mărimii porilor (Sietsma et al., 2008). Curbele pentru cele trei probe prezintă un singur maxim corespunzător valorii de 8.4 nm (**Figura III.46.B**), valoarea fiind puțin mai mică decât cea a suportului (i.e., 9.0 nm), indicând depunerea fazei oxidice în mezoporii suportului de tip SBA-15 sub formă de nanoparticule foarte bine dispersate.

Tabelul III.14 *Proprietățile texturale și structurale ale materialelor calcinate*

Probă	DRX unghiuri mici		Fizisorbția azotului				
	d_{100}, nm	a_0, nm	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_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
4Cu1Co/SBA-15_5h			656	33	1.21	0.009	8.4
4Cu1Ni/SBA-15_5h	9.1	10.5	699	156	1.01	0.069	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.

Tabelul III.14 redă valorile proprietăților texturale calculate prin aplicarea de algorimi specifici și valorile proprietăților structurale determinate din difractogramele de raze X la unghiuri mici. Aceste rezultate reprezintă încă un indicator al faptului că fazele oxidice rezultate în urma calcinării sunt localizate în mezostructura suportului, deoarece valorile proprietăților texturale sunt mai mici decât cele ale SBA-15_5h.

Difractogramele de raze X înregistrate la valori ale unghiului 2θ între 20 și 80º 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).

Extracția parțială a agentului de structurare oferă posibilitatea controlării proprietăților de suprafață ale suportului, având un efect pozitiv asupra speciilor ce urmează a fi încorporate în suport. În cadrul acestui studiu, obiectivul urmărit a fost de obținere a unei interacțiuni puternice fază metalică-suport pentru scăderea mobilității speciilor de suprafață în timpul calcinării în scopul obținerii unei dispersii înalte a fazelor active. Pentru atingerea acestui țel, a fost utilizat materialul mezoporos de tip SBA-extras 5 h în calitate de suport hibrid, pentru prepararea de catalizatori pe bază de metale tranziționale cu o dispersie ridicată. Pentru evidențierea avantajelor utilizării acestui tip de material în calitate de suport s-au luat în considerare următoarele aspecte:

- Eliminarea surfactantului prin extracție are ca rol menținerea structurii hexagonale, cu pori cilindrici ai mezostructurii de tip SBA-15 (care în urma calcinării suferă modificări structurale și texturale – contractarea rețelei anorganice și dehidroxilarea parțială – concentrație scăzută în silanoli) prin împiedicarea acestor efecte și prin menținerea concentrației grupărilor silanol de la suprafață nemodificată;
- Pe de altă parte, prezența resturilor de agent de structurare în pereții suportului are un efect benefic asupra dispersiei fazei active catalitic, deoarece se formează un spațiu de confinare între grupările hidrofile de tip EO și pereții anorganici care crește stabilitatea nanoparticulelor, scăzând posibilitatea confinării acestora în timpul tratamentelor termice.

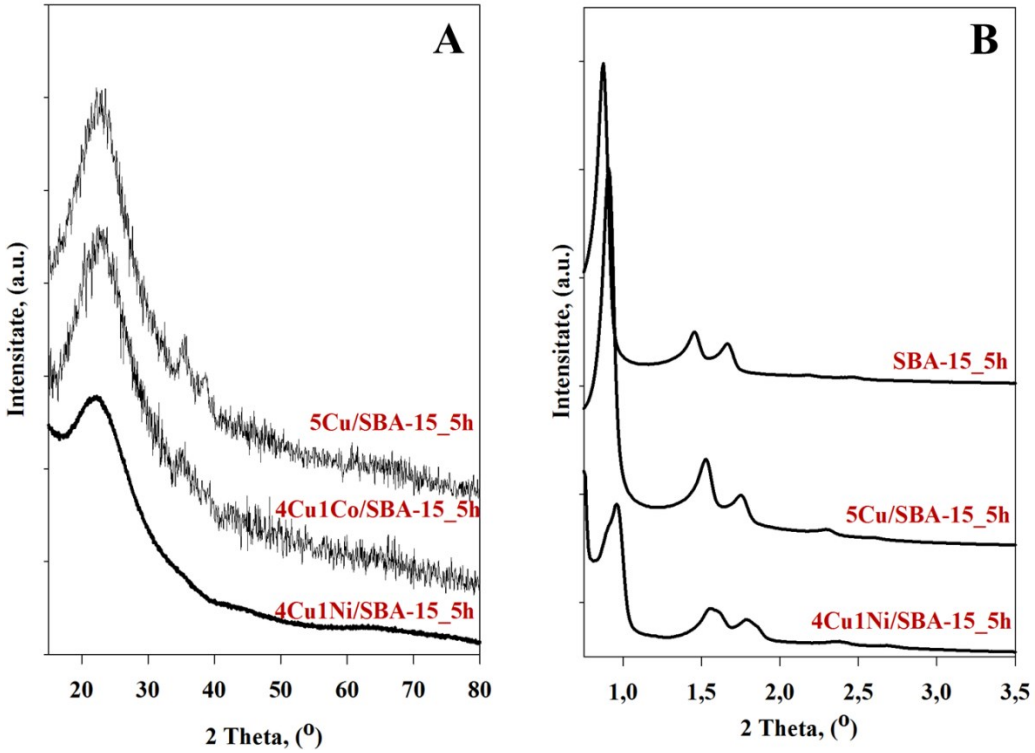


Figura III.47 *Difractogramele de raze X la unghiuri mari (**A**) și la unghiuri mici (**B**) pentru formele oxidice ale materialelor sintetizate pe suportul hibrid*

Figura III.47.B redă difractogramele la unghiuri mici înregistrate 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 a, b; Joo et al., 2002). Nu s-au observat modificări semnificative ale intensităților picurilor de difracție, ceea ce denotă o ordonare similară a mezoporilor 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.

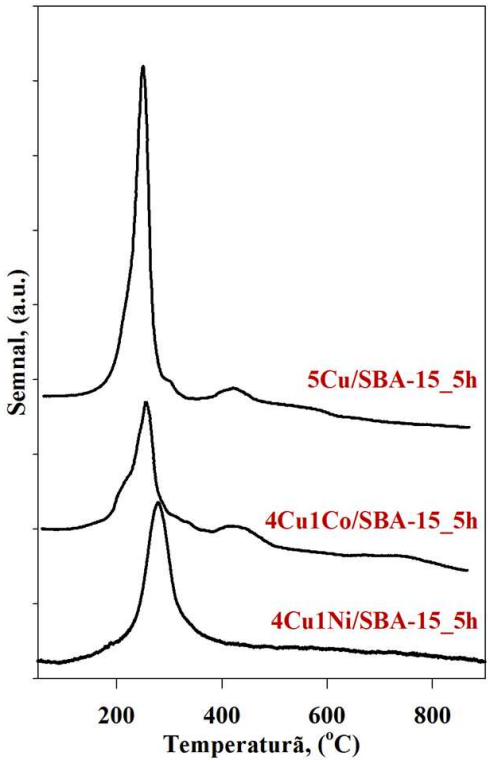


Figura III.48 *Profile RTP pentru materialele mono și bimetalice*

Gradul de reductibilitate, precum și natura fazelor metalice generate în timpul sintezei și etapei de calcinare, precum și interacțiile metal-suport și metal-metal au fost investigate prin reducerea termoprogramată. Profilele corespunzătoare sunt redate în **Figura III.48**. Proba 5Cu/SBA-15_5h prezintă un pic de reducere cu un maxim la 250 ºC specific reducerii Cu^{2+} la Cu^0 care face parte din nanopraticule de CuO care se află în interacțiune puternică cu suportul sau în microporii acestuia și un pic de intensitate scăzută la ~ 420 ºC care poate fi atribuit reducerii cristalitelor de dimensiuni mai mari, probabil confinate în porii primari, așa cum reiese și din analiza DRX. Același profil RTP, doar cu intensități mai scăzute, a fost înregistrat și pentru proba 4Cu1Co/SBA-15_5h, ceea ce indică faptul că procentul de Co adăugat la sinteză nu are un efect spectaculos asupra proprietăților nanoparticulelor de Cu, putându-se identifica doar un umăr la temperaturi de aproximativ 200 ºC care poate fi atribuit reducerii speciilor din spinelul de forma $Cu_xCo_{3-x}O_4$. În ceea ce privește proba ce conține Ni, se poate observa prezența unui singur pic de reducere la 280 ºC. Deși această temperatură de reducere ar indica prezența oxidului de cupru masic, acest lucru este puțin probabil, deoarece din analizele discutate anterior (i.e., BET, DRX) reiese un grad de dispersie ridicat. Picul de reducere este îngust, indicând o dispersie îmbunătățită a nanoparticulelor bicomponente, care sunt mai mici și cu dimensiuni în același interval de mărime (Ciocilteu et al., 2003). Deoarece speciile se regăsesc

sub formă de nanoparticule bicomponente, ar trebui luată în considerare și o interacțiune puternică metal-metal.

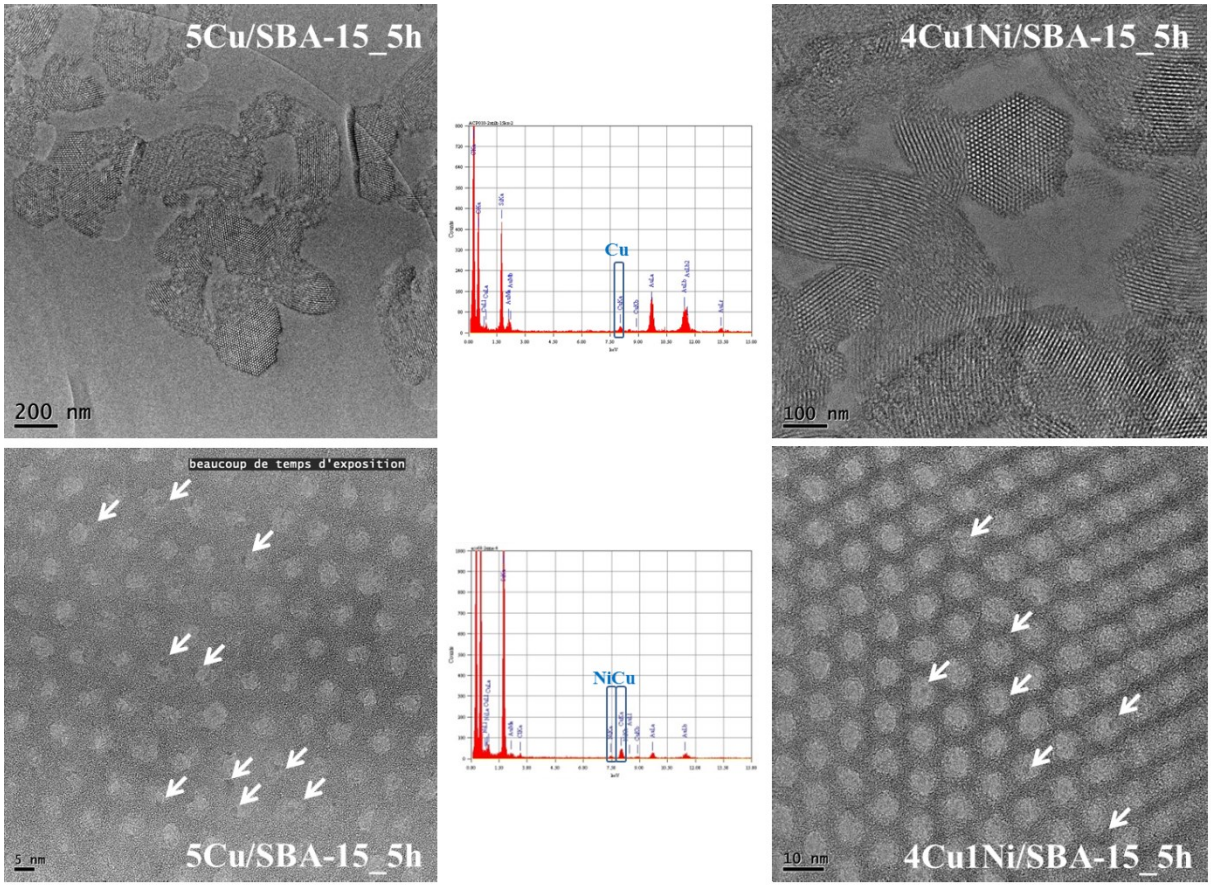


Figura III.49 *Imagini MET reprezentative pentru materialele oxidice*

Morfologia și dimensiunea nanoparticulelor, precum și localizarea acestora în porii suportului, au fost studiate cu ajutorul microscopiei electronice de transmisie. Imaginile reprezentative pentru cele trei materiale oxidice sunt redate în **Figura III.49**. Din rezultatele analizelor BET și DRX reise 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 foarte bine dispersate în pori, neputând fi observate particule 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. Aceste particule nu pot fi detectate prin DRX datorită dimensiunii lor scăzute, iar blocarea mezoporilor primari este evitată (datorită lipsei segregării fazelor). Microanaliza punctuală EDX (indiferent dacă a fost realizată pe zone largi sau focalizată pe o zonă de 5-10 nm) 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.

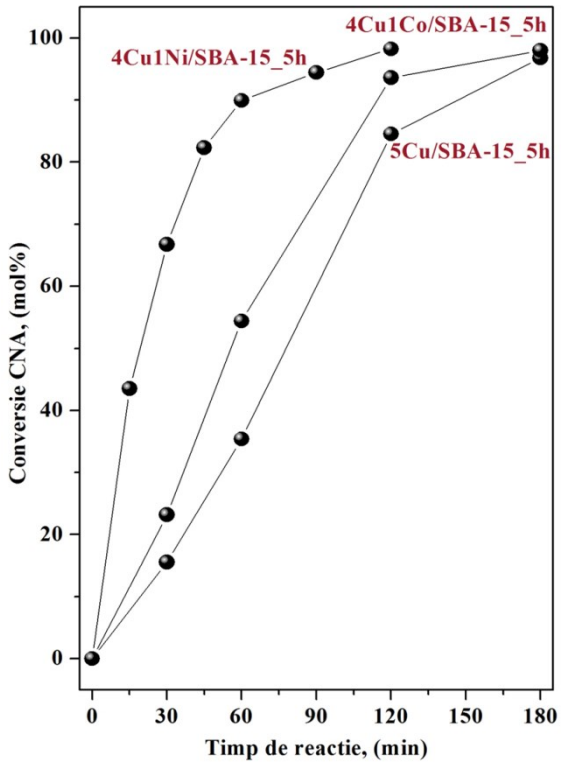


Figura III.50 *Activitatea catalitică a catalizatorilor mono- şi bimetalici sintetizaţi pe suportul hibrid SBA-15-5h (condiţii de reacţie: 0.265 mg catalizator redus, 1 mL CNA, 40 mL izopropanol, 10 bar H_2, 130 °C, 750 rpm)*

Tabelul III.15 *Proprietăţile catalitice ale catalizatorilor mono şi bimetalici*

Catalizator	**Condiţii test/Performanţe catalitice [X_{CNA} după 60 min. de reacţie; S_{PROD} la izoconversie: X_{CNA} ~ 40%]**			
	P=10 bar; 130 °C, 1 mL CNA, 40 mL iPOH, 265 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 ºC sub flux de hidrogen, performanţele catalitice ale materialelor prezentate anterior, au fost evaluate în reacţia de hidrogenare a cinamaldehidei (CNA) în fază lichidă, sub presiune. **Figura III.50** ilustrează variaţia conversiei totale a CNA versus timpul de reacţie pentru toţi catalizatorii. Se poate observa că adiţia de Co nu are o influenţă majoră asupra activităţii catalitice faţă de omologul monocomponent, fiind înregistrate valori similare atât în ceea ce priveşte timpul necesar conversiei totale a reactantului, cât şi din punct de vederea al selectivităţii la cei trei produşi rezultaţi în urma reacţiei chimice. O îmbunătăţire semnificativă a fost înregistrată în cazul probei 4Cu1Ni/SBA-15_5h, care a transformat complet CNA în doar 120 de minute. Această creştere 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 şi Ni^0 (Dragoi et al., 2013; Mäki-Arvela et al., 2005; Valange et al., 2005).

Tabelul III.15 redă performanțele catalitice ale celor trei catalizatori testați. Așa cum se poate observa, introducerea unei mici cantități de Co modifică activitatea catalitică la timpi intermediari de reacție, însă conversia totală a reactantului se atinge în același timp ca și în cazul probei monocomponente. De asemenea, se poate constata o scădere cu 10 % a selectivității la produsul dorit (CNOL). Pe de altă parte, adăugarea nichelului a rezultat prin creșterea activității, conversia totală atingându-se dupa 120 de minute, cu o selectivitate ridicată pentru HCNA (i.e. 69.2 %).

Concluzii:

- La încărcari mai mari de 10 % Cu, suportul este alterat cel mai probabil din cauza presiunii capilare mari în pori, în timpul etapei de calcinare;
- Toți catalizatorii, cu grade de încărcare între 5 și 25 % Cu, prezintă activități catalitice remarcabile, convertind total reactantul în 180 de minute în cazul probei 5Cu/SBA-15_5h și în doar 30 de minute în cazul eșantionului 25Cu/SBA-15_5h;
- În cazul catalizatorilor bimetalici, putem observa că introducerea speciilor de Co nu influențează major activitatea, în timp ce prin adăugarea speciilor de Ni se obține o îmbunătățire a activității, reacția finalizându-se după 120 de minute față de 180 de minute în cazul probei CuCo.

CONCLUZII GENERALE

3.1. 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 doptat 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 catitatea 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 stabiliza 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.
- Mezostructurile 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 $Cu_xCo_{3-x}O_4$, 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 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 cinamaldehidei

- 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 asemnea 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 %.

3.2. NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE MATERIALE POROASE MULTIFUNCȚIONALE DE TIP Me_2O_3/SBA-15

➢ SUPORTURI DE TIP Fe/SBA-15 SINTETIZATE PRIN METODA MELT INFILTRATION

- 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 Me_2O_3/SBA-15 SINTETIZATE PRIN METODA MELT INFILTRATION

- 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 catalitic.

➢ NANOPARTICULE METALICE DEPUSE PE SUPORTURI DE TIP Me_2O_3/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 dual a dimensiunii mărimii porilor și pe de altă parte două picuri de reducere în cazul profilului RTP.
- În cazul probei bimetalice se întalnesc 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 identificare faze de spinel de forma $Cu_xCo_{3-x}O_4$.
- 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 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.

❖ **Reacția de hidrogenarea a cinamaldehidei**

- 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 actvității 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 %.

3.3. 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 mezostructuă. 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 dimenisiuni mai mari (i.e., 10-20 nm) așa cum reiese și din profilele RTP.
- Acești catalizatori au fost testați în reacția de hidrogenare a cinamaldehidei 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 cinamaldehidei. 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 vederea al selectvității 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. Adăugarea nichelului a rezultat prin creșterea activității, conversia totală atingându-se dupa 120 de minute, cu o selectivitate ridicată pentru HCNA (i.e. 69.2 %).

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

Abu-Laban M., Muley P. D., Hayes D.J., Boldor D., 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2017.01.010;

Adkins H., Billica H. R., *J. Am. Chem. Soc*., 70 (1948) 3121;

Aguila G., Gracia F., Araya P., *Appl. Catal., A*, 343 (2008) 16;

Ahmed K., Rehman F., Pires C.T.G.V.M.T., Rahim A., Santos A.L., Airoldi 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;

Ali N., Hussain A., Ahmed R., Wang M.K., Zhao C., Ul Haq B., Fu Y.Q., *Renew Sust Energ Rev*, 59 (2016) 726;

Aliyan H. , Fazaeli R., Jalilian R., *Appl Surf Sci*, 276 (2013) 147;

An D., Zhang Q., Wang Y., *Catal Today*, 157, (2010) 143;

Anderson M.W., *Zeolites*, 19 (1997) 220;

Andrieux P., Petit S., *Appl. Clay Sci.,* 48 (2010) 5;

Antonelli D. M., Ying J. Y., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 34 (1995) 2014;

Arslan I., Balcioglu I.A., Bahnemann D.W., *Appl. Catal. B*, 26 (2000) 193;

Attard G.S., Glyde J.C., Goltner C.G., *Nature,* 378 (1995) 366;

Baca M., de la Rochefoucauld E., Ambroise E., Krafft J.-M., Hajjar R., Man P. P., Carrier X., Blanchard J., *Microporous Mesoporous Mater*., 110 (2008) 232;

Bachari K., Touileb A., *Solid State Sci*, 11 (2009) 1549;

Bagshaw S.A., Hayman A.R., *Chem. Commun*., 7(2000) 533;

Bagshaw S. A., Bruce I. J., *Microporous Mesoporous Mater*., 109 (2008) 199;

Banwell M. G., Jones M.T., Reekie T. A., Bäwartz D., Tan S. H., White L. V., *Org. Biomol. Chem*., 12 (2014) 7433;

Barrault J., Derouault A., Martin O., Pronier S., C. R. *Acad. Sci*., Série II, 2 (1999) 507;

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;

Berrichi Z. E., Cherif L., Orsen O., Fraissard J., Tessonnier J.-P., Vanhaecke E., Louis B., Ledoux M.-J., Pham-Huu C., *Appl. Catal., A*, 298 (2006) 194;

Berrichi Z. E., Louis B., Tessonnier J.-P., Ersen O., Cherif L., Ledoux M.-J., Pham-Huu C., *Appl. Catal., A*, 316 (2007) 219;

Bérubé F., Kaliaguine S*., Microporous Mesoporous Mater*., 115 (2008) 469;

Bessell S., *Catalysis. Appl. Catal. A,* 96 (1993) 253;

Bezemer G. L., Radstake P. B., Koot V., Van Dillen A. J., Geus J. W., De Jong K. P., *J. Catal.,* 237 (2006) 291 ;

Bhuyan D., Saikia M., Saikia L., *Catal Commun*, 58 (2015) 158;

Bokare A.D., Choi W., *J. Hazard. Mater*., 275 (2014) 121;

Boubaker H. B., Mhamdi M., Marceau E., Khaddae-Zine S., Ghorbel A., Che M., Taarit Y. B., Villain F., *Microporous Mesoporous Mater*., 93 (2006) 62;

Bui T.X., Kang S.Y., Lee S.H., Choi H., *J. Hazard. Mater*., 193 (2011) 156;

Cai C., Zhang Z., Zhang H., *J. Hazard. Mater*, 313 (2016) 209;

Cano L. A., Cagnoli M. V., Bengoa J. F., Alvarez A. M., Marchetti S. G., *J Catal*, 278 (2011) 310;

Cao L., Man T., Kruk M., *Chem. Mater.*, 21 (2009) 1144;

Carrero A., Calles J.A., Vizcaino A.J., *Appl. Catal. A*, 327, (2007) 82;

Casanovas A., Roig M., de Leitenburg C., Trovarelli A., Llorca J., *Int. J. Hydrogen Energ*., 35 (2010) 7690;

Cassiers K., Linssen T., Mathieu M., Benjelloun M., Schrijnemakers K., Van Der Voort P., Cool P., Vansant E. F., *Chem. Mater*., 14 (2002) 2317;

Catrinescu C., Arsene D., Teodosiu C., *Appl. Catal. B,* 101 (2011) 451;

Celekli A., Ilgün G., Bozkurt H., *Chem. Eng. J*., 191 (2012) 228;

Chen B., Dingerdissen U., Krauter J.G.E., Lansink Rotgerink H.G.J., Möbus K., Ostgard D.J., Panster P., Riermeier T.H., Seebald S., Tacke T., Trauthwein H., *Appl. Catal. A*., 280 (2005) 17;

Chen C-Y., Li H-X., Davis M. E., *Microporous Mater*., 2 (1993) 17;

Chen F.X., Huang L.M., Li Q.Z., *Chem. Mater*., 9 (1997) 2685;

Chen L., Horiuchi T., Osaki T., Mori T., *Appl. Catal., B*, 23 (1999) 259;

Chen L.-F., Guo P.-J., Zhu L.-J., Qiao M.-H., Shen W., Xu H.-L., Fan K.-N., *Appl. Catal. A*, 356 (2009) 129;

Chen Q., Wu P., Dang Z., Zhu N., Li P., Wu J., Wang X., *Sep. Purif. Methods*, 71 (2010) 315;

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;

Cheng C.-F., Cheng H.-H., *Stud Surf Sci Catal*, 156 (2005) 133;

Chiang C.-W., Wang A., Wan B.-Z., Mou C.-Y., *J. Phys. Chem*.,109 (2005) 18042;

Chirieac A., Dragoi B., Ungureanu A., Moscu Corcodel A., Rudolf C., Sasu A., Dumitriu E., *Environmental Engineering and Management Journal,* 11 (2012) 47;

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;

Chu H., Yang L., Zhang Q., Wang Y., *J. Catal*, 241, (2006) 225;

Chun J., Lee H., Lee S.-H., Hong S.-W., Lee J., Lee C., *Chemosphere*, 89 (2012) 1230;

Ciesla U., Schuth F., *Microporous Mesoporous Mat*., 27 (1999) 131;

Ciocilteu S.M., Salou M., Kiyozumi Y., Niwa S.-I., Mizukamia F., Haneda M., *J.Mater. Chem.,* 13 (2003) 602;

Claus P, *Top. Catal*., 12 (1998) 51;

Cornu C., Bonardet J.L., Casale S., Davidson A., Abramson S., André G., Porcher F., Grcic I., Tomasic V., Vujevic D., Koprivanac N., *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 3437;

Creighton J. R., P. Ho, *Chemical vapor Deposition*, ed. J.-H. Park and T. S. Sudarshan, Surface Engineering Series, *ASM International*, 2 (2001) 13;

Cuello N. I., Elías V. R., Winkler E., Pozo-López G., Oliva M. I., Eimer G. A., *J. Magn. Magn. Mater.*, 407 (2016) 299;

Cuenya B.R., *Thin Solid Films*, 518 (2010) 3127;

Dai Q., Wang X., Chen G., Zheng Y., Lu G., *Microporous Mesoporous Mat.,* 100 (2007) 268;

Dasgupta J., Sikder J., Mandal T., Adhikari U., *J. Hazard. Mater*., 299 (2015)192;

Daskalaki V.M., Timotheatou E. S., Katsaounis A., Kalderis D., *Desalination,* 274 (2011) 200;

Dbira S., Bedoui A., Bensalah N., *J. Anal. Chem.*+, 5 (2014) 500;

de Jong K. P., *Synthesis of Solid Catalysts,* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009;

de Jongh P.E., Eggenhuisen T.M., *Adv. Mater*., 25 (2013) 6672;

Deepthi S., Venkatesan J., Kim S.-K., Bumgardner J. D., Jayakumar R., *Int J Biol Macromol*, 93 (2016) 1338;

Deng S., Chu W., Xu H., Shi L., Huang L., *J. Nat. Gas Chem*., 17, (2008) 369;

di Luca C., Ivorra F., Massa P., Fenoglio R., *Chem. Eng. J.,* 268 (2015) 280;

Dolgov B.N., *Cataliză în industria chimică*, Editura tehnică (1962);

Dow W.-P., Huang T.-J., *Appl. Catal., A*, 141 (1996) 17;

Down R. D., Lehr J. H., *Environmental Instrumentation and Analysis Handbook*, Wiley-Interscience, 2004.

Dragoi B., Dumitriu E., Guimon C., Auroux A., *Microporous Mesoporous Mat*., 121 (2009) 7;

Dragoi B., Ungureanu A., Chirieac A., Hulea V., Royer S., Dumitriu E., *Catal. Sci. Technol*., 3 (2013) 2319;

Dragoi B., Ungureanu A., Chirieac A., Ciotonea C., Rudolf C., Royer S., Dumitriu E., *Appl Catal A*, 504 (2015) 92;

Dragoi B., Ungureanu A., Ciotonea C., Chirieac A., Petit S., Royer S., Dumitriu E., *Microporous Mesoporous Mat*., 224 (2016) 176;

Drimus I., Spiliadis A., Stoica R., *Procese fundamentale în Industria organică de sinteză,* Editura tehnică (1964);

Duan Y., Zhou Y., Zhang Y., Sheng X., Zhou S., Zhang Z., *J. Nat. Gas Chem.*, 21 (2012) 207;

Dükkancı M., Gündüz G., Yılmaz S., Prihodko R.V., *J. Hazard. Mater*., 181 (2010) 343;

Eggenhuisen T. M., den Breejen J. P., Verdoes D., de Jongh P. E., de Jong K. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 18318;

Eilerman, R. G., 2000, *Cinnamic Acid, Cinnamaldehyde, and Cinnamyl Alcohol. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*;

El Haskouri J., Cabrera S., Caldes M., Guillem C., Latorre J., Beltran A., Beltran D., Marcos M.D., Amoros P., *Chem. Mater*., 14 (2002) 2637;

El Hassan N., Davidson A., Da Costa P., Djega-Mariadassou G., *Catal. Today,* 137 (2008) 191;

Escax V., Delahaye E., Impéror-Clerc M., Beaunier P., Appay M.D., Davidson A., *Microporous Mesoporous Mater.,* 102 (2007) 234;

Evans D. F., Wennerström H., *The colloidal domain: Where physics, chemistry, biology and technology meet*, VCH, Weinheim, 1994;

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

Fierro G., Jacono M.L., Inversi M., Dragone R., Porta P., *Topics in Catalysis*, 10, (2000) 39;

Flodström K., Teixeira C.V., Amenitsch H., Alfredsson V., Lindén M., *Langmuir*, 20 (2004) 4885 a;

Flodström K., Wennerström H., Alfredsson V., *Langmuir*, 20 (2004) 680 b;

Flores Y., Flores R., Alvarez Gallegos A., *J Mol Catal A-Chem*, 281 (2008) 184;

Galarneau A., Cambon H., Di Renzo F., Ryoo R., Choib M., Fajula F., *New J. Chem.,* 27 (2003) 73;

Gallo J. M. R., Bisio C., Gatti G., Marchese L., Pastore H. O., *Langmuir*, 26 (2010) 5791;

Garcia M.J., Losada E., Luque R., Campelo J.M., Luna D., Marinas J.M., Romero A.A., *Appl Catal A*, 349 (2008) 148;

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

Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K.G, Mora M.L., *Appl Clay Sci*, 47 (2010) 182;

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

Gauthard F., Epron F., Barbier J., *J Catal,* 220 (2003) 182;

Gawande M. B., Goswami A., Felpin F.-X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R.S., *Chem. Rev.*, 116 (2016) 3722;

Gentry S.. Walsh P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 78 (1982) 1515;

Gervasini A., Bennici S., *Appl Cata, A*, 281(2005) 199;

Ghosh B.K., Hazra S., Naik B., Ghosh N.N., *Powder Technology*, 269 (2015) 371;

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

Gómez-Cazalilla M., Mérida-Robles J.M., Gurbani A., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., *J Solid State Chem*, 180 (2007) 1130;

Grosso D., Balkenende A.R., Albouy P.A., Ayral A., Amenitsch H., Babonneau F., *Chem. Mater.*, 13 (2001) 1848 a;

Grosso D., Soler-Illia G., Babonneau F., Sanchez C., Albouy P.A., Brunet-Bruneau A., Balkenende A.R., *Adv. Mater*., 13 (2001) 1085 b;

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;

Guo, X.; Hao, C.; Jin, G.; Zhu, H. Y.; Guo, X. Y., *Angew. Chem., Int. Ed*., 53 (2014) 1973;

Gutierrez V., Alvarez M., Volpe M.A., *Appl. Catal. A*, 413-414, (2012) 358;

Gutiérrez V., Nador F., Radivoy G., Volpe M. A., *Appl Catal A*, 464-465 (2013) 109;

Han Y., Xiao F.-S., Wu S., Sun Y., Meng X., Li D., Lin S., *J. Phys. Chem. B,* 105 (2001) 7963;

Han Y., Wu S., Sun Y.-Y., Li D.-S., Xiao F.-S., *Chem.Mater*, 14 (2002) 1144;

Han Y., Li N., Zhao L., Li D., Xu X., Wu S., Di Y., Li C., Zou Y., Yu Y., Xiao F.-S., *J. Phys. Chem. B,* 107 (2003) 7551;

Handjani S., Marceau E., Blanchard J., Krafft J.-M., Che M., Mäki-Arvela P., Kumar N., Wärna J., Murzin D. Y., *J Catal*, 282 (2011) 228;

Hartmann M., Kullmann S., Keller H*., J. Mater. Chem*., 20 (2010) 9002;

Hassan H., Hameed B.H., *Desalination*, 276 (2011) 45;

Herney-Ramirez J., Vicente M.A., Madeira L. M., *Appl. Catal. B*, 98 (2010) 10;

Hu W., Luo Q., Su Y., Chen L., Yue Y., Ye C., Deng F., *Microporous Mesoporous Mater*., 92 (2006) 22;

Huang R., Yan H., Li L., Deng D., Shu Y., Zhang Q., *Appl Catal B*, 106 (2011) 264 a;

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;

Hubaut, R., Daage, M., Bonnelle, J. P., *Appl Catal*, 22 (1986) 231;

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;

Impéror-Clerc M., Davidson P., Davidson A., *J. Am. Chem. Soc*., 122 (2000) 11925;

Jabbari-Hichri A., Bennici S., Auroux A., *Sol Energ Mat Sol C*, 149 (2016) 232;

Janas J., Machej T., Gurgul J., Socha R.P., Che M., Dzwigaj S., *Appl Catal B*, 75 (2007) 239;

Jarry B., Launay F., Nogier J.P., Montouillout V., Gengembre L., Bonardet J.L., *Appl Catal A*, 309 (2006) 177;

Jia L., Li D., Hou B., Wang J., Sun Y., J. *Solid State Chem.,* 184 (2011) 488;

Jiang Q., Wu Z. Y., Wang Y. M., Cao Y., Zhou C. F, Zhu J. H., *J. Mater. Chem*., 16 (2006) 1536;

Jiang T., Tao H., Ren J., Liu X., Wang Y., Lu G., *Microporous Mesoporous Mater*., 142 (2011) 341;

Jin H.X., Li L., Chu N.J., Liu Y.P., Wang L.Y., Lu Q., Qian J., Sun L.N., Tang Q., Ge H.L., Wang X.Q., *Mater Chem Phys*, 112 (2008) 112;

Jlalia I., Gallier F., Brodie-Linder N., Uziel J., Augé J., Lubin-Germain N., *J Mol Catal A-Chem*, 393 (2014) 56;

Joo S.H., Ryoo R., Kruk M., Jaroniec M., *J. Phys. Chem. B* ,106 (2002) 4640;

Kao H.-M., Ting C.-C., Chao S.-W., *J Mol Catal A-Chem*, 235 (2005) 200;

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., *MicroporousMesoporous Mater,* 220 (2016) 99;

Khataee A., Taseidifar M., Khorram S., Sheydaei M., Woo Joo S., *J Taiwan Inst Chem Eng,* 53 (2015) 132;

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;

Knowles W. V., Nutt M. O., M. S. Wong, *Catalyst Preparation, Science and Engineering*, ed. J. Regalbuto, CRC Press, Boca Raton, 2007, 254;

Kolobov N.S., Svintsitskiy D.A., Kozlova E.A., Selishchev D.S., Kozlov D.V., *Chem Eng J,* 314 (2017) 600;

Konsolakis M., Carabineiro S.A.C., Marnellos G., Asad M.F., Soares O.S.G.P., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L., *Inorganica Chimica Acta*, 455, Part 2, (2017) 473;

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;

Kuchibhatla, S.V., et al., *Progress in materials science*, 52 (2007) 699;

Kusvuran E., Gulnaz O., Irmak S., Atanur O. M., Yavuz H. I., Erbatur O., *J. Hazard. Mater*., 109 (2004) 85;

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;

Legnoverde M. S., Basaldella E. I., *Mater Lett*, 181 (2016) 331;

Lekhal A., B. Glasser J., Khinast J. G., *Catalyst Preparation. Science and Engineering*, Regalbuto J. (Ed.), CRC Press, New York, (2007); pag. 375;

Levasseur B., Ebrahim A.M., Bandosz J., *J Colloid Interf Sci*, 377, (2012) 347;

Li H., Che X., Wang M., Xu Y., *Appl. Catal. A*. 225 (2002) 117;

Li Y., Zhang W., Zhang L., Yang Q., Wei Z., Feng Z., Li C., *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 9739;

Li Y., Feng Z., Lian Y., Sun K., Zhang L., Jia G., Yang Q., Li C., *Microporous Mesoporous Mater*., 84 (2005) 41;

Li Y., Feng Z., Xin H., Fan F., Zhang J., Magusin P. C. M. M., Hensen E. J. M., van Santen R. A., Yang Q., Li C., *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 26114;

Li Y., Chen Y., Li L., Gu J., Zhao W.,.Li L, Shi J., *Appl Catal A*, 366 (2009) 57 a;

Li Y., Guan Y., van Santen R.A., Kooyman P.J., Dugulan I., Li C., Hensen E.J.M., *J. Phys. Chem. C,* 113 (2009) 21831 b;

Lifeng W., Yang R.T., *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 21264;

Lim H., Lee J., Jin S., Kim J., Yoon J., Hyeon T., *Chem. Commun*., 46 (2006) 3;

Lin N., Yang J. Y., Wu Z. Y., Wang H. J., Zhu J. H., *Microporous Mesoporous Mater*., 139 (2011) 130;

Lin S., Shi L., Ribeiro Carrott M.M.L., Carrott P.J.M, Rocha J., Li M.R., Zou X.D., *Microporous Mesoporous Mater*., 142 (2011) 526;

Lindo M., Vizcaíno A.J., Calles J.A., Carrero A., *Int J Hydrogen Energ*, 35 (2010) 5895;

Lingping W., Aiguo K., Chen B., Ding H., Shan Y., He M., *J. Mol. Catal. A: Chem*., 230 (2005) 143;

Liu B., Lu L., Cai T., Iwatani K., *Appl Catal A*, 180 (1999) 105;

Liu Y., Qiu J., Jiang Y.,.Liu Z, Meng M., Ni L., Qin C., Peng J., *Microporous Mesoporous Mater*., 234 (2016) 176;

Liu Z., Amiridis M. D., Chen Y., *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 1251;

Liu Z., Yang Y., Mi J., Tan X., Song Y., *Catal Commun,* 21, (2012) 58;

Loaiza-Gil A., Arenas J., Villarroel M., Imbert F., Del Castillo H., Fontal B., *J. Mol. Catal. A-Chem*., 228 (2005) 339;

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

Luan Z., Hartmann M., Zhao D., Zhou W., Kevan L., *Chem. Mater*., 11 (1999) 1621;

Mäki-Arvela P., Hájek J., Salmi T., Murzin D.Yu., *Appl Catal A*, 292 (2005) 1;

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

Marchi A. J., Gordo D. A., Trasarti A.F., Apesteguía C. R., *Appl Catal A*, 249 (2003) 53;

Margolese D., Melero J. A., Christiansen S. C., Chmelka B. F., Stucky G. D., *Chem. Mater*., 12 (2000) 2448;

Martinez A., López C., Márquez F., Diaz I., *J. Catal.,* 220 (2003) 486 ;

Martínez F., Calleja G., Melero J.A., Molina R., *Appl. Catal. B*, 60 (2005) 181;

Martínez F., Calleja G., Melero J.A, Molina R., *Appl. Catal. B*, 70 (2007) 452;

Mazilu I., Ciotonea C., Chirieac A., Dragoi B., Catrinescu C., Ungureanu A., Petit S., Royer S., Dumitriu E., *Microporous Mesoporous Mater*., 241 (2017) 326;

Medina-Mendoza A. K., Cortés-Jácome M. A., Toledo-Antonio J. A., Angeles-Chávez C., López-Salinas E., Cuauhtémoc-López I., Barrera M. C., Escobar J., Navarrete J., Hernández I., *Appl Catal B*, 106 (2011) 14;

Melero J.A., Calleja G., Martínez F., Molina R., Pariente M.I., *Chem Eng J*, 131 (2007) 245;

Meloni D., Perra D., Monaci R., Cutrufello M.G., Rombi E., Ferino I., *Appl Catal B*, 184 (2016) 163;

Mercadante L., Neri G., Milone C., Donato A., Galvagno S., *J. Mol. Catal. A: Chem*, 105 (1996) 93;

Meynen V., Cool P., Vansant E.F., *Microporous Mesoporous Mater*., 104 (2007) 26;

Mills P.L., Chaudhari R.V., *Catal. Today* 37 (1997) 367;

Minella M., Marchetti G., De Laurentiis E., Malandrino M., Maurinoa V., Mineroa C., Vione D., Hanna K., *Appl Catal B*, 154–155 (2014) 102 ;

Molina R., Martınez F., Melero J.A., Bremner D. H., Chakinala A. G., *Appl. Catal. B*, 66 (2006) 198;

Müller A., Bowers A., J. *WO Patent Application*, *WO 99/08989*, *First Chemical Corporation*, 25 February (1999);

Muller J.-L., Rickers A., Leitner W., *Adv. Synth. Catal.,* 349 (2007) 287;

Munnik P., Wolters M., Gabrielsson A., Pollington S. D., Headdock G., Bitter J. H., de Jongh P. E., de Jong K. P., *J Phys Chem C*, 115 (2011) 14698;

Muthu Kumaran G., Garg S., Soni K., Kumar M., Sharma L.D., Murali Dhar G., Rama Rao K.S., *Appl. Catal, A*, 305 (2006) 123;

Muthu Kumaran G., Garg S., Soni K., Kumar M., Gupta J.K., Sharma L.D., Rama Rao K.S., Murali Dhar G., *Microporous Mesoporous Mater*., 114 (2008) 103;

Navalon S., Alvaro M., Garcia H., *Appl. Catal., A*., 99 (2010) 1;

Nitta, Y., Ueno, K., Imanaka, T. *Appl. Catal*., 56 (1989) 9;

Noller H., Lin W. M., *J. Catal*., 85 (1984) 25;

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

Nunez L., Garcia-Hortal J.A., Torrades F., *Dyes and Pigments*, 75 (2007) 647;

Ohtsuka Y., Takahashi Y., Noguchi M., Arai T., Takasaki S., Tsubouchi N., Wang Y., *Catal. Today*, 89 (2004) 419;

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

Ooi Y.-S., Zakaria R., Mohamed A. R., Bhatia S., *Catal. Commun*., 5 (2004) 441;

Ooi Y.-S., Bhatia S., *Microporous Mesoporous Mater*., 102 (2007) 310;

Palacio R., Gallego J., Gabelica Z., Batiot-Dupeyrat C., Barrault J., Valange S., *Appl Catal A*, 504 (2015) 642;

Parida K.M., Pradhan A.C., *Ind. Eng. Chem. Res*., 49 (2010) 8310;

Patel A., Rufford T.E., Rudolph V., Zhu Z., *Catal Today*, 166, (2011) 188;

Patel A., Shukla P., Chen J., Rufford T. E., Wang S., Rudolph V., Zhu Z., *Chem. Eng. Res. Des.*, 101 (2015) 27;

Patil A. N., Bafiares M. A., Lei X., Fehlner T. P., Wolf E. E., *J. Catal*., 159 (1996) 458;

Pérez De Berti I. O., Bengoa J. F., Stewart S. J., Cagnoli M. V., Pecchi G., Marchetti S. G., *J Catal*, 335 (2016) 36;

Pham A.L., Lee C., Doyle F.M., Sedlak D.L., *Environ. Sci. Technol*,. 43 (2009) 8930;

Pinnavaia T. J., Zhang W., *Stud., Surf. Sci. Catal*., (1998) 117;

Popova M., Szegedi A., Cherkezova-Zheleva Z., Dimitrova A., Mitcov I., *Appl. Catal. A*, 381, (2010) 26;

Pouran S. R., Raman A. A. A., Daud W. M. A. W., *J Cleaner Prod*, 64 (2014) 24;

Prieto G., Zečević J., Friedrich H., de Jong K. P., de Jongh P. E., *Nat Mater*, 12 (2013) 34;

Ptáček P., Lang K., Šoukal F., Opravil T., Tvrdík L., Novotný R., *Powder Technology,* 253 (2014) 29;

Qiu B., Li Q., Shen B., Xing M., Zhang J., *Appl. Catal. B*., 183 (2016) 216;

Qu Z., Zhang X., Lv Y., Quan X., Fu Q., *J. Nanosci. Nanotechnol*., 13 (2013) 4573;

Qu Z., Zhang X., Yu F., Liu X., Fu Q., *J Catal*, 321 (2015) 113;

Raj K. J. A., Prakash M. G., Elangovan T., Viswanathan B., *Catal. Lett*., 142 (2012) 87;

Ressler T., Kniep B. L., Kasatkin I., Schlogl R., *Angew Chem Int Ed Engl*, 44 (2005) 4704;

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;

Rodrigues E.L., Bueno J.M.C., *Appl. Catal. A*, 232 (2002) 147;

Rudolf C., Abi Ghaida F., Dragoi B., Ungureanu A., Mehdi A., Dumitriu E., *Catal. Sci. Technol.*, 5 (2015) 3735;

Ruthstein S., Frydman V., Kababya S., Landau M., Goldgarb D., *J. Phys.Chem. B*, 107 (2003) 1739;

Ruthstein S., Frydman V., Goldfarb D., *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 9016;

Ruthstein S., Schmidt J., Kesselman E., Talmon Y., Goldfarb D., *J. Am. Chem. Soc*., 128 (2006) 3366;

Sakamoto Y., Kaneda M., Terasaki O., Zhao D. Y., Kim J. M., Stucky G., Shin H. J., Ryoo R., *Nature*, 408 (2000) 449;

Santhosh Kumar M., Pérez-Ramírez J., Debbagh M.N., Smarsly B., Bentrup U., Brückner A. *Appl Catal B*, 62 (2006) 244;

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;

Schärringer P., Müller T. E., Lercher J. A., *J Catal*, 253 (2008) 167;

Schüth F., Wingen A., Sauer J., *Microporous Mesoporous Mater*., 44–45 (2001) 465;

Segura Y., Molina R., Martínez F., JMelero.A., *Ultrason Sonochem*, 16 (2009) 417;

Selvaraj M., Kawi S., *Catal. Today*, 131 (2008) 82;

Selvaraj M., Kawi S., Park D.W., Ha C.S., *Microporous Mesoporous Mater*., 117 (2009) 586;

Setzer C., van Essche G., Pryor N., Schüth F., Sing K., Weitkamp J. (Eds.), *Handbook of Porous Solids,* vol. 1, Springer, Weinheim, 2002, 1551;

Shi Q., Li A., Qing Z., Li Y., *J Ind Eng Chem*, 25 (2015) 308;

Shin H. J., Ryoo R., Kruk M., Jaroniec M., *Chem. Commun*., (2001) 349;

Shon J. K., Kong S. S., Kim Y. S., Lee J. H., Park W. K., Park S. C., Kim J. M., *Microporous Mesoporous Mater.,* 120 (2009) 441;

Shukla P., Wang S., Sun H., Ang H.-M., Tadé M., *Chem Eng J*, 164 (2010) 255;

Sietsma J.R.A., Meeldijk J.D., Versluijs-Helder M., Broersma A., van Dillen A.J., de Jongh P. E., de Jong K.P., *Chem. Mater.* 20 (2008) 2921;

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;

Singh U.K., Vannice M.A., *Appl. Catal. A*, 213 (2001) 1;

Sirijaruphan A., Horvátha A., JGoodwin Jr. . G., Oukaci R., *Catal Lett*, 91 (2003) 89;

Smith M. L., Campos A., Spivey J. J., *Catal Today*, 182 (2012) 60;

Smoláková L., Grygar T., Čapek L., Schneeweiss O., Zbořil R., *J. Electroanal. Chem.,* 647 (2010) 8;

Sobczak I., Ziolek M., Renn M., Decyk P., Nowak I., Daturi M., Lavalley J.C *Microporous Mesoporous Mater*., 74, (2004), 23;

Soler-Illia G.J.A.A, Sanchez C., Lebeau B., Patarin *J., Chem. Rev*., 102 (2002) 4093;

Soler-Illia G. J. de A.A., Crepaldi E. L., Grosso D., Cle´ment Sanchez, *Curr Opin Colloid In,* 8 (2003) 109;

Soon A. N., Hameed B. H., *Desalination*, 269 (2011) 1;

Stoll T., Castillo C. E., Kayanuma M., Sandronid M., Daniel C., Odobel F., Fortage J., Collomb M.-N., *Coordin Chem Rev*, 304–305 (2015) 20;

Sun B., Li L., Fei Z., Gu S., Lu P., Ji W., *Microporous Mesoporous Mater*., 186 (2014) 14;

Sun X., Sun L., Wang J., Yan Y., Wang M., Xu R., *J Taiwan Inst Chem Eng*, 57 (2015) 139;

Suryanarayana, C., *Int Mater Rev*, 40 (1995) 41;

Suryanarayana, C.,. *JOM*, 54 (2002) 24;

Suryanarayana, C., *Adv. Eng. Mater.*7 (2005) 983;

Suryavanshi U., Baskar A.V., Balasubramanian V. V., Al-Deyab S. S., Al-Enizi A., Vinu A., *Arab J Chem*, 9 (2016) 171;

Suwannaruang T., Rivera K.K.P., Neramittagapong A., Wantala K., *Surf Coat Tech*, 271 (2015) 192;

Taghavimoghaddam J., Knowles G. P., Chaffee A. L., *J. Mol. Catal. A- Chem*., 358 (2012) 79;

Taguchi, A., Schüth, F., *Microporous Mesoporous Mater*., 77 (2005) 1;

Tang C., Zang H., Sun C., Li J., Qi L., Quan Y., *Catal Commun*, 12 (2011) 1075;

Tang C., Sun J., Yao X., Cao Y., Liu L., Ge C., *Appl Catal B*, 146 (2014) 201;

Tao M., Meng X., Lv Y., Bian Z., Xin Z., *Fuel*, 165 (2016) 289;

Tian B., Liu X., Yu C., Gao F., Luo Q., Xie S., Tu B., Zhao D., *Chem. Commun*. (2002) 1186;

Tian W.-H., Sun L.-B., Song X.-L., Liu X.-Q., Yin Y., He G.-S., *Langmuir*, 26 (2010) 17398;

Topka P., Karban J., Soukup K., Jirátová K., Šolcová O., *Chem Eng J*, 168 (2011) 433;

Topsoe H., Clausen B. C., Massoth F.E., *Catalysis, Science and Technology*, eds. Anderson J., Boudart, M., Springer Verlag, Berlin, 11 (1996);

Tsocheva T., Ivanova L., Rosenholm J., Linden M., *Appl. Catal. B*, 89 (2009) 365;

Tsoncheva T., Jarn M., Paneva D., Dimitrov M., Mitcov I., *Microporous Mesoporous Mater*., 137, (2011) 56;

Tu C. H., Wang A. Q., Zheng M. Y., Wang X. D., Zhang T., *Appl. Catal., A*, 297(2006) 40;

Ullah R., Atilhan M., Aparicio S., Canlier A., Yavuz C.T., *Int. J. Greenhouse Gas Control,* 43 (2015) 22;

Ungureanu A., Dragoi B., Chirieac A., Royer S., Duprez D., Dumitriu E., *J. Mater. Chem*., 21 (2011) 12529;

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;

Valange, S., Barrault, J., Derouault, A., Gabelica, Z., *Microporous Mesoporous Mater*, 44-45 (2001) 211;

Valange, S., Derouault, A., Barrault, J., Gabelica, Z., *J. Mol. Catal. A: Chem*., 228 (2005) 255;

van Grieken R., Calleja G., Stucky G. D., Melero J. A., Garcia R. A., Iglesias J., *Langmuir*, 19 (2003) 3966;

van Grieken R., Escola J.M., Moreno J., Rodríguez R.., *Chem Eng J*, 155 (2009) 442;

Van Steen E., Sewell G. S., Makhothe R. A., Micklethwaite C., Manstein H., De Lange M., O'Connor C.T., *J. Catal*., 162 (1996) 220;

Vargas-Hermandez D., Rubio-Caballero J.M., Santamaria-Gonzalez J., Moreno-Tost R., Merida-Robles J.M., Perez-Cruz M.A., Jimenez-Lopez A., Hernandez-Huesca R., Mairelez-Torres P., J. *Mol. Catal. A: Chem*,383-384, (2014) 106;

Vaughn, S. F., Spencer, G. F. 1993. patent no wo 93/00008. PCT US92 05479 WO 93/000008.

Vergara-Sanchez J., Perez-Orozco J.P., Suarez-Parra R., Hernandez-Perez I., *Rev Mex de Ing Quím*, 11 (2012) 121;

Vinu A., Murugesan V., Böhlmann W., Hartmann M., *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 11496;

Vinu A., Devassy B.M., Halligudi S.B., Böhlmann W., Hartmann M., *Appl Catal A*, 281 (2005) 207;

Vinu Dhanshri A., Sawant P., Ariga K., Hossain K. Z., Halligudi S. B., Hartmann M., Nomura M., *Chem. Mater*., 17 (2005) 5339;

Vralstad T., Magnusson H. K., Sjoblom J., *Microporous Mesoporous Mater*., 106 (2007) 155;

Wan Z., Xu L., Wang J., *Nucl. Eng. Des*., 291(2015)101;

Wang H., Li X., Wang Y. M. Wu P., *Chem Cat Chem*, 2 (2010) 1303;

Wang H., Yang M., Gong Y., Feng L., Dang C., Shi Y., Shi Q., Wei J., Liao Z., Lu T., *Ceramics International*, 43 (2017) 5680;

Wang J., Chernavskii P. A., Khodakov A. Y., Wang Y., *J. Catal.,* 286 (2012) 51;

Wang J., Liu Q., *Solid State Commun*, 148 (2008) 529;

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 R., Lin R., Ding Y., Liu J., Wang J., Zhang T., *Appl Catal A*, 453 (2013) 235;

Wang X.Q., Ge H.L., Jin H.X., Cui Y.J., *Microporous Mesoporous Mater*, 86 (2005) 335 a;

Wang Y. M., Wu Z. Y., Wang H. J., Zhu J. H., *Adv. Func. Mater,* 16 (2006) 2374;

Wang Y., Chen G., Zhang F., Li L., *Res Chem Intermed*, 40 (2014) 385 b;

Wang Y.M., Wu Z.Y., Zhu J.H., *J. Solid State Chem*., 177 (2004) 3815;

Wang Y.M., Wu Z.Y.; Shi L.Y.; Zhu J.H., *Adv Mater*, 17 (2005) 323 b;

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

Wingen A., Anastasievič N., Hollnagel A., Werner D., Schüth F., *J Catal*, 193 (2000) 248;

Wong S.-T., Lin H.-P., Mou C.-Y., *Appl Catal A*, 198 (2000) 103;

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 S., Huang J., Wu T., Song K., Wang H., Xing L., Xu H., Xu L., Guan J., Kan Q., *Chinese Journal of Catalysis*, 27 (2006) 9;

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;

Wu Z.Y., Wang H.J., Zhuang T.T., Sun L.B., Wang Y.M., Zhu J.H., *Adv. Funct. Mater*., 18 (2008) 82;

Xia M., Long M., Yang Y., Chen C., Cai W., Zhou B., *Appl. Catal*. B, 110 (2011) 118;

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

Xiao F.-S., Han Y., Yu Y., Meng X. J., Yang M., Wu S. J., *Am. Chem. Soc.*, 124 (2001) 888;

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

Xie W., Zhang C., *Food Chemistry*, 211 (2016) 74;

Xue J., CUI F., Huang Z., Zuo J., Chen J., Xia C., *Chinese Journal of Catalysis*, 33 (2012);

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

Yang B., Tian Z., Zhang L., Guo Y., Yan S., *Journal of Water Process Engineering*, 5 (2015) 101;

Yang C.-C., Kumar A. S., Kuo M.-C., Chien S.-H., Zen J.-M., *Analytica Chimica Acta,* 554 (2005) 66 a;

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 J., Wenping M., De Chen, Holmen A., Davis B. H., *Appl. Catal. A,* 470 (2014) 250;

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

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

Yin Y., Jiang W.-J., Liu X.-Q., Li Y.-H., Sun L.-B., *J Mater Chem*, 22 (2012) 18514 a;

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

Yin, A., Guo, X., Dai, W.-L., Fan, K., *J. Phys. Chem*. C, 114 (2010) 8523;

Ying J. Y., Mehnert C. P., M. S. Wong M. S., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*., 3 (1999) 56;

Yokogawa Y., Toma T., Saito A., Nakamura A., Kishida I., *Bioceramics Development and Applications*, 1 (2011) 1;

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

Yue W., Zhou W., *Chem. Mater*., 19 (2007) 2359.

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

Zahorodna M., Bogoczek R., Oliveros E., Braun A. M., *Catal. Today*, 129 (2007) 200;

Zeid A., Othman A.L., *Materials,* 5 (2012) 2874;

Zeng S., Blanchard J., Breysse M., Shi Y., Shu X., Nie H., Li D., *Microporous Mesoporous Mater*., 85 (2005) 297;

Zeng Z., Zou H., Li X., Arowo M., Sun B., Chen J., Chu G., Shao L., *Chem Eng J*, 229 (2013) 404;

Zhang F. Q., Yan Y., Hang H. F., Meng Y., Yu C. Z., Tu B., Zhao D. Y., *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 8723;

Zhang H., Tang C., Lv Y., Sun C., Gao F., Dong L., Chen Y., *J. Colloid Interf. Sci*., 380 (2012) 16;

Zhang Q., Li Y., An D., Wang Y., *Appl Catal A,* 356 (2009) 103;

Zhang Q., Zhang T., Shi Y., Zhao B., Wang M., Liu Q., Wang J., Long K., Duan Y., Ning P., *Journal of CO_2 Utilization*, 17 (2017) 10;

Zhang X., Dong H., Gu Z., Wang G., Zuo Y., Wang Y., Cui L., *Chem Eng J,* 269 (2015) 94 a;

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., Lan H., Liu H., Li H., Qu J., *RSC Adv.,* 5 (2015) 42407 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 a;

Zhao D., Huo Q.S., Feng J.L., Chmelka B.F., Stucky G.D., *J. Am. Chem. Soc*., 120 (1998) 6024 b;

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

Zhao D., Yang P., Melosh N., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D., *Adv. Mater*., 10 (1998) 1380 c;

Zhao H., Li W., Du M., Pu X., Shao X., *Mat Lett*, 92 (2013) 33;

Zhao X., Liu W., Deng Y., Zhu J.Y., *Renew Sust Energ Rev,* 71 (2017) 268;

Zheng M.B., Cao J., Liao S. T., Liu J. S. Chen H. Q., Zhao Y., Dai W. J., Ji G. B., Cao J. M., Tao J., *J. Phys.Chem. C,* 113 (2009) 3887;

Zheng X. C., Wu S. H., Wang S. P., Wang S. R., Zhang S. M., Huang W. P., *Appl. Catal., A*, 283 (2005) 217;

Zhong X., Barbier Jr. J., Duprez D., Zhang H., Royer S., *Appl. Catal. B*, 121-122, (2012), 123;

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;

Zhuiykov S., *Nanostructured semiconductor oxides for the next generation of electronics and functional devices. Properties and applications*, Woodhead Publishing Limited, 2014;

Zubir N. A., Yacou C., Zhang X., Diniz da Costa J. C., *J Environ Chem Eng*, 2 (2014) 1881;

Articole 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 laconferințeinternaționale 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, 30ème 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, 30ème Réunion Annuelle du Groupe Français des Zéolithes, GFZ 2014, 19 – 21 Mars 2014, Ile de Ré, France, poster

Burse și mobilități

Bursa de Excelența Eiffel - oferită de Ministerul Afacerilor Externe şi al Dezvoltării Internaţionale al Franţei.

Bursă pentru stagiu de cercetare în cadrul programului ERASMUS +

RESUME ETENDU DU CONTENU DE LA THESE

Objectif et contenu du manuscrit

L'objectif de cette thèse est l'étude de la préparation de catalyseurs à base de nanoparticules métalliques (MNPs) de métaux de transition (Cu et/ou Co MNPs) dispersées sur des supports mésostructurés multifonctionnels pour la réaction d'hydrogénation chimiosélective du cinnamaldéhyde. Plusieurs supports ont été préparés par dopage de silices SBA-15 avec des hétéroatomes de type Al, Ga et Fe, en utilisant la méthode de saut de pH ou par recouvrement de la surface de la SBA-15 par les oxydes correspondants en utilisant la méthode d'infiltration des sels fondus. Egalement, des supports SBA-15 hybrides organique-silice sont synthétisés par élimination partielle du porogène, et ont été utilisés pour la dispersion de phases métalliques. Les caractérisations et les résultats catalytiques démontrent que la fonctionnalisation des supports SBA-15 avec des hétéroatomes ou avec des groupements polyéthers permet d'obtenir un contrôle amélioré de l'environnement local des MNPs hébergées. La présence des hétéroatomes ou fonctions polyéthers permettent d'ajuster à la fois l'interaction métal-support et la taille des nanoparticules, pour finalement améliorer les performances catalytiques aussi bien en termes d'activité que de chimiosélectivité pour l'hydrogénation en phase liquide d'aldéhydes insaturés tels que le cinnamaldéhyde. De plus, les matériaux SBA-15 dopés par l'oxyde de fer, isolé et/ou fortement dispersé, présentent d'excellentes propriétés catalytiques pour la dégradation de polluants dans l'eau (le Reactive Red 120 ayant été sélectionné dans le cadre de cette étude).

Les résultats expérimentaux obtenus pendant le Doctorat sont résumés dans les chapitres suivants.

Chapitre II. *Catalyseurs synthétisés sur des matériaux poreux de type Me-SBA-15 (avec Me= Al, Fe, Ga déposés par la méthode de saut de pH)*

Ce chapitre présente la préparation des matériaux catalytiques à base de Cu et/ou Co sur des supports synthétisés par la méthode de saut de pH pour maximiser l'insertion des hétéroatomes sélectionnés (Al, Fe, Ga) dans la charpente silicique, en amont du dépôt des phases actives. Cette étude est divisée en quatre parties : *(i)* l'optimisation de la valeur du pH pour l'incorporation du précurseur de Fe dans la matrice du support, *(ii)* la préparation de supports à base de Al, Fe ou Ga avec différentes teneurs en hétéroatome, *(iii)* la préparation des catalyseurs à base du Cu et/ou Co sur les supports dopés, par imprégnation à sec et séchage dans des conditions douces (IWI-MD), et finalement *(iv)* l'évaluation des propriétés catalytiques des solides préparés (hydrogénation chimiosélective du cinnamaldéhyde pour les catalyseurs à base de Cu et/ou Co); dégradation de polluants dans l'eau pour les matériaux avec Fe).

L'objectif de ce chapitre est donc d'évaluer l'influence de la présence d'hétéroatomes dans la formulation du support sur la dispersion et stabilité des phases actives divisées, et de déterminer l'effet induit par ces modifications sur les activités catalytiques.

Chapitre III. *Catalyseurs synthétisés sur des matériaux poreux de type Me_2O_3/SBA-15 (avec Me= Al, Fe, Ga déposés par la méthode d'infiltration des sels fondus)*

Dans ce chapitre est présentée la préparation de catalyseurs à base de Cu et/ou Co sur des supports dopés synthétisés en utilisant l'infiltration des sels fondus. L'étude est composée de : *(i)* l'optimisation du temps d'infiltration pour le dépôt de Fe, afin d'obtenir une incorporation totale du précurseur du fer dans les pores de la SBA-15, *(ii)* la préparation et la caractérisation des supports contenant les oxydes d'Al, Fe ou Ga *(iii)* la synthèse des catalyseurs à base de Cu et/ou Co sur ces supports par imprégnation à sec et séchage dans des conditions douces (IWI-MD), et *(iv)* l'évaluation des propriétés catalytiques des matériaux synthétisés (hydrogénation chimiosélective du cinnamaldéhyde pour les catalyseurs à base de Cu et/ou Co ; dégradation de polluants dans l'eau sur les catalyseurs à base de Fe).

L'objectif de cette étude est donc l'amélioration de la dispersion et de la stabilité des phases actives (Cu et Co) sur les supports, afin d'améliorer l'activité des catalyseurs.

Chapitre IV. *Catalyseurs synthétisés sur des matériaux hybrides de type P123/SBA-15*

Le troisième chapitre présente l'étude de l'influence de la quantité de porogène résiduel dans la porosité de la SBA-15 sur la dispersion du Cu, et la détermination de l'effet de ces modifications sur les propriétés catalytiques en hydrogénation chimiosélective du cinnamaldéhyde. Deux parties constituent ce chapitre : l'étude de la préparation des supports hybrides, avec différentes teneurs en porogène ; la préparation des catalyseurs à base de cuivre sur les supports hybrides. Trois séries de catalyseurs sont préparées : *(i)* NPs de Cu sur les supports avec différentes teneurs en porogène encore présent dans les pores, *(ii)* Différentes teneurs de Cu sur les supports hybrides, *(iii)* Synthèse de catalyseurs bimétalliques CuCo et CuNi sur supports hybrides. Les matériaux issus de ces préparations ont été utilisés pour la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde.

L'objectif de ce chapitre était l'obtention d'un contrôle amélioré de l'environnement local des NPs hébergées, à partir d'un support permettant d'ajuster à la fois l'interaction métal-support et la taille des nanoparticules, pour finalement affiner les performances catalytiques en termes d'activité et de chimiosélectivité pour l'hydrogénation en phase liquide d'aldéhydes insaturés tels que le cinnamaldéhyde.

Chapitre I. Rapport bibliographique

I.1. Synthèse des matériaux mésostructurés

Les recherches des dernières décennies dans le domaine de la catalyse et la nécessité de produire des catalyseurs chimiosélectifs stables à des températures élevées, des pressions élevées, des cycles successifs de réaction, *etc.* ont fait que de nombreux groupes de chercheurs concentrent leur recherche sur la préparation de nouveaux supports présentant des propriétés structurales et physico-chimiques supportant les conditions sévères de prétraitement et de réaction. D'autre part, un développement significatif de la recherche sur les méthodes de préparation des phases divisées a été mené, afin de diminuer le nombre d'étapes nécessaires pour la synthèse, et en même temps améliorer la stabilisation de la phase active sur le support via le contrôle de l'interaction entre le précurseur de la phase active et le support. Un contrôle précis de cette interaction permet d'éviter la formation d'agglomérats et le lessivage des espèces actives en réaction.

La plupart des procédés catalytiques dans l'industrie sont encore de type homogène, ce qui induit des sous-produits indésirables, ainsi que des étapes de séparation et de purification coûteuses. Les chercheurs ont donc tenté de développer de nouveaux matériaux catalytiques hétérogènes pour simplifier les procédés catalytiques et, en plus, augmenter les rendements en produits désirés (afin d'éviter la formation de sous-produits). Dans ce contexte, les matériaux poreux sont devenus l'objet de recherches intensives, tant au laboratoire qu'au niveau industriel, avec comme objectif final l'obtention de formulations catalytiques présentant des performances améliorées.

Les solides poreux ont été classifiés en fonction de la taille des pores (**Figure 1**), selon la classification IUPAC (Sing et al., 1985).

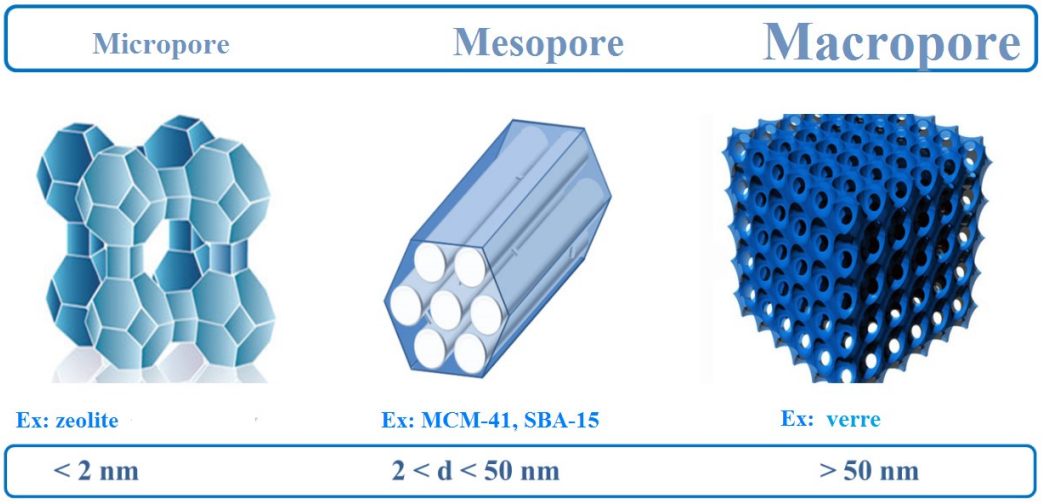


Figure 1. *Classification des matériaux selon la taille des pores (Sing et al., 1985).*

Les premières synthèses de matériaux mésoporeux à base de silicium ont été rapportées dans la littérature en 1992 par des chercheurs de la société Mobil Research Laboratories sous le nom de M41S. De cette famille de matériaux font partie les solides nommés MCM-41, MCM-48 et MCM-50 (MCM - Mobil Composite of Matter). L'apparition de cette nouvelle classe de matériaux représente une étape importante pour la communauté de catalyse hétérogène, mais pas uniquement puisque ces matériaux ont été largement utilisés dans d'autres domaines tels que la biocatalyse, la photocatalyse, l'adsorption, la préparation de composites, *etc.* du fait de leurs propriétés particulières : structure ordonnée comprenant des pores de grandes tailles et uniformes (2-3 nm de diamètre) et des aires spécifiques élevées (Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992; Taguchi et al., 2005). Toutefois, en raison de la faible épaisseur des parois inorganiques (~ 2-3 nm), les matériaux de la classe M41S possèdent une stabilité hydrothermale insuffisante, ce qui a considérablement réduit l'intérêt de la communauté scientifique pour l'utilisation de ces solides. Dans cette perspective, des recherches plus récentes ont été orientées sur les matériaux mésoporeux de type SBA-15 (le nom SBA provient de l'université à l'origine de la découverte, Santa Barbara Amorphous) qui, tout en présentant une taille de pore plus large, présentent une épaisseur de paroi plus élevée (4-8 nm), en raison d'un degré de condensation supérieur à celui des matériaux M41S. Ces caractéristiques induisent finalement une stabilité grandement améliorée de la structure poreuse dans des conditions (hydro)thermales (Zhao et al., 1998).

I.2. Matériaux mésoporeux ordonnés de type SBA-15

Les matériaux mésoporeux ordonnés de type SBA présentent des propriétés uniques les rendant attrayants pour les réactions catalytiques hétérogènes et notamment celles impliquant des molécules volumineuses (Mazilu et al., 2017), les processus biologiques, l'adsorption sélective (Legnoverde et Basaldella, 2016). Les principales propriétés sont :

a) diamètre et forme des pores bien définis, distribution étroite de la taille des pores;
b) structures poreuses hautement ordonnées à l'échelle nanométrique nanométrique;
c) tailles des pores ajustables;
d) flexibilité élevée sur la composition chimique des parois inorganiques;
e) stabilité thermique élevée;
f) valeurs élevées des surfaces spécifiques et du volume poreux;
g) différentes morphologies et différentes symétries de structures poreuses;
h) existence de micropores et/ou de mésopores secondaires dans les parois amorphes (pour les matériaux à épaisseur de paroi élevée).

La famille des matériaux de type SBA est large. Leur préparation utilise divers agents de structuration, ce qui permet d'accéder à différentes morphologies poreuses (**Tableau 1**).

Tableau 1. *Matériaux mésoporeux de type SBA*

	Symétrie	Type du structure	Type de tensioactif utilisé	Référence
SBA-1	*Pm3n*	Cubique 3D	C_{16}TEABr, $H_{33}N(CH_3)(C_2H_5)^{2+}$, C_{18}TMACl, C_nTAB (n=14, 16),	Attard et al., 1995
SBA-2	*P6₃/mmc*	Hexagonale 3D	$C_{12\text{-}3\text{-}1}$, $C_{14\text{-}3\text{-}1}$, $C_{16\text{-}3\text{-}1}$, 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*	Hexagonale 2D	C_nTMA$^+$ (n=14–18) CTAB	Huo et al., 1994
SBA-6	*Pm3n*	Cubique 3D	$C_{16}H_{33}N(C_2H_5)^{3+}$ $C_{18\text{-}3\text{-}1}$	Huo et al., 1994, Zhang et al., 2002
SBA-8	*cmm*	Rhombohédrique	$[(CH_3)_3N^+H_{24}O(C_6H_4)_2OC_{12}H_{24}$ $N^+(CH_3)_3]$ $[2Br^-]$, CTAB, P123, Brij58, F127 (film)	Zhao et al., 1999
SBA-11	*Pm3m*	cubique	Brij56	Zhao et al., 1998
SBA-12	*P6₃/mmc*	Hexagonale 3D	Brij76	Zhao et al., 1998
SBA-14	*lamelar*	Cubique, lamellaire	$C_{12}EO_4$	Garcia-Bennett et al., 2005;
SBA-15	*P6mm*	Hexagonale 2D	P123, P103, P85, P65, B50–1500, Briji97	Zhao et al., 1998, Kim et al., 2002, Yu et al., 2001, Zhao et al., 2013
SBA-16	*Im3m*	Cubique 3D	F127	Zhao et al., 1998, Feliczak-Guzik et al., 2016

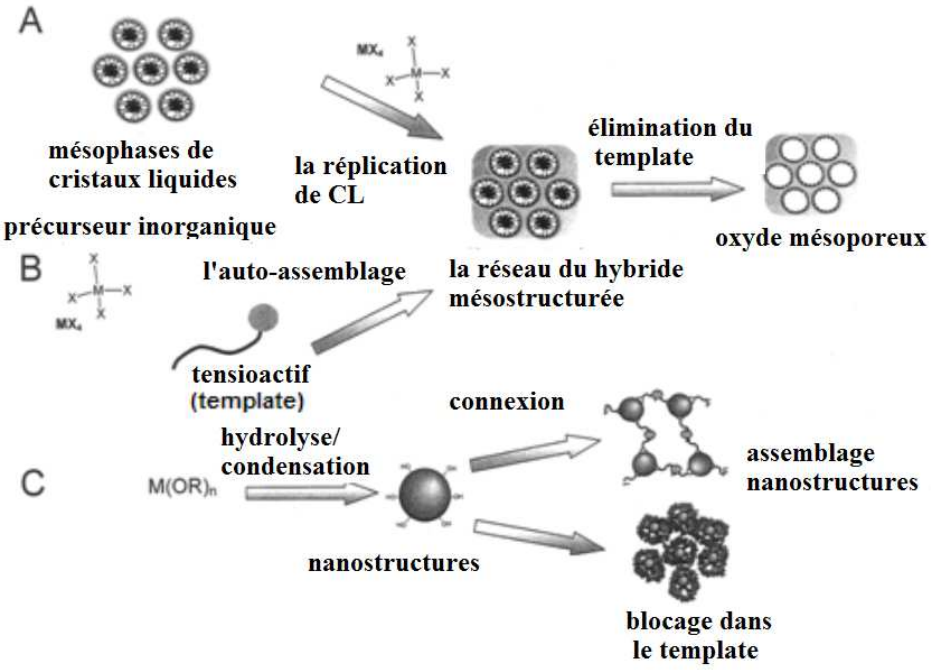


Figure 2. *Principales stratégies de synthèse utilisées pour l'obtention de matériaux mésostructurés (adapté de Soler-Illia et al., 2002; Soler-Illia et al., 2003)*

Pour la préparation de ces matériaux mésoporeux, il est nécessaire de tenir compte des propriétés de l'agent structurant (propriétés chimiques, spatiales et d'organisation) et de la nature chimique de la phase poreuse à préparer (nature de l'interface matière minérale - agent de structuration, cinétiques de précipitation et de condensation variables) (Soler-Illia et al., 2002; Soler-Illia et al., 2003). La synthèse des matériaux de type SBA-15 et analogues peut être effectuée par différentes approches, dont les principales sont présentées dans la **Figure 2** :

a) l'agent structurant moléculaire / supramoléculaire est introduit dès le début de la synthèse pour permettre la formation d'un réseau micellaire en amont de l'étape de précipitation de la phase inorganique autour de l'édifice auto-assemblé. Le tensioactif peut être organique ou biologique. Il forme donc en solution des assemblages micellaires ou des mésophases de cristaux liquides (chemin A).
b) la seconde manière consiste à former un édifice inorganique nanométrique dans une première étape, qui peut être synthétisé en solution ou à l'intérieur de micelles. Afin d'obtenir ces blocs inorganiques primaires, l'étape critique est la précipitation. Les réseaux nanométriques ainsi formés peuvent ensuite être assemblés pour former un réseau organique-inorganique (via la formation de liaisons d'hydrogène avec le réseau organique ou sur la base des groupes fonctionnels existant à la surface des micelles - chemin C).

La voie B, présentés sur la **Figure 2** correspond à l'auto-assemblage coopératif entre l'agent tensioactif et les précurseurs inorganiques en solution, qui conduit également à des structures organisées. Ce processus a lieu lorsque la concentration initiale de l'agent structurant ne suffit pas pour obtenir des assemblages micellaires ou des cristaux liquides (cas de la voie d'autoassemblage induit par évaporation – EISA).

Dans le cas des matériaux de type SBA-15, la synthèse est effectuée dans un milieu acide, en utilisant des copolymères triséquencés de type $(EO)_n$-$(PO)_m$-$(EO)_n$ (EO - oxyde d'éthylène, PO - oxyde de propylène) (**Figure 3**) comme agent structurant supramoléculaire, autour duquel a lieu la précipitation de la source de silicium.

Ces copolymères sont composés de trois blocs, deux hydrophiles (PEO) et un hydrophobe (PPO). Dans la synthèse de mésostructures de type SBA-15, le copolymère triséquencé Pluronic P123, de formule chimique $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ (Zhao et al., 1998), est généralement utilisé. La SBA-15 est le matériau équivalent de la MCM-41, mais avec des propriétés structurelles et texturales différente. Elle présente des pores plus larges, des parois minérales plus épaisses et des volumes poreux élevés. En outre, contrairement à la MCM-41, la SBA-15 présente également des micropores et/ou des mésopores secondaires dans les parois inorganiques, dont les quantités et les caractéristiques peuvent être ajustées lors de la synthèse.

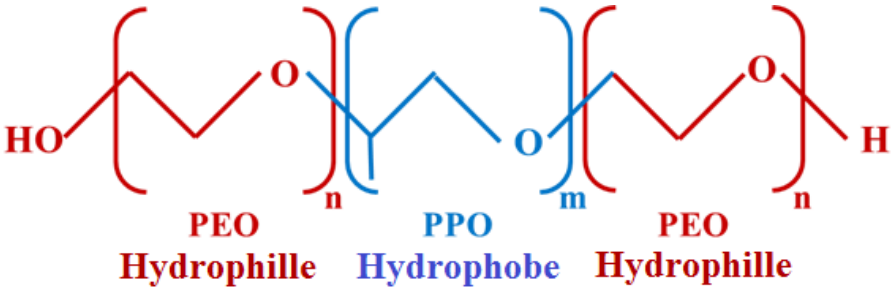


Figure 3. *Formule chimique générique d'un copolymère triséquencé*

I.3. Modification de la structure de type SBA-15

Pour utiliser le matériau mésoporeux de type SBA-15 comme support, certains paramètres peuvent être modifiés afin de contrôler les propriétés physico-chimiques du solide final. Cela peut avoir lieu au cours de la synthèse, par incorporation de certains hétéroatomes dans la charpente silicique pour conférer aux matériaux des propriétés acido-basiques et/ou redox (Ungureanu et al., 2012). Une autre approche consiste à insérer, ou fonctionnaliser la charpente ultérieurement (post-synthèse). Les hétéroatomes sont alors greffés à la surface de la matrice de silice (Lou et al., 2008; Zhang et al., 2011).

D'autre part, pour l'utilisation du matériau, il est le plus souvent nécessaire d'éliminer l'agent tensio-actif de la porosité de la matrice. Ceci peut être réalisé de différentes façons: par extraction chimique, calcination, ou par une combinaison des deux méthodes. Le **Tableau 2** résume une série de procédés issus de la littérature décrivant l'élimination de l'agent tensioactif, et comprend également de brèves remarques sur l'influence de chaque méthode sur les propriétés finales de la mésostructure.

Les matériaux de type SBA-15 purement siliciques présentent une faible acidité, conférée uniquement par les groupements silanol présents à la surface du matériau. Ces solides sont donc considérés comme chimiquement inertes. Ainsi, l'utilisation directe de la SBA-15 dans le domaine de la catalyse hétérogène reste limitée. Pour modifier les propriétés de surface de la silice mésostructurée, l'ajout dans la matrice d'hétéroatomes tels que des atomes du troisième groupe (B, Al, Ga, *etc.*) et de métaux de transition (Fe, Ti, Zr, Cr, Co, *etc.*) permet de conférer au solide des propriétés acido-basiques et redox. Les solides ainsi produits présentent donc, sur leur surface, des fonctions chimiques pouvant jouer le rôle de centres catalytiques (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).

Comme mentionné préalablement, l'obtention d'une silice mésostructurée fonctionnalisée est possible via deux stratégies différentes, décrites ci-dessous : *a. préparation par synthèse directe, et b. préparation par post-synthèse.*

Tableau 2. *Description de différentes méthodes d'élimination de l'agent structurant, et effet sur les caractéristiques des matériaux obtenus*

Méthode d'élimination de l'agent tensioactif	Solvant utilisé	Conditions (température, pression)	Observations	Référence
Extraction physique	Alcool éthylique	La solution est chauffée à reflux à 78 °C, pendant 24 h	L'agent tensioactif peut être réutilisé après extraction	Zhao et al., 1998
Extraction physique	CO_2 supercritique	Pression dans l'intervalle 125-210 Atm, température entre 60 et 110 °C, pendant 24 h	Les valeurs de propriétés texturales sont supérieures à celles obtenues par simple calcination	van Grieken et al., 2003
Extraction physique	Alcool éthylique	Extraction par Soxhlet, pendant 24 h	Des surfaces spécifiques supérieures sont obtenues, comparées avec celles des supports calcinés. Pour une élimination complète du tensioactif, une longue période d'extraction (> 24 h) est nécessaire	Wei et al., 2005
Extraction physique	Alcool éthylique et hexane	Chauffage par micro-ondes (100 W) pendant 2 min. La procédure doit être répétée trois fois	Après extraction, des surfaces spécifiques de 1000 $m^2\ g^{-1}$, et une concentration élevée de silanol (7,8% - déterminée par thermogravimétrie) sont obtenues. Matériau calciné : 560 $m^2\ g^{-1}$ et concentration de silanol de 4,7 %	Lai et al., 2009
Extraction chimique	Acide nitrique et peroxyde d'hydrogène	Chauffage par micro-ondes (1200 W) à T = 200 °C, pression 1,3 MPa, pendant 2 min	Rapport Q_3/Q_4 (RMN) obtenu après extraction de 49%, tandis que le produit non calciné a montré un rapport de 62%. Sur un matériau classiquement obtenu par simple calcination, le rapport est de 18%	Tian et al., 2002
Extraction chimique	Peroxyde d'hydrogène	Traitement thermique à 130 °C, pendant 6 h	La surface spécifique, le volume de micropores et la concentration de silanols présentent des valeurs supérieures à celle du matériau calciné	Yang et al., 2005
Extraction chimique	Peroxyde d'hydrogène	Irradiation sous UV pendant 3-4 h, à température ambiante (pH acide)	Résultats similaires à Tian et al. 2002	Xiao et al., 2006
Extraction chimique + calcination	Alcool éthylique et	30 min. d'extraction, puis calcination sous air à 550 ° C pendant 4 h	Un simple lavage avec de l'eau permet la libération des micropores	Kruk et al., 2000

	acide chlorhydrique			
Extraction chimique + calcination	Acide sulfurique	Reflux pendant 24 h, puis calcination sous air à 200 °C	Le tensioactif contenu dans les mésopores est éliminé lors de l'étape d'extraction chimique. Les micropores sont ensuite libérés lors de la calcination	Yang et al., 2003a; Yang et al., 2003b
Extraction chimique + calcination	Alcool éthylique et acide chlorhydrique	Extraction répétée trois fois, puis solide calciné sous air à des températures comprises entre 350 et 900 ° C pendant 4 h	L'extraction effectuée avant la calcination permet une meilleure conservation des propriétés texturales et confère au matériau une bonne stabilité thermique	Grudzien et al., 2007
Calcination	-	Suivi de l'élimination du tensioactif	L'agent tensioactif est éliminé des pores en une seule étape d'oxydation à 280 °C, tandis que les résidus carbonés sont éliminés entre 300 et 550 °C	Kleitz et al., 2003
Calcination	-	Etude de l'effet de la vitesse de chauffage lors de l'étape de combustion du tensioactif	La structure du matériau peut être contrôlée en ajustant la vitesse de chauffage	Bagshaw et al., 2008
Calcination	-	Etude de la calcination sous air et de la dégradation sous atmosphère inerte	Obtention d'un matériau ayant une surface spécifique de 1120 m^2 g^{-1} avec des traces de résidu carboné après calcination sous air à 270 °C. Les résidus carbonés sont complètement éliminés à 575 °C. Une réduction importante de la surface est alors observée (900 m^2 g^{-1})	Bérubé et al., 2008

a. *Préparation par synthèse directe*

Cette approche implique l'introduction, dans le milieu initial de synthèse, des précurseurs du silicium et des précurseurs des hétéroatomes, en présence de l'agent tensioactif. La condensation de la silice et des hétéroatomes est réalisée en une seule étape. Bien que ce type de synthèse soit proposé afin d'éviter la multiplication des étapes de synthèse, la formation de liaisons de type Me-O-Si est compliquée et n'est possible que pour un nombre limité d'éléments. En effet, la synthèse de la SBA-15 nécessite un milieu de synthèse acide. Dans de telles conditions, les ions métalliques coexistent dans la solution sous forme de cations hydratés et seule une faible quantité de précurseur métallique peut être incorporée dans la matrice de silice lors de l'étape de condensation/précipitation. Un inconvénient majeur de ce type de synthèse est la possible formation d'oligomères à la surface externe du support, induisant après traitement thermique, une faible dispersion des espèces incorporées.

Ainsi, une variante à cette approche a été mise en œuvre, pour permettre l'incorporation de quantités plus élevées d'hétéroatomes dans la silice mésoporeuse: ***la méthode de saut de pH***. Ce procédé de préparation a été publié pour la première fois par Wu et al., en 2004, afin d'incorporer l'aluminium et le titane dans des composés siliciques (Wu et al., 2004). La méthode de saut de pH implique un début de synthèse comparable à la synthèse directe classique, avec la mise en solution de l'ensemble des précurseurs lors d'une première étape en milieu acide. Lors de cette étape, la silice condense autour du structurant. La deuxième étape consiste à ajuster le pH de la suspension obtenue (**Figure 4**). Cet ajustement nécessite l'addition d'une solution aqueuse basique de NH_4OH jusqu'à atteindre le pH souhaité dans le milieu réactionnel. Le pH ne doit pas être supérieur à 8, car au-dessus de cette valeur, la structure de la SBA-15 est altérée par l'hydrolyse en milieu basique. Afin de stabiliser la structure (silice ordonnée, et phase précipitée de l'hétéroatome), la suspension est soumise à un traitement hydrothermal, au cours duquel l'incorporation des hétéroatomes métalliques dans la matrice de la silice amorphe s'effectue. Ce type de synthèse a été utilisé pour la préparation des matériaux catalytiques de type 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). Cette stratégie permet d'augmenter considérablement la quantité d'hétéroatomes incorporés dans la matrice de silice mésoporeuse. Les matériaux obtenus par la méthode de saut de pH peuvent être utilisés comme catalyseurs compte tenu de l'insertion d'hétéroatomes induisant la formation de fonctions de différentes natures sur la surface des matériaux poreux. Al-SBA-15 est ainsi utilisé pour les réactions d'alkylation du phénol par le *tert*-butanol et l'isomérisation de l'oxyde de styrène (Ungureanu et al., 2012), de transestérification d'huiles (Meloni et al., 2016), d'acétylisation du cyclohexane avec le méthanol (Jiang et al., 2011). Ga-SBA-15 est par exemple utilisé pour l'isomérisation du α-pinène (Launay et al., 2009, Jarry et al., 2006). Ces solides peuvent également être utilisés comme supports pour la synthèse de catalyseurs tels que Ag/Al-SBA-15 (Qu et al., 2015, Zhang et al., 2015) utilisé pour l'oxydation du monoxyde de carbone, et Ru/Al-SBA-15 proposé pour la réaction Fischer-Tropsch.

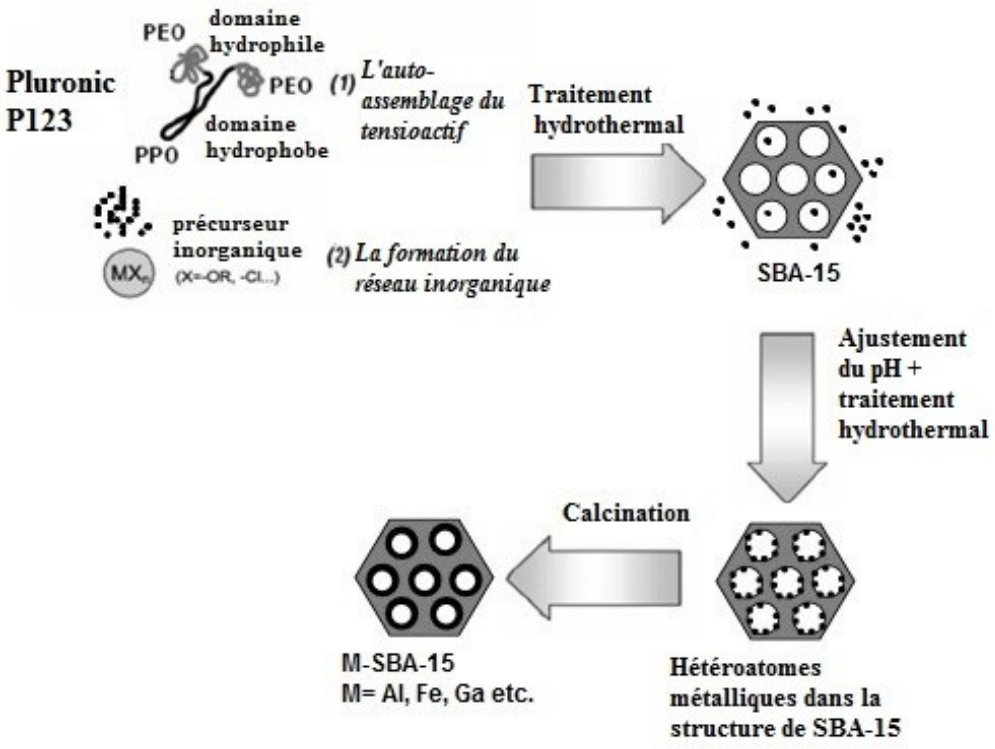


Figure 4. *Principales étapes de la synthèse par saut de pH pour l'incorporation d'hétéroatomes métalliques dans une matrice silicique de type SBA-15*

b. Approche post-synthèse

Les matériaux préparés par post-synthèse sont constitués par une phase catalytique active dispersée sur un support. Même si cette méthode est plus efficace que la synthèse directe pour incorporer de plus grandes quantités de précurseurs métalliques, l'approche post-synthèse présente certains inconvénients tels que: la réduction de la surface spécifique et du volume poreux du support utilisé ; la nécessité d'étapes supplémentaires dans la préparation des matériaux catalytiques dans des conditions parfois sévères, conduisant à la formation d'agrégats d'oxydes métalliques et éventuellement la présence d'oxydes métalliques massiques sur la surface externe du support. La préparation par post-synthèse peut être réalisée par plusieurs approches qui se distinguent par le nombre d'étapes auxquelles le matériau est soumis, la nature des solvants utilisés, les quantités de solvant, les conditions de traitement thermique, *etc.* Afin d'obtenir des matériaux catalytiques performants, plusieurs conditions doivent être prises en compte afin de sélectionner la méthode de préparation adéquate:

- le degré de dispersion de la phase catalytique active à obtenir. Il s'agit d'une des propriétés les plus importantes d'un catalyseur car il assure l'activité du matériau. Il est généralement nécessaire que la phase active soit distribuée le plus uniformément possible dans la porosité du support;
- l'utilisation de procédés écologiques n'impliquant qu'un nombre réduit d'opérations unitaires pour l'introduction de la phase active dans les supports, et utilisant des précurseurs et des solvants non toxiques / respectueux de l'environnement;

- l'utilisation de sources de précurseurs stables et abondantes.

Afin de répondre aux exigences formulées précédemment, plusieurs méthodes de préparation des phases métalliques dispersées ont été proposées aussi bien pour une application laboratoire que pour une application industrielle. Parmi les plus courantes, nous retrouvons : le procédé d'imprégnation en voie humide - wet impregnation ; l'imprégnation à humidité naissante - incipient wetness impregnation ; l'imprégnation à sec suivie d'un séchage dans des conditions douces - incipient wetness impregnation followed by mild-drying ; la méthode de co-précipitation ; l'approche de déposition par précipitation ; l'imprégnation par la voie deux solvants - two solvents ; l'adsorption électrostatique, *etc.*

Une voie plus récente a été proposée : la préparation par infiltration des sels fondus. Cette méthode trouve son origine dans le domaine des nanomatériaux céramiques. Le principe de base est l'infiltration d'une phase active ou d'un précurseur dans une matrice poreuse (de Jongh et al., 2013) sans utilisation de solvant (**Figure 5**). Ces dernières années, cette approche est devenue une technique de préparation de matériaux avancés pour la préparation de nanocomposites, nanoparticules confinées dans les matériaux poreux et mésoporeux ordonnés. Les premières études conduites sur silice mésoporeuse ont été réalisées par Wong et al. qui a utilisé la silice MCM-41 comme support et du trioxyde de molybdène comme précurseur métallique (Wong et al., 2000). Les deux sources minérales ont été mélangées à la température ambiante, puis l'échantillon a été calciné à 500 °C pendant 6 heures. Ceci a permis d'obtenir un plus faible degré de désactivation et une activité plus élevée du matériau catalytique qu'avec les catalyseurs préparés par imprégnation classique. Wingen et al. ont également utilisé la MCM-41 comme support et le nitrate ferrique comme précurseur métallique (Wingen et al., 2000). Cependant, les résultats ont montré que la taille des particules obtenues par la méthode l'infiltration des sels fondus est supérieure à celle obtenue par imprégnation à humidité naissante. La première étude utilisant comme support la silice mésoporeuse de type SBA-15 a été proposée par Wang et al. (Wang et al., 2004). Les auteurs ont préparé une série de matériaux catalytiques à base de Cu, Cr et Fe, en utilisant les nitrates comme précurseurs de la phase active. Après mise en contact du support avec la source de précurseur à la température ambiante, les échantillons ont été calcinés à 500 °C avec une rampe de 2 °C min^{-1} pendant 6 h.

Le procédé d'infiltration des sels fondus (MI) présente certains avantages par rapport aux techniques de préparation classiques, parmi lesquels la possibilité d'obtenir en une seule étape des chargements élevées en précurseur métallique. Les précurseurs ne sont pas mis en solution, or la présence d'un solvant peut conduire à la redispersion du précurseur ou bien à l'agglomération sur la surface externe du matériau poreux lors de l'étape d'évaporation (de Jongh et al., 2013).

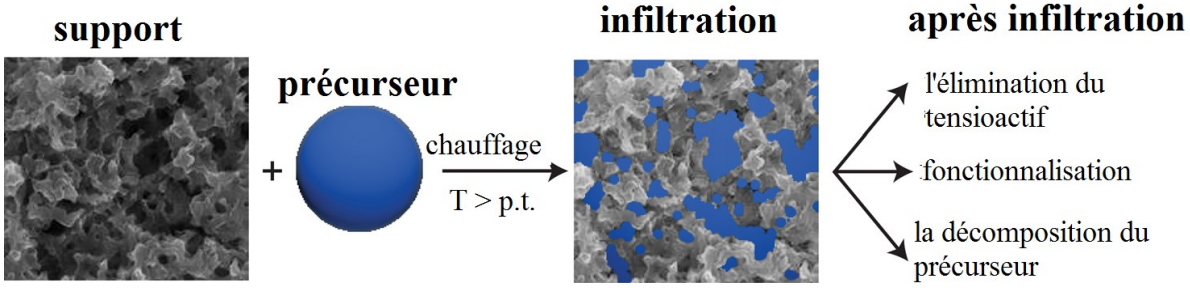


Figure 5. *Schéma illustrant les principales étapes impliquées dans le procédé d'infiltration des sels fondus dans un matériau poreux (adapté de de Jongh et al., 2013)*

Pour mettre en œuvre cette technique de préparation, une série de paramètres expérimentaux sont à optimiser :

- le rapport entre la masse du support et la masse du précurseur métallique, ce qui détermine le taux de chargement du support ;
- l'établissement d'un contact intime entre le support et le précurseur métallique au préalable à l'infiltration ;
- les conditions expérimentales à appliquer pour l'étape d'infiltration (température, pression, atmosphère), qui jouent un rôle clé dans la production d'un matériau catalytique de bonne qualité, avec une distribution uniforme de la phase active au sein de la porosité du support ;
- les traitements thermiques à appliquer après l'étape d'infiltration (calcination, réduction) car ils influencent la réorganisation des espèces actives au sein de la porosité.

I.4. Nanoparticules métalliques déposées dans des matériaux mésoporeux

La science et la technologie moderne montrent un intérêt croissant pour les matériaux nanostructurés car ils permettent des progrès technologiques significatifs dans différents secteurs économiques de l'industrie. C'est le cas du secteur de l'énergie et de l'électricité, où ces nouveaux matériaux sont utilisés dans la constitution des panneaux solaires (Ali et al., 2016) ou des semi-conducteurs (Zhuiykov, 2014), l'industrie chimique, les céramiques (Ptáček et al., 2014; Wang et al., 2017), la médecine avec notamment la libération contrôlée de médicaments antihypertenseurs (Alexa et al., 2012), la préparation de matériaux biocompatibles (Deepthi et al., 2016), et la préparation de vaccins oraux contre l'hépatite B (Scaramuzza et al., 2016).

Dans le cas particulier de l'industrie chimique, les nanoparticules (NPs) oxydes ou métalliques sont particulièrement efficaces pour la synthèse de molécules pour la chimie fine (Mäki-Arvela et al., 2005), la conversion de la biomasse (Zhao et al., 2017; Abu-Laban et al., 2017) ainsi que pour la production d'énergie et le contrôle de la pollution (Khataee et al., 2015; Mazilu et al., 2017). Même si l'accent est porté sur l'utilisation des métaux nobles (par exemple, Rh, Ir, Pd, Pt) car ces éléments présentent une activité catalytique élevée, leur coût élevé ainsi que la diminution continue de leur accessibilité (Stoll et al., 2015. Kolobov et al., 2017) suggère leur

remplacement progressif par des métaux de transition plus accessibles et moins onéreux : Ni, Co et Cu (Ungureanu et al., 2011; Dragoi et al., 2013; Chireac et al., 2016).

Même s'il existe une large gamme de procédures pour la synthèse des matériaux nanostructurés (par exemple, l'imprégnation, les procédés sol-gel, la déposition par précipitation, l'infiltration des sels fondus, la co-précipitation, *etc.*), les efforts doivent être concentrés sur des méthodes extrapolables à une échelle industrielle. Généralement, les catalyseurs industriels sont préparés par dépôt d'un précurseur métallique solubilisé par imprégnation. Cette étape d'imprégnation est suivie d'étapes de traitement thermique pour obtenir la forme oxyde, puis l'espèce active (avec la possible réduction de la phase oxyde sous flux d'hydrogène en température). Au cours de ces traitements, la forme, la taille et le degré de dispersion des NPs peuvent subir des changements radicaux sous l'influence de facteurs tels que : la nature du support et du précurseur, les interactions précurseur-support, la nature des solvants utilisés, les températures et les atmosphères de traitement, le taux de chargement du catalyseur, *etc.* Ces paramètres ont ainsi tous un impact fort sur les propriétés des catalyseurs (l'activité, la sélectivité, la stabilité en réaction). Le **Tableau 3** résume les méthodes de préparation les plus courantes, avec les conditions de synthèse et l'effet du procédé sur les propriétés finales de la phase catalytique. Dans le cadre de ce travail de doctorat, l'objectif a consisté à préparer des catalyseurs actifs et sélectifs à base de Cu et/ou Co pour les réactions d'hydrogénation chimiosélectives. Ces métaux ont été préparés dispersés sur les supports fonctionnalisés de type SBA-15 pour permettre d'identifier l'influence de l'état de surface du support sur les propriétés finales des catalyseurs métalliques.

Tableau 3. *Résumé des principales méthodes de préparation des catalyseurs supportés*

Méthode de synthèse	Solvant utilisé	Conditions de synthèse	Remarques	Référence
Imprégnation par voie humide - wet impregnation (WI)	Eau	$V_{sol}>V_p$, maintenir sous agitation magnétique le mélange, filtrer, sécher à 120 °C, puis calciner	La filtration du solide est nécessaire, et seules les espèces en forte interaction avec le support restent à la surface du support. Il est également possible de procéder, non pas à une filtration mais à une étape de séchage pour éliminer le solvant. Des nanoparticules dispersées sont obtenues, mais une fraction élevée de phase active peut se retrouver sur la surface externe sous forme d'agglomérats de particules massiques	Gaudin et al., 2015; Marbán et al., 2010; Cuello et al., 2016
Imprégnation à humidité naissante - incipient wetness impregnation (IWI)	Eau	$V_{sol}\sim V_p$, séchage à 120 °C, calcination	Des nanoparticules uniformément dispersées dans le support sont obtenues. Un bouchage des pores peut être observé, ainsi que la formation de phases externes	Tao et al., 2016; Smith et al., 2012
	Ethanol	$V_{sol}\sim V_p$, séchage à 120 °C, calcination	Des nanoparticules dispersées sont obtenues, mais elles ne sont pas uniformément réparties au sein de la porosité du support	
Imprégnation à sec et séchage dans des conditions douces - incipient wetness impregnation followed by mild-drying (IWI-MD)	Eau	$V_{sol}\leq V_p$, séchage à 25 °C pendant 5 jours, calcination	Permet l'obtention de NPs uniformément dispersées dans la porosité du support. De faibles quantités de précurseur peuvent rester localisées à extérieur du support	Ungureanu et al., 2011 Dragoi et al., 2013 Chirieac et al., 2016 Dragoi et al., 2016
	Ethanol	$V_{sol}\leq V_p$, séchage à 25 °C pendant 5 jours, calcination	Permet une incorporation complète des précurseurs et donc une distribution uniforme des espèces actives sous forme de NPs confinées au sein de la porosité du support	
Imprégnation par la voie deux solvants - two solvents (TS)	Hexane + Eau	Le support est immergé dans l'hexane pendant 1 h sous agitation magnétique, la solution aqueuse de précurseur ($V_{sol}\leq V_p$) est ensuite ajoutée. Le solide est récupéré par filtration, séché à 25 °C pendant 5 j, puis calciné	Les NPs sont confinées dans les mésopores, avec une dispersion homogène au sein de la porosité	Huang et al., 2011 Huang et al., 2015 Kaydouh et al., 2016
	Cyclohexane + Eau	Le support est immergé dans le cyclohexane, puis la solution aqueuse du précurseur ajoutée. Les solvants sont	Les NPs sont confinées dans les mésopores. La présence d'une fraction non négligeable d'agglomérats massiques externes est également détectée	Sun et al., 2015

		éliminés par évaporation, et le matériau est séché sous vide.		
Infiltration des sels fondus – Melt infiltration (MI)	-	Le support est broyé conjointement avec le précurseur. Les mélange subit ensuite un traitement thermique intermédiaire, puis une calcination finale	En fonction de la nature des précurseurs utilisés, des NPs finement dispersées dans les mésopores du support peuvent être obtenues. En fonction des conditions des différents traitements thermiques, il est possible d'obtenir une agglomération significative des phases sur la surface externe du support	Wang et al., 2005 Zhou et al., 2006 Yin et al., 2012 Wu et al., 2015 Zhang et al., 2017
Déposition par précipitation-Deposition by precipitation (DP)	Eau	Le support est dispersé dans la solution de précurseur en milieu acidifié (HNO_3). L'urée, utilisée comme agent de précipitation, est décomposée à 90 °C sous reflux pendant 24 heures. Le solide obtenu est filtré, séché à 60 °C, calciné	Compte tenu du passage en milieu basique, la structure du support peut être affectée, ce qui diminue la stabilité du réseau poreux. Des phases phyllosilicates, obtenues sous forme divisées dans les pores ou sous forme massique sur la surface externe, sont observées	Chirieac et al., 2016
Co-précipitation - coprecipitation (CP)	Eau	Le support est dispersé dans la solution de précurseur à 60 °C. L'agent précipitant (NaOH, Na_2CO_3) est ajouté goutte à goutte. Le solide est filtré, séché à 60 °C, calciné	La précipitation du précurseur métallique entraîne la formation de NPs présentant des tailles variables comprises entre 1 et 7 nm sans que la porosité du support ne soit significativement altérée	Chirieac et al 2016
Synthèse directe - Direct synthesis (DS)	Milieu de synthèse	La solution de précurseur est ajoutée dans le milieu de synthèse du support, en milieu acide. Le solide obtenu est filtré, séché, calciné	Ne permet l'incorporation de phases métalliques qu'à de faibles teneurs en raison du milieu acide nécessaire pour la synthèse du support de type SBA-15 et de la dissociation de la liaison Métal-O-Si	Suryavanshi et al., 2016 Guo et al., 2015 Ahmed et al., 2016
Saut de pH - pH adjustment method	Milieu de synthèse	La solution de précurseur est ajoutée au cours de la synthèse de SBA-15. Après un premier traitement hydrothermal, le pH est augmenté et un deuxième traitement hydrothermal effectué. Le solide est filtré, séché, calciné	Selon la valeur du pH utilisé dans la deuxième étape de la synthèse, il est possible d'incorporer totalement les phases métalliques, avec des teneurs allant jusqu'à 20%. Des faibles tailles de particules sont généralement obtenues (2-3 nm)	Lou et al., 2008 Zhang et al., 2011

I.5. Applications catalytiques étudiées

I.5.1. Hydrogénation du cinnamaldéhyde

La réaction d'hydrogénation est une réaction couramment utilisée pour la synthèse d'intermédiaires chimiques. L'hydrogénation catalytique est largement utilisée dans le raffinage (traitement de pétrole brut, diesel, et huiles) pour lequel plusieurs réactions simultanées tels que l'hydrodésulfuration, l'hydrodésazotation et l'hydrogénation des aromatiques et des alcènes sont réalisées (Topsoe et al., 1996). L'hydrogénation est également largement utilisée dans l'industrie chimique de base pour la synthèse organique (hydrogénation du benzène en cyclohexane, du phénol en cyclohexanol, du nitrobenzène en aniline, *etc.*), ainsi que dans l'industrie chimique de spécialité et notamment l'hydrogénation sélective des groupements carbonyles insaturés qui est une étape critique.

Les aldéhydes α,β-insaturés comme le cinnamaldéhyde (CNA) présentent un grand intérêt industriel. Les produits de l'hydrogénation partielle ou totale de cette molécule sont en effets des intermédiaires importants pour la synthèse de spécialité. La réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde est également utilisée comme réaction modèle d'hydrogénation pour l'évaluation des propriétés de chimiosélectivité des catalyseurs. Un premier avantage relié à l'utilisation du cinnamaldéhyde est son point d'ébullition élevé, de 248 °C, ce qui permet l'étude de la réaction en phase liquide, sur une plage de température large. D'autre part, possédant une bonne stabilité thermique, le cinnamaldéhyde est également un bon modèle pour l'étude des réactions d'hydrogénation en phase gazeuse. En outre, un dernier avantage réside dans le fait que pendant la réaction d'hydrogénation, seuls trois produits principaux sont obtenus: l'alcool insaturé (alcool cinnamique, CNOL) l'aldéhyde saturé (hydrocinnamaldéhyde, HCNA) et l'alcool saturé (alcool hydrocinnamique, HCNOL) (**Figure 1.6**), le noyau benzénique étant résistant à l'hydrogénation dans les conditions dans lesquelles la réaction se déroule.

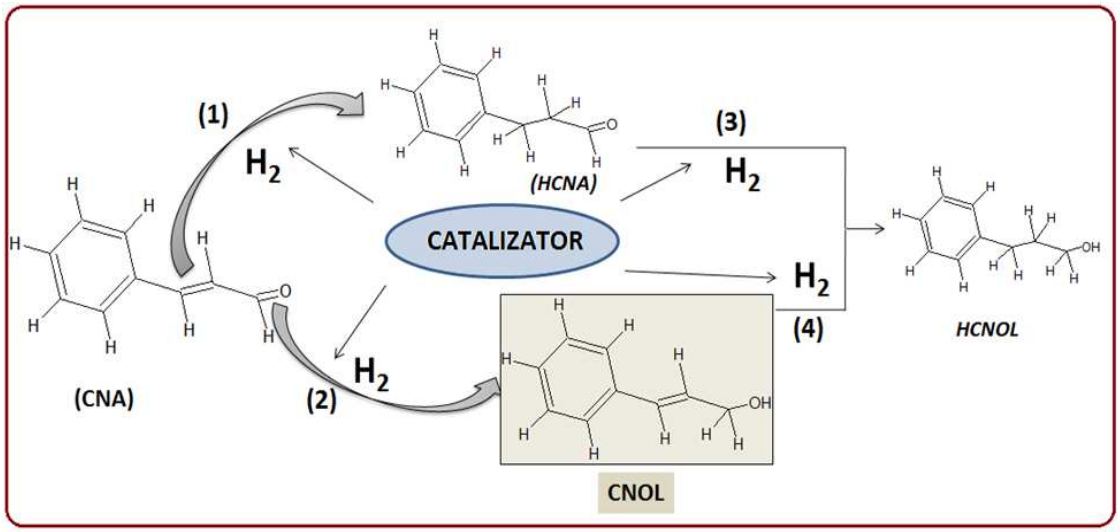


Figure 6. *Principaux produits issus de l'hydrogénation du cinnamaldéhyde*

Afin d'éviter l'hydrogénation ultérieure jusqu'à l'alcool saturé (réactions 3 et 4) et l'isomérisation de l'alcool allylique substitué, le catalyseur doit limiter ces voies. Il est important de noter que tous les chemins représentés sur la **Figure 6** sont thermodynamiquement possible, cependant, l'hydrogénation du groupement C=C est favorisée par rapport à l'hydrogénation du groupement C=O (Claus et al., 1998). En plus des liaisons oléfinique et carbonyle, le cinnamaldéhyde contient également un cycle aromatique qui peut à son tour devenir un centre de réaction. Tous ces groupes peuvent être affectés par diverses transformations chimiques tels que la décarboxylation, l'isomérisation et l'hydrogénolyse, ce qui peut conduire à un schéma réactionnel beaucoup plus complexe. Ces réactions sont lentes à basse température et nécessitent des conditions particulières plus sévères pour avoir lieu (Barrault et al., 2004).

Le cinnamaldéhyde est la matière première pour la synthèse de l'alcool cinnamique (CNOL), de l'hydrocinnamaldéhyde (HCNA) et de l'alcool hydrocinnamique (HCNOL) (Mills et al., 1997). L'alcool cinnamique est utilisé dans l'industrie cosmétique pour ses propriétés olfactives et de fixation entrant dans de nombreuses formulations l'obtention d'odeur florale comme le lilas, le jasmin, le muguet, la jacinthe, et le gardénia (Eilerman, 2000). Cette molécule est également un intermédiaire pour la synthèse d'antibiotiques (par exemple le chloromycetin). L'hydrocinnamaldéhyde est une matière première clé pour la production d'acide cinnamique utilisé dans la préparation de médicaments, y compris la synthèse d'inhibiteurs de protéase utilisés dans le traitement du VIH (Müller et al., 1999), et également pour l'inhibition de la germination des tubercules de pomme de terre (Vaughn et Spencer, 1993). Finalement, l'hydrocinnamaldéhyde et ses dérivés sont utilisés comme inhibiteurs de rayons UV dans les crèmes de protection solaire, pour la préparation d'herbicides, et en tant que substrat dans la formation de photopolymères, comme matière de départ pour la synthèse de complexes hétérocycliques colorés, pour la galvanisation du zinc, *etc.*

I.5.2. Dégradation de polluants dans l'eau (Reactive Red 120)

Les matériaux poreux contenant du fer présentent, quant à eux, un grand intérêt pour les procédés avancés d'oxydation (PAO). C'est notamment le cas de la réaction de Fenton hétérogène (Hartmann et al., 2010). Par conséquent, de nombreuses approches ont été développées pour incorporation de fer dans différentes matrices, telles que les zéolithes synthétiques (Navalon et al., 2010; Dükkanci et al., 2010; Hassan et al., 2011), les argiles (Catrinescu et al., 2011; Herney-Ramirez et al., 2010; Chen et al., 2010), les résines (Wan et al., 2015; Zahorodna et al., 2007; Shi et al., 2015), l'oxyde de graphène (Qiu et al., 2015; Yang et al., 2015;. Zubiri et al., 2014) et certains matériaux mésoporeux (Hartmann et al., 2010; Chun et al., 2012; Segura et al., 2009; Molina et al., 2006). L'intérêt d'utiliser le fer comme phase catalytique a différentes origines : abondance des ressources sur terre ; compatibilité environnementale ; faible toxicité ; réactivité élevée des espèces Fe^{2+} / Fe^{3+} ; faible coût des matières premières ; et dans le cas spécifique des procédés catalytiques hétérogènes, récupération aisée et possibilité de recyclage des catalyseurs hétérogènes utilisés (Bokare et al., 2014). En général, les PAO pour leur fonctionnement nécessitent la combinaison entre un oxydant fort (ozone, oxygène ou peroxyde d'hydrogène) et le catalyseur à base de fer (Garrido-Ramírez et al., 2010). Le procédé Fenton avec du peroxyde d'hydrogène est l'un des PAO les plus populaires. Ce procédé est efficace pour la dégradation de divers contaminants organiques

dans des conditions douces, avec peu de formation de sous-produits toxiques (Soon et al., 2011; Pouran et al., 2014). Les matériaux à base de fer sont d'excellents catalyseurs pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$, espèces réactives du procédé d'oxydation des polluants dans l'eau (Bokare et al., 2014). Les colorants présents dans les eaux usées provoquent une pollution importante et des atteintes significatives à l'écosystème naturel. De nos jours, il y a plus de 10.000 colorants utilisés par l'industrie textile (Flores et al., 2008). Ces industries produisent des quantités importantes d'eaux usées, à fortes concentrations en colorants et il est nécessaire de les traiter avant d'envisager un relarguage dans l'environnement naturel (Nunez et al, 2007). Les colorants azoïques sont représentatifs des polluants présents. Il ne sont pas biodégradables (Nunez et al., 2007), certains produits de leur dégradation intermédiaire sont toxiques pour les organismes aquatiques, et certains sont mutagènes et cancérigènes pour l'homme (Flores et al., 2008). Cependant, les colorants azoïques réactifs, tels que le *Reactive Red 120* (RR120), utilisés pour colorer les fibres de cellulose, sont difficiles à dégrader car la molécule est composée d'hétérocycles contenant des doubles liaisons activées (Daskalaki et al., 2011). Par conséquent, la dégradation du colorant RR120 en phase aquese a fait l'objet de nombreuses études, utilisant diverses approches dont le procédé Fenton (Kusvuran et al., 2004; Suwannaruang et al., 2015; Vergara-Sanchez et al., 2012), des procédés de dégradation dans l'eau subcritique (Daskalaki et al., 2011), ou encore la séparation par ultrafiltration (Dasgupta et al., 2015).

Chapitre II. Catalyseurs synthétisés sur des matériaux poreux de type Me-SBA-15 (avec Me= Al, Fe, Ga déposés par la méthode de saut de pH)

L'étude de l'incorporation d'hétéroatomes métalliques (fer, aluminium et gallium) sur SBA-15 a été réalisée en utilisant la méthode de saut de pH. Ces matériaux Me-SBA-15 ont ensuite été utilisés comme supports pour l'immobilisation de phases actives à base de Cu et/ou Co (l'imprégnation ayant été réalisée par la voie IWI-MD). Dans une première partie, l'optimisation de la synthèse par saut de pH a été réalisée afin d'atteindre une incorporation totale de la quantité de précurseur métallique, tout en maintenant l'ordre de la porosité du support. Dans la deuxième partie de l'étude, la synthèse de matériaux mésoporeux dopés (Fe, Al et Ga) a été réalisée pour déterminer l'effet de la teneur en phase déposée sur les propriétés structurales et texturales du support. La troisième partie du chapitre présente les résultats obtenus pour la préparation des matériaux Cu et/ou Co supportés sur Me-SBA-15, leurs caractérisations, et leurs performances catalytiques.

II.1. Echantillons Me-SBA-15 (Me= Al, Fe, Ga) et catalyseurs Cu/Co dérivés

La synthèse des matériaux par la méthode de saut de pH implique l'addition des précurseurs (TEOS pour la silice ; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ou $Ga(NO_3)_3 \cdot X.H_2O$ pour les hétéroatomes) dans la solution d'acide chlorhydrique dans laquelle l'agent directeur de structure a été préalablement solubilisé.

Tableau 4. *Propriétés physico-chimiques des matériaux à base d'Al (échantillons AS), Fe (échantillons FS) ou Ga (échantillons GS) synthétisés par la méthode de saut de pH, et des catalyseurs à base de Cu et/ou Co préparés par IWI-MD*

Code échantillons	ICP[a] %pds	DRX		N_2 physisorption			Réaction d'hydrogénation du CNA		
		D_{MO}[b] nm	d_{100}[c]	S_{BET}[d] ($m^2\ g^{-1}$)	V_{pore}[e] ($cm^3\ g^{-1}$)	D_{pore}[f] (nm)	Conversion[g] mol%	Sélectivité[h], mol.%	
								CNOL	HCNA
Influence du pH de précipitation									
	Si/Fe(Al)								
FS	$2.1 \cdot 10^3$	-	n.d.	750	1.19	8.2	-	-	-
FS2	390	-	9.8	802	1.31	8.3	-	-	-
FS4	44.7	-	10.3	679	1.21	8.3	-	-	-
FS6	42.6	-	10.4	680	1.26	9.0	-	-	-
FS8	27.5	-	10.6	406	1.43	15.0	-	-	-
FAS8	21.3 (21.3)	-	10.4	505	1.45	11.6			
Influence de la teneur en métal									
AS[5]	4.5	-	-	394	1.37	12.0	-	-	-
AS[10]	9.1	-	-	351	0.86	9.2	-	-	-
AS[20]	20.5	-	-	360	0.76	8.4	-	-	-
FS[5]	5.3	-	-	501	1.45	11.6	-	-	-
FS[10]	5.5	-	-	579	1.62	10.9	-	-	-
GS[20]	16.0	-	-	359	0.86	10.3	-	-	-
Catalyseurs									
Cu/AS[5]	5.2	24	-	372	1.36	11.6	7	48.7	26.6
Co/AS[5]	-	-	-	346	1.21	11.6	7	48.7	26.6
Cu Co/AS[5]	-	-	-	335	1.12	9.4	97	60.3	27.5
Cu/AS[10]	4.4	17	-	323	0.79	9.1	48.5	34.5	38.5
Co/AS[10]	-	-	-	331	0.98	9.4	92.6	68.5	21.4
Cu Co/AS[10]	-	-	-	260	0.65	9.1	37.7	55.8	7.8
Cu/AS[20]	4.4	n.d.	-	313	0.63	8.5	80.1	44.5	34.1
Co/AS[20]	-	-	-	365	0.76	8.5	26.3	54.2	24.2
Cu Co/AS[20]	-	-	-	301	0.06	8.4	32.5	49	31
Cu/FS[5]	-	23	-	354	1.08	11.7	11.7	51.7	16.7
Co/FS[5]	-	-	-	383	1.19	11.7	-	-	-
Cu Co/FS[5]	-	-	-	505	1.52	11.7	-	-	-
Cu/FS[10]	-	19	-	433	1.29	10.9	-	-	-
Co/FS[10]	-	-	-	397	1.16	10.9	10.6	26.5	59.5
Cu Co/FS[10]	-	-	-	356	1.05	10.9	71.4	59	28.3
Cu/GS[20]	4.3	n.d.	-	334	0.83	9.8	28.5	35.8	36.8
Co/GS[20]	--	-	-	269	0.67	9.7	7.3	44.4	17.3
Cu Co/GS[20]	-	-	-	351	0.86	9.8	47.8	46.9	28.8
Cu/S	4.6	31.5	-	701	1.06	8.1	8.4	32.3	14.8
Co/S			-	612	0.96	7.3; 8.4	69.7	49.3	35.4
CuCo/S			-	687	1.08	8.1	60.5	50.8	42.6

[a] teneur en métal ; [b] taille de cristallite calculée à partir de l'équation de Scherrer; [c] espacement structural obtenu à partir des diffractions aux bas angles, [d] Surface spécifique obtenue à partir de l'équation B.E.T. ; [e] V_p volume poreux mesuré à P/P_0 = 0.97 ; [f] D_p taille de pore calculée à partir de l'algorithme NL-DFT (pores cylindriques) ; [g] X_{CNA} conversion du cinnamaldéhyde mesurée après 360 min de réaction ; [h] sélectivité en CNOL et HCNA calculée à iso-conversion (X_{CNA} ~ 20 mol.%).

Le gel obtenu est soumis à un traitement hydrothermal pour autoassemblage et rigidification de la structure silicique. Dans la seconde étape, l'ajustement du pH à la valeur désirée est effectué. Durant cette étape, les précurseurs métalliques précipitent sous la forme d'hydroxydes sur la surface de la silice. Les matériaux obtenus sont ensuite traités thermiquement en autoclave, ce qui permet l'incorporation de l'espèce métallique dans la structure de SBA-15. Après la synthèse, les matériaux ont été filtrés, lavés et séchés. Pour obtenir la forme oxyde, les échantillons ainsi préparés sont ensuite calcinés à 500 °C sous air, avec une rampe de température de 1.5 °C min^{-1} pendant 6 h.

Les catalyseurs à base de Cu et/ou Co sont préparés par la méthode IWI-MD, sur les supports obtenus par saut de pH préalablement calcinés. Cette technique de préparation implique la mise en contact du support avec la solution aqueuse contenant les précurseurs métalliques en phase aqueuse. Le volume de la solution d'impregnation est fixé à la valeur du volume poreux du support. Après l'imprégnation, les matériaux obtenus ont été séchés pendant 5 j à une température de 25 °C. Pour pouvoir caractériser les matériaux, ces derniers ont été calcinés dans les mêmes conditions que les supports. Dans le **Tableau 4** sont présentées les principales propriétés physico-chimiques des matériaux préparés. Les échantillons de cette étude ont été caractérisés par ICP-OES, physisorption d'azote, DRX aux bas angles et aux larges angles, MET-EDXS, RTP-H_2. Les propriétés catalytiques des matériaux à base de Cu et/ou Co ont été évaluées pour la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde. Les matériaux à base de fer ont été utilisés comme catalyseurs pour la dégradation du polluant *Reactive Red 120* dans l'eau.

II.2. Résultats et discussion

II.2.1. Optimisation de la valeur du pH sur le système Fe-SBA-15

La première partie du travail a porté sur l'optimisation de la synthèse en termes de valeur de pH, afin de s'assurer d'une incorporation totale de la quantité de métal et du maintien de l'ordre du réseau poreux silicique. Le pH de précipitation a ainsi été varié de 2 à 8, et les degrés d'incorporation du fer, la nature des espèces formées et les propriétés texturales et structurales des matériaux évalués. Ces échantillons étant dénommés FS-X, où F réfère à fer, S réfère à silice et X est la valeur de pH avant le deuxième traitement hydrothermal pour précipitation du dopant (**Tableau 4**). La teneur en fer est exprimée en rapport molaire entre les deux éléments, sachant que le rapport initial en solution, c'est-à-dire avant condensation des espèces, est égal à Si/Fe = 25 (~ 5% en poids). Pour mettre en évidence l'effet des ions aluminium sur la stabilité de la silice à un pH faiblement basique, un échantillon contenant du fer et de l'aluminium a été synthétisé (FeAl-SBA-15) à un pH de 8 (rapports molaires Si/Fe = 25 et Si/Al = 25). Cet échantillon est noté FAS8.

Le rapport molaire Si/Fe pour les échantillons Fe-SBA-15 calcinés a été déterminé par analyse élémentaire, et les résultats sont présentés dans le **Tableau 4**. Les résultats indiquent clairement que la valeur du pH appliqué avant le deuxième traitement hydrothermal est un facteur critique pour contrôler la quantité de métal incorporée dans la mésostructure de la SBA-15. Une insertion pratiquement complète du précurseur Fe n'ayant été obtenue qu'à pH = 8.

La **Figure 7** présente les diffractogrammes des rayons X aux petits angles pour les matériaux Fe-SBA-15. Les diagrammes de diffraction pour les échantillons FS2, FS4 et FS6 montrent trois pics de diffraction indexés aux plans (100), (110) et (200) de la structure hexagonale 2D du réseau poreux de la silice, avec une symétrie *p6mm* spécifique à ces solides. L'intensité des pics de diffraction diminue pour le matériau préparé à un pH de 8, avec dans le même temps, l'observation d'une augmentation significative de l'espacement structurel du plan (100) (**Tableau 4**). Ces modifications indiquent une restructuration significative des parois de la mésoporosité lors de la synthèse à pH = 8, et une diminution du degré d'ordre du fait de l'effondrement partiel des parois amorphes. Cet effondrement a lieu lors de la deuxième étape de traitement hydrothermal, en présence d'anions OH^- catalysant l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si (Escax et al., 2007). Il est intéressant de noter que l'échantillon FAS8 présente des pics de diffraction plus intenses que l'échantillon FS8, ce qui démontre que l'addition d'aluminium avec le fer permet de maintenir un degré d'ordre de la mésostructure plus élevé, et donc une meilleure uniformité texturale. Ces résultats sont conformes à ceux précédemment obtenus (Ungureanu et al., 2012) pour la préparation de matériaux de type Al-SBA-15 par saut du pH. Ces résultats confirment donc que les espèces aluminiques greffées sur la surface de la SBA-15 permettent de limiter l'hydrolyse de la silice et aident à préserver la mésostructure au cours du second traitement hydrothermal réalisé en milieu faiblement basique.

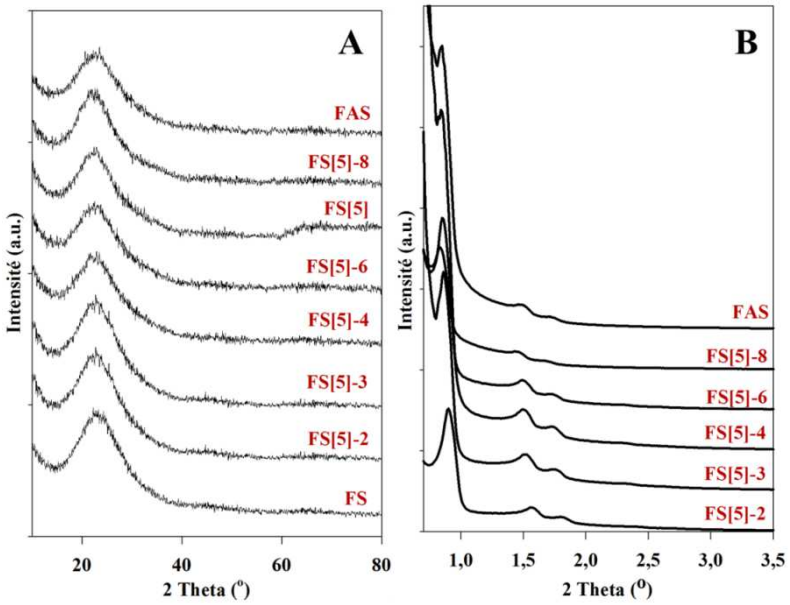


Figure 7. *Diffractogrammes de rayons X aux bas angles (**A**) et aux larges angles (**B**) pour les matériaux à base de fer préparés par la méthode de saut de pH.*

Les diffractogrammes enregistrés aux larges angles pour les échantillons Fe-SBA-15 sont présentés sur la **Figure 7**. Ces analyses ne permettent pas de mettre en évidence des pics de diffraction associés à des phases cristallisées d'oxyde de fer ou d'aluminium, ce qui suggère que les atomes incorporés dans la mésostructure de SBA-15 sont soit sous la forme d'espèces isolées, soit sous la forme de particules d'oxydes de faible taille. Cette observation est valable

quel que soit le pH adopté pour la précipitation. L'analyse aux larges angles des échantillons ne permet que la détection d'un signal intense à 2θ d'environ 22 °. Ce signal est caractéristique de la silice amorphe.

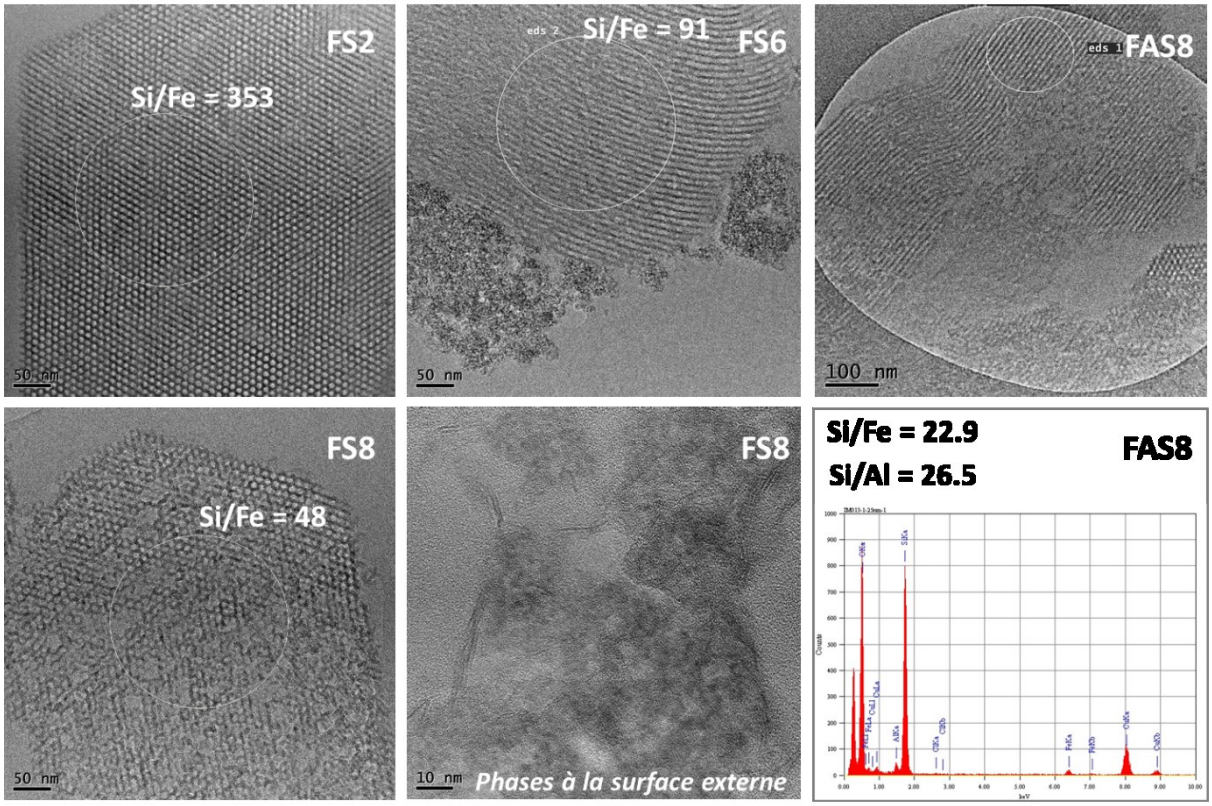


Figure 8. *Images MET obtenues pour les matériaux Fe-SBA-15 et spectre EDX représentatif de l'échantillon Fe(Al)-SBA-15*

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour recueillir des informations concernant l'ordre local des pores pour les matériaux de type Fe-SBA-15. En outre, la spectroscopie EDX a été utilisée sur différentes zones du matériau pour évaluer la composition chimique de la charpente minérale. Des images MET représentatives des matériaux de type Fe-SBA-15, préparés à différentes valeurs de pH, sont présentées dans la **Figure 8**. Il est à noter que des images similaires sont obtenues pour les échantillons FS4 et FS6, indiquant des propriétés structurales comparables pour les deux échantillons. Il est également à noter que, indépendamment de la valeur du pH et de la présence ou non d'aluminium, la formation d'agrégats d'oxydes métalliques dans les mésopores primaires de la SBA-15 n'est pas observée. L'échantillon préparé à bas pH (à savoir FS2) présente une structure mésoporeuse bien ordonnée, typique des silices SBA-15. La structure poreuse est formée de mésopores cylindriques, présentant une distribution en taille étroite. L'analyse de différentes zones ne permet pas la détection d'agrégats d'oxyde de fer sur la surface externe des grains de silice, ce qui suggère une incorporation totale du fer sur la surface de la silice SBA-15. Ces espèces seraient alors sous forme d'espèces isolées ou très bien dispersées. Néanmoins, cet échantillon

présente une très faible teneur en fer. Les spectres EDX réalisés sur différentes zones mésostructurées ont confirmé la faible teneur en fer dans l'échantillon, avec un rapport moyen Si/Fe de 353, une valeur très proche de la valeur obtenue par analyse élémentaire (à savoir 390, **Tableau 4**).

La structure ordonnée caractéristique de la SBA-15 est également observée pour l'échantillon FS6. Néanmoins, pour cet échantillon, des agrégats de particules d'oxyde de fer de faible taille, localisés à l'extérieur des grains de SBA-15, sont également observés. Les analyses EDX réalisées sur les zones mésostructurées ont indiqué un rapport molaire moyen Si/Fe de 91.2, qui est plus supérieur à celui déterminé par analyse élémentaire (à savoir, 42.6). La comparaison entre les deux rapports démontre qu'une fraction non négligeable de l'oxyde de fer, se situe à l'extérieur de la porosité de la silice. L'autre fraction est alors présente à la surface des mésopores, sous la forme d'espèces de fer isolées ou très bien dispersée.

Pour l'échantillon FS8, on observe une altération nette de la structure poreuse du support, comme suggéré par l'analyse DRX aux bas angles (**Figure 7**). La synthèse en milieu faiblement basique induit donc une modification profonde de la mésostructure de la SBA-15. La détérioration de la structure mésoporeuse entraîne la formation de mésopores larges, peu réguliers en taille. Cependant, l'échantillon FS8 présente des zones pour lesquelles la structure mésoporeuse reste apparente et très peu détériorée. La spectroscopie EDX réalisée sur les zones pour lesquelles la mésotructure n'est pas dégradée indique un rapport molaire moyen Si/Fe de 48.1, ce qui est plus élevé que le résultat obtenu par analyse élémentaire (à savoir, 27.5). Ce résultat illustre une nouvelle fois que seulement la moitié de la quantité du fer est dispersée dans la matrice mésoporeuse. Le reste de la quantité précipitée est identifiée dans les zones déstructurées. Des phases amorphes contenant du Si et du Fe sur la surface externe du support, des phases fibreuses et de l'oxyde de fer sont ainsi détectées. La formation de phases phyllosilicatés de fer (Andrieux et al., 2010) peut en effet être envisagée compte tenu des caractéristiques morphologiques des phases observées.

En conclusion, l'analyse par microscopie et les analyses EDX pour les matériaux Fe-SBA-15 sans aluminium révèlent : (i) le maintien de la structure mésoporeuse ordonnée de type SBA-15 lorsque la synthèse est effectuée en milieu acide, (ii) l'effondrement partiel de la mésostructure lors que la synthèse est effectuée en milieu faiblement basique, (iii) la formation d'oxyde de fer agrégé sur la surface externe des grains de SBA-15, qui peuvent provenir d'hydroxyde de fer ayant précipité homogènement dans la solution à des valeurs de pH supérieures à 2 (Li et al., 2004), et le plus important, (iv) l'incorporation de fer dans la matrice de SBA-15 augmente significativement avec l'augmentation de la valeur du pH de synthèse.

Les images MET obtenues pour l'échantillon FAS8 diffèrent fortement de celles obtenues pour l'échantillon FS8, synthétisé au même pH. En effet, une structure ordonnée typique des solides de type SBA-15 est observée, ce qui confirme le maintien de la structure bien que la synthèse soit réalisée en milieu basique en présence d'aluminium. Ceci confirme encore une fois l'amélioration de la stabilité du réseau poreux silicique, la présence d'aluminium réduisant l'hydrolyse de la silice en milieu basique. Dans le même temps, l'absence d'agrégats sur la surface externe des grains de silice suggère que la totalité du fer et de l'aluminium est localisée

sur la surface des mésopores. Cette hypothèse est confirmée par analyse EDX, avec un rapport molaire moyen Si/Fe de 22.9, très similaire à celui obtenu par analyse élémentaire (à savoir, 21.3). Des résultats comparables sont obtenus pour l'aluminium avec des rapports Si/Al très proches. La présence d'Al^{3+} dans le gel de synthèse favorise donc l'incorporation de la quantité totale du fer dans la matrice de SBA-15 tout en améliorant le maintien de la mésostructure ordonnée.

II.2.2. Synthèse et caractérisation des supports de type Me-SBA-15 (Me= Al, Fe ou Ga)

En utilisant la méthode de saut du pH, une série des matériaux à base d'Al, Fe ou Ga a été préparée pour étudier l'influence de la teneur en métal sur les propriétés texturales et structurales du matériau. Les solides obtenus ont ensuite été utilisés comme supports pour la préparation de catalyseurs à base de Cu et Co. AS[5], AS[10], AS[20] sont des échantillons Al-SBA-15 contenant 5, 10 ou 20 %pds d'Al_2O_3. FS [5] et FS [10] sont des échantillons Fe-SBA-15 contenant 5 ou 10 %pds de Fe_2O_3. Finalement GS[20] est un échantillon Ga-SBA-15 contenant 20 %pds de Ga_2O_3. Avant caractérisation, les matériaux ont été calcinés à 500 °C sous air pendant 6 heures, avec une rampe de température de 1,5 °C min^{-1}.

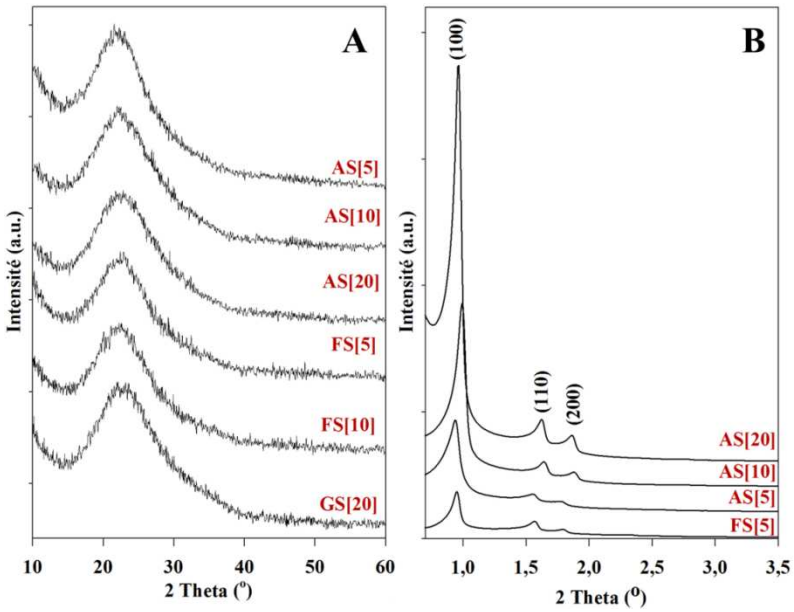


Figure 9. *Diffractogrammes de rayons X aux larges angles (**A**) et aux bas angles (**B**) obtenus pour les matériaux de type Me-SBA-15 préparés par la méthode de saut de pH*

La **Figure 9** présente les diffractogrammes de rayons X aux bas angles et aux larges angles des matériaux calcinés. Les analyses aux larges angles (**Figure 9.A**) montre un unique pic large à 2θ environ 22º, caractéristique de la silice amorphe. En outre, aucun pic de diffraction correspondant à des phases cristallines des oxydes métalliques n'a pu être identifié, ce qui signifie que les particules d'oxyde formées sont de taille inférieure à la limite de détection de

diffraction des rayons X (à savoir, inférieure à 3 nm), ou sont à l'état amorphe. Les diffractogrammes aux bas angles des matériaux Me-SBA-15 sont présentés dans la **Figure 9.B**. Ceux-ci montrent un pic d'intensité élevé indexé au plan (100) et deux pics de diffraction d'intensités inférieures indexés aux plans (110) et (200). Ces diffractogrammes sont caractéristiques de la structure hexagonale (2D) ordonnée, avec une symétrie *p6mm*, des solides mésoporeux de type SBA-15.

On peut voir que pour les échantillons à différentes teneurs en aluminium, les intensités des trois pics augmentent avec l'augmentation de la quantité d'aluminium introduite lors de la synthèse. Cette évolution indique que l'ordre à petite et à grande distance est progressivement amélioré, et ce qui confirme l'effet bénéfique de la présence d'aluminium sur la stabilité de la structure SBA-15 (Ungureanu et al., 2012). Comme mentionné ci-dessus, à des valeurs de pH supérieures à 7, la structure de la silice est affectée. Son renforcement est donc possible avec le dépôt d'aluminium en surface, une quantité minimale de 5 %pds étant nécessaire. Pour le matériau synthétisé par addition de la source de fer (FS[5]), on suppose une modification de la mésostructure. L'analyse par diffraction desz rayons X aux bas angles montre en effet une diminution significative de l'intensité des trois pics de diffraction.

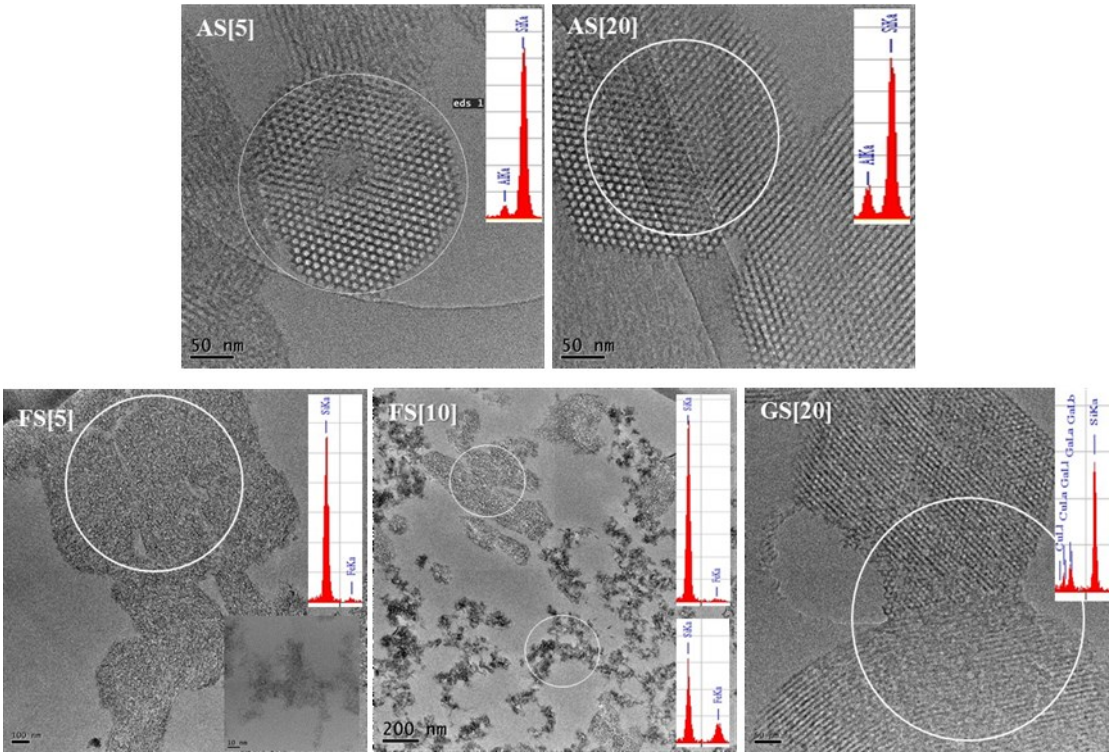


Figure 10. *Images MET et spectres EDX (insertion) obtenus pour les matériaux de type Me-SBA-15*

Des informations sur la structure et l'architecture de pores ont été obtenues par microscopie électronique. Dans le cas de l'échantillon AS[5], une altération faible de la structure poreuse est observée par microscopie. Le matériau maintient un réseau mésoporeux ordonné, avec une

uniformité élevée des pores. Seule la formation de quelques pores larges, à l'intérieur des grains de silice, est observée. Pour le matériau contenant 20 %pds d'alumine, AS[20], les images MET montre une structure ordonnée avec des pores parallèles cylindrique et un haut degré d'organisation. La présence de l'aluminium au sein de la porosité des gains de silice a été confirmée par analyse EDX, avec une teneur proche de la valeur obtenue par analyse élémentaire (**Tableau 4**).

Pour le matériau contenant du Ga, on observe la présence de zones altérées, mais la majeure partie du matériau présente toujours une structure poreuse parfaitement ordonnée. Les analyses EDX ont permis de mettre en évidence un taux de chargement en oxyde de gallium d'environ 17 %pds dans la porosité, un résultat proche de la teneur mesurée par analyse élémentaire (16 %pds, **Tableau 4**).

Les analyses effectuées sur les échantillons contenant de l'oxyde de fer montrent des résultats totalement différents. En effet, il est évident d'après ces analyses (**Figure 10**) que par cette méthode, les atomes de fer ne sont pas totalement incorporés dans la structure de la silice, et une quantité importante se retrouve sous forme d'oxyde amorphe ou dans des phases mixtes sur la surface externe de la silice, comme précédemment observé lors de l'étude d'optimisation. A 5 %pds d'oxyde ajouté, ces phases sont mineures ce qui démontre néanmoins qu'une fraction du fer incorpore la matrice poreuse. Ceci est confirmé par analyse EDX, démontrant la présence de fer dans toutes les zones ordonnées analysées.

Ces matériaux ont été utilisés comme supports pour la préparation de catalyseurs à base de Cu et Co par la méthode IWI-MD

II.2.3. Synthèse et caractérisation des nanoparticules métalliques sur les supports de type Me-SBA-15 (Me= Al, Fe ou Ga)

Pour montrer l'influence des propriétés du support sur la taille et la dispersion de la phase active, mais aussi sur les performances catalytiques des solides obtenus, une série de matériaux contenant du Cu et/ou du Co a été préparée par la méthode d'imprégnation à sec suivie par un séchage dans des conditions douces (IWI-MD). Les échantillons ont été dénommés Cu/XS[y], Co/XS[y] et CuCo/XS[y], ou XS[y] représente le support utilisés (X = Al, Fe, Ga; y = 5, 10, 20 %pds X_2O_3). Le taux de chargement en (Cu+Co) a été arbitrairement fixé à 5 %pds équivalent métal. Pour l'échantillon bimétallique CuCo, un rapport massique de 1:1 entre les deux métaux a été sélectionné. A titre comparatif, trois échantillons ont été synthétisés (Cu, Co et CuCo) avec la même teneur (5 %pds) sur un support SBA-15 calciné. Ces échantillons de référence ont été désignés avec Cu/S, Co/S et CuCo/S, où S représente le support SBA-15. Les matériaux ont été calcinés à 500 °C pendant 6 h, avec une rampe de température de 1,5 °C min^{-1} avant caractérisation.

Les diffractogrammes des rayons X enregistrés aux larges angles pour les matériaux obtenus, sont présentés sur la **Figure 11**. On observe que la nature du support joue un rôle important sur la dispersion des oxydes métalliques. Le propriétés diffèrent selon la nature de l'hétéroatome utilisé pour le dopage de la silice et selon la phase active dispersée. Ainsi, dans le cas de matériaux contenant du cuivre (**Figure 11.A**), l'hétéroatome contenu par le support et sa teneur

influence le degré de dispersion de la phase active dans la matrice mésoporeuse. Pour les échantillons synthétisés sur les supports avec Al, la taille des cristallites de CuO diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium de 24 nm dans le cas du support AS[5], à une taille inférieure à la limite de détection de la méthode d'analyse (< 3 nm). Ainsi, aucun pic de diffraction caractéristique de l'oxyde de cuivre (ICDD 048-1548) n'est observable pour l'échantillon Cu/AS[20].

Pour les matériaux préparés en utilisant les solides contenant du Fe, une augmentation de la dispersion du cuivre est observée avec l'augmentation de la teneur en hétéroatome. Néanmoins, pour ces deux échantillons, la taille des particules d'oxyde de cuivre reste supérieure à la taille des mésopores du support, ce qui laisse présager d'une dispersion peu homogène dans la porosité du support.

Finalement, sur le matériau GS[20], aucun pic de diffraction attribuable à CuO n'est observé. Cela laisse présager de l'obtention d'une dispersion élevée de la phase active, avec vraisemblablement, la formation de particules de faible taille (< 3 nm).

Ces résultats diffèrent significativement des résultats obtenus sur la silice pure, pour laquelle l'imprégnation entraîne la formation de particules d'oxyde de cuivre de taille élevée (31.5 nm en moyenne), ce qui démontre que l'introduction d'hétéroatomes a une influence positive sur la dispersion de l'oxyde de cuivre.

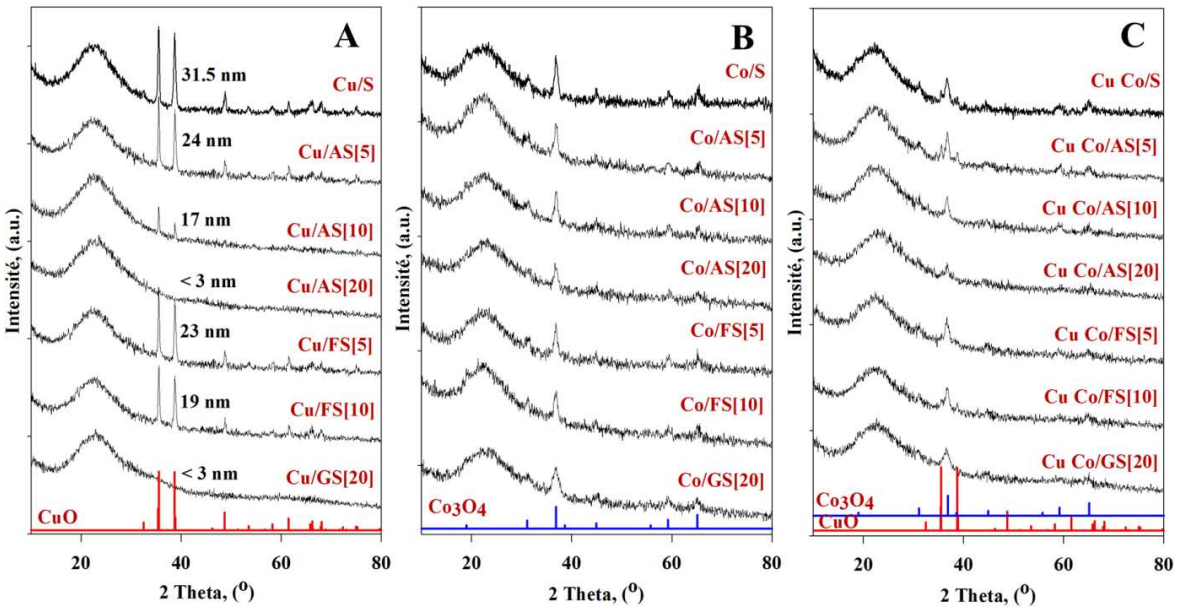


Figure 11. *Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les catalyseurs à base de Cu (**A**) Co (**B**) et CuCo (**C**)*

La **Figure 11.B** montre les diffractogrammes enregistrés aux larges angles pour les matériaux contenant le cobalt. Tous les échantillons montrent la formation de la phase Co_3O_4. Pour ces échantillons, l'influence de la nature du support ne semble pas aussi significative que dans le

cas de l'imprégnation du cuivre. On observe néanmoins une faible diminution de la taille des cristallites d'oxyde de cobalt formées avec l'augmentation de la teneur en aluminium dans le support. Comme dans le cas de l'échantillon de référence contenant du Cu, des pics de diffraction légèrement plus étroits que pour les échantillons synthétisés sur les supports contenant des hétéroatomes ont été obtenus sur le solide Co/S. Il semblerait donc que les particules d'oxyde de cobalt formées sur silice pure soient de taille légèrement plus élevée.

Le dépôt simultané d'oxyde de cuivre et de cobalt (**Figure 11.C**) met en évidence un effet bénéfique de la présence de cobalt sur la dispersion de la phase contenant le cuivre. En effet, l'analyse ne permet pas l'observation de pics de diffraction étroits et intenses attribuable à la phase CuO dans le cas des échantillons CuCo et ce, quel que soit le support utilisé. La présence de pics de diffraction de faible intensité, spécifique à l'oxyde de cuivre, n'est observée que dans le cas des matériaux CuCo/AS[5], CuCo/S et ceux synthétisées sur les supports FS[y]. Egalement, les pics de diffraction caractéristiques de l'oxyde de cobalt diminuent en intensité par rapport aux échantillons contenant uniquement le cobalt. Un autre aspect mis en évidence par les analyses est la possible formation du spinelle $CuCo_2O_4$. Finalement, la présence de pics de diffraction à des valeurs de $2\theta \sim 35$ ° et ~ 60 ° suggère la présence de silicates de cobalt pour l'échantillon de référence CuCo/S et pour l'échantillon CuCo/AS[5].

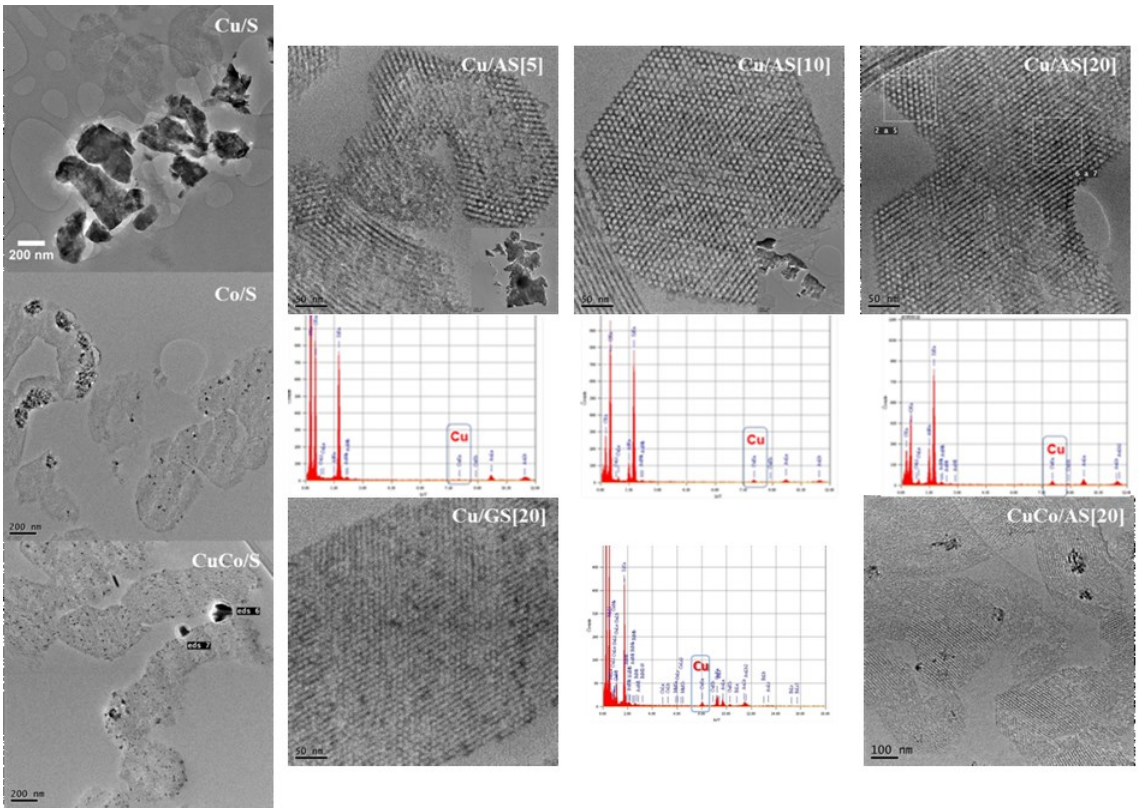


Figure 12. *Images MET et spectres EDX représentatifs de certains catalyseurs*

Certaines images MET représentatives des échantillons préparés sont présentées dans la **Figure 12**. D'une manière générale, les clichés obtenus confirment les résultats obtenus par analyse DRX. Ainsi, on peut remarquer la formation de particules larges sur la surface externe des grains de silice dans le cas des catalyseurs contenant du cuivre préparés sur le support purement silicique (Cu/S, CuCo/S). Des particules confinées dans les pores sont obtenues dans le cas des références contenant du cobalt (Co/S, CuCo/S). Les images enregistrées pour les matériaux préparés sur les supports contenant de l'aluminium sont en accord avec l'analyse DRX, mettant en évidence une augmentation de l'ordre local du réseau poreux, et une amélioration de la dispersion de la phase cuivre avec l'augmentation de la teneur en aluminium dans l'échantillon. Dans le cas des matériaux au cuivre ne contenant qu'une faible teneur en aluminium, des agrégats de CuO sur la surface externe des grains du support sont toujours observés. Ces agrégats diminuent en proportion avec l'augmentation de la teneur en Al dans le support. Dans le cas du matériau GS/[20], on observe une absence totale de formation d'agrégats de CuO externe. Les analyses EDX confirment une dispersion élevée de la phase Cu dans la porosité du support, ce qui est en accord parfait avec les résultats de DRX.

Dans le cas des échantillons bimétalliques, et ce quel que soit le support, l'oxyde de cobalt est observé confiné dans la mésoporosité. Egalement, l'effet bénéfique de la présence du cobalt sur la dispersion de la phase cuivre est également aisément observable avec la diminution de la formation de phases externes au grain de silice.

II.2.4. Propriétés catalytiques de métaux de transition

L'activité catalytique des catalyseurs mono- et bimétalliques préparés sur les supports Me-SBA-15 synthétisés par la méthode de saut du pH et des références synthétisées sur la silice calcinée est présentée dans la **Figure 13**. La composition de la phase active et la nature des supports utilisés jouent un rôle très important. Pour les échantillons contenant uniquement du cuivre, les activités les plus élevées sont obtenues pour les échantillons supportés sur AS[20], AS[10] et GS[20], échantillons pour lesquels le cuivre est le mieux dispersé. Les résultats des analyses effectuées pour caractériser les matériaux contenant du Cu montrent en effet une évolution de la taille des particules de Cu selon : Cu/AS[20] < Cu/GS[20] < Cu/AS[10] < Cu/FS[5] < Cu/AS[5] < Cu/S. Le cuivre est considéré comme peu actif pour les réactions d'hydrogénation car l'orbitale d_{10} est complétement occupée. Néanmoins, cette étude démontre que l'amélioration de la dispersion, c'est-à-dire la réduction de la taille des particules, conduit à une augmentation de la densité d'électrons, ce qui permet d'obtenir des catalyseurs au cuivre actifs (Dragoi et al., 2013).

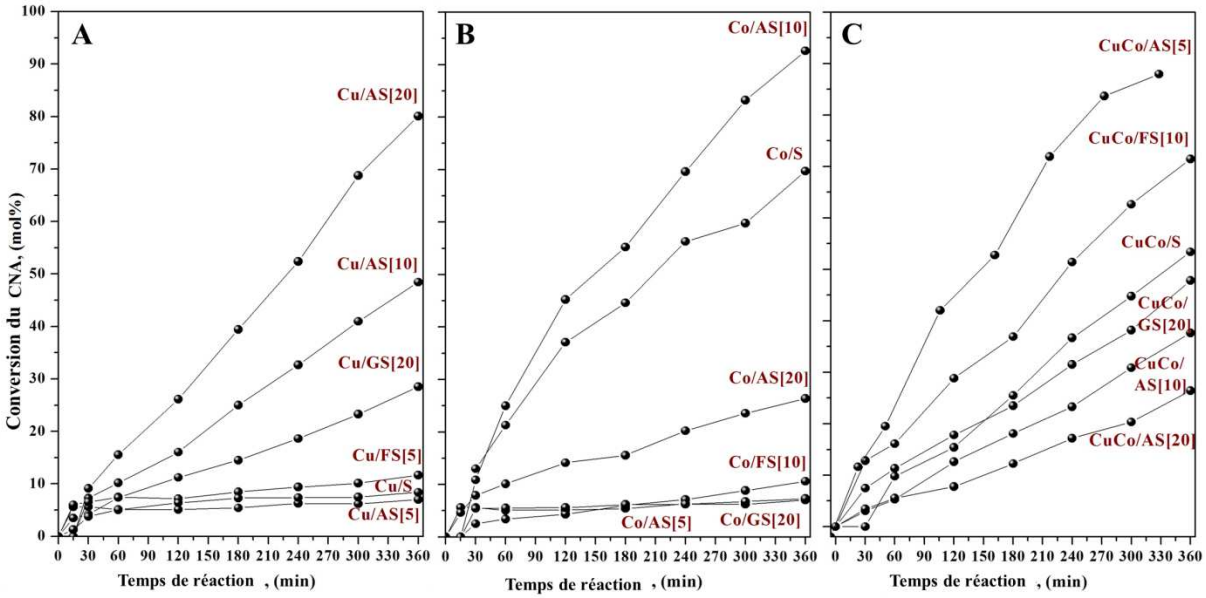


Figure 13. *Activité catalytique des catalyseurs Cu (**A**), Co (**B**) et CuCo (**C**) synthétisés par la méthode de saut du pH pour la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde (conditions de réaction: 0.265 mg de catalyseur réduit, 1 mL CNA, 40 mL isopropanol, 10 bar H_2, 130 °C, 750 rpm)*

D'autre part, l'interaction de la phase active avec le support est primordiale. En effet, une interaction forte permet de limiter le degré de frittage durant les processus d'activation et peut induire également des modifications de l'activité et des sélectivités en réaction. La seule différence observable entre l'ordre d'activité et l'ordre de taille de particule concerne l'échantillon préparé sur le support contenant du Ga. Ceci peut être expliqué par le fait que, bien que les nanoparticules de cuivre soient hautement dispersées, leur interaction avec le support est faible, et l'activation du catalyseur sous flux d'hydrogène peut entraîner un frittage de la phase active, ce qui conduirait à une chute de l'activité catalytique (28.5% de conversion après 360 min de réaction). Dans le cas du matériau catalytique Cu/AS[10], bien qu'une partie du cuivre se trouve sous la forme de cuivre massique externe (et donc ne contribue pas à l'activité catalytique), la quantité incorporée dans les pores, en forte interaction avec le support évitant ainsi la ségrégation, conduit à une activité catalytique intermédiaire (48.5% de conversion après 360 min de réaction). Les catalyseurs présentant de faibles dispersions (Cu/AS[5], Cu/FS[5] et bien évidemment Cu/S) présentent également de très faibles activités catalytiques (8,4% de conversion, après 360 min de réaction sur le catalyseur Cu/S) (Dragoi et al., 2013). Finalement, l'échantillon Cu/AS[20] présente une activité remarquable (80.1% de conversion) pour un catalyseur à base de cuivre, activité qui trouve son origine dans la dispersion élevée de la phase active, mais possiblement aussi dans la présence d'ions aluminium sur la surface du matériau.

II.2.5. Réaction d'oxydation Fenton du colorant Reactive Red 120

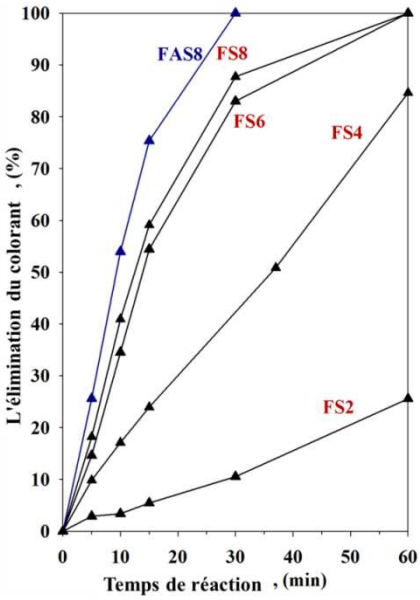


Figure 14. *Efficacité des catalyseurs au fer pour l'élimination du colorant RR120 en fonction du temps (conditions de réaction: 100 mg L^{-1} RR120, 1 g L^{-1} catalyseur, pH_i=3.5, 4 mmol L^{-1} H_2O_2, 50 °C).*

Les performances catalytiques des matériaux Fe-SBA-15 ont été évaluées pour la réaction d'oxydation Fenton du colorant azoïque *Reactive Red 120* (RR120). Les efficacités obtenues sont présentées dans la **Figure 14.** Le catalyseur le plus actif est FAS8, capable de dégrader complètement le colorant RR120 (rupture des groupes chromophores azoïques) en 30 min. FS8 et FS6 présentent également des activités élevées, comparables pour les deux catalyseurs. L'activité catalytique diminue significativement pour les catalyseurs préparés à des valeurs de pH acides. Il est important de mentionner que l'augmentation progressive du pH au cours de la synthèse entraîne également une augmentation de la quantité de fer dans le solide. La tendance générale de réactivité indique n éanmoins que l'incorporation de fer dans la matrice de SBA-15 sous forme d'espèce active isolée et/ou très bien dispersée a un effet majeur sur l'activité catalytique. Les résultats montrent également que, en plus de favoriser la formation d'espèces divisées dans le support SBA-15, l'aluminium joue aussi un rôle pour la réaction d'oxydation Fenton. Les groupements acides associés à l'incorporation des hétéroatomes d'aluminium semblent bénéfiques à l'activité catalytique dans le cas du catalyseur FAS8.

Conclusions :

Dans le cadre de cette étude, des catalyseurs à base de cuivre et de cobalt ont été préparés par la méthode IWI-MD sur des supports fonctionnalisés par Fe, Al et Ga obtenus par la méthode

de saut de pH. Ces solides ont été caractérisés afin de mettre en évidence l'effet des conditions de préparation du support sur l'incorporation des hétéroatomes Fe, Al et Ga. Egalement, l'effet de l'utilisation de ces supports sur la dispersion de la phase active monométallique (Cu, ou Co) et bimétallique (CuCo) a été déterminé. Les principales conclusions de l'étude sont :

- L'étude de l'optimisation des supports à base de Fe par saut du pH montre la nécessité de réaliser la synthèse à un pH compris dans l'intervalle 7-8 afin d'éviter la dégradation de la structure poreuse silicique tout en maintenant un taux de dépôt élevé;
- Al, Fe ou Ga peuvent être incorporés intégralement sur la matrice silicique en ajustant le pH de préparation, sans altération de la structure mésoporeuse;
- La présence d'hétéroatomes dans la structure de la silice permet d'améliorer la dispersion des phases actives sur la surface du support. Ceci est particulièrement marqué dans le cas du Cu, et cela permet d'obtenir des catalyseurs actifs dans la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde;
- Les matériaux contenant du Fe (F(A)S[X]) sont également des catalyseurs performants pour la réaction l'oxydation Fenton du colorant RR120.

Chapitre III. Catalyseurs synthétisés sur des matériaux poreux de type Me_2O_3/SBA-15 (avec Me= Al, Fe, Ga déposés par la méthode d'infiltration des sels fondus)

L'objectif de ce chapitre est l'étude de l'incorporation d'hétéroatomes métalliques de fer, d'aluminium et de gallium dans la porosité de la SBA-15 par la méthode d'infiltration de sels fondus, afin d'obtenir de nouveaux supports pour le dépôt de phase(s) active(s) catalytique(s) de Cu et/ou Co (par la voie IWI-MD). Dans une première étape, le temps d'infiltration a été optimisé pour permettre l'incorporation totale du précurseur Fe dans la structure poreuse de la silice. La deuxième étape concerne la synthèse des matériaux contenant Fe, Al ou Ga pour étudier l'effet des hétéroatomes sur les propriétés structurelles et texturales des supports. Dans la troisième étape, une série de matériaux contenant du Cu et/ou Co a été préparée sur les supports Me-SBA-15 pour illustrer l'influence des propriétés du support sur la taille et la dispersion de la phase active, et évaluer l'effet sur les performances catalytiques.

III.1. Echantillons Me-SBA-15 (Me= Al, Fe, Ga) et catalyseurs Cu/Co dérivés

Les résultats originaux obtenus portent sur la synthèse des matériaux de type Me_2O_3/SBA-15 préparés par la méthode d'infiltration de sels fondus (MI), afin de préparer des supports pour la déposition ultérieure de nanoparticules métalliques de cuivre et/ou de cobalt.

Tableau 5. *Propriétés physico-chimiques des supports à base d'Al, Fe ou Ga synthétisés par la méthode d'infiltration de sels fondus, et catalyseurs dérivés à base de Cu et/ou Co (préparés par IWI-MD)*

[a] teneur en métal ; [b] taille de cristallite calculée à partir de l'équation de Scherrer ; [c] espacement structural obtenu à partir des

Echantillons	ICP % pds	DRX		N_2 physisorption			Hydrogénation du CNA		
		D_{MO} nm	d_{100}	S_{BET} (m^2 g^{-1})	V_{pore} (cm^3 g^{-1})	D_{pore} (nm)	Conversion mol%	Sélectivité, mol %	
								CNOL	HCNA
Influence du temps d'infiltration									
SBA-15_as	-	-	-	391	0.83	8.5	-	-	-
SBA-15_c	-	-	-	882	1.21	8.4	-	-	-
Fe[10]_as0	9.51	-	-	689	0.98	8.8	-	-	-
Fe[10]_as1	9.36	-	-	688	1.02	9.1	-	-	-
Fe[10]_as2	9.38	-	-	648	0.96	9.1	-	-	-
Fe[10]_as4	9.58	-	-	721	1.09	8.8	-	-	-
Fe[10]_as8	9.16	-	-	719	0.94	9.1	-	-	-
Influence de la nature de l'hétéroatome									
Al[10]_as4	10.52	-	-	870	1.4	8.1	-	-	-
Ga[10]_as4	9.84	-	-	664	0.91	9.1	-	-	-
Catalyseurs									
Cu/Al[10]_as4	-	-	-	427	0.71	6.0; 8.1	37	35.6	46.8
CuCo/ Al[10]_as4	-	-	-	801	1.38	7.4; 8.1	8	40.3	47.6
Co/Al[10]_as4	-	-	-	540	0.93	8.1	6.4	23.8	64.5
Cu/Fe[10]_as4	-	-	-	702	1.05	6.0; 8.4	33.5	44.10	40.5
CuCo/ Fe[10]_as4	-	-	-	667	0.98	6.0; 8.4	41.2	51	35.7
Co/Fe[10]_as4	-	-	-	707	1.02	6.0; 8.4	10.6	26.5	59.5

diffractogrammes enregistrés aux bas angles ; [d] Surface spécifique obtenue à partir de l'équation B.E.T. ; [e] V_p volume poreux mesuré à $P/P_0 = 0.97$; [f] D_p dimension des pores calculée avec l'algorithme NL-DFT (pores cylindriques) ; [g] X_{CNA} conversion du cinnamaldéhyde mesurée après 360 min de réaction ; [h] sélectivités en CNOL et HCNA calculées à iso-conversion (X_{CNA} ~ 20 mol.%).

Cette méthode de synthèse est un moyen simple de dispersion des oxydes métalliques, sans nécessité d'une dissolution préalable du précurseur dans un solvant. En effet, l'approche est basée sur l'utilisation de précurseurs sous la forme de sels fondus pour l'infiltration spontanée dans les pores du support. Cette approche nécessite dans un premier temps le mélange physique dans un mortier en pierre d'agate du support et du précurseur métallique pendant une période de 30 min. Dans une deuxième étape, le mélange obtenu est soumis à un traitement thermique à la température du point de fusion du précurseur, ce qui permet l'infiltration des espèces dans les pores du support. Afin d'obtenir la forme oxyde des hétéroatomes, les échantillons ont été calcinés à 500 °C sous air, avec une rampe de température de 1,5 °C min^{-1} pendant 6 h. A cet effet, une série de matériaux a été synthétisée en utilisant la SBA-15 comme support et des précurseurs nitrate (d'aluminium, de fer ou de gallium). La teneur en oxyde métallique a été

arbitrairement fixée à 10 %pds. Afin d'améliorer le contrôle de l'emplacement des nanoparticules d'oxyde, le support SBA-15 a égaelment été utilisé dans sa forme non calcinée (contenant le tensio-actif dans les pores de la mésostructure) (Tian et al., 2010; Wang et al., 2005). Dans le cas de cette étude, une étape intermédiaire de traitement thermique à la température de fusion du précurseur métallique pendant différents temps a été ajoutée pour améliorer l'homogénéité de la dispersion. La méthode d'imprégnation par IWI-MD a finalement été utilisée pour préparer les catalyseurs à base de Cu et/ou Co (conditions identiques au chapitre précédent). Les échantillons de cette étude ont été caractérisés par ICP-OES, physisorption d'azote, DRX aux bas angles et larges angles, MET-EDXS, RTP. Le **Tableau 5** présente les échantillons synthétisés et leurs principales caractéristiques physico-chimiques. Les propriétés des matériaux à base de Cu et/ou Co ont été évaluées pour la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde. D'autre part, les matériaux contenant du fer ont été testés pour la dégradation de polluants dans l'eau (*Reactive Red 120*).

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Optimisation du temps d'infiltration

Cinq temps d'infiltration différents ont été étudiés, avec le même taux de chargement en Fe, soit 10 %pds. Les solides ont été nommés Fe[10]_asX, où « *as* » précise l'état du support (« as synthesized ») et X est le temps d'infiltration exprimé en jours. Comme les matériaux ont été préparés en utilisant le support avant calcination, les quantités nécessaires pour la synthèse sont calculées en tenant compte de la perte de poids associé à l'agent structurant pendant l'étape de calcination. Ainsi, pour confirmer la teneur en métal, les matériaux ont été analysés par ICP, confirmant des teneurs expérimentales très proches des teneurs désirées (**Tableau 5**).

La **Figure 15.A** présente les diffractogrammes aux larges angles obtenus pour les matériaux de type Fe_2O_3/SBA-15 (méthode MI, différent temps d'infiltration sur support non calciné). Dans le cas de l'échantillon synthétisé par le procédé classique qui nécessite le broyage du support avec le précurseur métallique suivie d'une étape de calcination (Fe[10]_as0), le diffractogramme présente des pics de diffraction intenses et étroits, caractéristiques de l'oxyde de fer cristallin (ICCD 33-0664). En appliquant l'équation de Scherrer, la taille moyenne des cristallites de cette phase a été estimée autour de ~ 30 nm. Cela indique la présence de grosses particules, vraisemblablement agrégées à l'extérieur du support. Les échantillons préparés à divers temps d'infiltration montrent des diffractogrammes ne contenant qu'un large épaulement au niveau des valeurs d'angles 2Θ d'environ 25 ° caractéristique de la silice amorphe. On note l'absence des pics caractéristiques de l'oxyde de fer, avec uniquement une fluctuation de la ligne de base du signal dans les zones pour lesquelles une réflexion était attendue. Ces résultats suggérent une très bonne dispersion de la phase formée, ou bien la formation d'une phase amorphe.

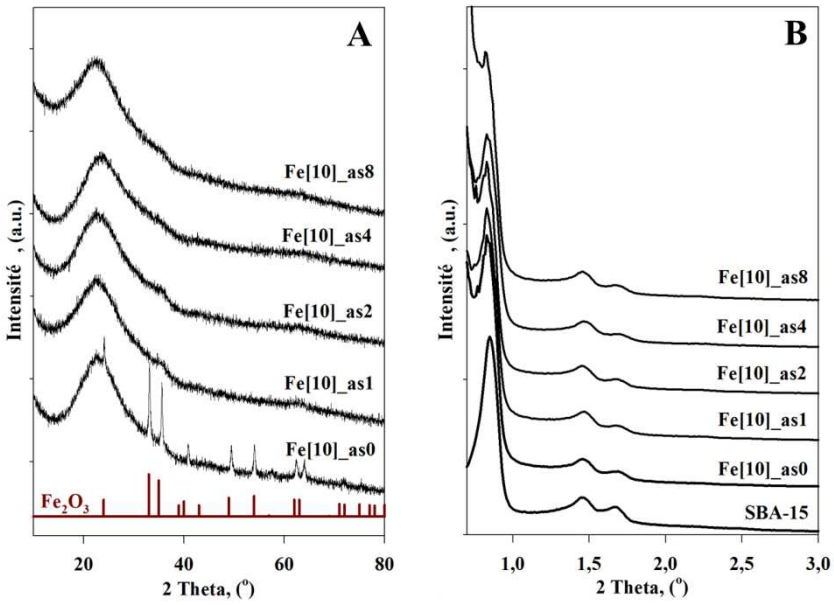


Figure 15. *Diffractogrammes aux larges angles (**A**) et aux bas angles (**B**) pour les matériaux à base de fer, préparés par la méthode d'infiltration de sels fondus sur support non calciné*

Les diffractogrammes aux bas angles pour les échantillons calcinés sont présentés dans la **Figure 15.B**. Tous les échantillons montrent des diffractogrammes typiques de matériaux poreux de type SBA-15, présentant trois réflexions indexés aux plans (100), (110) et (200) de la structure poreuse. Le signal de forte intensité à 2Θ = 0.8 °, et le deux signaux de faibles intensités aux valeurs 2Θ = 1.4 ° et 1.7 ° sont typiques du système hexagonal *p6mm* (Zhao et al., 1998) de la SBA-15. En outre, on peut voir que l'intensité du pic à 2Θ = 0,8 ° diminue avec l'augmentation du temps d'infiltration auquel les matériaux ont été soumis, la plus forte diminution ayant été enregistrée dans le cas de l'échantillon soumis au traitement pendant 4 jours. La diminution de l'intensité des pics de diffraction peut être expliquée par l'incorporation de la phase oxyde de densité différente de la silice dans la mésostructure.

Afin d'analyser la morphologie des particules, leur localisation et leur distribution dans le réseau poreux de la SBA-15, les échantillons préparés à différents temps d'infiltration ont été analysés par microscopie électronique en transmission. Dans la **Figure 16** sont présentées les images MET et les résultats d'analyse EDX pour les matériaux préparés à différents temps d'infiltration.

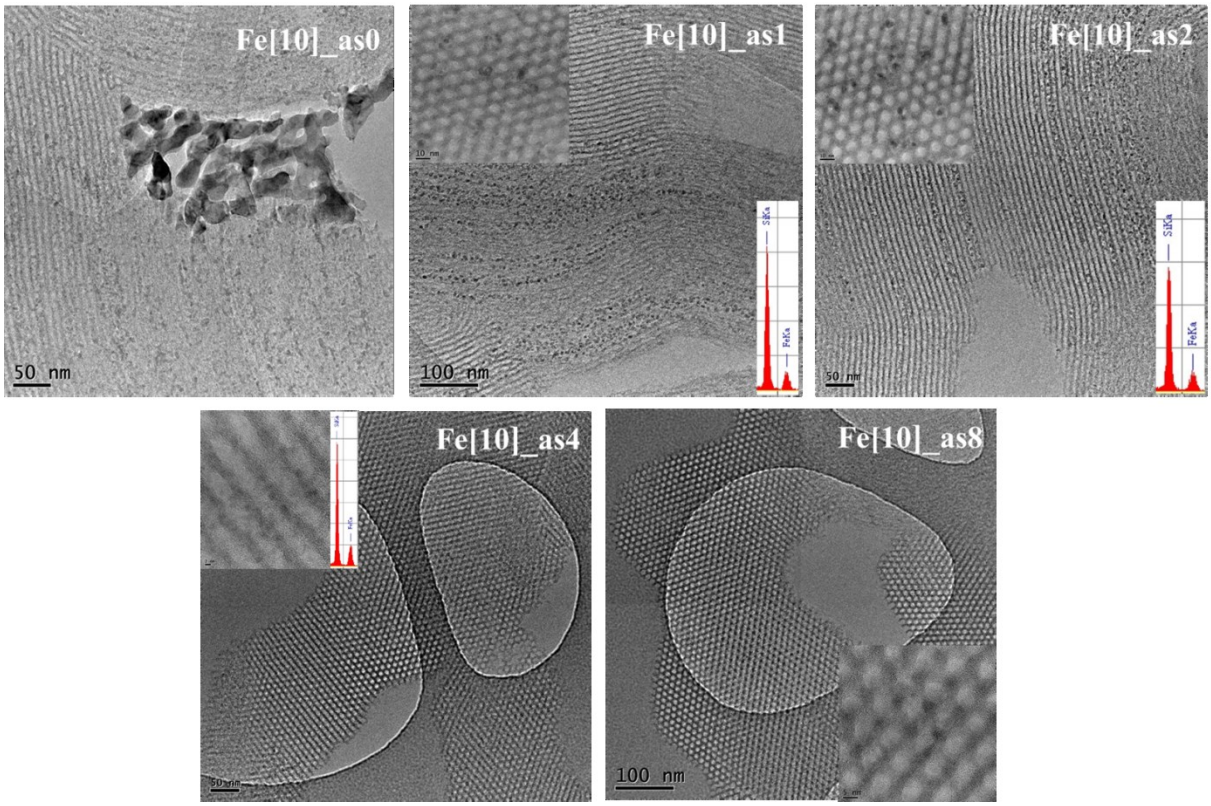


Figure 16. *Images MET et spectres EDX obtenus pour les matériaux de type Fe_2O_3/SBA-15*

Dans le cas de l'échantillon Fe[10]_as0, la majeure partie de l'oxyde de fer se localise à l'extérieur des grains de silice, sous la forme de grosses particules d'oxyde de fer agrégées. Une faible proportion de la phase oxyde de fer se retrouve infiltré dans les pores sous la forme de nanoparticules confinées. Ces résultats confirment les résultats obtenus par diffraction des rayons X et par physisorption d'azote (non présenté). Dans le cas des échantillons infiltrés pendant 1 jour (Fe[10]_as1) et 2 jours (Fe[10]_as2), il n'est pas possible d'observer des particules à l'extérieur des grains du support. La totalité de l'oxyde de fer est déposé dans la mésoporosité, avec des dimensions de particules inférieures ou égales à celles des mésopores. En outre, on peut noter deux emplacements différents pour les NPs formées, dans les mésopores principaux et également dans les micropores présents dans les parois de la silice amorphe. L'augmentation du temps d'infiltration jusque 4 jours favorise clairement la migration du précurseur dans les pores situés dans les parois de la silice. La phase oxyde obtenue après calcination est alors stabilisée sous la forme de NPs de taille inférieure à 3 nm. Pour l'échantillon préparé après 8 jours d'infiltration, il n'est plus possible d'observer d'amélioration de la dispersion, ce qui confirme qu'au-delà de quatre jours de traitement, on tend vers une taille de particule stable.

Après l'étape d'optimisation du temps d'infiltration, nous pouvons conclure que l'échantillon synthétisé en utilisant un temps d'infiltration de quatre jours est le meilleur choix pour le dépôt de nanoparticules métalliques de cuivre et/ou de cobalt comme phase active.

III.2.2. Caractérisation des supports de type Me_2O_3/SBA-15 (Me = Al, Fe ou Ga)

Pour étudier l'effet de la nature des hétéroatomes en surface de la charpente silicique sur la dispersion et les propriétés de nanoparticules métalliques, deux supports supplémentaires, contenant des oxydes d'Al et de Ga on été préparés avec une teneur de 10 %pds (temps d'infiltration de 4 j).

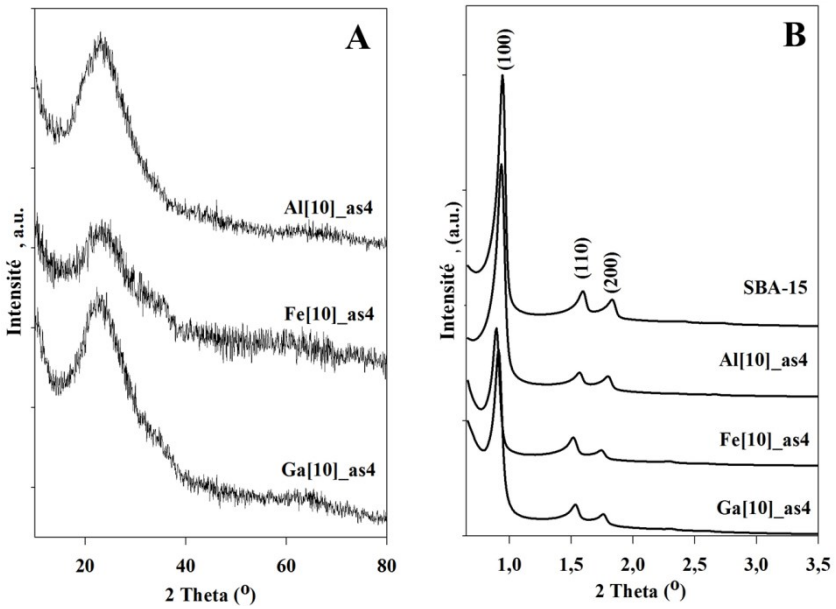


Figure 17. *Diffractogrammes aux larges angles (**A**) et aux bas angles (**B**) obtenus pour les matériaux à base d'Al, Fe et Ga préparés par la méthode d'infiltration de sels fondus*

Les diffractogrammes de rayons X aux bas angles sont présentés dans la **Figure 17.B**. On observe que les trois diffractogrammes présentent des pics indexés aux plans (100), (110) et (200) associés à la structure ordonnée de la SBA-15. En outre, on peut observer que l'intensité du pic à 0.8 ° varie avec la nature de l'hétéroatome introduit dans le réseau, la plus forte diminution ayant été observé pour l'échantillon au fer. Les diffractogrammes des échantillons Me_2O_3/SBA-15 enregistrés aux larges angles sont présentés dans la **Figure 17.A**. Tous les matériaux présentent des diffractogrammes comparables, avec un unique large signal aux valeurs de 2θ de ~22 °, caractéristique de la silice amorphe. L'absence de pics de diffraction pour les oxydes métalliques suggère une dispersion élevée ou le maintien d'un caractère amorphe de l'oxyde métallique formé dans le matériau.

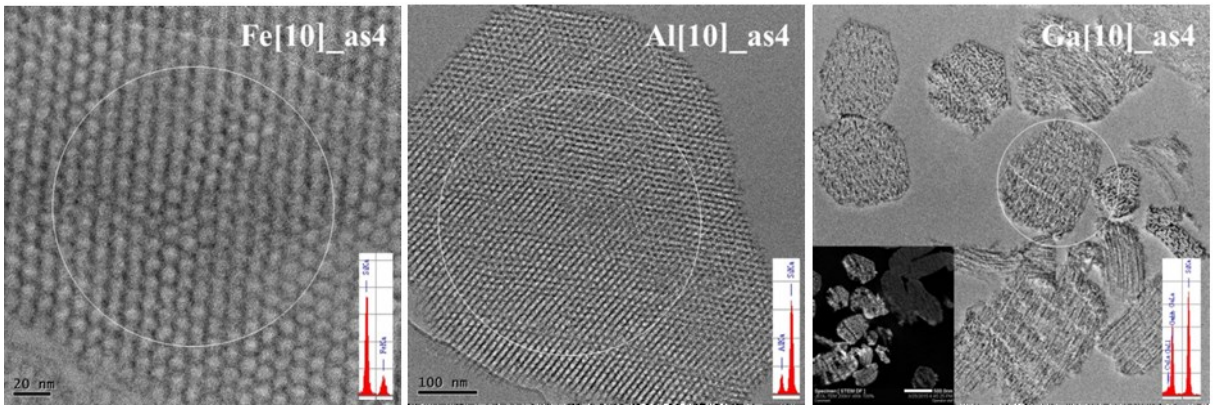


Figure 18. *Images MET et spectres EDX obtenus pour les matériaux de type Me_2O_3/SBA-15*

Les informations concernant la localisation de la phase infiltrée et l'architecture des pores pour les matériaux de type Me_2O_3/SBA-15 ont été obtenues par analyse MET. La **Figure 18** montre des images représentatives des trois matériaux synthétisés. Dans le cas des matériaux qui contiennent du fer et de d'aluminium, les espèces sont très bien dispersées et ne sont pas observables par microscopie. La présence de la phase Fe et Al est néanmoins confirmée par analyse EDX focalisée sur les grains de silice. Pour l'échantillon contenant du gallium, on peut observé que la phase déposée se localise entièrement à l'intérieure des grains de silice. On peut cependant identifier des zones de concentration élevée, dans laquelle l'oxyde de gallium est sous la forme de NPs confinée dans les pores, et des zones où le support contient des quantités très faibles à négligeables de gallium ce qui dénote d'un manque d'homogénéité du dépôt à l'échelle nanométrique.

III.2.3. Caractérisation des nanoparticules métalliques Cu/Co sur les supports de type Me_2O_3/SBA-15 (Me= Al, Fe ou Ga)

Certains supports ont été sélectionnés (contenant de fer et de l'aluminium, du fait des hautes dispersions obtenues) pour la préparation de catalyseurs à base de métal. L'échantillon chargé avec du Ga_2O_3 ne présente ici aucun intérêt comme support, car, comme reporté dans le paragraphe précédent, cet oxyde n'a pas atteint un degré de dispersion satisfaisant pour permettre une proximité élevée avec la phase active déposée ultérieurement. Par conséquent, une série de matériaux contenant 5 %pds de Cu et/ou Co ont été préparés par la méthode IWI-MD, afin observer l'influence de la nature des oxydes métalliques présents dans le support sur la dispersion et la taille des particules de phase active. A titre comparatif, trois échantillons ont été synthétisés (Cu, Co et CuCo), avec la même teneur (5 %pds), sur un support de SBA-15 calciné purement silicique. Ces échantillons de référence ont été désignés avec Cu/S, Co/S et respective CuCo/S, où « S » représente le support de SBA-15. Avant d'être caractérisés, les matériaux ont été calcinés à 500 °C pendant 6 heures, avec une rampe de température de 1,5 °C min^{-1}.

Les diffractogrammes des rayons X enregistrés aux bas angles sont présentés dans la **Figure 19**. Pour tous les échantillons analysés, on observe un pic de diffraction intense aux valeurs 2Θ ~ 0.8-1 ° et deux pics de diffraction de faible intensité aux valeurs 2Θ ~ 1.6° et 1.8 °,

caractérisant le système poreux hexagonal de symétrie *p6mm* de la SBA-15. Il est à noter que, avec l'introduction de la phase catalytique active, l'intensité des pics de diffraction diminue, ce qui supporte l'incorporation des oxydes de Cu et/ou Co dans les mésopores du support.

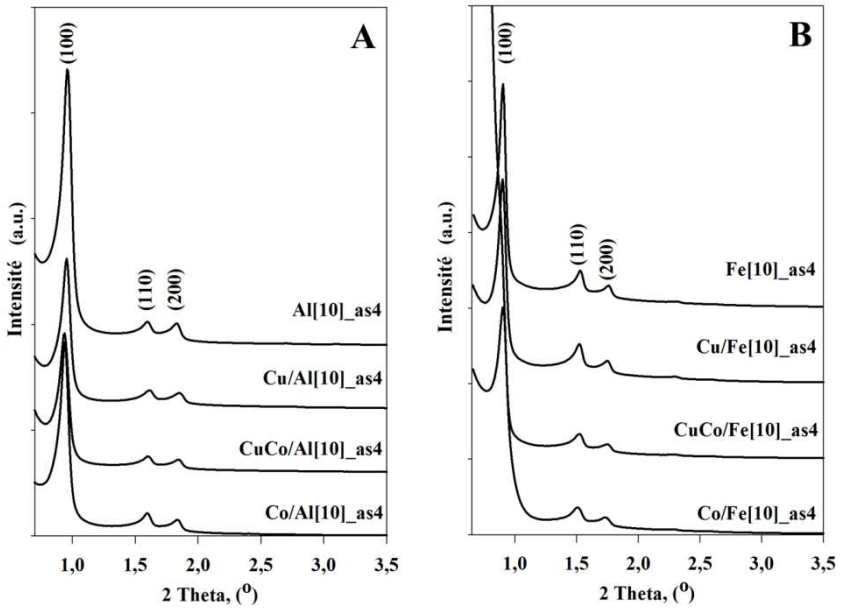


Figure 19. *Diffractogrammes aux bas angles obtenus pour les matériaux synthétisés sur le support contenant Al (**A**) et Fe (**B**)*

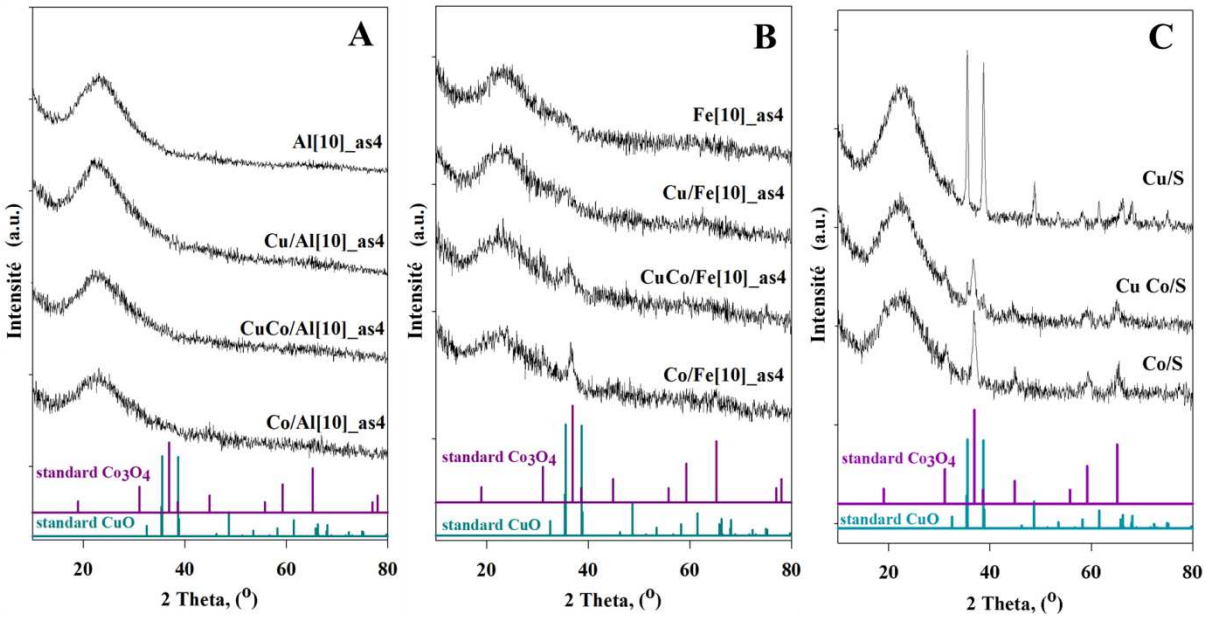


Figure 20. *Diffractogrammes aux larges angles obtenus pour les matériaux synthétisés sur SBA-15 contenant Al (**A**), Fe (**B**) et les références préparées sur SBA-15 (**C**), sous forme calcinée.*

A partir de la **Figure 20** montrant les diffractogrammes aux larges angles, on peut observer l'effet de la nature du support sur la taille des cristallites de CuO et Co_3O_4 formées. Tous les diffractogrammes présentent un pic large aux valeurs de l'angle 2θ ~ 22 ° caractéristique de la silice amorphe. Dans le cas des matériaux préparés sur le support Al[10]_as4 (**Figure 20.A**), aucun pic de diffraction n'a été identifié pour les phases oxydes, ce qui peut être expliqué par la présence de NP très bien dispersées, avec des tailles de cristallites inférieures à la limite de détection de la technique (3 nm).

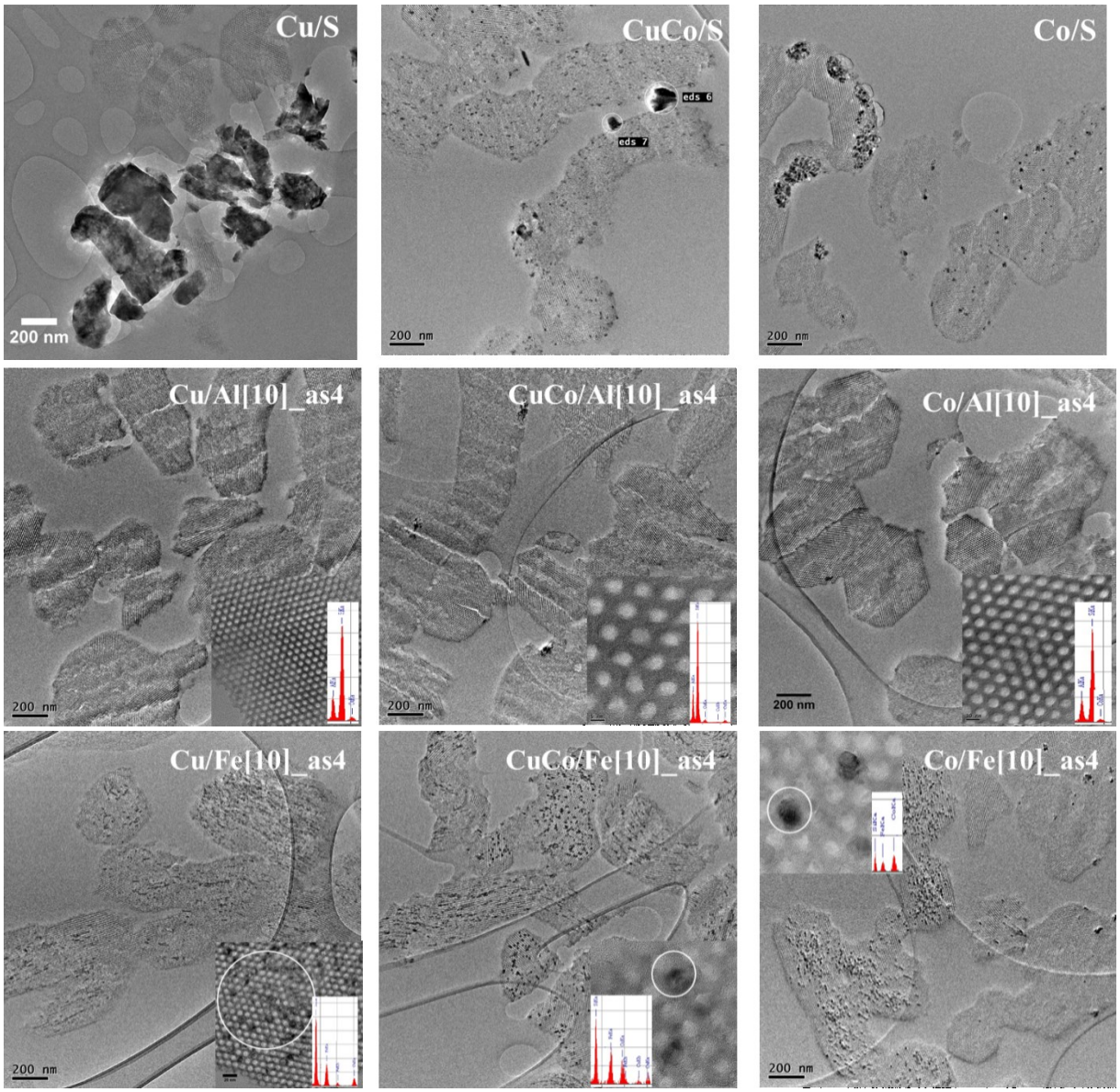


Figure 21. *Images MET et spectre EDX pour les matériaux contenant du Cu et/ou Co sous forme calciné*

Les échantillons préparés sur le support Fe[10] _as4 (**Figure 20.B**) montrent de larges pics de diffraction de faible intensité pour les matériaux contenant Co et CuCo. Ce résultat peut être

expliqué par la formation de NP confinées dans les pores du support. Dans le cas des catalyseurs préparés sur SBA-15 non dopée, il est possible d'identifier, pour les trois catalyseurs, des pics de diffraction intenses, en particulier pour les deux catalyseurs monométalliques. Pour l'échantillon CuCo/S, il semble que la présence des deux éléments permet d'obtenir une meilleure dispersion des phases oxydes. Ainsi, on peut conclure que la présence d'hétéroatomes dans la structure de la silice SBA-15 a une influence notable sur la taille et sur la dispersion des particules de phase active.

Pour confirmer ces interprétations, les matériaux catalytiques calcinés ont été analysés par microscopie électronique. Les analyses effectuées par MET montrent que, pour tous les échantillons, la structure mésoporeuse est maintenue après l'étape d'imprégnation, et les pores restent bien visibles (**Figure 21**). Les images pour les échantillons de référence sont conformes aux résultats des analyses discutées antérieurement et on peut observer pour les échantillons Cu/S et CuCo/S, la formation de larges amas de grosses particules sur la surface externe des grains de silice. Pour les échantillons Co/S et CuCo/S, des zones montrent le confinement de la phase active dans les pores du support. Dans le cas des matériaux synthétisés sur le support Al[10]_as4, une dispersion élevée de la phase catalytique est obtenue, et la présence des phases Cu et Co n'est possible que par analyse EDXS. Il convient également de souligner, pour cette série, de l'absence de phase oxyde externe.

Pour les échantillons synthétisés sur le support Fe[10]_as4, bien que les phases actives soient entièrement localisées à l'intérieur de la mésostructure, nous n'avons pas pu atteindre un même degré de dispersion qu'avec l'utilisation du support contenant Al. Cependant, les tailles de nanoparticules formées n'excèdent pas les dimensions des pores.

Nous pouvons donc conclure que la présence d'espèces Al et Fe influence considérablement la dispersion des phases catalytiques Cu, Co et CuCo.

III.2.4. Performances catalytiques des métaux de transition supportés

Les propriétés catalytiques ont été évaluées pour la réaction d'hydrogénation du cinnamaldehyde. La **Figure 22** présente l'activité catalytique des deux séries de catalyseurs synthétisés (contenant du fer ou de l'aluminium), et des catalyseurs utilisés en tant que référence (préparés sur silice). On peut voir que, dans le cas des catalyseurs contenant de l'aluminium, une conversion de seulement 37% est obtenue dans le cas de l'échantillon de Cu/Al[10]_as4 après 360 min de réaction. Cette valeur, peu élevée, peut s'expliquer par une réduction incomplète du cuivre à la température d'activation du catalyseur (350°C). En effet, le profil RTP (non présenté) montre un pic intense de réduction à ~ 420 °C (oxyde de cuivre en forte interaction avec le support). Cette fraction de cuivre n'a donc pas été réduite dans les conditions de réaction. Pour les deux autres échantillons, l'activité diminue considérablement car, comme indiqué par les profils RTP, pour le catalyseur CuCo, une fraction importante des espèces ne sont réduites qu'à des températures élevées, suggérant la présence d'espèces aluminates. En ce qui concerne l'échantillon monométallique au cobalt, les espèces actives sont réduites à des températures beaucoup plus élevées que celle appliquée pour l'activation du catalyseur avant le test catalytique, d'où la très faible activité de ce catalyseur.

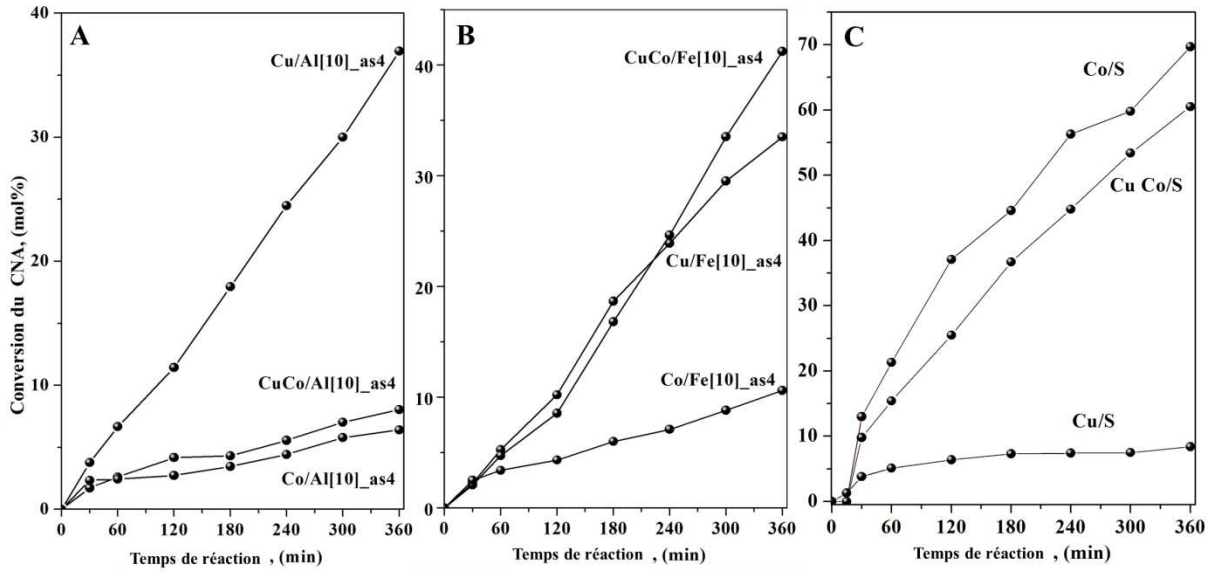


Figure 22. *Activité catalytique des catalyseurs Cu (**A**), Co (**B**) et CuCo (**C**) préparés sur les supports synthétisés par la méthode d'infiltration de sels fondus (conditions de réaction: 0.265 mg catalyseur réduit, 1 mL CNA, 40 mL isopropanol, 10 bar H_2, 130 °C, 750 rpm)*

En ce qui concerne la série préparée sur le support Fe[10]_as4, on constate une augmentation significative de l'activité pour le catalyseur CuCo par rapport à l'échantillon sur le support contenant Al, en raison de la formation d'une phase spinelle mixte qui se réduit à des températures plus basses que les espèces aluminates de cobalt. Pour le catalyseur contenant de Cu, on identifie un comportement relativement similaire à celui du catalyseur supporté sur le matériau contenant d'Al. Ce résultat a pour origine l'abaissement de la température de réduction du cuivre en présence d'ions fer (comme observé par RTP). D'autre part, nous pouvons voir que la présence d'ions aluminium ou fer n'a pas d'influence particulière sur l'activité catalytique des ions de Co, car, comme observé sur les profils de RTP, la forte dispersion des nanoparticules conduit à une faible réductibilité des espèces cobalt, qui peuvent être uniquement activé à des températures très élevées.

III.2.5. Réaction d'oxydation de type Fenton du colorant Reactive Red 120

Comme dans le cas des matériaux de type Fe-SBA-15 synthétisés par la méthode de saut du pH, les performances catalytiques des matériaux Fe_2O_3/SBA-15 synthétisés par la méthode d'infiltration de sels fondus (MI) ont été évaluées pour la réaction d'oxydation Fenton du colorant RR120.

La **Figure 23** illustre l'efficacité des catalyseurs pour l'élimination du colorant. Les catalyseurs préparés en utilisant un temps long d'infiltration (4 et 8 jours) présentent les plus hautes activités pour la dégradation du colorant RR120, avec une conversion proche de 100% en seulement 30 min de réaction.

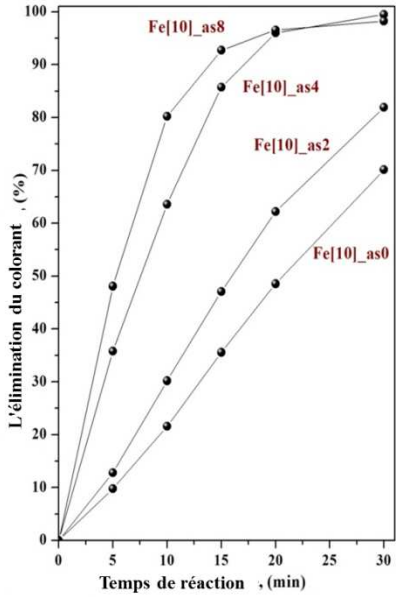


Figure 23. *Efficacité des catalyseurs Fe_2O_3/SBA-15 pour l'élimination du colorant Reactive Red 120 (conditions de réaction: 100 mg L^{-1} RR120, 1 g L^{-1} catalyseur, pH_i = 3.5, 4 mmol L^{-1} H_2O_2, 50 °C).*

Les matériaux synthétisés avec un temps court d'infiltration (0 et 2 jours) présentent également des activités intéressantes, avec une dégradation du colorant dans une proportion de 70% à 84% en 30 min. La présence du fer dans la matrice de silice sous forme dispersée joue donc un rôle important dans l'activité catalytique, car ces espèces sont responsables de la formation de radicaux libres hydroxyles d'où l'obtention d'activités catalytiques excellentes avec ces matériaux.

Conclusions :

Ce chapitre a permis de mettre en évidence que la méthode d'infiltration des sels fondus permet d'obtenir de très bonnes dispersions de phases oxydes dans la mésoporosité du support. L'incorporation des phases oxydes dans la mésoporosité permet d'améliorer la dispersion des phases actives (Cu, Co et CuCo). Les principaux résultats obtenus sont résumés ci-dessous :

- L'optimisation de l'infiltration des précurseurs dans la SBA-15 nous a permis de sélectionner un temps d'infiltration de 4 jours pour l'incorporation complète des précurseurs métalliques. Il en résulte une population de nanoparticules très bien dispersée dans la porosité de la silice.
- Dans le cas de matériaux à base de Ga, des études supplémentaires sont nécessaires pour améliorer la dispersion de la phase déposée. Même si cette phase n'est pas observées sur la surface externe des grains de silice, le gallium est présent sous forme de particules confinées dans les mésopores, ce qui est restreint son utilisation comme support.

- Les dépôts de phases catalytiques (Cu et/ou Co) ont été réalisés avec succès sur les supports contenant Fe et Al. Le support fonctionnalisé par Al permet l'obtention de phases hautemetn divisées, tandis que le support contenant du Fe permet l'obtention de nanoparticules confinées dans les pores.
- Des résultats médiocres ont été obtenus pour la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde en raison de la grande stabilité des nanoparticules (Cu / Co) dans les conditions de réduction utilisées, une fraction importante des espèces restant à l'état d'oxydes.
- Dans la réaction d'oxydation de type Fenton, des activités remarquables ont été enregistrées pour les matériaux préparés avec 4 et 8 jours d'infiltration (élimination du colorant après 30 minutes de réaction) en raison de la présence d'espèces très bien dispersées.

Chapitre IV. Catalyseurs synthétisés à partir de matériaux hybrides de type P123/SBA-15

L'objectif de ce chapitre est d'améliorer le contrôle de l'environnement local des nanoparticules métalliques hébergées dans la porosité de la SBA-15. Pour cela, nous avons utilisé l'agent porogène de la SBA-15 (P123) comme potentiel vecteur de diffusion du précurseur métallique. Plusieurs approches ont été traitées: *(i)* la synthèse de nanoparticules de Cu sur des supports possédant des teneurs variables de tensioactif résiduel dans les pores, *(ii)* la préparation de matériaux catalytiques à partir de supports hybrides, contenant différents teneurs en Cu et *(iii)* la synthèse de catalyseurs bimétalliques CuCo et CuNi sur supports hybrides.

IV.1. Préparation des supports à différentes teneurs en P123 et catalyseurs dérivés

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'étude de la préparation des supports hybrides de type P123/SBA-15, obtenus après extraction d'une fraction variable de l'agent tensioactif. Cette technique implique une optimisation du temps d'extraction du P123 par l'éthanol, afin de retenir différentes quantités de porogène à l'intérieur des pores et mettre en évidence l'influence du résidu sur la dispersion des espèces cuivre après imprégnation. Nous avons étudié la préparation du support avec extraction du Pluronic P123 pendant 1 h, 5 h et 10 h (les matériaux ont été notés SBA-15_X, où X est le nombre d'heures d'extraction). Pour sélectionner le support présentant les meilleures caractéristiques, les trois matériaux obtenus après extraction ont été utilisés comme supports pour l'impregnation du précurseur de cuivre par la méthode IWI-MD. Ensuite, nous avons sélectionné le matériau obtenu après 5 heures d'extraction pour le dépot de différentes teneurs de Cu (5, 10, 20 et 25 %), afin d'étudier l'influence du taux de chargement en Cu sur les propriétés morphologiques et structurales du catalyseur, la réductibilité, la dispersion de la phase active, et finalement les propriétés catalytiques. Avant caractérisation,

les échantillons ont été calcinés à 500 ºC sous air pendant 6 h, avec une rampe de température de 1.5 °C min^{-1}. Nous avons testé ces différentes séries de matériaux pour la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde en phase liquide. Les propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés sont résumées dans le **Tableau 6**.

Tableau 6. *Propriétés physico-chimiques des matériaux à base de Cu synthétisés par la méthode IWI-MD sur les supports hybrides*

Code échantillons	ICP % pds	DRX		N_2 physisorption			Hydrogénation		
		D_{MO} nm	d_{100}	S_{BET} (m^2 g^{-1})	V_{pore} (cm^3 g^{-1})	D_{pore} (nm)	Conversion mol%	Sélectivité, mol %	
								CNOL	HCNA
Influence du temps d'extraction									
SBA-15_as	-	-	-	391	1.16	8.3	-	-	-
SBA-15_1h	-	-	-	724	1.88	9.0	-	-	-
SBA-15_5h	-	-	-	802	1.86	9.0	-	-	-
SBA-15_10h	-	-	-	841	2.02	9.0	-	-	-
SBA-15_c	-	-	-	882	1.21	8.4	-	-	-
Influence de la teneur en P123 résiduel									
Cu/SBA-15_1h	6.8	n.d	-	458	1.15	8.0	28	45	43
Cu/SBA-15_5h	5.8	n.d	-	649	1.08	8.5	30	40	46
Cu/SBA-15_10h	5.7	n.d.	-	539	1.32	8.0	13	58	33
Cu/SBA-15_c	4.6	31	-	701	1.06	8.1	0	-	-
Influence de la teneur en métal									
5Cu/SBA-15_5h	-	-	9.7	638	1.10	8.4	96.8	28	48.9
10Cu/SBA-15_5h	-	-	9.9	809	1.23	6.0 – 8.4	94.9	15.1	60.1
20Cu/SBA-15_5h	-	-	9.9	643	0.95	7.0 – 8.1	98.1	18.3	44.3
25Cu/SBA-15_5h	-	-	9.5	214	0.43	6.0	99.5	21.5	42.9
Influence du deuxième métal									
4Cu1Co/SBA-15_5h	-	-	-	656	1.21	8.4	54.4	18.9	46.9
4Cu1Ni/SBA-15_5h	-	-	9.1	699	1.01	8.4	89.8	10.6	69.2

[a] teneur en métal; [b] taille de cristallite calculée à partir de l'équation de Scherrer; [c] espacement structural obtenu à partir des diffractions aux bas angles, [d] Surface spécifique obtenue à partir de l'équation B.E.T. ; [e] V_p volume poreux mesuré à P/P_0 = 0.97 ; [f] D_p taille de pore calculée à partir de l'algorithme NL-DFT (pores cylindriques) ; [g] X_{CNA} conversion du cinnamaldéhyde mesurée après 360 min de réaction ; [h] sélectivité en CNOL et HCNA calculée à iso-conversion (X_{CNA} ~ 20 mol.%).

IV.2. Résultats et discussion

IV.2.1. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de cuivre sur les supports de type P123/SBA-15 contenant différentes teneurs en porogène résiduel

Une série de matériaux catalytiques a été préparée à partir de la méthode IWI-MD, en fixant arbitrairement la teneur en Cu à 5 %pds. Ces échantillons ont été notés Cu/SBA-15_X, où X représente la durée d'extraction du P123 par l'éthanol en heures. Deux références ont également été préparées avec la même teneur en métal mais sur support calciné et sur SBA-15 avant calcination et sans extraction.

Les résultats de caractérisation par diffraction des rayons X aux larges angles, enregistrés dans l'intervalle 2θ = 20-80°, sont présenté sur la **Figure 24**. Dans le cas de l'échantillon préparé sur support calciné, on peut observer des pics de diffraction intenses, associés à l'oxyde de cuivre (ICDD 048-1548). En appliquant l'équation de Scherrer, il a été possible d'estimer la taille moyenne des cristallites de CuO autour de 30 nm. Ce résultat suggère qu'une quantité importante de précurseur métallique a migré vers la surface externe du support pendant l'étape d'activation, avant la formation de la phase oxyde, ce qui se caractérise par un état de dispersion final médiocre.

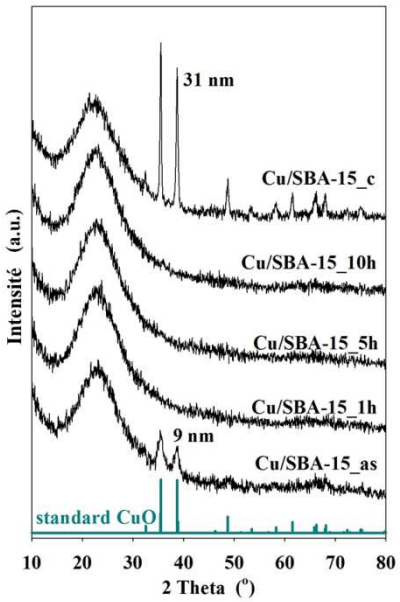


Figure 24. *Diffractogrammes aux larges angles obtenus pour les matériaux à base de Cu synthétisés sur supports hybrides*

Dans le cas des matériaux catalytiques préparés sur supports hybrides (ayant subi une extraction partielle), les raies de diffraction caractéristiques de l'oxyde de cuivre ne sont pas détectables. Ce résultat suggère une dispersion élevée de la phase formée au sein de la matrice silicique (avec des tailles de particules inférieures à la limite de détection de la technique). A titre

comparatif, nous avons inclus dans la **Figure 24** le diffractogramme du matériau synthétisé sur support non calciné. Le diffractogramme de cet échantillon présente des pics de diffraction caractéristique de la phase CuO. En appliquant l'équation de Scherrer, la taille des cristallites CuO estimée est de 9 nm. Nous pouvons donc en conclure que la présence de fortes concentrations d'agent tensioactif dans les mésopores du support n'a pas un effet bénéfique sur la dispersion du précurseur de cuivre, tandis que la présence d'une fraction résiduelle de P123 (après extraction) semble être plus adapté pour l'obtention de hautes dispersions.

Les matériaux ont été testés pour la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde en phase liquide à la pression atmosphérique. Les oxydes métalliques ont été préalablement réduits à 350 °C sous flux d'H_2 (1 L h^{-1}), pendant 10 h. Les courbes de conversion et de sélectivité sont présentées dans la **Figure 25.** Dans le cas de l'échantillon Cu /SBA-15_c, l'activité catalytique est nulle, ce qui peut être expliqué par la présence d'agrégats cristallins de cuivre sur la surface externe des grains de SBA-15 (selon la DRX, la taille des particules d'oxyde de cuivre est autour de 30 nm), ce qui donne un catalyseur d'hydrogénation inactif.

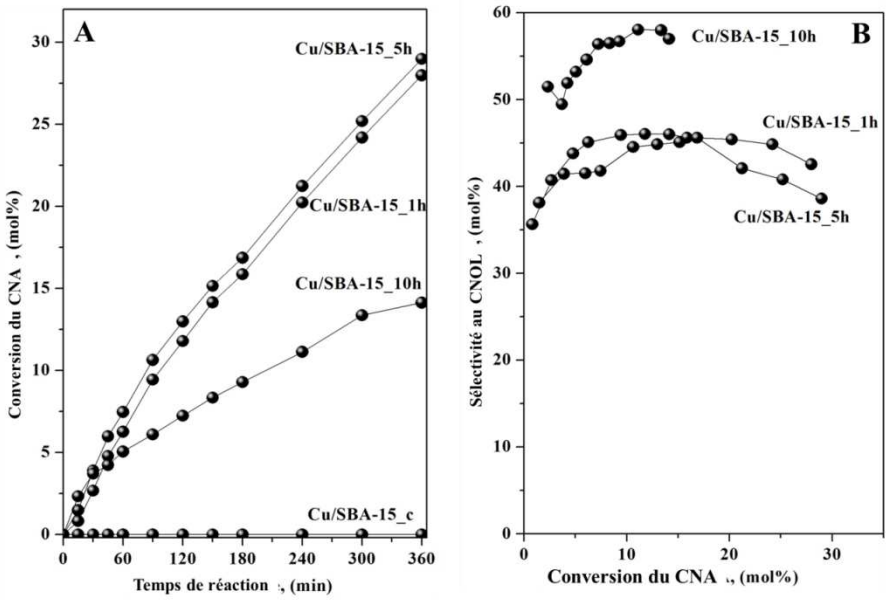


Figure IV.25. *Activités catalytiques (A) et sélectivités en CNOL (B) obtenues pour les catalyseurs à base de cuivre sur support hybride (conditions de réaction: 0.265 mg catalyseur réduit, 1 mL CNA, 25 mL carbonate de propylène, pression atmosphérique, 150 ° C, 900 rpm)*

Pour les catalyseurs obtenus à partir d'une extraction partielle du P123, nous pouvons remarquer une influence importante du temps d'extraction sur l'activité catalytique. La conversion augmente dans l'ordre Cu/SBA-15_10h < Cu/SBA-15_1h < Cu/SBA-15_5h avec les conversions de 14 %, 28 % et 29 % obtenues après 360 min de réaction. La sélectivité vis-à-vis du CNOL présente une augmentation dans l'ordre suivant : Cu/SBA-15_1h ~ Cu/SBA-15_5h < Cu/SBA-15_10h avec des valeurs de 45 %, 45 % et 56 % respectivement pour une conversion en CNA de 15%.

A la lumière de ces résultats, le matériau Cu / SBA-15_5h présente la conversion la plus élevée sans dégradation notable de la sélectivité en CNOL. Par conséquent, le support hybride extrait pendant 5 heures (SBA-15_5h) présente les propriétés optimales pour étudier l'influence du taux de chargement en Cu sur la dispersion et la taille des cristallites.

IV.2.2. Synthèse et caractérisation des catalyseurs à différentes teneurs en Cu supportés sur SBA-15_5h

A partir du support SBA-15_5h, nous avons préparé une série d'échantillons avec différentes teneurs en métal. Quatre échantillons, chargés à 5, 10, 20 et 25 %pds de Cu, ont été synthétisés. Ces matériaux ont été désignés comme suit : xCu/SBA-15_5h, où x représente la teneur en Cu. Avant étude de leurs propriétés physico-chimiques, les échantillons ont été calcinés pendant 6 heures à 500 °C avec une rampe de température de 1,5 °C min^{-1}. Avant test catalytique, les catalyseurs ont été réduits sous flux d'H_2, à une température de 350 °C pendant 10 h.

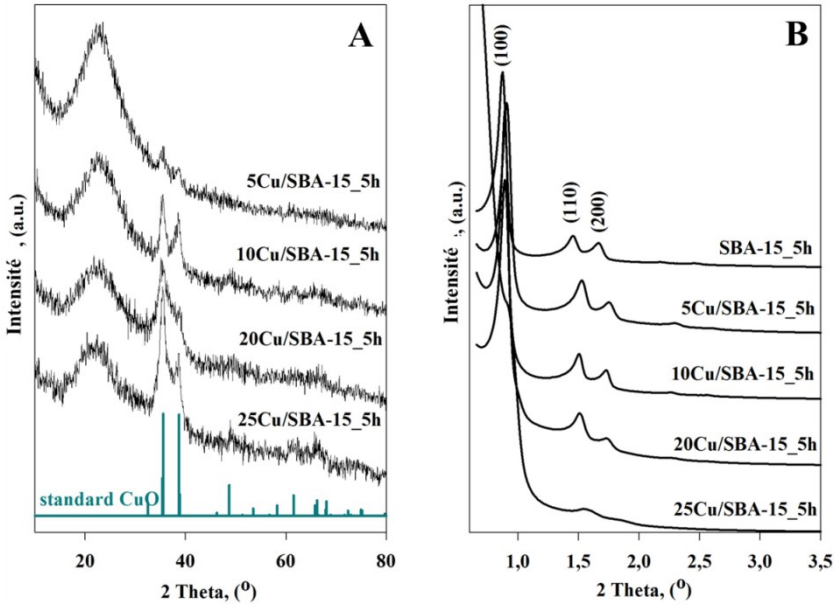


Figure 26. *Diffractogrammes aux larges angles (**A**) et aux bas angles (**B**) obtenus pour les matériaux à base de cuivre préparés sur SBA-15_5h*

Comme illustré dans la **Figure 26**, tous les échantillons montrent un signal intense à 2Θ = 22 °, caractéristique de la silice amorphe. De plus, des pics de diffraction caractéristiques de l'oxyde de cuivre (ICDD 048-1548), d'intensité augmentant avec l'augmentation de la teneur en métal, sont également observés. La forme élargie des pics de diffraction fournit des informations sur la taille et l'emplacement des nanoparticules : (i) dans le cas de l'échantillon avec 5% de Cu, la forme suggère une distribution homogène de particules de taille inférieure à 5 nm, essentiellement situées dans les mésopores, (ii) le matériau 10Cu/SBA-15_5h se caractérise par la formation de cristallites de 8-9 nm, confinées dans les pores, (iii) l'échantillon avec une teneur de 20% en cuivre semble être consitué de particules de 15 à 20 nm situées dans

les mésopores larges formés par la dégradation de la structure silicique lors de l'étape de calcination, et (iv) le matériau avec 25% en cuivre comprend des cristallites de plus grandes tailles (entre 20 et 25 nm), situées dans les mésopores de la silice obtenue après l'altération de la silice ou bien à la surface externe des grains de silice.

Les diffractogrammes aux bas angles de cette même série de matériaux sont présentés dans la **Figure 26.B**. Sur la base de ces diagrammes, les paramètres correspondant à l'espacement du plan (100) et le paramètre de maille élémentaire, a_0, ont été calculés et sont présentés dans le **Tableau 6**. Tous les échantillons montrent trois pics indexés aux plans de diffraction (100), (110) et (200) caractéristique de l'arrangement périodique hexagonal de la SBA-15 (Zhao et al., 1998; Joo et al ., 2002). La diminution de l'intensité du pic indexé au plan (100) fournit des informations sur l'emplacement de nanoparticules de CuO, à savoir leur présence ou non dans les mésopores du support.

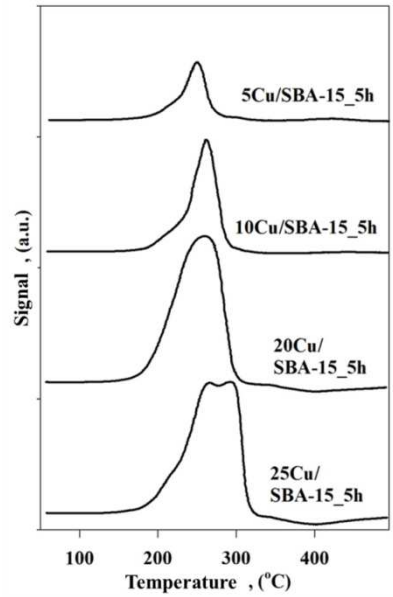


Figure 27. *Profils de réduction en température programmée des matériaux contenant différentes teneurs en cuivre.*

La réductibilité des phases produites ont été évaluées par réduction en température programmée (RTP) (**Figure 27)**. Les échantillons à base de Cu déposé sur SBA-15_5h présentent une augmentation conséquente de la taille des cristallites de CuO avec l'augmentation de la teneur en cuivre (de 5 à 25% en poids), entraînant une diminution légère de la réductibilité du matériau. Toutefois, des températures de réduction supérieures à 320 °C ne sont pas observées (température caractéristique de CuO massique située sur la surface externe du support, Ungureanu et al., 2011). Cette absence de réduction à T > 320 °C suggère une très bonne dispersion des phases CuO dans la porosité du support. En effet, des travaux issus de la littérature ont montré que la température de réduction du CuO dépend directement de la taille des particules et du degré de dispersion. Les basses températures de réduction sont ainsi

associées à des dispersions élevées (Tu et al., 2006; Zheng et al., 2005; Liu et al., 2005). On peut observer que tous les matériaux présentent un épaulement à une température d'environ 210 °C, température caractéristique de la réduction de très petites particules, de taille inférieures à 3 nm et en forte interaction avec le support (Tu et al., 2006). L'échantillon 5Cu/SBA-15_5h montre un domaine de réduction avec un maximum à 250 °C spécifique à la réduction de Cu^{2+} en Cu^0 sous la forme de nanoparticules de CuO qui sont en forte interaction avec le support ou localisé dans le réseau microporeux. Pour les matériaux de teneurs plus élevés (entre 10 et 25%), les domaines de réduction ont été enregistrés à des températures autour de 260 °C, typique de la réduction de la phase CuO avec des tailles de particules de 8-10 nm confinées dans les pores (10Cu/SBA -15_5h) ou dans les grands mésopores formés par l'altération du support après l'étape de calcination (20 et 25Cu / SBA-15_5h) (Chen et al., 2009). L'échantillon avec une teneur de 25% présente un second maximum à 290 °C qui peut être attribué aux cristallites avec des tailles plus élevées (15 à 20 nm) localisés dans les grands mésopores. Néanmoins, même pour une teneur de 25%, une bonne stabilisation du cuivre et le maintien de particules de tailles modérées sont observées.

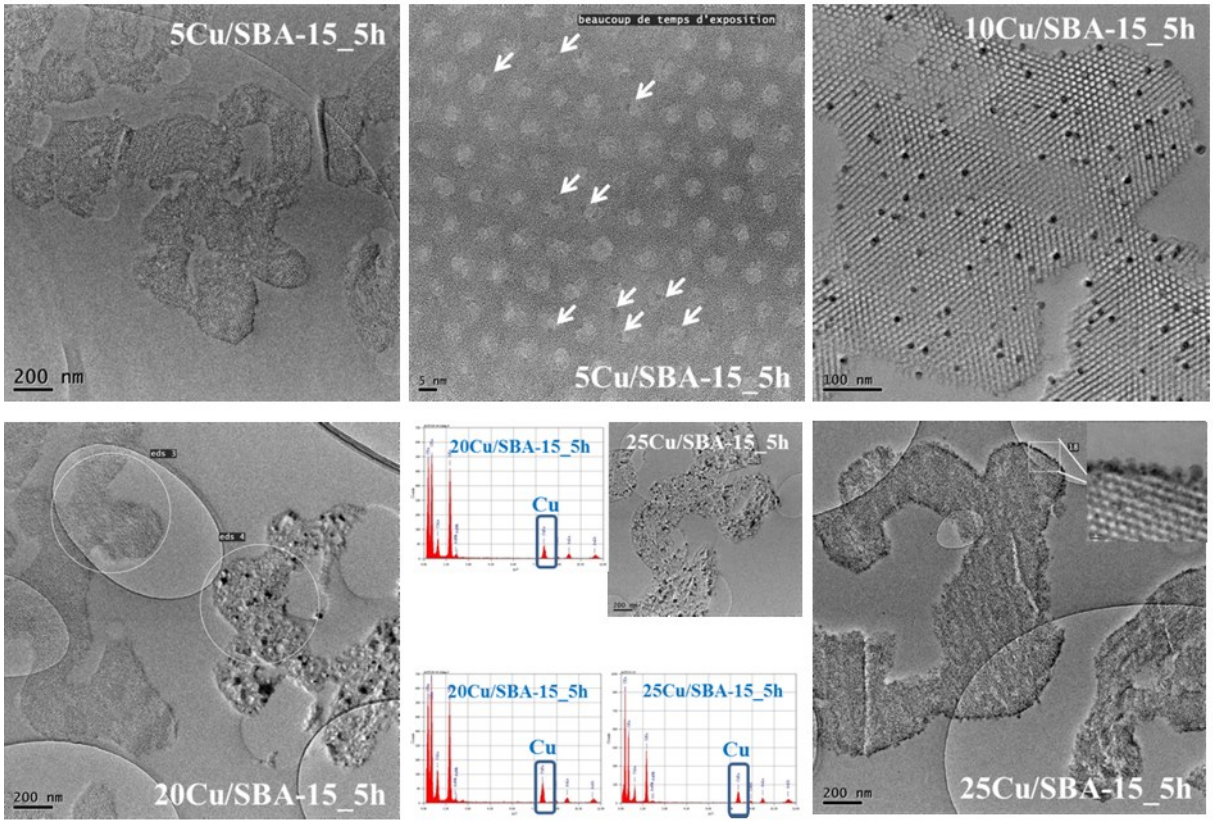


Figure 28. *Images MET et spectres EDX obtenus pour les matériaux XCu/SBA-15_5h*

L'analyse par microscopie électronique en transmission (MET) couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie aux rayons X (EDX) a été utilisée pour caractériser la structure poreuse, la répartition des nanoparticules dans les pores de la SBA-15 et la composition chimique des

matériaux. Ainsi, on peut observer que la structure poreuse typique de la SBA-15 est maintenue sur le catalyseur 5Cu/SBA-15_5h. Les nanoparticules sont dispersées dans la porosité de la silice dont la taille des mésopores est de l'ordre de 8 nm. Il n'est pas possible, sur l'ensemble des zones observées, d'observer de larges cristallites sur la surface externe du support. Afin d'identifier les nanoparticules de CuO, le matériau a été soumis à un bombardement électronique, ce qui a permis de visualiser les particules, présentant majoritairement une taille inférieure à 3 nm. Pour l'échantillon avec une teneur de 10% en cuivre, l'analyse MET met en évidence la présence de cristallites de CuO dans les pores (en accord avec l'analyse DRX), formant ainsi des pores partiellement obstrués (en accord avec l'analyse de physisorption d'azote, non présenté). Les matériaux avec une teneur plus élevée de Cu (20 et 25%pds) présentent des zones avec une porosité altérée, formant ainsi des mésopores larges en accord avec les résultats de physisorption d'azote. Ces matériaux à forte teneur en cuivre se caractérisent par une répartition inhomogène du CuO dans la mésostructure. Ainsi, certaines zones montrent la présence de particules sont très bien dispersées, celles-ci ne pouvant être mise en évidence que par l'analyse EDX (**Figure 28)** ou par bombardement électronique de l'échantillon pour révéler la présence des particules. Des particules plus larges, confinées dans les mésopores, sont également observées dans d'autres zones. Finalement, l'échantillon 25Cu/SBA-15_5h présente également des zones pour lesquelles les nanoparticules de CuO ont migré vers la surface externe des grains de SBA-15.

Les catalyseurs ont été testés dans la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde, en phase liquide et sous une pression de 10 bar d'H_2.

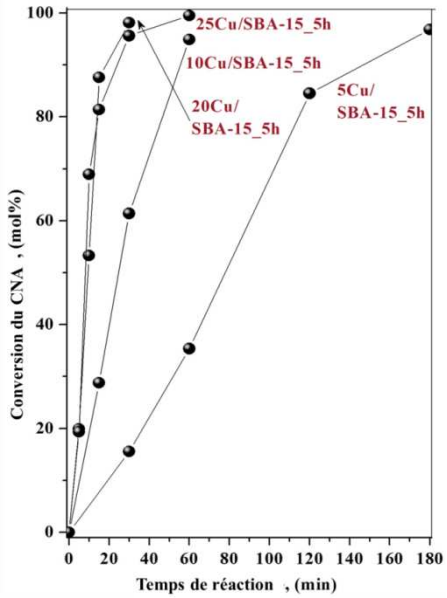


Figure 29. *Activité catalytique des matériaux xCu/SBA-15_5h (conditions de réaction: 0.265 mg de catalyseur réduit, 1 mL CNA, 40 mL isopropanol, 10 bar H_2, 130 °C, 750 rpm)*

Dans la **Figure 29** sont présentées les courbes de conversion obtenues pour les différents catalyseurs, les résultats étant résumés dans le **Tableau 6**. Dans les conditions d'activation et de réaction utilisées, d'excellentes activités catalytiques ont été obtenues pour tous les échantillons synthétisés par le procédé IWI-MD sur SBA-15_5h. Comme mentionné précédemment dans cette étude, les catalyseurs à base de cuivre ne montrent en général que peu d'activité en hydrogénation du cinnamaldéhyde, excepté lorsque le cuivre est bien dispersé (Dragoi et al., 2013). L'interaction entre le support et la phase métallique joue alors un rôle important, car une interaction élevée permet de limiter le frittage des particules durant le processus d'activation par réduction sous hydrogène. En corrélant l'activité catalytique avec les résultats de caractérisation physico-chimique obtenus, on peut constater l'absence de phénomène de frittage des nanoparticules de cuivre après l'étape d'activation sous flux d'hydrogène précédant le test catalytique. Ce résultat suggère que particules d'oxyde formées lors de la calcination sont en forte interaction avec le support. Par ailleurs, le temps nécessaire pour atteindre une conversion totale du réactif diminue avec l'augmentation de la teneur en cuivre (180 minutes pour le catalyseur à 5% et 40 minutes pour le catalyseur contenant 25% de cuivre). Néanmoins, l'activité la plus élevée a été obtenue par le catalyseur avec 20%pds de Cu, qui convertit totalement le cinnamaldéhyde en seulement 30 min.

En utilisant le support hybride contenant l'agent structurant P123 dans les pores de la SBA-15, il est donc possible de stabiliser les nanoparticules de cuivre, permettant ainsi d'accroître significativement les performances catalytiques des catalyseurs à base de cuivre à des teneurs élevées. Les meilleurs performances sont néanmoins obtenues avec un taux de chargement en Cu intermédiaire de 20 %pds.

IV.2.3. Synthèse et caractérisation de catalyseurs bimétalliques de CuCo et CuNi sur SBA-15_5h

Des études antérieures ont montré que la dispersion et la stabilisation des espèces Cu sur un support inorganique, par addition d'un second métal, n'est seulement possible que jusqu'à un rapport limité entre les deux éléments (Ungureanu et al., 2013). Il a ainsi été observé que pour des compositions riches en cuivre (par exemple, rapport Cu:Co massique de 4:1), l'effet de synergie entre les deux éléments est tellement faible que le phénomène de frittage des particules ne peut pas être évité : de gros agglomérats de particules de CuO se forment à l'extérieur de la mésoporosité lors de la calcination. Par conséquent, l'objectif de cette dernière étude a été de combiner l'effet de l'addition du second métal à l'effet de stabilisation par les résidus de porogène. À cet égard, les échantillons bimétalliques de type CuCo et CuNi ont été synthétisés en utilisant une teneur de 5 %pds, avec un rapport entre les deux métaux de 4:1.

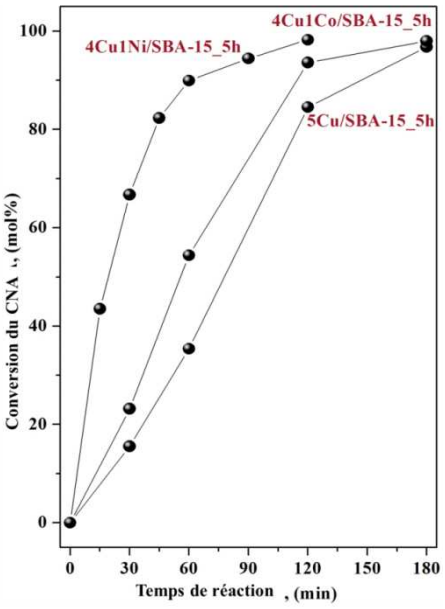


Figure 30. *Activité catalytique des matériaux 4Cu(1Co,1Ni)/SBA-15_5h (conditions de réaction: 0.265 mg de catalyseur réduit, 1 mL CNA, 40 mL isopropanol, 10 bar H_2, 130 °C, 750 rpm)*

Après réduction à 350 ºC sous flux d'hydrogène, les performances catalytiques des matériaux ont été mesurées pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde (CNA) en phase liquide sous pression. La **Figure 30** illustre l'évolution de la conversion du CNA en fonction du temps pour les catalyseurs bimétalliques. On peut voir que l'ajout de Co n'a pas d'influence majeure sur l'activité catalytique, avec des conversions comparables à celles obtenues avec le catalyseur monométallique. Une amélioration significative de l'activité catalytique est enregistrée pour l'échantillon 4Cu1Ni/SBA-15_5h, pour lequel le CNA est converti en seulement 120 min. Cette augmentation d'activité catalytique peut être attribuée au plus grand nombre de sites actifs disponibles, caractérisés par une dispersion supérieure des espèces Cu^0 et Ni^0 (Dragoi et al., 2013; Mäki-Arvela et al., 2005; Valange et al., 2005), le nickel ajouté comme dopant permettant de promouvoir la dispersion du cuivre et possédant intinsèquement une activité en hydrogénation.

Conclusions :

Ce chapitre a permis de démontrer la faisabilité d'utiliser un support SBA-15, contenant une fraction résiduelle de son porogène, pour préparer des catalyseurs métalliques divisés et actifs pour les réactions d'hydrogénation. Les principaux résultats obtenus sont résumés ci-après:

- A des teneurs supérieures à 10 %pds de Cu, le support poreux est altéré. La raison la plus probable est la haute pression générée dans la porosité de la SBA-15 au cours de l'étape de calcination, qui peut entraîner la destruction par endroit des murs siliciques

- Tous les catalyseurs (teneurs comprises entre 5 et 25 %pds de Cu) présentent des activités catalytiques remarquables. Une conversion totale du CNA est observée en 180 minutes dans le cas de l'échantillon 5Cu/SBA-15_5h et en seulement 30 minutes avec l'échantillon 20Cu/SBA-15_5h
- Dans le cas des catalyseurs bimétalliques, nous avons confirmé que l'introduction du Co ne modifie pas l'activité, tandis que l'addition de Ni améliore nettement l'activité du catalyseur

Conclusions générales :

Catalyseurs synthétisés sur des matériaux poreux Me-SBA-15 (Me=Al, Fe, Ga, déposé par saut de pH)

L'étude effectuée a permis de démontrer l'importance de la valeur de pH utilisée lors de la synthèse sur le degré d'incorporation de l'espèce de Fe dans la matrice SBA-15. Ainsi en milieu acide, l'incorporation est incomplète. La réalisation de l'étape d'incorporation à pH = 8 permet l'incorporation complète de la quantité de précurseur métallique, mais entraîne également une modification de la structure poreuse de la silice (en raison de l'hydrolyse de la silice qui a lieu en milieu basique, et qui peut entraîner la formation de phases mixtes Si-Fe de type (phyllo)silicates). Une meilleure stabilité du support poreux est obtenu en introduisant de l'aluminium dans la composition du matériau. Ainsi, le catalyseur Fe-Al-SBA-15, préparé à pH = 8 pour s'assurer d'une incoporation complète de Fe, présente un réseau poreux parfaitement ordonné et une dispersion élevée des phases déposées.

Le dépôt de Fe, Al et Ga a ensuite été étudié dans les conditions optimisées. Dans le cas des matériaux à base d'Al (5, 10 et 20%), l'augmentation de la quantité d'Al introduit permet d'augmenter la stabilité de la structure, permettant une limitation de la vitesse d'hydrolyse de la silice. En ce qui concerne les matériaux à base de Fe, il est difficile d'incorporer de fortes teneurs (> 5%pds). Avec l'augmentation de la teneur en Fe, la formation de phases mixtes Si-Fe, situées sur la surface externe du support, est observée. Finalement, le matériau synthétisé en présence du précurseur de Ga présente une structure essentiellement ordonné.

La caractérisation des échantillons à base de Cu met en évidence la grande influence de la présence des hétéroatomes dans la structure du support sur la dispersion et la stabilité thermique des NPs de Cu produites. Dans le cas des supports dopés avec Fe et à faible teneur en Al (5, 10%), on peut observer la formation de larges cristallites de CuO sur la surface externe du support même si une fraction importante de la phase Cu se trouve incorporée dans les pores du support. Les mésostructures à fortes teneurs en hétéroatomes dans la structure (20 %pds Al ou Ga) présentent des propriétés permettant de stabiliser la totalité du Cu déposé au sein de la porosité du support, permettant d'obtenir de bonnes dispersions du Cu. Cependant, la stabilité des NPs de Cu générées diffèrent selon le support utilisé. Sur le support contenant l'Al, des espèces très stable, en interaction forte avec le support sont identifiées ce qui n'est pas le cas sur le support contenant le Ga pour lequel les espèces sont majoritairement en faible interaction avec le support. Les matériaux catalytiques à base de Co montrent un comportement différent en fonction du support utilisé. Tous les échantillons montrent une faible proportion de particules d'oxyde de cobalt situées sur la surface externe de la silice et une majorité des espèces localisées dans les mésopores. Les réductibilités varient entre les échantillons. En outre, les échantillons préparés sur les supports contenant 20 %pds d'hétéroatomes montrent des pics de réduction à des températures supérieures à 700° C, caractéristiques de la formation d'(alumino) silicates de Co difficilement réductible. Dans le cas des échantillons bimétalliques, la formation de spinelle $Cu_xCo_{3-x}O_4$ est observée, et l'augmentation du degré de chargement en hétéroatomes (10 et

20%pds Al et 20%pds Ga) permet de stabiliser des NPs dispersé de Cu et de Co en forte interaction avec le support.
La présence d'hétéroatomes dans les supports influence fortement l'activité catalytique, en particulier dans le cas des catalyseurs à base de cuivre. Les matériaux catalytiques faiblement divisés en Cu (larges cristallites sur la surface externe du support), possèdent des activités négligeables. Une activité 10 fois plus élevée est enregistrée pour le catalyseur synthétisé sur le support contenant 20 %pds d'Al, cela s'expliquant par la stabilisation de fines NPs de Cu sur ce support. Un comportement différent est obtenu avec les catalyseurs au Co, compte tenu de la présence d'espèces en forte interaction avec le support difficilement réductibles dans le cas des échantillons à fortes teneurs en hétéroatomes. L'activité la plus élevée a été enregistrée pour le catalyseur préparé sur le support avec 10% d'Al, ce qui s'explique par la présence de NPs de Co dispersé en interaction moyenne avec le support et donc réductibles dans les conditions appliquées pour la réaction. Finalement, les catalyseurs bimétalliques présentent une activité directement liée à la quantité de métal se réduisant à basse température. Ainsi des activités remarquables ont été enregistrées dans le cas des catalyseurs sur les supports contenant 5 %pds d'Al et de Fe, compte tenu de l'absence de phases refractaires à la réduction. Finalement, les matériaux à base de Fe ont été testés dans la réaction de dégradation du colorant RR120, les meilleurs résultats ayant été obtenus sur le catalyseur contenant Al et Fe (FAS8). Dans les conditions de réaction sélectionnées, ce catalyseur dégrade intégralement le colorant RR120 en 30 minutes. Le degré de minéralisation à la fin de la réaction est supérieure à 60%. La tendance obtenue avec les différents catalyseurs indique que l'incorporation de fer dans la matrice de SBA-15 sous forme d'espèce active isolée et/ou hautement dispersée permet d'obtenir une activité catalytique élevée.

Catalyseurs synthétisés sur des matériaux poreux Me-SBA-15 (Me=Al, Fe, Ga, déposé par infiltration des sels fondus)

Des matériaux de composition comparable à ceux de la section précédente ont été préparés, en utilisant l'infiltration des sels fondus en remplacement du dépôt par saut de pH pour l'incorporation des hétéroatomes. Dans un premier temps, l'étude de l'optimisation du temps d'infiltration des précurseurs (réalisé avec l'hétéroatome Fe) a montré qu'un temps minimum de 4 j d'infiltration à basse température est nécessaire pour s'assurer d'une incorporation complète du précurseur de métal dans les pores du support. Pour des durées d'infiltation inférieures, la présence de NPs d'oxyde, localisées dans les mésopores du support, est révélée par microscopie. Ces NPs ne sont plus observables pour les échantillons préparés avec des durées d'infiltration plus élevées, ce qui permet de produire des matériaux pour lesquels la phase Fe, bien que présente au sein de la mesostructure, semble incorporer les micropores des murs de la silice ou bien se présente sous la forme de NPs de très faible taille non observable par microscopie. Des observations comparables sont faites pour l'échantillon contenant 10% d'Al, pour lequel une incorporation complète de la phase Al est réalisée au sein de la mésostructure. Des résultats différents sont cependant obtenus pour l'échantillon contenant le Ga : des zones avec des NPs localisées au sein des mésopores (confinées) sont observées, ce qui dénote d'un état de dispersion moindre qu'avec Fe et Al.

Les supports contenant Fe et Al permettent une dispersion efficace des phases actives Cu et/ou Co. En utilisant le support contenant Al, le catalyseur ne contenant que Cu montre la formation de deux types de NPs (faible interaction avec le support ; forte interaction avec le support), exclusivement localisées dans la mesotructure. Dans le cas de l'échantillon bimétallique CuCo, il est possible de détecter des NPs de $Cu_xCo_{3-x}O_4$ (spinelle), mais également des particules d'oxyde de Cu et d'oxyde de Co, toutes présentant des réductibilités différentes. En ce qui concerne le catalyseur au Co, trois espèces sont identifiables: NPs de Co hautement dispersés en faible interaction avec le support ; NPs hautement dispersés en forte interaction avec le support ; phases Co sous forme d'(alumino) silicates. En utilisant le support contenant le Fe, les trois échantillons obtenus présentent des NPs de métaux confinées dans les pores du support ce qui diffère significativement des résultats obtenus avec le support contenant Al.
Les propriétés des matériaux à base de Cu/Co ont été évaluées pour la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde. Les catalyseurs synthétisés sur les supports contenant des hétéroatomes présentent des activités supérieures à celle de l'échantillon préparé sur silice, ce qui indique une amélioration de l'activité reliée à l'amélioration de la dispersion et de la stabilité au frittage des nanoparticules de Cu. En ce qui concerne les échantillons bimétalliques, l'augmentation de la stabilité des nanoparticules (résistance à la réduction) conduit à une diminution de l'activité pour les matériaux synthétisés sur le support contenant Al. Une évolution similaire est obtenue pour les échantillons au Co, avec une diminution significative de l'activité catalytique observée lorsque les supports contenant Fe et Al sont utilisés en raison de la plus grande stabilité des nanoparticules vis à vis de la réduction. Finalement, les catalyseurs à base de Fe ont également été utilisés pour la réaction d'oxydation Fenton du colorant RR120. Les catalyseurs préparés aux temps d'infiltration élevés (4 et 8 j) présentent les meilleurs performances catalytiques, avec une conversion complète du colorant azoïque en seulement 30 min. Les matériaux synthétisés aux temps d'infiltration inférieurs (0 et 2 j) montrent des activités inférieures, ce qui est relié au degré de dispersion de la phase Fe inférieure sur ces échantillons.

Catalyseurs synthétisés à partir de matériaux hybrides de type P123/SBA-15

Ce chapitre a permis de démontrer la faisabilité d'utiliser un support SBA-15, contenant une fraction résiduelle de son porogène, le P123, pour préparer des catalyseurs métalliques divisés et actifs pour les réactions d'hydrogénation. Une première partie de ce travail a permis de montrer l'importance de l'ajustement de la teneur résiduelle en P123. Ainsi, une durée d'extraction de 5 h est optimale, et a permis la préparation d'un matériau Cu/SBA-15_5h plus actif pour la réaction d'hydrogénation que lorsque préparé sur les autres supports de la série. Ce support hybride, extrait pendant 5 h, a ainsi été sélectionné pour optimiser le taux de chargement en précurseur métallique, et déterminer son effet sur la dispersion des NPs actives et les conséquences sur l'activité catalytique.
Dans le cas de l'échantillon 5Cu/SBA-15_5h, les analyses ont montré le maintien d'un état de division de la phase Cu après calcination, sans altération de la mésotructure du support (NPs de Cu de taille largement inférieure à la taille des pores). Pour l'échantillon avec une charge de 10% en poids, la présence de cristallites de CuO confinées dans les pores (en accord avec DRX) a été observée. Finalement, une augmentation de la teneur jusque 20 et 25 %pds entraîne la formation de zones de porosité irrégulière et une distribution inégale du CuO au sein de la

mésostructure : zones où la phase active est fortement dispersée ; zones présentant des NPs confinées dans les mésopores et dans les larges mésopores issus de la détérioration du support ; ségrégation de NPs de CuO en périphérie des grains de silice. Ces matériaux montrent néanmoins tous de bonnes performances pour la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde. Le temps pour atteindre une conversion totale du réactif diminue avec l'augmentation de la teneur en Cu (180 minutes pour le catalyseur avec une charge de 5 %pds, diminuant jusque 30 min pour le catalyseur le plus actif contenant 20 %pds de Cu).

Des catalyseurs bimétalliques CuCo et CuNi ont finalement été synthétisés et testés pour la réaction d'hydrogénation. L'addition de Ni ou Co à Cu n'altère pas les propriétés texturales et structurales des échantillons, les phases actives restants dans un état hautement divisé et le support maintenant un degré d'ordre élevé. L'addition de Co n'a pas d'influence majeure sur l'activité catalytique par rapport à l'homologue monocomposant Cu, des valeurs similaires étant enregistrées en termes de temps nécessaire pour la conversion totale du réactif avec peu de modification en termes de sélectivités pour les trois produits de réaction. Une amélioration significative de l'activité a été enregistrée dans le cas de l'échantillons CuNi. Cette augmentation de l'activité catalytique peut être attribuée par une plus grande dispersion des espèces Cu^0 et Ni^0 et également par l'activité apportée par le Ni.

Bibliographie

Abu-Laban M., Muley P. D., Hayes D.J., Boldor D., 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2017.01.010;

Ahmed K., Rehman F., Pires C.T.G.V.M.T., Rahim A., Santos A.L., Airoldi C., Micropor. Mesopor. Mater., 236 (2016) 167;

Alexa I. F., Ignat M., Popovici R. F., Timpu D., Popovici E., *International Journal of Pharmaceutics,* 436 (2012) 111;

Ali N., Hussain A., Ahmed R., Wang M.K., Zhao C., Ul Haq B., Fu Y.Q., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59 (2016) 726;

Andrieux P., Petit S., *Appl. Clay Sci.,* 48 (2010) 5;

Bagshaw S. A., Bruce I. J., Micropor. Mesopor. Mater., 109 (2008) 199;

Barrault J., Derouault A., Courtois G., Maissant J.M., Dupin J.C., Guimon C., Martinez H., Dumitriu E., Applied Catalysis A: General, 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., Micropor. Mesopor. Mater., 115 (2008) 469;

Bokare A.D., Choi W., J. Hazard. Mater. 275 (2014) 121;

Catrinescu C., Arsene D., Teodosiu C., *Appl. Catal. B,* 101 (2011) 451;

Chen L.-F., Guo P.-J., Zhu L.-J., Qiao M.-H., Shen W., Xu H.-L., Fan K.-N., Applied Catalysis A: General 356 (2009) 129;

Chen Q., Wu P., Dang Z., Zhu N., Li P., Wu J., Wang X., Sep. Purif. Methods, 71 (2010) 315;

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;

Chun J., Lee H., Lee S.-H., Hong S.-W., Lee J., Lee C., Chemosphere, 89 (2012) 1230;

Claus P, Top. Catal., 12 (1998) 51;

Cuello N. I., Elías V. R., Winkler E., Pozo-López G., Oliva M. I., Eimer G. A., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 407 (2016) 299;

Dasgupta J., Sikder J., Mandal T., Adhikari U., J. Hazard. Mater., 299 (2015)192;

Daskalaki V.M., Timotheatou E. S., Katsaounis A., Kalderis D., Desalination, 274 (2011) 200;

de Jongh P.E., Eggenhuisen T.M., Adv. Mater., 25 (2013) 6672;

Deepthi S., Venkatesan J., Kim S.-K., Bumgardner J. D., Jayakumar R., *International Journal of Biological Macromolecules*, 93 (2016) 1338;

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 and Mesoporous Materials, 224 (2016) 176;

Dükkancı M., Gündüz G., Yılmaz S., Prihodko R.V., J. Hazard. Mater., 181 (2010) 343;

Eilerman, R. G., 2000, Cinnamic Acid, Cinnamaldehyde, and Cinnamyl Alcohol. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology;

Escax V., Delahaye E., Impéror-Clerc M., Beaunier P., Appay M.D., Davidson A., *Microporous Mesoporous Mater.,* 102 (2007) 234;

Flores Y., Flores R., Alvarez Gallegos A., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 281 (2008) 184;

Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K.G, Mora M.L., Applied Clay Science, 47 (2010) 182;

Gaudin P., Dorge S., Nouali H., Vierling M., Fiani E., Molière M., Brilhac J.-F., Patarin J., Applied Catalysis B: Environmental, 181 (2016) 379;

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., Materials Research Innovations, 19 (2015) 234;

Hartmann M., Kullmann S., Keller H., J. Mater. Chem., 20 (2010) 9002;

Hassan H., Hameed B.H., Desalination, 276 (2011) 45;

Herney-Ramirez J., Vicente M.A., Madeira L. M., Appl. Catal. B: Environmental, 98 (2010) 10;

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

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

Jarry B., Launay F., Nogier J.P., Montouillout V., Gengembre L., Bonardet J.L., Applied Catalysis A: General, 309 (2006) 177;

Jiang T., Tao H., Ren J., Liu X., Wang Y., Lu G., Micropor. Mesopor. Mater., 142 (2011) 341;

Joo S.H., Ryoo R., Kruk M., Jaroniec M., J. Phys. Chem. B ,106 (2002) 4640;

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

Khataee A., Taseidifar M., Khorram S., Sheydaei M., Woo Joo S., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* 53 (2015) 132;

Kleitz F., Schmidt W., Schüth F., Micropor. Mesopor. Mater., 65 (2003) 1;

Kolobov N.S., Svintsitskiy D.A., Kozlova E.A., Selishchev D.S., Kozlov D.V., *Chemical Engineering Journal,* 314 (2017) 600;

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;

Kusvuran E., Gulnaz O., Irmak S., Atanur O. M., Yavuz H. I., Erbatur O., J. Hazard. Mater., 109 (2004) 85;

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., Applied Catalysis A: General, 368 (2009) 132;

Legnoverde M. S., Basaldella E. I., Materials Letters, 181 (2016) 331;

Li Y., Zhang W., Zhang L., Yang Q., Wei Z., Feng Z., Li C., J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 9739;

Liu Z., Amiridis M. D., Chen Y., J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 1251;

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

Mäki-Arvela P., Hájek J., Salmi T., Murzin D.Yu., *Applied Catalysis A: General*, 292 (2005) 1;

Marbán G., López A., López I., Valdés-Solís T., Applied Catalysis B: Environmental, 99 (2010) 257;

Mazilu I., Ciotonea C., Chirieac A., Dragoi B., Catrinescu C., Ungureanu A., Petit S., Royer S., Dumitriu E., Microporous and Mesoporous Materials, 241 (2017) 326;

Meloni D., Perra D., Monaci R., Cutrufello M.G., Rombi E., Ferino I., Applied Catalysis B: Environmental, 184 (2016) 163;

Mills P.L., Chaudhari R.V., *Catal. Today* 37 (1997) 367;

Molina R., Martınez F., Melero J.A., Bremner D. H., Chakinala A. G., Appl. Catal. B: Environmental, 66 (2006) 198;

Müller A., Bowers A., J. *WO Patent Application*, *WO 99/08989*, *First Chemical Corporation*, 25 February (1999);

Navalon S., Alvaro M., Garcia H., Appl. Catal., A: Environmental., 99 (2010) 1;

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

Nunez L., Garcia-Hortal J.A., Torrades F., Dyes and Pigments, 75 (2007) 647;

Pouran S. R., Raman A. A. A., Daud W. M. A. W., Journal of Cleaner Production, 64 (2014) 24;

Ptáček P., Lang K., Šoukal F., Opravil T., Tvrdík L., Novotný R., *Powder Technology,* 253 (2014) 29;

Qiu B., Li Q., Shen B., Xing M., Zhang J., Appl. Catal. B: Environmental., 183 (2016) 216;

Qu Z., Zhang X., Yu F., Liu X., Fu Q., Journal of Catalysis, 321 (2015) 113;

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: Nanotechnology, Biology, and Medicine,* 12 (2016) 2241;

Segura Y., Molina R., Martínez F., JMelero.A., Ultrasonics Sonochemistry. 16 (2009) 417;

Selvaraj M., Kawi S., Catal. Today, 131 (2008) 82;

Shi Q., Li A., Qing Z., Li Y., Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 25 (2015) 308;

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., Catalysis Today, 182 (2012) 60;

Soler-Illia G. J. de A.A., Crepaldi E. L., Grosso D., Cle´ment Sanchez, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8 (2003) 109;

Soler-Illia G.J.A.A, Sanchez C., Lebeau B., Patarin J., Chem. Rev., 102 (2002) 4093;

Soon A. N., Hameed B. H., Desalination, 269 (2011) 1;

Stoll T., Castillo C. E., Kayanuma M., Sandronid M., Daniel C., Odobel F., Fortage J., Collomb M.-N., *Coordination Chemistry Reviews*, 304–305 (2015) 20;

Sun X., Sun L., Wang J., Yan Y., Wang M., Xu R., Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 57 (2015) 139;

Suryavanshi U., Baskar A.V., Balasubramanian V. V., Al-Deyab S. S., Al-Enizi A., Vinu A., Arabian Journal of Chemistry, 9 (2016) 171;

Suwannaruang T., Rivera K.K.P., Neramittagapong A., Wantala K., Surface & Coatings Technology, 271 (2015) 192;

Taguchi A., Schüth, F., Micropor. Mesopor. Mater., 77 (2005) 1;

Tao M., Meng X., Lv Y., Bian Z., Xin Z., Fuel, 165 (2016) 289;

Tian B., Liu X., Yu C., Gao F., Luo Q., Xie S., Tu B., Zhao D., Chem. Commun. (2002) 1186;

Tian W.-H., Sun L.-B., Song X.-L., Liu X.-Q., Yin Y., He G.-S., Langmuir, 26 (2010) 17398;

Tu C. H., Wang A. Q., Zheng M. Y., Wang X. D., Zhang T., *Appl. Catal., A*, 297(2006) 40;

Ungureanu A., Dragoi B., Chirieac A., Ciotonea C., Royer S., Duprez D., Mamede A. S., Dumitriu E., *ACS Appl. Mater. Interfaces,* 5 (2013) 3010;

Ungureanu A., Dragoi B., Chirieac A., Royer S., Duprez D., Dumitriu E., *J. Mater. Chem*., 21 (2011) 12529;

Ungureanu A., Dragoi B., Hulea V., Cacciaguerra T., Meloni D., Solinas V., Dumitriu E., *Micropor. Mesopor. Mater*., 163 (2012) 51;

Valange, S., Derouault, A., Barrault, J., Gabelica, Z., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 228 (2005) 255;

van Grieken R., Calleja G., Stucky G. D., Melero J. A., Garcia R. A., Iglesias J., Langmuir, 19 (2003) 3966;

Vaughn, S. F., Spencer, G. F. 1993. patent no 93/00008. PCT US92 05479 WO 93/000008.

Vergara-Sanchez J., Perez-Orozco J.P., Suarez-Parra R., Hernandez-Perez I., Revista Mexicana de Ingeniería Química, 11 (2012) 121;

Vinu Dhanshri A., Sawant P., Ariga K., Hossain K. Z., Halligudi S. B., Hartmann M., Nomura M., Chem. Mater., 17 (2005) 5339;

Wan Z., Xu L., Wang J., Nucl. Eng. Des., 291(2015)101;

Wang H., Yang M., Gong Y., Feng L., Dang C., Shi Y., Shi Q., Wei J., Liao Z., Lu T., *Ceramics International*, 43 (2017) 5680;

Wang X.Q., Ge H.L., Jin H.X., Cui Y.J., Microporous and Mesoporous Materials, 86 (2005) 335;

Wang Y.M., Wu Z.Y., Zhu J.H., *J. Solid State Chem*., 177 (2004) 3815;

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

Wingen A., Anastasievič N., Hollnagel A., Werner D., Schüth F., Journal of Catalysis, 193 (2000) 248;

Wong S.-T., Lin H.-P., Mou C.-Y., Applied Catalysis A: General, 198 (2000) 103;

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., Micropor. Mesopor. Mater. 96 (2006) 413;

Yang B., Tian Z., Zhang L., Guo Y., Yan S., Journal of Water Process Engineering. 5 (2015) 101;

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

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

Yang L. M., Wang Y. J., Luo G. S., Dai Y. Y., Micropor. Mesopor. Mater, 81 (2005) 107;

Yin Y., Jiang W.-J., Liu X.-Q., Li Y.-H., Sun L.-B., Journal of Materials Chemistry, 22 (2012) 18514;

Zahorodna M., Bogoczek R., Oliveros E., Braun A. M., Catal. Today, 129 (2007) 200;

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., Materials Letters, 65 (2011) 1892;

Zhang X., Qu Z., Li X., Zhao Q., Wang Y., Quan X., *Catalysis Communications*, 16 (2011) 11;

Zhang Z., Lan H., Liu H., Li H., Qu J., *RSC Adv.,* 5 (2015) 42407;

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., Chmelka B.F., Stucky G.D., J. Am. Chem. Soc., 120 (1998) 6024;

Zhao X., Liu W., Deng Y., Zhu J.Y., *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 71 (2017) 268;

Zheng X. C., Wu S. H., Wang S. P., Wang S. R., Zhang S. M., Huang W. P., Appl. Catal., A, 283 (2005) 217;

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;

Zhuiykov S., *Nanostructured semiconductor oxides for the next generation of electronics and functional devices. Properties and applications*, Woodhead Publishing Limited, 2014;

Zubir N. A., Yacou C., Zhang X., Diniz da Costa J. C., Journal of Environmental Chemical Engineering, 2 (2014) 1881;

Articles:

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;

4. C. Rudolf, **I. Mazilu**, A. Chirieac, B. Dragoi, F. Abi-Ghaida, A. Ungureanu, A. Mehdi, E. Dumitriu, *Copper nanoparticles supported on polyetherfunctionalized mesoporous silica. Synthesis and application as hydrogenation catalysts,* Environmental Engineering and Management Journal, 14, 2015, 399-408.

Participation à des projets :

1. Projet PN-II-RU-TE-2012-3-0403, Nanocatalyseurs métalliques pour la chimie fine préparée par le contrôle de l'environnement local des supports mesostructurés, directeur de projet: MCF Adrian Ungureanu - assistante de recherche

Liste des participations à des Congrès:

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, presentation oral
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, 30ème 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, 30ème Réunion Annuelle du Groupe Français des Zéolithes, GFZ 2014, 19 – 21 Mars 2014, Ile de Ré, France, poster

Bourses obtenues pour le soutien financier du doctorat:

Bourse d'Excellence Eiffel – Ministère des affaires *étrangères et du développement international*, France

Stage de placement Erasmus +, Université Lille 1.

Résumé:

L'objectif de cette thèse est le développement de nouveaux systèmes catalytiques à base de nanoparticules métalliques non nobles (Cu et/ou Co NPs) déposées sur des supports mésostructurés multifonctionnels. Plusieurs supports ont été préparés par dopage de silices SBA-15 avec des hétéroatomes de type Al, Ga et Fe en utilisant la méthode de saut de pH ou par recouvrement de la surface de la SBA-15 par les oxydes correspondants en utilisant l'infiltration des sels fondus. Egalement, des supports SBA-15 hybrides organique-silice ont été synthétisés par élimination partielle du porogène P123, et ont été utilisés pour la dispersion des phases métalliques. Les caractérisations et les résultats catalytiques démontrent que la fonctionnalisation des supports SBA-15 par des hétéroatomes ou avec des groupements polyéthers permettent d'obtenir un contrôle amélioré de l'environnement local des NPs hébergées, permettant d'ajuster à la fois l'interaction métal-support et la taille des nanoparticules, pour finalement affiner les performances catalytiques en termes d'activité et de chimiosélectivité pour l'hydrogénation en phase liquide d'aldéhydes insaturés tels que le cinnamaldéhyde. De plus, les matériaux SBA-15 dopés par l'oxyde de fer, isolé et/ou fortement dispersé, présentent d'excellentes propriétés catalytiques pour la dégradation de polluants dans l'eau (Reactive Red 120).

Mots clés: SBA-15, supports multifonctionnels, nanoparticules, métaux de transition, imprégnation, infiltration des sels fondus, méthode de saut de pH, hydrogénation sélective, réaction Fenton.

Abstract:

The objective of the Ph.D. thesis is the development of novel catalytic systems based on non-noble metal nanoparticles (Cu and/or Co NPs) hosted in functional mesostructured hosts. To this aim, various supports are prepared by doping SBA-15 silica with Al, Ga and Fe heteroatoms using the two-step pH adjustment method or by coating the SBA-15 surface with Al, Ga and Fe oxides using the melt infiltration approach. Likewise, hybrid organic-silica SBA-15 supports are obtained by partial extraction of the Pluronic P123 surfactant. The characterization and catalytic results show that the functionalization of SBA-15 supports with heteroatoms or with polyether groups originating from the native surfactant represents new strategic lines to achieve an enhanced control on the local environments of hosted NPs and to engineer both the metal-support interaction and nanoparticle size, ultimately to finely tune the performances of Cu and/or Co-based nanocatalysts in terms of activity and chemoselectivity for the liquid-phase hydrogenation of unsaturated aldehydes, such as cinnamaldehyde. Furthermore, SBA-15 materials containing Fe species in isolated and/or highly dispersed states are evaluated for the Fenton-type peroxidation of Reactive Red 120 azo dye, exhibiting excellent catalytic properties for the dye degradation.

Keywords: SBA-15, multifunctional supports, nanoparticles, transition metals, impregnation, melt infiltration, pH adjusting, selective hydrogenation, Fenton reaction.