



ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ
“ILIE MURGULESCU”



REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**MATERIALE CATALITICE PERFORMANTE PE BAZĂ DE ZEOLIT Y
ȘI SILICE MEZOPOROASĂ, FUNCȚIONALIZATE CU METALE
TRANZIȚIONALE, UTILIZATE ÎN DEGRADAREA ȘI
VALORIFICAREA UNOR POLUANȚI DIN APĂ ȘI AER**

Coordonator științific:

C.S.I Dr. Pârvulescu Viorica



Doctorand:

Petcu Gabriela

BUCUREȘTI

2021

CUPRINS

INTRODUCERE	1
I. STUDIU DE LITERATURĂ	4
I.1. Materiale mezoporoase pe bază de silice.....	4
I.2. Materiale de tip zeolit.....	5
I.3. Zeoliți ierarhizați.....	9
I.4. Modificarea suporturilor pe bază de zeolit cu metale tranziționale.....	12
I.5. Materiale hibride obținute prin imobilizarea coloizilor metalici biosintetizați pe suporturi poroase.....	15
I.6. Utilizarea materialelor poroase funcționalizate în procese de oxidare catalitică și degradare fotocatalitică.....	19
CONTRIBUTII ORIGINALE	29
II. MATERIALE ACTIVE FOTOCATALITIC PE BAZĂ DE ZEOLIT Y MODIFICAT CU Ti, Fe/Co/Ni	32
II.1. Efectele condițiilor de sinteză și a titanului introdus prin sinteză directă asupra proprietăților structurale și texturale ale zeolitului Y.....	32
II.1.1. Stabilirea parametrilor optimi pentru sinteza zeolitului Y și a zeolitului ierarhizat Y.....	32
II.1.2. Modificarea zeolitului Y cu titan prin sinteză directă.....	39
II.2. Sinteza și proprietățile fotocatalizatorilor obținuți prin imobilizarea oxizilor de titan și fier pe zeolit Y și zeolit Y ierarhizat.....	56
II.3. Sinteza și proprietățile fotocatalizatorilor obținuți prin imobilizarea oxizilor de titan și cobalt/nichel pe zeolit Y și zeolit Y ierarhizat.....	76
II.4. Concluzii parțiale.....	93
III. SISTEME FOTOCATALITICE OBȚINUTE PRIN DISPERSAREA NANOPARTICULELOR DE AUR PE DIVERSE SUPORTURI POROASE MODIFICATE CU TITAN	96
III.1. Materiale obținute prin dispersarea aurului pe suporturi poroase funcționalizate cu TiO ₂	96
III.1.1. Compoziția și efectele sale asupra proprietăților suportului.....	99
III.1.2. Proprietățile speciilor de aur și TiO ₂ suportate.....	107
III.2. Materiale hibride cu nanoparticule de aur coloidal bio-sintetizate.....	137
III.2.1. Obținerea și caracterizarea extractelor alcoolice.....	138

III.2.2. Bio-sinteza nanoparticulelor de aur coloidal.....	143
III.2.3. Suportarea nanoparticulelor de aur bio-sintetizate.....	146
III.3. Concluzii parțiale.....	153
IV. MATERIALE STRUCTURATE OBȚINUTE PRIN MODIFICAREA SUPPORTULUI Ti-SBA-15 CU Fe, Pt, Ce UTILIZATE ÎN PROCESE DE DEGRADARE CATALITICĂ ȘI FOTOCATALITICĂ A POLUANȚILOR ORGANICI DIN APĂ ȘI AER.....	155
IV.1. Efectul metodei de imobilizare a titanului asupra proprietăților fotocatalitice ale materialelor FeTi-SBA-15.....	155
IV.2. Efectul ceriului asupra proprietăților și activității catalizatorilor PtTi-SBA-15.....	170
IV.3. Concluzii parțiale.....	185
CONCLUZII FINALE.....	188
DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE.....	191
BIBLIOGRAFIE.....	192
LISTA DE LUCRĂRI ȘI COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE.....	221

Cuvinte cheie: Ti-zeolit Y, Ti-zeolit Y ierarhizat, evoluție structură Ti-zeolit Y, Ti-silice mezoporoasă, structură cubică, Ti dispersat, suport Ti-SBA-15 modificat, metale tranziționale, Fe, Au, Co, Ni, Pt, Ce, nanoparticule de Au, bio-sinteză, imobilizare, sisteme hibride, efectul suportului, efectul interacției titan-metal, nanostructuri plasmonice, fotocataliză, degradare, metiloranj, amoxicilină, reducere CO₂, oxidare catalitică, VOCs.

INTRODUCERE

Teza de doctorat aduce contribuții semnificative la înțelegerea efectelor pe care natura suportului, a metalelor tranziționale și a metodei de imobilizare a acestora în diverse concentrații le au asupra proprietăților catalitice sau fotocatalitice ale materialelor sintetizate. În plus, aceasta contribuie la înțelegerea procesului de formare și creștere a cristalelor de zeolit Y prin explicarea transformărilor ce au loc în fiecare etapă în parte și propune noi metode pentru ierarhizarea acestuia și pentru introducerea speciilor de titan în rețea.

Importanța activităților experimentale realizate în cadrul tezei este dată de posibilitățile aplicative de mare interes ale materialelor catalitice/ fotocatalitice obținute, în contextul actual al încălzirii globale și al creșterii rezistenței bacteriene la antibiotice. Materialele sintetizate prezintă activitate fotocatalitică ridicată în reducerea CO₂, în degradarea amoxicilinei (un antibiotic frecvent întâlnit în apele uzate) și a metiloranjului (un compus organic din clasa coloranților). Mai mult, unele sisteme catalitice studiate în cadrul acestei teze au fost utilizate cu succes în oxidarea hidrocarburilor saturate precum metanul, propanul și *n*-hexanul, poluanți care ajung în mare parte în aer în urma eliberării în atmosferă a gazelor de eșapament ale autovehiculelor.

Teza de doctorat a avut ca scop sinteza unor materiale zeolitice (zeolit Y) cu micro- și mezopori, modificate cu oxid de titan, comparativ cu alte suporturi mezoporoase pe bază de silice și TiO₂, și activarea acestora cu metale tranziționale în vederea utilizării lor în procese catalitice și fotocatalitice pentru degradarea și valorificarea unor poluanți din aer și apă.

Structura tezei:

Teza de doctorat este structurată în patru capitole. **Primul capitol** prezintă stadiul actual al cercetărilor în domeniu, cu informații preluate din literatura de specialitate, iar celelalte trei capitole conțin contribuțiile originale, cu rezultatele obținute în urma activităților experimentale desfășurate. Astfel, **în cadrul celui de-al doilea capitol**, într-o primă etapă, a fost realizat un studiu comparativ privind efectele condițiilor experimentale asupra cristalității zeolitului Y pentru stabilirea parametrilor optimi de sinteză. Ca prim element de noutate al tezei, a fost dezvoltată o metodă de sinteză pentru ierarhizarea zeolitului Y, în prezența unui surfactant cationic (bromura de tetradeciltrimetilamoniu). De asemenea, s-a studiat procesul de formare și

creștere a cristalelor zeolitice de tip Y cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj, a împrăștierii de raze X la unghiuri mici și teoriei fractalilor. Interpretarea rezultatelor obținute a făcut posibilă conturarea unui mecanism după care are loc procesul de zeolitizare. În aceste condiții s-a propus o metodă de introducere a speciilor de Ti în rețeaua zeolitului prin sinteză directă, fără modificarea structurii cristaline. Această activitate reprezintă un alt element de noutate al tezei de doctorat, în literatura de specialitate nemaexistând alte raportări de acest fel pentru cazul zeolitului Y, din cunoștințele noastre. Materialele zeolitice sintetizate au fost utilizate ca suport pentru obținerea de noi fotocatalizatori prin imobilizarea sistemelor oxidice Ti-Fe, Ti-Co și Ti-Ni. În cazul materialelor modificate cu Ti-Fe s-a studiat efectul suportului (zeolit Y ierarhizat, neierarhizat), a metodei de imobilizare a speciilor metalice (sinteză directă, impregnare uscată, schimb ionic) și a concentrației (în cazul oxidului de fier) asupra proprietăților fotocatalitice testate în degradarea amoxicilnei. De asemenea, au fost studiate efectele condițiilor de reacție (concentrația soluției de amoxicilină, cantitatea de fotocatalizator, pH-ul) asupra eficienței degradării. Studiul materialelor modificate cu oxizi micști de tipul Ti-Co și Ti-Ni fost realizat comparativ. Pe lângă natura celei de-a doua specii metalice imobilizate (Co/Ni), pentru aceste materiale s-a variat concentrația de TiO_2 imobilizat și porozitatea suportului zeolitic utilizat (structură microporoasă sau ierarhizată). Materialele obținute au fost caracterizate și testate în degradarea fotocatalitică a amoxicilnei din apă. În plus, au fost realizate experimente cu molecule captatoare în vederea stabilirii speciilor active răspunzătoare de degradarea moleculelor de amoxicilină.

În cadrul celui de-al treilea capitol au fost sintetizați fotocatalizatori modificați cu Ti-Au, activi în reducerea fotocatalitică a $C\text{O}$ în prezența apei și în degradarea amoxicilnei din apă. În cazul acestor materiale s-a studiat efectul competitiv al suportului (zeolit Y ierarhizat, zeolit Y neierarhizat, silice mezoporoasă de tip MCM-48 și KIT-6) și al concentrației de TiO_2 asupra proprietăților fotocatalitice. Elementul de noutate în acest caz constă în suportarea sistemului Ti-Au pe zeolit Y și silice mezoporoasă, aspect ce nu a fost raportat până acum în literatură. Materialele sintetizate au fost caracterizate printr-o gamă variată de metode (difracție de raze X la unghiuri mici/mari, adsorbție-desorbție de N_2 , analiză elementală, microscopie electronică de baleiaj și de transmisie, spectroscopie de absorbție UV-Vis, Raman, de fotoluminescență, XPS, reducere termo-programată de H_2 , desorbție termo-programată de CO_2), iar rezultatele obținute, corelate cu activitatea fotocatalitică, au permis conturarea unor concluzii solide privind efectul suportului, a concentrației de TiO_2 și a domeniului de iradiere (UV/vizibil)

asupra eficienței degradării amoxicilinei și respectiv, asupra conversiei CO₂. În plus, acest capitol prezintă obținerea de noi materiale hibride, active în procese fotocatalitice, prin suportarea aurului coloidal bio-sintetizat pe silice mezoporoasă cu organizare hexagonală de tip SBA-15. Materialele hibride au fost caracterizate prin spectroscopie UV-Vis, IR și microscopie electronică de transmisie. Sinteza nanoparticulelor de aur metalic s-a realizat prin metode ale chimiei verzi, în prezența extractului alcoolic obținut din frunze de nuc. S-a studiat efectul metodei de sinteză a materialelor hibride și al prezenței TiO₂ asupra proprietăților fotocatalitice testate în degradarea amoxicilinei din apă.

În cadrul celui de-al patrulea capitol al tezei sunt discutate efectele metodei de imobilizare a speciilor de titan pe silice mezoporoasă de tip SBA-15 asupra interacției dintre speciile de Ti și Fe, dar și a proprietăților fotocatalitice ale materialelor obținute în degradarea metiloranjului și amoxicilinei din apă. Tot în cadrul acestui capitol sunt prezentate rezultatele studiului privind efectul ceriului și a condițiilor de imobilizare ale acestuia asupra activității catalitice a materialelor PtTi-SBA-15 în reacții de oxidare a hidrocarburilor saturate din aer (metan, propan, *n*-hexan). S-a pus astfel în evidență efectul ordinii adăugării ceriului comparativ cu platina asupra proprietăților structurale, texturale și catalitice ale materialelor obținute.

Contribuții originale:

II. Materiale active fotocatalitic pe bază de zeolit Y modificat cu Ti, Fe/Co/Ni

Studiul privind stabilirea parametrilor optimi pentru sinteza zeolitului Y și a zeolitului ierarhizat Y

Materialele zeolitice au fost sintetizate prin tratament hidrotermal în două etape :obținerea într-o primă fază a germenilor de cristalizare urmată de sinteza propriu-zisă a cristalelor zeolitice în prezența germenilor de cristalizare. Proprietățile texturale și structurale ale zeolitului **Y** au fost modelate prin varierea condițiilor procesului de zeolitizare (prezența ultrasunetelor, agitarea magnetică), a tratamentului termic aplicat post-sinteză, iar în cazul zeoliților ierarhizați prin varierea surfactantului, a raportului SiO₂/surfactant, agenților de ajustare a mărimii micelilor de surfactant în vederea obținerii unei structuri mezoporoase ordonate (2-metil-butan, decan) sau prin adăugarea unui co-solvent (etanol). S-au obținut astfel materiale zeolitice de tip Y cu structură microporoasă și ierarhizată, aplicând metode proprii de

sinteză. Acestea au fost caracterizate cu ajutorul difracției de raze X și a microscopiei electronice cu baleiaj. În funcție de rezultatele preliminare obținute au fost selectate materialele cu gradul cel mai înalt de cristalinitate, stabilitate și reproductibilitate pentru modificările ulterioare cu metale tranziționale, în scopul îmbunătățirii performanțelor fotocatalitice în reacții de degradare a diverșilor poluanți din aer și apă.

Pentru metoda de sinteză prezentată mai sus s-a studiat influența condițiilor experimentale asupra proprietăților texturale și structurale ale materialului zeolitic prin variații precum:

- micșorarea intervalului de timp după care s-a adăugat silicatul de sodiu de la 1 la 0 ore;
- modalitatea de maturare: în absența sau prezența agitării magnetice / în prezența ultrasunetelor;
- aplicarea tratamentului hidrotermal soluției care conține germenii de cristalizare;
- calcinarea pulberii zeolitice sintetate.

În cazul zeolitului Y ierarhizat (hY) au fost realizate studii privind formarea mezopozilor în structura zeolitică prin varierea condițiilor de reacție. Astfel, s-au realizat următoarele modificări:

- utilizarea bromurii de hexadeciltrimetilamoniu (CTAB), un surfactant cationic cu lanțul hidrocarbonat mai lung (C16) decât cel din structura TTAB-ului (C14) utilizat în scopul ierarhizării materialului zeolitic;
- mărirea raportului molar SiO_2 :surfactant de la 1 : 0,02 la 1 : 0,2;
- aplicarea tratamentului hidrotermal germenilor de cristalizare și modalitatea de maturare: în prezența agitării magnetice;
- utilizarea diferitelor tipuri de agenți de ajustare a mărimii micelilor de surfactant în vederea obținerii unei structuri mezoporoase ordonate (2-metil-butan în cazul probei notate hYb și decan pentru proba hYd);
- sinteza zeolitului ierarhizat în sistem bifazic (apă+etanol) - hYe cu mărirea timpului de maturare și varierea timpului de autoclavizare (6 - hYe6, 48 - hYe48 sau 72 ore - hYe72).

Difractogramele de raze X la unghiuri mari (Fig. 1) au indicat obținerea structurii cristaline specifice zeolitului Y [1] în toate cazurile, cu excepția probelor YTM (pentru care s-a utilizat ca agent de direcționare structurală hidroxid de tetrametilamoniu) și hYe6 (pentru care timpul acordat autoclavizării nu a fost suficient pentru definitivarea structurii cristaline specifice zeolitului Y).

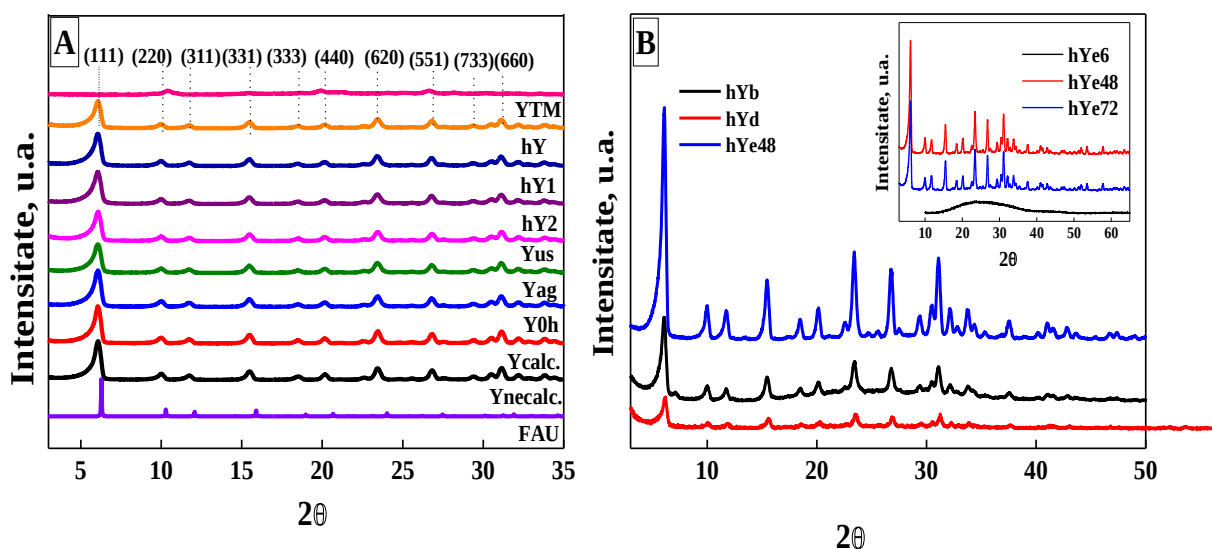


Fig. 1 Difractogramele de raze X la unghiuri mari ale probelor obținute prin varierea condițiilor de sinteză ale zeolitului Y și zeolitului ierarhizat hY

În cazul zeolitului ierarhizat hY se observă un efect semnificativ al timpului de autoclavizare asupra structurii zeolitice.

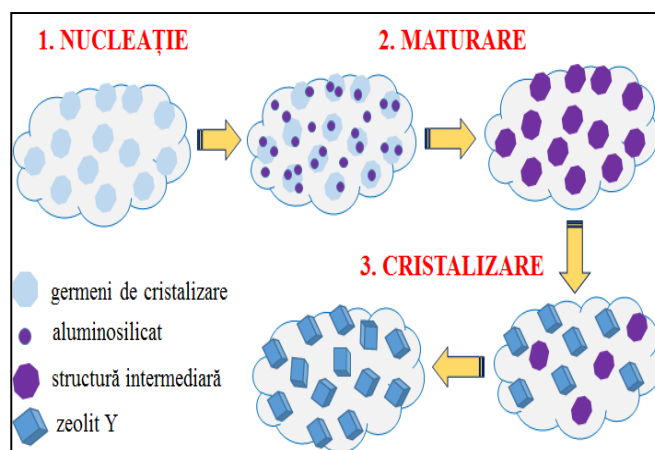
Modificarea zeolitului Y cu Ti prin sinteză directă

În vederea introducerii speciilor de titan în structura zeolitului Y fără alterarea gradului înalt de ordonare, specific materialelor zeolitice, s-a studiat mai întâi procesul de sinteză a zeolitului Y cu stabilirea mecanismului de formare și creștere a cristalelor zeolitice. Încorporarea titanului în structura zeolitului Y s-a realizat în prezența acetilacetatului de titan, pornind de la metoda aleasă pentru obținerea zeolitului Y. S-a variat concentrația de TiO_2 introdus (1, 2 și 5 %), obținându-se astfel noi materiale zeolitice modificate cu titan (probele xTY, x=1, 2, 5).

Teoria fractalilor utilizată pentru a explica mecanismul de formare a zeolitului Y a pus în evidență faptul că în decursul procesului de zeolitizare are loc trecerea de la structuri mici, compacte, cu suprafețe netede (reprezentate de germenii de cristalizare) la structuri intermediare cu dimensiuni și rugozitate mărită (datorate creșterii continue din timpul tratamentului hidrotermal), ajungându-se, după încheierea fazei de cristalizare, la structuri zeolitice cu suprafețe netede și organizare specifică.

Prin metoda de sinteză propusă în cadrul acestui studiu, s-au obținut materiale de tip titanoaluminosilicați cu structură specifică zeolitului Y, conform mecanismului sugerat în

Schema 1. Astfel, în prima etapă are loc formarea germenilor de cristalizare din speciile amorse de aluminat și silicat utilizate. Aceste structuri sunt caracterizate de dimensiuni reduse, suprafețe netede și reprezintă nucleul în jurul căruia se vor forma, în etapa următoare (cea de maturare), unitățile de bază prin legarea organizată a speciilor de Si, Al și Ti prezente în soluția zeolitică. La finalul acestei etape, în sistem se formează structuri intermediare care, în condiții specifice de temperatură și presiune, se transformă în structuri cristaline.



Schema 1. Mecanismul propus pentru sinteza zeolitului Y în prezența germenilor de cristalizare

Sinteza și proprietățile fotocatalizatorilor obținuți prin imobilizarea oxizilor de titan și fier pe zeolit Y și zeolit Y ierarhizat

Au fost sintetizate materiale fotocatalitice prin modificarea cu titan și fier a suporturilor zeolitice cu structură microporoasă (Y) și ierarhizată (hY). S-a studiat efectul structurii poroase a suportului, a prezenței speciilor de fier pe suprafața materialului fotocatalitic, a metodei de obținere, cât și a concentrației de oxid de fier suportat în reacțiile de degradare fotocatalitică a amoxicilinei din apă. În plus, s-a evidențiat influența cantității de fotocatalizator utilizat, a concentrației soluției de amoxicilină și a pH-ului mediului de reacție asupra eficienței fotocatalitice [2].

În cazul probelor cu conținut ridicat de oxid de fier difractogramele de raze X indică dispariția liniilor de difracție specifice suportului zeolitic (Fig. 2). Această comportare este întâlnită în literatură în cazul imobilizării unor concentrații mari de specii metalice pe zeolit, a cărui structură cristalină este în felul acesta acoperită de un strat amorf de oxid metalic [3, 4].

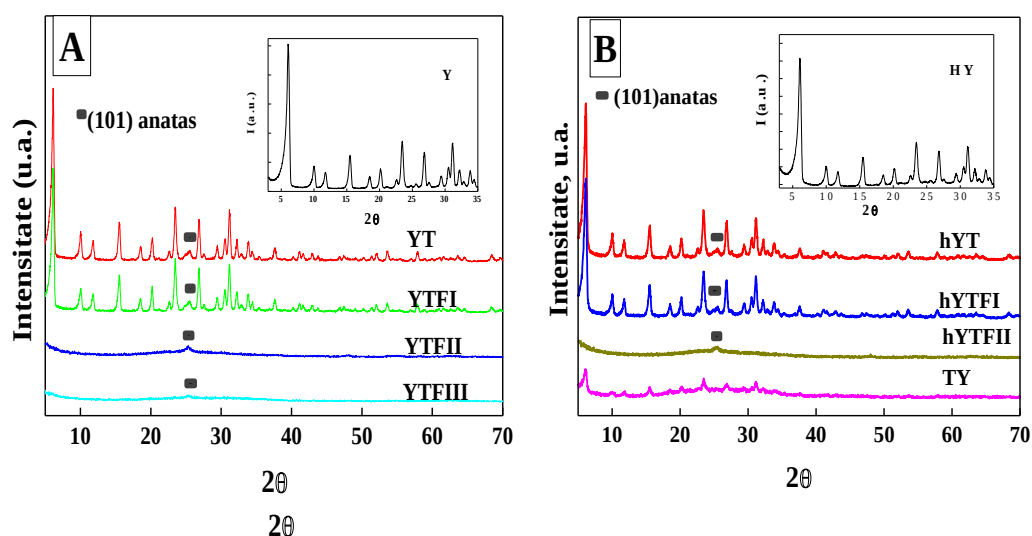


Fig. 2 Difractogramele de raze X ale materialelor modificate cu titan și fier, pe bază de zeolit **Y** (A) și zeolit ierarhizat **hY** (B)

Pentru probele modificate cu Ti prin impregnare (probele YT) s-a evidențiat prezența oxidului de titan ca formațiuni cristaline de tip anatas, ceea ce nu s-a evidențiat în cazul imobilizării titanului prin sinteză directă (TY), ca urmare a încorporării sale în rețeaua zeolitică și a dispersării avansate pe suprafață sub forma unor specii amorse sau nanocristale, puse în evidență prin spectroscopie Raman.

Activitatea fotocatalitică a materialelor obținute a fost evaluată în degradarea amoxicilinei în soluție apoasă de concentrație similară celei din apele uzate (30 mg/L). Performanțe ridicate (degradare de 100%) s-au obținut pentru toate probele cu un conținut ridicat de fier. În vizibil, activitatea probelor modificate cu fier a crescut, iar activitatea zeolitului modificat cu titan prin sinteză directă a scăzut semnificativ (Fig. 3). Capacitatea de reutilizare (reciclare) a fost studiată pentru zeolitul Y ierarhizat impregnat cu Ti și o concentrație ridicată de fier. Rezultatele obținute au indicat o stabilitate înaltă a catalizatorului după 3 utilizări repetate. S-a observat de asemenea că eficiența fotocatalitică este 100% după primul și al doilea ciclu de reacție și scade la 94% pentru cel de-al treilea ciclu de utilizare.

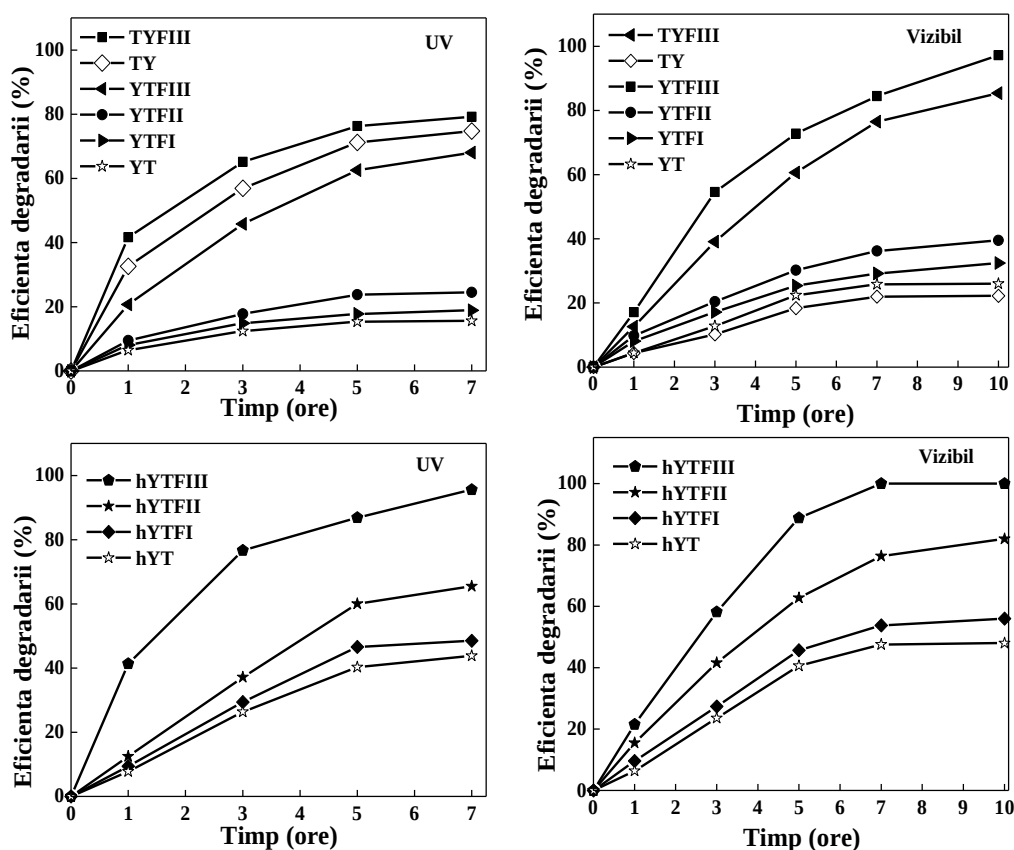


Fig. 3 Eficiența degradării soluției de AMX în prezența fotocatalizatorilor cu Ti (5%) și Fe (1%, 20%, 30% oxid de fier - probele notate cu I, II, respectiv III)

Această scădere este determinată, cel mai probabil, de blocarea centrilor activi ca o consecință a adsorbției pe suprafața fotocatalizatorului a amoxicilinei, dar și a produșilor de degradare obținuți, materialul catalitic separat din mediul de reacție după fiecare ciclu fiind spălat o dată cu apă deionizată și uscat la 100 °C timp de 18 ore [3].

Sinteza și proprietățile fotocatalizatorilor obținuți prin imobilizarea oxizilor de titan și cobalt/nichel pe zeolit Y și zeolit Y ierarhizat

Au fost obținute materiale fotocatalitice prin modificarea cu oxizi micști de tip titan-cobalt, titan-nichel a suporturilor zeolitice cu structură microporoasă (Y) și ierarhizată (hY) [5]. S-a studiat astfel efectul structurii poroase a suportului, al concentrației de TiO_2 (2%, 5%, 10%) și al co-dopantului (cobalt sau nichel) asupra formării de specii reactive care determină

mecanismul degradării fotocatalitice a amoxicilinei din apă și influențează eficiența fotocatalitică.

S-a pus în evidență prin XRD, spectroscopie UV-Vis și H_2 -TPR existența metalelor sub formă de oxizi, precum TiO_2 -anatas, NiO, Co_3O_4 . S-a stabilit totodată între oxizii de Ti-Co respectiv, Ti-Ni o heterojonctiune de tip p-n care a influențat activitatea fotocatalitică a materialelor.

Activitatea fotocatalitică a materialelor sintetizate s-a testat în degradarea amoxicilinei. Rezultatele obținute în cazul iradierii la 254 nm sunt prezentate în Fig. 4.

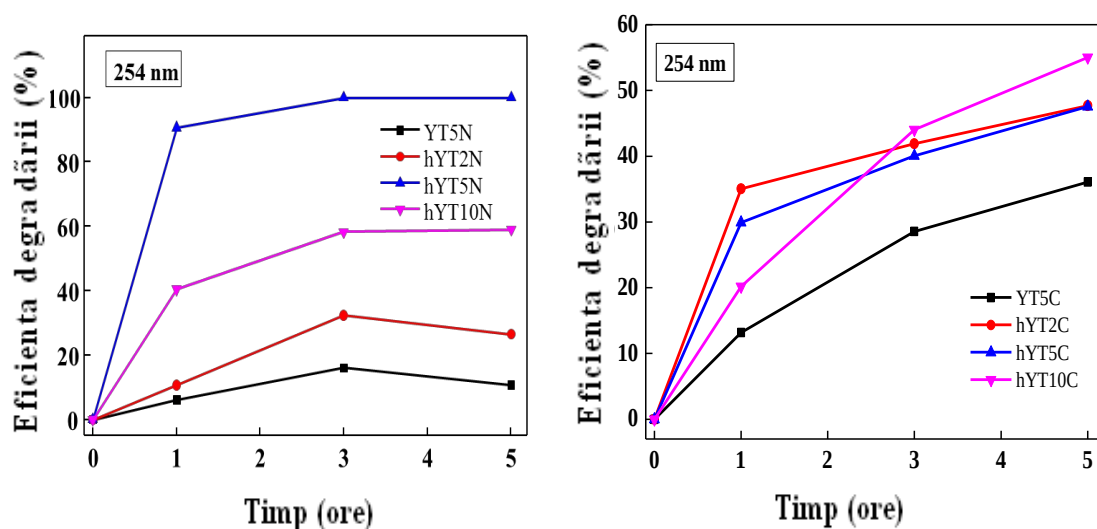


Fig. 4 Variația eficienței degradării amoxicilinei în UV (254 nm) pentru fotocatalizatorii obținuți prin modificare zeolitilor Y și hY cu Ti, Ni și Co

Rezultatele obținute arată că eficiența fotocatalitică a fost mai mare pentru materialele pe bază de zeolit ierarhizat, structura de mezopori a acestui suport favorizând atât disperia ridicată și uniformă a speciilor metalice, cât și accesul radiației luminoase și a moleculelor organice de amoxicilină la centrii activi. Rezultate similare au fost observate și în cazul reacțiilor realizate sub iradiere la 365 nm. S-a pus în evidență, de asemenea, că materialele cu Ti și Ni au activitate fotocatalitică mai bună decât cele modificate cu Ti și Co, comportament datorat unei separări mai eficiente a perechilor electron-gol fotogenerate în cazul probelor ce conțin oxidul de Ni, ca urmare a modului de aranjare a nivelelor energetice implicate în transferul sarcinilor fotogenerate, după un mecanism tipic heterojonctiunii p-n (Fig. 5).

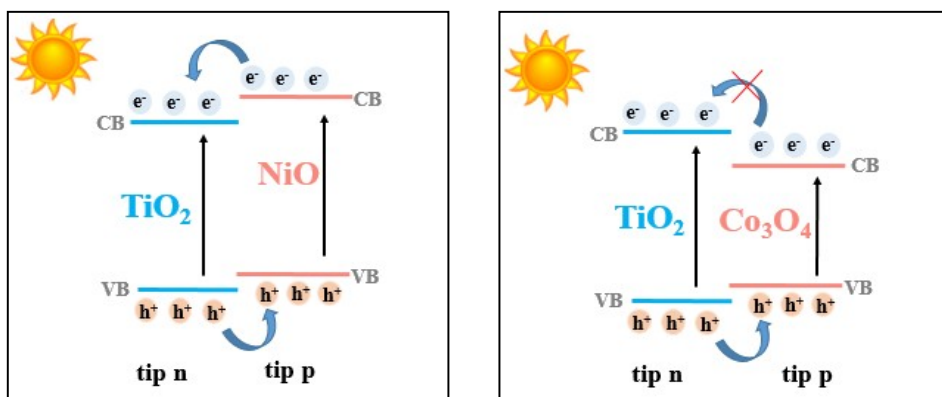


Fig. 5 Reprezentarea schematică a transferului de sarcină ca urmare a heterojonctiunii de tip p-n în materialele modificate cu Ti-Ni și Ti-Co

O bună separare a sarcinilor fotogenerate în cazul probelor cu Ti și Ni duce la existența unui număr mai mare de goluri disponibile să genereze mai mulți radicali hidroxil ($\cdot\text{OH}$), specii responsabile cu degradarea amoxicilinei în reacții fotocatalitice [2]. Capacitatea mai ridicată a materialelor cu Ti și Ni de a genera radicali hidroxil este susținută și de rezultatele obținute (Fig. 6) prin înregistrarea spectrului de fluorescență al compusului obținut în urma interacției dintre acidul tereftalic cu speciile hidroxil, eliberate în sistemul de reacție în urma iradierii materialelor fotocatalitice evaluate.

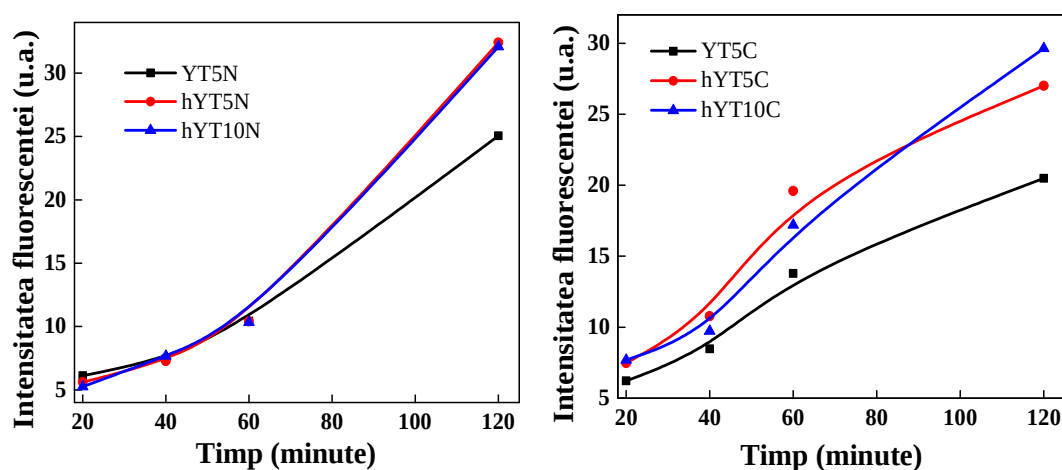


Fig. 6 Variația în timp a fluorescenței înregistrate în urma interacției dintre acidul tereftalic și speciile $\cdot\text{OH}$ generate de fotocatalizatorii cu Ti-Ni și Ti-Co sub iradiere

III. Sisteme fotocatalitice obținute prin dispersarea nanoparticulelor de aur pe diverse suporturi poroase modificate cu titan

Au fost obținuți catalizatori pe bază de Ti și Au prin modificarea post-sinteză cu TiO_2 și nanoparticule de Au a materialelor microporoase și ierarhizate de tip zeolit (Y, hY) și a silicei mezoporoase cu aranjament cubic (MCM-48 și KIT-6). S-a variat natura suportului pentru a evidenția importanța proprietăților acestuia asupra performanțelor fotocatalitice. Pentru suportul de zeolit Y s-a variat și cantitatea de TiO_2 imobilizat (5, 10, 20 %) pentru a studia efectul concentrației de titan asupra interacției cu nanoparticulele de Au.

Difractogramele de raze X la unghiuri mari (Fig. 7A) indică prezența TiO_2 prin conturarea liniilor de difracție situate la 25,2, 37,8 și 48,1°, ce corespund planurilor cristaline (101), (004), (200) ale anatasului [6] pentru toate probele, cu excepția materialului pentru care suportul utilizat este KIT-6 (KT10A). Lipsa liniilor de difracție caracteristice TiO_2 în cazul probei KT10A sugerează că suportul utilizat determină o dispersare foarte bună a particulelor de TiO_2 , pe suprafața cu număr mare de grupări silanolicе, iar dimensiunile reduse ale acestora sunt sub limita de detecție a acestei tehnici (5 nm) [7].

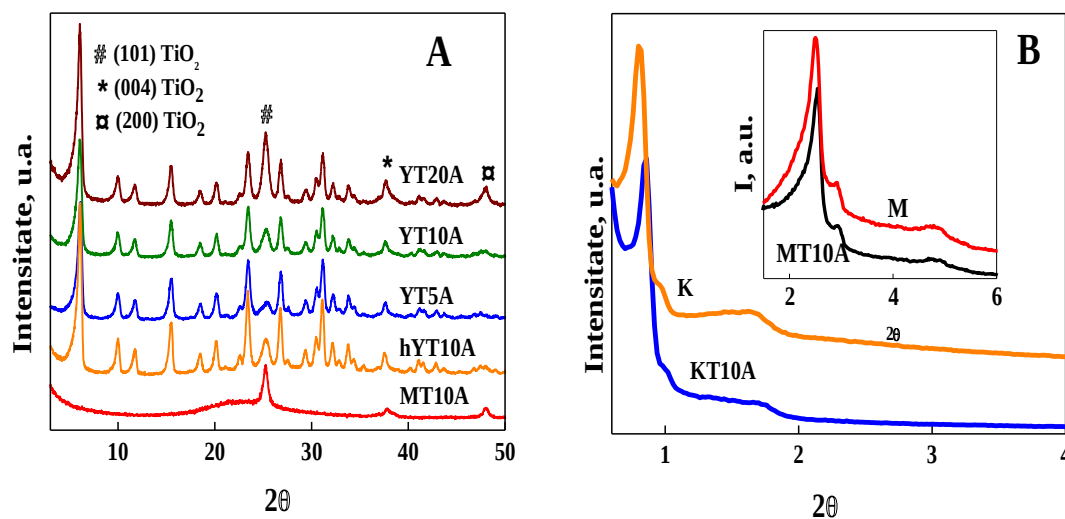


Fig. 7 Difractogramele de raze X la unghiuri mari (A) și unghiuri mici (B) ale materialelor sintetizate

Imaginile SEM (Fig. 8) indică păstrarea morfologiei tipice suporturilor utilizați după modificarea acestora cu Ti și Au.

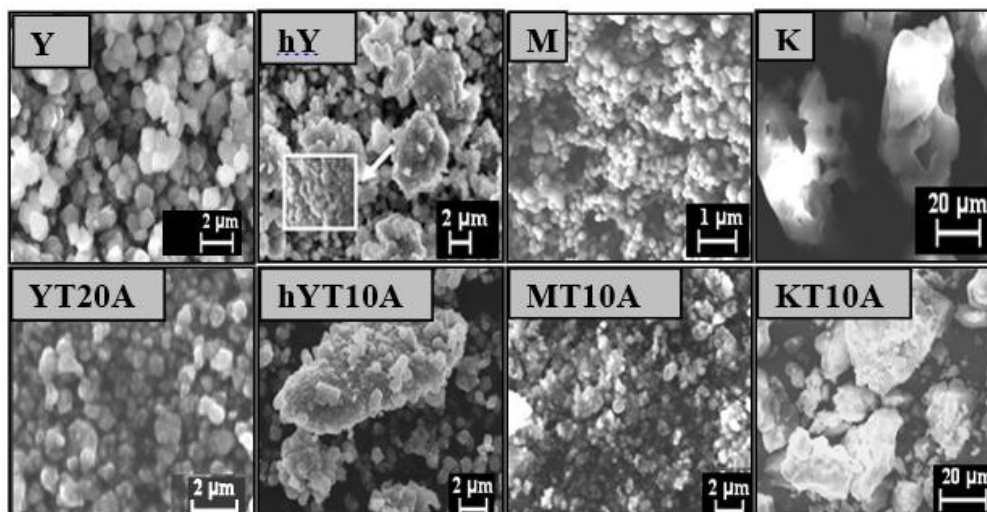


Fig. 8 Imaginile SEM ale materialelor modificate cu Ti și Au

Se observă doar o mică schimbare a distribuției dimensiunii particulelor. Chiar și pentru o concentrație ridicată de TiO_2 (20 %), cum este cazul probei YT20A, s-a evidențiat păstrarea morfologiei octaedrice cu fețe netede, specifică zeolitului Y. De asemenea, materialele de silice mezoporoasă MCM-48 și KIT-6, modificate cu specii de Ti și Au au păstrat morfologiile tipice acestor materiale care au fost utilizate ca suport [8, 9].

Rezultatele XPS (Tabelul 1) au indicat prezența nanoparticulelor de Au metalic, clusterilor $\text{Au}^{\delta+}$ cu dimensiuni reduse și aurului în stările de oxidare +1 și +3 [10, 11]. Conținutul diferit de Ti influențează natura speciilor de aur formate. Astfel, dacă în cazul probei YT5A, cu o concentrație de 5% TiO_2 , s-a înregistrat prezența la suprafață doar a speciilor de aur metalic, în cazul probelor YT10A, YT20A s-a evidențiat, în plus, formarea aurului sub formă de clusteri și oxizi (stări de oxidare +1 și +3).

Tabelul 1. Rezultatele XPS privind speciile de Au identificate pe suprafața materialelor sintetizate și energiile de legătură

Proba	Energia de legătură (eV)				Procentul speciilor de Au (%)			
	Au4f/2 metalic	Au4f/2 clusteri	Au4f/2 Au^+	Au4f/2 Au^{3+}	Au metalic	Au clusteri	Au^+	Au^{3+}
YT5A	83,3	84,3	85,3	86,7	56,1	-	-	43,9
YT10A	83,3	84,3	85,3	86,7	44,7	18,8	18	18,6
YT20A	83,3	84,3	85,3	86,7	45,7	19,2	16	19
hYT10A	83,3	84,3	85,3	86,7	-	60,2	-	39,8
MT10A	83,3	84,3	85,3	86,7	-	63,9	-	36,1
KT10A	83,3	84,3	85,3	86,7	64,8	-	-	35,2

Spectrele Raman (Fig. 9) au pus în evidența modurile vibraționale specifice anatasului de tip extrarețelar (E_g la 144, 197 și 640 cm^{-1} , B_{1g} la 400 și 519 cm^{-1} și A_{1g} la 507 cm^{-1} [12]) în cazul tuturor probelor. Doar pentru MT10A s-a evidențiat și prezența rutilului observându-se deplasarea benzii spre 633 cm^{-1} [13].

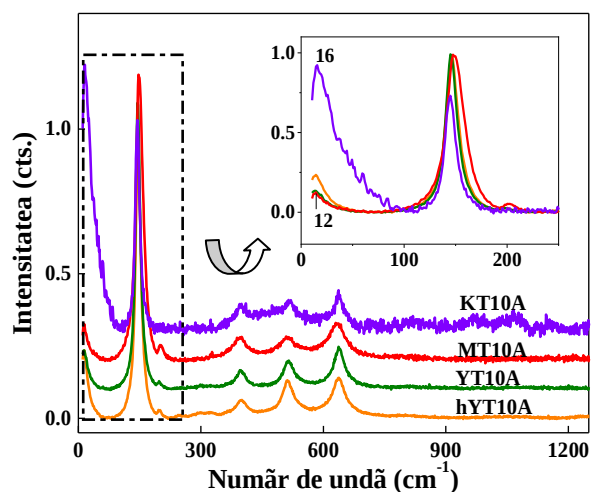


Fig. 9 Spectrele Raman ale fotocatalizatorilor sintetizați conținând 10% TiO_2 ($\lambda_L=514$ nm)

În cazul materialului KT10A s-a observat absența picului de la 197 cm^{-1} . Acest fenomen s-a întâlnit în cazul nanoparticulelor de TiO_2 cu dimensiuni reduse datorită efectului de confinare a fononului [13].

Spectrele de absorbție UV-Vis (Fig. 10) au indicat, pentru toate probele sintetizate, prezența unei benzi în domeniul vizibil, în jurul valorii de 550 nm, datorată efectului de rezonanță plasmonică de suprafață dat de nanoparticulele metalice de aur suportate [14].

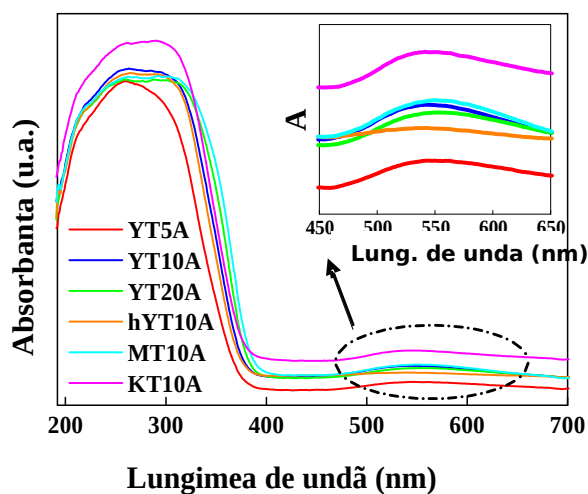


Fig. 10 Spectrele de absorbție UV-Vis ale materialelor modificate cu Ti și Au

După imobilizarea speciilor de aur s-a observat o ușoară creștere a valorii benzii interzise în cazul tuturor materialelor sintetizate, comportament ce poate fi explicat prin efectul Burstein-Moss (BM).

- **degradarea fotocatalitică a amoxicilinei**

În cazul iradierii în UV (Fig. 11), cele mai bune rezultate au fost obținute pentru proba KT10A, cu cel mai mic raport Ti/Au, cel mai mare grad de dispersie a Ti și cel mai mare procent de nanoparticule de aur metallic pe suprafață. De asemenea, proba KT10A este caracterizată de prezența mezoporilor ordonați cu dimensiuni mari.

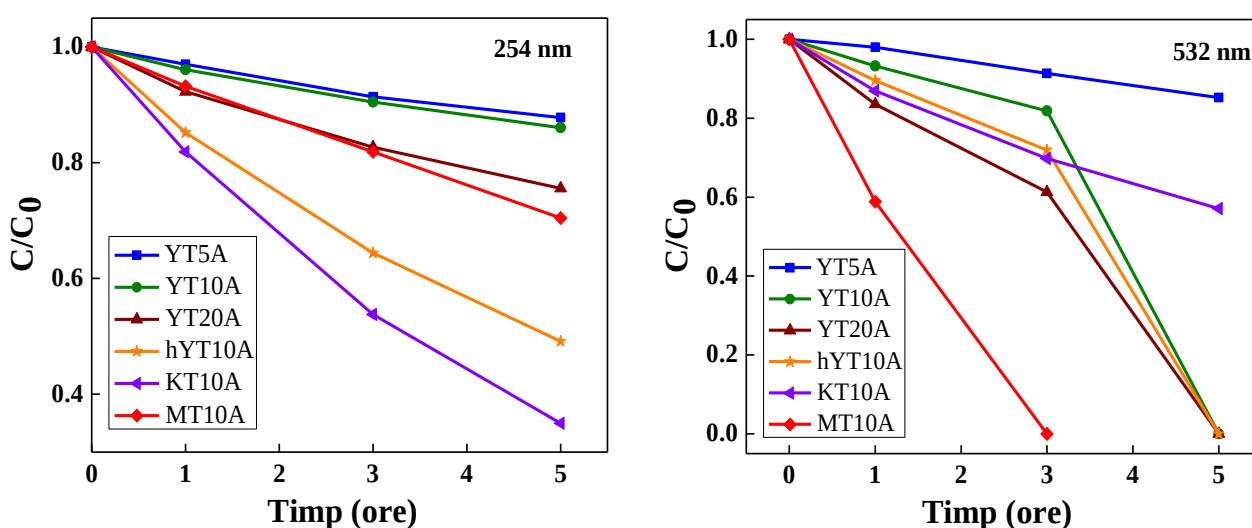


Fig. 11 Eficiența degradării soluției de AMX (30 mg/L) a fotocatalizatorilor sintetizați cu Ti și Au

Cea mai mică eficiență a degradării amoxicilinei a fost înregistrată pentru proba YT5A cu conținut redus de TiO₂ și dimensiuni mici ale porilor. În cazul iradierii în vizibil, cele mai ridicate valori ale degradării au fost obținute pentru proba MT10A, singura probă pentru care s-a evidențiat prezența TiO₂ ca amestec de faze anatas și rutil, conform rezultatelor Raman obținute. De asemenea, pentru proba MT10A, analiza XPS a semnalat cel mai mare procent de clusteri de aur formați la suprafață.

- **reducerea fotocatalitică a CO₂**

Rezultatele experimentale obținute în urma reducerii fotocatalitice a CO₂ în prezența apei

(Fig. 12) utilizând materialele sintetizate pe bază de TiO_2/Au indică o eficiență de peste 65% după 5 ore de iradiere.

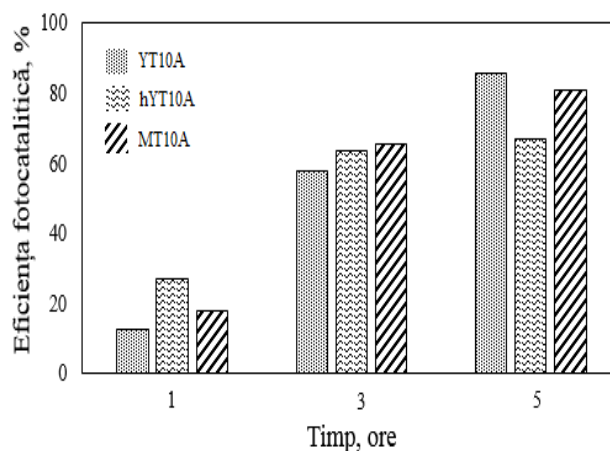


Fig. 12 Eficiența fotocatalizatorilor YT10A, hYT10A și MT10A în reducerea CO_2

Cea mai bună eficiență s-a înregistrat în cazul fotocatalizatorului YT10A, probabil ca efect al capacității mari de adsorbție a moleculelor de CO_2 , conform rezultatelor obținute prin termodesorbția programată de CO_2 . În toate cele trei cazuri se observă îmbunătățirea eficienței fotocatalitice de reducere a CO_2 prin creșterea timpului de reacție de la 1 la 5 ore, cu obținere de CH_4 ca produs principal de reacție.

Materiale hibride cu nanoparticule de aur coloidal bio-sintetizate

Au fost obținute materiale hibride prin suportarea nanoparticulelor de aur coloidal bio-sintetizate pe silice mezoporoasă cu structură hexagonală (SBA-15 și SBA-15 modificat cu 10% TiO_2). S-au utilizat în acest scop două metode (sinteza coloidului pe suport sau prin suportarea acestuia) iar materialele hibride obținute au fost testate în degradarea fotocatalitică a amoxicilinei din apă.

Sinteza verde a nanoparticulelor de aur coloidal s-a realizat cu ajutorul extractului alcoolic din frunze de nuc- *Juglans regia* L. Au fost variate condițiile de sinteză, precum: timpul de reacție, cantitatea de extract alcoolic adăugat în soluția de HAuCl_4 (0,025 g/mL) și concentrația soluției de acid cloroauric, în vederea stabilirii parametrilor optimi pentru obținerea speciilor coloidale de aur.

Spectrele de absorbție UV-Vis ale materialelor sintetizate (Fig. 13) indică formarea nanoparticulelor de aur prin apariția semnalului de la 550 nm, ca urmare a efectului plasmonic exercitat de acestea, numai în cazul aplicării celei de-a doua metode de sinteză (probele SAc(2) și ST10Ac(2)).

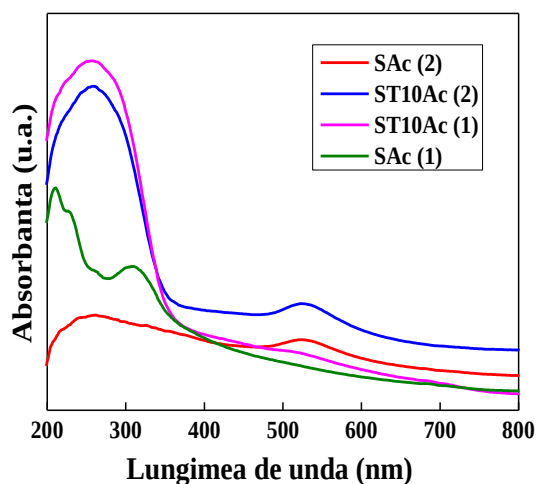


Fig. 13 Spectrele de absorbție UV-Vis ale materialelor hibride obținute

Rezultatele testelor fotocatalitice pentru 5 ore de iradiere sunt prezentate în Fig. 14 și indică o eficiență mai ridicată a degradării amoxicilinei în cazul materialelor sintetizate prin metoda 2, pentru care s-a evidențiat prezența efectului plasmonic.

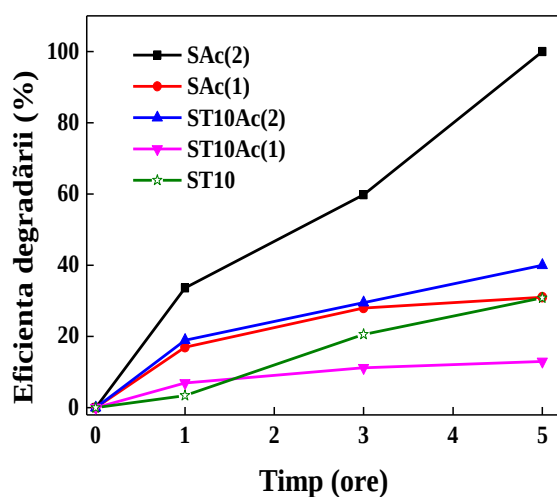


Fig. 14 Eficiența degradării soluției de AMX (30 mg/L) utilizând materialele hibride sintetizate ($\lambda=532$ nm)

IV. Materiale catalitice structurate obținute prin modificarea suportului Ti-SBA-15 cu Fe, Pt, Ce utilizate în procese de degradare catalitică și fotocatalitică a poluanților organici din apă și aer

Au fost sintetizate noi materiale fotocatalitice prin imobilizarea titanului și a fierului pe silice mezoporoasă SBA-15 [15]. Materialele obținute au fost caracterizate printr-o diversitate de tehnici care au pus în evidență atât proprietățile structurale, texturale și morfologice datorate suportului (difracție de raze X, microscopie electronică SEM, TEM, adsorbție-desorbție de azot), cât și caracteristicile speciilor metalice imobilizate (XRF, spectroscopie UV-Vis, Raman, XPS, TPR, teste catalitice și fotocatalitice). Astfel, difractogramele de raze X la unghiuri mici ale materialelor sintetizate sugerează păstrarea structurii ordonate a silicei după imobilizarea speciilor oxidice de Ti și Fe. Prin difracție de raze X la unghiuri mari nu a fost evidențiată prezența speciilor oxidice cristaline de Ti și Fe, cu toate că analiza elementală a confirmat imobilizarea lor. Aceste observații au sugerat un grad mare de dispersie a Ti pe suprafața silicei mezoporoase, formându-se astfel specii cu dimensiuni sub limita de detecție a difractometrului de raze X. În ceea ce privește imobilizarea speciilor de fier, ținând cont că s-a utilizat o cantitate de 4 ori mai mare decât în cazul Ti, absența liniilor de difracție specifice nu mai poate fi pusă pe seama dimensiunilor prea mici ale speciilor formate, ci mai degrabă pe seama naturii amorfe a oxidului de fier imobilizat. Imaginile SEM (Fig. 15) ale materialelor **TS**, **TSF** și **STF** au evidențiat păstrarea morfologiei specifice, tip fibre, a materialului SBA-15.

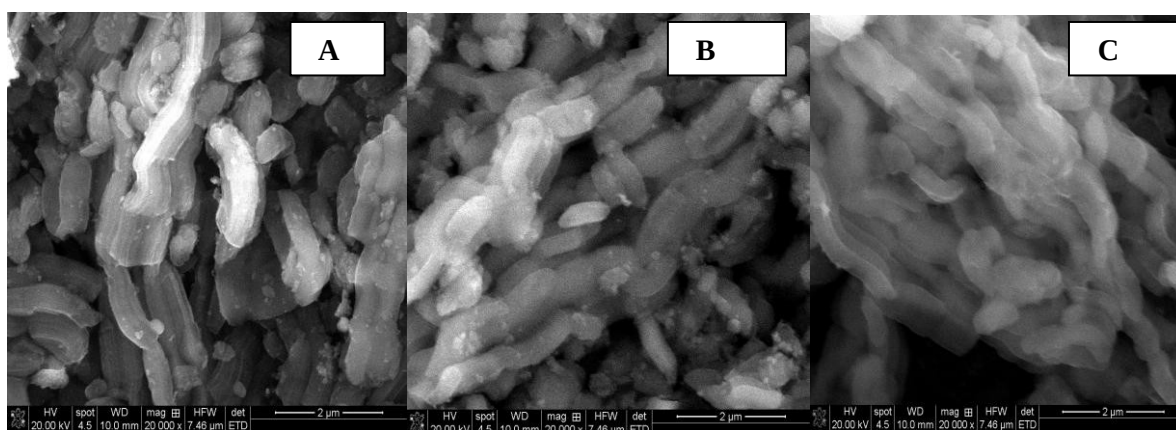


Fig. 15 Imaginile SEM ale probelor TS (A), TSF (B) și STF (C)

Imaginile TEM (Fig. 16) au confirmat păstrarea structurii tipice silicei mezoporoase SBA-15 cu aranjament hexagonal al porilor și au evidențiat prezența oxidului de fier ca nanoparticule fine dispersate.

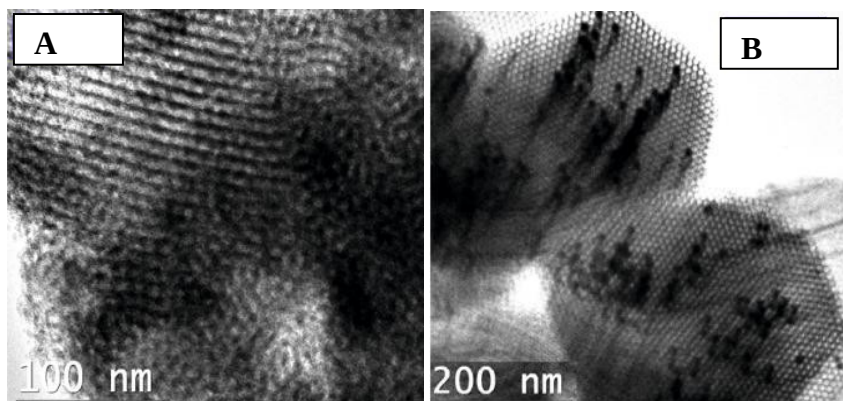


Fig. 16 Imaginile TEM ale probelor TSF (A) și STF (B)

Materialele sintetizate au fost testate în degradarea fotocatalitică a metiloranjului și a amoxicilinei (Fig. 17). S-a pus în evidență o stabilitate ridicată a materialelor FeTi-SBA-15 sintetizate. Chiar și după 5 cicluri de testare nu s-a înregistrat o scădere considerabilă a activității fotocatalitice a materialelor.

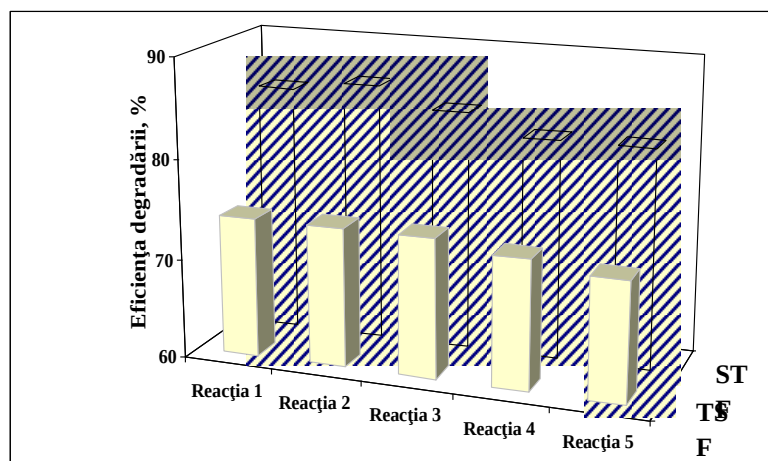


Fig. 17 Performanțele fotocatalitice ale materialelor TSF și STF în degradarea MO pe durata a 5 cicluri consecutive de testare

În ultima parte a capitolului este prezentată obținerea catalizatorilor trimetalici prin suportarea Ti, Pt și Ce pe silice mezoporoasă de tip SBA-15 cu morfologie modificată (Fig. 18) prin utilizarea alcoolului butilic cu rol de co-solvent și co-surfactant.

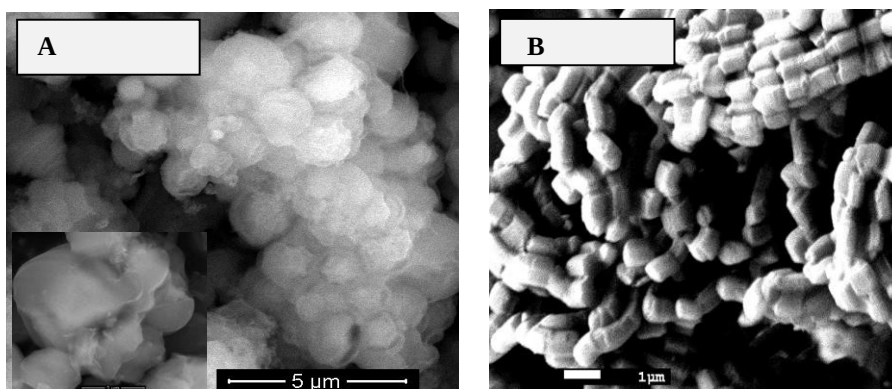


Fig. 18 Imaginile SEM ale unei probe PtCeTi-SBA-15 (A) comparativ cu suportul SBA-15 (B)

Astfel, spre deosebire de silica mezoporoasă SBA-15 (Fig. 18B), utilizarea butanolului a determinat obținerea de nanoparticule sferice (Fig. 18A). În cazul acestor materiale s-a studiat efectul ceriului asupra proprietăților și activității catalizatorilor PtCeTi-SBA-15 obținuți. Aceștia au fost activi în oxidarea compușilor organici volatili prin imobilizarea speciilor de platină / ceriu, respectiv ceriu / platină pe suportul Ti-SBA-15 cu 5% TiO_2 , obținut prin sinteză directă în prezența alcoolului butilic (BuOH) [16]. S-a observat că eficiența catalitică a crescut cu conținutul de Pt, obținându-se conversii ridicate, de aproape 100% pentru proba cu 1% Pt în toate cele trei reacții de oxidare. Scăderea concentrației de Pt (0.25%) a avut ca rezultat scăderea conversiei în condițiile aceluiași conținut de Ti și Ce. Prin modificarea cu ceriu a materialelor PtTi-SBA-15, eficiența catalitică a scăzut în aceleași condiții de testare experimentală, în special în reacția de oxidare a hexanului (Fig. 19).

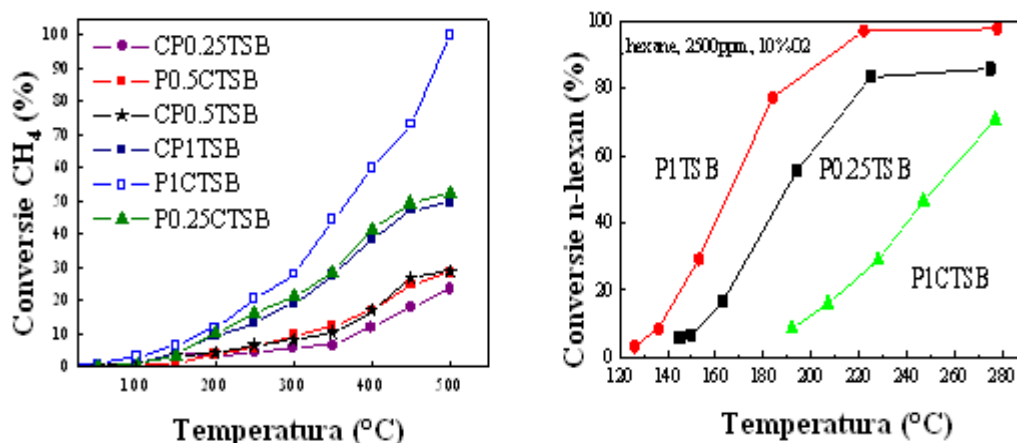


Fig. 19 Efectul adăugării Ce asupra activității catalitice a materialelor

PtTi-SBA-15 în oxidarea totală a CH_4 și C_6H_{14}

Scăderea activității catalitice prin modificarea cu Ce s-a explicat ca fiind urmarea acoperirii parțiale sau totale a centrilor activi de Pt, responsabili și cu adsorbția hidrocarburilor. În cazul adăugării ceriului înainte de platină, s-au obținut conversii mai ridicate, ceea ce înseamnă că ordinea adăugării ceriului influențează eficiența catalitică a materialelor sintetizate.

CONCLUZII FINALE

- Teoria fractalilor, utilizată pentru a explica mecanismul de formare a zeolitului Y, a pus în evidență faptul că în decursul procesului de zeolitizare are loc trecerea de la structuri mici, compacte, cu suprafețe netede (reprezentate de germenii de cristalizare) la structuri intermediare cu dimensiuni și rugozitate mărită (datorate creșterii continue din timpul tratamentului hidrotermal), ajungându-se, după încheierea fazei de cristalizare, la structuri zeolitice cu suprafețe netede și organizare specifică.
- Noua metodă de sinteză propusă pentru obținerea zeolitului Y ierarhizat, în care s-au utilizat germenii de cristalizare și un surfactant cationic, a condus la formarea unei structuri micro- și mezoporoase a zeolitului Y.
- S-a evidențiat că prin varierea condițiilor de sinteză se obțin modificări ale cristalinității și morfologiei zeolitului Y ierarhizat și neierarhizat.
- Metoda propusă pentru introducerea speciilor de titan, prin sinteză directă, în rețeaua zeolitului Y a condus la obținerea materialelor de tip titanoaluminosilicat și păstrarea structurii cristaline a faujasitului Y cu diferite concentrații de titan.
- Studiile realizate au evidențiat efectele compoziției, suportului și a condițiilor de sinteză asupra proprietăților structurale, texturale, ale speciilor active și implicit asupra performanțelor catalitice și fotocatalitice.
- Materialele obținute au dovedit activitate în reacții de fotodegradare oxidativă a coloranților (metiloranj) și antibioticelor (amoxicilină) din apa uzată, de reducere fotocatalitică a CO₂ din aer la metan și de oxidare totală a hidrocarburilor (metan, propan, n-hexan) prezente ca impurități în aer.

- Performanțe maxime (eficiență de degradare 100%) în reacția de degradare fotocatalitică a amoxicilinei din apa uzată s-au pus în evidență pentru materialele obținute prin imobilizarea de Ti și Fe pe suport de zeolit Y ierarhizat.
- Studiile comparative privind sistemele bimetalice Ti-Au imobilizate pe suporturi microporoase (zeolit Y), ierarhizate (zeolit Y ierarhizat) și mezoporoase cu organizare cubică (MCM-48, KIT-6) au indicat efecte semnificative ale suporturilor asupra dispersiei și naturii speciilor de titan sau aur. Astfel, eficiența fotocatalitică cea mai ridicată (100%) în degradarea amoxicilinei s-a obținut pentru materialul suportat pe MCM-48 pentru care oxidul de titan a existat ca amestec anatas-rutil. Speciile de aur de pe suprafață sunt în procent majoritar sub formă de clusteri metalici.
- Studiile comparative privind performanțele fotocatalitice ale sistemelor oxidice Ti-Ni/ Ti-Co suportate pe zeolit Y ierarhizat și neierarhizat în degradarea amoxicilinei, au pus în evidență o activitate mai ridicată a probelor cu Ti-Ni (eficiență de degradare 100%), explicată prin mecanismul de fotodegradare sugerat de efectul moleculelor captatoare utilizate.
- Imobilizarea ceriului, alături de oxidul de titan și Pt pe suportul mezoporos de SBA-15 cu morfologie modificată a pus în evidență scăderea activității catalitice în reacțiile de oxidare a hidrocarburilor saturate din aer. Scăderea a fost mai mică în condițiile unei mai bune interacții dintre oxizii de ceriu și titan și depunerea ulterioară a Pt peste acest amestec oxidic suportat pe silice.
- Materialele hibride obținute prin suportarea nanoparticulelor de Au bio-sintetizate prin metode ale chimiei verzi (utilizând extracte alcoolice din plante) pe SBA-15 au pus în evidență proprietăți plasmonice și fotocatalitice influențate de metoda de imobilizare, prezența speciilor de oxid de titan pe suprafața suportului și natura extractului de plantă. Cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul utilizării extractului alcoolic din frunze de nuc.

Referințe selective

- [1] J.J. Hriljac, M.N. Eddy, A.K. Cheetham, J.A. Donohue, G.J. Ray, *J. Solid State Chem.* 106 (1993) 66.
- [2] D. Kanakaraju, J. Kockler, C. A. Motti, B. D. Glass, M. Oelgemöller, *App. Catal. B: Environ.* 166–167 (2015) 45.
- [3] **G. Petcu**, E. M. Anghel, S. Somacescu, S. Preda, D. Culita, S. Mocanu, M. Ciobanu, V. Parvulescu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 20 (2020)1158.
- [4] X. Li, T. Shen, D. Wang, X. Yue, X. Liu, Q. Yang, J. Cao, W. Zheng, G. Zeng, *J. Environ. Sci.* 24 (2012) 269.
- [5] **G. Petcu**, I. Atkinson, F. Papa, A. Baran, M. Ciobanu, J.L. Blin, V. Parvulescu, *Proceedings* 57 (2020) 62.
- [6] T. Shindo, N. Koizumi, K. Hatekeyama, T Ikeuchi, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.* 18 (2011) 11.
- [7] R. Kishor, S.B. Singh, A.K. Ghoshal, *Int. J. Hydrogen Energ.* 43 (2018) 10376.
- [8] M. Mureseanu, M. Filip, S. Somacescu, A. Baran, G. Carja, V. Parvulescu, *Appl. Surf. Sci.* 444 (2018) 235.
- [9] R. Purushothaman, M. Palanichamy, I. M. Bilal, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 40508.
- [10] A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, C. J. Powell, NIST X-ray photoelectron spectroscopy database. NIST standard reference database 20, version 4.1, 2012.
- [11] F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, ULVAC-PHI, Inc, 370 Enzo, Chigasaki, pp 253-8522, 1995.
- [12] M. Ivanda, S. Musić, M. Gotić, A. Turković, A. M. Tonejc, O. Gamulin, *J. Mol. Struct.* 480–481 (1999) 645.
- [13] K-R. Zhu, M.-S. Zhang, Q. Chen, Z. Yin, *Phys. Lett. A* 340 (2005) 220.
- [14] R. Yadav, V. Amoli, J. Singh, M.K. Tripathi, P. Bhanja, A. Bhaumik, A.K. Sinha, *J. CO₂ Util.* 27 (2018) 11.
- [15] M. Filip, **G. Petcu**, E. M. Anghel, S. Petrescu, B. Trica, P. Osiceanu, N. Stanica, I. Atkinson C. Munteanu, M. Mureseanu, V. Parvulescu, *Catal. Today* 366 (2021) 10.
- [16] M. Ciobanu, **G. Petcu**, E. M. Anghel, F. Papa, N. G. Apostol, D. C. Culita, I. Atkinson, S. Todorova, M. Shopska, A. Naydenov, R. Velinova, V. Parvulescu, *Appl. Catal. A: Gen.* 619 (2021) 118123.