



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
Catedra de Chimie Anorganică

Nr. Decizie Senat 111 din 15.09.2011

TEZĂ DE DOCTORAT

**SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR MATERIALE
CU POTENȚIALE APLICAȚII ÎN DOMENIUL
PROTECȚIEI MEDIULUI**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME MATERIAL WITH
POTENTIAL APPLICATIONS IN ENVIRONMENTAL PROTECTION**

Rezumat

Autor: Ing.chim. Gina Alina TRAISTARU

Conducător Științific: Prof.Dr.chim. Ioana JITARU

COMISIA DE DOCTORAT

Presedinte	Prof.dr.ing. Horia Iovu	de la	Universitatea Politehnica din Bucuresti
Conducator de doctorat	Prof.dr.chim. Ioana Jitaru	de la	Universitatea Politehnica din Bucuresti
Referent	CS I, dr. ing.chim. Viorica Parvulescu	de la	Institutul de Chimie Fizica "Ilie Murgulescu"
Referent	Prof.dr.chim. Cornelia Guran	de la	Universitatea Politehnica din Bucuresti
Referent	Prof.dr.ing.chim. Vasile Matei	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiesti

INTRODUCERE

Poluarea apelor și a atmosferei este una dintre cele mai serioase probleme ale societății noastre, atât datorită efectelor pe care poluanții le au pe termen scurt, mediu și lung, dar și datorită mobilității poluanților și zonelor mari care sunt afectate de poluanți. Din aceste motive, stabilirea unui cadru pentru dezvoltarea și implementarea unui sistem integrat, care să reducă emisiile de poluanți în apă și în atmosferă, reprezintă obiectivul principal al politicii de mediu la nivel național și la nivelul Uniunii Europene.

Literatura de specialitate indică folosirea cu succes în procesele de depoluare a apei și a aerului a unor materiale cum ar fi – sisteme monometalice sau bimetalice suportate sau un număr mare și foarte variat de sisteme oxidice cu structură spinelică, perovskitică sau de granat. Principalele piedici care limitează în momentul actual dezvoltarea și utilizarea materialelor nanostructurate sunt stabilitatea nanostructurii la temperatură înaltă și procedeele de fabricație scumpe.

Stabilitatea unor astfel de materiale este puternic influențată de metoda de preparare care reprezintă o activitate laborioasă ce trebuie să țină seama de mai mulți factori: selectarea materiilor prime (compoziția chimică și puritatea acestora), transformarea prin reacții chimice a materiilor prime în combinații chimice, condițiile în care se realizează tratamentul termic (uscarea, calcinare), fasonarea solidului într-o formă geometrică și o anumită mărime granulometrică, activarea chimică “in situ” (pretratament), etc.

Materialele solide utilizate în cataliza eterogenă au rezistență termică ridicată, reacțiile catalitice eterogene au loc în stratul de substanță adsorbită pe suprafața catalizatorului solid iar produșii de reacție se pot separa de catalizator fără a fi nevoie de etape suplimentare de prelucrare. Combustia catalitică, comparată cu procesul de incinerare este una dintre cele mai interesante tehnologii, din punct de vedere economic, pentru distrugerea compușilor organici volatili (VOCs). Oxidarea catalitică a compușilor organici volatili se produce la temperaturi mai scăzute decât cele cerute pentru oxidarea termică. Mai mult decât atât, nu există nici o poluare asociată dioxinei sau oxizilor de azot, NO_x, deoarece aceștia se formează la temperaturi mai ridicate.

Prezenta teză de doctorat a avut drept scop obținerea unor nanomateriale mono și respectiv bimetalice depuse pe suport de alumina ca și a unor materiale oxidice - sisteme de oxizi micști de tipul feritelor și respectiv titanaiilor care să poată fi utilizate cu succes în procesele de depoluare a aerului sau a apei.

Alegerea uneia sau alteia dintre materiale în scopul depoluării aerului sau apei este determinată de: natura poluantului eliminat, de tipul de reacție chimică la care participă materialul cu proprietăți catalitice (oxidare sau reducere), suprafața specifică mare, dimensiunea medie a particulelor mică, obținerea unor produși puri, etc. Toate aceste particularități ale materialelor cu proprietăți catalitice pot fi modelate prin alegerea adecvată a metodei de sinteză pentru fiecare sistem în parte.

În acest sens, obiectivele lucrării au fost:

- (1) obținerea prin metoda poliol și caracterizarea unor nanoparticule monometalice cu dimensiuni controlate;
- (2) obținerea și caracterizarea unor nanoparticule bimetalice cu morfologie controlată prin metoda poliol-reducere succesivă și reducere simultană;
- (3) obținerea suportului de alumina mezoporoasă cu morfologie controlată prin metoda sol-gel în prezență de diferiți surfactanți (acizi grași cu catenă lungă și surfactanți cationici);
- (4) obținerea unor compozite nanostructurate de tip nanoparticule monometalice sau bimetalice suportate;
- (5) obținerea unor materiale oxidice (titanați sau ferite) prin metoda sol-gel sau metoda co-precipitării.

Testarea capacității de a funcționa drept catalizatori a noilor materiale sintetizate s-a realizat în reacțiile de oxidare a toluenului și respectiv a metanului cu aer.

Lucrarea se extinde pe 150 de pagini, conține 221 referințe bibliografice, cuprinde 19 tabele, 125 de figuri, dintre care 19 tabele și 121 de figuri în partea originală. Rezultatele originale au făcut obiectul a 4 articole (3 ISI) publicate sau în curs de publicare 5 comunicări în cadrul unor manifestări științifice internaționale și are următorul cuprins:

CERCETARE DOCUMENTARĂ

Capitolul 1. Justificarea alegerii temei.....	5
1.1. Toxicitatea generată de compușii organici volatili.....	6
1.2. Toxicitatea generată de ionul azotat.....	9
Capitolul 2. Catalizatori utilizați în depoluarea aerului și apei.....	11
2.1. Clasificarea catalizatorilor anorganici heterogeni.....	11
2.2. Materiale nanostructurate (monometalice și bimetalice) depuse pe suporturi catalitice	13
2.2.1. Obținerea nanoparticulelor monometalice cu morfologie controlată.....	15
2.2.1.1. Metoda chimică de reducere.....	16
2.2.1.2. Metoda de descompunere termică.....	18
2.3. Suportul catalitic-Alumina mezoporoasă.....	22
2.3.1. Structura și fazele polimorfe ale aluminei.....	23
2.3.2. Rolul proprietăților texturale în reacții catalitice.....	24
2.3.3. Metode de obținere a aluminei mezoporoase.....	26
2.4. Metode de obținere a oxizilor micști.....	36

CERCETARE EXPERIMENTALĂ (CONTRIBUȚII ORIGINALE)

Capitolul 3. Sinteza și caracterizarea materialelor monometalice și bimetalice suportate (Pd/Al₂O₃, Pd-Sn/Al₂O₃, Pd-Ag/Al₂O₃).....	38
3.1. Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor de Pd.....	38
3.2. Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor bimetalice Pd-Ag.....	47
3.3. Sinteza și caracterizarea aluminei mezoporoase (γ-Al ₂ O ₃).....	53
3.4. Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor monometalice și bimetalice.....	71
3.4.1. Sinteza și caracterizarea Pd-Ag/γ-Al ₂ O ₃	71

3.4.2. Sinteza și caracterizarea Pd-Sn/ γ -Al ₂ O ₃	74
3.4.3. Sinteza și caracterizarea Pd/ γ -Al ₂ O ₃	79
3.5. Concluzii parțiale.....	81
Capitolul 4. Sinteza și caracterizarea oxizilor micști	83
4.1. Sinteza și caracterizarea CuTiO ₃	83
4.2. Sinteza și caracterizarea NiTiO ₃	88
4.2.1. Sinteza și caracterizarea NiTiO ₃ obținut prin metoda sol-gel.....	91
4.2.2. Sinteza și caracterizarea NiTiO ₃ obținut prin metoda auto-combustiei.....	93
4.3. Sinteza și caracterizarea NiFe ₂ O ₄	95
4.4. Sinteza și caracterizarea CuFe ₂ O ₄	98
4.5. Caracterizarea materialelor obținute din punct de vedere al capacității de adsorbție și a zeta potențialului.....	101
4.5.1. Studiul echilibrului de adsorbție.....	101
4.5.1.1. Trasarea curbei de etalonare a azotaților.....	102
4.5.1.2. Trasarea izotermelor de adsorbție pentru ionul azotat.....	102
4.5.1.3. Studiul comparativ al izotermelor experimentale cu izoterma de tip Langmuir pentru anionul azotat (NO ₃ ⁻).....	103
4.5.2. Studii de zeta potențial.....	105
4.6. Concluzii parțiale.....	108
Capitolul 5. Studiul reacției de oxidarea a metanului cu aer.....	109
5.1. Rezultatele obținute pentru Pd-Sn/Al ₂ O ₃ , Pd/Al ₂ O ₃ și Pd-Ag/Al ₂ O ₃	111
5.2. Rezultatele obținute pentru CuTiO ₃ , NiTiO ₃ , CuFe ₂ O ₄ și NiFe ₂ O ₄	113
5.3. Proprietățile materialelor studiate.....	115
5.4. Concluzii parțiale	120
Capitolul 6. Studiul reacției de oxidarea a toluenului cu aer.....	121
6.1. Descrierea instalației micropilot de laborator.....	121
6.2. Studiul reacției de oxidare a toluenului cu aer în prezența materialelor monometalice și bimetalice suportate.....	126
6.3. Studiul reacției de oxidare a toluenului cu aer în prezența CuTiO ₃ și a NiTiO ₃	128
6.4. Studiul reacției de oxidare a toluenului cu aer în prezența NiFe ₂ O ₄ și a CuFe ₂ O ₄	130
6.5. Concluzii parțiale.....	134
Concluzii generale.....	135
Anexa 1. Metode de analiză și aparatură utilizată.....	138
Bibliografie.....	142

CONTRIBUȚII ORIGINALE

3. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR MONOMETALICE ȘI BIMETALICE SUPTATE (Pd/Al₂O₃, Pd-Sn/Al₂O₃, Pd-Ag/Al₂O₃)

3.1. Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor de Pd

Nanoparticulele metalice s-au sintetizat prin metoda polioli în prezența unui surfactant (PVP) respectiv în prezența a doi surfactanți (PVP și CTAB).

În scopul obținerii de nanoparticule de paladiu sintezele s-au realizat astfel:

- [Pd(NH₃)₄]Cl₂ - PVP (Pd1)**- sinteza s-a realizat în mediu alcalin, în atmosferă inertă la un raport molar Pd²⁺: PVP = 1:10.
- K₂PdCl₄ -PVP - CTAB (Pd2)** - sinteza s-a realizat în mediu alcalin în atmosferă inertă la un raport molar Pd²⁺-PVP - CTAB= 1:20:15
- K₂PdCl₄ -PVP - CTAB (Pd3)** sinteza s-a realizat în mediu alcalin în aer la un raport molar Pd²⁺-PVP - CTAB= 1:20:15

Procesul de reducere a fost monitorizat cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis. În figura 3.1.2. se poate observa spectrul UV-Vis al Pd(II)-PVP în etilenglicol. Picul de la 294nm a fost atribuit speciei cationice de [Pd(NH₃)₄]²⁺, în timp ce picul de la 212 nm corespunde PVP-ului. După reacția de reducere se poate observa o deplasare a liniei de bază a absorbantei, indicând efectele de dispersie datorate coloidului de Pd format în soluție. Culoarea soluției se schimbă de la galben la brun. Prin procesul de reducere, peak-ul de la 294 nm se deplasează către lungimi de undă mai scăzute (262 nm) și apare alt peak la 314 nm, care poate fi atribuit prezenței speciei anionice de [PdCl₄]²⁻, care se formează ca produs intermediar, în afara, coloizilor de Pd.

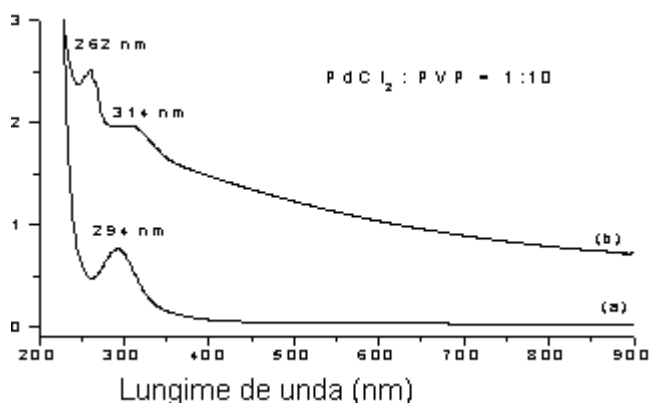


Fig. 3.1.2. Spectrul UV-Vis al amestecului PdCl₂ înainte procesului de reducere (a) și după 1h (b)

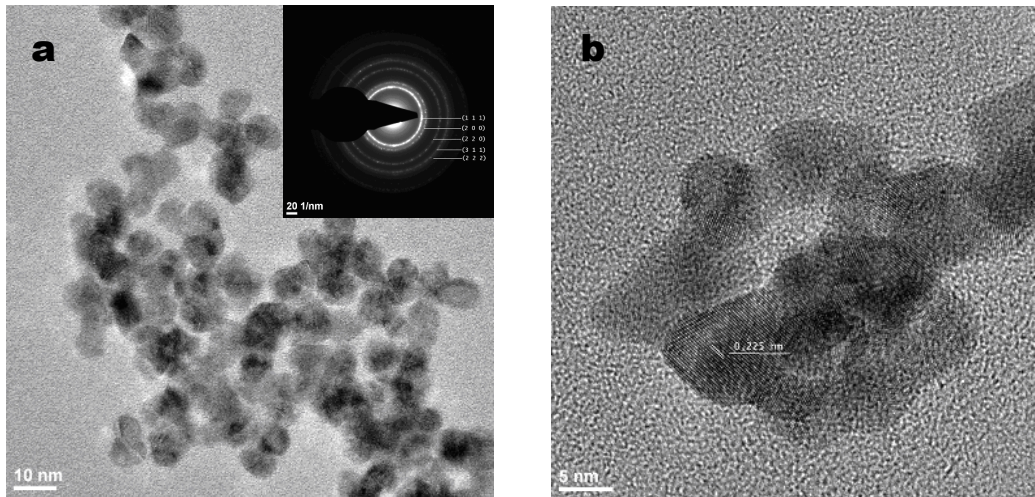


Fig.3.1.3. Imagine TEM a probei Pd1; (a) (modelul SAED);
Imagine HRTEM a probei Pd1(b)

Difracția de electroni pe arie selectată (SAED) arată că nanoparticulele de Pd sunt cristaline. Nanoparticulele de Pd obținute în prezența PVP ca agent de protecție (proba **Pd1**) sunt sferice cu diametrul mediu de 7,5 nm, determinat prin măsurarea a 100 particule, prin utilizarea unui program ImageTool. Analizele microscopiei electronice în transmisie (TEM) au demonstrat formarea unor nanoparticule metalice de Pd cu diametrul de 5-10 nm. În mare parte, nanoparticulele sferice sunt monodisperse, dar pot fi observați unii clusteri poliedrali de Pd care conțin doi cristaliți (fig 3.1.3.a). În figura 3.1.3.b, se prezintă imaginea HRTEM a probei Pd1 și se poate remarca distanța interplanară de 2,25 Å, care corespunde feței cristaline {111} a Pd cu simetrie cubică cu fețe centrate (ICDD 05-0681). Analizele de difracție de electroni pe arie selectată au demonstrat formarea nanoparticulelor de Pd cu simetrie cubică cu fețe centrate (Fig.3.1.3.a).

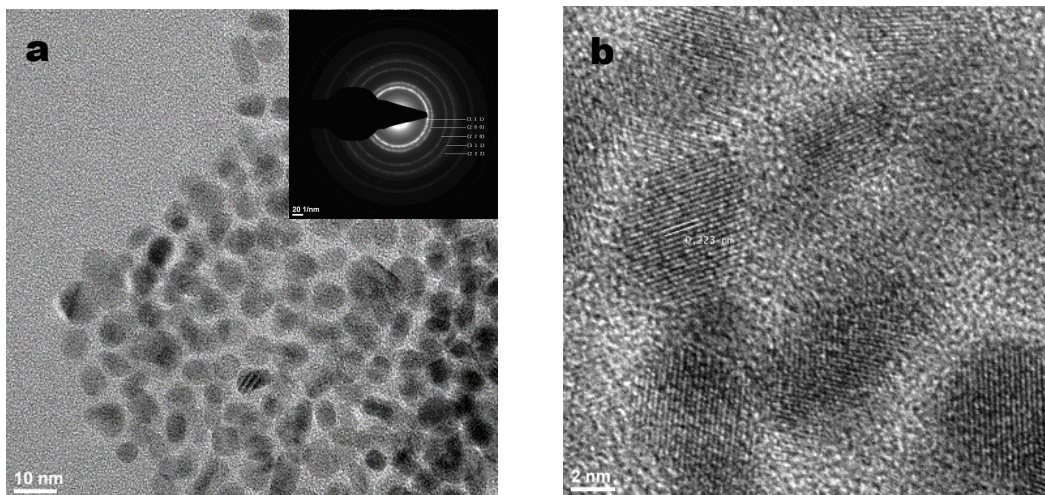


Fig.3.1.4. (a) Imagine TEM a probei Pd2 (modelul SAED al nanoparticulelor de Pd);
(b) Imagine HRTEM a probei Pd2

Prin utilizarea unui amestec de surfactanți în atmosferă inertă și a unui precursor metalic a K_2PdCl_4 s-au obținut nanoparticule de paladiu (**Pd2**) cu forme poliedrale cu dimensiunea medie a particulelor de 6,3nm.

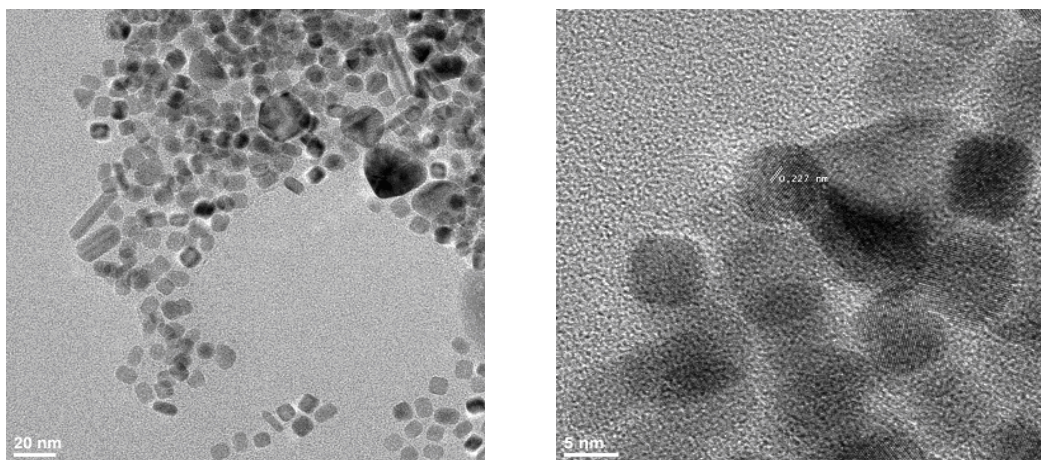


Fig.3.1.5. Imagine TEM a probei Pd3 (a); Imagine HRTEM a probei Pd3 (b)

În cazul reducerii în aer a K_2PdCl_4 prin utilizarea aceluiași amestec de surfactanți, s-au obținut nanoparticule de paladiu (**Pd3**) cu forme poliedrale cu dimensiunea medie a particulelor de 8,4nm.

3.1.1. Concluzii parțiale

În aceasta parte a cercetării s-a realizat sinteza nanoparticulelor de paladiu cu morfologie controlată prin reducere cu etilenglicol (metoda polioli) la $140^{\circ}C$, folosind precursori de paladiu diferiți:

- $PdCl_2$ (proba P1) și respectiv
- K_2PdCl_4 (probele P2 și P3)

în prezența unor stabilizatori diferiți

- polivinil pirolidonă (proba P1) și respectiv
- amestec de polivinilpirolidona și bromură de cetil trimetil amoniu.

Nanoparticulele de Pd obținute din $PdCl_2$ prin reducere cu etilenglicol, în prezența de PVP sunt sferice, cu un diametru mediu de 7,5 nm.

Nanoparticulele de Pd obținute din K_2PdCl_4 în prezența unui amestec de surfactanți, PVP și CTAB, sunt poliedrale, cu diametre medii de 8,4 nm în cazul reducerii în aer și respectiv de 6,3 nm când sinteza s-a realizat în condiții similare, dar în atmosferă de argon.

3.2. OBȚINEREA NANOPARTICULELOR BIMETALICE

a) Obținerea nanoparticulelor bimetalice, prin metoda polioliol-reducere succesivă

b) Obținerea nanoparticulelor bimetalice, prin metoda polioliol-reducere simultană

Nanoparticulele bimetalice s-au obținut prin metoda polioliol, în atmosferă inertă utilizându-se $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – PVP (surfactant neionic). Caracterizarea nanoparticulelor bimetalice s-a realizat structural, morfologic și compozitional.

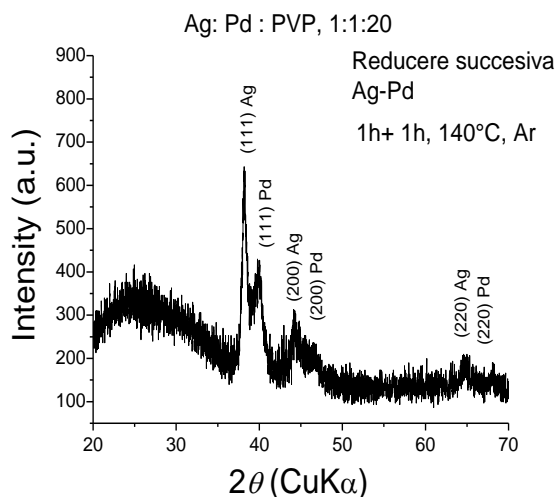


Fig. 3.2.1. Difractogramele de raze X pentru proba Pd-Ag prin reducere succesivă

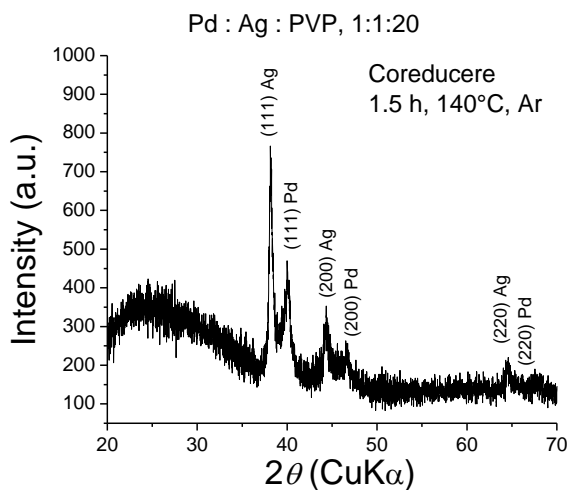
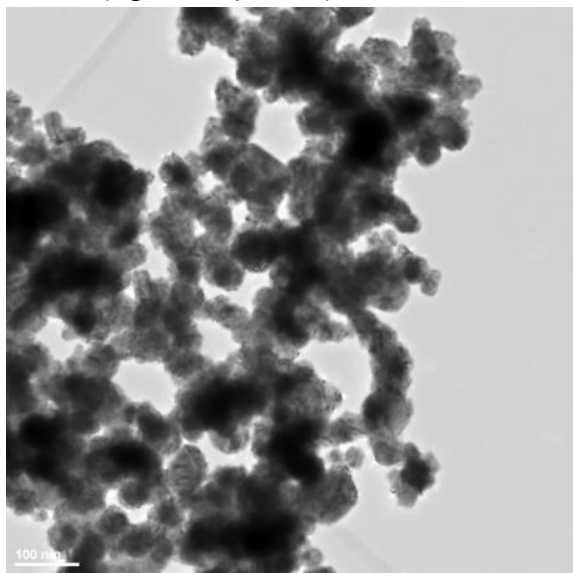
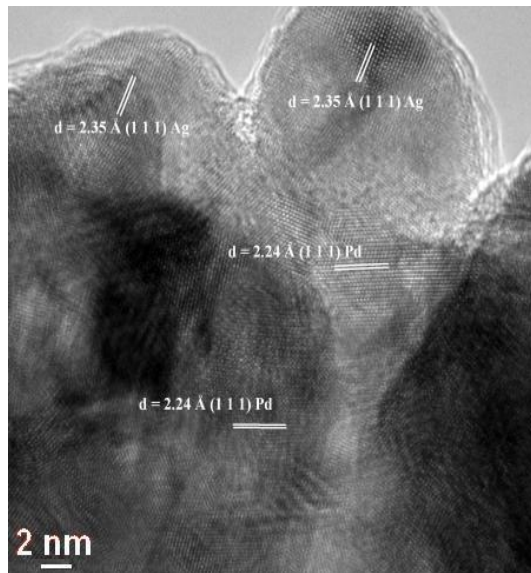


Fig. 3.2.2. Difractogramele de raze X pentru proba Pd-Ag obținută prin co-reducere (reducere simultană)

Din difracția de raze X efectuată pe probele sintetizate s-a constatat că s-au format particule bimetalice, în difractogramele de raze X fiind prezentate picurile caracteristice atât ale Ag metalic ($2\theta=38,5^\circ$; $44,5^\circ$; $64,5^\circ$) cât și ale Pd metalic ($2\theta=40^\circ$; $47,5^\circ$; $67,5^\circ$) cu simetrie cubică (fig. 3.2.1 și 3.2.2).



(a1)



(a2)

Fig. 3.2.3.a. Imaginea TEM (a1) și imaginea HRTEM (a2) a particulelor bimetalice obținute prin reducere succesivă

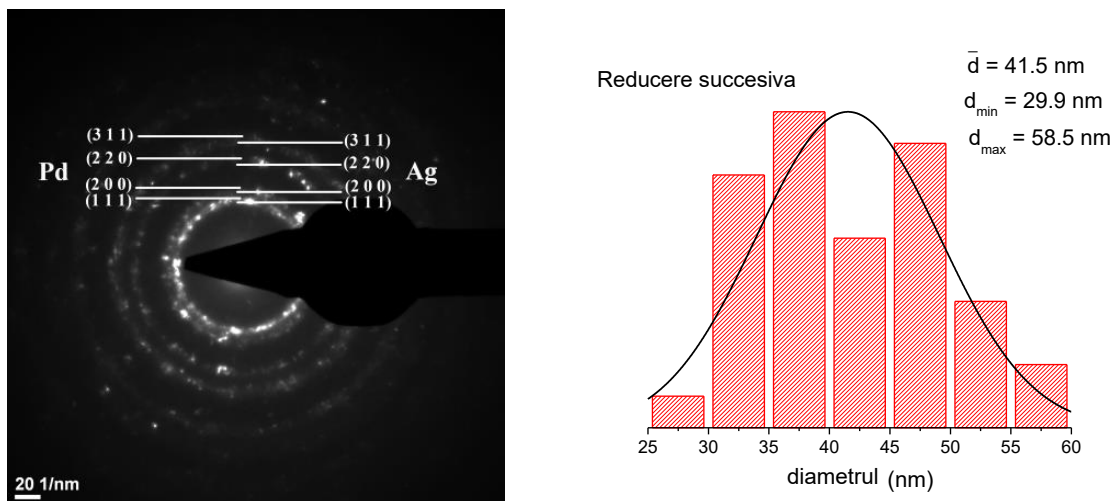


Fig. 3.2.3.b. Analiza de difracție de electroni pe arie selectată (b1) și distribuția dimensiunii particulelor bimetalice Pd-Ag obținute prin reducere succesivă

În cazul probei sintetizate prin reducere succesivă se observă formarea particulelor bimetalice sferice cu dimensiuni cuprinse între 29 nm și 58 nm cu dimensiunea medie de 41 nm (fig. 3.2.3.a. și 3.2.3.b.). Din microanaliza compozițională (EDAX), pentru nanoparticulele obținute prin metoda polioli-reducere succesivă, s-a obținut următoarea compoziție pentru nanoparticule bimetalice: Pd 45.2% (at.) și Ag 54.8% (at.).

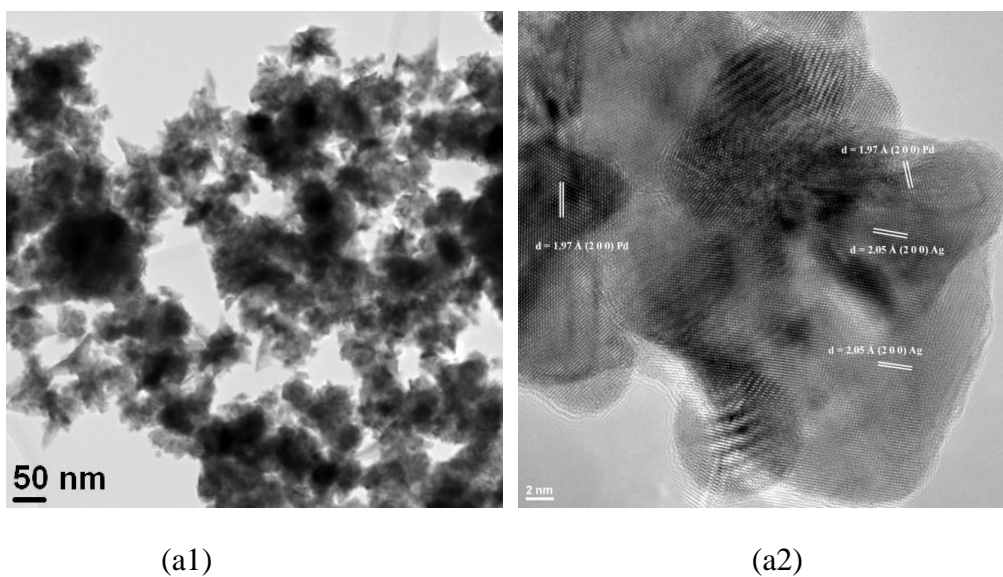


Fig. 3.2.4.a. Imaginea TEM (a1) și imaginea HRTEM (a2) a particulelor bimetalice obținute prin reducere succesivă

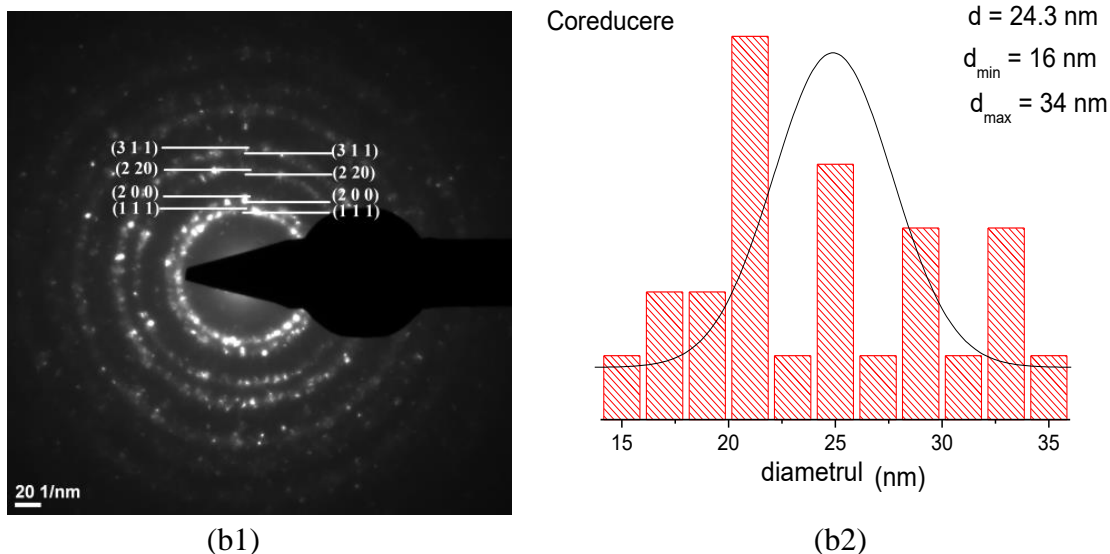


Fig.3.2.4.b. Analiza de difracție de electroni pe arie selectată (b1) și distribuția dimensiunii particulelor bimetalice Pd-Ag obținute prin reducere succesivă

În cazul reducerii simultane (co-reducere) se observă ca dimensiunile particulelor sunt mici. Particulele bimetalice sunt poliedrale, cu dimensiuni de 16 – 34 nm, iar dimensiunea medie este de 24 nm (fig.3.2.4.a. și 3.2.4.b).

Din microanaliza compozițională (EDAX), pentru nanoparticulele obținute prin metoda polioli-coreducere, se poate afirma că s-a obținut următoarea compoziție pentru nanoparticulele bimetalice: Pd 46.5% (at.) și Ag 53.5% (at.)

3.2.2. Concluzii parțiale

În aceasta parte a cercetării s-a realizat sinteza unor nanoparticule bimetalice Pd-Ag. Sintezele au fost efectuate prin

- reducerea succesivă
- reducere simultană (coreducere)

Prezența ambelor metale (Pd și respectiv Ag) în probele de nanoparticule Pd-Ag a fost pusă în evidență în difractogramele de raze X prin picurile caracteristice atât ale Ag metalic ($2\theta=38,5^0$; $44,5^0$; $64,5^0$) cât și ale Pd ($2\theta= 40^0$; $47,5^0$; $67,5^0$) metalic cu simetrie cubică.

Imaginile TEM și HRTEM au arătat formarea particulelor sferice în cazul reducerii succesive și a particulelor poliedrale în cazul reducerii simultane. În cazul reducerii simultane s-au format nanoparticule bimetalice cu dimensiunii mai mici decât în cazul reducerii succesive.

3.3. OBȚINEREA ALUMINEI MEZOPOROASE PRIN METODA SOL-GEL

Alumina mezoporoasă a fost obținută prin metoda sol-gel, în prezența unor surfactanți anionici (acid lauric și acid stearic) și a unui surfactant cationic (bromura de cetil trimetil amoniu). Sintezele s-au efectuat în reflux, la temperatura de 80°C în rapoarte molare:

a) Al^{3+} : surfactant: C_3H_7OH : H_2O = 1 : 0,3 : 30 : 3,1 (1 : 0,6 : 30 : 3,1)

Surfactantul a fost în acest caz acidul lauric și respectiv acidul stearic.

b) Al^{3+} : CTAB: TEA: H_2O = 1 : 0,5 : 20 : 0,3

CTAB= bromura de cetiltrimetil amoniu

TEA= trietanolamina

Caracterizarea aluminei s-a realizat structural, morfologic și textural pentru a se evidenția principalele caracteristici ale suportului catalitic.

Analiză termică

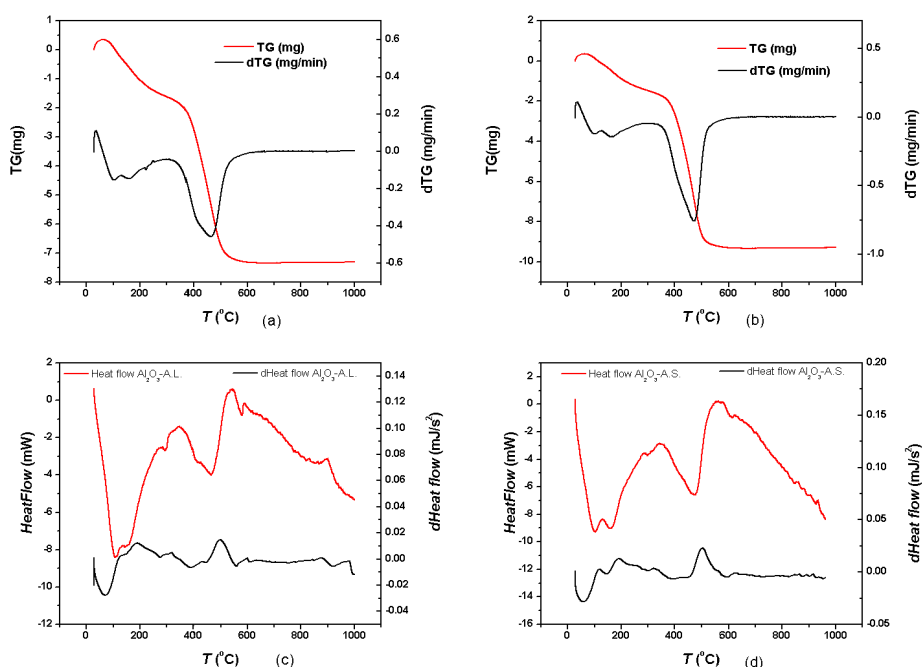


Fig. 3.3.1. Curbele TG (a,b) și DSC (c,d)ale aluminei: (a,c) preparată în prezență de acid lauric; (b,d) preparată în prezență de acid stearic

Probele de alumina au fost investigate prin analiză termică (DSC-TG) la diferite temperaturi pentru a se pune în evidență temperatura de formare a fiecărei faze oxidice de alumina (gama, delta sau alfa alumina). În funcție de rezultatele obținute, s-au calcinat probele la temperaturi cuprinse între 500-1100°C. Din curbele DSC și derivatele acestora se pot observa două transformări endoterme, ce pot fi atribuite eliminării solventului (alcoolului) și descompunerii agentului template. Curbele TG reprezintă pierderea de masă și derivatele corespundătoare acestor curbe pentru ambii precursori, preparați în prezență de acid lauric și acid stearic.

La temperaturii superioare de 500°C, nu mai are loc nici o pierdere de masă, în schimb pe curbele DSC se pot observa două efecte corespunzătoare tranziției de faza gama-delta alumina, respectiv delta-alfa alumina.

Alumina obținută în prezența acidului lauric

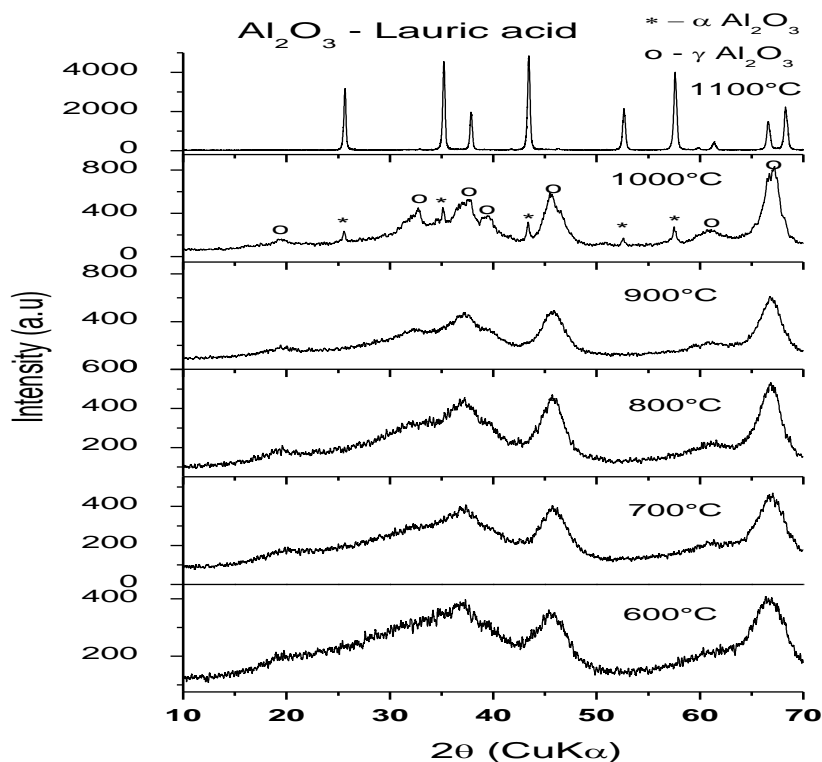


Fig.3.3.4. Difractogramele probelor de alumina obținute în prezența acidului lauric, (Al³⁺: LA=1:0,3) calcinate la diferite temperaturi

Pentru a se pune în evidență evoluția fazelor cristaline alumina mezoporoasă a fost investigată prin difracție de raze X.

Alumina obținută în prezența acidului lauric (Al³⁺ / LA = 1 : 0.3) are la 550⁰C structura de bayerit (fig.3.3.2 și 3.3.3) care evoluează prin calcinare în intervalul de temperatură 550-1100⁰C la gama Al₂O₃; la 1000⁰C apare faza alfa alumina, dar se mai observă și prezența gamei alumine. La 1100⁰C faza de alfa alumina este faza unică.

Alumina obținută în prezența acidului stearic

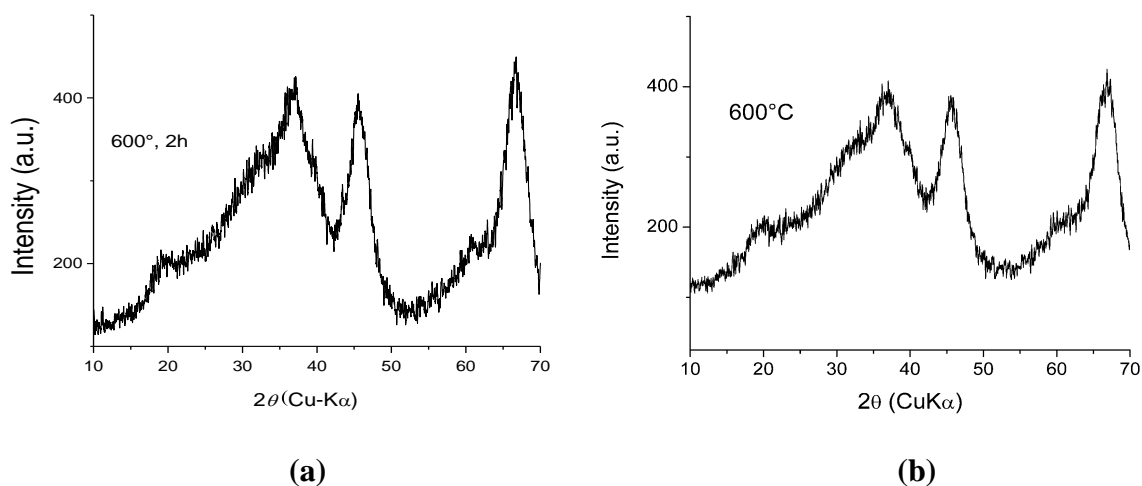


Fig.3.3.6. Difractogramele de raze X ale probelor de alumina obținute în prezența acidului stearic

(a) Al^{3+} : S.A. = 1:0,3 la 600°C, 2h

(b) Al^{3+} : SA=1:0,6 la 600°C, 2h

Probele de alumina obținute în prezență de acid stearic în raport $\text{Al}^{3+}/\text{SA} = 1:0,3$ și 1:0.6 la 600°C / 2h prezintă forma de gama alumina amorfă, cu structură cubică (fig.3.3.6).

Alumina obținută în prezența CTAB-TEA

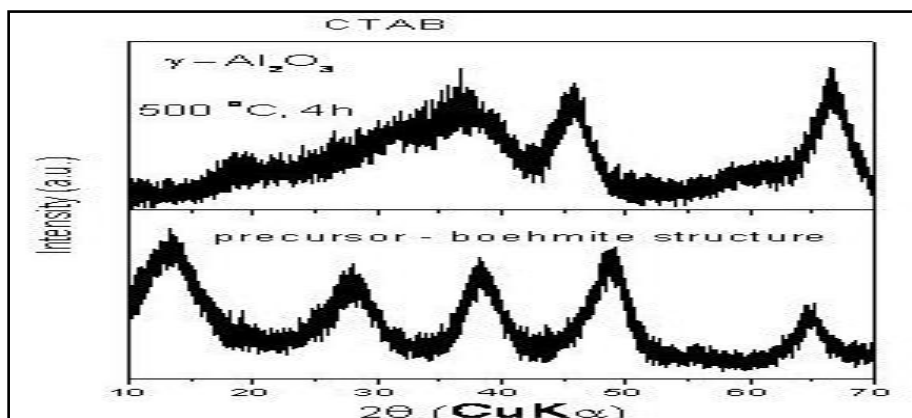


Fig.3.3.7. Difractograma precursorului de alumina preparată prin hidroliză în prezența de CTAB și TEA și respectiv $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, calcinată la 500°C, 4h

Difractograma din figura 3.3.7. prezintă precursorul de alumina preparat prin hidroliză izopropoxid de aluminiu – CTAB - TEA, în raport molar 1:0,5. Precursorul are formă de boehmite și evoluează prin calcinare la 500°C/4 ore la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfă cu structură cubică.

Caracterizarea texturală a probelor de alumina

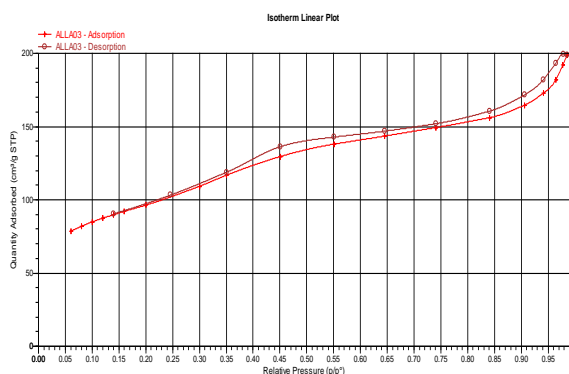


Fig.3.3.8. Izoterma de adsorbție-desorbție și distribuția de pori a γ -Al₂O₃ calcinată la 500°C raport Al³⁺/acid lauric 1 : 0,3

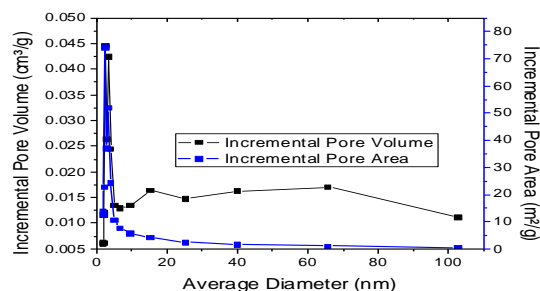


Fig.3.3.9. Distribuția de pori a probei de alumina preparată în raport Al³⁺/acid lauric 1: 0,3 la 500°C, 2h

Conform izotermei de adsorbție - desorbție, proba sintetizată în prezență de acid lauric, în raport 1:0.3 are o suprafață specifică de 335 m²/g, dar mezopozitatea nu este regulată iar fracția de macropori este mai mare decât în cazul altor probe (fig.3.3.9).

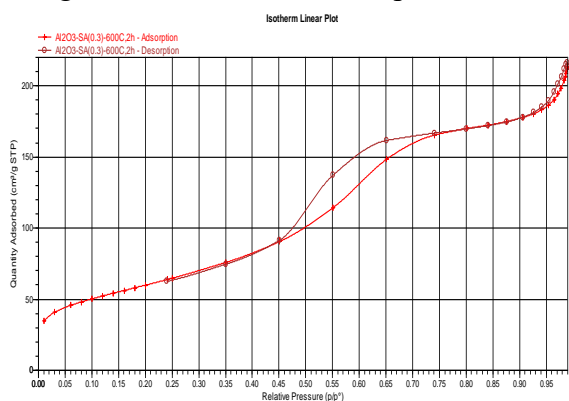


Fig.3.3.10. Izoterma de adsorbție-desorbție și distribuția de pori a γ -Al₂O₃ calcinată la 600°C și raport

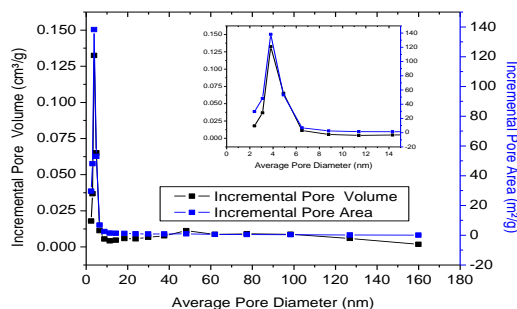


Fig. 3.3.11. Distribuția de pori a probei de alumina preparată în prezența acidului stearic Al³⁺ :S.A. =1: 0,3 la 600°C, 2h

Proba de alumina obținută în prezență de acid stearic, în raport 1:0,3 prezintă suprafață specifică de 213 m²/g (fig.3.3.10). Diametrul mediu al porilor este cuprins între 2 și 6 nm (fig.3.3.11). Această probă prezintă o mică porțiune de macropori.

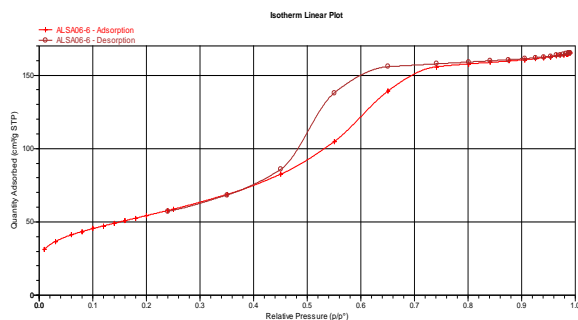


Fig.3.3.12 Izoterma de adsorbție-desorbție și distribuția de pori a γ -Al₂O₃ calcinată la 600°C și raport Al³⁺/acid stearic 1 : 0,6

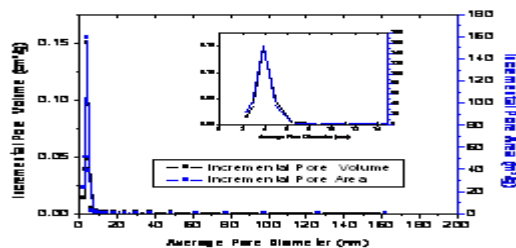


Fig.3.3.14. Distribuția de pori a a probei de alumină preparată în prezența acidului stearic, Al³⁺: S.A.=1:0,6 la 600°C, 2h

Proba de alumină (fig.3.3.12) obținută în prezență de acid stearic, în raport 1:0,6 prezintă suprafața specifică de 191 m²/g. Proba sintetizată cu agent template în raport 1:0,6 prezintă o distribuție de pori mai bună decât cea sintetizată în raport 1:0,3. Diametrul mediu al porilor este cuprins între 2 și 6 nm (fig 3.3.13).

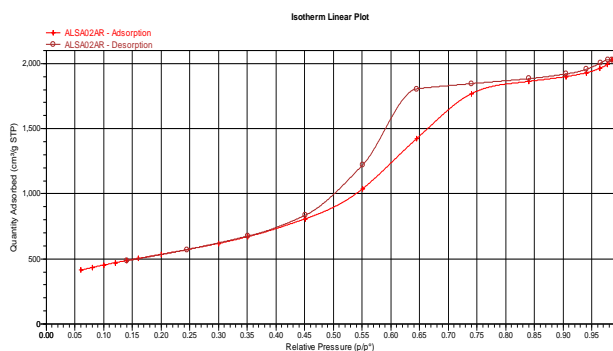


Fig.3.3.14 Izoterma de adsorbție-desorbție și distribuția de pori a γ -Al₂O₃ calcinată la 500°C, raport Al³⁺/acid stearic 1 : 0,2

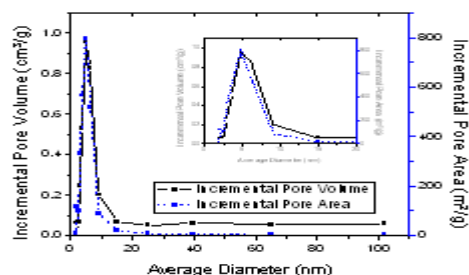


Fig.3.3.15. Distribuția de pori a probei de alumină preparată în prezența acidului stearic Al³⁺ : S.A. = 1 : 0,2 la 500°C, 4h

Proba de alumină (fig.3.3.14) sintetizată în prezență de acid stearic în raport de 1:0,2, prezintă o suprafață specifică de 375 m²/g. Diametrul mediu al porilor este cuprins între 2 și 10 nm (fig.3.3.15). Și în cazul acestei probe se observă prezența unei mici porțiuni de macropori (inflexiunea formată la finalul curbei).

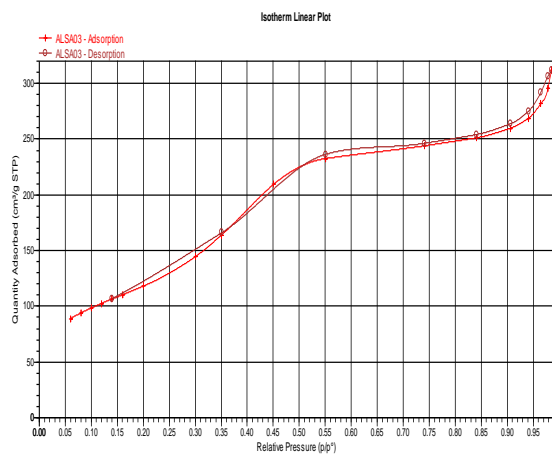


Fig.3.3.16. Izoterma de adsorbție-desorbție a γ -Al₂O₃ calcinată la 500°C și raport Al³⁺/stearic 1: 0,3

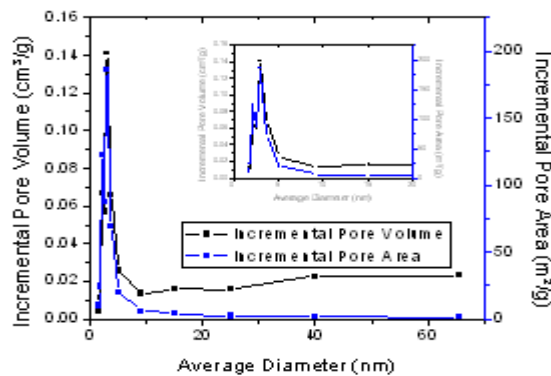


Fig.3.3.17. Distribuția de pori a probei de alumina preparată în prezența acidului stearic Al³⁺: SA=1:0,3 la 500°C, 4h

Proba de alumina obținută în prezență de acid stearic în raport de 1: 0,3 prezintă o suprafață specifică de 454 m²/g (fig.3.3.16). Diametrul mediu al porilor este cuprins între 2 și 5 nm (fig.3.3.17).

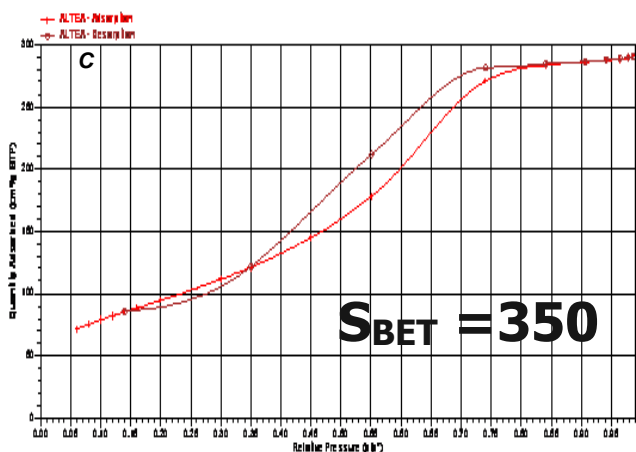


Fig.3.3.18. Izoterma de adsorbție-desorbție a γ -Al₂O₃ calcinată la 500°C, 4h și raport Al³⁺/CTAB 1: 0,5

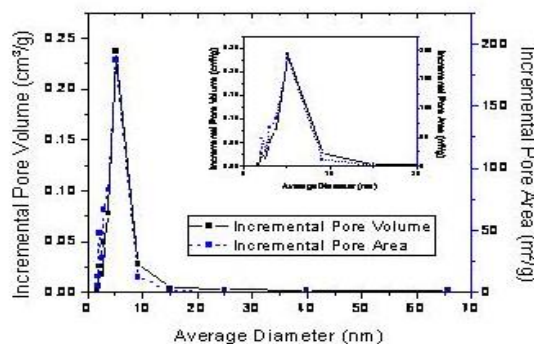


Fig.3.3.19. Distribuția de pori a probei de alumina preprata în prezență de CTAB în raport Al³⁺: CTAB = 1: 0,5, calcinată la 500°C/4h

Proba de alumina obținută prin hidroliză din izopropoxid de aluminiu, CTAB și trietanolamină, în raport molar Al³⁺: CTAB=1:0,5, prezintă o suprafață specifică de 350m²/g și diametrul mediu al porilor cuprins între 2 și 15nm (fig.3.3.18 și fig.3.3.19). În cazul acestei probe mezopozitatea este regulată.

Tabel 3.1. Proprietățile texturale ale aluminei

Proba (agent template; Al ³⁺ : template)	Tratament termic	Suprafata BET (m ² /g)	Volum total de pori (cm ³ /g)	Suprafata totala a porilor (m ² /g)
SA, 1:0,6	600 °C, 2h	191	0.27	241
SA, 1:0,3	600 °C, 2h	213	0.13	238
SA, 1:0,3	550 °C, 2h	272	0.27	217
SA, 1:0,3	500 °C, 4h	454	0.46	535
SA, 1:0,2	500 °C, 4h	375	0.63	513
LA, 1:0,3	700 °C, 2h	147	0.32	170
LA, 1:0,3	550 °C, 2h	229	0.20	220
LA, 1:0,3	500 °C, 4h	335	0.28	284
CTAB, 1:0,5	500 °C, 4h	350	0.45	442

În concluzie se observă că probele de alumina obținute în prezența acidului stearic ca agent template au prezentat cele mai bune rezultate în ceea ce privește suprafața specifică BET, dar și a dimensiunilor totale ale porilor.

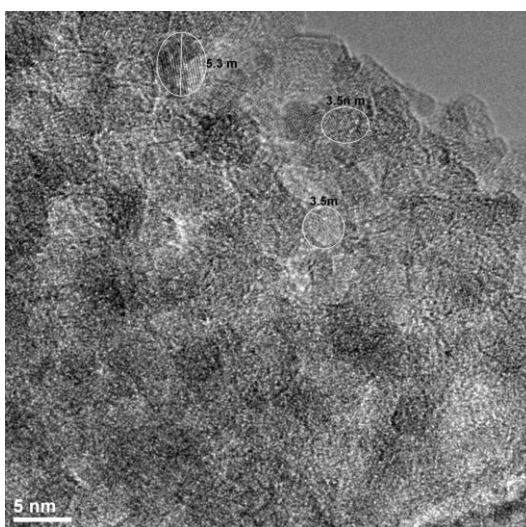


Fig.3.3.21 Imagine de microscopie electronică prin transmisie a probei de alumina preparată în prezența acidului stearic Al³⁺: SA=1:0,3 la 600°C, 2h

Imaginea de microscopie electronică din figura 3.3.21 ne indică că proba de alumina este compusă din nanoparticule cu dimensiuni medii de 5nm, cu formă sferică.

3.3.1. Concluzii parțiale

Sinteza aluminei mezoporoase prin metoda sol-gel s-a realizat în sistemele:

- (1) izopropoxid de aluminiu-alcool izopropilic- acid carboxilic (acid stearic sau acid lauric)--
-apa
- (2) izopropoxid de aluminiu- alcool izopropilic-bromura de cetil trimetil amoniu-TEA-NaOH-
-apa

Probele de hidroxid de aluminiu obținute în sistemele indicate, au fost investigate prin analiză termică, TG-DSC. Probele au fost calcinate la temperaturi cuprinse între 500 și 1100°C, iar evoluția fazei cristaline a fost evaluată prin difracție de raze X. Probele de alumina preparate în prezență de acizi carboxilici cristalizează la temperaturi mai ridicate decât probele preparate în mediu alcalin în prezență de CTAB.

După calcinare s-a obținut gama-alumina ale cărei proprietăți morfologice și texturale au fost determinate prin izoterme de adsorbție-desorbție și microscopie electronică.

Din izotermele de adsorbție – desorbție se observă că probele calcinate la 500°C, 4 ore au cele mai mari suprafețe specifice. La concentrații ridicate de acizi carboxilici se observă scăderea valorilor suprafeței specifice. Distribuția dimensiunii porilor este mai largă pentru mezoporii din probele de alumina obținuta în raportul 1:0.2, iar la proba obținută pentru raportul 1:0.3 se observa prezența unei mici fracții de macropori.

S-a observat că, concentrații ridicate de acizi carboxilici determină scăderea valorilor suprafeței specifice. S-au preparat probe de gama alumina mezoporoasă cu valori ale suprafeței specifice cuprinse în intervalul 200 – 450 m²/g și cele mai bune rezultate au fost obținute, atunci când acidul stearic a fost utilizat ca agent template.

Surfactantul este complet îndepărtat la 500°C, temperatura de cristalizare a pereților de γ -Al₂O₃, este diferită și depinde de natura surfactantului. Probele de alumina preparate în prezență de acizi carboxilici cristalizează la temperaturi mai ridicate decât în cazul celor preparate în mediu alcalin în prezență de CTAB.

Precursorul de alumina calcinat la 600°C, prezintă forma de γ -alumina mezoporoasă amorfă, cu structură cubică.

3.4. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR MONOMETALICI ȘI BIMETALICI

3.4.1. Sinteza și caracterizarea Pd-Ag/ γ -Al₂O₃

Catalizatorul Pd-Ag/ γ -Al₂O₃ a fost obținut prin metoda polioliol. Reducerea simultană a metalelor pe suportul de alumină s-a realizat în mediul alcalin, la 140⁰C, într-o instalație de refluxare. Pulberea obținută a fost caracterizată structural, morfologic și textural.

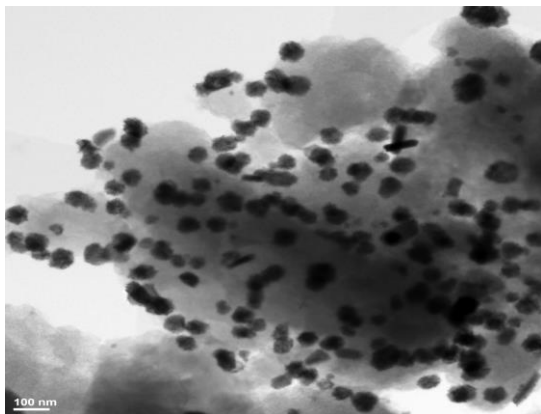


Fig.3.4.3. Imaginea TEM a catalizatorului

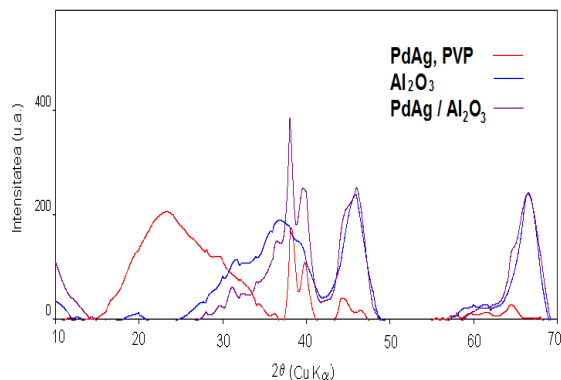


Fig.3.4.2. Difractogramele de raze X ale catalizatorului Pd-Ag/ γ -Al₂O₃, cu suportul de alumină și particulele bimetalice

Analiza de difracție de raze X indică apariția picurilor caracteristice particulelor bimetalice.

Analiza TEM, indică dimensiunea nanoparticulelor de Pd-Ag, depuse pe alumina mezoporoasă. Aceste nanoparticule sunt disperse pe toată suprafața suportului, dar au dimensiuni mari, așa cum se poate observa din contrastul din imagine (fig.3.4.3).

3.4.2. Sinteza și caracterizarea Pd-Sn/ γ -Al₂O₃

Materialul Pd-Sn/ γ -Al₂O₃ s-a obținut prin metoda polioliol-reducere simultană. A fost caracterizat structural (XRD), morfologic (SEM) și textural (BET).

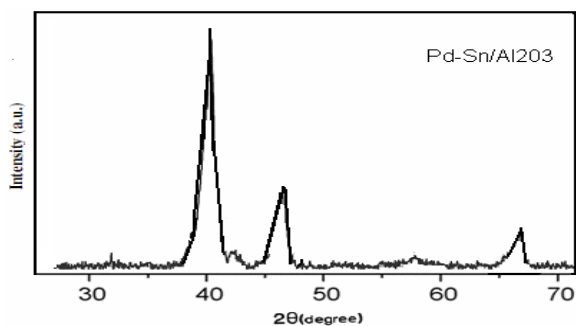


Fig. 3.4.5. Difractograma de raze pentru Pd-Sn/Al₂O₃



Fig.3.4.6. Imagine SEM a Pd-Sn/Al₂O₃

Figura 3.4.5. prezintă materialul Pd-Sn/Al₂O₃ cu structură cubică. Pe difractogramă se observă picurile caracteristice particulelor bimetalice (Pd-Sn, 2θ = 38,5⁰, 43⁰) și a aluminei

(67.3⁰). Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată cu formula lui Scherrer și este 40nm.

Imaginea SEM, din figura 3.4.6. ne indică dimensiunea nanoparticulelor de Pd-Sn, depuse pe alumina mezoporoasă. Aceste nanoparticule sunt disperse pe toata suprafața suportului și au dimensiuni mici, așa cum se poate observa din imagine. Dimensiunea medie a particulelor este de 10 nm.

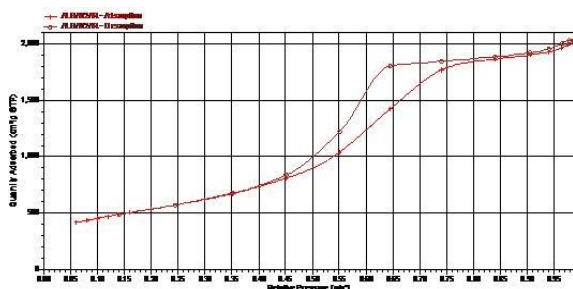


Fig 3.4.7. Izoterma de adsorbție-desorbție și distribuția de pori a materialului Pd-Sn/γ-Al₂O₃

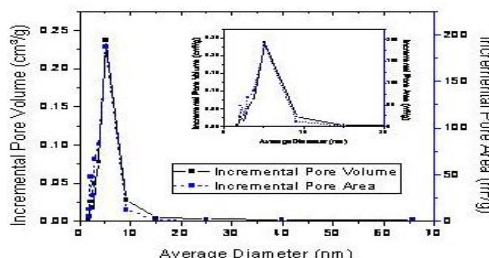


Fig 3.4.8. Distribuția de pori a materialului Pd-Sn/γ-Al₂O₃

Din figurile 3.4.7 și 3.4.8 se poate observă că suprafața specifică a materialului Pd-Sn/γ-Al₂O₃ este 211m²/g și diametrul mediu al porilor este cuprins între 2 și 10 nm.

3.4.3. Sinteza și caracterizarea Pd/γ-Al₂O₃

Materialul Pd/γ-Al₂O₃ a fost obținut prin metoda polioli-reducere simultană.

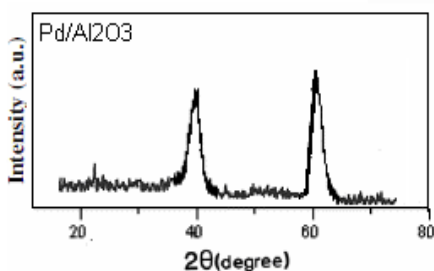


Fig.3.4.9. Difractograma de raze X pentru Pd/γ-Al₂O₃

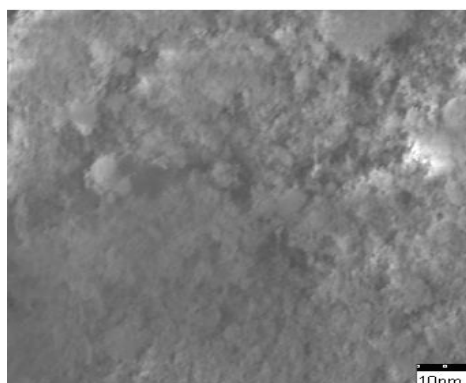


Fig. 3.4.10. Imagine SEM a Pd/γ- Al₂O₃

Pe difractograma din figura 3.4.9. se observă picul caracteristic paladiului metalic, cu structură cubică ($2\theta= 39,8^0$), iar la $2\theta=59,9^0$ apare picul caracteristic pentru Al₂O₃. Dimensiunea medie a cristalitelor este de 68nm și a fost calculată cu formula lui Scherrer.

Imaginea SEM, din figura 3.4.10. ne indică dimensiunea nanoparticulelor de Pd, depuse pe alumina mezoporoasă. Dimensiunea medie a particulelor este de 10 nm.

3.4.4. Concluzii parțiale

Rezultatele cercetarilor prezentate în acest capitol ale tezei sunt următoarele:

- S-au obținut nanoparticule monometalice (Pd) și bimetalice (Pd-Ag) cu morfologie controlată prin metoda polioliol.
 - Nanoparticulele de paladiu au fost caracterizate morfologic prin microscopie electronică în transmisie (TEM), microscopie electronică în transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM) și difracție de electroni pe arie selectată (SAED).
 - Nanoparticulele obținute în prezență de polivinil pirrolidonă la 140°C, în atmosferă inertă sunt sferice, cu diametrul mediu de 7,5 nm, iar cele obținute într-un amestec de surfactanți (polivinil pirrolidonă și bromură de cetil trimetil amoniu) au formă poliedrală cu diametrul mediu de 6,3 nm pentru cele obținute în atmosferă inertă și de 8,4 pentru cele obținute în aer.
 - S-a obținut suportul catalitic pe bază de alumină mezoporoasă prin metoda sol-gel în prezența unor surfactanți (acizi carboxilici cu catenă lungă). Acidul stearic a prezentat cele mai bune rezultate în ceea ce privește suprafața specifică și dimensiunea porilor. Prin microscopie electronică prin transmisie de înaltă rezoluție s-a determinat dimensiunea nanoparticulelor de alumină. Aceasta dimensiune este cuprinsă între 2 și 6 nm.
 - Suportul catalitic (γ -Al₂O₃) a fost obținut prin metoda sol-gel, care a implicat o etapă de hidroliză și una condensare. Acesta a fost caracterizat structural și morfologic prin difracție de raze X (XRD) pentru determinarea simetriei, structurii cristaline și dimensiunii cristalitelor, analiză termică (DSC-TG), microscopie electronică de înaltă rezoluție (HRTEM) și caracterizat textural prin izoterme de adsorbție-desorbție (BET).
- Din curbele DSC și derivatele acestora se pot observa două transformări endoterme ce pot fi atribuite eliminării solventului (alcoolul) și descompunerii agentului template. La temperaturi superioare de 500°C nu mai are loc nicio pierdere de masă, în schimb, pe curba DSC se pot observa două efecte corespunzătoare tranziției de fază gama – delta alumină, respectiv delta -alfa alumină.
- Izotermele de adsorbție – desorbție pe probele de alumina mezoporoasă obținute prin calcinare la 500°C, 4 ore au cele mai mari suprafețe specifice.
 - Forma izotermelor adsorbție - desorbție arată că probele de alumină preparate în prezență de agent template din clasa acizilor carboxilici sunt mezoporoase; distribuția dimensiunii porilor este mai largă pentru mezoporii obținuți în raportul 1:0.2, iar cea obținută pentru raportul 1:0.3 indică și prezența macroporilor. Acidul stearic a dat cele mai bune rezultate în ceea ce privește suprafața specifică dar și a dimensiunii totale ale porilor. Proba sintetizată cu agent template în raport 1:0,6 prezintă o distribuție a dimensiunii de pori mai bună decât cea sintetizată la un raport de 1:0.3.

4. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA OXIZILOR MICȘTI

4.1. Sinteza și caracterizarea CuTiO_3 obținut prin metoda sol-gel

Materialul CuTiO_3 a fost obținut prin metoda sol-gel într-o instalație de refluxare, la temperatura de 80°C . Precursorul obținut a fost supus unui tratament termic la temperatura de $600^\circ\text{C}/3\text{h}$ și respectiv $700^\circ\text{C}/5\text{h}$.

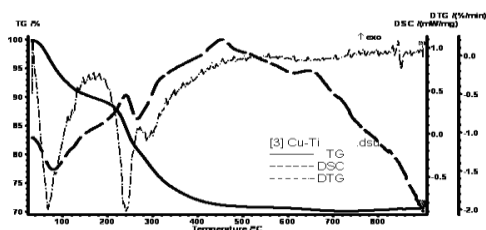


Fig. 4.1.1. TG-DSC-DTA pentru precursorul de CuTiO_3 , obținut prin metoda sol-gel

Primul proces endoterm care apare în intervalul de temperatură $170\text{-}270^\circ\text{C}$, poate fi atribuit descompunerii $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ la CuCO_3 și de asemenea descompunerii $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$. Al doilea proces (între $270\text{-}490^\circ\text{C}$) a fost atribuit formării fazei de CuTiO_3 . Peste temperatura de 490°C , nu mai apar efecte termice semnificative. Probabil după această temperatură, se formează rețeaua cristalină a oxidului mixt CuTiO_3 (fig.4.1.1).

Modelul de difracție de raze X indică natura cristalină a pulberii de CuTiO_3 . Produsul obținut prezintă structură cubică și simetrie monoclinică (fig.4.1.2). Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată cu formula lui Scherer's și este de 30nm.

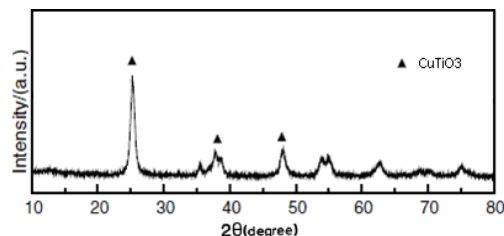


Fig.4.1.2. Difractograma de raze X pentru CuTiO_3 , obținut prin calcinarea precursorului la $700^\circ\text{C}/5\text{h}$

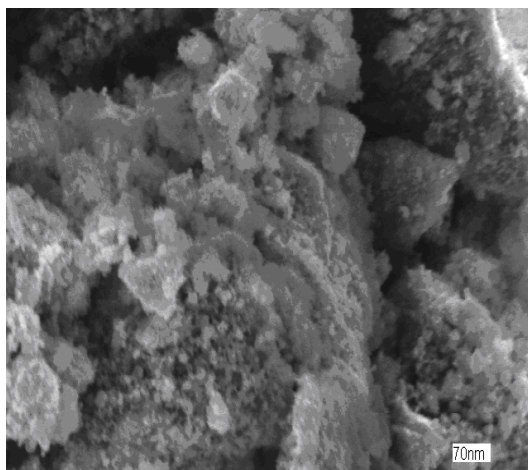


Fig.4.1.4. Imaginea SEM a CuTiO_3 , obținut prin calcinarea precursorului la $700^\circ\text{C}/5\text{h}$

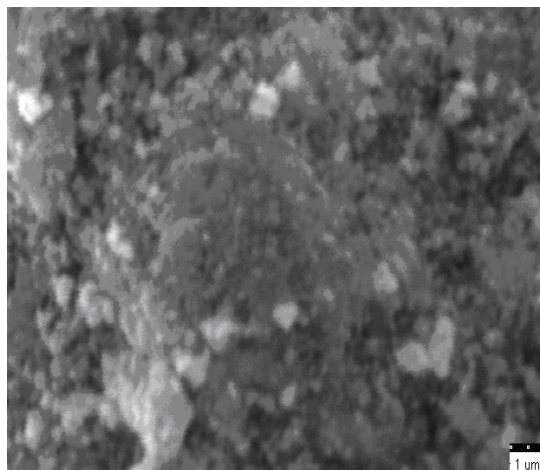


Fig.4.1.3. Imaginea SEM a CuTiO_3 , obținut prin calcinarea precursorului la $600^\circ\text{C}/3\text{h}$

Proba de titanat de cupru prezintă particule cu formă sferică și formează aglomerate cu forme poliedrale. Dimensiunea medie a particulelor este de $1\ \mu\text{m}$ (fig. 4.1.3).

Proba de titanat de cupru supusă tratamentului termic la 700°C , timp de 5 ore, prezintă particule cu forme sferice, cu dimensiunea medie a particulelor de 70nm (fig.4.1.4).

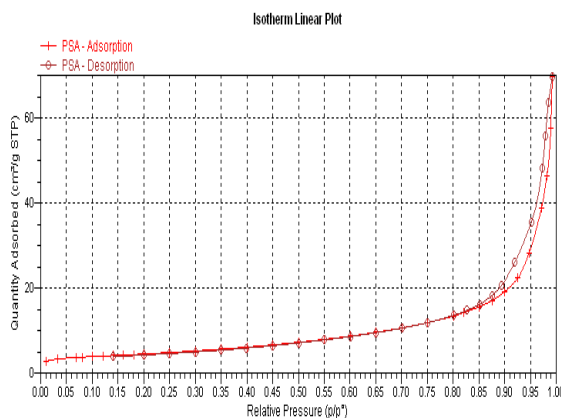


Fig.4.1.6. Izoterma de adsorbție-desorbție pentru CuTiO_3 , obținut prin calcinarea precursorului la $700^\circ\text{C}/5\text{h}$

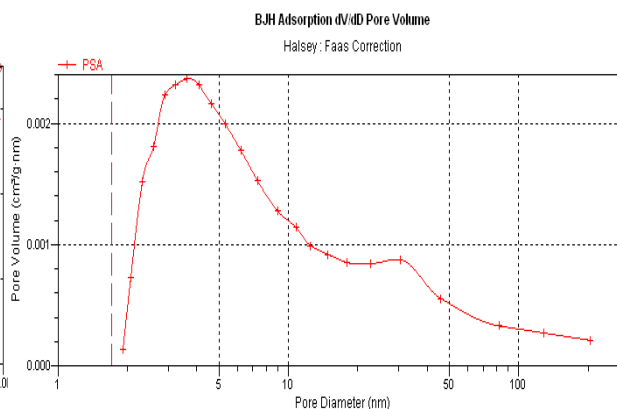


Fig.4.1.7. Adsorbția BJH și volumul dV / Dd pentru CuTiO_3 calcinat la $700^\circ\text{C}/5\text{h}$

Suprafața specifică BET pentru CuTiO_3 calcinat la 600°C timp de 3 ore este $25,8 \text{ m}^2/\text{g}$ (fig.4.1.6). Suprafața de adsorbție cumulată BJH a porilor este de $20,077 \text{ m}^2/\text{g}$ și suprafața de desorbție cumulată BJH a porilor este de $21,1165 \text{ m}^2/\text{g}$ (fig.4.1.7.). Diametrul mediu de adsorbție (4V/A) și respectiv de desorbție (4V/A) al porilor (BJH) este de $21,5339 \text{ nm}$ și respectiv $20,4492 \text{ nm}$.

Suprafața specifică BET pentru CuTiO_3 obținut prin calcinarea precursorului la 700°C timp de 5 ore este $15,9 \text{ m}^2/\text{g}$.

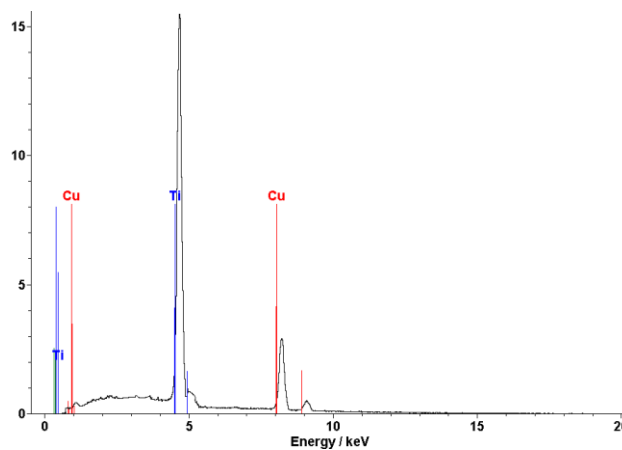


Fig.4.1.5. Analiza EDAX pentru CuTiO_3 , calcinat la $600^\circ\text{C}/3\text{h}$

Cu ajutorul picurilor din analiza EDAX, s-a pus în evidență raportul stoichiometric pentru cupru și titan și s-a arătat că este aproximativ aceeași cu cel folosit pentru prepararea oxidului mixt (fig.4.1.5).

4.2.1. Sinteza și caracterizarea NiTiO₃ obținut prin metoda sol-gel

Materialul NiTiO₃ a fost obținut prin metoda sol-gel într-o instalație de refluxare, la temperatura de 80°C.

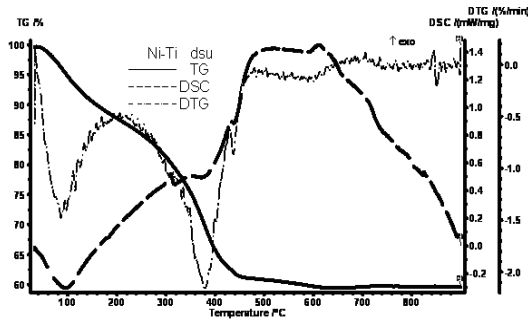


Fig. 4.2.1. Analiza termică prin TG-DSC-DTG a precursorului de NiTiO₃, obținut prin metoda sol-gel

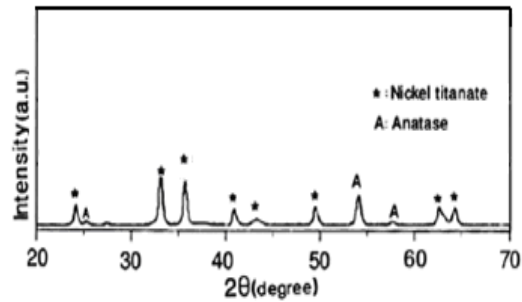


Fig.4.2.2. Difractograma de raze X a NiTiO₃ calcinat la 600⁰/3h

Curbele termodiferențiale pentru precursorul de NiTiO₃, indică faptul că în intervalul 120-137°C, apar picurile corespunzătoare pierderilor de apă și descompunerii parțiale a izopropoxidului de titan. La aproximativ 350°C, atât Ni(CH₃COO)₂ cât și Ti(OC₃H₇)₄ suferă reacții de descompunere termică la NiO și TiO₂ (fig.4.2.1). NiTiO₃ devine stabil la 460°C (fig.4.2.1). În final se observă prezența unei interferențe la 600°C, descriind formarea fazei cristaline ordonate de NiTiO₃, demonstrate ulterior prin difracții de raze X.

Difractograma din figura 4.2.2 pune în evidență picurile caracteristice structurii cristaline, demonstrând structura ilmenitică a NiTiO₃, cu simetrie romboedrică. Se observă prezența în urme a unei faze de anatas.

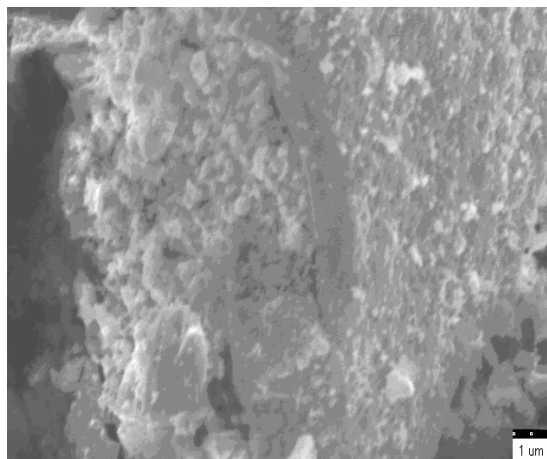


Fig.4.2.3 Imaginea SEM a NiTiO₃, calcinat la 600⁰/3h

Imaginea SEM, prezentă în figura 4.2.3. corespunde materialului NiTiO₃. Proba prezintă particule cu formă sferică și formează ca și în cazul CuTiO₃, aglomerate cu formă

poliedrală. Dimensiunea medie a particulelor este de 1 μ m. S-a observat o tendință ridicată a particulelor de a forma aglomerate în cazul probei de NiTiO₃, în comparație cu proba de CuTiO₃.

Caracterizarea texturală a materialelor obținute s-a demonstrat pe baza suprafeței specifice măsurate. Suprafața specifică BET în cazul NiTiO₃ obținut prin metoda sol-gel a fost de 12,6 m²/g.

4.2.2 Sinteza și caracterizarea NiTiO₃ obținut prin metoda auto-combustiei

Materialul NiTiO₃ a fost obținut prin metoda auto-combustiei și a fost supus unui tratament termic la temperatura de 600⁰C/3h

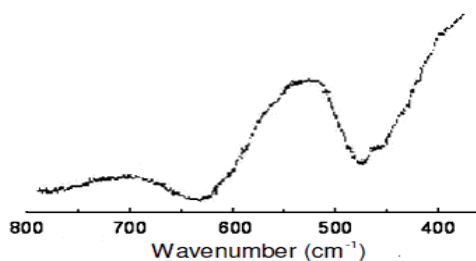


Fig. 4.3.2. Spectrul FT-IR pentru NiTiO₃

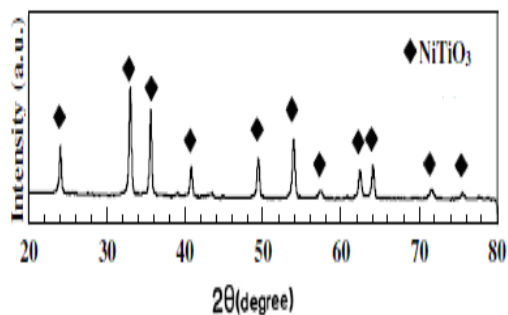


Fig. 4.3.3. XRD pentru NiTiO₃, calcinat la 600⁰C/3h

Spectrul FT-IR pentru proba de titanat de nichel prezintă o bandă splitată la 500 cm⁻¹ caracteristică legăturii Ni-O și o a doua bandă la 575 cm⁻¹ atribuită legăturii Ti-O (fig.4.3.2.).

Datele XRD, pentru proba de NiTiO₃, demonstrează structura de ilmenit și simetria romboedrică (fig.4.3.3). Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată cu formula lui Scherer's și este de 45nm.

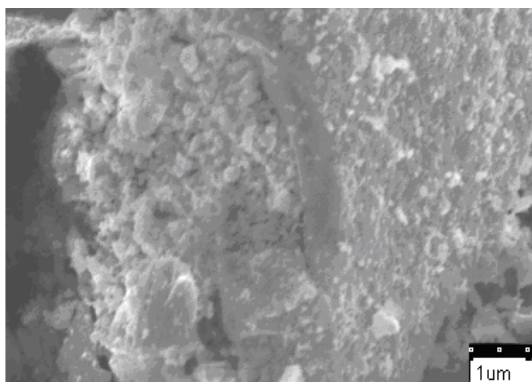


Fig.4.3.4 Imaginea SEM, a NiTiO₃, calcinat la 600⁰C/3h

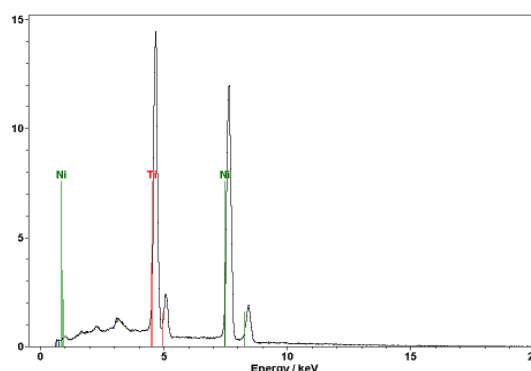


Fig.4.3.5. Imaginea EDAX pentru NiTiO₃, obținut prin calcinare la 600⁰C/3h

Proba de titanat de nichel prezintă particule cu formă sferică și dimensiunea medie a particulelor de 1 μm (fig.4.3.4).

Analiza EDAX stabilește raportul stoichiometric Ni: Ti, precum și raportul stoichiometric folosit în NiTiO_3 (fig.4.3.5.).

Suprafața specifică BET a NiTiO_3 obținut prin metoda auto-combustiei a fost de 9,71 m^2/g .

4.3. Sinteza și caracterizarea NiFe_2O_4 prin metoda co-precipitării

Materialul NiFe_2O_4 a fost obținut prin metoda co-precipitării și supus tratamentului termic la $600^\circ\text{C}/3\text{h}$ și respectiv $400^\circ\text{C}/3\text{h}$.

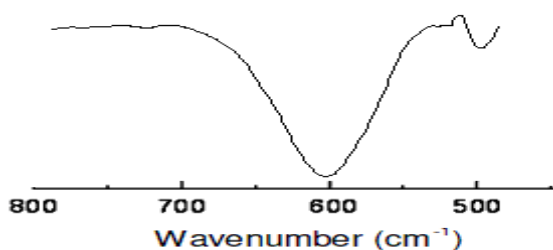


Fig.4.4.1. Spectrul FT-IR pentru NiFe_2O_4

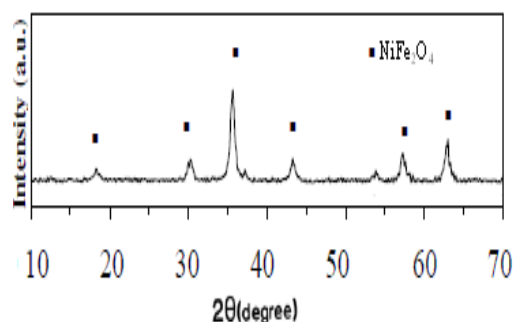


Fig.4.4.2. Difractograma de raze X pentru NiFe_2O_4 , calcinat la $600^\circ\text{C}/3\text{h}$

Benzile de la 609 cm^{-1} din spectrul IR aparțin legăturii Fe-O. Banda corespunzătoare pentru Ni-O apare la 500 cm^{-1} și este caracteristică pentru NiFe_2O_4 (fig.4.4.1).

Difractograma din figura 4.4.2 corespunde NiFe_2O_4 , cu structură spinelică și simetrie cubică (JCPDS card 74-6507). Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată și este de 50nm.



Fig.4.4.3. Imaginea SEM pentru NiFe_2O_4 , calcinat la $600^\circ\text{C}/2\text{h}$

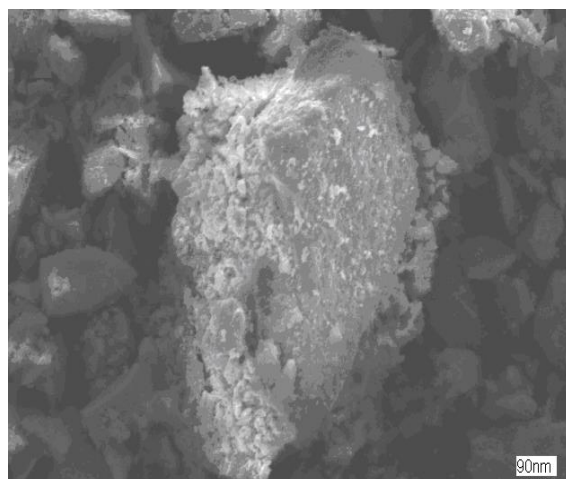


Fig.4.4.4. Imaginea SEM pentru NiFe_2O_4 , calcinat la $400^\circ\text{C}/3\text{h}$

Proba de ferită de nichel prezintă particule cu formă poliedrală și dimensiunea medie a particulelor este de 2μm (fig.4.4.3.). Proba de ferita de nichel calcinată la 400°C/3h prezintă particule cu forme sferice, cu tendința de a forma aglomerate. Dimensiunea medie a particulelor este de 90nm, iar cea medie a aglomeratelor este de 150nm (fig.4.4.4). Suprafața specifică BET pentru ferita de nichel calcinată la 400°C/3h este de 3,1m²/g.

4.4. Sinteza și caracterizarea CuFe₂O₄ prin metoda co-precipitării

Materialul CuFe₂O₄ a fost obținut prin metoda co-precipitării și a fost supus unui tratament termic la temperatura de 500°C timp de 2 ore.

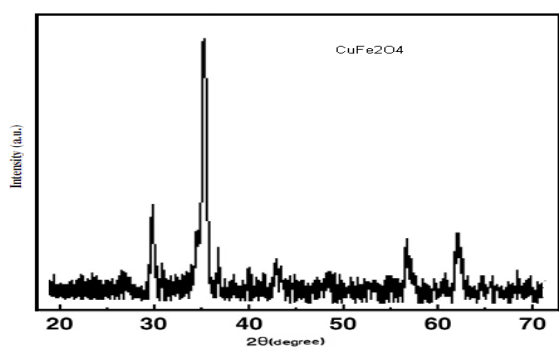


Fig. 4.5.1 Difractograma de raze X pentru CuFe₂O₄, obținut prin calcinarea precursorului la 500°C/ 2h

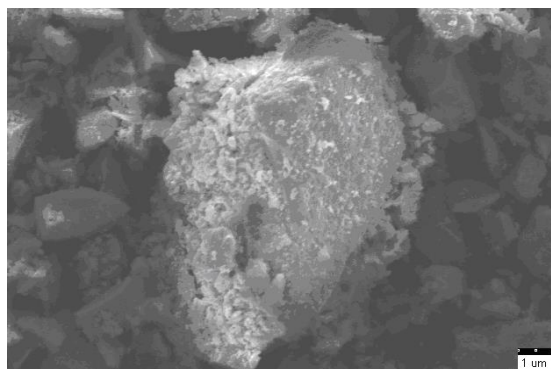


Fig.4.5.2. Imaginea SEM pentru CuFe₂O₄ calcinat la 500°C/ 2h

Pe difractograma probei de ferită de nichel se observă interferențele caracteristice feritei de cupru cu structură cubică și cu fețe cristaline (fig.4.5.1). Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată și este 48nm.

Proba de ferită de cupru prezintă particule cu formă sferică, cu dimensiunea medie a particulelor de 1μm (fig.4.5.2.).

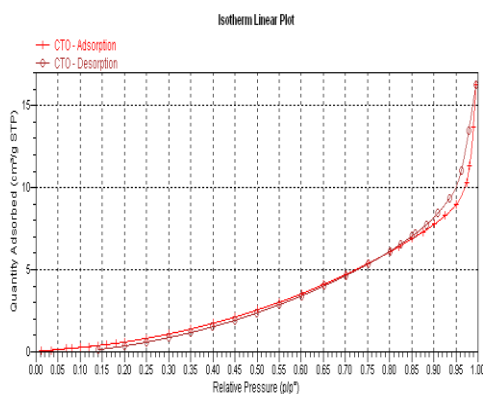


Fig. 4.5.3. Izoterma de adsorbție-desorbție pentru CuFe₂O₄

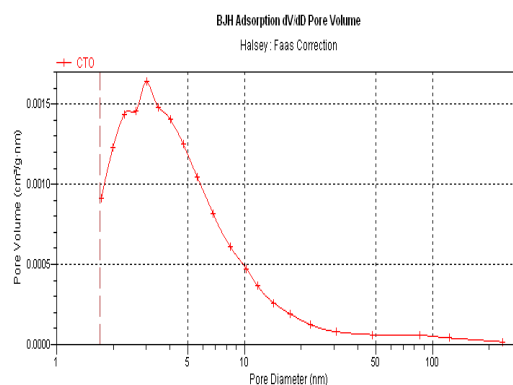


Fig.4.5.4. Adsorbția BJH și volumul porilor dV/Dd pentru CuFe₂O₄

Suprafața specifică BET pentru materialul CuFe_2O_4 este $9.1563\text{m}^2/\text{g}$ (fig.4.5.3). Suprafața de adsorbție cumulată BJH a porilor este de $10.029\text{m}^2/\text{g}$ și suprafața de desorbție cumulată BJH a porilor este de $9.9106\text{m}^2/\text{g}$ (fig.4.5.4.). Diametrul mediu de adsorbție (4V/A) și respectiv de desorbție (4V/A) al porilor (BJH) este de 10.0357 nm și respectiv 9.9942 nm .

4.5. Concluzii parțiale

În cadrul acestui capitol s-au sintetizat și caracterizat patru tipuri de materiale :

- a) CuTiO_3 și NiTiO_3 obținuți prin metoda sol-gel
- b) NiTiO_3 obținut prin metoda autocombustiei
- c) CuFe_2O_4 și NiFe_2O_4 obținuți prin metoda co-precipitării

Materialele obținute au fost caracterizate structural, morfologic și structural pentru a se evidenția proprietățile fiecărui catalizator.

Cel mai bun material s-a dovedit a fi CuTiO_3 , calcinat la 600°C timp de 3 ore, care a prezentat o suprafață specifică de $25,8\text{ m}^2/\text{g}$ și dimensiunea medie a particulelor de 100nm .

Materialul NiTiO_3 a prezentat o suprafață specifică de $12,6\text{m}^2/\text{g}$, dimensiunea medie a particulelor de 100nm și dimensiunea medie a cristalitelor de 104nm .

Ferita de nichel a fost obținută prin metoda co-precipitării și prezintă o suprafață specifică de $3,1\text{m}^2/\text{g}$, dimensiunea medie a particulelor de 200nm și dimensiunea medie a cristalitelor de 50nm .

Ferita de cupru a fost obținută prin metoda co-precipitării și prezintă o suprafață specifică de $9,51\text{m}^2/\text{g}$, dimensiunea medie a particulelor de 100 nm și dimensiunea medie a cristalitelor de 48nm .

5. STUDIUL REACȚIEI DE OXIDAREA A METANULUI CU AER

Oxidarea catalitică a metanului s-a realizat la presiune atmosferică într-un reactor tubular din sticlă Simax, cu deplasare. S-a utilizat o încărcare cu catalizator de 30-90mg. Amestecul reactant a constat din 10%vol. metan și 12%vol. oxigen, echilibrat cu azot și argon. Debitul total a fost 15 mL/min. S-au realizat câte 4 sau 6 experimente pe intervalul de temperatură 200-600°C.

La ieșirea din reactor a fost atașat un gaz cromatograf, pentru a înregistra amestecul reactant și produșii de reacție rezultați în urma oxidării metanului cu aer. S-au înregistrat cromatogramele pentru conversia metanului în prezența aerului, la diferite intervale de temperatură.

5.1. Rezultatele obținute pentru Pd-Sn/Al₂O₃, Pd-Ag/Al₂O₃ și Pd/Al₂O₃

Experimentele s-au realizat în domeniul de temperatură 200-600°C. Temperatura de 50°C/min a fost considerată suficient de lentă pentru a ajunge la starea de pseudo-echilibru în fiecare punct.

Reacțiile au fost investigate în intervalul de temperatură de 200-500°C, pentru Pd-Sn/Al₂O₃, Pd-Ag/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ și NiTiO₃, 200-550°C pentru NiFe₂O₄, 200-600°C pentru CuTiO₃ și între 200-400°C, pentru CuFe₂O₄.

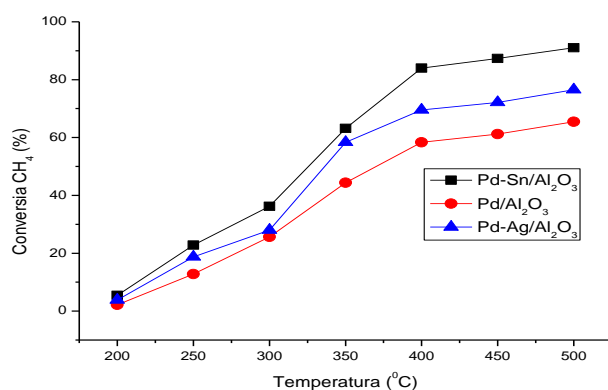


Fig.5.1. Variația procentului de metan transformat cu temperatura pentru Pd-Sn/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ și Pd-Ag/Al₂O₃

Pe baza reprezentării grafice din figura 5.1. se poate afirma că, conversia metanului crește odată cu creșterea temperaturii.

5.2. Rezultatele obținute pentru CuTiO_3 , NiTiO_3 , CuFe_2O_4 și NiFe_2O_4

Reacțiile au fost investigate în intervalul de temperatură de 200-500 $^{\circ}\text{C}$, pentru NiTiO_3 , pentru NiFe_2O_4 în intervalul de temperatura 200-550 $^{\circ}\text{C}$, pentru CuTiO_3 în intervalul de temperatura 200-600 $^{\circ}\text{C}$ și pentru CuFe_2O_4 în intervalul 200- 400 $^{\circ}\text{C}$.

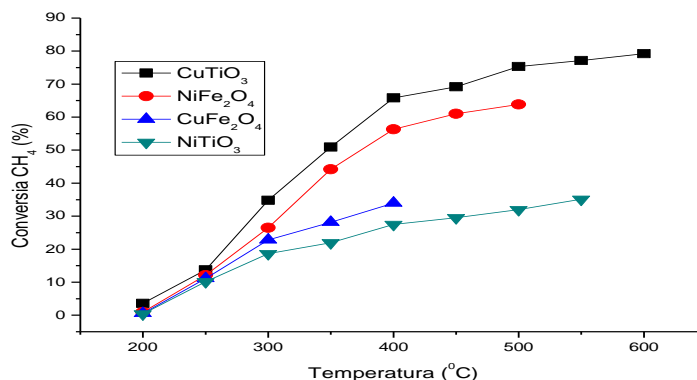


Fig. 5.2. Variația procentului de metan transformat cu temperatura pentru CuTiO_3 , NiTiO_3 , CuFe_2O_4 și NiFe_2O_4

După cum se poate observa din figura 5.2. pe măsură ce crește temperatura, crește și conversia metanului.

5.3. Proprietățile materialelor studiate

Experimentele s-au realizat în domeniul de temperatură 200-600 $^{\circ}\text{C}$. Temperatura de 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a fost considerată suficient de lentă pentru a ajunge la starea de pseudo-echilibru în fiecare punct.

Reacțiile au fost investigate în intervalul de temperatură de 200-500 $^{\circ}\text{C}$, pentru materialele $\text{Pd-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ și NiTiO_3 , 200-550 $^{\circ}\text{C}$ pentru NiFe_2O_4 , 200-600 $^{\circ}\text{C}$ pentru CuTiO_3 și între 200-400 $^{\circ}\text{C}$ pentru CuFe_2O_4 .

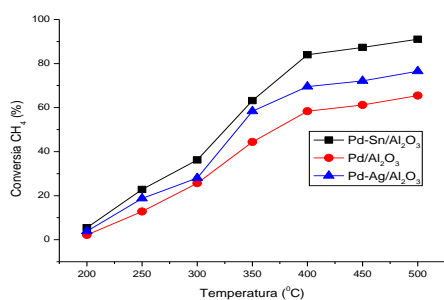


Fig.5.1.a. Variația procentului de metan transformat cu temperatura pentru $\text{Pd-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ și $\text{Pd-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$

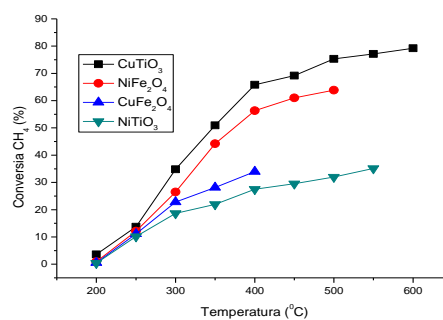


Fig.5.1.b. Variația procentului de metan transformat cu temperatura pentru CuTiO_3 , NiTiO_3 , CuFe_2O_4 și NiFe_2O_4

După cum se poate observa din figurile 5.1.a și 5.1.b., pe măsură ce crește temperatura, crește și conversia metanului. Reactanții și produșii de reacție au fost înregistrați cu ajutorul unui gaz-cromatograf.

Tabel 5.8. Performanțele materialelor studiate

Proba	Temp (°C)	Viteza de reacție (mol/kg*s)	Conversia CH ₄ (%)
Pd-Sn/Al ₂ O ₃	500	54,36	91,02
Pd-Ag/Al ₂ O ₃	500	53,20	76,49
Pd/Al ₂ O ₃	500	55,43	65,43
CuTiO ₃	600	41,28	79,20
NiTiO ₃	500	60,25	63,84
CuFe ₂ O ₄	400	65,20	33,95
NiFe ₂ O ₄	550	63,42	35,14

Din tabelul 5.8. se poate observa că viteza de reacție scade odata cu creșterea temperaturii. Cea mai mare valoare a conversiei metanului a fost obținută de materialul Pd-Sn/Al₂O₃ și a fost 91,02 % la temperatura de reacție de 500°C.

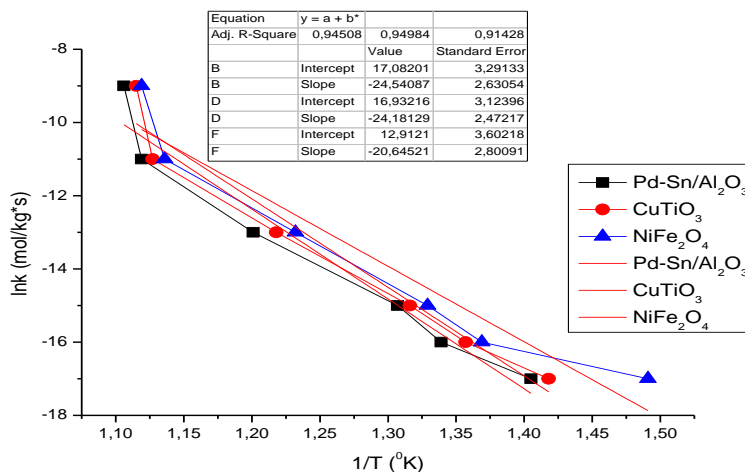


Fig. 5.9. Reprezentare Arrhenius: variația constantei de viteză în funcție de temperatura absolută

Energiile de activare au fost evaluate cu ajutorul reprezentărilor lui Arrhenius, ale constantelor de viteză, în funcție de inversul temperaturii, din proceselor de oxidare a metanului. În cazul celor șapte materiale investigate s-a obținut o dependență liniară a lnk în funcție de 1/T. Valorile energiilor de activare aparente pentru cele șapte materiale investigate se situează în domeniul 109-122 KJ/mol.

În figura 5.9. s-a reprezentat grafic valorile constantelor de viteză în funcție de temperatura absolută pentru trei materiale. După cum se poate observa din grafic, pe măsură ce crește temperatura, valoarea constantei de viteză scade. S-au obținut trei factori de regresie (R^2) satisfăcători pentru sistemele investigate, cuprinși între 0,914; 0,945 și 0,949.

5.4. Concluzii parțiale

Acest capitol descrie studiul reacției de oxidare a metanului pe diferite materiale cu potențiale aplicații în oxidarea compușilor organici volatili din aer (metan). S-au realizat mai multe experimente, la diferite temperaturi pentru a se pune în evidență comportamentul fiecărui material. S-au urmărit trei parametri: temperatura inițială a fiecărui material în parte, viteza de reacție și energia de activare. Pe baza graficelor obținute se poate afirma că la viteze de reacție mari conversiile metanului sunt ridicate.

Materialele care au prezentat conversii mici ale metanului (CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , NiTiO_3) au prezentat energii de activare mari și viteze de reacție mici.

În cazul materialelor $\text{Pd-Sn/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd-Ag/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ și CuTiO_3 s-au obținut conversii mari ale metanului datorită activării componentei active mai repede decât în cazul celorlalte materiale, iar energia de activare a materialului a fost mică.

Ordinea conversiei metanului pentru materialele studiate a fost următoarea:

$\text{Pd-Sn/Al}_2\text{O}_3 > \text{CuTiO}_3 > \text{Pd-Ag/Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd/Al}_2\text{O}_3 > \text{NiTiO}_3 > \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{CuFe}_2\text{O}_4$

6. STUDIUL REACȚIEI DE OXIDARE A TOLUENULUI CU AER

În această parte a cercetării s-a studiat reacția de oxidare a toluenului cu aer în prezența celor șapte materiale preparate și caracterizate conform datelor prezentate în capitolele 3 și 4 și anume:

- materiale monometalice suportate pe alumina : $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$
- materiale bimetalice suportate pe alumina: $\text{Pd-Ag/Al}_2\text{O}_3$ și respectiv $\text{Pd-Sn/Al}_2\text{O}_3$
- materiale oxidice de tip titañați: CuTiO_3 și NiTiO_3
- materiale oxidice mixte de tip ferite: CuFe_2O_4 și NiFe_2O_4

Performanța materialelor a fost evaluată pe baza cantității de CO_2 format în procesul de oxidare cu aer a toluenului.

S-a determinat pentru fiecare material în parte:

- temperatura minimă de amorsare a reacției de oxidare a toluenului cu aer
- variația temperaturii din stratul catalitic în funcție de durata fiecărui experiment;
- randamentul de CO_2 în cadrul fiecărui experiment.

Pentru fiecare determinare experimentală s-a realizat bilanțul de materiale privind cantitățile de materii prime introduse și cantitățile de BaCO_3 obținut în urma reacției CO_2 cu Ba(OH)_2 . Pe baza bilanțului de materiale s-au calculat randamentele oxidării totale a toluenului la CO_2 , raportat la cantitatea de BaCO_3 , obținută în urma reacției CO_2 cu Ba(OH)_2 , din vasul barbotor.

6.2. Studiul reacției de oxidare a toluenului în prezența Pd-Sn/ γ -Al₂O₃

Programul experimental s-a desfășurat la raport molar toluen/oxigen în condiții suprastoechiometrice, în intervalul de temperatură 100-600°C, utilizând debite de toluen cuprinse între 0,0403cm³/min și 0,0472cm³/min (măsurat la temperatura camerei - aproximativ 20°C). Debitul de aer utilizat a fost constant și anume 800 cm³/min. Din variația temperaturii în funcție de timp s-a calculat valoarea pantei de temperatură ca fiind: 50°C/min.

Tabel 6.3. Bilanțul de materiale și datele de operare pentru oxidarea toluenului în prezența Pd-Sn/Al₂O₃, obținut prin metoda polioli

Exp	Condiții	T _i °C	T _f °C	Reactanți (cm ³ /min)			BaCO ₃ (g)	CO ₂ teoretic	CO ₂ practic	η_{CO_2} %
				Toluen	Aer	O ₂				
E1	T+aer	100	600	0,0472	800	160	1,2948	0,0404	0,0085	21,03
E2	T+aer	150	600	0,0491	800	160	2,9215	0,0310	0,0119	36,06
E3	T+aer	200	600	0,0403	800	160	3,1504	0,0303	0,0150	45,50
E4	T+aer	250	600	0,0409	800	160	4,7025	0,0381	0,0238	75,06
E5	T+aer	290	600	0,0485	800	160	6,1004	0,0324	0,0309	95,57

Experimentele au demonstrat că materialul Pd-Sn/Al₂O₃ a prezentat cele mai bune randamente de 95% (raportate la cantitatea de CO₂ formată) la temperatura de 290°C.

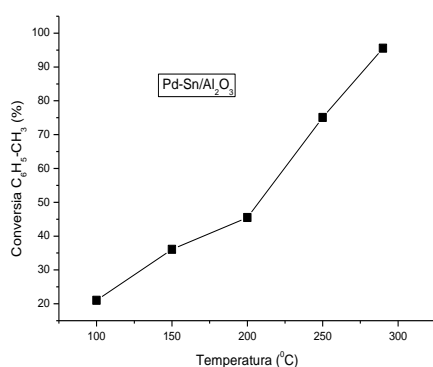
6.3. Studiul reacției de oxidare a toluenului în prezența CuTiO₃ obținut prin metoda sol-gel

Cinci experimente au fost efectuate, la cinci temperaturi diferite, pentru materialul CuTiO₃ obținut prin metoda sol-gel, pentru a se stabili temperatura minimă la care apare combustia totală (tabel 6.4). Viteza maximă de alimentare în condiții descrise mai jos a fost de 0,048cm³/min toluen și 800 cm³/min aer. Reacțiile au fost investigate în intervalul de temperatură 245-600°C. Utilizând valorile de CO₂ practic și teoretic s-au calculat randamentele de conversie ale dioxidului de carbon, în urma reacției de oxidare a toluenului cu aer. Valoarea pantei de temperatură pentru CuTiO₃, a fost de 26,31°C/min.

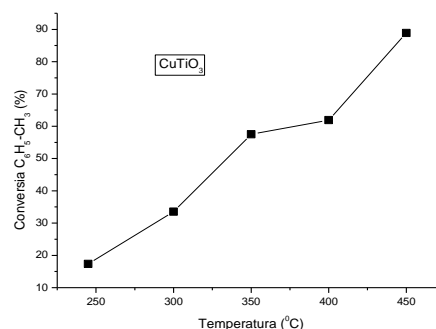
Tabel 6.4. Bilanțul de materiale și datele de operare pentru oxidarea toluenului în prezența CuTiO_3

Exp	Condiții	T_i °C	T_f °C	Reactanți (cm^3/min)			BaCO_3 (g)	CO_2 teoretic	CO_2 practic	η_{CO_2} %
				Toluen	Aer	O_2				
E1	T+aer	450	600	0,045	800	160	2,4117	0,0259	0,0045	17,37
E2	T+aer	300	600	0,041	800	160	3,0205	0,0322	0,0108	33,54
E3	T+aer	350	600	0,043	800	160	3,1205	0,0259	0,0149	57,52
E4	T+aer	400	600	0,048	800	160	3,5205	0,0322	0,0198	61,49
E5	T+aer	450	600	0,042	800	160	2,2064	0,0126	0,0112	88,88

Experimentele au demonstrat că materialul CuTiO_3 față de celelalte trei materiale oxidice (NiTiO_3 , CuFe_2O_4 și NiFe_2O_4) a prezentat cele mai bune rezultate (88%, tabelul 6.4.) pentru reacția de oxidarea toluenului cu aer. Din variația temperaturii în funcție de timp s-a calculat valoarea pantei de temperatură ca fiind: $53,81^\circ \text{C}/\text{min}$ pentru CuTiO_3 .



a)



b)

Fig.6.4.1. Variația procentului de toluen transformat cu temperatura pentru materialele: (a) Pd-Sn/Al₂O₃ și (b) CuTiO

După cum se poate observa din figura 6.4.1., pe măsură ce crește temperatura, crește și conversia toluenului transformat cu temperatura în dioxid de carbon și apă.

6.5. Concluzii parțiale

În acest capitol s-a descris studiul reacției de oxidare a toluenului cu aer, pentru cele șapte materiale obținute în capitolele 3 și 4.

- materialul monometalic suportat pe alumina : Pd/Al₂O₃
- materialul bimetalic suportat pe alumina: Pd-Ag/Al₃ și respectiv Pd-Sn/Al₂O₃
- materiale oxidice mixte de tip titañați: CuTiO₃ și NiTiO₃
- materiale oxidice mixte de tip ferită: CuFe₂O₄ și NiFe₂O₄

Randamentul în dioxid de carbon a fost determinat din reacția de oxidare a toluenului cu aer în prezența celor șapte materiale. Producții obținute în urma acestei reacții de oxidare au fost dioxidul de carbon și apa.

Materialele prezintă selectivitate pentru reacțiile de oxidare. De asemenea, solventul utilizat pentru sinteza materialelor joacă un rol important pentru selectivitatea materialelor studiate. Pe baza datelor de literatură se poate afirma că, materialele obținute în mediu alcoolic prezintă randamente mai bune decât cele obținute în mediul apos. Depunerea de metale nobile pe un suport conduce la creșterea gradului de conversie a toluenului datorită stabilizării sarcinilor electrice de la suprafața materialului și modificării parametrilor de adsorbție a reactanților.

Cele mai bune rezultate obținute pentru studiul oxidării toluenului cu aer, au fost obținute în prezența materialului Pd-Sn/Al₂O₃. S-a obținut o conversie a toluenului de 95%, la temperatura de 250⁰C. Pentru acest material, combustia toluenului a început la temperatura de 100⁰C și s-a încheiat la 600⁰C.

Combustia toluenului a început la temperaturi scăzute de 245⁰C pentru CuTiO₃ și 280⁰C pentru NiTiO₃. Conversii mari ale toluenului transformat cu temperatura au fost obținute la temperatura de 450⁰C pentru CuTiO₃ (88%) și 360⁰C pentru NiTiO₃ (72%). S-au obținut valori ridicate ale conversiei pentru materialul CuTiO₃, în comparație cu NiTiO₃, ce se datorează solventului utilizat pentru obținerea materialului.

CuFe₂O₄ și NiFe₂O₄ au fost preparate prin metoda co-precipitării. Pentru materialul CuFe₂O₄ (47%) s-a obținut o conversie a toluenului mai bună în comparație cu cel de NiFe₂O₄ (22%).

CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat s-a concentrat asupra obținerii a șapte materiale cu structuri și proprietăți deosebite, obținute prin patru metode: metoda polioliol, metoda sol-gel, metoda co-precipitării și metoda auto-combustiei. Potențialele aplicații ale acestor materiale au fost studiate în reacțiile de oxidare ale metanului și respectiv toluenului cu aer.

Producții majoritari în cazul reacțiilor de oxidare a diferiților compuși organici volatili (metan și toluen) au fost dioxidul de carbon și apă. Studiul oxidării COV-urilor s-a realizat într-un reactor izoterm cu funcționare discontinuă atât în cazul metanului și cât și al toluenului. Produsul de reacție majoritar obținut în toate cazurile a fost CO₂, care s-a obținut în concentrații de ordinul ppm. Acest produs de reacție nu afectează mediul înconjurător.

Cercetările întreprinse au condus la obținerea a șapte materiale. Aceste materiale au fost caracterizate structural, morfologic și textural și sunt prezentate în ordinea:

1. Pd-Ag/Al₂O₃
2. Pd-Sn/Al₂O₃
3. Pd/Al₂O₃
4. CuTiO₃
5. NiTiO₃
6. CuFe₂O₄
7. NiFe₂O₄

În continuare voi descrie principalele rezultatele obținute pentru sinteza și caracterizarea nanoparticulelor metalice și bimetalice și a suportului catalitic (γ -Al₂O₃), impregnarea suportului catalitic prin metoda polioliol precum și sinteza și caracterizarea materialelor oxidice.

Potențialele aplicații de depoluare ale acestor materiale s-au pus în evidență prin cele două studii realizate:

- studiul reacției de oxidare a metanului cu aer
- studiul reacției de oxidare a toluenului cu aer
- Nanoparticulele de paladiu au fost obținute prin metoda polioliol, ce a constat în reducerea cu etilenglicol atât în atmosferă inertă cât și în aer a precursorilor metalici. Pentru a se controla morfologia particulei s-au utilizat doi surfactanți, un surfactant neionic polivinil pirolidona (PVP) și un surfactant cationic bromura de cetiltrimetil amoniu (CTAB). Prin utilizarea unui amestec de surfactanți PVP și CTAB și utilizarea ca precursor metalic a K₂PdCl₄ s-au obținut nanoparticule de paladiu cu forme poliedrale cu dimensiuni medii de particule de 6,3 nm.
- S-au obținut nanoparticule bimetalice prin două metode: metoda reducerii succesive și metoda reducerii simultane. S-a utilizat etilenglicolul ca agent de reducere și ca solvent. În cazul reducerii simultane s-au obținut nanoparticule bimetalice cu forme poliedrale cu dimensiunea medie a particulelor de 24 nm.
- Suportul catalitic de γ -Al₂O₃ a fost obținut prin metoda sol-gel în prezența unor surfactanți anionici (acid lauric și acid stearic) și respectiv a unor surfactanți cationici (CTAB). Alumina mezoporoasă obținută a fost analizată structural, morfologic și textural. Suportul catalitic a fost calcinat la 600⁰C, timp de 2 ore. Pentru a se pune în evidență evoluția

fazei cristaline, precursorii de alumina au fost calcinați în intervalul de temperatură 500-1100°C. La temperatura de 500⁰- 800⁰C apare faza de gama alumina, la 900⁰C apare faza de delta alumina iar la 1100⁰C apare faza unică de alfa alumina. Analiza de difracție de raze X a pus în evidența alumina amorfă, cu structură cubică, obținută prin calcinarea precursorului la 600⁰C, 2 ore.

➤ Din izotermele de adsorbție – desorbție se observă că probele calcinate la 500⁰C, 4 ore prezintă cele mai mari suprafețe specifice. La concentrații ridicate de acizi carboxilici se observă scăderea valorilor suprafeței specifice.

➤ Surfactantul este complet îndepărtat la 500⁰C, temperatura de cristalizare a pereților de γ -Al₂O₃, este diferită și depinde de natura surfactantului. Probele de alumina preparate în prezență de acizi carboxilici cristalizează la temperaturi mai ridicate decât în cazul celor preparate în mediu alcalin în prezență de CTAB.

➤ Impregnarea s-a realizat prin metoda polioliol, metalele au fost depuse pe suprafața suportului, nu au intrat în rețeaua cristalină și nu au produs defecte de rețea.

➤ Pd/Al₂O₃, Pd-Sn/Al₂O₃ și Pd-Ag/Al₂O₃ au fost obținute prin metoda polioliol, ce a constat în reducerea simultană a precursorilor metalici direct pe suportul catalitic, în mediu alcalin la 140⁰C, timp de o oră.

➤ Pd/Al₂O₃ obținut prin metoda polioliol prezintă structură cubică și o suprafață specifică de 205 m²/g. Diametrul mediu al particulelor este de 12,5 nm.

➤ Pd-Sn/Al₂O₃ obținut prin metoda polioliol prezintă de asemenea structură cubică, iar pe difractogramă se observă apariția picurilor caracteristice particulelor bimetalice. Diametrul mediu al particulelor este de 10 nm și suprafața specifică este de 211 m²/g.

➤ Pd-Ag/Al₂O₃ prezintă structură cubică, diametrul mediu al particulelor fiind de 20 nm și suprafața specifică de 208 m²/g.

➤ CuTiO₃ a fost obținut prin metoda sol-gel și a fost calcinat la 600⁰C timp de 3 ore. Acest material a prezentat o suprafață specifică de 25,8 m²/g și dimensiunea medie a particulelor de 100nm.

➤ NiTiO₃ fost obținut de asemenea prin metoda sol-gel și a prezentat o suprafață specifică de 12,6m²/g, dimensiunea medie a particulelor de 100nm și dimensiunea medie a cristalitelor de 104nm.

➤ Ferita de nichel a fost obținută prin metoda co-precipitării și a prezentat o suprafață specifică de 3,1m²/g, dimensiunea medie a particulelor de 200nm și dimensiunea medie a cristalitelor de 50nm.

➤ Ferita de cupru a fost obținută prin metoda co-precipitării și a prezentat o suprafață specifică de 9,51m²/g, dimensiunea medie a particulelor de 100 nm și dimensiunea medie a cristalitelor de 48nm.

➤ În cazul studiului pentru oxidarea metanului cu aer, s-a obținut o conversie a metanului transformat cu temperatura de 91,02%, pentru materialul Pd-Sn/Al₂O₃. Conversia

metanului transformat cu temperatura în produși de reacție a fost monitorizată cu ajutorul unui gaz-cromatograf. Acest material prezintă o suprafață specifică de $211\text{m}^2/\text{g}$, diametrul mediu al porilor 10nm și dimensiunea medie a particulelor de 10nm . Temperaturile ridicate de 500°C și timpul de retenție mic, au favorizat conversia totală de metan.

➤ În cazul studiului pentru oxidarea toluenului cu aer, s-a obținut o conversie a toluenului transformat cu temperatura de 95% , pentru materialul $\text{Pd-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Analiza a fost efectuată cantitativ și s-a raportat la cantitatea de BaCO_3 obținută în vasul barbotor.

Bibliografie selectivă

1. M.Tsuji, P.Jiang, S.Hikino, S.Lim, R.Zano, S.M.Jang, S.H.Zoon, N.Ishigami, X.Tang and K. S.N. Kamarudin, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317, (2008), pp. 28-31;
4. J.Park, J.Joo, S.G. Kwon, Y.Jang, and T. Hyeon, in *Angew. Chem. Int. Ed.* vol. 46, (2007), 4630–4660;
5. B. Thiébaud, *Platinum Metals Rev.*, vol. 48, 2004, pp. 62-63;
12. Daniela Berger, Editura Printech, Bucuresti (2009), pp.10-18;
15. S. Selvakumar, A. P. Singh, in *Catal Lett* DOI 10.1007/s10562-008-9755-3, (2008);
16. Jagadish C. Ray, Kwang-Seok You, Ji-Whan Ahn, Wha-Seung Ahn, in *Microporous and Mesoporous Materials* 100 (2007), pp. 183–190;
26. Daniela Berger, **Gina Alina Traistaru**, Bogdan Stefan Vasile, Ioana Jitaru, Cristian Matei, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, vol. 72, Iss 1, (2010), pag. 113-121.
24. Younghun Kim, Pil Kim, Changmook Kim and Jongheop Yi, *Korean J. Chem. Eng.*, 22(2), 321-327 (2005).
42. Mohammadi M.R., Fray D.J, *Solid State Sciences* 12, (2010), 1629-1640;
48. Lin Y.J., Chang Y. H., Yang W. D., Tsai B. S., *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, (2006), 789–794;
51. Jitaru I., Oprea O., Manda F., Alexandru M. G., Stanescu M. D. and Stănică N., *Revue Roumaine de Chimie*, (2007), 52(10), 941–948;
58. A. Kale, S. Gubbala, R.D.K. Misra, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 277 (2004) 350–358;
63. **Gina Alina Trăistaru**, Cristina Ileana Covaliu, Ovidiu Oprea, Vasile Matei, Dorina Matei, Diana Cursaru, Ioana Jitaru, *Revista de Chimie* 8 (2011), 773-776;
65. B.Y. Jibril, A.Y. Atta, *International Journal of Hydrogen Energy*,(2011), 5951- 5959;
68. František Kovanda, Květa Jirátová, *Applied Clay Science* 10 (2011);
141. L.F. Liotta, *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 403–412;
159. Editors: B. Corain, G. Schmid and N. Toshima, Elsevier B.V. (2008);
203. Serghei Tanasoi, Gheorghit, Mitran, Nathalie Tanchoux, Thomas Cacciaguerra, Francois Fajula, Ioan Sandulescu, Didier Tichit, Ioan-Cezar Marcu, *Applied Catalysis A: General* 395 (2011) 78–86;
208. Stefania Albonetti, Rosa Bonelli, Romain Delaigle, Cristina Femoni, Eric M. Gaigneaux, Vittorio Morandi, Luca Ortolani, Cristina Tiozzo, Stefano Zacchini, Ferruccio Trifiro, *Applied Catalysis A: General* 372 (2010) 138–146;
212. **G. A. Traistaru**, C. I. Covaliu, V. Matei, D. Cursaru, I. Jitaru, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 6, No 3, September (2011), p. 1257-1263;

Lucrari publicate în reviste de specialitate

1. Daniela BERGER, **Gina Alina TRĂISTARU**, Bogdan VASILE, Ioana JITARU, Cristian MATEI, *Palladium nanoparticles synthesis controlled morphology obtained by polyol method*, in U.P.B., Sci.Bull. Series B, vol.72, ISSN 1454 -2331;
2. **TRAISTARU Gina Alina**, COVALIU Ileana-Cristina, OPREA Ovidiu, MATEI Vasile, MATEI Dorina, CURSARU Diana, JITARU Ioana, *M(II)Titanates as catalyst in toluene oxidation*, in Revista de Chimie, vol.62, no.8, 2011, pp.773-776, ISSN 0034-7752;
3. **TRAISTARU Gina Alina**, COVALIU Ileana Cristina, MATEI Vasile, CURSARU Diana, JITARU Ioana, *Synthesis and characterization of NiTiO₃ and NiFe₂O₄ as catalyst in toluene oxidation*, in Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 6, No 3, September 2011, p. 1257-1263, ISSN 1842 – 3582;
4. **G.A. Traistaru**, C.I. Covaliu, G.P. Gallios, D. Cursaru, I. Jitaru, *Removal of nitrate from water by two types of catalysts: Characterization and sorption studies*, Revista de Chimie, vol. 63, nr.3, 2012, pp. 268-271.

Conferințe

1. **9-12 septembrie Sinaia, 2009**, Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE XVI)
Poster: *Palladium nanoparticles synthesis with controlled morphology obtained by polyol method*
2. **15-17 septembrie București 2010**, International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries (ICOSECS 7 “Chemistry-Beauty and Application”)
Poster: *M(II)Titanates as catalyst in toluene oxidation*
3. **19-21 septembrie Nessebar, Bulgaria 2010**, Size-Dependent Effects in Materials for Environmental Protection and Energy Application (SizeMat 2)
Poster: *Mesoporous alumina obtained in the presence of different surfactants*
4. **26-28 noiembrie Timișoara 2010**, International Workshop “Global and Regional Environmental Protection”, GLOREP 2010 (B.EN.A)
Poster: *Nickel titanate obtained by autocombustion method as catalyst in toluene oxidation*
5. **26-27 mai Alba Iulia 2011**, International U.A.B.-B.EN.A Conference Environmental Engineering and sustainable development
Poster: *Removal of nitrate from water by two types of catalysts: characterizations and sorption studies*