



ACADEMIA ROMÂNĂ
ȘCOALA DE STUDII AVANSATE A ACADEMIEI ROMÂNE
DEPARTAMENTUL ȘTIINȚE EXACTE

INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU"

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**NANOMATERIALE OXIDICE STRUCTURATE CU
PROPRIETĂȚI CATALITICE ȘI FOTOCATALITICE SAU
CU ROL DE SUPORT ÎN SINTEZA DE CATALIZATORI
HIBRIZI ȘI BIOHIBRIZI**

Coordonator științific:

C.S.I Dr. Pârvulescu Viorica

Doctorand:

Burcin (căs. Filip) Mihaela

BUCUREȘTI
2016

CUPRINS

INTRODUCERE	1
I. STUDIU DE LITERATURĂ	4
I.1. Nanomateriale oxidice structurate.....	4
I.2. Aplicațiile nanomaterialelor oxidice structurate în cataliză.....	8
I.3. Nanomateriale oxidice structurate cu proprietăți fotocatalitice.....	10
I.4. Catalizatori biohibrizi obținuți prin suportarea de enzime pe nanomateriale oxidice structurate și activitatea catalitică a acestora	14
I.5. Catalizatori hibrizi obținuți prin suportarea de complecși organo-metalici pe nanomateriale oxidice structurate și activitatea lor catalitică	20
I.6. Reacții fotocatalitice și fotobioelectrice în fază lichidă realizate în prezență de nanomateriale oxidice sau biohibride.....	22
TEMA ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII EXPERIMENTALE	26
II. NANOMATERIALE OXIDICE STRUCTURATE ȘI FILME COMPOZITE UTILIZATE CA SUPORT ÎN SINTEZA DE CATALIZATORI HIBRIZI ȘI BIOHIBRIZI	29
II.1. Sinteza și caracterizarea structurii și texturii suptoșilor de silice mezoporoasă de tip MCM-41, MCM-48, SBA-15, KIT-6.....	29
II.2. Sinteza și caracterizarea structurii și texturii oxizilor dubli de Fe și Ti mezostructurați utilizați ca suport.....	42
II.3. Obținerea filmelor compozite cu oxizi de Fe și Ti dispersați în polimeri conductori de tip PAN și PPy.....	72
II.4. CONCLUZII PARȚIALE.....	80
III. OXIZI MICȘTI MEZOSTRUCTURAȚI CU PROPRIETĂȚI CATALITICE ȘI FOTOCATALITICE	82
III.1. Efectele metodei de sinteză și a conținutului de titan asupra proprietăților structurale, texturale și ale componentelor active ale catalizatorilor Pt-TiSBA-15.....	82
III.2. Proprietățile catalitice ale nanomaterialelor oxidice Pt-TiSBA-15.....	98
III.3. Sinteza și proprietățile catalizatorilor obținuți prin immobilizarea oxizilor de Fe și Ti pe silice de tip SBA-15.....	107
III.4. Proprietățile fotocatalitice ale nanomaterialelor oxidice FeTi-SBA-15.....	117

II.5. Sinteza și proprietățile catalizatorilor obținuți prin imobilizarea oxizilor de Ce și Ti pe silice de tip MCM-48.....	122
III.6. Proprietățile fotocatalitice ale nanomaterialelor oxidice CeTi-MCM-48.....	129
III.7. Sinteza și proprietățile catalizatorilor obținuți prin imobilizarea oxizilor de Ce, Pt și Ti pe silice de tip KIT-6.....	132
III.8. Proprietățile catalitice ale nanomaterialelor oxidice Pt-CeTiKIT-6.....	140
III.9. CONCLUZII PARȚIALE.....	143
IV. MATERIALE HIBRIDE ȘI BIOHIBRIDE OBȚINUTE PRIN IMOBILIZAREA DE COMPLECȘI ORGANO-METALICI ȘI DE ENZIME PE NANOMATERIALE OXIDICE STRUCTURATE.....	148
IV.1. Catalizatori biohibridi obținuți prin funcționalizarea suporturilor de silice mezostructurată și imobilizarea de enzime.....	148
IV.2. Activitatea catalitică a enzimelor imobilizate pe silice mezostructurată.....	161
IV.3. Catalizatori hibridi obținuți prin formarea complecșilor organometalici de tip bază Schiff cu Cu și Mn pe suprafața suporturilor de silice mezostructurată	163
IV.4. Activitatea catalitică a complecșilor organometalici de tip bază Schiff cu Cu și Mn suportați.....	181
IV.5. Materiale biohibride obținute prin imobilizarea de enzime pe nanooxizii micști cu Fe și Ti și pe filmele compozite conductoare.....	185
IV.6. Activitatea enzimelor imobilizate pe nanooxizii micști cu Fe și Ti și pe filmele compozite conductoare.....	188
IV.7. CONCLUZII PARȚIALE.....	192
CONCLUZII FINALE.....	196
DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE.....	200
BIBLIOGRAFIE.....	201
LISTA DE LUCRĂRI.....	212

Cuvinte cheie: silice mezoporoasă, MCM-41, MCM-48, SBA-15, KIT-6, Fe₂O₃-TiO₂, oxizi micști mezoporoși, metale tranziționale, Pt, Ti, surfactanți, tratament hidrotermal, imobilizare, complecși organometalici, baze Schiff, catalizatori, fotocatalizatori, enzime imobilizate, tilacoide imobilizate, degradare fotocatalitică, oxidare catalitică, impurități organice, reacții în fază lichidă, reacții în fază gazoasă, materiale electrozi fotocelule, proprietăți magnetice, proprietăți structurale, proprietăți optice.

INTRODUCERE

Importanța practică a nanomaterialelor oxidice este determinată de faptul că acestea pot fi folosite într-o gamă vastă de aplicații în multe domenii cum ar fi: electronică, agricultură, construcții, medicină, farmacie și nu în ultimul rând protecția mediului, datorită proprietăților unice, dependente de dimensiunea și structura poroasă a nanoparticulelor.

Literatura de specialitate arată că proprietățile specifice ale materialelor pe bază de nanooxizi sunt în directă corelație cu compoziția, morfologia și dimensiunea particulelor, porozitatea și caracteristicile optice.

Teza de doctorat contribuie la dezvoltarea cunoașterii într-un domeniu de mare actualitate pe plan internațional, cel al nanomaterialelor pe bază de oxizi mezostructurați cu aplicații în domeniul energetic, biomedical și al depoluării mediului, folosite pentru fabricarea de celule solare (fotoelectrochimice), transportori de medicamente și de fotocatalizatori pentru degradarea substanțelor poluante din mediul înconjurător. Posibilitățile multiple de utilizare ale acestor materiale argumentează importanța aplicativă a cercetărilor efectuate.

Scopul prezentei teze de doctorat a fost sinteza și caracterizarea de noi materiale hibride și bio-hibride pe bază de nanomateriale oxidice în vederea obținerii de catalizatori și biocatalizatori pentru procese de oxidare cu aplicații în depoluarea mediului sau realizarea de electrozi pentru celule fotobioelectrice.

Obiectivele care au stat la baza studiului experimental realizat au fost:

- ❖ Obținerea de nanomateriale oxidice cu structură poroasă și morfologie controlată prin utilizarea surfactanților în procesul de sinteză și a maturării prin tratament hidrotermal.
- ❖ Obținerea, prin funcționalizarea nanomaterialelor oxidice, de materiale compozite, hibride sau biohibride cu proprietăți catalitice, fotocatalitice, biofotocatalitice.
- ❖ Obținerea de catalizatori bi și trimetalici cu proprietăți catalitice în procesele de oxidare în fază lichidă sau gazoasă.
- ❖ Corelarea metodelor de sinteză utilizate cu proprietățile structurale, texturale, magnetice, electrochimice și catalitice ale materialelor obținute.
- ❖ Studiul efectelor funcționalizării suprafeței asupra proprietăților catalizatorilor hibridi sau biohibridi obținuți.
- ❖ Studiul efectului suportului anorganic sau compozit asupra proprietăților biocompușilor imobilizați.

Structura tezei:

În prima parte a tezei (**Capitolul I**) sunt sistematizate datele de literatură cu privire la prepararea, caracterizarea și utilizarea nanomaterialelor oxidice. Caracteristicile specifice și diversitatea domeniilor de aplicabilitate reliefate în literatura de specialitate au determinat studierea acestora.

Partea a doua a lucrării cuprinde rezultatele cercetărilor originale realizate cu scopul obținerii de noi materiale oxidice structurate cu proprietăți catalitice și fotocatalitice sau utilizate ca suport pentru obținerea de catalizatori hibridi și biohibridi cu potențial aplicativ în domeniul materialelor.

Astfel, **capitolul II** este un studiu comparativ privind metodele de sinteză pentru suporturile mezoporoase pe bază de silice cu structură poroasă controlată obținute prin tratament hidrotermal asistat de surfactanți. S-au sintetizat suportii de silice mezostructurată de tip MCM-41, prin metode publicate în literatură, și MCM-48, SBA-15 și KIT-6, prin metode proprii de sinteză. S-au comparat proprietățile tipurilor de silice mezoporoasă obținute.

Pe lângă oxizii pe bază de silice, s-au sintetizat, în prezența surfactanților și tratament hidrotermal, oxizi micști pe bază de fier și titan. S-au utilizat surfactanți diferiți de tip anionic, cationic și neionic. Oxizii de fier și titan au fost utilizați pentru obținerea de materiale compozite cu polimeri conductori (polianilina, polipirol) în vederea folosirii lor ca suport pentru imobilizarea de enzime și bioentități fotosensibile utilizate în celulele fotobioelectrice.

Proprietățile materialelor obținute au fost puse în evidență prin diferite metode de caracterizare: analiză elementală, adsorbție-desorbție de azot, difracție de raze X (XRD), spectroscopie UV-Vis, IR (FTIR), Raman și XPS, microscopie electronică de baleiaj SEM și de transmisie TEM. Este prezentată structura tipică materialelor mezoporoase cu structură ordonată hexagonală (MCM-41, SBA-15) sau cubică (MCM-48, KIT6) și morfologia nanoparticulelor oxidice precum $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ cu o distribuție îngustă a dimensiunii particulelor. Este prezentat, de asemenea, efectul tipului de surfactant utilizat asupra proprietăților nanoparticulelor oxidice (proprietățile magnetice, structura cristalină, forma și dimensiunea particulelor, energia benzii interzise etc).

În **capitolul III** sunt prezentate comparativ efectele metodei de sinteză asupra proprietăților catalizatorilor. S-a evidențiat importanța condițiilor de preparare: tratamentul de autoclavizare, diversitatea surfactanților folosiți, efectul metalelor imobilizate etc.

Sunt prezentate noi materiale pe bază de pulberi de oxid de siliciu cu oxizi ai metalelor tranziționale (Pt, Ti, Fe) și dopate cu ioni ai metalelor nobile (Pt) dar și ioni ai pământurilor rare (Ce). Doparea pulberilor SiO_2 a permis utilizarea lor cu succes ca fotocatalizatori în degradarea unor coloranți (metiloranj), datorită proprietăților optice și morfo-structurale speciale pe care le dețin aceste pulberi, a compușilor organici care se găsesc uzual în apele uzate (fenoli) dar și a hidrocarburilor.

Materialele obținute au fost caracterizate prin metode specifice pulberilor: suprafață specifică BET și porozitate, difracție de raze X - XRD, spectroscopie UV-Vis, spectroscopie de absorbție în infraroșu (FTIR), microscopie electronică de baleiaj SEM și de transmisie TEM, analiză elementală,

iar evaluarea activității fotocatalitice s-a realizat în urma reacției catalitice prin măsurători de cromatografie de gaze și spectroscopie UV-Vis.

Capitolul IV prezintă obținerea de catalizatori hibridi și biohibridi și determinarea activității acestora. Catalizatorii hibridi au fost obținuți prin formarea complexilor organometalici de tip bază Schiff de Cu și Mn pe suprafața suportilor de silice mezostructurată iar catalizatorii biohibridi au fost obținuți prin funcționalizarea suportilor de silice mezostructurată și imobilizarea de enzime (lacaza) și prin imobilizarea de enzime (bilirubin-oxidaza) sau bioentități fotosensibile (tilacoide) pe nanoparticulele de oxizi de fier și titan și pe materiale compozite cu polimeri conductori și nanoparticule oxidice cu Fe și Ti.

Materialele biohibride au fost caracterizate prin difracție de raze X, analiză termică, adsorbție-desorbție de azot, spectroscopie IR, UV-Vis-NIR, Raman și XPS, microscopie SEM, TEM și confocala cu fluorescență. Eficiența imobilizării a fost investigată cu un microscop confocal de fluorescență iar activitatea enzimatică a materialelor hibride a fost monitorizată într-o celulă Clark, prin măsurare a vitezei producției de oxigen în prezența unui acceptor artificial de electron. Producția oxigenului sub o sursă de lumină a fost utilizată ca indicator al activității enzimatice și a eficienței conversiei fotochimice a materialelor hibride.

Activitatea catalitică a complexilor de Cu(II) și Mn(III) cu baze Schiff derivate de la aldehide și cetone, imobilizate pe diferiți suportii de silice funcționalizați este evaluată prin reacții de oxidare a compușilor organici (ciclohexena, alcool benzilic, alcool izobutilic și 1-buten-3-ol).

În cadrul tezei am abordat o diversitate de nanomateriale oxidice anorganice sau hibride, cu aplicații diverse atât în procesele catalitice, fotocatalitice sau fotoelectrocatalitice atât ca material activ cât și ca suport. În acest scop au fost sintetizate și studiate materiale și procese de interes actual atât din punct de vedere științific cât și aplicativ.

Rezultate experimentale și discuții:

Oxizi micști mezostructurați cu proprietăți catalitice și fotocatalitice

S-au obținut și caracterizat comparativ silicii mezoporoase cu structură hexagonală (2D) de tip MCM-41, respectiv SBA-15 și silicii cu structură (3D) de tip MCM-48, respectiv KIT-6.

Încorporarea metalelor în rețelele mezoporoase cu structură ordonată a permis obținerea de catalizatori foarte activi și selectivi în reacțiile de oxidare în fază lichidă și gazoasă a compușilor organici. Activitatea catalitică, în majoritatea cazurilor, a fost rezultatul funcționalizării sitelor siliciilor mezoporoase cu ioni ai metalelor tranziționale prin incorporarea acestora în rețea sau prin suportarea direct pe suprafață.

S-au preparat astfel noi materiale pe bază de silicii mezoporoase cu oxizi ai metalelor tranziționale (Ti, Fe) și dopate cu ioni ai metalelor nobile (Pt) dar și ioni ai pamânturilor rare (Ce). Doparea siliciilor mezoporoase a permis utilizarea lor cu succes ca și catalizatori și fotocatalizatori în

degradarea unor coloranți (metiloranj), a compușilor organici care se găsesc uzual în apele uzate (fenoli) dar și a hidrocarburilor.

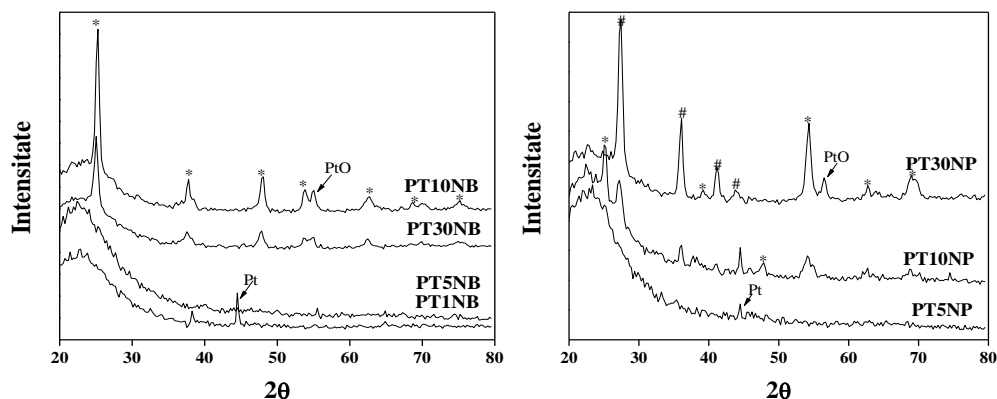


Fig. 1. Difractogramele de raze X ale materialele mezoporoase de tip PtTi-SBA-15

Materialele Ti-SBA-15 au fost sintetizate folosind metode diferite (utilizând ca sursă de titan butoxidul sau peroxititanatul), cantități diferite de titan dar aceeași sursă de siliciu (TEOS). Materialele hibride bimetalice au fost obținute prin metoda impregnării folosind o soluție apoasă de acid hexacloroplatinic, respectiv o soluție de azotat de fier nonahidrat. Fazele cristaline ale anatasului și rutilului au fost detectate prin difracția de raze X și sunt prezentate în figura 1.

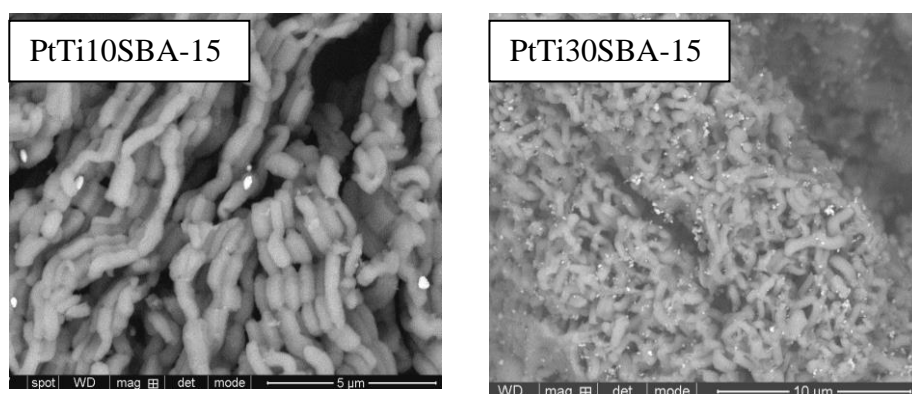


Fig. 2. Imagini SEM ale ale probelor PtTi-SBA-15

Imaginile SEM (Fig. 2) au pus în evidență păstrarea morfologiei tipice acestor materiale, și anume o morfologie de tip bare dar și o dispersie ridicată a paltinei pe suprafața acestor tipuri de materiale.

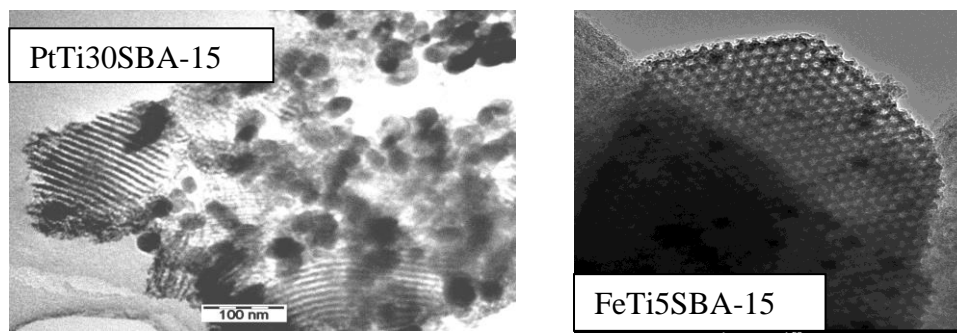


Fig. 3. Imagini TEM ale ale probelor PtTi-SBA-15 și FeTi-SBA-15

Imaginile TEM ale materialelor (Fig. 3) au indicat păstrarea simetriei hexagonale, a dimensiunilor nanometrice de particulelor, prezența canalelor mezoporoase dar și eficiența imobilizării metalelor.

Valorile energiilor benzii interzise pentru probele FeTi-SBA-15 sunt listate în tabelul 1 și prezintă o deplasare către valori mai mici odată cu introducerea conținutului de Fe^{3+} , ceea ce arată comportamentul fotoresponsiv în vizibil al materialelor spre deosebire de materialele de tip Ti-SBA-15 care prezintă valori mai ridicate ale energiei benzii interzise de $\sim 3,5$ ce indică o fotoactivitate crescută în regiunea UV.

Tabel 1. Parametri fizici ai siliciilor mezoporoase de tip Ti-SBA-15 și FeTi-SBA-15

Proba	DBTS	DPTS	BITS	PITS	DBTFS	DPTFS	BITFS	PITFS	PTFS
Energia benzii interzise (eV)	3,75	2,97	3,64	3,22	1,63	1,66	1,63	1,65	1,66

Materialele de tip Ti-SBA-15 și PtTi-SBA-15 au fost testate în reacții de oxidare a ciclohexenei cu apă oxigenată în condiții UV ($\lambda = 254$ nm) dar și la întuneric. Catalizatorii bi și trimetalici pornind de la Pt, Ti, Ce immobilizați pe suportți de SBA-15 și KIT-6 sunt activi în reacția de oxidare a metanului. În cazul probelor fără platină activitatea este semnificativă în cazul prezenței titanului ca oxid (rutil sau anatas).

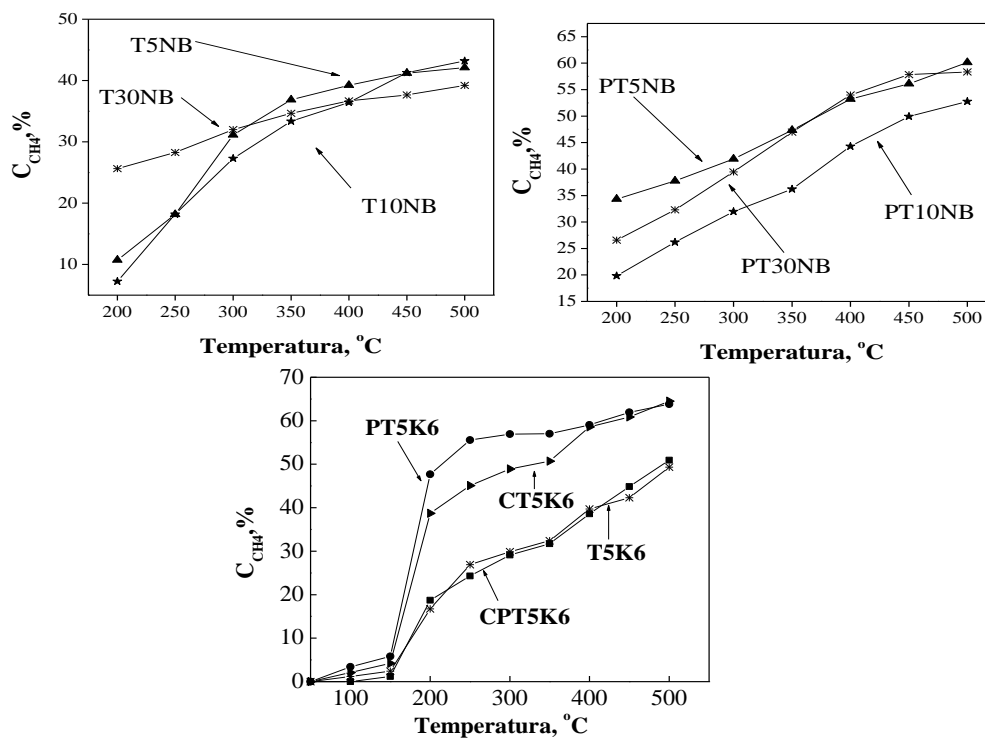


Fig. 4. Efectul compoziției și concentrației probelor în oxidarea catalitică a metanului

Într-o primă etapă s-a urmărit efectul concentrației titanului asupra activității catalitice a în procesul de oxidare a metanului dar și efectul adăugării celorlalte metale asupra activității catalitice în oxidarea metanului (Fig. 4).

Activitatea fotocatalitică a materialelor de tip Ti-SBA-15, FeTi-SBA-15 a fost testată prin măsurarea gradului de degradare al metiloranjului în prezența radiației din domeniul vizibil și a unei lămpi UV cu lungimea de undă 254 nm (Fig. 5).

În cazul probelor Ti-SBA-15, FeTi-SBA-15 se observă o creștere a eficienței de degradare în timp a soluției de MO în condiții UV pentru materialele obținute prin impregnare.

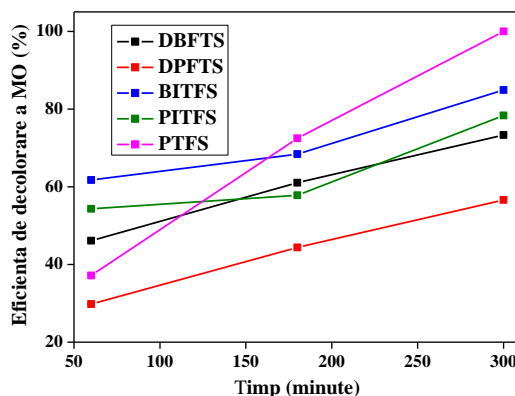


Fig. 5. Influența compoziției catalizatorilor la degradarea soluției de MO $1 \cdot 10^{-5}$ M în funcție de timp (UV-254 nm, t=60, 180, 300 min, m cat.=1 mg)

Materiale hibride și biohibride obținute prin imobilizarea de complecși organo-metalici și enzime pe nanomateriale oxidice

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

Deoarece, în urma funcționalizării s-a observat păstrarea caracteristicilor într-un procent mai ridicat pentru SBA-15 și MCM-48, acești doi suporturi au fost folosiți pentru imobilizarea lacazei prin adsorbție și cuplare covalentă.

Cantitățile de proteină imobilizată în diferitele solide testate s-a determinat prin analiză termogravimetrică din curbele TG/DTA. Cele mai bune randamente de imobilizare s-au obținut în cazul legăturilor covalente realizate pe suportii de silice de tip SBA-15 funcționalizați cu gruparea amino și SBA-15 funcționalizați cu gruparea epoxi din GPTMS. Introducerea funcțiunii $-NH_2$ și cuplarea cu glutaraldehida sau introducerea glicinei pe suprafața internă a porilor a condus la o creștere a cantității de enzimă imobilizată, probabil datorită unor interacții mai puternice între grupările funcționale ale enzimei ($-NH_2$, $-COOH$, $-OH$, $-SH$) și cele de pe suprafața suportului.

Catalizatori hibridi obținuți prin formarea complecșilor organometalici de tip bază Schiff cu Cu și Mn pe suprafața suportilor de silice mezostructurată

Complecșii de Cu (II) și Mn (II) cu liganzi bază Schiff au fost sintetizați în trei etape: (i) funcționalizarea post-sinteză a silicei mezoporoase cu APTES, (ii) formarea bazei Schiff pe suporturile de silice amino-funcționalizate (iii) formarea in situ a complecșilor metalici. Obținerea in-situ a bazei Schiff s-a realizat prin imobilizarea aldehidei sau cetonei corespunzătoare pe o silice aminofuncționalizată.

Analiza elementală a confirmat participarea la sinteza bazei Schiff a grupării aminopropil grefată pe suprafața suportului de silice în proporție de 39-89%, prin condensarea cu aldehida sau cetona corespunzătoare iar difractogramele de raze X la unghiuri mici, înainte și după funcționalizarea cu grupări amino, au prezentat picurile specifice acestor tipuri de materiale.

Parametrii texturali ai complecșilor metalici imobilizați pe suportii mezoporoși au fost mai mici comparativ cu suportii silicici, aceste rezultate confirmând localizarea complecșilor în interiorul mezoporiilor și nu doar pe suprafața exterioară.

Activitatea catalitică a complecșilor de Cu(II) și Mn(III) cu baze Schiff derivate de la 2-furaldehidă (Fur), 2-hidroxi-acetilfenolul (Hyd) sau 2-furilmetilcetonă (Met), imobilizați pe diferiți suportii de silice funcționalizați a fost evaluată prin reacții de oxidare a compușilor organici.

Sinteza și caracterizarea structurii și texturii oxizilor dubli de Fe și Ti mezostructurați utilizați ca suport

S-au sintetizat nanomateriale oxidice prin tratament hidrotermal asistat de surfactanți. Pentru obținerea de noi oxizi nanostructurați de fier și titan s-au utilizat surfactanți diferiți de tip anionic, cationic și neionic. Materialele obținute au fost caracterizate prin difracție de raze X, microscopie electronică și confocală de fluorescență, adsorbție-desorbție de azot, spectroscopie IR, UV-Vis-NIR, Raman, XPS.

Așa cum se arată în figura 6, difractogramele prezintă liniile de difracție predominante caracteristice α -Fe₂O₃ pentru toate probele, însoțite de benzi foarte slabe ale TiO₂ în faza rutil. Faza α -Fe₂O₃ romboidică este indexată cu simbolul "#" și TiO₂ în forma rutil "o". Din figură se observă modificarea intensităților picurilor fapt ce se datorează atât dimensiunilor diferite de particule determinate de folosirea diferiților surfactanți dar și intrării titanului în rețeaua hematitului.

Imaginile TEM au pus în evidență formarea nanoparticulelor (2-20 nm) uniformitatea acestora, simetria sferică, elipsoidală sau de nanobare a acestora și prezența mezoporozității dată de spațiile dintre particule.

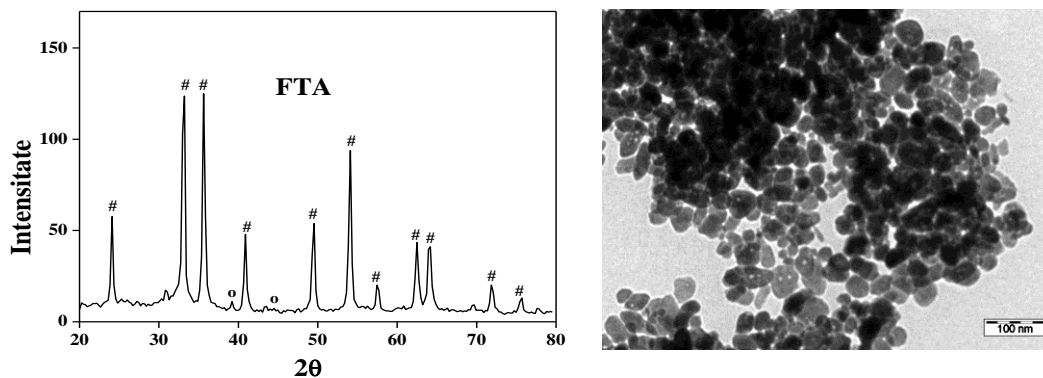


Fig. 6. Difractograma de raze X și imaginea TEM a Fe₂O₃/TiO₂ (Proba FTA a fost sintetizată utilizând surfactantul anionic dodecilsulfatul de sodiu)

Rezultatele obținute din măsurătorile de spectroscopie UV-Vis au aratat faptul că proprietățile optice ale pulberilor sunt afectate de introducerea diverșilor surfactanți în procesul de sinteză ducând la o îngustare a lățimii benzii interzise.

A fost propus mecanismul proceselor de formare ale oxidilor micști de fier și titan. (Fig. 7). Ordonarea acestor specii în mediul apos a fost determinată de organizarea surfactanților, de natura speciilor prezente în stratul exterior al micelilor, natura speciilor metalice în mediul apos și interacțiile acestora.

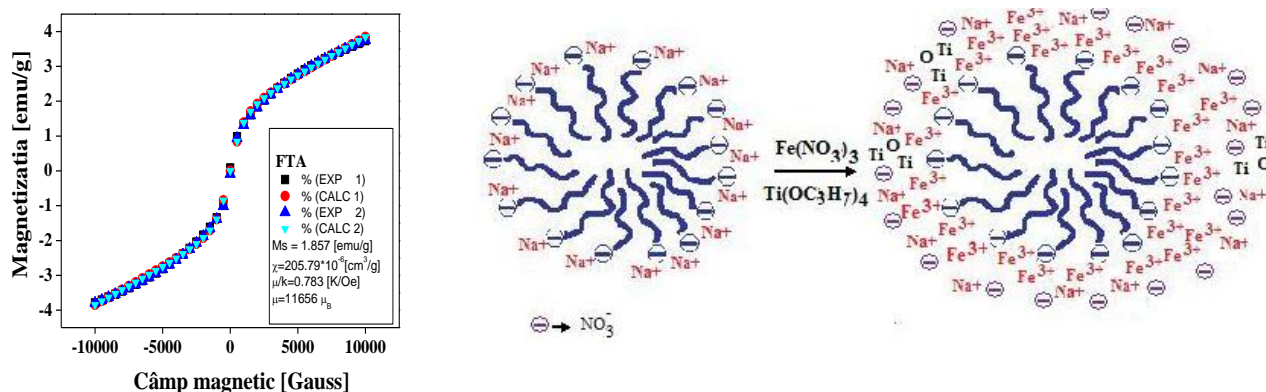


Fig. 7. Dependența de câmp magnetic a magnetizației izotermei și mecanismul procesului de formare pentru proba FTA

În concluzie, surfactanții utilizați au favorizat forme de organizare diferită a speciilor metalice, o distribuție diferită a acestora pe suprafață și în volum și formarea unor oxizi micști cu proprietăți structurale și magnetice diferite.

Nanomaterialele oxidice, pe baza de fier și titan, obținute prin tratament hidrotermal asistat de surfactanți au fost folosite ca suporturi pentru imobilizarea enzimelor și a unor bioentități fotosensibile. Nanoparticulele oxidice obținute s-au încorporat în matricea unor polimeri conductori în vederea obținerii de straturi compozite subțiri. Polimerii conductori s-au sintetizat în timpul încorporării nanoparticulelor oxidice, obținându-se straturi subțiri în ideea obținerii de electrozi pentru celule fotobioelectrice.

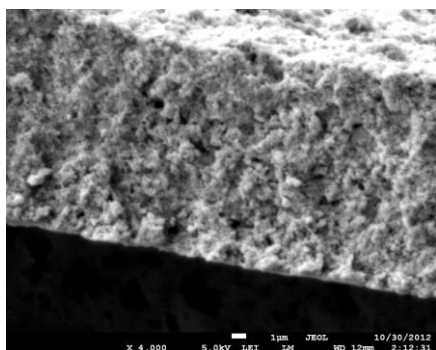


Fig. 8. Imaginile SEM ale filmului compozit CHIT/PANI

În scopul preparării de filme compozite electroactive au fost utilizați polimerii sintetizați, respectiv polianilina și polipirolul. În afara acestor polimeri, au fost preparate o serie de filme organic-anorganice pe bază de chitosan și nanoparticule oxidice.

Materiale biohibride obținute prin imobilizarea de biocompuși pe nanooxizii micști cu Fe și Ti și pe filmele compozite conductoare

Membranele tilacoide reprezintă pliurile membranei interne în cadrul cloroplastelor din frunzele plantelor, responsabile pentru reacțiile dependente de lumină în procesul de fotosinteză care realizează conversia energiei solare în energie chimică. Tilacoidele precum și cloroplastele întregi nu sunt stabile în stare izolată. Prin urmare, o modalitate de a exploata proprietățile lor fotosintetice este de a dezvolta sisteme hibride care încorporează speciile biologice și conferă protecție menținând în același timp funcțiile biologice.

Extracția cloroplastelor s-a realizat din frunzele de spanac după o metodă din literatură. Imobilizarea s-a realizat prin adsorbție și legarea covalentă atât pe oxid cât și pe filmul compozit.

Eficiența imobilizării a fost investigată cu un microscop confocal de fluorescență. Conținutul de clorofilă al celulelor este legat de performanța fotosensibilitatea lor și de numărul de celule vii. Astfel, se observă păstrarea activității celulelor și după imobilizare. Dacă celulele ar fi murit în urma procesului de imobilizare, materialul nu ar mai fi prezentat fluorescență (Fig. 9).

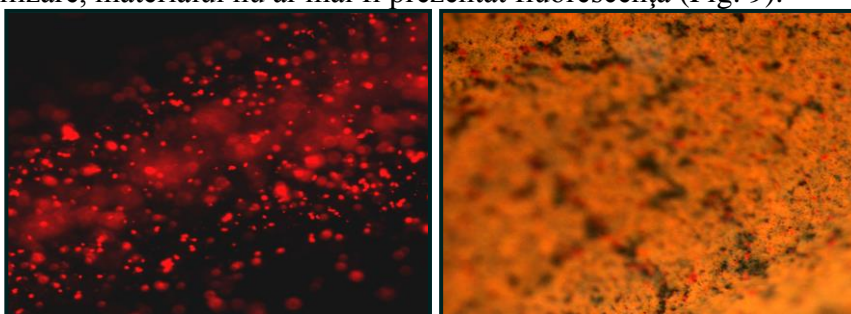


Fig. 9. Analiza prin micoscopia confocală de fluorescență (stânga) și în câmp luminos (dreapta) pentru tilacoidele imobilizate pe filmul compozit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (FTS)/CHIT/PANI

Activitatea enzimatică a materialelor hibride a fost monitorizată prin măsurarea ratei producție de oxigen. Producția oxigenului sub o sursă de lumină este un indicator al activității enzimaticice și a eficienței conversiei fotochimice a materialelor hibride. Aceasta s-a măsurat prin compararea valorilor activității tilacoizidelor în suspensie și imobilizate (Fig. 10).

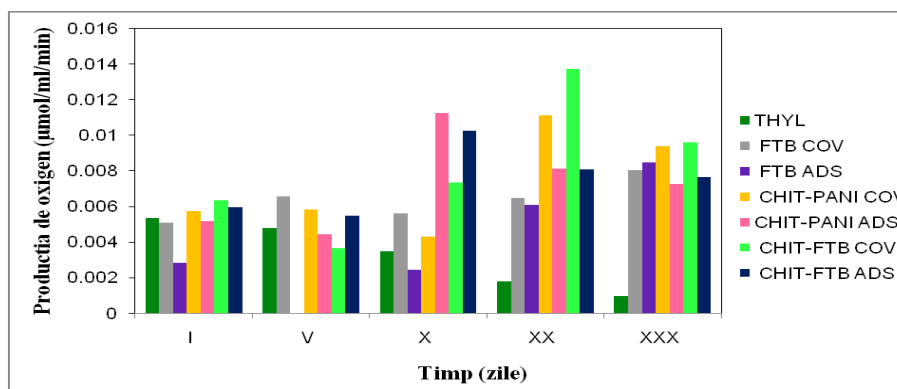


Fig. 10. Producția oxigenului în timp ($\mu\text{mol/ml/min}$) realizată de materialele hibride

S-a observat o activitate mai mare pentru tilacoidele imobilizate decât pentru cele în suspensie.

Figura 10 arată capabilitatea materialelor hibride de a produce oxigen timp de peste o lună.

CONCLUZII FINALE

- S-a realizat un studiu comparativ al proprietăților unor reprezentanți semnificativi ai siliciilor mezoporoase cu structură ordonată de tip MCM-41, MCM-48, SBA-15 și KIT-6, urmărindu-se caracteristicile structurii poroase și posibilitățile de funcționalizare a suprafeței acestora și s-au obținut metode proprii de sinteză pentru silicea mezoporoasă de tip MCM-48 și SBA-15.
- Proprietățile texturale și structurale ale acestora au fost controlate prin varierea parametrilor de sinteză: raportul molar tensioactiv/sursă de silice, pH, temperatură, tarie ionică, co-solvent, regimul tratamentului hidrotermal și al tratamentului post-sinteză.
- Toate materialele sintetizate au fost caracterizate printr-o diversitate de metode utilizate în prezent în toate laboratoarele lumii precum: difracție de raze X (la unghiuri mici și unghiuri mari), adsorbție-desorbție de azot, microscopie SEM și TEM, EDX, XPS, XAS, XRF, spectroscopie FTIR, UV-Vis, Raman, analiză termică, absorbție atomică, magnetometrie.
- Au fost puse în evidență efectele metodei de sinteză și a metalelor introduse asupra proprietăților catalizatorilor obținuți.
- Materialele de tip Ti-SBA-15 și PtTi-SBA-15 s-au dovedit catalizatori activi în reacția de oxidare a ciclohexenei cu apa oxigenată atât în condiții fotocatalitice cât și catalitice. Rezultatele obținute au pus în evidență efectul metodei de sinteză (imobilizarea titanului), a concentrației de titan cât și celui de-al doilea metal (platina) asupra performanțelor catalitice. Catalizatorii PtTi-SBA-15 au fost testați, de asemenea, în reacții de oxidare a metanului din aer punându-se în evidență efectul compoziției și metodei de sinteză asupra activității catalitice.
- Materialele de tip FeTi-SBA-15 s-au dovedit fotocatalizatori activi atât în reacția de degradare a fenolului cât și a metiloranjului aflate ca impurități în apă, punându-se în evidență obținerea unor materiale care se pot folosi în procesele fotocatalitice de depoluare a apelor atât în prezența radiației din vizibil cât și UV.
- Ti-MCM-48 și CeTi-MCM-48 au fost testați în degradarea fenolului sau a metiloranjului, prezenți ca impuritate în soluții apoase în prezența radiației UV.
- Proprietățile catalitice ale materialelor de tip Ti-KIT-6 și iCeTi-KIT-6, iPtTi-KIT-6 și CePtTi-KIT-6 au fost testate prin oxidarea în fază gazoasă a metanului și a CO din aer și în reacții de oxidare a metanului din aer.
- Materialele hibride de tip complecși de Cu(II) și Mn(III) cu liganzi bază Schiff au fost testate catalitic în reacții de oxidare a compușilor organici (ciclohexenă și alcooli)
- S-au preparat nanooxizi micști ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) cu structură mezoporoasă obținuți prin tratament hidrotermal asistat de diferiți surfactanți.

- S-au preparat și caracterizat filme compozite electroactive prin sinteza polimerilor conductori (anilina, polipirol) într-un amestec cu pulbere oxidică și polimer flexibil (chitosan).
- Pentru tilacoidele și enzimele immobilizate s-a studiat variația activității în timp după imobilizare, punându-se în evidență creșterea activității și a timpului de viață.
- Prin încorporarea de oxizi fotosensibili cu enzime (bilirubinoxidaza) sau bioentități fotosensibile (tilacoide) în sinteza directă a filmelor de polimeri conductori s-au obținut materiale hibride cu potențiale aplicații în realizarea electrozilor biofotocelulelor.