

**RAPORT ȘTIINȚIFIC: ETAPA I**

**PRECURSORI PENTRU BIOPOLIMERI ȘI AMINOACIZI ESENȚIALI  
DIN DERIVAȚI AI BIOMASEI**

**DIRECTOR DE PROIECT:**

**Lector dr. GHEORGHÎA MITRAN**

## Activitati pe anul 2021:

### Etapa 1

*Dezvoltarea unui model experimental de sinteză a  $Fe_3O_4$  modificat cu Co; preparare, caracterizare și performanțe catalitice (dehidrogenare oxidativă și hidrogenare acid malic în scopul obținerii de precursori ai biopolimerilor și aminoacizilor esențiali)*

#### A I.1. Sinteza catalizatorilor $Fe_3O_4$ modificați cu Cobalt

Această etapă a avut ca scop sinteza de catalizatori oxizi micști de cobalt-fier cu formula  $Co_xFe_{3-x}O_4$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$ ), printr-o metodă simplă și rentabilă, ca de exemplu coprecipitarea sărurilor de cobalt și fier cu carbonat de amoniu. Aproximativ 3.5 g din fiecare catalizator au fost sintetizate, utilizând ca precursori pentru fier și cobalt azotații respectivi. În timpul preparării, pe lângă raportul atomic dintre Co și Fe, au fost modificați și o serie de alți parametri, ca de exemplu: temperatura de calcinare (400-500°C), raportul dintre agentul de precipitare și Co+Fe, precum și concentrațiile de metal în soluție (10-15%).

Catalizatorii obținuți sunt prezentați în **Tabelul 1**.

**Tabelul 1.** Catalizatori  $Co_xFe_{3-x}O_4$  obținuți prin coprecipitare.

	Catalizator	x	$(NH_4)_2CO_3/(Co+Fe)$	Temp. calcinare (°C)	Conc.soluțiilor
1	$Co_0Fe$	0	1	500	10
2	$Co_1Fe$	0.05	1	500	10
3	$Co_2Fe$	0.10	1	500	10
4	$Co_3Fe$	0.15	1	500	10
5	$Co_3Fe(2)$	0.15	1	500	15
6	$Co_3Fe(1/2)400$	0.15	2	400	10
7	$Co_3Fe(1/2)500$	0.15	2	500	10

#### A I.2. Caracterizarea catalizatorilor preparați

Catalizatorii sintetizați au fost caracterizați prin difracție de raze X (XRD), determinări de suprafață specifică (BET), spectroscopie IR cu reflectanță difuză (DRIFT), spectroscopie în ultraviolet și vizibil (UV-Vis), spectroscopie Raman și spectroscopie de fotoelectroni de raze X (XPS).

Pentru caracterizarea structurală a materialelor a fost utilizat un difractometru de raze X, Bruker-AXS D8 Advance. Fazele identificate au fost cea corespunzătoare structurii romboedrice

( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a hematitei, precum și cea corespunzătoare structurii cubice a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (în cazul catalizatorilor preparați cu exces de agent de precipitare).

Nu au fost identificate alte faze structurale specifice oxidului de Co, ceea ce înseamnă că atomii de Co fac parte din structura hematitei, înlocuind atomii de Fe din rețea sau că oxidul de Co, dacă se formează, este amorfizat.

Benzi corespunzătoare vibrației rețelei hexagonale a hematitei (la aproximativ 500 și 690  $\text{cm}^{-1}$ ) au fost observate și în spectrele DRIFT, determinate cu ajutorul unui spectrometru Jasco FT/IR 4700 tip A. Absorbția de radiație electromagnetică din domeniul UV-Vis, realizată cu ajutorul unui spectrofotometru Jasco V-650 UV-Vis, a evidențiat prezența speciilor octaedrice izolate [ $\text{FeO}_6$ ], în special la catalizatorul calcinat la 400°C, dar și prezența  $\text{Fe}^{3+}$  în ambele simetrii (Oh și Td) precum și apariția de benzi atribuite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bulk. Cobaltul este prezent atât sub formă de  $\text{Co}^{2+}$  în coordinare tetraedrică, cât și sub formă de  $\text{Co}^{3+}$  în simetrie octaedrică.

### **A I.3. Dehidrogenarea oxidativă și hidrogenarea acidului malic**

Probele preparate au fost investigate în dehidrogenarea oxidativă precum și în reacția de hidrogenare a acidului L-malic. Producții de reacție au fost acidul piruvic, malonic și oxaloacetic și, de asemenea, cantități mici din esterii acestora, în reacția de dehidrogenare oxidativă. În reacția de hidrogenare ca produși de reacție s-au obținut 3-hidroxi-butiro lactona (3-HBL), 1,2,4-butantriol (1,2,4-BT) și 1,4-butandiol (1,4-BD).

Soluții de acid malic 2%, 5% și 10% (5 g soluție) în solvenți cum ar fi etanol, metanol sau apă și catalizator 1% procente de masă (raportat la masa amestecului de reacție) au fost supuse oxidării, utilizând ca oxidant oxigenul din aer, care a fost barbotat prin soluție (20  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), în timp ce temperatura de reacție a fost menținută la 50°C, cu ajutorul unui termostat. Probe din producții de reacție au fost luate la fiecare 30 de minute și analizate folosind un cromatograf GC K072320 Thermo-Quest echipat cu detector FID și o coloană capilară DB-5.

Hidrogenarea catalitică a acidului L-malic a fost efectuată într-un reactor de tip autoclavă din oțel inoxidabil cu agitare magnetică (16 mL, HEL Limited), la două temperaturi (100 și, respectiv, 150°C) și o presiune inițială a hidrogenului de 3-5 bari. Catalizatorul (0,05 g) a fost introdus în 5 g dintr-o soluție apoasă de acid malic 5-10%.

Cea mai mare valoare a conversiei s-a obținut utilizând ca solvent apa, în timp ce randamentul în acid oxaloacetic este mai mare când se utilizează etanolul ca solvent. Conversia

acidului malic creștere odată cu creșterea conținutului de cobalt, evidențiind rolul pozitiv jucat de Co.

#### **A I.4. Diseminarea rezultatelor prin publicații și participarea la conferințe naționale și internaționale**

1. A green way for pyruvic acid synthesis from biomass-derived L-malic acid on tetrahedral versus octahedral cobalt sites/hematite, Gheorghita Mitran, Adriana Urdă, Octavian Dumitru Pavel, Ștefan Neațu, Mihaela Florea, Florentina Neațu, Biomass Conversion and Biorefinery, Submission ID: BCAB-D-21-01831

2. La-H-zeolites: efficient catalysts for acetic acid ketonic decarboxylation and esterification, Gheorghita Mitran, Shaojiang Chen, Wenyu Huang, Dong-Kyun Seo, J Chem Technol Biotechnol 2021; 96: 2022–2032

3. Malic acid oxidative dehydrogenation over iron-cobalt mixed oxides, Gheorghita Mitran, Mihaela Florea, Octavian-Dumitru Pavel, Adriana Urda, Florentina Neatu, The 2nd International Electronic Conference on Catalysis Sciences—A Celebration of Catalysts 10th Anniversary, 15-30 octombrie 2021, Poster, <https://doi.org/10.3390/ECCS2021-11108> (registering DOI), <https://sciforum.net/paper/view/11108>

4. A new approach in the synthesis of LDH-type materials used in the condensation reaction, Silvana Denisa Mihăilă, Bogdan Cojocaru, Gheorghita Mitran, Mihai Cosmin Corobea, Octavian Dumitru Pavel, Rodica Zăvoianu, The 2nd International Electronic Conference on Catalysis Sciences—A Celebration of Catalysts 10th Anniversary, Poster <https://doi.org/10.3390/ECCS2021-11146> (registering DOI), <https://sciforum.net/paper/view/11146>

5. New approaches in synthesis of 2D LDH-type materials used in the Claisen-Schmidt condensation, Silvana-Denisa Mihăilă, Bogdan Cojocaru, Bogdan Jurca, Octavian-Dumitru Pavel, Gheorghita Mitran, Rodica Zăvoianu, Vasile I. Pârvulescu, Contemporary Solution for Advanced Materials with high impact on Society, CoSolMat 2021, 11-15 octombrie, Bucuresti, Romania, Oral Presentation, <https://chimie.unibuc.ro/edu/greencam/index.php/workshop-2021>

6. Oxidative Dehydrogenation and Hydrogenation of Malic Acid over Transition Metal Oxides, Gheorghita Mitran, Adriana Urdă, Mihaela Florea, Octavian Dumitru Pavel, Florentina Neațu, Advances in Catalysis Engineering, December 20-21, 2021 - United Arab Emirates, Dubai, Oral Presentation, Paper Code 21AE120073