## UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI FACULTATEA DE CHIMIE ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE

# TEZĂ DE DOCTORAT

### ABSTRACT

## MATERIALE ACIDO-BAZICE PENTRU PROCESE CHIMICE VERZI ȘI DURABILE

Student doctorand: Magdi A. Belkassim EL. Fergani Coordonator științific: Prof. Dr. Vasile I. Pârvulescu

**Comisie:** 

Președinte: Prof. Dr. Camelia BALA Coordonator: Prof. Dr. Vasile I. PARVULESCU

#### Referenți oficiali:

1. Prof. Dr. Hermenegildo GARCIA, Universitatea Politehnică din Valencia, Spania

2. Prof. Dr. Kostas TRIANTAFYLLIDIS, Universitatea Aristotle, Thessaloniki, Grecia

3. Prof. Dr. Csaba PAIZS, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, România

2021

	Conținuturi (corespunzătoare tezei de doctorat)	P
	Introducere generală	Pag. 8
CAPITOL 1:	Biomasa - o sursă vastă pentru producerea de biocombustibili și biochimicale	
	Introducere	10
	1.1. Celuloza și derivați ai celulozei	13
	1.2. Valorificarea biomasei utilizând conceptul de biorafinărie	17
	1.2.1. Molecule platformă	21
	1.2.1.1. Acid succinic (SA)	21
	1.2.1.2. Acid maleic (MA)	23
	1.2.1.3. Hidroximetilfurfural (HMF)	25
	1.2.1.4. Acid 2,5-furandicarboxilic (FDCA)	27
	Referințe	29
CAPITOL 2:	Cataliza ca pilon fundamental al chimiei verzi	
	Introducere	36
	2.1. Catalizatori suportați	38
	2.1.1. Zeoliți	38
	2.1.1.1. Selectivitate de formă/acididatea și stabilitatea zeolitilor	40
	2.1.2. Nanoparticule magnetice	44
	2.1.2.1 Acoperirea nanoparticulelor magnetice	46
	2.1.3. Valorificarea huminelor ca suport	47
	2.2. Îmbunătătirea proprietăților catalițice ale oxizilor	.,
	metalici	51
	2.2.1. Proprietăți acido-bazice și redox ale oxizilor metalici	53
	2.2.1.1. Oxizi de niobiu	54
	2.2.1.2. Oxizi de mangan	56
	2.2.1.3. Oxizi de cobalt	57
	Referințe	58

CAPITOL 3:

Experimental: metodologii, instrumentație și materiale utilizate

<ul> <li>3.1.1. Prepararea catalizatorilor Nb-zeoliți</li> <li>3.1.1.1 Catalizatori Nb-zeoliți preparați printr-o metodologie post-sintetica in doua etape</li> <li>3.1.1.1.1. Protocol convențional de activare: schimb ionic Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup></li> <li>3.1.1.1.2. Sinteza Nb-zeoliți prin dealuminizarea zeoliților și inserția Nb</li> <li>3.1.1.2. Prepararea catalizatorilor Nb-silicalit prin metoda sol-gel</li> <li>3.1.2. Prepararea catalizatorilor nanocompozite magnetice multifuncționale</li> <li>3.1.2.1. Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub></li> <li>3.1.2.2. MO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></li> <li>3.1.2.3. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>@MNP (xNb@MNP)</li> <li>3.1.2.4. 10M@xNb@MNP</li> <li>3.1.3. Pentoxid de niobiu suportat pe humine</li> <li>3.1.3.1. Prepararea huminelor</li> <li>3.1.3.2. Depunerea pentoxidului de niobiu</li> </ul> 3.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție <ul> <li>3.2.2. Difracție de raze X (XRD)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	68
<ul> <li>3.1.1.1 Catalizatori Nb-zeoliți preparați printr-o metodologie post-sintetica in doua etape</li> <li>3.1.1.1.1. Protocol convențional de activare: schimb ionic Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup></li> <li>3.1.1.1.2. Sinteza Nb-zeoliți prin dealuminizarea zeoliților și inserția Nb</li> <li>3.1.1.2. Prepararea catalizatorilor Nb-silicalit prin metoda sol-gel</li> <li>3.1.2. Prepararea catalizatorilor nanocompozite magnetice multifuncționale</li> <li>3.1.2.1. Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub></li> <li>3.1.2.3. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>@MNP (xNb@MNP)</li> <li>3.1.3. Pentoxid de niobiu suportat pe humine</li> <li>3.1.3.1. Prepararea huminelor</li> <li>3.1.3.2. Depunerea pentoxidului de niobiu</li> </ul> 3.2. Tehnici de caracterizare <ul> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție</li> <li>3.2.2. Difracție de raze X (XRD)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	00
<ul> <li>metodologie post-sintetica in doua etape</li> <li>3.1.1.1.1. Protocol convențional de activare: schimb ionic Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup></li> <li>3.1.1.1.2. Sinteza Nb-zeoliți prin dealuminizarea zeoliților și inserția Nb</li> <li>3.1.1.2. Prepararea catalizatorilor Nb-silicalit prin metoda sol-gel</li> <li>3.1.2. Prepararea catalizatorilor nanocompozite</li> <li>magnetice multifuncționale</li> <li>3.1.2.1. Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub></li> <li>3.1.2.2. MO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></li> <li>3.1.2.3. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>@MNP (xNb@MNP)</li> <li>3.1.2.4. 10M@xNb@MNP</li> <li>3.1.3.1. Prepararea huminelor</li> <li>3.1.3.2. Depunerea pentoxidului de niobiu</li> <li>3.2. Tehnici de caracterizare</li> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție</li> <li>3.2.2. Difracție de raze X (XRD)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	60
<ul> <li>3.1.1.1.1. Protocol convențional de activare: schimb ionic Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup></li> <li>3.1.1.1.2. Sinteza Nb-zeoliți prin dealuminizarea zeoliților și inserția Nb</li> <li>3.1.1.2. Prepararea catalizatorilor Nb-silicalit prin metoda sol-gel</li> <li>3.1.2. Prepararea catalizatorilor nanocompozite magnetice multifuncționale</li> <li>3.1.2.1. Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub></li> <li>3.1.2.2. MO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></li> <li>3.1.2.3. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>@ MNP (xNb@MNP)</li> <li>3.1.2.4. 10M@xNb@MNP</li> <li>3.1.3.1. Prepararea huminelor</li> <li>3.1.3.2. Depunerea pentoxidului de niobiu</li> <li>3.2. Tehnici de caracterizare</li> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție</li> <li>3.2.2. Difracție de raze X (XRD)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	00
<ul> <li>3.1.1.1.2. Sinteza Nb-zeoliți prin dealuminizarea zeoliților și inserția Nb</li> <li>3.1.1.2. Prepararea catalizatorilor Nb-silicalit prin metoda sol-gel</li> <li>3.1.2. Prepararea catalizatorilor nanocompozite magnetice multifuncționale</li> <li>3.1.2.1. Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub></li> <li>3.1.2.2. MO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></li> <li>3.1.2.3. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>@MNP (xNb@MNP)</li> <li>3.1.2.4. 10M@xNb@MNP</li> <li>3.1.3. Pentoxid de niobiu suportat pe humine</li> <li>3.1.3.1. Prepararea huminelor</li> <li>3.1.3.2. Depunerea pentoxidului de niobiu</li> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție</li> <li>3.2.2. Difracție de raze X (XRD)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	68
<ul> <li>3.1.1.2. Prepararea catalizatorilor Nb-silicalit prin metoda sol-gel</li> <li>3.1.2. Prepararea catalizatorilor nanocompozite magnetice multifuncționale</li> <li>3.1.2.1. Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub></li> <li>3.1.2.2. MO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></li> <li>3.1.2.3. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>@ MNP (xNb@MNP)</li> <li>3.1.2.4. 10M@xNb@MNP</li> <li>3.1.3. Pentoxid de niobiu suportat pe humine</li> <li>3.1.3.1. Prepararea huminelor</li> <li>3.1.3.2. Depunerea pentoxidului de niobiu</li> <li>3.2. Tehnici de caracterizare</li> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție</li> <li>3.2.2. Difracție de raze X (XRD)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	69
<ul> <li>3.1.2. Prepararea catalizatorilor nanocompozite magnetice multifuncționale</li> <li>3.1.2.1. Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub></li> <li>3.1.2.2. MO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></li> <li>3.1.2.3. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>@MNP (xNb@MNP)</li> <li>3.1.2.4. 10M@xNb@MNP</li> <li>3.1.3. Pentoxid de niobiu suportat pe humine</li> <li>3.1.3.1. Prepararea huminelor</li> <li>3.1.3.2. Depunerea pentoxidului de niobiu</li> <li>3.2. Tehnici de caracterizare</li> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție</li> <li>3.2.2. Difracție de raze X (XRD)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	70
<ul> <li>magnetice multifuncționale</li> <li>3.1.2.1. Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub></li> <li>3.1.2.2. MO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></li> <li>3.1.2.3. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>@MNP (xNb@MNP)</li> <li>3.1.2.4. 10M@xNb@MNP</li> <li>3.1.3. Pentoxid de niobiu suportat pe humine</li> <li>3.1.3.1. Prepararea huminelor</li> <li>3.1.3.2. Depunerea pentoxidului de niobiu</li> <li>3.2. Tehnici de caracterizare</li> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție</li> <li>3.2.2. Difracție de raze X (XRD)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	- 1
<ul> <li>3.1.2.1. Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub></li> <li>3.1.2.2. MO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></li> <li>3.1.2.3. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>@MNP (xNb@MNP)</li> <li>3.1.2.4. 10M@xNb@MNP</li> <li>3.1.3. Pentoxid de niobiu suportat pe humine</li> <li>3.1.3.1. Prepararea huminelor</li> <li>3.1.3.2. Depunerea pentoxidului de niobiu</li> <li>3.2. Tehnici de caracterizare</li> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbţie-desorbţie</li> <li>3.2.2. Difracţie de raze X (XRD)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	/1
<ul> <li>3.1.2.2. MO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></li> <li>3.1.2.3. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>@MNP (xNb@MNP)</li> <li>3.1.2.4. 10M@xNb@MNP</li> <li>3.1.3. Pentoxid de niobiu suportat pe humine</li> <li>3.1.3.1. Prepararea huminelor</li> <li>3.1.3.2. Depunerea pentoxidului de niobiu</li> <li>3.2. Tehnici de caracterizare</li> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție</li> <li>3.2.2. Difracție de raze X (XRD)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	71
<ul> <li>3.1.2.3. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>@MNP (xNb@MNP)</li> <li>3.1.2.4. 10M@xNb@MNP</li> <li>3.1.3. Pentoxid de niobiu suportat pe humine</li> <li>3.1.3.1. Prepararea huminelor</li> <li>3.1.3.2. Depunerea pentoxidului de niobiu</li> <li>3.2. Tehnici de caracterizare</li> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbţie-desorbţie</li> <li>3.2.2. Difracţie de raze X (XRD)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	72
<ul> <li>3.1.2.4. 10M@xNb@MNP</li> <li>3.1.3. Pentoxid de niobiu suportat pe humine</li> <li>3.1.3.1. Prepararea huminelor</li> <li>3.1.3.2. Depunerea pentoxidului de niobiu</li> <li>3.2. Tehnici de caracterizare</li> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție</li> <li>3.2.2. Difracție de raze X (XRD)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	72
<ul> <li>3.1.3. Pentoxid de niobiu suportat pe humine</li> <li>3.1.3.1. Prepararea huminelor</li> <li>3.1.3.2. Depunerea pentoxidului de niobiu</li> <li>3.2. Tehnici de caracterizare</li> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție</li> <li>3.2.2. Difracție de raze X (<i>XRD</i>)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	73
<ul> <li>3.1.3.1. Prepararea huminelor</li> <li>3.1.3.2. Depunerea pentoxidului de niobiu</li> <li>3.2. Tehnici de caracterizare</li> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție</li> <li>3.2.2. Difracție de raze X (<i>XRD</i>)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	74
<ul> <li>3.1.3.2. Depunerea pentoxidului de niobiu</li> <li>3.2. Tehnici de caracterizare</li> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție</li> <li>3.2.2. Difracție de raze X (<i>XRD</i>)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	74
<ul> <li>3.2. Tehnici de caracterizare</li> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție</li> <li>3.2.2. Difracție de raze X (<i>XRD</i>)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	74
<ul> <li>3.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție</li> <li>3.2.2. Difracție de raze X (<i>XRD</i>)</li> <li>3.2.3. Spectroscopie de reflectantă difuză cu</li> </ul>	74
3.2.2. Difracție de raze X ( <i>XRD</i> ) 3.2.3 Spectroscopie de reflectantă difuză cu	74
3.2.3 Spectroscopie de reflectantă difuză cu	75 75
	15
transformata Fourier (DRIFT)	75
3.2.4 Spectroscopie fotoelectronică cu raze X (XPS)	75
3.2.5. Spectrometrie de masă time-of-flight secondary ion	15
$(T_{0}F_{-}SIMS)$	76
3.2.6. Desorbtie la temperatură programată (CO-/NH-	
	76
11D) 3.2.7 Microscopia electronică prin scapare (SEM)	76
3.2.8. Împrăstiore dinamică a luminii (DLS)	70 77
3.2.0. Analiză termică termogravimetrică diferențială	יי רר
(TG DTA)	//
(10-DIA) 2.2.10 Spectroscenie de amigie antieŭ au plagmă auplată	
5.2.10. Specifoscopie de emisie optica cu plasma cuplata	77
11ductiv (ICP-OES)	77
$2.2.1  \text{Canditii}  \text{de manufic}  \hat{a}_{1}  \text{tastale satulities are Nile}$	//
zeoliți	77
3.3.1.1. Oxidare catalitică umedă (CWO)	77
3.3.1.2. Reacții de oxidare cu peroxizi organici	78
3.3.1.3. Analiza produșilor de reacție	78

	3.3.2. Condiții de reacție în testele catalitice cu	79			
	nanocompozite magnetice multifuncționale	1)			
	3.3.2.1. Oxidare catalitică umedă (CWO)	79			
	3.3.2.2. Reacții de oxidare cu peroxizi organici	79			
	3.3.2.3. Analiza produșilor de reacție	80			
	3.3.3. Condiții de reacție în testele catalitice cu Nb-	80			
	humine	00			
	3.3.3.1. Analiza produșilor de reacție	80			
	Referințe	81			
	Nb- zeoliți: catalizatori bifuncționali eficienți în sinteza				
CAPITOL 4:	one-pot a acidului succinic din glucoză				
	Introducere	84			
	4.1. Objective	84			
	4.2. Rezultate și discuții	85			
	4.2.1. Caracterizarea catalizatorilor	85			
	4.2.2. Comportare catalitică	94			
	4.3. Concluzii	99			
	Referințe	100			

# **CAPITOL 5:** *Nb- zeoliți optimizați ca și catalizatori pentru sinteza acidului succinic și a FDCA*

Introducere	106
5.1. Objective	106
5.2. Rezultate și discuții	107
5.2.1. Caracterizarea catalizatorilor	107
5.2.2. Comportare catalitică	115
5.2.2.1. Oxidare catalitică umedă (CWO)	115
5.2.2.2. Reacții de oxidare cu peroxizi organici	119
5.3. Concluzii	121
Referințe	122

# Transformarea 5-hidroximetilfurfuralului în aciziCAPITOL 6:dicarboxilici pe catalizatori magnetici multifuncționali pe<br/>bază de $Fe_3O_4@SiO_2$

Introducere	129
6.1. Objective	130

6.2. Rezultate și discuții	131	
6.2.1. Oxidarea HMF pe catalizatori pe bază de metale		
nobile (Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> )		
6.2.2. Oxidarea pe catalizatori oxizi suportați	120	
$(Fe_3O_4@SiO_2 cu MnO_x si CoO_x)$		
6.3. Concluzii	142	
Referințe	143	

### CAPITOL 7:

Nanocompozite multifuncționale cu metale de baza și miez magnetic pentru oxidarea 5-HMF la FDCA

Introducere	150
7.1. Objective	151
7.2. Rezultate și discuții	151
7.2.1. Caracterizarea catalizatorilor	151
7.2.2. Comportare catalitică	174
7.3. Concluzii	181
Referințe	182

### CAPITOL 8:

#### De la deșeuri huminice la catalizatori Nb@carbon de tip grafit cu eficiență ridicată în sinteza HMF

190
190
190
201
204
205

### Concluzii generale

211

#### DISEMINARE

<i>I- Lista cu publicații relevante pentru teza de</i>	215
II- Publicații diverse	216
III- Comunicări	216

# CAPITOL 1: Biomasa - o sursă vastă pentru producerea biocombustibililor și biochimicalelor

#### Introducere

Scăderea ofertei de combustibili fosili, impactul economic perturbator al fluctuațiilor prețurilor combustibililor fosili și efectele amenințătoare ale schimbărilor climatice au stimulat deja un interes imens pentru dezvoltarea unor alternative curate și durabile.

În noul concept de economie circulară, biomasa este considerată singura sursă capabila să furnizeze carbon organic ca materie primă regenerabilă pentru industria chimică. Cu toate acestea, în comparație cu moleculele derivate din petrol, majoritatea celor derivate din biomasă sunt puternic funcționalizate (Figura 1) [1].



**Figura 1:** Gradul de funcționalizare a petrolului, biomasei și a chimicalelor fine. Structurile chimice ale componentelor majore ale biomasei lignocelulozice, adică celuloza, hemiceluloza și lignina, sunt redate în panoul din dreapta.

Prin urmare, modificarea selectivă a acestora este obligatorie și, în acest scop, au fost recomandate depolimerizarea, hidroliza, deshidratarea, deoxigenarea și oxidarea. Urmând aceste căi, biomasa poate fi convertită în compuși valoroși cu funcționalități noi. La fel de important, pe lângă atenuarea dependenței sociale de sursele de combustibili fosili, producția de chimicale din biomasă are avantajul de a reduce producția de materiale plastice poluante (omniprezente în viața modernă).

Biomasa lignocelulozică, care reprezintă mai mult de 90% din totalul biomasei, este formată din trei componente majore, precum lignină (15-30%), celuloză (40-60%) și hemiceluloză (10-40%) (Figura 1) [2]. Datorită avantajelor pe care le prezintă (ieftina, sursă necomestibilă și neutră din punct de vedere al emisiilor de carbon) conversia biomasei lignocelulozice a devenit una dintre cele mai studiate căi de producere a biochimicalelor.

#### 1.1. Celuloza și derivați ai celulozei

Celuloza este cea mai abundentă componentă a resurselor bio-regenerabile. Aceasta se referă atât la abundența sa naturală ridicată, cât și la structura bine definită constând din unități de glucopiranoză repetate, legate prin legături  $\beta$ -1,4-glicozidice. Ca atare, este considerată ca fiind cel mai bun candidat pentru producția mai multor chimicale și produse cu valoare adăugată, precum: fibre textile, biocombustibili, (nano)compozite sau hidrogeluri.

Transformarea selectiva a celulozei în chimicale este esențială pentru dezvoltarea durabilă a chimiei. Pe de altă parte însă, datorită raportului O/C ridicat, celuloza este mai puțin atractivă în producția de combustibili. O astfel de transformare necesită îndepărtarea avansată a oxigenului din structură, proces care nu este eficient. Ca atare, transformarea celulozei in compuși oxigenați, precum poliolii, care este un proces cu o economie de atom ridicată deoarece cele mai multe grupări funcționale cu oxigen sunt păstrate, este mult mai atractivă [3].

Schema 1 ilustrează câteva căi de transformare selectivă a celulozei prin intermediar glucoză. În acord cu Schema 1, hidroliza celulozei în glucoză, ca moleculă platformă, reprezintă o primă etapă esențială pentru transformarea celulozei în chimicale. Glucoza este obținută prin depolimerizarea celulozei prin hidroliză catalizată acid, și reprezintă un precursor versatil al substanțelor chimice valoroase, cum ar fi materialele plastice biodegradabile și etanolul. Ruperea legăturilor  $\beta$ -1,4-glicozidice are loc în prezența apei. Cu toate acestea, formarea de glucoză are loc în paralel cu descompunerea sa în diferiți produși secundari. Producția selectivă de glucoză este încă și mai dificilă, întrucât într-un mediu de reacție acidă, energiile aparente de activare ale mai multor intermediari sunt de același ordin de mărime atât pentru descompunerea cât și pentru hidroliza celulozei [4].



Schema 1: Transformarea selectivă a celulozei în chimicale și combustibili prin intermediar glucoză

#### 1.2. Valorificarea biomasei utilizând conceptul de biorafinărie

Conceptul de biorefinerie se concentrează pe utilizarea biomasei pentru a genera o gamă de produse, cum ar fi, de exemplu, combustibili, chimicale platformă și produse chimice cu valoare ricicată, utilizând o strategie similară cu cea care a fost deja utilizată în rafinăria de petrol. Cu toate acestea, deoarece majoritatea proceselor dezvoltate în industria petrochimică nu sunt adecvate pentru conversia biomasei, sunt necesare căi alternative pentru producerea de combustibili și substanțe chimice.

Biorafinăriile pot fi împărțite în două categorii: (i) prima generație de biorafinării a fost dedicată culturilor comestibile, (ii) a doua generație se concentrează asupra materiilor prime sau fluxurilor laterale necomestibile. În consecință, a doua generație de biorafinării are un potențial ridicat pentru o producție durabilă de energie și produse chimice. Această abordare include procese mai avansate, permițând producerea mai multor produse cu valoare adăugată.

Sumarizând, hemiceluloza pot fi convertită în xiloză și furural; celuloza poate fi hidrolizată în glucoză, HMF și LA, în timp ce xilenul, benzenul, toluenul și alți compuși aromatici pot fi produși din lignină, datorită naturii sale chimice și a structurii sale aromatice. Huminele sunt reziduuri solide rămase din hidroliza biomasei. Furfuralul, glucoza, HMF, LA și celelalte molecule platformă pot fi îmbunătățite în continuare la biocombustibili și aditivi pentru biocombustibili, în timp ce reziduurile solide pot fi utilizate pentru a produce energie și bio-ulei aromatic.

În concluzie, dezvoltarea unei biorafinării durabile este esențială pentru a produce bioproduse cu valoare adăugată ridicată împreună cu bio-energii într-o biorafinerie integrată. Producția de substanțe bio-chimice într-o biorafinerie poate reduce semnificativ emisiile de gaze cu efect de seră; acest lucru ar stimula, de asemenea, un progres inovator în domeniul proceselor de biorafinare și o extindere a bio-economiei. În cele din urmă, aceasta va conduce la un sector industrial mai ecologic de fabricare a produselor chimice [5].

#### 1.2.1. Molecule platformă

Evaluarea economică și tehnologică a potențialelor produse ale biorafinării a selectat un număr de compuși care pot servi drept molecule platformă, precum: acid succinic (SA), acid maleic și acizi fumarici (MA, FA), 5-hidroximetilfurfural (HMF) și acid 2,5-furandicarboxilic (FDCA).

Pe scurt, se crede că producția verde, eficientă, simplă și ieftină a acestor molecule platformă din biomasă lignocelulozică și produse aferente va avea perspective largi de aplicare și o semnificație importantă pentru realizarea dezvoltării durabile viitoare a poliesterului industrial, poliamidelor, rășinilor, etc. [6].

#### CAPITOL 2: Cataliza ca pilon fundamental al chimiei verzi

#### Introducere

Cataliza acidă și-a demonstrat eficiența în valorificarea biomasei. De exemplu, urmând această cale, legăturile  $\beta$ -(1,4)-glicozidice ale celulozei sunt rupte pentru a da glucoză, care poate fi transformată în continuare în diferite substanțe chimice organice (în vrac). Catalizatori omogeni precum acizii minerali (de exemplu, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) au fost utilizați în ciuda inconvenientelor

cunoscute, precum separarea și recuperarea dificilă a catalizatorilor și capacitatea limitată de reciclare. De asemenea, enzimele au fost utilizate pentru a hidroliza selectiv celuloza, în ciuda costurilor ridicate și a productivității scăzute. De asemenea, dificultatea recuperării enzimei din amestecurile de reacție face ca astfel de procese să nu fie adecvate industrial.

Lucrul în apă, în condiții sub- sau supercritice, nu îmbunătățește selectivitatea datorită stabilității termice scăzute a glucozei la temperaturi ridicate. Temperaturile și presiunile mai ridicate cresc și costurile de producție. Din aceste motive, cataliza eterogenă rămâne singura alegere favorabilă care oferă o soluție durabilă la toate aceste probleme [7].

#### 2.1. Catalizatori suportați

În cazul particulelor suportate, controlul dimensiunii acestora este, fără îndoială, strâns legat de tipul suportului. Suporturile cu pori mai mici și suprafețe specifice superioare asigură o interacțiune favorabilă cu particulele atunci când sunt depuse NP-uri mai mici. Suprafețele specifice ridicate oferă o mai bună dispersie a particulelor și diminuează spălarea lor de pe suprafață atunci când există o afinitate puternică cu suportul. Pe lângă acestea, suportul poate prezenta o influență puternică asupra structurii electronice a NP-urilor suportate și / sau poate participa în reacția catalitică ca atare.

#### 2.1.1. Zeoliți

Zeoliții sunt aluminosilicați cristalini cu o structură tridimensională care constă din canale și cuști de dimensiuni nanometrice, oferind o porozitate ridicată. Rețeaua tridimensională al zeoliților este construită din tetraedre de siliciu și aluminiu (atomi T) partajate prin colțuri, legate prin atomi de oxigen.

La ora actuală există numeroase procese comerciale in petrochimie care valorifică proprietățile zeoliților, de la rafinarea petrolului la producția de chimicale fine.

În general, patru proprietăți ale zeoliților le fac valoroase pentru cataliza eterogenă: (1) preferința față de cationii schimbabili, permițând introducerea de noi cationi cu diferite proprietăți catalitice; (2) posibilitatea de a induce aciditatea prin schimbul de cationi cu H<sup>+</sup>; (3) posibilitatea de a regla dimensiunea porilor; (4) corelația diametrelor porilor cu dimensiunile moleculare ale substraturilor (adică mai mici de 1 nm). Proprietățile 1 și 2 reprezintă activitatea catalitică, în timp ce 3 și 4 sunt responsabile de sitarea moleculară [8].

Mai mult decât atât, sinteza zeoliților ierarhici conținând atât micropori, cât și mezopori, cu aciditate puternică și stabilitate ridicată, și a zeoliților mezoporoși care permit un transport eficient de masă a extins utilizarea zeoliților în reacții cu mai multe etape.

Petrorafinăria și chimia necesită zeoliți stabili termic și hidrotermal. În plus, biorafinăriile integrate, care implică etape catalitice de transformare a biomasei, cum ar fi hidroliza, necesită catalizatori cu stabilitate în apa fierbinte. Din păcate, majoritatea zeoliților nu sunt stabili în astfel de condiții, Al din rețeaua zeoliților fiind dizolvat în timpul acestor procese. Cu toate acestea, adaptarea proprietăților zeoliților la specificul biomasei, care vizează, în principal, păstrarea specificităților catalitice în condiții de accesibilitate sporită a centrilor catalitici, nu este de netrecut. Dealuminarea zeolitului și inserarea unui cation stabil în apă lichidă fierbinte oferă o soluție în acest sens. De asemenea, aciditatea necesară pentru cataliza acidă poate fi indusă în zeoliți printr-o substituție izomorfă a Al rețelar cu heteroatomi [9].

#### 2.1.2. Nanoparticule magnetice

Nanoparticulele de  $Fe_3O_4$  au fost studiate pe scară largă ca și catalizatori și suporturi catalitice pentru cataliza eterogenă. Un catalizator de dimensiuni nanometrice poate permite o îmbunătățire substanțială a activității catalitice. Cu toate acestea, o altă provocare importantă pentru chimia ecologică este îmbunătățirea separării catalizatorului și reciclarea acestuia. Acest scop poate fi realizat prin utilizarea nanoparticulelor magnetice (MNP) ca suport pentru fazele catalitice active. Caracterul lor paramagnetic permite o extracție ușoară din reacție prin aplicarea unui câmp magnetic extern. De asemenea, pot acomoda diverși centri catalitici pentru o multitudine de reacții catalitice, în special cele realizate în solvenți organici Figura 2 [10].



Figura 2: Schematizarea structurii nanoparticulelor magnetice core-shell.

#### 2.1.3. Valorificarea huminelor ca suporturi

Huminele sunt materiale derivate din biomasă și produși secundari ai conversiei catalizate acid a carbohidraților, celulozei și hemicelulozei în chimicale platformă. Huminele sunt macromolecule eterogene și polidisperse constituite în principal din inele furanice cu cetone, aldehide și hidroxili ca grupări funcționale principale.

Pentru a îmbunătăți economia procesului pentru comercializare, coproducția de combustibil și substanțe chimice este crucială. Utilizarea tuturor derivaților de biomasă, inclusiv celuloză, hemiceluloză și lignină este, de asemenea, obligatorie. Astfel, este important să se optimizeze eficient procesele prin suprimarea formării de humine și prin transformarea acestor produse secundare în substanțe chimice valoroase sau, alternativ, în materiale utile [11].

Rețeaua poliaromatică și grupurile funcționale de oxigen abundente ale huminelor sunt intrinsec similare cu cea a catalizatorilor acid solid carbonic derivați din carbohidrați, dezvoltați pentru prima dată de Hara și colab. [12] prin încălzirea diferitelor tipuri de carbohidrați (inclusiv glucoză, amidon și celuloză microcristalină) în atmosferă inertă, urmată de sulfonare. Aceste rezultate confirmă că este într-adevăr de mare interes să se exploateze catalizatori acizi căabunoși solizi utilizând produsul secundar humine ca precursor și să se investigheze performanțele lor structurale și catalitice. În comparație cu carbonul pur derivat din carbohidrați, carbonul derivat din humine este mai competitiv datorită costului mai mic; o astfel de aplicație ar permite utilizarea completă a carbonului din materia primă în procesele de biorafinare și ar reduce poluarea mediului. Din câte știm, există puține rapoarte privind aplicarea huminelor ca și catalizatori acizi solizi.

#### 2.2. Îmbunătățirea proprietăților catalitice ale oxizilor metalici

Oxizii metalici sunt compuși binari sau amestecați de elemente cu oxigen. Majoritatea oxizilor metalici sunt materiale cu rețea ionică. Ele reprezintă una dintre cele mai importante și utilizate pe scară largă categorii de catalizatori solizi, fie ca faze active, fie ca suporturi. Atât în structurile cristaline, cât și în cele amorfe, utilizarea acestor oxizi metalici în cataliză este legată atât de proprietățile acid-bazice, cât și de cele redox. Ele constituie o familie foarte importantă de catalizatori în cataliza eterogenă. Comparativ cu metale nobile alternative, acestea au avantajul de a fi ieftine și fiabile. Cu toate acestea, chimia oxizilor metalici nu este simplă, în special datorită contribuției la suprafață. Manipularea lor necesită un control al relației dintre performanță și relațiile fundamentale structură-activitate [13].

Dintre catalizatorii oxid metalic, cei ai metalelor tranziționale joacă un rol dominant datorită costului relativ scăzut al producției, regenerării ușoare și acțiunii selective. Acestea sunt utilizate în diferite tipuri de reacții organice, cum ar fi oxidări, deshidratări, izomerizări, dehidrogenări și includ aplicații variind de la procese petrochimice la conversia biomasei și până la chimia fină. Oxizii metalici suportați sunt folosiți și ca catalizatori de mediu pentru a transforma selectiv poluanții nedoriti în forme non-nocive [14].

Catalizatorii suportați posedă un design foarte general al catalizatorilor solizi în care faza activă (stratul suportat) este situată pe suprafața unui solid (suportul). Evident, dispersia și stabilizarea stratului suportat pe un suport cu suprafață specifică mare conduc la catalizatori compozit extrem de activi și robuști [15].

Principalele atribute ale suporturilor sunt: (a) asigurarea unei suprafețe mari, separarea fazei active și prevenirea formării particulelor cristaline mari; și (b) furnizarea spațiului în care au loc reacțiile catalitice.

#### CAPITOL 3: Experimental: metodologii, instrumentație și materiale utilizate

#### 3.1. Prepararea catalizatorilor

Toți reactivii de sinteză, de puritate analitică, au fost achiziționați de la Sigma-Aldrich și sau utilizat ca atare.

#### 3.1.1. Prepararea catalizatorilor Nb-zeoliți

# 3.1.1.1 Catalizatori Nb-zeolit preparați prin metodologie post-sintetică in două etape 3.1.1.1.1.Protocol convențional de activare: schimb ionic $Na^+/H^+$

Cu excepția zeolitului  $\beta$ -6, toate celelalte materiale zeolitice au fost achiziționate în forma NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Protocolul de schimb ionic a fost aplicat numai pentru zeolitul Na<sup>+</sup>- $\beta$ -6, după cum urmează: 100 ml de soluție 0,5 M de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> s-au adăugat la o suspensie de 1 g de Na<sup>+</sup>- $\beta$ -6 în apă și amestecul a fost agitat timp de 12 ore, la temperatura ambiantă. După acest timp, solidul a fost separat prin filtrare, spălat cu apă deionizată, uscat și supus unui nou tratament cu 100 ml soluție 0,5 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Tratamentul a fost repetat de patru ori rezultând un zeolit NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- $\beta$ -6. Solidul final a fost separat prin filtrare, spălat cu apă deionizată și uscat sub vid la 80°C, timp de 6 ore.

În final, zeolitul  $NH_4^+$ - $\beta$ -6 obținut a fost calcinat într-un cuptor la 450°C și în atmosferă de aer static, timp de 10 ore, timp în care  $NH_4^+$  a fost descompus la  $NH_3$  (g) și  $H^+$ , generând astfel

zeolitul H<sup>+</sup> - $\beta$ -6. Temperatura de calcinare a fost crescută cu o viteză de 2°C / min. Același protocol de calcinare a fost aplicat tuturor zeoliților. Probele obținute au fost denumite H- $\beta$ -6, H- $\beta$ -12, H- $\beta$ -18, H- $\beta$ -37, H-ZSM25, H-Y5 și H-Y30.

#### 3.1.1.1.2. Sinteza Nb-zeolit prin dealuminizarea zeoliților și inserția Nb

Zeoliții Nb- $\beta$  (1,6wt% Nb, 0,02 mol%) au fost preparați printr-un protocol post-sinteză în două etape. În acord cu aceasta, zeoliții  $\beta$  silicioși (dealuminați) au fost preparați prin tratarea materialelor zeolitice NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- $\beta$  (Si / Al = 6, 12, 18 și 37,5) cu acid azotic după cum urmează: 2,3 g NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- $\beta$  a fost adăugat la o soluție de (0,25N) HNO<sub>3</sub> și amestecul obținut a fost agitat la 80°C, timp de 4h. În paralel, o parte din NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- $\beta$  (adică 2,5g) a fost tratat cu 50 ml soluție 0,1N de acid oxalic. Suspensia a fost apoi menținută la temperatura camerei timp de 8 ore. După separare, probele au fost spălate cu apă deionizată și uscate timp de 8h într-un cuptor, la 120°C. Proba obținută a fost notată ca De-Al- $\beta$ . Apoi, 2 g de De-Al- $\beta$  au fost adăugate la 100 ml soluție de izopropanol conținând 3,5 × 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> etioxid de niobiu (Nb (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>) și suspensia obținută a fost agitat imp de 3h, la 80°C, sub atmosferă inertă. După aceea, amestecul (pH = 5,6) a fost agitat la 80°C, timp de 1 oră, în aer, până la îndepărtarea completă a izopropanolului. Solidul rezultat a fost spălat de trei ori cu apă distilată, uscat în aer la 80°C timp de 24 ore și calcinat la 450°C în atmosferă de aer static, timp de 10 ore.

După un protocol similar s-au preparat probe similare cu o concentrație finală de 0,05 mol% Nb prin ajustarea cantității de materie primă.

Un protocol similar a fost aplicat și pentru ceilalți zeoliți iar catalizatorii obținuți au fost notați ca: Nb-ZSM25, Nb-Y5 și Nb-Y30, unde numărul reprezintă raportul Si/Al.

#### 3.1.1.2. Prepararea catalizatorilor Nb-Silicalit prin metoda sol-gel

Sinteza NbSi-1 a urmat un protocol raportat în literatura de specialitate [16]. În acord cu acest protocol, la 14,2 g de tetraetil ortosilicat (TEOS) s-au adăugat lent 10,8 ml soluție de hidroxid de tetrabutilamoniu ((TBA) OH), sub agitare. În paralel, s-au adăugat lent 1,7 ml etoxid de niobiu (corespunzător unei concentrații finale de Nb de 0,05% mol) la 10 ml alcool etilic uscat, sub agitare. Cele două soluții au fost apoi amestecate prin adăugarea în picătură a soluției de etioxid de niobiu la soluția TEOS-(TBA) OH și amestecul obținut a fost agitat timp de 15 min. La acest amestec, s-au adăugat lent încă 4,0 ml soluție apoasă (TBA)OH. Soluția finală a fost încălzită la 70°C sub agitare, în timp ce s-a adăugat apă pentru a compensa pierderea datorată evaporării. Gelul format (60 ml) a fost apoi transferat într-o autoclavă și încălzit la 170°C, timp de 40 h fără agitare. După cristalizare, produsul a fost separat, spălat cu apă distilată și uscat la 80°C timp de 8h. În etapa finală, probele sintetizate au fost calcinate la 550°C în aer, timp de 20 de ore, pentru a îndepărta templatul organic.

Proba Silicalit-1 a fost, de asemenea, preparată prin aplicarea unei metode similare cu cele de mai sus, cu excepția faptului că etapa pentru adăugarea de Nb a fost omisă. Probele obținute au fost notate ca Si-1 și Nb-Si-1.

#### 3.1.2. Prepararea catalizatorilor nanocompozite magnetice multifuncționale

Nanocompozitele magnetice multifuncționale s-au preparat prin acoperirea particulelor nano-magnetice (MNP) cu două tipuri de straturi mezoporoase, SiO<sub>2</sub> și Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> (notate ca:  $Fe_3O_4@SiO_2$  și xNb@MNP, în care x reprezintă raportul Si/Nb) urmată de depunerea CoO<sub>x</sub>, MnO<sub>x</sub> sau FeO<sub>x</sub> (10 wt%) prin impregnare-precipitare.

#### 3.1.2.1. Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>

Prepararea catalizatorului magnetic multifuncțional Ru-(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>) s-a realizat în acord cu o procedură raportată deja în literatura de specialitate [17]. Pe scurt, sinteza de Ru (4wt%) - Fe3O4@SiO2 a fost realizată în trei etape: i) 10 mL NH3OH (25%) și 3,5 mL de TEOS au fost adăugați la particulele magnetice dispersate în etanol și amestecul a fost agitat timp de 8h, la 40°C. Apoi, particulele acoperite au fost spălate cu apă si etanol si uscate timp de 24 de ore, la 80°C; ii) particulele acoperite rezultate au fost apoi supuse silanizării cu (3aminopropil)trietoxisilan (APTES) după cum urmează: 3 g de particule magnetice acoperite cu silice au fost suspendate în 80 mL 10% (v/v) APTES soluție apoasă într-un balon cu fund rotund. După aceea, s-au adăugat 40 ml de glicerol și soluția a fost agitată la 90°C sub atmosferă inertă, timp de 5 ore. După separarea magnetică, particulele de magnetită silanizate au fost spălate cu apă distilată și metanol și uscate, obtinându-se o pulbere fină; iii) nanoparticulele magnetice acoperite cu silice APTES au fost impregnate cu o soluție apoasă de RuCl3 la pH bazic (pH = 13) după cum urmează: la 200 mg clorură de ruteniu (III) hidratată (Aldrich) dizolvată în 400 ml apă distilată s-au adăugat 1,5 g Fe3O4 - SiO<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>. pH-ul a fost ajustat la 13 cu ajutorul unei soluții apoase de NaOH (1M). Apoi, amestecul a fost agitat la 25°C pentru încă 24 de ore. Solidul rezultat a fost colectat magnetic din soluție, spălat de două ori cu apă distilată și acetonă și uscat sub vid. Aceeași procedură a fost aplicată pentru sinteza catalizatorului Ru (3wt%) -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, prin ajustarea cantității de precursor RuCl<sub>3</sub> hidratată în etapa iii).

#### 3.1.2.2. MO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

 $SiO_2@Fe_3O_4$  a fost sintetizată după cum urmează: 10 mL NH<sub>3</sub>OH (25%) și 3.5 mL TEOS s-au adăugat la particulele magnetice dispersate în etanol iar amestecul obținut s-a agitat timp de 8h, la 40°C. Apoi, particulele acoperite s-au spălat cu apă și etanol și s-au uscat pentru 24h, la 80°C.

 $Fe_3O_4@SiO_2-MnO_x$  și  $Fe_3O_4@SiO_2-CoO_x$  cu 1, 5 și 10wt%  $MnO_x$  sau  $CoO_x$ , s-au preparat dintr-un precursor acetat de M(II) (M = Mn sau Co), după cum urmează: cantitatea corespunzătoare de acetat de M(II) s-a dizolvat in 10 mL de apă distilată. Particulele de  $Fe_3O_4@SiO_2$  s-au adăugat la această soluție, sub agitare, și după 5 min s-a adăugat o soluție de NaOH (1M) in picătură, până la un pH de 10.5. Amestecul obținut s-a încălzit ulterior la 60°C, pentru 4h. După filtrare, solidul s-a spălat cu apă distilată până la pH neutru, apoi s-a uscat în aer, la 80°C, pentru 24h, și sub vacuum, la 110°C pentru 6h. În final s-a calcinat în aer static, la 500°C (viteză de încălzire 1°C/min) pentru 3h.

#### 3.1.2.3. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>@MNP (xNb@MNP)

Încorporarea Nb în pereții porilor a fost realizată prin metoda Atrane, versatilă în dezvoltarea materialelor mezopore cu heteroelemente dispersate omogen în matricea hidrofilă de silice [18].

Apa necesară pentru hidroliza TEOS a fost adăugată simultan cu cantitatea corespunzătoare de PNM pentru a asigura o acoperire uniformă cu stratul de  $Nb_2O_5$ -SiO<sub>2</sub>

mezoporoasă. În acest mod s-au obținut legături stabile între grupurile -OH existente pe suprafata MNP-urilor si cele generate de hidroliza TEOS. Pentru sinteza probei 22Nb@MNP (Si / Nb = 22), raportul molar al reactivilor din solutia nativă a fost ajustată la 2-xSi: xNb: 7TEAH<sub>3</sub>: 0,5NaOH: 0,52CTAB: 180H<sub>2</sub>O, unde x = 0,087, la un pH de 11. S-a folosit următoarea metodologie: 0,5 g (0,0125 mol) de NaOH s-au dizolvat în 23 ml (0,172 mol) tri-etanolamină (TEAH<sub>3</sub>) la 60 °C. Imediat, s-au adăugat 10,54 mL (0,046 moli) de tetraetil orto-silicat (TEOS) si 0,544 mL (0,002 moli) de Nb (OEt) 5 si amestecul obtinut a fost agitat la 130 °C timp de 5 min. Apoi temperatura a fost redusă la 110 °C și s-au adăugat sub agitare 4,68 g (0,013 moli) bromură de cetil-trimetil-amoniu (CTAB). După o reglare suplimentară a temperaturii la 60 °C, s-au adăugat 80 ml (4,44 moli) de apă și 0,5 g de MNP și, într-un timp foarte scurt, s-a format o suspensie albă care a fost lăsată la temperatura camerei, timp de 24 de ore. Solidul rezultat a fost filtrat, spălat cu apă și etanol și uscat în aer. În cele din urmă, pentru a elibera sistemul mezoporos, agentul tensioactiv (CTAB) a fost extras din solid cu o solutie de acid acetic / alcool etilic. Pentru aceasta, aproximativ 1 g de solid a fost suspendat într-o soluție de 8 ml CH<sub>3</sub>COOH (80%) si 120 ml alcool etilic (99%) iar amestecul obtinut a fost refluxat la 60 °C, timp de 2 ore. Pentru a finaliza procesul de extracție, suspensia a fost refluxată la 60 °C timp de încă 16 ore, cu un nou amestec de CH<sub>3</sub>COOH/alcool etilic. Materialul obtinut a fost colectat prin filtrare, spălat cu etanol și uscat la 80 °C timp de 24h și apoi uscat sub vid la 110 °C, timp de 6h. O parte din probe a fost calcinată în atmosferă statică, la 500 °C, timp de 3 ore. În mod similar, a fost sintetizată o probă cu un raport Si/Nb de 50 prin ajustarea cantităților de TEOS și Nb(OEt)5 (x = 0,039). Aceste probe au fost notate xNb@MNP, unde x reprezintă raportul Si/Nb de 22 și respectiv 50.

#### 3.1.2.4. 10M @ xNb @MNP

La o soluție apoasă de acetat de M(II) (unde: M (II) = Co, Mn sau Fe), obținută prin dizolvarea sării în 10 ml de apă, la temperatura camerei, a fost adăugat xNb@MNP sub agitare puternică. După 5 min, o soluție apoasă de NaOH (1 M) a fost adăugată în picătură, până la pH = 10,5 și amestecul obținut a fost agitat timp de 4 ore la 60 °C. După reacție, solidul a fost separat prin filtrare, spălat până la pH neutru, uscat în aer, la 80 °C, timp de 24 ore, apoi sub vid la 110 °C, timp de 6 ore și calcinat în atmosferă statică, la 500 °C, timp de 3 ore. Probele finale au fost notate ca: 10M@xNb@MNP, unde: M = Co, Mn sau Fe și x = raportul Si/Nb de 22 sau 50. Cantitățile teoretice de Nb au fost 0,825 wt% (0,01 mol%) pentru catalizatori cu un raport Si / Nb de 50 și 1,82wt% (0,02 mol%) pentru catalizatorii cu raport Si/Nb de 22. Cantitatea de MO<sub>x</sub> (adică, CoO<sub>x</sub>, MnO<sub>x</sub> sau FeO<sub>x</sub>) a fost de 10wt%, indiferent de raportul Si/Nb.

# **3.1.3. Pentoxid de niobiu suportat pe humine** *3.1.3.1. Prepararea huminelor*

Huminele au fost preparate dintr-o soluție apoasă de D-glucoză (1,0M) și H<sub>2</sub>SO4 (0,01M) prin încălzirea acesteia la 200°C în autoclavă, timp de 12h. Huminele obținute au fost izolate prin filtrare, spălate cu apă (3L), uscate timp de 12 ore la 80°C și mojarate. După extracția Soxhlet cu apă, de trei ori, a câte 24 ore, probele au fost uscate timp de 24 ore, la 80°C. În condițiile de preparare descrise, huminel°Ce au fost obținute cu un randament de 30%. Huminele obținute au fost abbreviate ca GH.

#### 3.1.3.2. Depunere de pentoxid de niobiu

Catalizatorii cu 1,2 (0,03mol%, 2,5wt%) (GHNb1,2) și 1,7 mmoli Nb (0,04mol%, 3,5wt%) (GHNb1,7) au fost preparați printr-o metodă de depunere precipitare-carbonizare (DPC) după cum urmează: ureea (CON<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 0,3 g) și niobatul de amoniu (V) oxalat hidratat (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NNbO<sub>9</sub>xH<sub>2</sub>O, 0,36 sau 0,51 g) au fost adăugate la o suspensie de 4,0 g humine în 250 mL apă dionizată. Amestecul a fost încălzit într-o autoclavă la 200°C, timp de 12 ore. Solidul separat a fost apoi pirolizat la 450°C, timp de 4 ore, în flux de N<sub>2</sub> de 30 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>.

#### 3.2. Tehnici de caracterizare

Catalizatorii preparați au fost caracterizați exhaustiv folosind diferite tehnici, cum ar fi: măsurători BET, CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-TPD, XRD, XPS, SEM-EDX, ToF-SIMS, ICP-OES, DLS, TG-DTA și spectroscopie DRIFT.

#### **3.3.** Teste catalitice

#### 3.3.1. Condiții de reacție în testele catalitice cu Nb- zeoliți 3.3.1.1. Oxidarea umedă catalitică (CWO)

Testele de activitate au fost efectuate într-o autoclavă de oțel prin adăugarea a 0,03-0,05 g de catalizator de Nb-zeolit la o soluție de 0,5 mmoli de HMF în 10 ml de apă. După închidere, autoclava a fost presurizata la 1-18 bari cu oxigen molecular (puritate  $\geq$  99,999% (v / v); Linde 5.0) și încălzită până la 80-180 °C, sub agitare (1200 rpm), timp de 2-24 h. Au fost, de asemenea, efectuate teste paralele în prezența glucozei (0,5 mmoli). După reacție, oxigenul a fost eliberat, catalizatorul a fost recuperat prin centrifugare și produșii de reacție separați prin distilare sub vid.

#### 3.3.1.2. Reacții de oxidare cu peroxizi organic

Experimentele catalitice au fost efectuate sub agitare puternică într-o autoclavă din oțel inoxidabil (15 mL, HEL Instruments) în următoarele condiții: 50 mg HMF, 4,4 mL acetonitril (ACN), 0,18 mL t-BuOOH (soluție de 70%) și 25 mg catalizator au fost agitate la 120-140 °C, timp de 12-48 ore. După reacție, catalizatorul a fost separat prin centrifugare și produșii de reacție separați prin distilare sub vid.

# **3.3.2.** Condiții de reacție în testele catalitice cu nanocompozite magnetice multifuncționale *3.3.2.1. Oxidarea umedă catalitică (CWO)*

Experimentele catalitice au fost efectuate într-o autoclavă din oțel inoxidabil (15 ml, HEL Instruments) în următoarele condiții: 50 mg de HMF (0,4 mmol), 5 ml de apă distilată și 25 mg de catalizator au fost agitați, la 110-180 °C, sub 10–18 atm de oxigen molecular (puritate  $\geq$  99,999% (v / v); Linde 5,0), timp de 2–24 ore. În paralel s-au efectuat și teste în prezența n-butilaminei și NaOH, cu sau fără catalizator. Înainte de a rula experimentele, reactorul a fost închis și purjat de trei ori cu oxigen pentru a elimina aerul rezidual. După reacție, catalizatorul a fost recuperat magnetic, prin plasarea unui magnet permanent pe peretele reactorului și produșii de reacție au fost separați prin distilare sub vid.

#### 3.3.2.2. Reacții de oxidare cu peroxizi organic

Experimentele catalitice au fost efectuate sub agitare puternică, într-o autoclavă din oțel inoxidabil (15 mL, HEL Instruments) în următoarele condiții: 25 mg HMF, 4,4 mL solvent (acetonitril (ACN), apă sau amestec apă:metanol (50:50 v/v), agent de oxidare (t-BuOOH (0,18 ml, 70wt%), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,16 ml, 30wt%) și 25 mg catalizator (MO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>@MNP , xNb@MNP și 10M@xNb@MNP). Experimentele catalitice au fost efectuate sub presiune autogenă, la 80 °C-100°C, timp de 2-24 h. După reacție, reactorul a fost răcit la temperatura camerei, catalizatorul a fost recuperat magnetic prin plasarea unui magnet permanent pe peretele reactorului și produșii de reacție au fost separați prin distilare sub vid.

#### 3.3.2.3. Analiza produșilor de reacție

Produșii recuperați au fost sililați, diluați cu 1 ml de toluen și analizați prin cromatografie de gaze GC-FID (aparat GC-Shimadzu). Identificarea produșilor a fost făcută folosind un GC-MS (Carlo Erba Instruments QMD 1000) echipat cu o coloană Factor Four VF-5HT.

#### 3.3.3. Condiții de reacție în teste catalitice ale huminelor pe bază de Nb

Testele de activitate s-au efectuat după cum urmează: la o soluție de 0,18 g (1,0 mmoli) glucoză în 5 ml apă s-au adăugat 0,05 g de catalizator. După închidere, reactorul a fost încălzit până la 160-180 °C, sub agitare (1000 rpm), timp de 6-12 ore. Au fost efectuate teste catalitice suplimentare în aceleași condiții, dar într-un solvent bifazic format din 3,5 ml soluție apoasă de NaCI 20% și 1,5 ml solvent organic. Ca solvent organic s-au folosit 2-sec-butilfenol (SBP), 2-terț-butilfenol (TBP) și metil izobutil cetonă (MIBK).

Pentru testele de reciclare, catalizatorul recuperat a fost spălat cu apă distilată și centrifugat de trei ori, apoi uscat la 80 °C și calcinat la 400°C în flux de N2, timp de 4h.

#### 3.3.3.1. Analiza produșilor de reacție

După reacție, catalizatorul a fost separat prin centrifugare și produșii de reacție au fost analizați în ambele faze, prin cromatografie HPLC, în următoarele condiții: fază mobilă: acetonitril/apă = 75/25; debit: 1 ml/min; detectoare: detectare diod-array (DAD), la 254 și 210 nm și refractometru diferențial (RID); coloană: Zorbax Carbohydrate, 4,6x250 mm, 5 microni.Timpi de retenție: HMF: DAD, 254 nm: 2,86 min; RID: 3,09 min; acid levulinic: DAD, 210 nm: 7,6 min; RID: 7,9 min; fructoză: DAD, 210 nm: 8,4 min; RID: 8,9 min; glucoză: RID: 9,7 min, 10,1 min și 10,4 min.

#### CAPITOLUL 4: Nb- zeoliți: catalizatori bifuncționali eficienți în sinteza onepot a acidului succinic din glucoză

În această lucrare ne-am concentrat pe o strategie post-sinteză pentru producerea de specii de Nb cu dispersie ridicată (0,02-0,05 moli%) în matricea zeolitului BEA. Această strategie presupune o dealuminare succesivă a zeolitului urmată de impregnarea acestuia cu etoxid de Nb. Noii catalizatori au demonstrat o eficiență catalitică ridicată pentru sinteza directă a acidului succinic (SA) din glucoză și o stabilitate foarte bună la contactul cu apa.

Ca strategie, s-a aplicat oxidarea umedă catalitică (CWO) a glucozei. În absența unui catalizator, WO de glucoză este un proces foarte neselectiv [17], dar, în prezența unui catalizator, CWO poate oferi, în principiu, o cale verde foarte atrăgătoare pentru sinteza moleculelor platformă utilizabile pentru producerea monomerilor. Într-adevăr, reacțiile efectuate în apă ca mediu de reacție, oxigen molecular ca unic reactiv de oxidare și cu catalizatori de zeolit pe bază de Nb, au permis oxidarea directă a glucozei la SA.

Performanțele catalitice, exprimate în randamente la SA, au fost corelate direct cu natura centrilor catalitici care, la rândul lor, a fost dictată de conținutul de niobia și de metoda de preparare.

Concentrații mai mici de niobiu (0,02 mol%) și temperaturi mai mici (180°C) au condus la selectivități mai mici la acidul succinic (Tabelul 1). Selectivitatea la acidul succinic este favorizată de prezența catalizatorilor cu rapoarte Si/Al mai mari. Ca atare, pentru o conversie totală a glucozei, cea mai mare selectivitate la SA (83,6%) a fost obținută în prezența Nb (0,05) -  $\beta$ -37,5, dealuminat cu acid azotic (Tabelul 1).

Proba de Nb (0,05)- $\beta$ -37,50, produsă în prezența acidului oxalic, a condus la o selectivitate în SA de doar 70%, pentru o conversie totală a glucozei.

Linie	Catalizator	X, %				
Linte	CutumZutor		LA	GA	Leva	SA
1	Nb (0,02) -β12	86.2	3.1	5.9	19.0	52.0
2	Nb (0,05) -β12	100	1.0	3.1	5.3	62.3
3	Nb (0,05) -β18	100	3.1	2.1	16.6	72.3
4	Nb (0,05) -β37,5	100	0,6	0,9	3.5	83,6
5 *	Nb (0,05) -β37,5	98,7	2.8	4.3	22.7	58.3
б	Nb (0,05) -β37,5O	100	0	1.3	10.2	70.1

Tabelul 1: Distribuția	produșilor (	de reacție în	testele CWO
------------------------	--------------	---------------	-------------

**Condiții de reacție:**90 mg glucoză; 50 mg catalizator; 10 ml apă; 18 bari O2, 180 °C, 12 ore; \* - 160 °C; LA- acid lactic; GA - acid glicolic, LevA - acid levulinic; SA - acid succinic

Este foarte probabil ca acizii lactici și glicolici să se formeze prin mecanismul deja propus în literature de specialitate pentru degradarea glucozei [19]. Pe catalizatorii bifuncționali, acidul levulinic poate fi produs și din glucoză, în două etape care implică izomerizarea glucozei în fructoză pe centrii acid Lewis urmată de deshidratarea fructozei în LevA printr-un intermediar HMF pe centrii acid Brønsted [20]. Pe materiale care prezintă exclusiv aciditate Brønsted este posibilă și deshidratarea glucozei în acid levulinic printr-un intermediar levoglucosan [21]. În absența oxigenului, la 180°C cu catalizator Nb (0,05)- $\beta$ -18, glucoza este deshidratată la HMF (5hidroximetilfurfural) și acid levulinic cu selectivități de 22,0% și 8,0%. Cu toate acestea, comparând cu reacția CWO, în prezența aceluiași catalizator și sub 18 atm O<sub>2</sub> (Tabelul 1, linia 3), deshidratarea glucozei are loc cu o conversie mult mai mică (47,4%) și după 24 de ore.

Din păcate, în timpul deshidratării glucozei, pe lângă HMF și acid levulinic, se obține în cantități mari un spectru larg de alți produși secundari solubili în apă și produși secundari nedoriți de condensare aldolică a HMF, denumite generic "humine". Aceste humine blochează centrii activi ai catalizatorilor, ducând la performanțe catalitice mai scăzute. Prezența oxigenului molecular pare a fi benefică în evitarea formării unor astfel de produși nedoriți (de exemplu, humine). În plus, pentru toate reacțiile CWO, transformarea glucozei este mai rapidă și orientată către produsul de reacție vizat, și anume, acidul succinic.

#### Concluzii

Introducerea Nb în rețeaua zeolitului Beta nu înlocuiește aluminiul din pozițiile tetraedrice. Totuși, o metodologie post-sinteză oferă o dispersie foarte mare a speciilor de Nb (V). În conformitate cu rezultatele obținute in caracterizare, starea cea mai probabilă a Nb(V) corespunde Nb(V)OH în care niobiul este legat prin legături Nb-O-Si de pereții zeolitici. Aluminiul coordinat tetraedric este extras din rețeaua zeolitului în timpul procesului de preparare și depus pe suprafața zeolitului, în principal, ca specii Al-O extra-rețelare. Aceste specii reziduale de aluminiu extra-rețelare prezintă o aciditate mai puternică și previn solubilizarea rețelei zeolitice în apă fierbinte. În consecință, materiale bi-funcționale au fost produse după inserția post-sintetică a Nb în matricea zeolitului.

Acești noi catalizatori au prezentat o eficiență ridicată pentru oxidarea one-pot a glucozei la acid succinic. Cel mai probabil speciile extra-rețelare de aluminiu deshidratează glucoza în acid levulinic (LA), care este, la rândul său, oxidat eficient de speciile de Nb la acid succinic (SA).

Acești noi catalizatori pot servi ca alternativă la catalizatorii pe bază de Ru (element critic) deja raportați. În prezența catalizatorului Nb (0,05) - $\beta$ -37,5, acidul succinic este produs în apă cu o selectivitate de 84%, pentru o conversie totală a glucozei, după 12 ore, la 180°C și 18 bari de oxigen.

#### CAPITOLUL 5: Nb- zeoliți optimizați ca și catalizatori pentru sinteza acidului succinic și a FDCA

Luând ca referință rezultatele raportate folosind catalizatori de zeolit BEA pe bază de Nb (Capitolul 4) pentru oxidarea glucozei și cu scopul de a extinde aplicabilitatea catalizatorilor de zeoliți pe bază de Nb, în această lucrare ne-am concentrat eforturile pe optimizarea designului catalizatorului. Mai mulți zeoliți (de exemplu, Y, USY și ZSM-5) cu diferite rapoarte Si/Al și caracteristici texturale au fost luați în considerare ca suporturi pentru niobiu (0,05 mol%) urmând o metodologie de post-sinteză Nb. Cu același scop, Silicalite-1 pe bază de Nb a fost preparat printr-o procedură de sinteză directă. Datele colectate din diferite tehnici de caracterizare ne-au permis corelarea eficienței catalitice - proprietăți catalitice și, pe baza acestora, stabilirea principalelor caracteristici catalitice ale materialelor dezvoltate, capabile sa conducă la un system catalytic optim pentru oxidarea glucozei și a HMF la SA, precum si a HMF la FDCA.

Aşa cum arată Tabelul 2, toate probele prezintă atât centrii acizi, cât și bazici. În timp ce aciditatea poate fi generată din specii diferite, cum ar fi Al rețelar rezidual și speciile extrarețelare AlOx (OH), grupări SiO-H rețelare, grupări izolate extra-rețelare Nb (V) OH și Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> încapsulate în pori, singurii centrii care pot prezenta un caracter bazic mai degrabă decât unul acid sunt cei de Nb-OH, în acord raportările din literatură publicate pentru amestecurile de niobia-silice [22]. Basicitatea totală a scăzut în următoarea ordine: Nb-ZSM25> Nb-Y5> Nb-Y30> Nb-Si-1 în timp ce, cea mai mare concentrație de centrii acizi a fost măsurată pentru proba Nb-Y5. Destul de interesant, pentru Nb-Si-1, tăia centrilor bazici este mai mare în comparație cu a altor zeoliți care conțin Nb. Temperatura relativ mare de desorbție a amoniacului pentru același catalizator poate fi corelată cu tăria speciilor de niobiu cu character acid (adică, Nb = O sau / și NbO-H). În cele din urmă, raportul bază/acid scade în ordinea Nb-Si-1> Nb-ZSM25> Nb-Y30> Nb-Y5.

Probă	Concentrația centrilor acizi (mmoli NH3 / g catalizator) -	Concentrația c	Raportul		
		100-170°C	190-250°C	Total	baza / acid
Nb-Y5	0,235 (133°C)	0,046	0,001	0,047	0,20
Nb-Y30	0,085 (99°C)	0,035	0,003	0,038	0,45
Nb-ZSM25	0,043 (116°C)	0,070	-	0,070	1,63
Nb-Si-1	0,016 (135°C)	0,001	0,026	0,027	1,69

Tabelul 2: Concentrația centrilor acid-bază determinată prin NH3- și CO2-TPD

În general, rezultatele obținute din caracterizări sunt în concordanță cu cele raportate anterior (Capitolul IV) care arată că o inserție post-sintetică de Nb în matricea zeolitului a condus la catalizatori Nb-zeolit cu conținut de centri extra-rețelari izolați de Nb (V) (corespunzătoare speciilor Nb (V) OH) și clusteri Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> încapsulați în pori. La fel de important, au fost detectate și centrii acizi reziduali de Al cu aciditate puternică, care împiedică solubilizarea rețelei zeolitice în apă fierbinte [23]. În funcție de raportul Si / Al, procesul de dealuminare are loc în proporții diferite, generând centrii acizi cu tărie diferită și structuri cu mezoporozitate monomodală. Procedura de sinteză directă aplicată pentru prepararea probei Nb-Sil-1 a condus la specii tetraedrice care prezintă grupări -Nb=O și, de asemenea, micro-mezoporozitate bimodală, în concordanță cu raportările din literatură [22]. Prezența speciilor de niobiu generează atât centrii acizi cât și bazici.

As CWO a glucozei duce la selectivități mai mari în SA decât HMF, indiferent de natura catalizatorului, dar magnitudinea sa este puternic influențată de raportul centrilorbază/acid din catalizator (Figura 3).



Figura 3: Variația selectivităților SA în funcție de natura catalizatorului și raportul bază/acid

Eșecul încercărilor de mai sus pentru producerea FDCA de la HMF ne-a făcut să trecem de la condițiile WO la o metodologie de transfer catalitic de oxigen, care necesită donatori de oxigen precum  $H_2O_2$  sau  $RO_2H$ .

Pe baza acestui fapt, toate reacțiile au fost făcute cu utilizarea t-butil hidroperoxidului (t-BOOH) ca agent de transfer de oxygen. Principalele rezultate obținute sunt prezentate în Tabelul 3.

După cum se arată în Tabelul 3, în condițiile de reacție investigate, catalizatorii pe bază de Nb-zeolit prezintă conversii ale HMF de la valori moderate (53-54%) la valori foarte ridicate (99,0%).

**Tabelul 3:** Oxidarea HMF cu t-butil hidroperoxid (t-BOOH) și în prezența catalizatorilor de zeoliți pe bază de Nb

Intrare	Catalizator	Timp de reacție, h	X, %	SHMFA,%	SDFF,%	SFDCA,%
1	Nb-BEA18	24	53,9	73,8	0	5.6
2	Nb-Y30	12	85,8	22.3	0	8.1
3		24	99.1	41.7	0,6	22.5
4	NIL V5	12	80,5	52.1	0	21.4
5	NO-13	24	71.0	53.1	0	23.1
6	NIL 79M25	12	53.3	73.2	1.2	12.6
7	IND-ZSIVI25	24	96,7	15.0	0	61.3
8		12	95,0	47.3	0,6	15.2
9	Nb-Si-1	24	99,0	47.0	0	26.0
10		48	99,0	9.2	0	63,8

**Condiții de reacție:** 0,050 g HMF, 0,025 g catalizator, 4,4 ml acetonitril, 0,18 ml 70% t-BuOOH, 140 ℃, 1000 rpm. Notă: diferența de selectivitate până la 100 este dată de acidul lactic, glicolic și succinic.

După 12 ore, selectivitatea la FDCA a fost mai mică de 20%, indiferent de natura catalizatorului. Cele mai bune rezultate catalitice au fost obținute după 24-48 de ore, în prezența catalizatorilor de Nb-ZSM25 (61,3% selectivitate la FDCA pentru o conversie HFM de 96,7%) si Nb-Si-1 (63,8% selectivitate la FDCA pentru o conversie HFM de 99,0%). Destul de interesant, intermediarul DFF a fost identificat doar aleatoriu și în cantități foarte mici. În consecintă, o cale de reacție rezonabilă pentru oxidarea HMF pe acești catalizatori ar trebui să urmeze secvența HMF -> HMFCA-> FFCA-> FDCA, similară cu cea raportată pentru catalizatorii Au și Pd suportați [24] dar și pentru catalizatorii 10M@xNb@ NP (unde M = Co, Mn și Fe) [25]. Această rută indică o adsorbție preferențială a grupării - CHO a HMF, care necesită prezența centrilor bazici și a unei suprafețe încărcate pozitiv a catalizatorului [26]. Spre deosebire de catalizatorii pe bază de zeoliți BEA și Y, astfel de condiții sunt furnizate în mod corespunzător de Nb-ZSM25 și Nb-Si-1, caracterizate de prezenta atât a centrilor bazici cât și a celor acizi la temperature la care are loc reacția (vezi rezultatele analizelor CO<sub>2</sub>- și NH<sub>3</sub>-TPD). Dintre catalizatorii investigati, acestia prezintă cele mai mari rapoarte de centrii bază/acid, cu o dominație a centrilor bazici (Tabelul 2). În acord cu un mecanism propus de Donoeva și colab. [26], în oxidarea HMF pe nanoparticule de aur suportate pe materiale de bază de carbon, ionii -OH cu bazicitate puternică catalizează formarea diolilor geminali din aldehidă și apă, în timp ce speciile Nb<sup>+</sup> catalizează etapele de dehidrogenare. Un astfel de comportament catalytic a fost confirmat recent în grupul nostru pentru catalizatori 10M@xNb@MNP (unde M = Co, Mn și Fe) [25].

#### Concluzii

Pe scurt, catalizatorii pe bază de Nb-zeoliți oferă sisteme catalitice extrem de eficiente pentru oxidarea glucozei și a HMF în acid succinic sau oxidarea HMF în FDCA.

Rezultatele obșinute din tehnicile de caracterizare au arătat că prin inserția post-sintetică a Nb în matricea zeolitului, catalizatorii rezultați din Nb-zeolit posedă o textură mezoporoasă monomodală care conține centrii extra-rețelari Nb(V) (corespunzători speciilor Nb(V) OH) și clusteri încapsulați de Nb2O5. Se formează, de asemenea, centrii rețetari reziduali de aluminiu cu character acid, care împiedică solubilizarea rețelei zeolitice în apă fierbinte, dar și cantități diferite de specii extra-rețelare de AlOx(OH). Pe de altă parte, geometria Nb este în mod clar dependentă de metoda de sinteză. Cu alte cuvinte, în timp ce dealuminarea, urmată de inserția Nb (adică Nb-Y5, Nb-ZSM25, Nb-Y30, Nb-BEA12 și Nb-BEA18) a condus la speciile de niobiu de mai sus, procedura de sinteză directă (adică, Nb-Sil-1) a condus la o structură bi-modală micro-mezoporoasă cu specii de niobiu tetraedric incluzând gruparea -Nb=O.

Măsurătorile de CO<sub>2</sub> și NH<sub>3</sub>-TPD au evidențiat prezența atât a centrilor acizi, cât și a celor bazici. Singurii centrii care pot prezenta mai degrabă un caracter bazic decât unul acid sunt centrii Nb-OH.

Experimentele catalitice au pus in evidență necesitatea unor centri predominant acizi pentru sinteza acidului succinic în condiții de reacție CWO, în timp ce sinteza FDCA necesită catalizatori cu centrii predominant bazici în natură și peroxizi organici ca agenți de oxidare.

#### CAPITOLUL 6: Transformarea 5-hidroximetilfurfuralului în acizi dicarboxilici pe catalizatori magnetici multifuncționali pe bază de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>

Scopul principal al acestui studiu a fost cel de a compara catalizatorii oxizi metalici nobili (Ru) și oxizi metalici de tranziție (Mn, Co, Fe) pentru oxidarea HMF. Înlocuirea bazelor anorganice cu amine și funcționalizarea directă a catalizatorilor cu amine au reprezentat alte scopuri în aceste reacții.

În prezența Ru (4wt%)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, după 48 de ore, a fost atinsă o selectivitate la FDCA de 64%, pentru o conversie totală a HMF (Figura 4A). Diferența de selectivitate a corespuns MAc (15%) și produșilor secundari rezultați din MAc (adică acid tartric (TarAc), MalAc și FumAc). Modificarea catalizatorului cu n-butilamină a condus la o ușoară scădere a conversiei HMF la 92%, dar la o creștere substanțială a selectivității la FDCA (80,6%, Figura 4B).

Principalele rezultate obținute în oxidarea HMF pe catalizatori  $Fe_3O_4@SiO_2-MnO_x$  și -CoO<sub>x</sub> sunt prezentate în Tabelul 4. Catalizatorii Mn prezintă o eficiență catalitică scăzută în absența unei baze. Pe de altă parte, doar concentrațiile mari de mangan (adică 10wt%) au permis transformarea HMF, dar cu o conversie redusă (5%). În aceste condiții, selectivitatea la MAc a fost de 72%, iar la acidul 5-hidroximetil-2-furancarboxilic (HMFCA) de 14,6% (Tabelul 4, linia 1). În prezența NaOH, conversia HMF a crescut până la 100%, dar HMF a fost transformat preponderent în humine. Cu acest catalizator, prezența bazelor mai slabe, cum ar fi Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sau n-butilamina, nu a avut niciun efect benefic asupra oxidării HMF.

Recent, Hara și colab. [27] a raportat oxidarea eficientă a HMF la FDCA (selectivitate de 91%, pentru o conversie totală a HMF) în prezența  $MnO_2$  și  $NaHCO_3$ , la 10 atm  $O_2$ , 100°C, după 24 ore. Acești autori au asociat performanța catalizatorilor cu starea de oxidare a manganului ( $MnO_2 > Mn_2O_3 > Mn_3O_4$ ). De asemenea, diferite faze cristalografice ale  $MnO_2$  și dimensiunea particulelor pot influența semnificativ comportamentul catalitic în această reacție. Așa cum s-a demonstrat în lucrarea de față, cristalizarea scăzută a  $MnO_2$  foarte dispersată în matricea de silice

favorizează ruperea oxidativă al legăturii C-C cu formarea MAc, defavorizând astfel oxidarea HMF la FDCA.



**Figura 4.**Evoluția în timp a oxidării HMF în prezența Ru (4wt%) -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (centrii catalitici: ruteniu cationic (III) ancorat pe grupări –NH<sub>2</sub>) (A) și Ru modificat bis-amină (4wt%) -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (B) (centrii catalitici: aducti de Ru (IV)-bis-amină).

Linie	Catalizator	Aditiv	X, %	SHMFCA,%	SMAc,%	SSA,%
1	$Fe_{3}O_{4}@SiO_{2}-MnO_{x}(10\%)$	-	5.0	14.6	72.0	0
2a	$Fe_{3}O_{4}@SiO_{2}-MnO_{x}$ (10%)	NaOH	10.5	43.3	0	0
3b	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -MnO <sub>x</sub> (10%)	NaOH	100	9.5	5.7 (acid malic)	19.3
4c	$Fe_{3}O_{4}@SiO_{2}-MnO_{x}(10\%)$	Na2CO3	4.4	100	0	0
5d	$Fe_{3}O_{4}@SiO_{2}-MnO_{x}(10\%)$	<i>n</i> -butilamină	10.6	10.6	0	1.8
6	$Fe_{3}O_{4}@SiO_{2}-CoO_{x}(1\%)$	-	0	0	0	0
7	$Fe_3O_4@SiO_2-CoO_x$ (5%)	-	20.3	33.3	46.0	0
8	$Fe_{3}O_{4}@SiO_{2}-CoO_{x}(10\%)$	-	100	0	59.0	10.0
9a	$Fe_{3}O_{4}@SiO_{2}-CoO_{x}(10\%)$	NaOH	78,6	3.3	0	92,7
10b	$Fe_{3}O_{4}@SiO_{2}-CoO_{x}(10\%)$	NaOH	100	20.5	0	15.7
11	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> CoO <sub>x</sub> (10%)	<i>n</i> -butilamină	97,7	22.6	0	11.4

Tabelul 4:Oxidarea catalitică a HMF în prezența catalizatorilor MnOx- și CoOx-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>

**Condiții de reacție:**50 mg HMF (0,4 mmoli), 25 mg catalizator, 5 ml  $H_2O$ ; 110oC, 10 bare  $O_2$ , 8h; 9 mg n-butilamină (0,125 mmoli); a - 0,39 mmol; b - 1,7 mmol; c - 0,39 mmol; d - 0,125 mmol

Spre deosebire de catalizatorii pe bază de Mn, catalizatorii pe bază de Co au oferit o eficiență catalitică ridicată pentru probele cu cantități mai mici de Co. Astfel, catalizatorul cu 5wt% Co a condus la o conversie de 20,3% HMF și o selectivitate de 46% la MAc (Tabelul 4, linia 7). Creșterea suplimentară a cantității de Co la 10wt% a condus la o conversie totală a HMF (Tabelul 4, linia 8) cu o selectivitate la MAc de 59%.

Conversii mari de HMF (97,2%) cu selectivități mari la FDCA (68,6%) au fost raportate recent folosind catalizatori nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoO<sub>x</sub>, t-BuOOH ca oxidant și DMSO ca solvent. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> și CoO au fost, de asemenea, raportate ca șă catalizatori cu eficiență moderată în oxidarea HMF (conversii de 16-40% și selectivități la FDCA mai mici de 1%) [27]. Cu toate acestea, prezenta lucrare demonstrează că adăugarea unei baze poate schimba dramatic performanțele

 $Fe_3O_4@SiO_2-CoO_x$  (10%) în funcție de tăria bazei. Prezența NaOH permite o conversie a HMF de 78,6% cu selectivitate la SA de 92,7% (Tabelul 4, linia 9), în timp ce n-butilamina produce o conversie chiar mai mare (97,7%) care conduce la producerea selectivă de HMFCA (Tabelul 4, linia 11).

#### Concluzii

Pe scurt, aductii de Ru (IV) -bis-amină oferă un sistem catalitic eficient pentru oxidarea HMF la FDCA. După cum am demonstrat deja, adăugarea de n-butilamină modifică potențialul de oxidare al speciilor de ruteniu. Acest efect oferă acces la selectivități ridicate la FDCA (80,6%) pentru o conversie de 92% a HMF, așa cum s-a raportat anterior pentru cazul CWO a glucozei în SA.

În condiții similare, înlocuirea metalului nobil cu un oxid de metal tranzițional a reglat selectivitatea în sensul producției altor produse valoroase, cum ar fi MAc sau SA. În consecință, catalizatorul Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-CoO<sub>x</sub> (10wt%) a oferit o selectivitate de 92,7% la SA pentru o conversie a HMF de 78,6%, în timp ce pentru Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> (10%) s-a atins o selectivitate de 72% la MAc, dar pentru o conversie mult mai mică a HMF (5%).

Interesant este că funcționalizarea  $Fe_3O4@SiO2$  cu grupări amino ( $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ) a îmbunătățit performanța catalizatorului, oferind o selectivitate la MAc de 85% pentru o conversie HMF de 35,6%. După cunoștințele noastre, aceasta este cea mai mare selectivitate la MAc raportată până în prezent pentru un catalizator eterogen.

Catalizatorii au fost separabili magnetic și nu au prezentat pierderi semnificative în activitatea catalitică în timpul mai multor experimente de reciclare.

#### CAPITOLUL 7: Nanocompozite multifuncționale cu metale de baza și miez magnetic pentru oxidarea 5-HMF la FDCA

Scopul principal al cercetării prezentate în acest capitol a fost cel de a proiecta și dezvolta un sistem catalitic eficient de nanocompozite magnetice multifuncționale pentru oxidarea selectivă a HMF în FDCA, prin combinarea oxizilor de Mn, Co și Fe cu NbMCM-41 pentru acoperirea nanoparticulelor de MNP. Aceste materiale combină proprietăți unice de oxidare cu avantaje practice de separare.

Tabelul 5 prezintă principalele rezultate catalitice folosind catalizatori mono-funcționali și hidroperoxid de t-butil (t-BOOH) ca agent de transfer de oxigen.

	r , , ,				
Linie	Catalizator	C,%	SHMFA,%	SFFCA,%	SFDCA,%
1	22Nb@MNP (Si / Nb = 22)	80,8	0	100	0
2	50Nb@MNP (Si / Nb = 50)	85.2	90,7	9.3	0
3	CoO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> @MNP	91.1	87,8	12.1	0
4a	CoO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> @MNP	100	12.1	72.0	15.8
5	MnO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> @MNP	88.1	75,7	24.3	0
6a	MnO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> @MNP	100	0	100	0
7	FeO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> @MNP	79.1	0	100	0

Tabelul 5: Oxidarea HMF în prezența catalizatorilor mono-funcționali

**Condiții de reacție:**HMF (0,2 mmoli; 25 mg); ACN 4,4 ml; 12h; 100 0C; 0,18 ml 70% t-BuOOH, 25 mg catalizator; a - 24h

Catalizatorii mono-funcționali (xNb@MNP și  $MO_x$ -SiO<sub>x</sub>@MNP) prezintă conversii, de la mici la ridicate, ale HMF (Tabelul 5, liniile 1-6). Din păcate însă, după 12 ore de reacție, nu a fost identificat FDCA în produșii de reacție, indiferent de natura catalizatorului, ci doar intermediari de oxidare, precum HMFA și FFCA. Pentru probele xNb@MNP, distribuția produșsilor de reacție a fost puternic influențată de cantitatea de niobiu: cu cât aceasta este mai mare, cu atât selectivitatea la FFCA este mai mare (Tabelul 5, liniile 1 și 2). Incorporarea Nb (V) în structura MCM-41 generează un exces de sarcină pozitivă în rețea (Nb<sup>+</sup> - care joacă un rol de centrii acizi de tip Lewis), echilibrat de centrii Nb-O- (centrii bazici) în timpul dezhidroxilării, în accord cu Ziolek et al [28].

Chiar dacă probele mono-funcționale (22Nb @ MNP și 50Nb @ MNP ) au fost active în oxidarea HMF, prezența acestor specii nu a fost suficientă pentru a conduce oxidarea HMF la FDCA și, prin urmare, produsii de reacție conțin doar intermediari HMFA și FFCA (Tabelul 5).

Pentru probele MOx-SiOx@MNP, cantități mai mari de FFCA au fost produse de FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>@MNP (Tabelul 5, linia 7). Cu toate acestea, creșterea timpului de reacție de la 12 la 24 de ore a dus la diminuarea cantității de FDCA, aceasta fiind identificată doar în cazul CoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>@MNP (Tabelul 5, linia 4). De asemenea, important, niciun intermediar DFF nu a fost evidențiat, indiferent de natura fazei catalitice active. Cu toate acestea, prezența  $Co^{2+}/Co^{3+}$  și Mn<sup>4+</sup>, determinată prin XRD, pare să nu favorizeze formarea FDCA nici în condiții catalitice de oxidare umedă, nici în prezența unui donor de oxigen precum t-BOOH.

În cele din urmă, amestecarea celor două faze catalitice (adică, Nb și un oxid metalic) a condus la materiale multifuncționale active și selective cu proprietăți neașteptate. Astfel, catalizatorii 10M@xNb@MNP (unde: M = Co, Mn sau Fe) au prezentat o eficiență catalitică mai mare pentru oxidarea selectivă a HMF la FDCA decât orice alt sistem catalitic bazat pe metale tranziționale, raportate până acum [29].

Linie	Catalizator,				
	@MNP	C,%	SHMFA,%	SFFCA,%	SFDCA,%
1	10Co @ 22Nb	94,5	2.1	77,8	20.1
2a	10Co @ 22Nb	96,6	0,8	2.7	96,5
3b	10Co @ 22Nb	11.9	55.2	0	0
4c	10Co @ 22Nb	12.0	60,8	39.2	0
5	10Co @ 50Nb	96.3	13.1	86.2	0,7
6	10Mn @ 22Nb	97,7	2.5	20.9	76.6
7a	10Mn @ 22Nb	98,7	5.8	7.25	87,0
8b	10Mn @ 22Nb	36.6	63,8	0	0
9	10Mn @ 50Nb	97,6	14.4	83,9	1.7
10	10Fe @ 22Nb	96,7	69,8	20.8	9.3
11a	10Fe @ 22Nb	99,7	3.03	2.9	94.1
12	10Fe @ 50Nb	98,8	77.1	16.6	6.3
13a	10Fe @ 50Nb	98,7	5.5	29.6	64,9

Tabelul 6: Principalele rezultate obținute în oxidarea HMF în prezența catalizatorilor bifuncționali

**Condiții de reacție:**HMF (0,2 mmoli; 25 mg); ACN 4,4 ml; 12h; 100 0C; 0,18 ml 70% t-BuOOH, 25 mg catalizator; a - 24h; b- apă, 4,4 ml; c-apă: metanol (50:50 vol / vol), 4,4 ml. În apă, diferența de selectivitate până la 100% corespunde acidului glicolic.

După cum se arată în Tabelul 6, cel mai potrivit solvent pentru oxidarea HMF la FDCA cu t-BOOH este acetonitrilul. În apă, o cantitate mare de HMF este descompusă cu formarea acidului glicolic (Tabelul 6, liniile 3 și 8), în timp ce în amestec de apă:metanol (Tabelul 6, linia 4) oxidarea se oprește la intermediari FDCA (de exemplu, HMFA și FFCA). Nu a fost identificat niciun intermediar DFF.

Indiferent de natura  $MO_X$ , o cantitate crescută de Nb (de la Si / Nb = 50 la Si / Nb = 22) a dus la creșterea selectivității la FDCA, deși în proporții diferite (Tabelul 6, liniile 1, 5, 6, 9, 10 și 12) . Pentru probele cu Si / Nb = 22, selectivitatea la FDCA a scăzut în ordinea: Mn (76,6%)> Co (20,1%)> Fe (9,3%).

După 24 de ore de reacție, selectivitatea în FDCA a fost îmbunătățită substanțial pentru conversii de HMF mai mari de 96% (Tabelul 6, liniile 2, 7 și 11). În consecință, pentru probele cu Si/Nb = 22, selectivitatea la FDCA a crescut la valori de 87,0 - 96,5% scăzând în următoarea ordine: Co (96,5%)> Fe (94,1%)> Mn (87,0%). Cantități mai mici de Nb (adică, Si / Nb = 50) au prezentat un efect negativ asupra selectivității la FDCA. În consecință, aceasta a scăzut de la 94,1% (10Fe @ 22Nb @MNP) până la 64,9% (10Fe @ 50Nb @MNP), în timp ce conversia HMF a înregistrat o variație nesemnificativă, de la 99,7% (10Fe @ 22Nb @MNP) la 98,7% (10Fe @ 50Nb @MNP) (Tabelul 6, liniile 11 și 13).

Corelația dintre proprietățile texturale și selectivitatea la FDCA a fost dovedită prin coroborarea rezultatelor XRD și BET. Probele cu activitate ridicată, indiferent de cantitatea de niobiu sau de natura fazei MOx, au arătat o lipsă a efectelor difuzionale. Așa cum au arătat măsurătorile de izoterme de adsorbție-desorbție a azotului la 77 K, toate probele prezintă o împachetare hexagonală dezordonată a porilor cu prezența simultană a porilor interni și a cavităților intercristaline secundare neregulate, cu dimensiuni suficient de mari pentru a nu impune restricții la difuzia HMF. Ca atare, proprietățile texturale sunt corelate cu selectivitatea la FDCA. Selectivitatea la FDCA urmează aceeași tendință ca evoluția suprafeței și a volumului porilor catalizatorilor. Ambele scad în aceeași ordine: Co> Fe> Mn.

În prezența catalizatorilor bi-funcționali intermediarul DFF nu a fost identificat, indiferent de natura solventului. Prin urmare, o cale de reacție posibilă a oxidării HMF pe 10M @ xNb @MNP urmeză secvențele HMF  $\rightarrow$  HMFCA $\rightarrow$ FFCA $\rightarrow$  FDCA.

#### Concluzii

Pe scurt, catalizatorii bifuncționali 10M@xNb@MNP oferă sisteme catalitice neașteptate, extrem de eficiente, pentru oxidarea HMF la FDCA. După cunoștințele noastre, aceasta este prima dată când un sistem catalitic bazat pe metale de tranziție urmează un mecanism caracteristic pentru metalele nobile, care are loc prin adsorbția grupării aldehidice C-HO generând următoarele secvențe HMF  $\rightarrow$  HMFCA $\rightarrow$ FFCA $\rightarrow$  FDCA. Avantajul acestui nou sistem bifuncțional față de utilizarea metalelor nobile este că un astfel de mecanism nu necesită prezența unei baze omogene.

Rezultatele obținute demonstrează un efect concertat al caracteristicilor texturale și structurale ale catalizatorilor asupra selectivității FDCA produse. Magnitudinea selectivității la FDCA urmează suprafețele și volumul porilor, scăzând în aceeași ordine: Co> Fe> Mn. Cu alte cuvinte, o suprafață și un volum de pori mai mare corespund unei selectivități mai mari la FDCA. Mai mult, combinarea MOx (CoOx, MnOx sau FeOx) cu specii de niobiu generează un efect sinergetic în care MOx acționează ca un co-catalizator pentru centrii de niobiu prin furnizarea speciilor de hidroxil prin descompunerea t-BuOOH. Odată formate aceste grupări hidroxil sunt capturate de speciile Nb+ generând centrii activi pentru dehidrogenarea intermediarilor oxidați la FDCA. Urmând această cale, catalizatorul 10Co@22Nb@MNP este capabil să producă FDCA cu o selectivitate de 96,5%, pentru o conversie a HMF de 96,6%, în timp ce 10Fe@22Nb@MNP a condus la o selectivitate de 94,1% la FDCA pentru o conversie a

HMF de 99,7%. Catalizatorii au fost separabili magnetic și nu au prezentat pierderi semnificative în activitatea catalitică în timpul mai multor experimente de reciclare.

#### CAPITOLUL 8: De la deșeuri huminice la catalizatori Nb@carbon de tip grafit cu eficiență ridicată în sinteza HMF

În acest capitol, produsul secundar de reacție – huminele - obținut din deshidratarea glucozei a fost folosit ca suport pentru a prepara un nou catalizator carbonic solid pe bază de niobiu. Metodologia de preparare a catalizatorilor induce modificări structurale ale suportului de humină prin formarea unei structuri de carbon foarte hidrofobe cu structură de tip grafit și generarea de funcționalități acid-bazice. Performanțele catalitice ale catalizatorilor pe bază de Nb derivați din humine au fost investigate în reacția directă de deshidratare a D-glucozei la HMF.

În acest studiu, comportamentul catalitic al catalizatorilor niobia/humine a fost investigat în conversia one-pot a glucozei în HMF într-un sistem bifazic constând dintr-o combinație de deshidratare a glucozei în mediu apos și o extracție in situ a HMF într-un faza organica [23]. În acest scop, s-au folosit ca solvent de extracție diferite faze precum metil-izobutil-cetonă (MIBK), 2-terț-butilfenol (TBP) și 2-sec-butilfenol (SBP). Lucrările efectuate anterior în grupul nostru au arătat că speciile de Nb foarte dispersate într-o matrice de zeolit [30] prezintă o eficiență catalitică ridicată în deshidratarea glucozei la HMF (selectivități la MHF de 84,3%, pentru o conversie a glucozei de 97,4%, la 180°C și după 12h) într-un solvent bifazic de apă/MIBK [23]. Cu toate acestea, alte rapoarte din literatură indică 2-sec-butilfenol (SBP) ca un solvent de extracție eficient, avantajul acestuia fiind generat de randamente ridicate de HMF comparativ cu alți solvenți organici precum tetrahidrofuran (THF), metil izobutil cetonă (MIBK) și 2-butanol [31].

În acest studiu, rezultatele colectate dintr-o serie de experimente catalitice au evidențiat câteva caracteristici foarte importante. Reacțiile efectuate la 140-180°C, timp de 6-12 ore, au dus la un randament foarte bun la HMF, cu un maxim la o temperatură de 180°C și un timp de reacție de 8h, indiferent de solventul de extracție (de exemplu, MIBK, TBP și SBP) sau de natura catalizatorului. Cu toate acestea, prezența NaCl în faza apoasă induce o diferență importantă între un sistem catalitic ineficient și unul foarte eficient (Tabelul 7.).

Tuberal 7. Rezultatele eduantiee in desindratatea Stateszer in Thirir in sistemete onaziee					
Intrare	Catalizator	Solvent	Randament HMF, (%)		
1	GH calcinat	TBP / apă	0		
2	GHNb1.2	Apă	0		
3	GHNb1.2	TBP	0		
4a	GHNb1.2	TBP / apă	16		
5	GHNb1.2	TBP / apă	96		
6	GHNb1.2	SBP / apă	38		
7	GHNb1.2	MIBK / apă	15		
8	GHNb1.7	TBP / apă	85		
9	GHNb1.7	SBP / apă	24		
10	GHNb1.7	MIBK / apă	14		

**Tabelul 7.** Rezultatele catalitice în deshidratarea glucozei la HMF în sistemele bifazice

*Condiții de reacție*: glucoză 0,18 g (1 mmol), 50 mg de catalizator, solvent [3,5 ml H2O (NaCI 20%) + 1,5 ml solvent de extracție], temperatura de reacție: 180°C, timp de reacție: 8h, 1000 rpm;

<sup>A</sup> - fără NaCI în fază apoasă

Așa cum arată Tabelul 7, în prezența huminelor calcinate nu s-a detectat HMF în produșii de reacție (Tabelul 7, linia 1,). Acest lucru ar putea fi atribuit structurii de carbon de tip grafit a huminelor calcinate, cu o concentrație scăzută de grupări funcționale slabe acid/bază pe suprafață. Producția de HMF în apă pură sau în TBP, ca solvent monofazic, nu este, de asemenea, o opțiune viabilă pentru sinteza HMF (catalizator GHNb1.2, în solvent monofazic, Tabelul 7, liniile 2 și 3,), probabil datorită vitezei lente de formare a HMF și rehidratării rapide a acestuia la produși de tipul acid levulinic (LA) și acid formic.

Înlocuind solventul monofazic cu un solvent bi-fazic TBP/apă, HMF începe să se acumuleze (Tabelul 7, linia 4,) până la un randament de 16% HMF în produșii de reacție. Cu toate acestea, după cum s-a raportat deja [32], prezența NaCl în faza apoasă joacă un rol important în îmbunătățirea coeficientului de partiție a HMF. Într-adevăr, în sistemul bi-fazic TBP/apă și 20% NaCl în faza apoasă, randamentul la HMF a crescut foarte mult, de la 16% la 96% (Tabelul 7, linia 5,).

Natura catalizatorilor și a solvenților organici joacă un rol important în determinarea unei extractii eficiente a HMF. Folosind aceeasi abordare, adică un sistem bifazic format din metilizobutil-cetonă (MIBK) ca solvent de extracție și soluție apoasă de NaCI (20%), catalizatorii de humine pe bază de Nb au condus la HMF cu randamente mult mai mici (15%, pe catalizator GHNb1.2) decât catalizatorii de zeolit Beta pe bază de Nb, raportati anterior (82,1% la 180°C si 12 h). Mai mult, acesti catalizatori au diferite grade de hidrofilicitate. În consecintă, catalizatorul de zeolit Beta pe bază de Nb a fost localizat în faza apoasă, în timp ce, cel de GHNb1.2 a fost localizat în faza organică, indicând hidrofobicitatea sa ridicată. Un astfel de comportament a dus la diferente semnificative în conversia glucozei în HMF. Această afirmatie este sustinută și de datele experimentale raportate de Datye și colab. [33] ceea ce indică că diferite metodologii de preparare aplicate conduc la suporturi carbonice pe bază de Nb cu diferite grade de hidrofilicitate și, prin urmare, cu locații diferite în sistemul bifazic de apă/SBP. Conform acestei locații, comportamentul lor catalitic în conversia glucozei în HMF a fost puternic afectat. O comparație a rezultatelor obținute în această lucrare cu cele raportate de Datye și colab. [33], în sisteme bifazice similare, indică superioritatea materialelor dezvoltate in această lucrare în ceea ce priveste randamentele la HMF. În mod clar, diferentele depind în mare măsură atât de localizarea catalizatorului, cât și de caracteristicile catalitice intrinseci.

Cu toate acestea, prin schimbarea solventului de extracție din MIBK în SBP, în prezența catalizatorului GHNb1.2 și în condiții de reacție similare, randamentul în HMF a crescut la 57%, după doar 8h (Tabelul 7, linia 6,). Rezultate diferite ale reacției sunt susținute de valoarea coeficientului de partiție care crește foarte mult pentru toți solvenții organici în prezența NaCl. Creșterile relative depind de natura solventului organic și se explică printr-un efect de (salting-out) [34].

Lucrând în același condiții experimentale, în prezența GHNb1.7, tendința a fost similară, dar randamentele au fost mai mici decât cele obținute în prezența GHNb1.2 (Tabelul 7, liniile 8-10). Cu GHNb1.7, cel mai mare randament la HMF (85%) a fost obținut în system bi-fazic TBP /apă și 20% NaCI în faza apoasă, în timp ce, în sistemul bi-fazic SBP/apă și 20% NaCl în faza apoasă, randamentul la HMF a atins doar 24%. Aceste rezultate confirmă importanța raportului bază/acid în această reacție. După cum au arătat măsurătorile XPS, concentrația de niobiu superficial este similară atât în catalizatorii GHNb1.2, cât și în GHNb1.7, dar măsurătorile TPD au evidențiat un raport mult mai mare al centrilor bază/acid în GHNb1.7 (4.25). Cu toate acestea, GHNb1.7 a condus la randamente mai mici la HMF.

#### Concluzii

Pe scurt, în această parte a lucrării se raportează un nou catalizator activ și selectiv pentru transformarea catalitică one-pot a glucozei în HMF. Catalizatorul s-a preparat prin depunere precipitare-carbonizare (DPC) de niobat de amoniu (V) oxalat hidratat pe suport de humine produse prin deshidratarea glucozei. După calcinare au rezultat catalizatori cu particule de pentoxid de niobiu foarte dispersate, ancorate pe suportul carbonic de tip grafit. Această procedură de preparare a oferit un catalizator cu o eficiență neașteptată pentru sinteza HMF. Distribuția speciilor de niobiu pe suprafața suportului face diferența între un catalizator eficient și unul mai puțin eficient. Astfel, pentru aceeași concentrație superficială de niobiu (adică 2,4at% din analiza XPS) depusă cu o distribuție relativ omogenă (analiza SEM) ca specii -Nb-OH și Nb = O (analiza DRIFT), duce la un catalizator eficient în timp ce aglomerarea în particule mai mari determină o scădere apreciabilă a randamentului în HMF. Raportul relativ al centrilor bază/acid este influențat de distribuția niobiului și de formarea particulelor bogate în Nb.

Cel mai mare randament la HMF (96%) a fost obținut cu catalizatorul GHNb1,2 (0,03 moli% Nb) într-un sistem bi-fazic TBP/apă, la 180°C după 8h.

În concluzie, aceste rezultate confirmă faptul că produsele secundare ale tehnologiilor bazate pe biomasă, cum ar fi huminele, pot oferi soluții valoroase pentru producerea unor substanțe chimice importante, cum ar fi HMF și, în acest mod, pentru utilizarea unei abordări eficiente al conceptului de economie circular, esențială pentru o economie durabilă.

#### **Referințe selectate**

[1] B. M. Stadler, A. Brandt, A. Kux, H. Beck and J. G. d. Vries. Properties of novel polyesters made from renewable 1,4-pentanediol. *ChemSusChem.* 13 (2020) 556–563

[2] X. Wu, N. Luo, S. Xie, H. Zhang, Q. Zhang, F. Wang and Y. Wang. Photocatalytic transformations of lignocellulosic biomass into chemicals. Chem. Soc. Rev. 49 (2020) 6198–6223

[3] A. Wang and T. Zhang. One-Pot Conversion of Cellulose to Ethylene Glycol with Multifunctional Tungsten-Based Catalysts. Acc. Chem. Res., 7 (2013) 1377–1386

[4] A. Shrotri, H. Kobayashi, and A. Fukuoka. Cellulose Depolymerization over Heterogeneous Catalysts. Acc. Chem. Res., 51 (2018) 761–768

[5] S. Takkellapati, T. Li and M. A. Gonzalez. An overview of biorefnery-derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery. Clean Techn. Environ. Policy. 20 (2018) 1615–1630

[6] H. Choudhary, S. Nishimura and K. Ebitani. Metal-free oxidative synthesis of succinic acid from biomassderived furan compounds using a solid acid catalyst with hydrogen peroxide. Applied Catalysis A: General. 458 (2013) 55–62

[7] L. Xue, K. Chenga, H. Zhang, W. Denga, Q. Zhanga, and Y. Wanga. Mesoporous H-ZSM-5 as an efficient catalyst for conversions of cellulose and cellobiose into methyl glucosides in methanol. Catal. today, 274 (2016) 60–66

[8] S. M. Csicsery. Catalysis by shape selective zeolites — science and technology P.O.Box 843, Lafayette, California, 94549 USA (1995)

[9] A. Corma, F. X. L. Xamena, C. Prestipino, M. Renz and S. Valencia. Water Resistant, Catalytically Active Nb and Ta Isolated Lewis Acid Sites, Homogeneously Distributed by Direct Synthesis in a Beta Zeolite. J. Phys. Chem.C, 113 (2009) 11306–11315

[10] B. Liu and Z. Zhang. Catalytic Conversion of Biomass into Chemicals and Fuels over Magnetic Catalysts. ACS Catal. 6 (2016) 326–338

[11] H. Kim, S. Lee, B. Lee, J. Park, H. Lim and W. Won. Improving revenue from lignocellulosic biofuels: An integrated strategy for coproducing liquid transportation fuels and high value-added chemicals. Fuel. 287 (2021) 119369

[12] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi and M. Hara. Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO3H, COOH, and OH groups. J. Am. Chem. Soc. 130 (2008)12787–12793

[13] Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK 1st edition (2013)

[14] J. C. Védrine. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. Catalysts, 7 (2017) 341

[15] M. V. Twigg, "Catalyst Handbook Mansson," 2nd Edition, Manson Publishing, London, (1994)

[16] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. R. Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W Sing.

Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051–1069

[17] I. Podolean, V. Kuncser, N. Gheorghe, D. Macovei, V. I. Parvulescu and S. M. Coman. Ru-based magnetic nanoparticles (MNP) for succinic acid synthesis from levulinic acid. Green Chem. 15 (2013) 3077–3082

[18] S. M. Coman, G. Pop, C. Stere, V. I. Parvulescu, J. El Haskouri, D. Beltrán and P. Amorós. New heterogeneous catalysts for greener routes in the synthesis of fine chemicals, J. Catal., 251 (2007) 388–399

[19] S. M. Coman, M. Verziu, A. Tirsoaga, B. Jurca, C. Teodorescu, V. Kuncser, V. I. Parvulescu, G. Scholz and E. Kemnitz. NbF5–AlF3 Catalysts: Design, Synthesis, and Application in Lactic Acid Synthesis from Cellulose. ACS Catal. 5 (2015) 3013–3026

[20] K. Shimizu, R. Uozumi and A. Satsuma. Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods. Catal. Commun. 10 (2009) 1849–1853

[21] A. Herbst and C. Janiak. Selective glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) instead of levulinic acid with MIL-101Cr MOF-derivatives. New J. Chem. 40 (2016) 7958–7967

[22] F. Tielens, T. Shishido and S.Dzwigaj. What Do the Niobium Framework Sites Look Like in Redox Zeolites? A Combined Theoretical and Experimental Investigation, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 3140–3147

[23] N.Candu, M. E. Fergani, M. Verziu, B. Cojocaru, B. Jurca, N. Apostol, C. Teodorescu, V. I. Parvulescu and S. M. Coman. Efficient glucose dehydration to HMF onto Nb-BEA catalysts, Catal. Today, 325 (2019) 109-116

[24] D. Lei, K. Yu, M. R. Li, Y. L. Wang, Q. Wang, T. Liu, P. K. Liu, L. L. Lou, G. C. Wang and S. X. Liu. Facet Effect of Single-Crystalline Pd Nanocrystals for Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural, ACS Catal. 7 (2017) 421–432

[25] A. Tirsoaga, M. E. Fergani, N. Nuns, P. Simon, P. Granger, V. I. Parvulescu and S. M. Coman. Multifunctional nanocomposites with non-precious metals and magnetic core for 5-HMF oxidation to FDCA. Appl. Catal. B: Environ. 278 (2020) 119309

[26] B. Donoeva, N. Masoud and P. E. D. Jongh. Carbon Support Surface Effects in the Gold-Catalyzed Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural, ACS Catal. 7 (2017) 4581–4591

[27] E. Hayashi, T. Komanoya, K. Kamata and M. Hara. Heterogeneously-catalyzed Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid with Manganese Dioxide. ChemSusChem. 10 (2017) 654– 658

[28] M. Ziolek, I. Nowak, I. Sobczak, A. Lewandowska, P. Decyk and J. Kujawa. Physico-chemical and catalytic properties of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing transition metals (Cu, Ni, and Nb). *Stud. Surf. Sci. Catal.* 129 (2000) 813–822

[29] P. Pal and S. Saravanamurugan. Recent Advances in the Development of 5- Hydroxymethylfurfural Oxidation with Base (Nonprecious)- Metal- Containing Catalysts. ChemSusChem. 10 (2019) 145–163

[30] M. E. Fergani, N. Candu, S. M. Coman and V. I. Parvulescu. Nb-Based Zeolites: Efficient bi-Functional Catalysts for the One-Pot Synthesis of Succinic Acid from Glucose. Molecules. 22(12) (2017) 2218

[31] Y. J. P. Torres, T. Wang, J. M. R. Gallo, B.H. Shanks and J. A. Dumesic. Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose Using a Combination of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Water in a Biphasic Reactor with an Alkylphenol Solvent. ACS Catal. 2 (2012) 930–934

[32] B. Saha and M. M. A. Omar. Advances in 5-Hydroxymethylfurfural Production from Biomass in Biphasic Solvents. Green Chem. 16 (2014) 24–38

[33] H. Xiong, T. Wang, B. H. Shanks and A. K. Datye. Tuning the Location of Niobia/Carbon Composites in a Biphasic Reaction: Dehydration of D-Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural. Catal. Lett. 143 (2013) 509–516

[34] T. C. Tan and S. Aravinth. Liquid–liquid equilibria of waterracetic acidr1-butanol system —effects of sodium potassium chloride and correlations. Fluid Phase Equilibr. 163 (1999) 243–25

#### Concluzii generale

Utilizarea biomasei pentru producerea de compuşi chimici şi biocombustibili a devenit o strategie esențială pentru a realiza o economie mai durabilă şi mai ecologică. În acest context, conversia biomasei lignocelulozice a devenit unul dintre cele mai studiate procese datorită

avantajelor oferite. Astfel, se bazează pe valorificarea carbonului din biomasă necomestibilă și ieftină. O astfel de biomasă este, de asemenea, una dintre cele mai abundente materii prime regenerabile de carbon de pe pământ.

Pe baza acestei noi strategii, este clar că este urgent să dezvoltăm noi sisteme catalitice capabile să permită conversii și selectivități ridicate ale acestor materii prime valoroase, regenerabile, cu viteze de reacție și selectivitate ridicate. Prin urmare, utilizarea catalizatorilor este obligatorie pentru atingerea acestor obiective; această strategie trebuie să evite metalele nobile. Prețul lor ridicat, asociat cu zăcămintele limitate ale acestora, necesită alternative inovatoare ieftine. O astfel de alternativă ar fi dezvoltarea și utilizarea catalizatorilor eterogeni pe bază de metale de tranziție, mai puțin costisitori și mai abundenți.

În conformitate cu aceasta, primul și al doilea capitol oferă o analiză amplă a sistemelor catalitice care ar putea fi utilizate pentru sinteza unor molecule platformă valoroase, precum: HMF, FDCA și SA. Pe baza unei evaluări critice a literaturii în domeniu, obiectivul principal al acestei teze a fost dezvoltarea unui catalizator cu metale tranziționale eficient și mai ieftin, depus pe diferite tipuri de suporturi, cum ar fi zeoliți, nanoparticule magnetice sau humine.

*Capitolul 1* discută progresul recent în conceptul de durabilitate, luând în considerare utilizarea materiilor prime regenerabile. Proprietățile specifice a diferitelor materii prime de biomasă sunt asociate/corelate cu cerințele impuse noilor tipuri de solide care trebuie utilizate ca și catalizatori. De asemenea, se discută despre importanța transformărilor diferitelor materiale lignocelulozice în molecule bio-chimice (HMF, MA, SA și FDCA) și elemente importante pentru chimia industrială.

*Capitolul 2* analizează dezvoltarea proceselor catalitice verzi folosind sisteme catalitice eterogene. În acest context, au fost analizate diferite tipuri de suporturi, cum ar fi zeoliți, nanoparticule magnetice și humine, și asocierea acestora cu nanoparticule de oxizi metalici, cum ar fi  $CoO_x$ ,  $MnO_x$  și  $NbO_x$ . Este prezentată și o comparație cu oxizii uzuali.

*Capitolul 3* prezintă toate etapele experimentale (de exemplu, reactivi chimici, metode și proceduri practice) luate în considerare pentru prepararea probelor catalitice și procedura de analiză a produșilor de reacție. Sunt prezentate, de asemenea, tehnicile de caracterizare utilizate pentru o caracterizare exhaustivă a catalizatorilor preparați (de exemplu, măsurători BET, CO<sub>2</sub> / NH<sub>3</sub>-TPD, XRD, XPS, SEM-EDX, ToF-SIMS, ICP-OES, DLS, TG-DTA și Spectroscopie DRIFT).

*Capitolele 4 și 5* discutată zeoliții pe bază de Nb ca sisteme catalitice extrem de eficiente pentru oxidarea glucozei / HMF la SA sau HMF la FDCA. Experimentele catalitice au relevat necesitatea unor centrii predominant acizi pentru sinteza acidului succinic în condiții de reacție CWO, în timp ce sinteza FDCA necesită catalizatori cu centrii predominant bazici în natură și peroxizi organici ca agenți de oxidare. În același timp, prezența mezoporilor în structura catalizatorilor poate fi de ajutor pentru difuzia reactanților și a produșilor de reacție, care poate fi motivul activității catalitice ridicate.

Rezultatele obținute din caracterizări au arătat că geometria Nb depinde în mod clar de metoda de sinteză. Prin inserția post-sintetică a Nb (dealuminare urmată de inserția Nb) a rezultat o serie de catalizatori Nb-zeolit care posedă o textură mezoporă mono-modală cu centrii extrarețelari izolați Nb (V) (corespunzătoare speciilor Nb (V) OH) și clusteri Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> încapsulați în pori (Nb-Y5, Nb-ZSM25, Nb-Y30, Nb- $\beta$ 12 și Nb- $\beta$ 18). Se formează, de asemenea, centrii rețelari reziduali de Al acizi, care împiedică solubilizarea rețelei zeolitice în apă caldă, dar și cantități diferite de specii rețelare de AlO<sub>x</sub> (OH). În același timp procedura de sinteză directă

(Nb-Sil-1) a condus la o structură bi-modală micro-mezoporoasă, cu specii de niobiu tetraedric care prezintă gruparea -Nb = O.

Din seria de zeoliți Nb@Beta cercetată, cele mai semnificative performanțe au fost colectate pentru catalizatorul Nb (0,05) - $\beta$ -37,5. Cu acest catalizator, SA a fost produs direct din glucoză în apă, ca solvent, și cu oxigen molecular, ca unic oxidant, cu o selectivitate de 84%, pentru o conversie totală a glucozei, după 12 ore, la 180°C și 18 bari de oxigen. Pentru FDCA, cele mai bune rezultate catalitice au fost obținute după 24-48 de ore, în prezența catalizatorilor Nb-ZSM25 (61,3% selectivitate FDCA pentru o conversie HMF de 96,7%) și Nb-Si-1 (63,8% selectivitate FDCA pentru o conversie HMF de 99,0%), la 140°C, ACN ca solvent și t-BuOOH ca oxidant. Catalizatorii au fost reciclați fără pierderi semnificative în activitatea catalitică în timpul mai multor etape experimentale.

Sinteza, comportamentul catalitic și caracterizarea catalizatorilor cu miez magnetic  $Fe_3O_4@SiO_2$  (de exemplu,  $Nb_2O_5$ ,  $CoO_x$ ,  $MnO_x$  și  $FeO_x$  -  $Fe_3O_4$ ) ca și catalizatori activi au fost considerate o alternativă la catalizatorii cu costuri ridicate, pe bază de metale nobile (*Capitolele* 6 și 7):

Caracterizarea catalizatorilor indicată că oxizii metalici încorporați (MnO<sub>x</sub> și CoO<sub>x</sub>) au fost dispersați în mod omogen pe suprafața nucleului Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>. În spectrele FTIR banda de absorbție puternică de la 1100 cm<sup>-1</sup>, caracteristică vibrației de întindere asimetrică a legăturii Si-O-Si, este deplasată la 1079 cm<sup>-1</sup>, de obicei asociată cu vibrația de întindere asimetrică a Si-OM (M = Mn și Co, în aceste cazuri).Pentru seria Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> (10% în greutate), cele mai bune rezultate au fost obținute pentru Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-CoOx (10wt%), care a furnizat o selectivitate de 92,7% la SA pentru o conversie HMF de 78,6%. În condiții de reacție similare, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-MnOx (10wt%) a oferit o selectivitate de 72% la MAc, dar pentru o conversie mult mai mică a HMF (5%). Funcționalizarea Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> cu grupări amino (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH2) a făcut posibilă sinteza MAc cu o selectivitate de 85% pentru o conversie HMF de 35,6%. După cunoștințele noastre, aceasta este cea mai mare selectivitate la MAc raportată până în prezent pentru un catalizator solid.

Au fost investigate sisteme catalitice de nanocompozite magnetice mono și multifunctionale, bazate pe Nb (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si/Nb-MnO<sub>x</sub> și Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si/Nb-CoO<sub>x</sub>) pentru oxidarea HMF la FDCA, în acetonitril. După cunoștințele noastre, aceasta este prima dată când un sistem catalitic bazat pe metale tranzitionale urmează un mecanism caracteristic pentru metalele nobile, care are loc prin adsorbția grupării C-HO aldehidice printr-o secvența HMF  $\rightarrow$ HMFCA→FFCA→ FDCA. Caracterizarea catalizatorilor a indicat că magnitudinea selectivității FDCA urmează suprafetele în timp ce, volumele de pori au scăzut în aceeasi ordine: Co> Fe> Mn. Cu alte cuvinte, o suprafață și un volum de pori mai mare au corespuns unei selectivități mai mari fată de FDCA. În plus, combinarea  $MO_x$  (CoO<sub>x</sub>, MnO<sub>x</sub> sau FeO<sub>x</sub>) cu speciile de niobiu generează un efect synergetic, în care MO<sub>x</sub> acționează ca un co-catalizator pentru centrii de niobiu prin furnizarea speciilor de hidroxil generate din descompunerea t-BuOOH. Odată formate, aceste grupări hidroxilice sunt capturate de speciile Nb<sup>+</sup> generând centri activi pentru dehidrogenarea intermediarilor oxidați la FDCA. Catalizatorul 10Co @ 22Nb @MNP este capabil să producă FDCA cu o selectivitate de 96,5%, pentru o conversie HMF de 96,6%, în timp ce 10Fe @ 22Nb @MNP a condus la o selectivitate de 94,1% la FDCA pentru o conversie HMF de 99,7%. Catalizatorii au fost separabili magnetic și nu au prezentat pierderi semnificative în activitatea catalitică în timpul mai multor experimente de reciclare.

Ultimul capitol (Capitolul 8) propune noi materiale catalitice care au fost dezvoltate folosind humine reziduale (produse secundare formate în deshidratarea glucozei în HMF) ca

suporturi și niobia, ca fază activă catalitică. Această abordare generează un impact economic și de mediu pozitiv, contribuind la o producție mai curată, în conformitate cu conceptul de economie circulară. Caracterizarea catalizatorilor calcinati arată că pentru aceeași concentrație de niobiu (adica 2,4%, din analiza XPS) depusă, o distribuție relativ mai omogenă (analiza SEM) a speciilor -Nb-OH si Nb = O (analiza DRIFT) conduce la un catalizator eficient, în timp ce aglomerarea determină o scădere apreciabilă a randamentului HMF. De asemenea, raportul centrilor bază/ acid este influențat de distribuția niobiului. Catalizatorul GHNb1.2 a prezentat o capacitate catalitică și eficiență excelentă pentru deshidratarea glucozei la HMF cu un randament de 96%, în următoarele condiții de reacție: 3,5 ml H<sub>2</sub>O [(NaCI 20%)] /1,5 ml TBP, 180°C, 1000 rpm, timp de 8 ore.

Foarte important, de asemenea, toți catalizatorii dezvoltați sunt rezistenți în condiții de reacție dure. Mai mult, acești catalizatori sunt ușor separați și reciclați de mai multe ori.

În concluzie, rezultatele obținute pe noile sisteme catalitice confirmă realizarea completă a obiectivelor acestei teze. Ele oferă, de asemenea, o motivație pentru o investigație / dezvoltare ulterioară a acestui subiect în industria bazată pe biomasă.

#### DISEMINARE

Rezultatele tezei de doctorat au fost deja diseminate în cinci lucrări științifice: Molecules, 22, 2218, 2017 (IF = 3.09), ACS Sustain. Chem. Eng., 6 (11), 14292-14301, 2018 (IF = 7.63), Molecules, 25, 4885, 2020 (IF = 3.26), Appl. Catal. B-Environ. 278, 119309, 2020 (IF = 16,68) și Appl. Catal A-Gen. 618, 118130, 2021 (IF = 5,00), cu un factor de impact cumulativ de 35,66. În plus, au fost prezentate și un număr de nouă prezentări la conferințe internaționale și naționale (șapte prezentări orale și două postere).

Toate aceste realizări sunt enumerate mai jos.

#### Lista publicațiilor relevante pentru teza de doctorat:

- <u>M. El Fergani</u>, N. Candu, S. M. Coman and V. I. Parvulescu, Nb-based zeolites: efficient bifunctional catalysts for the one-pot synthesis of succinic acid from glucose. Molecules, 22 (2017) 2218 (IF = 3.09).
- 2. A. Tirsoaga,<sup>\*</sup> <u>M. El Fergani</u>,<sup>\*</sup> V. I. Parvulescu and S. M. Coman, HMF upgrade to dicarboxylic acids on multifunctional based Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> magnetic catalysts. ACS Sustain. Chem. Eng., 6(11) (2018) 14292-14301 (**IF** = **7.63**), \*- The authors has equal contribution.
- 3. <u>M. El Fergani</u>, N. Candu, M. Tudorache, P. Granger, S. M. Coman, and V. I. Parvulescu, Optimized Nb-Based Zeolites as Catalysts for the Synthesis of Succinic Acid and FDCA. Molecules, 25 (2020) 4885 (**IF** = **3.26**).
- 4. A. Tirsoaga, <u>M. El Fergani</u>, N. Nuns, P. Simon, P. Granger, V. I. Parvulescu and S. M. Coman, Multifunctional nanocomposites with non-precious metals and magnetic core for 5-HMF oxidation to FDCA. Appl. Catal. B-Environ. 278 (2020) 119309 (**IF** = **16.68**).
- M. El Fergani, N. Candu, M. Tudorache, C. Bucur, P. Granger, S. M. Coman, From useless humin by-product to Nb@humin catalysts highly efficient in HMF synthesis. Appl. Catal. A-Gen. 618 (2021)118130 (IF = 5.00).

#### Publicații diverse:

1. M. Rahuma, H. Amir and <u>M. El Fergani</u>, Corrosion inhibition of mild Steel in 11% hydrochloric Acid Solutions by using Black pepper, Chem. Sci. Trans., 3 (2) (2014) 764-772 (**IF** = **0.98**)

2. N. Candu, <u>M. El Fergani</u>, M. Verziu, B. Cojocaru, B. Jurca, N. Apostol, C. Teodorescu, V. I. Parvulescu and S. M. Coman, Efficient glucose dehydration to HMF onto Nb-BEA catalysts. Catal. Today. 325 (2019) 109-116 (**IF** = **4.95**).