



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00840**

(22) Data de depozit: **16/11/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2017** BOPI nr. **5/2017**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII  
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE (INCDTIM),  
STR. DONATH NR. 67-103 POB 700,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:

• TUDORAN CRISTIAN,  
STR. ARON DENSUȘIANU NR. 16, AP. 1,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• ȘTEFAN MARIA VIORICA,  
STR. ONISIFOR GHIBU NR. 20A, AP. 29,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• TOȘA NICOLETA IOANA, STR. CLOȘCA  
NR. 13, FLOREȘTI, CJ, RO;  
• PANA IOAN OVIDIU,  
STR. PORȚILE DE FIER NR. 2, AP. 33,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• MACAVEI GABRIEL SERGIU,  
STR. TRAIAN VUIA NR. 122, AP. 2,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• BOT ADRIAN, STR. BUSUIOCULUI  
NR. 45, CASA B, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

### (54) INSTALAȚIE AUTOMATĂ PENTRU PURIFICAREA AVANSATĂ A APEI POTABILE CU NANOPARTICULE MAGNETICE ȘI PLASMĂ RECE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o instalație automatizată, utilizată pentru purificarea avansată a apei potabile. Instalația conform inventiei cuprinde un rezervor (1A) superior, în care este alimentată până la un anumit nivel apă care trebuie purificată, o pompă (4A) pentru împingerea apăi spre o celulă (5) de reacție cu plasmă rece, unde are loc un proces triplu de purificare, și anume, captura chimică, photocataliza, inactivarea cu plasmă rece, un rezervor (1B) din care apă este pompată cu niște pompe de recirculare (4B, 4C) către rezervorul (1A) superior și către rezervorul (8) de separare magnetică a nanomaterialului, în care celula (5) de reacție este montată în poziție verticală, și este construită în aşa manieră încât apă joacă rolul de strat dielectric, descărcarea formându-se între electrodul central, adică pelicula de apă, stratul de sticlă al cilindrului incintei și electrodul metalic exterior, conectat la masă.

Revendicări: 4

Figuri: 16

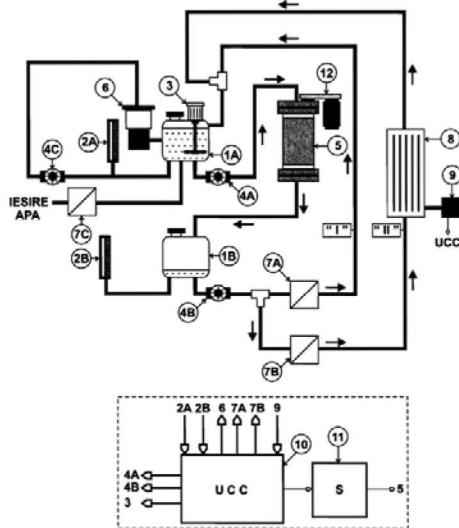


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozitivelor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



67

DIRECȚIA DE STAT PENTRU INVENTII ȘI MĂRCHI	
Cerere de brevet de inventie	
Nr. .... a 2016 00840	
Data depozit	16 -11- 2016

a) Titlu:

## INSTALATIE AUTOMATĂ PENTRU PURIFICAREA AVANSATĂ A APEI POTABILE CU NANOPARTICULE MAGNETICE ȘI PLASMĂ RECE

b) Precizarea domeniului tehnic în care poate fi folosită inventia.

Invenția se referă la o instalație automatizată utilizată pentru purificarea avansată a apei potabile. Instalația se bazează pe utilizarea simultană a trei mecanisme de purificare: 1) captura chimică de metale grele pe nanocompozite magnetice, 2) distrugerea microorganismelor prin efect de fotocataliză și 3) purificarea microbiologică a apei prin utilizarea efectelor plasmei reci de înaltă frecvență.

Instalația este destinată atât pentru scop de cercetare (laboratoare de microbiologie, biochimie, nanoștiințe, etc.), cât și pentru utilizare directă în vederea obținerii apei potabile cu o puritate ridicată. Instalația descrisă de prezenta inventie a fost proiectată și dimensionată cu scopul de a fi portabilă, oferind utilizatorului posibilitatea purificării unui volum de apă de 4 litri per ciclu de funcționare. Prințipiu de funcționare se poate însă aplica și în cazul unei instalații de dimensiune mare, care ar putea deservi mai mulți utilizatori.

c) Indicarea stadiului anterior al tehnicii și indicarea documentelor care stau la baza acestuia.

Utilizarea nanocompozitelor magnetice în procese de decontaminare a apei este binecunoscută și documentată. Nanoparticulele pot "capta" un spectru larg de ioni anorganici și/sau molecule prin mecanisme de adsorbție fizico-chimică. Procesele de adsorbție pe nanoparticule sunt comparabile cu utilizarea grupărilor moleculare funcționale prezente în răsinile schimbătoare de ioni. Utilizarea nanoparticulelor magnetice pentru purificarea apei este atractivă din cauza proceselor simple de separare/reutilizare a acestora, bazate pe atracția magnetică, și implicit prin ușurința colectării nanoparticulelor "încărcate", în vederea procesării ulterioare.

Nanoparticulele prezintă o capacitate de "captură" care este superioară filtrelor uzuale utilizate în prezent, datorită suprafețelor lor active deosebite, controlabile prin procesul de sinteză (raportului suprafață/volum mare). Pe lângă ioni anorganici și organici dizolvați, apa contaminată mai conține cantități mari de microorganisme: bacterii ( $> 10^6$  / ml) și virusi ( $> 10^7$  / ml) [1]. În afară de filtrarea „mecanică”, în tehnica actuală de purificare se utilizează clorinarea, ozonarea apei [2], iradierea cu lumină UV [3], precum și tratarea cu



plasmă rece [4] în vederea reducerii cantității de microorganisme. Nanoparticulele magnetice pe bază de dioxid de titan ( $TiO_2$ ) prezintă, de asemenea, proprietăți active de fotocataliză. În cadrul mecanismului de fotocataliză se produce și reacția de disociere a moleculelor de apă, cu producere de hidrogen ( $H_2$ ) și oxigen ( $O_2$ ). Se obțin radicali de tip hidroxil și ioni-superoxid care inactivează și distrug microorganismele.

Ca exemple de utilizare a nanocompozitelor pentru decontaminare, amintim: degradarea acidului tereftalic și a fenolului [5], degradarea coloranților (methylene blue, methyl orange) [6,7,8], captură de ioni ai metalelor grele:  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  și  $Fe^{3+}$  [9], reținerea cromului [10].

**d) Expunerea invenției în termeni care să permită înțelegerea problemei tehnice și a soluției, așa cum este revendicată, precum și avantajele invenției în raport cu stadiul actual al tehnicii**

Instalația de purificare avansată a apei potabile, descrisă de prezența invenție, se bazează pe aplicarea simultană a trei efecte pentru obținerea apei cu puritate ridicată, și anume:

- 1) utilizarea nanocompozitelor magnetice pe bază de dioxid de titan ( $TiO_2$ ) pentru captura chimică a materialelor solide, metalelor aflate în suspensie în volumul de apă.
- 2) dioxidul de titan ( $TiO_2$ ) prezintă, de asemenea, proprietăți active de fotocataliză – în prezența luminii UV se produce reacția de disociere a moleculelor de apă, ceea ce conduce și la formarea de radicali activi care inactivează cu succes microorganismele;
- 3) utilizarea efectului de inactivare/purificare a plasmei reci de înaltă frecvență. Plasma generată în condiții de presiune atmosferică generează pe lângă ozon ( $O_3$ ), o serie de ioni și molecule ( $H$ ,  $O$ ,  $N_2^+$ ,  $N_2$ ) datorită interacțiunilor dintre electronii accelerati în câmpul electric variabil și moleculele prezente în aerul atmosferic. Speciile reactive din plasmă joacă un rol primordial în efectul de sterilizare. Mecanismul prin care sunt inactivate microorganismele este cel al distrugerii pereților celulați. Configurația optimă a descărcării electrice pentru acest tip de aplicație, este descărcarea de radiofrecvență cu barieră dielectrică DBD ( Dielectric Barrier Discharge ), din cauza omogenității volumului descărcării și a temperaturii cinetice relativ scăzute ( $t_{cin} < 40^\circ C$ ). Instalația de purificare a apei descrisă de prezența invenție conține o celulă de reacție cu acest tip de descărcare electrică (DBD). În mod uzual, în instalațiile de purificare a apei bazate pe fotocataliză, se utilizează o sursă de lumină exterioară (lumina solară, lămpi fluorescente cu spectru UV), astfel, reacția amorsată nu se desfășoară uniform în întreg volumul lichidului.

În tehnica actuală de tratare a apei cu ajutorul descărcărilor electrice, cea mai răspândită metodă este utilizarea jetului de plasmă format între un electrod exterior și un electrod

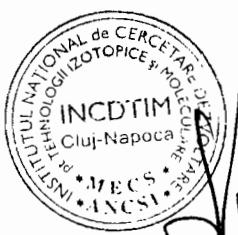


66

immersat, conectat la masă. Diferența de volum, suprafață de contact, dintre apă și jetul de plasmă fiind mare, tratarea / activarea eficientă a întregului volum de lichid este destul de dificil de realizat. Există varianta generării jetului de plasmă direct sub apă, însă aceasta implică utilizarea heliului (gaz plasmogen), ceea ce ridică mult costul și complexitatea modului de utilizare a instalației (prezența buteliei de heliu, a regulatorului de presiune/debit, etc.).

Unul dintre elementele de noutate oferite de soluția propusă de noi, este utilizarea celulei de tratare a apei cu descărcare cu barieră dielectrică generată în aer atmosferic, dar montată în poziție verticală și construită în aşa fel încât apa joacă rolul de „strat dielectric”: descărcarea se formează între electrodul central – pelicula de apă – stratul de sticlă al cilindrului incintei și electrodul metalic exterior (conectat la masă). Apa este admisă în celula de reacție (**Figura 9**) printr-un dispersor care conduce la formarea peliculei de apă tangente la suprafață interioară a cilindrului de sticlă (datorită gravitației și forței de coeziune). Astfel, această celulă de reacție unește cele trei efecte sus-amintite: lumina UV emisă de descărcare determină apariția locală a efectului de fotocataliză, iar stratul/pelicula de apă având o grosime mică, reacția decurge cu randament superior. De asemenea, speciile active generate în plasmă și particulele accelerate de câmpul electric intens „bombardează” pelicula de apă, conducând la inactivarea eficientă a microorganismelor prezente.

Pe scurt, funcționarea instalației de purificare a apei, descrisă de prezenta invenție, este următoarea: în primă etapă se adaugă o doză exactă de nanocompozite în apa aflată în rezervorul principal; omogenizarea se produce prin turbionarea și recircularea apei. O pompă de apă împinge apoi apa din rezervorul principal spre celula de reacție cu plasmă rece, unde are loc procesul triplu de purificare (captura chimică, fotocataliză, inactivare cu plasmă rece).. Din celula de reacție apa ajunge datorită gravitației în rezervorul inferior. A doua pompă de apă recirculă apa din acest rezervor înapoi în rezervorul principal. Acest ciclu de purificare se repetă de un număr de ori determinat în mod experimental. Urmează etapa de colectare a nanocompozitului din apă: pentru aceasta, se efectuează circuitul sus-amintit, cu deosebirea că din rezervorul inferior apa este trecută printr-un etaj de separare magnetică, care captează nanoparticulele din fluxul de apă. După rularea acestei etape de separare magnetică, apa pură se găsește din nou în rezervorul principal, pregătită pentru utilizare.



**Noutatea adusă de prezenta invenție constă în:**

- Utilizarea combinată, concomitentă a efectelor plasmei reci de înaltă frecvență asupra microorganismelor, a photocatalizei amorsate de lumina UV generată de plasmă (rece) și a capturii chimice de metale grele pe nanocompozite magnetice, pentru obținerea apei potabile cu puritate ridicată.
- Utilizarea celulei de tratare a apei bazată pe principiul descărcării cu barieră dielectrică generată în aer atmosferic, dar montată în poziție verticală și construită în aşa fel încât apa joacă rolul de „strat dielectric”: descărcarea formează între electrodul central – pelicula de apă – stratul de sticlă al cilindrului incintei și electrodul metalic exterior (conectat la masă).

**e) Prezentarea pe scurt a desenelor explicative**

**Figura 1.** Această figură prezintă schema bloc constructivă a instalației descrisă de prezenta invenție. Notațiile din **Figura 1** se referă la: **1A** – rezervor superior; **1B** – rezervor inferior; **2A** – senzorul de nivel al rezervorului superior; **2B** – senzorul de nivel al rezervorului inferior; **3** – motorul omogenizatorului; **4A** – pompa de apă a rezervorului superior; **4B** – pompa de apă a rezervorului inferior; **4C** – pompa de apă a sistemului de adăugare a nanomaterialului; **5** – celula de reacție cu plasmă rece; **6** – sistemul de adăugare a nanomaterialului în apă; **7A**, **7B** – electrovalve pentru alegerea circuitului de filtrare sau al circuitului de separare magnetică; **8** – unitatea de separare magnetică a nanomaterialului; **9** – rezervorul de stocare a nanomaterialului colectat de separatorul 8; **10** – unitatea centrală de comandă (UCC) a instalației de filtrare; **11** – sursă de înaltă tensiune pentru amorsarea și întreținerea plasmei reci în celula de reacție 5. **12** – motorul de antrenare al electrodului central din celula de reacție cu plasmă rece 5.

**Figura 2A.** Această figură prezintă schema constructivă a sistemului de adăugare a nanomaterialului în apa supusă purificării.

**Figura 2B.** Această figură prezintă vederea explodată a componentelor și modul de asamblare al sistemului de adăugare a nanomaterialului.

Notațiile din **Figura 2A** și **Figura 2B** se referă la: **2.1** – cartuș cilindric de plastic pentru stocarea nanomaterialului; **2.2** – folie de aluminiu în formă de disc, lipită pe bazele cartușelor 1A; **2.3** – corpul inferior al sistemului de adăugare a nanomaterialului;



**2.4** – capacul superior al sistemului de adăugare a nanomaterialului; **2.5** – șuruburi de strângere a corpului 2.3 și capacului 2.4; **2.6**, **2.7** – ștuțuri din oțel inoxidabil având capetele interioare prelucrate în formă de ac (pentru străpungerea foliilor de aluminiu 1B); **2.8** – electrovalve pentru selectarea cartușului curent; **2.9** – inele de tip „O-ring” pentru etanșare între cartușele 2.1, corpul inferior 2.3 respectiv capacul 2.4; **2.10** – tuburi flexibile (cauciuc siliconic); **2.11** – ștuțuri montate pe peretele superior al rezervorului de apă (**Figura 1**, reperul **1A**).

**Figura 3A.** Această figură prezintă etajul de separare magnetică a nanomaterialului din volumul de apă supus purificării, în vedere de sus.

**Figura 3B.** Această figură prezintă etajul de separare magnetică a nanomaterialului din volumul de apă supus purificării, în vedere laterală.

Notăriile din **Figurile 3A și 3B** se referă la: **3.1** – miezul magnetic al electromagnetului sistemului de separare magnetică; **3.2** – înfășurarea (bobina) electromagnetului; **3.3** – dispersor pentru apă; **3.4** – piesă profilată (plastic) pentru ghidarea apei; **3.5** – tambur rotativ (plastic sau teflon); **3.6** – micromotor electric pentru antrenarea tamburului 5; **3.7** – vas colector inferior pentru apă; **3.8** – cutie colectoare pentru nanomaterial.

**Figura 4.** Această figură prezintă schematic aspectul interfeței cu utilizatorul a sistemului de purificare avansată a apei potabile descris de prezența invenție.

**Figura 5.** Această figură prezintă schema logică principală de funcționare a aplicației de comandă înscrisă în memoria microcontroler-ului din „Unitatea Centrală de Comandă” (**Figura 1**, reperul **10**).

**Figura 6.** Această figură prezintă schema logică a procedurii software de adăugare a nanomaterialului în volumul de apă supus purificării.

**Figura 7.** Această figură prezintă schema logică a procedurii software de purificare a apei.

**Figura 8.** Această figură prezintă schema logică a procedurii software de separare magnetică a nanomaterialului.



**Figura 9.** Această figură prezintă o vedere în secțiune a celulei de reacție cu plasmă rece (Figura 1, reperul 5).

**Figura 10.** Această figură prezintă detaliile constructive ale electromagnetului din modulul de separare magnetică.

**Figura 11.** Această figură prezintă curba de magnetizare a nanomaterialului utilizat în instalația de purificare a apei descrisă de prezenta invenție.

**Figura 12.** Această figură prezintă curba de magnetizare a materialului din care este construit miezul magnetic al electromagnetului din modulul de separare magnetică.

**Figura 13.** Această figură prezintă schema electronică a sursei de înaltă tensiune utilizate pentru amorsarea plasmei în celula de reacție.

**Figura 14.** Această figură prezintă schema electronică a Unității Centrale de Comandă a instalației de purificare a apei descrisă de prezenta invenție.

**Figura 15.** Această figură prezintă spectrul de emisie în domeniul UV al descărcării din celula de reacție 5 (Figura 1).

**Figura 16.** Această figură prezintă graficul de inactivare al coloniilor de bacterii E-Coli în funcție de durata tratamentului cu plasmă rece.



16/11/2016

69

**f) Expunerea detaliată a inventiei pentru care se solicită protecția**

## Funcționarea generală a instalației

Instalația automată pentru purificarea avansată a apei potabile, descrisă de prezenta invenție (Figura 1), se compune din două rezervoare de apă, 1A și 1B, montate în poziție verticală (rezervorul 1A fiind la o diferență de nivel mai mare decât rezervorul 1B), două detectoare de nivel, 2A și 2B, trei pompe electrice pentru recircularea apei, 4A, 4B și 4C, o celulă de reacție cu plasmă rece 5 în care se produce purificarea apei datorită efectului combinat a descărcării de înaltă frecvență și a reacției de fotocataliză amorsată de radiația UV emisă de descărcare, un modul pentru separarea magnetică a nanomaterialului din apă 8. Instalația este controlată cu ajutorul unei "unități centrale de comandă" 10, bazată pe un microcontroler din seria PIC16F (Microchip). Descărcarea (plasma) rece de înaltă frecvență din celula de reacție 5 este amorsată și întreținută de sursa de înaltă tensiune 11, bazată pe tehnologia invertor. Secvența de funcționare a instalației descrisă de prezenta invenție este următoarea: în starea inițială rezervoarele 1A și 1B sunt goale. La conectarea alimentării generale, unitatea centrală de comandă 10 verifică starea nivelelor de apă din cele două rezervoare 1A, 1B și comută dioda electroluminiscentă LED1 (Figura 4) în stare de conducție, indicând lipsa apei în rezervorul 1A. Utilizatorul adaugă apă de purificat în rezervorul 1A până la atingerea nivelului superior, indicat prin stingerea diodei electroluminiscente LED1. Unitatea centrală de comandă (denumită în continuare UCC) verifică apoi existența cartușelor cu nanomaterial pentru purificare, în sistemul de adăugare 6. În caz de lipsă, se comută dioda electroluminiscentă LED2 în starea "pornit" (mesaj de avertizare "lipsa nanomaterial"). Continuarea funcționării instalației implică înlocuirea cartușelor cu nanomaterial, urmată de apăsarea butonului Buton2, Figura 4 ("Reset"), ce are ca efect resetarea erorii. La apăsarea butonului "Start", UCC execută procedura de adăugare a unei doze de nanomaterial în volumul de apă supus purificării: în urma selectării unui cartuș (în funcție de contorul intern), se comută în starea "deschis" electrovalva corespunzătoare (EV1...EV5, Figura 2A), urmată de punerea în funcție a pompei de apă 4C (Figura 1), care antrenează apa din rezervorul superior 1A prin cartușul selectat, împingând doza de nanomaterial în apă. Concomitent este actionat și motorul 3 pentru omogenizarea nanomaterialului în apă din rezervorul 1A. După adăugarea nanocompozitului și omogenizare, UCC execută "procedura de purificare": apa este împinsă de pompa 4A prin celula de reacție cu plasmă rece 5 unde are loc procesul triplu de purificare prin efectul plasmei reci de înaltă frecvență combinat cu procesul de fotocataliză amorsat, de



nanocompozitul pe bază de  $TiO_2$ , în prezența radiației UV emise de descărcare. Din celula de reacție 5 apa ajunge sub efectul gravitației în rezervorul inferior 1B. Pomparea apei din rezervorul 1A încetează în momentul atingerii nivelului inferior, detectat de senzorul de nivel 2A (în acest moment sunt opriți atât pompa de apă 4A, cât și plasma din celula de reacție 5). Rezervorul inferior 1B fiind acum plin, urmează secvența de recirculare a apei spre rezervorul 1A: UCC comandă electrovalva 7A pentru selectarea căii “I”, apoi pune în funcțiune pompa de apă 4B până la atingerea nivelului superior în rezervorul 1A. Acest circuit de purificare a apei se repetă de un număr de ori determinat experimental (numărul de repetări fiind salvat în memoria eprom a microcontrolerului din UCC). După secvența de purificare, UCC execută procedura de separare magnetică a nanomaterialului din volumul de apă. Pentru aceasta, apa este pompată pe calea notată cu “II” (Figura 1) urmând secvența: rezervorul 1A ► pompa 4A ► celula de reacție 5 ► rezervorul inferior 1B ► pompa 4B ► electrovalva 7B ► separatorul magnetic 8 ► rezervorul superior 1A. Nanomaterialul captat din apă este colectat în rezervorul 9 (Figura 1). La atingerea nivelului superior în rezervorul 9, UCC semnalizează o stare de eroare prin aprinderea diodei electroluminiscente LED4 (Figura 4). Rezolvarea stării de eroare implică golirea rezervorului 9 urmată de apăsarea butonului „Reset”.

#### Funcționarea sistemului de dozare a nanoparticulelor

Nanomaterialul utilizat în instalația de purificare avansată a apei descrisă de prezenta invenție, este stocat în cartușe de formă cilindrică 2.1 închise la bază cu folie de aluminiu 2.2 (prin lipire, similar cutiilor de medicamente). Folia de aluminiu este ușor străpunsă de acele 2.6 și 2.7 (Figurile 2A și 2B). Sistemul de dozaj este compus din corpul inferior 2.3 care acceptă cartușele cu nanomaterial și capacul superior 2.4 montat prin strângere cu piulițele 2.5. Corpul inferior 2.3 este conectat cu blocul de distribuție al apei ce conține electrovalvele EV1...EV5, comandate de UCC. În momentul strângerii piulițelor 2.5, cartușele sunt presate între corpul 2.3 și capacul 2.4, ștuțurile în formă de ac 2.6 și 2.7 înțeapă foliile de aluminiu aflate pe bazele cartușelor. S-a ales această variantă constructivă a sistemului de dozare cu scopul de a simplifica operația de schimbare a cartușelor cu nanomaterial (operație efectuată de utilizatorul final al instalației). Etanșarea dintre corpul inferior 2.3, capacul 2.4 și cartușele de nanomaterial 2.1 se realizează prin presare cu ajutorul inelelor de tip „O-ring” 2.9. Pentru funcționarea sistemului de dozare a nanomaterialului, o variabilă din memoria eprom a microcontroler-ului din UCC memorează starea electrovalvelor EV1...EV5, luând valori între 1...5 (pentru cazul de față).



La consumarea unui cartuș cu nanomaterial, variabila este incrementată cu o unitate. Electrovalva asociată variabilei este pusă în starea „*deschis*” la apelul procedurii software corespunzătoare fazei de adăugare a nanomaterialului. Pompa de apă **4C** (**Figura 1**) recirculă apa din rezervorul **1A** prin electrovalva deschisă și cartușul corespunzător, nanomaterialul ajungând apoi prin furtunile flexibile **2.10** (**Figura 2A și 2B**) și ștuțurile **2.11** în rezervorul **1A** (**Figura 1**). Electrovalva cu 5 căi utilizată este descrisă în referința [19].

#### *Funcționarea etajului de separare magnetică*

Etajul de separare magnetică a nanomaterialului (**Figura 3**) se compune dintr-un electromagnet format din miezul **3.1**, bobina **3.2**, tamburul rotativ **3.5** acționat de micromotorul electric **3.6**. Apa este admisă gravitațional în separatorul magnetic prin orificiile dispersorului **3.3**, montat astfel încât jeturile de apă să fie tangente la suprafața piesei profilate **3.4** (plastic sau folie de teflon). Datorită efectului de coeziune, apa urmărește conturul și suprafața piesei **3.4**, ajungând apoi în partea inferioară a colectorului **3.7**. Liniile de câmp magnetic se închid prin întrefierul format de miezul magnetic (zona notată cu **A – A'**), astfel că nanoparticulele sunt atrase și lipite de suprafața exterioară a tamburului rotativ **3.5** (sensul de rotație al acestuia este indicat pe **Figura 3**). În momentul când nanoparticulele captate pe suprafața tamburului **3.5** ies din zona de intensitate maximă a câmpului magnetic (zona întrefierului), acestea sunt trase de forță centrifugă spre rezervorul de stocare **3.8**. Nivelul nanomaterialului în rezervorul **3.8** este monitorizat optic cu ajutorul unui circuit simplu cu fotodiodă.

#### *Celula de reacție cu plasmă rece*

Celula de reacție cu plasmă rece **5** (**Figura 1**), utilizată în instalația de purificare a apei descrisă de prezenta invenție, este construită conform cererii de brevet de invenție din referința [11]. Singura adaptare necesară este înlocuirea microrulmenților de la bazele electrodului central rotativ, cu bucși de teflon sau poliamidă, pentru a putea utiliza apa ca și lichid procesat. După cum se observă pe **Figura 15**, descărcarea din celula de reacție **5** are un spectru puternic de emisie în domeniul UV, datorită benzilor moleculei de  $N_2$  ( $\lambda < 360$  nm). În cazul expunerii nanocompozitului la lumină din spectrul UV ( $\lambda < 385$  nm), datorită prezenței bioxidului de titan se produce o reacție puternică de oxidare amorsată de procesul de photocataliză. Prin intermediul ionilor  $H^+$ ,  $O_2^-$  și radicalilor hidroxil ( $\cdot OH$ ) formați, nanocompozitul pe bază de  $TiO_2$  descompune compușii organici print-o serie de reacții de oxidare.



Efectul de inactivare al descărcării reci, generate în celula de reacție 5, a fost pus în evidență printr-un studiu de inactivare asupra culturilor peliculare de bacterii EColi. Datorită faptului că apa supusă purificării în celula de reacție formează o peliculă subțire pe peretele interior al celulei, verificarea inactivării prin utilizarea unor culturi formate pe lame subțiri de sticlă, expuse la plasmă, este optimă în acest caz. Astfel, bacteriile de tip *E.Coli* au fost dezvoltate inițial pe medii de cultură timp de 24 de ore la o temperatură constantă de 37 °C. Apoi, culturile formate au fost transferate în condiții sterile pe un mediu de transfer cu pH este neutru (pH 7,0). A urmat o diluare a soluției astfel obținute până când s-a obținut concentrația dorită. Pe fiecare lamă de sticlă s-a depus câte o picătură cu un volum de 100 µl. După uscarea completă, lamele astfel pregătite au fost supuse tratamentului în plasmă (descărcare identică cu cea din celula de reacție 5). După tratament, suspensia de pe lamele de sticlă a fost spălată cu 5 ml de apă distilată, iar 100 µl din soluție a fost transferată pe un mediu de cultură. A urmat o incubare la temperatura de 37 °C timp de 24 de ore și în final numărarea coloniilor viabile. Numărul de colonii s-a comparat cu un set de referință care nu a fost expus în plasmă. Efectul descărcării asupra coloniilor de EColi este prezentat în graficul din **Figura 16**. Astfel, s-a urmărit evoluția numărului unităților formatoare de colonii (CFU, Colony Forming Unit) în funcție de durata tratamentului pentru două condiții de operare diferite. Timpul de reducere decimal (timpul necesar pentru distrugerea a 90% din numărul total de colonii viabile) și timpul necesar sterilizării complete, precum și ratele de distrugere ale microorganismelor sunt prezentate sintetic în **Tabelul 1**.

**Tabelul 1.** Timpul de reducere decimal și timpul necesar sterilizării complete în funcție de tensiunea de alimentare a etajului final.

Condiții de operare	Concentrație inițială (CFU/ml)	Rate de distrugere (CFU/s)	Timp decimal (s)	Sterilizare completă (s)
tensiune alimentare: 85 V	5300	498	10	60
tensiune alimentare: 110 V		505	9	60

## Exemplu de realizare

### Separatorul magnetic

Modulul de separare magnetică utilizat în instalația descrisă de prezenta invenție, conține un electromagnet al cărui miez magnetic are forma și dimensiunile prezentate în **Figura 10**. Secțiunea miezului este de formă pătrată, cu suprafață de  $S_{Fe}=2.25 \text{ cm}^2$ . Tolele au fost confectionate din materialul „Radiometal-4550” [12]. Lungimea întrefierului a fost aleasă de 10 mm. Din curba de magnetizare (**Figura 11**) a nanomaterialului utilizat în procesul de purificare a apei, se poate observa că o valoare a inducției magnetice de 0.5 T este suficientă pentru separarea nanoparticulelor din fluxul de apă.

Pentru calcului înfășurării electromagnetului, inițial considerăm miezul magnetic continuu (fără întrefier). Valoarea inducției în miez este  $B_{Fe} = 0.5 \text{ T} = 5000 \text{ gauss}$ . Fluxul magnetic total va fi:  $\Phi = B_{Fe} \cdot S_{Fe} = 5000 \cdot 2.25 = 11250 \text{ [Mx]} = 112.5 \text{ [\mu Wb]}$ . Din curba de magnetizare a materialului “Radiometal-4550” (**Figura 12**) putem observa că intensitatea câmpului magnetic  $H$  pentru o inducție de 0.5 T este de aprox.  $865 \text{ A/m} = 8.65 \text{ A/cm}$ . Utilizând ecuația care definește relația dintre intensitatea câmpului magnetic  $H$ , intensitatea curentului în înfășurare  $I$ , numărul de spire  $n$  și lungimea medie a liniilor de câmp  $L$  (1), obținem:

$$H = \frac{I \cdot n}{L} \Rightarrow I \cdot n = H \cdot L \Rightarrow I \cdot n = 8.65 \text{ [A/cm]} \cdot 19 \text{ [cm]} = 164.35 \text{ [Amper · spire]} \quad (1)$$

unde: valoarea lungimii medii a liniilor de câmp a fost luată din **Figura 10**,  $L=190 \text{ mm}$ .

Considerăm acum prezența întrefierului cu lungimea de 10 mm. Secțiunea de trecere a liniilor de câmp în zona întrefierului va fi:  $S_I = 1.2 \cdot S_{Fe} = 2.7 \text{ cm}^2$ .

$$\text{Inducția în întrefier va fi: } B_I = \frac{B}{S_I} = \frac{5000}{2.7} = 1851.8 \text{ [gauss]}.$$

Intensitatea câmpului magnetic va fi:  $H_I = \frac{B_I}{\mu_{aer}} = \frac{1851.8}{1.257} = 1473.2 \text{ [A/cm]}$ . Pentru a majora inducția în întrefier la valoarea dorită (5000 gauss), din ecuația generală a circuitului magnetic (2) obținem noua valoare pentru produsul  $I \cdot n$ , și anume:

$$I \cdot n = \sum H \cdot L \Rightarrow$$

$$I \cdot n = (H_{Fe} \cdot L_{Fe}) + (H_I \cdot L_I) = (8.65 \text{ [A/cm]} \cdot 18 \text{ [cm]}) + (1473.2 \text{ [A/cm]} \cdot 1 \text{ [cm]}) = \\ = 1629 \text{ [Amper · spire]} \quad (2)$$

Din considerente de spațiu, pentru bobinarea înfășurării electromagnetului am ales conductor de tip CuEm  $\Phi 0.5 \text{ mm}$ . Conform referinței [13] intensitatea nominală maximă a curentului pentru conductorul menționat este  $I = 1 \text{ A}$  (cazul bobinării multistrat). Din ecuația (2) obținem atunci:  $I \cdot n = 1629 \text{ [Amper · spire]} \Rightarrow n = 1629 \text{ spire}$ .



Considerând spațiul disponibil pentru bobinaj, pe miezul magnetic din **Figura 10** (cota notată cu „C”) și grosimea discurilor laterale de 1 mm, numărul de spire/strat va fi:  $B/\phi_{CuEm} = 28 \text{ [mm]}/0.5 \text{ [mm]} = 56 \text{ [spire/strat]}$ , iar numărul total de straturi:  $n/56 = 1629/56 = 29 \text{ [straturi]}$ . **Tabelul 2** prezintă rezumatul datelor pentru construcția electromagnetului.

<b>Tabelul 2</b>
Secțiunea miezului magnetic : $2.25 \text{ cm}^2$
Material : „Radiometal-4550”
Întrefier : 10 mm
Inductia în întrefier : 0.5 T (5000 gauss)
Înfășurare : CuEm $\Phi 0.5 \text{ mm}$ , 1629 spire, 56 spire/strat
Intensitatea curentului : 1 A

### Sursa de înaltă tensiune (11, Figura 1)

Sursa de înaltă tensiune pentru alimentarea descărcării din celula de reacție 5 este un circuit de comutăție de tip invertor de înaltă frecvență. În cazul de față, frecvența de lucru a fost aleasă 125 kHz. **Figura 13** prezintă în detaliu schema electronică a sursei.

Semnalul primar este generat cu ajutorul circuitului integrat specializat de tip TL494 [14]. Frecvența semnalului generat este determinată de valorile componentelor  $R_1$ ,  $C_1$  conform ecuației:

$$f = \frac{1}{R_1 C_1} \text{ [Hz]} \quad (3)$$

Parametrii de comutăție ai celor două semnale dreptunghiulare în contratimp (furnizate la pinii 8 și 11): dead-time și factorul de umplere, sunt reglați din rezistențele semireglabile  $R_6$  și  $R_7$ . Etajele cu optocupluri formate din circuitele IC<sub>2</sub> și IC<sub>3</sub> separă semnalele pe cele două canale (numite “A” și “B”). Datorită acestui etaj este posibilă utilizarea unui etaj final de putere în configurație “semipunte” format din tranzistoarele Q<sub>3</sub> și Q<sub>4</sub>, alimentate cu tensiune simetrică direct de la rețea (etajele care formează cele două canale “A” și “B” sunt flotate la tensiunile simetrice de alimentare a etajului final).

Circuitele integrate driver MOSFET IC<sub>4</sub> și IC<sub>5</sub>, de tip TPS2814 [15] preiau semnalele de la etajele optocuploare și formează semnalele pentru comanda etajului final (Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub>). Intensitatea maximă a semnalului de comandă poate atinge și valoarea de 2A. Cele două circuite IC<sub>4</sub> și IC<sub>5</sub> sunt alimentate cu 12V tensiune continuă și stabilizată, prin circuitele de alimentare formate din componente: B<sub>1</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, IC<sub>6</sub>, C<sub>14</sub>, Q<sub>2</sub> și B<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, IC<sub>7</sub>, C<sub>15</sub>, Q<sub>2</sub>. Rezistoarele R<sub>20</sub> și R<sub>21</sub> au valoarea de  $3.3\Omega$  astfel încât căderea de tensiune la un curent  $I > 200\text{mA}$  este suficientă pentru comutarea tranzistoarelor de putere Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> în stare de conductie, acestea preluând curentul de sarcină al circuitelor integrate stabilizatoare IC<sub>6</sub>,





IC<sub>7</sub>). Circuitul integrat IC<sub>1</sub> este alimentat separat prin un alt transformator (TR<sub>2</sub>) și un circuit clasic de stabilizare cu IC<sub>8</sub> (7812).

Etajul final de putere (Q<sub>3</sub>-Q<sub>4</sub>) este alimentat simetric cu ajutorul unui circuit de redresare monoalternanță format din diodele D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> și condensatoarele electrolitice C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>. Varistoarele R<sub>18</sub> și R<sub>19</sub> au rolul de a limita intensitatea curentului la conectarea circuitului la tensiunea rețelei (condensatoarele C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> fiind descărcate).

Semnalul de comandă se aplică portilor tranzistoarelor finale (Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub>) prin intermediul rezistențelor R<sub>14</sub>-R<sub>15</sub> și R<sub>16</sub>-R<sub>17</sub>, care au rol de egalizare a intensității curentului pe cele două canale.

Înfășurarea primară a transformatorului de ieșire TR<sub>3</sub> (ridicător de tensiune, 1:10, miez de ferită) este conectată între punctul median al semipunții (notat cu „M”) și masa circuitului de alimentare a etajului final (notată pe schemă cu GND\_HV). Transformatorul de ieșire TR<sub>3</sub> se calculează conform datelor din referință [16].

#### Unitatea Centrală de Comandă (10, Figura 1)

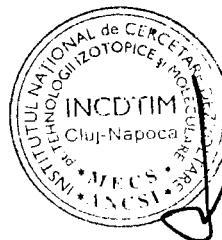
Unitatea centrală de comandă a instalației descrise de prezenta invenție este bazată pe un microcontroler de tip PIC16F877A fabricat de Microchip [17]. **Figura 14** prezintă schema electronică completă a unității. Toate tranzistoarele din schemă sunt de tip 2N2222 iar diodele sunt de tip 1N4004.

Datorită faptului că în momentul actual există o multitudine de limbi și compilatoare pentru editarea programelor care rulează pe microcontrolere, am considerat că este mai util să prezentăm schemele logice de funcționare ale aplicației de comandă înscrisă în memoria microcontroler-ului, urmând ca alegerea unui limbaj/compilator preferat să rămână la latitudinea constructorului. Astfel, **Figura 5** prezintă schema logică principală, **Figura 6** prezintă procedura de adăugare a nanomaterialului în fluxul de apă, **Figura 7** prezintă procedura de funcționare a etapei de purificare a apei, iar **Figura 8** prezintă procedura de separare magnetică a nanomaterialului din fluxul de apă. Variabilele utilizate pe schemele logice sunt următoarele:

**NIVEL\_2A, NIVEL\_2B** : variabile binare pentru indicarea stării nivelelor în rezervoarele **1A** și **2A**.

**LED1, LED2, LED3, LED4** : variabile binare asociate diodelor electroluminiscente montate pe panoul frontal al instalației.

**Buton1, Buton2** : variabile binare asociate butoanelor „Start” și „Reset” montate pe panoul frontal al instalației.



**7A, 7B, 7C, EV1, EV2, EV3, EV4, EV5** : variabile binare asociate electrovalvelor instalației.

**Pompa\_4A, Pompa\_4B, Pompa\_4C** : variabile binare asociate pompelor de apă **4A, 4B, 4C**.

**Contor\_nano**: variabilă de tip octet pentru salvarea valorilor asociate cartușelor cu nanomaterial.

**Rotor**: variabilă binară asociată motorului electric de antrenare a rotorului celulei de reacție cu plasmă rece **5, Figura 1**.

**Plasma**: variabilă binară asociată releului de comandă a sursei de înaltă tensiune **11, Figura 1**, pentru amorsarea plasmei reci de înaltă frecvență în celula de reacție **5**.

**Contor1, Contor2** : variabile de tip octet pentru salvarea numărului de cicluri efectuate.

#### Obținerea Nanocompozitului utilizat în procesul de purificare triplă a apei

Nanocompozitul utilizat în descrierea instalației care reprezintă prezenta inventie are în compozitie un material magnetic (magnetită) și  $TiO_2$  cu porozitate controlată. Procedura de obținere a nanocompozitului magnetic este prezentată mai jos. Prepararea nanoparticulelor core-shell s-a realizat prin metoda „seeding” a unui strat (shell) de dioxid de titan ( $TiO_2$ ) peste un miez (core) de magnetită formată în prealabil, după cum urmează:  
**(a)** prepararea miezului de magnetită ( $Fe_3O_4$ ) s-a realizat în urma reacției dintre clorura ferică -  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  și clorura feroasă -  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  în raport molar de 1:2 în mediu bazic de amoniac în exces la temperatură de  $80^{\circ}C$ , în atmosferă inertă. Reacția a fost menținută la această temperatură încă o jumătate de oră după care s-a răcit treptat până la temperatură camerei. Nanoparticulele magnetice au fost separate cu ajutorul unui magnet extern și spalate de mai multe ori până la obținerea unui pH neutru. Particulele astfel obținute vor fi utilizate pentru acoperiri cu dioxid de titan.  
**(b)** prepararea stratului (shell) de dioxid de titan ( $TiO_2$ ) s-a realizat folosind tehnica sol-gel care presupune hidroliza tetraizopropoxidului de titan (TIPO) în prezența magnetitei rezultând o structură de tip „core-shell”. Înainte de reacția propriu-zisă, nanoparticulele de  $Fe_3O_4$  au fost ultrasonate în etanol (EtOH). După un tratament de 30 minute s-a adăugat în picături TIPO și acid acetic (HOAc). Amestecul de reacție obținut a fost agitat continuu 3h, în atmosferă de Ar, iar la final s-a adăugat acetilacetona (Acac). Raportul de amestecare al reactanților a fost: TIPO: Acac: EtOH: AcOH = 1.25 : 1 : 19 : 0.006. Solul obținut s-a uscat 12h la  $65^{\circ}C$ . La final pulberea uscată s-a calcinat în aer la  $550^{\circ}C$  pentru obținerea  $TiO_2$ . Pentru modificarea compoziției nanocompozitului se variază raportul molar dintre magnetită și tetraizopropoxid de titan (TIPO).



Conform lucrării din referință [18], doza de material nanocompozit necesară pentru purificarea unui litru de apă este de: **50 mg / Litru.**

## Bibliografie

- [1] Guidelines for Drinking-water Quality, World Health Organization, Geneva 2008
- [2] Removal of organic substances from water by ozone treatment followed by biological activated carbon treatment Yasushi Takeuchi, Kazuhiro Mochidzuki, Noriyuki Matsunobu, Ryozo Kojima, Hiroshi Motohashi, Syunichi Yoshimoto, Water Science and Technology, Volume 35, Issue 7, 1997, Pages 171-178 doi:10.1016/S0273-1223(97)00128-5
- [3] Ultraviolet Disinfection, Guidelines for Drinking Water and Water Reuse, 3rd edition, National Water Research Institute, California, 2012, NWRI-2012-04
- [4] Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma, for water treatment, Locke B R, Sato M, Sunka P, Hoffmann M R and Chang J S, Indust. Eng. Chem. Res. 45 882 – 905, 2006
- [5] R. E. Kalan, S. Yaparathe, A. Amirbahman, C. P. Tripp, P25, Titanium dioxide coated magnetic particles: Preparation, characterization and photocatalytic activity, Appl. Catal. B: Environmental 187(2016)240-258
- [6] M. Abbas, B. P. Rao, V. Reddy, C. G. Kim, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> core-shell nanocubes: Single batch surfactantless synthesis, characterization and efficient catalysts for methylene blue degradation, Ceram. Int. 40 (2014)11177-11186.
- [7] Q. Zhang, G.H. Meng, J.N. Wu, D.Q Li, Z.Y. Liu, Study on enhanced photocatalytic activity of magnetically recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C@TiO<sub>2</sub> nanocomposites with core-shell nanostructure, Opt. Mater. 46 (2015)52-58.
- [8] L. Wang, Z. B. Yu, Z.B Peng, Y. Chen, G.L. Xiang, Q. Liu, Y.X. Liu, D.M. Chen, Catalytic Properties of TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles in Plasma Chemical Treatment, Rus. J. Phys. Chem. A, 90(4) (2016)777-782.
- [9] X. Mengmeng, L. Qiang, F. Huiqing, Monodisperse nanostructured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO microrods using for waste water treatment, Adv. Powd. Technol. 25 (2014) 1715–1720
- [10] Y.W. Wu, J. Zhang, J. F. Liu, L. Chen, Z.L. Deng, M-X. Han, X. S. Wei, A.M. Yu, H. L. Zhang, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZrO<sub>2</sub> nanoparticles magnetic solid phase extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for chromium(III) speciation in environmental and biological samples, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 6772– 6776.
- [11] Reactor cu plasma rece pentru obtinerea combustibilului biodiesel, Cristian Tudoran, Matei Tudoran, Vasile Surducan, Emanoil Surducan, Nicoleta Tosa, Dorin N. Dadârlat, Cererea nr. A/00792 din 27.OCT.2014
- [12] <http://www.edfagan.com/litPDF/Radiometal-4550.pdf>
- [13] Common US wire gauges - AWG gauges and their current ratings,



[http://www.engineeringtoolbox.com/wire-gauges-d\\_419.html](http://www.engineeringtoolbox.com/wire-gauges-d_419.html)

[14] Texas Instruments, TL494 datasheet, <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/tl494.pdf>

[15] Texas Instruments, TPS2814 datasheet, <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/tps2814.pdf>

[16] Magnetics in Switched-Mode Power Supplies, ON-Semiconductor, [http://www.onsemi.com/pub\\_link/Collateral/TND350-D.PDF](http://www.onsemi.com/pub_link/Collateral/TND350-D.PDF)

[17] Introduction to PIC 16F877, <http://www.circuitstoday.com/introduction-to-pic-16f877>

[18] A novel TiO<sub>2</sub>-assisted magnetic nanoparticle separator for treatment and inactivation of bacterial contaminants in aquatic systems,

Werner E. G. Muller, Thorben Link, Qiang Li, b Heinz C. Schroder, a Renato Batel, Maria Blazina, Vladislav A. Grebenjuka and Xiaohong Wang, RSC Adv., 2014, 4, 48267

[19] Water Solenoid cu 5 intrari: <https://www.aliexpress.com/item-img/DC-12V-Single-Head-2-Position-5-Way-5-Pneumatic-Solenoid-Valve-w-Base-Aywvu/32328006430.html?spm=2114.12010108.1000017.2.udBRMo>



## Revendicări

- 1) Instalație automată pentru purificarea avansată a apei potabile cu nanoparticule magnetice și plasmă rece, caracterizată prin aceea că în procesul de purificare se utilizează concomitent trei mecanisme fizico-chimice: captura de materiale solide și metale grele pe nanoparticule magnetice pe bază de bioxid de titan, inactivarea microorganismelor prin utilizarea efectelor plasmei reci de înaltă frecvență și photocataliză indusă de lumina UV emisă de descărcarea electrică.**
- 2) Instalație automată pentru purificarea avansată a apei potabile cu nanoparticule magnetice și plasmă rece, conform revendicării 1) caracterizată prin aceea că aceasta este compusă din două rezervoare de apă, unul superior 1A și unul inferior 1B, un sistem de dozare a nanomaterialului 6 care adaugă în volumul de apă o cantitate precisă de nanoparticule, o celulă de reacție cu plasmă rece 5 în care se produce efectul triplu de purificare a apei, un separator magnetic 8 care captează nanomaterialul din volumul de apă, trei pompe de apă 4A, 4B, 4C pentru recircularea apei, doi senzori de nivel 2A, 2B pentru detectarea nivelului apei în rezervoarele 1A și 1B, o sursă de înaltă tensiune 11 bazată pe tehnologia invertor și o unitate centrală de comandă 10 bazată pe microcontroler.**
- 3) Instalație automată pentru purificarea avansată a apei potabile cu nanoparticule magnetice și plasmă rece, conform revendicărilor 1) și 2) caracterizată prin aceea că celula de reacție cu plasmă rece 5 și separatorul magnetic 8 sunt montate în poziție verticală, iar curgerea apei prin acestea spre rezervorul inferior 1B respectiv spre rezervorul superior 1A, se realizează datorită gravitației.**
- 4) Instalație automată pentru purificarea avansată a apei potabile cu nanoparticule magnetice și plasmă rece, conform revendicărilor 1), 2) și 3) caracterizată prin aceea că nanomaterialul utilizat în sistemul de dozare 6 este stocat în cartușe cilindrice având bazele închise cu folie metalică sau de plastic, iar sistemul de dozare a nanomaterialului 6 utilizează electrovalve pentru selectarea secvențială a unui cartuș cu nanomaterial.**



Desene explicative

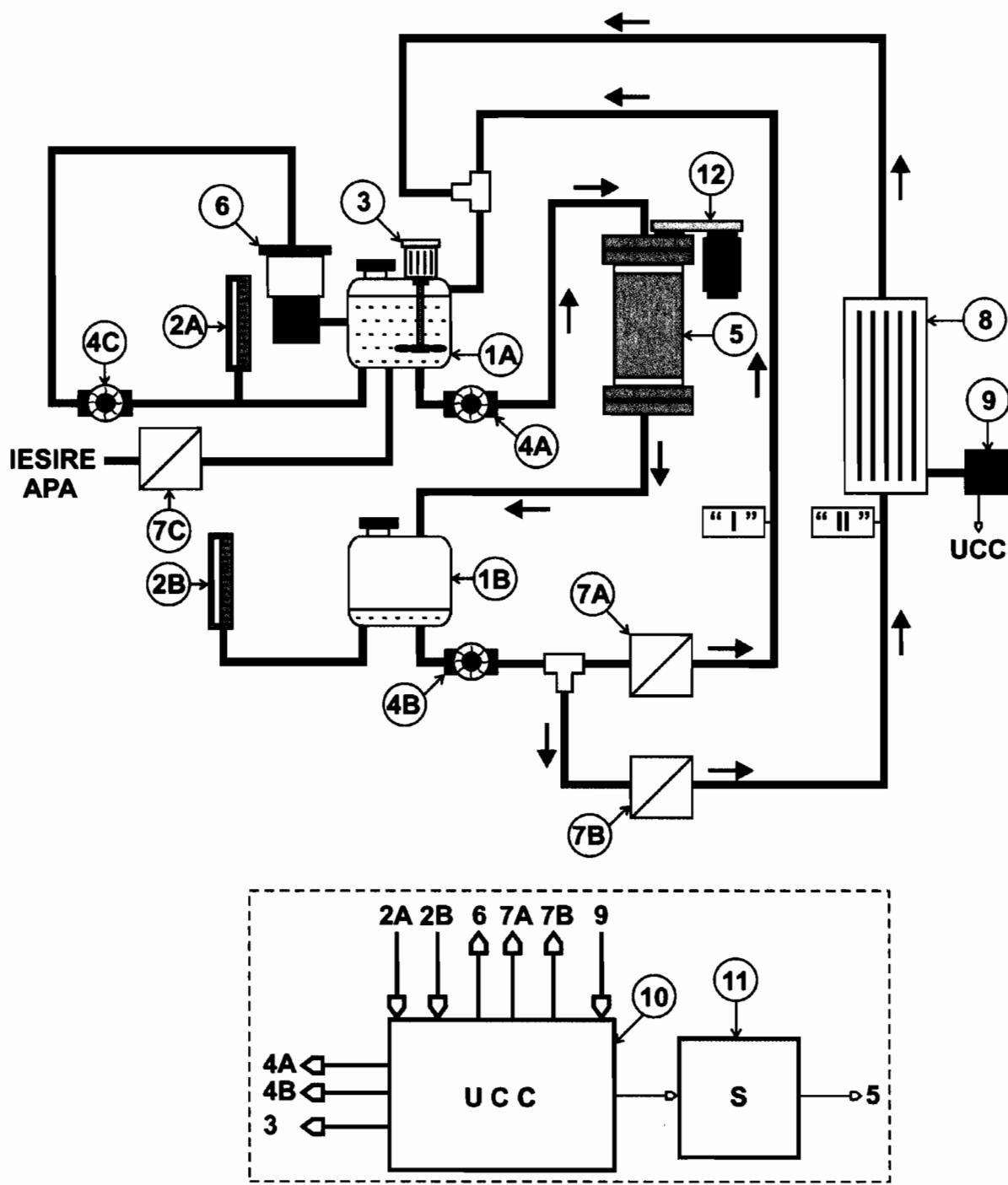


Figura 1

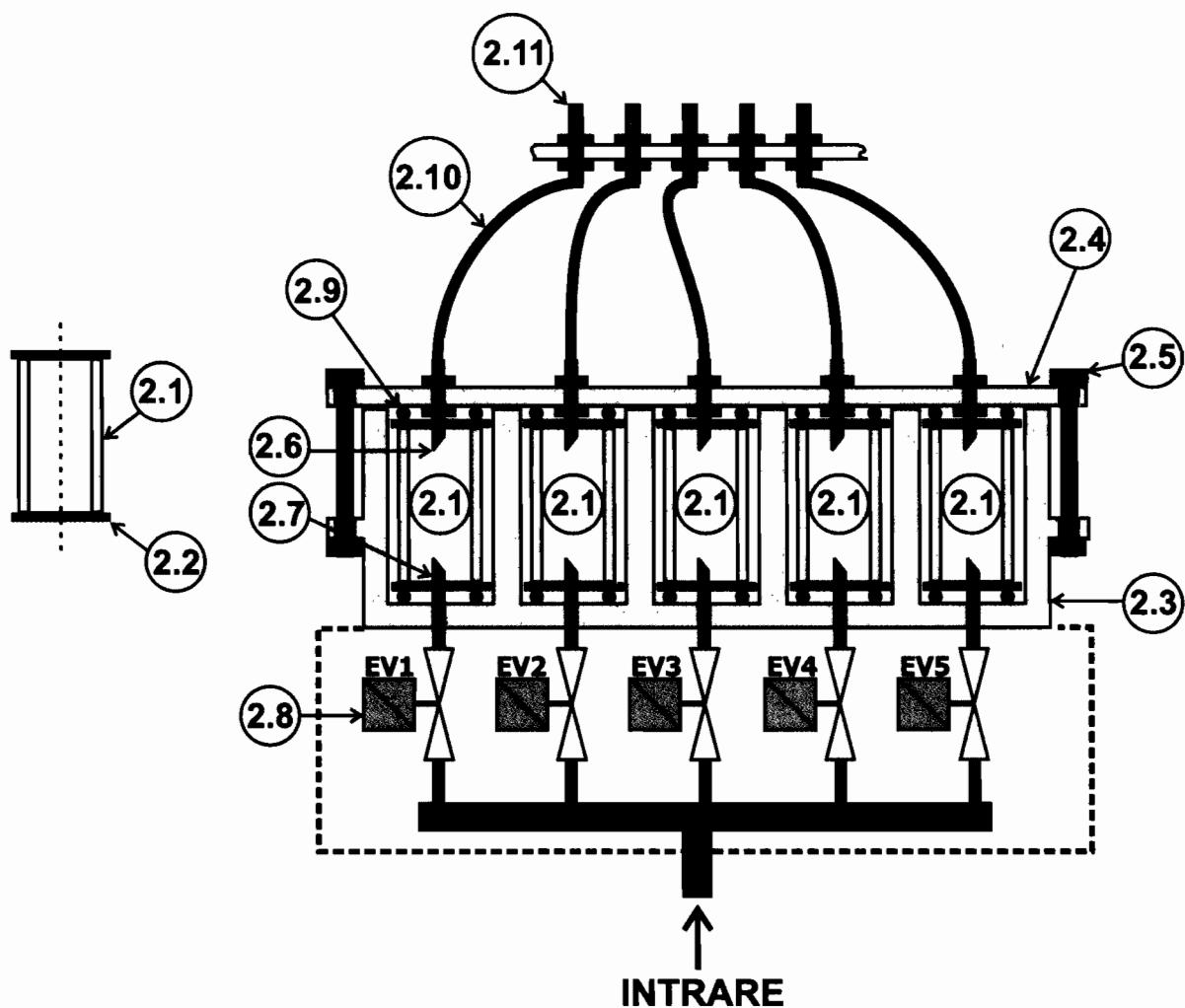


Figura 2A

16/11/2016

48

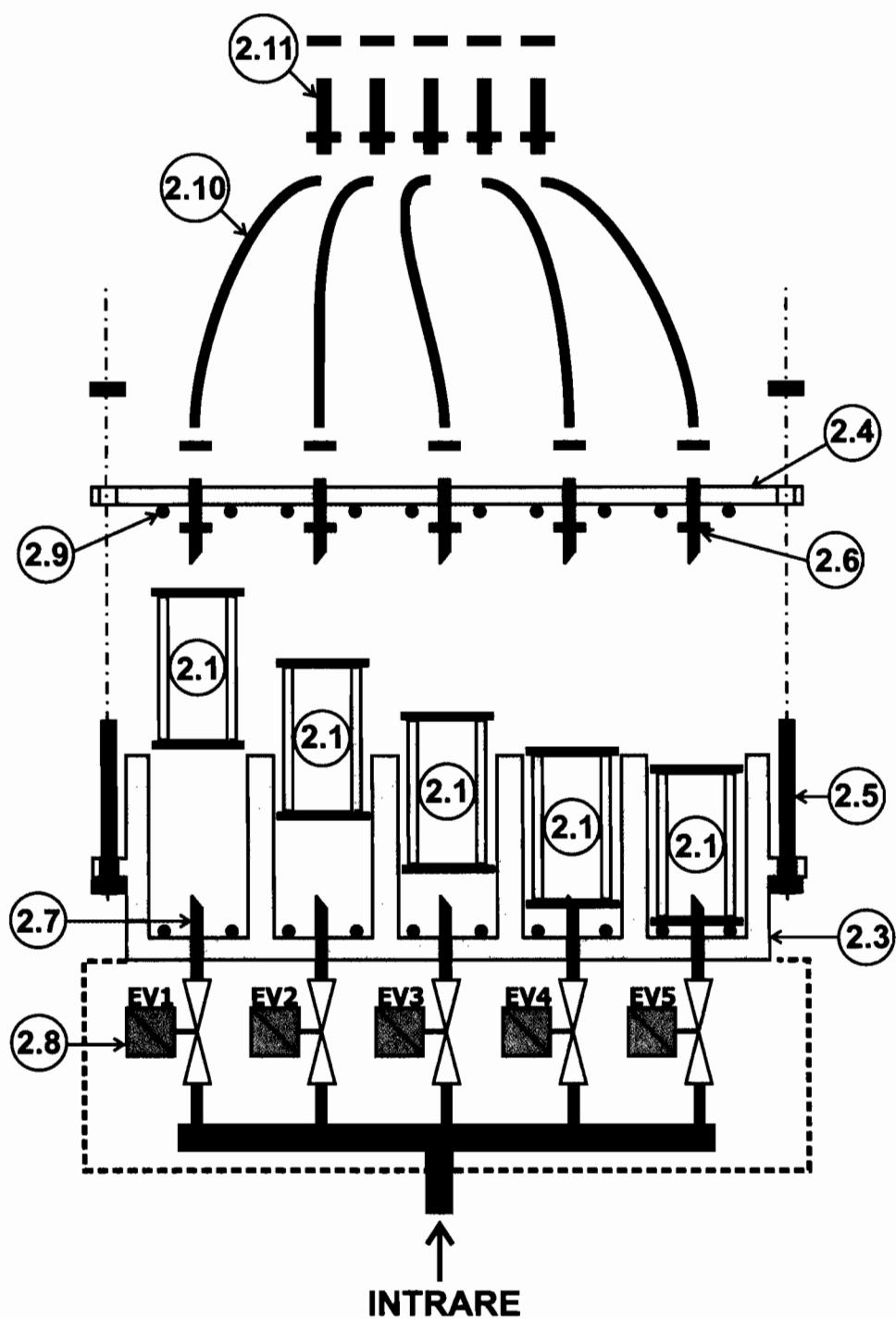


Figura 2B

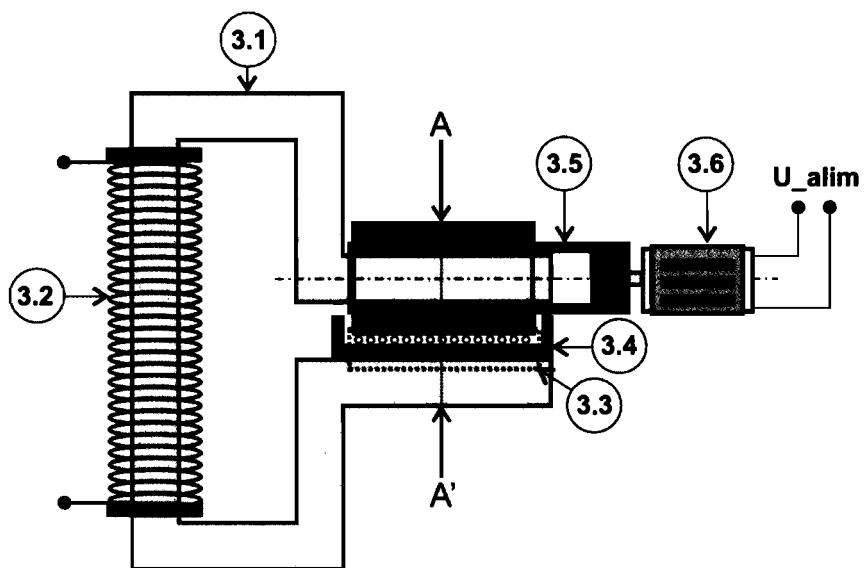


Figura 3A

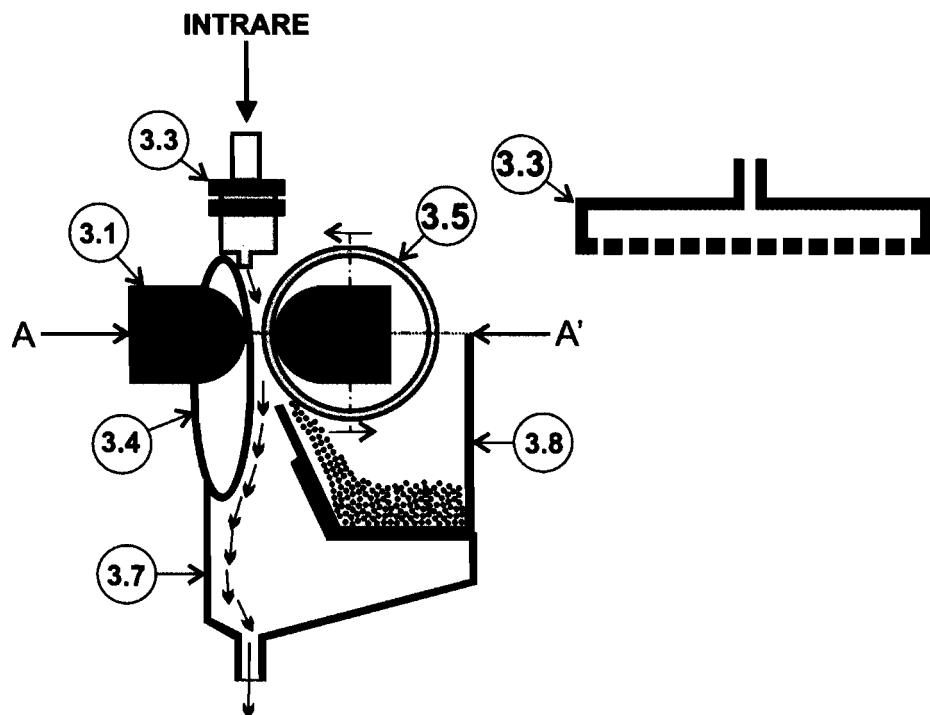


Figura 3B

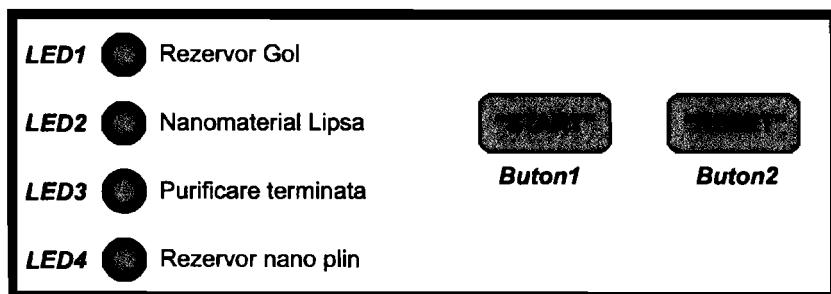


Figura 4

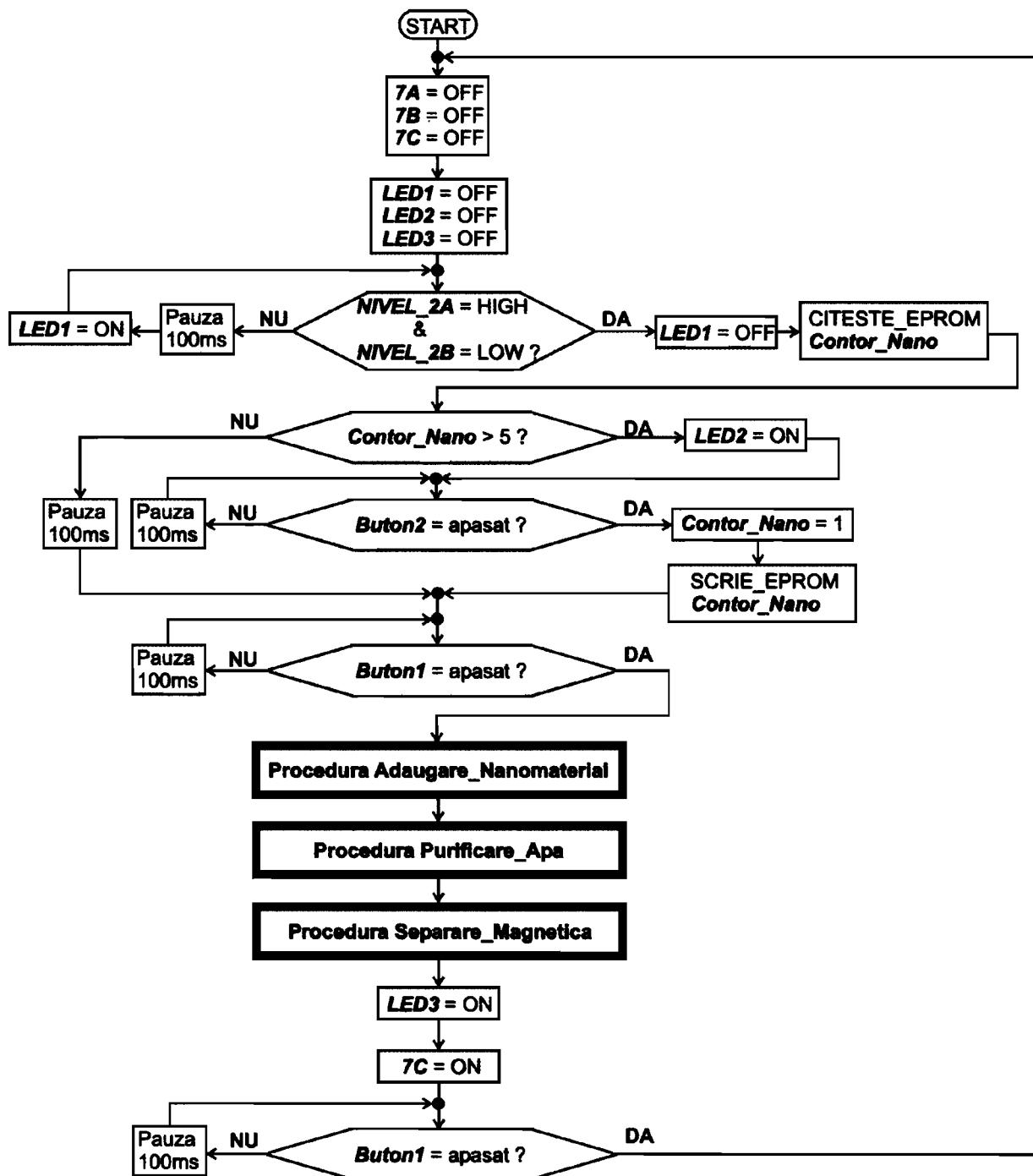


Figura 5

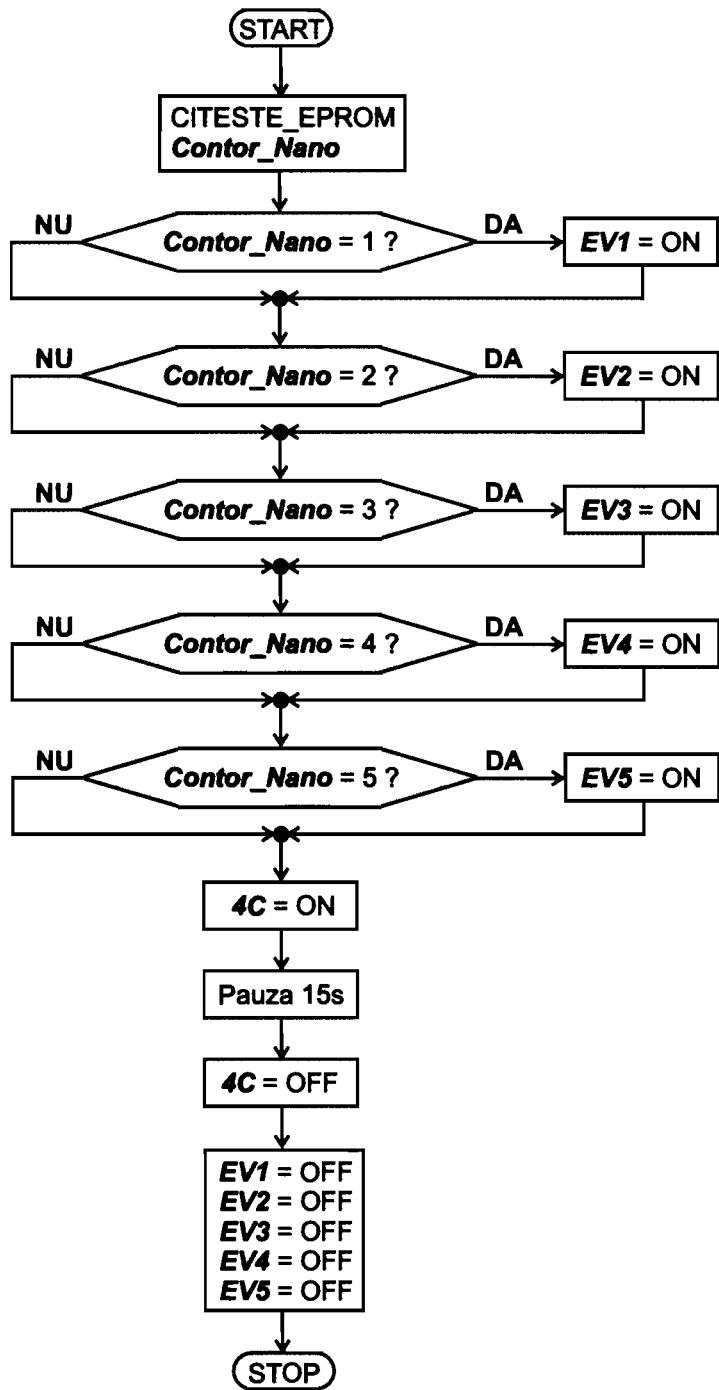


Figura 6

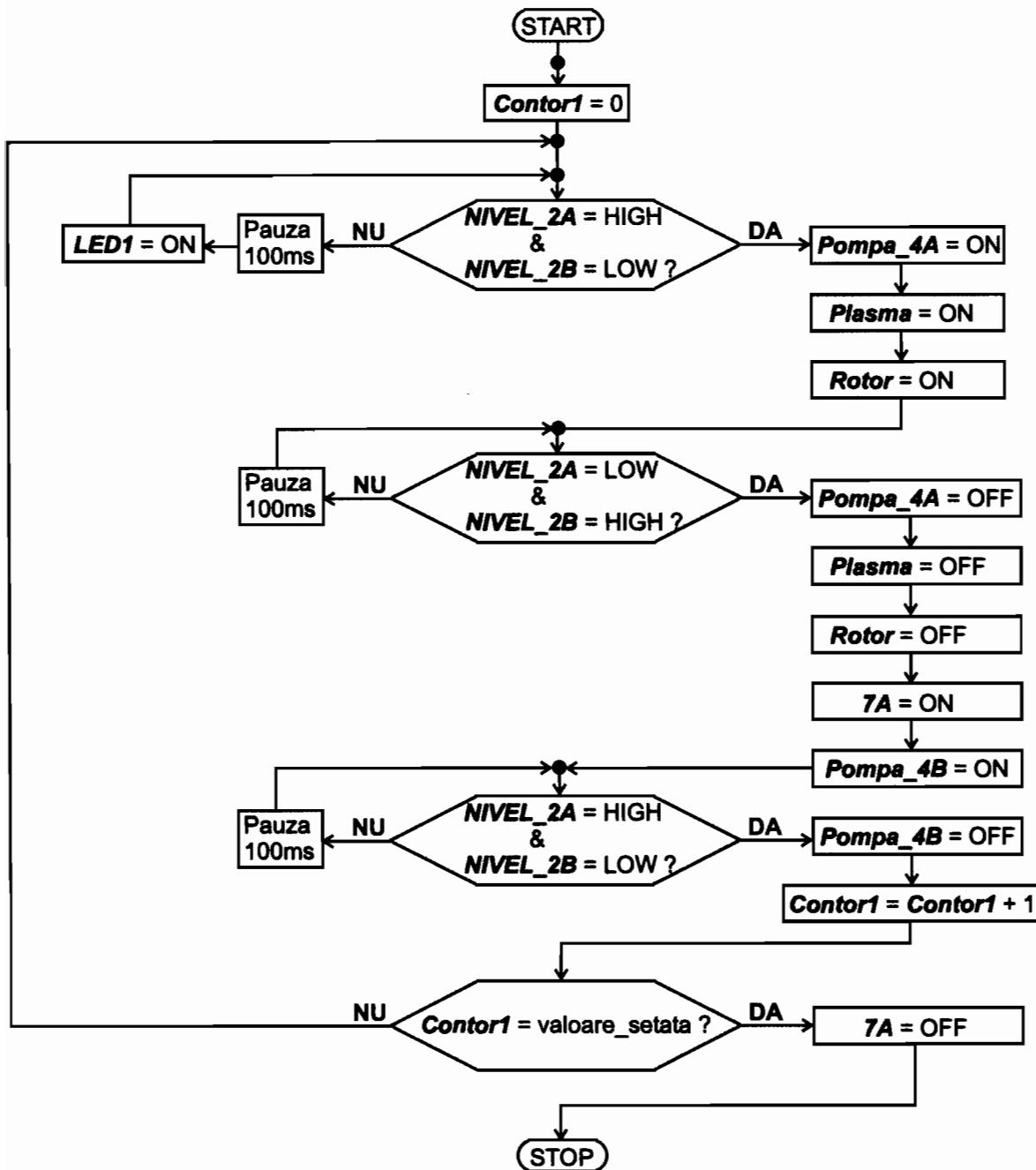


Figura 7

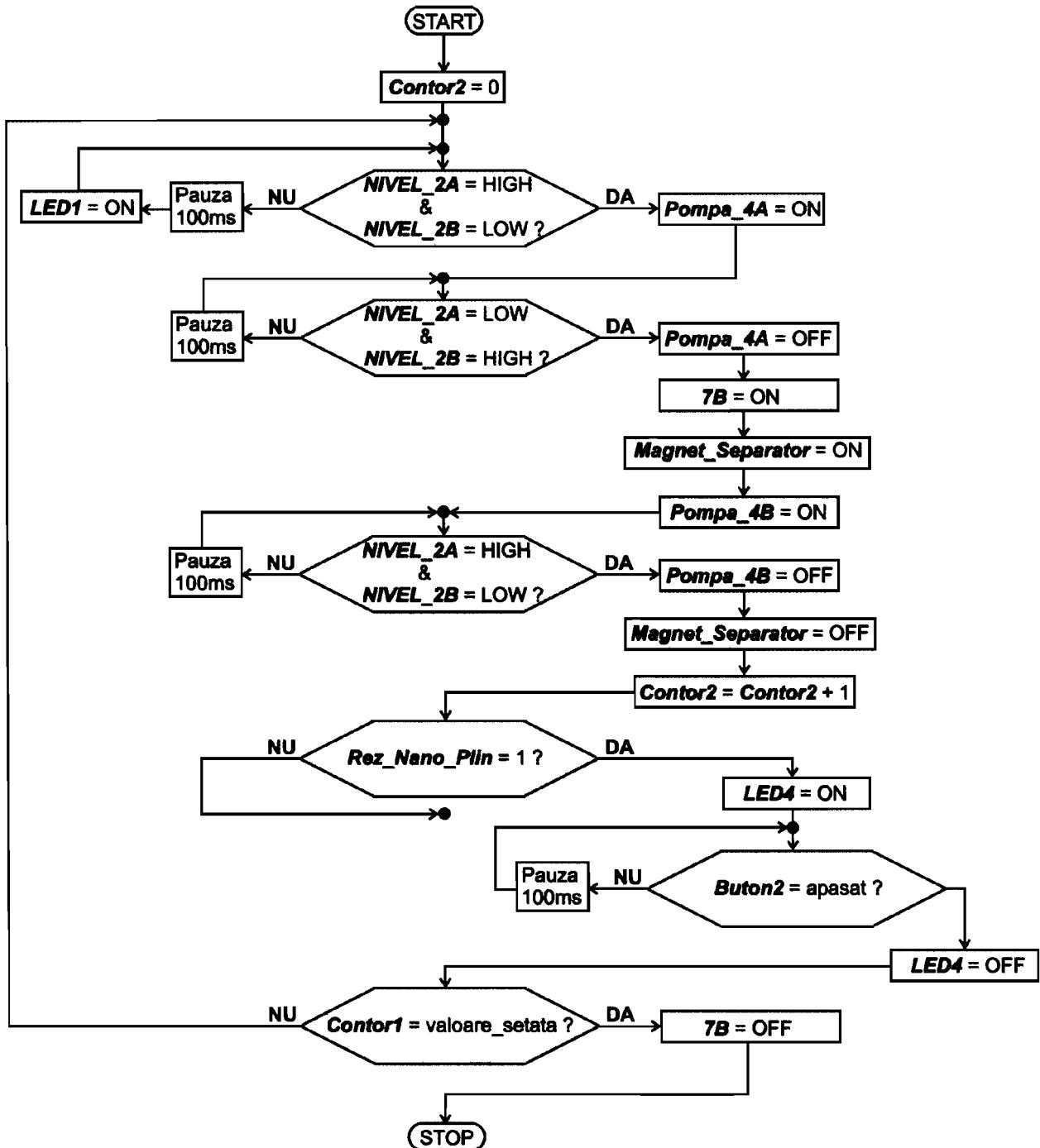


Figura 8



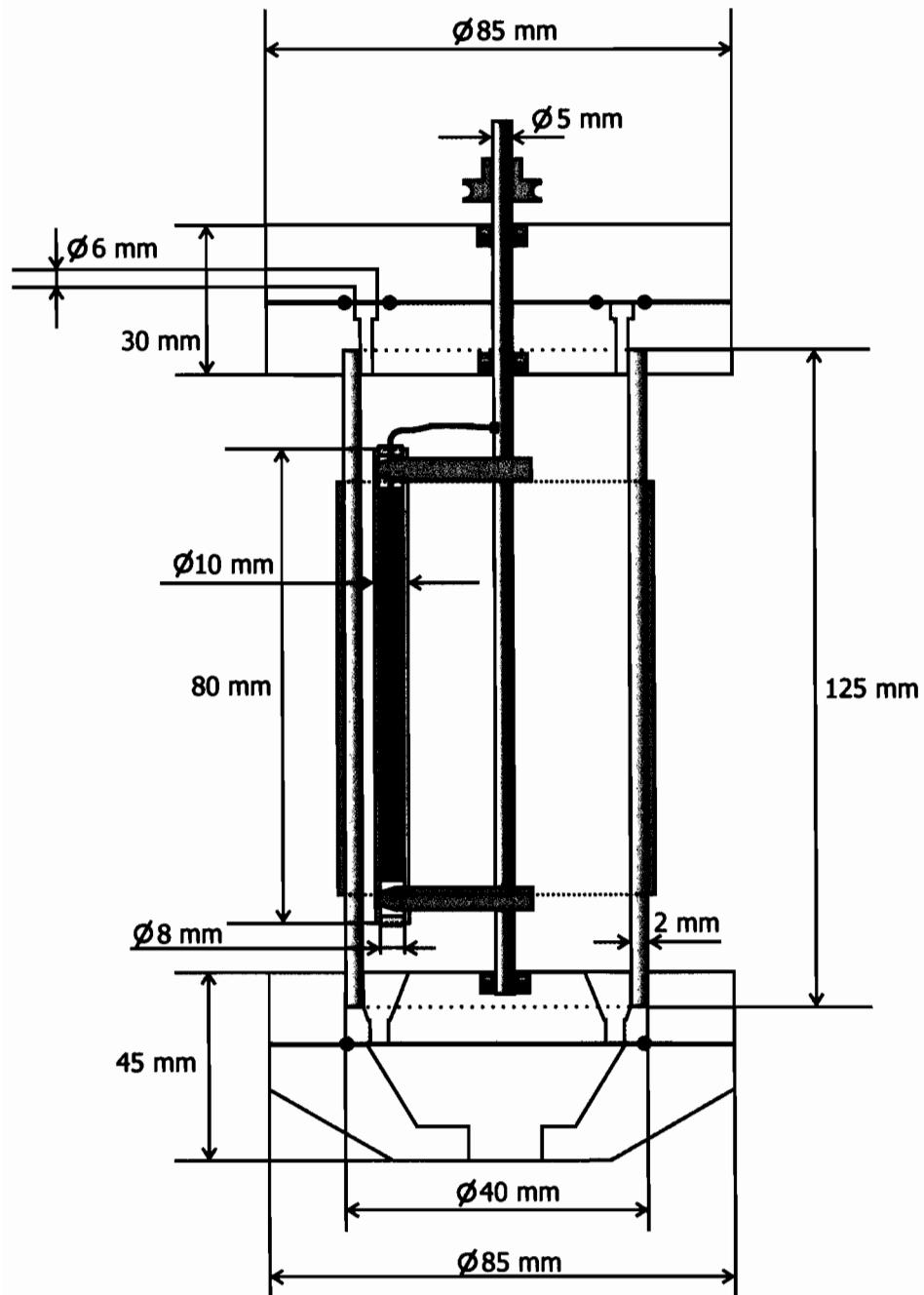
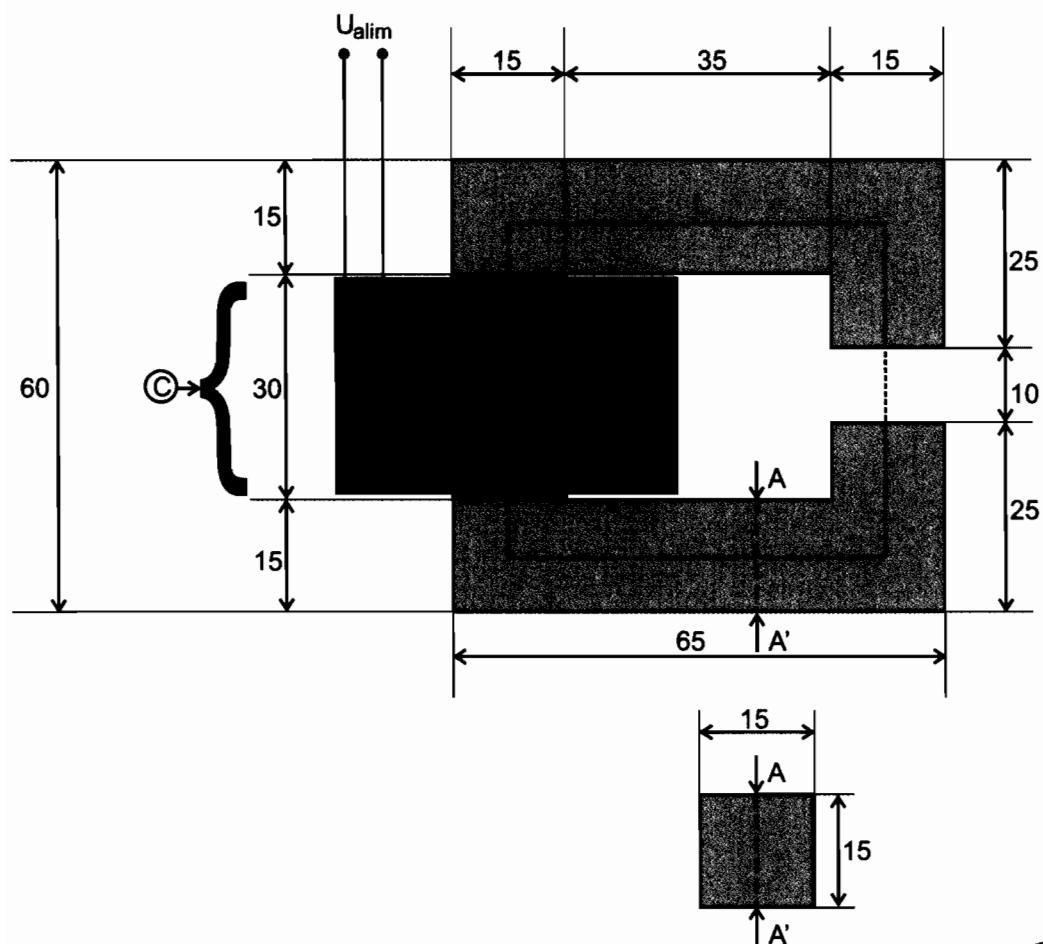
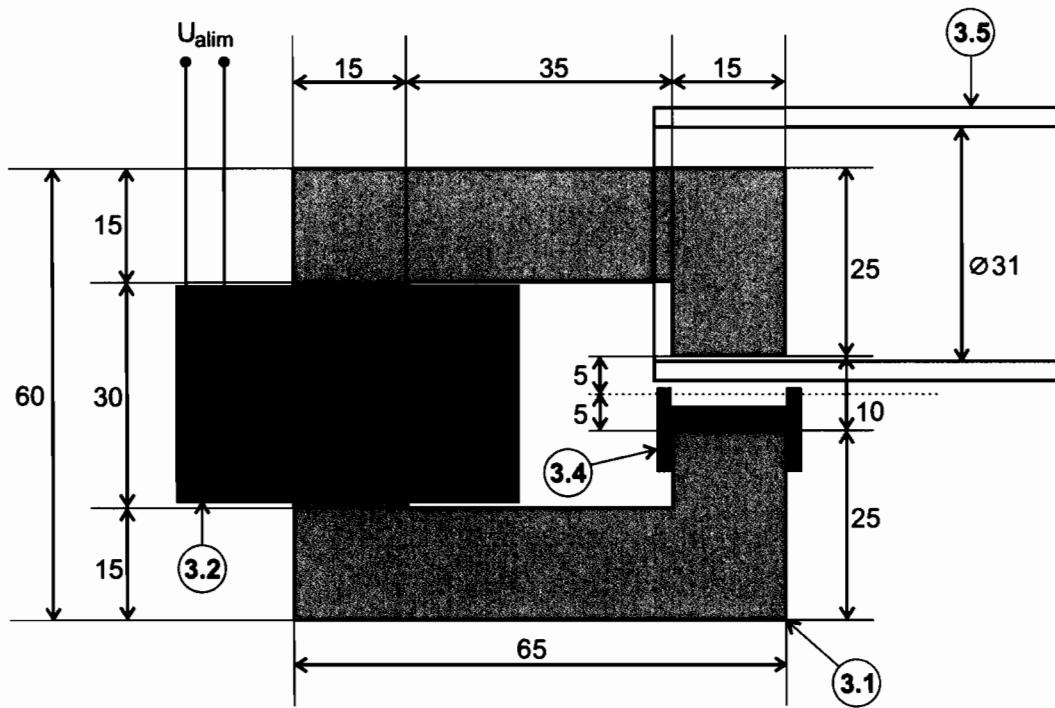


Figura 9



**Figura 10**

a 2016 00840  
16/11/2016

40

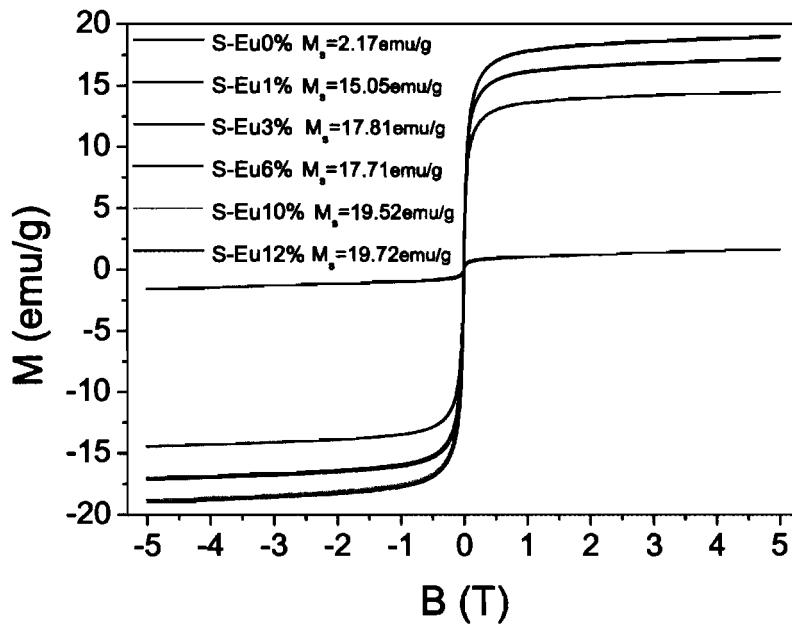


Figura 11

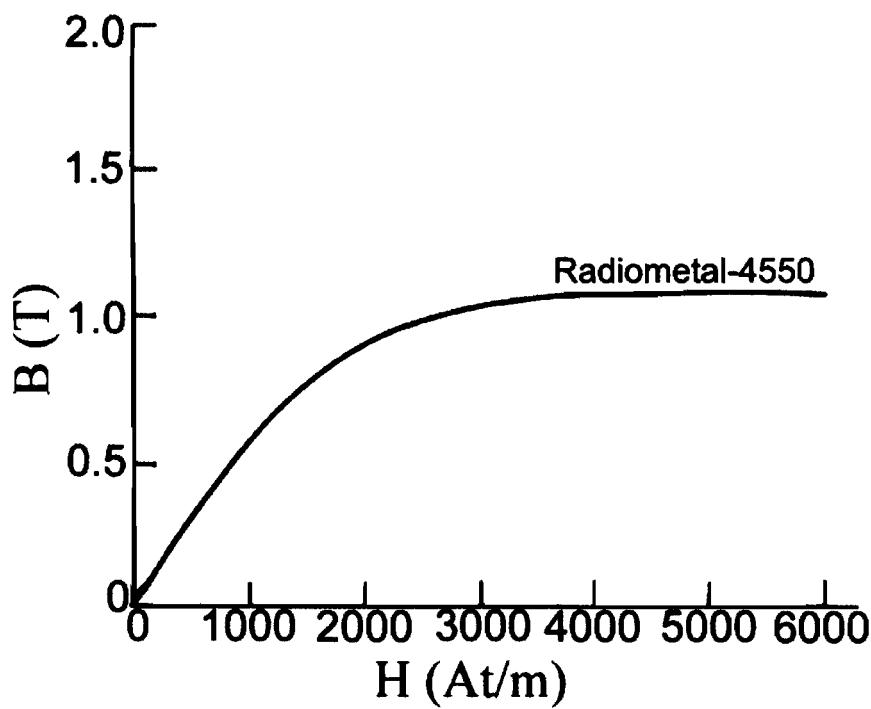


Figura 12

16/11/2016

39

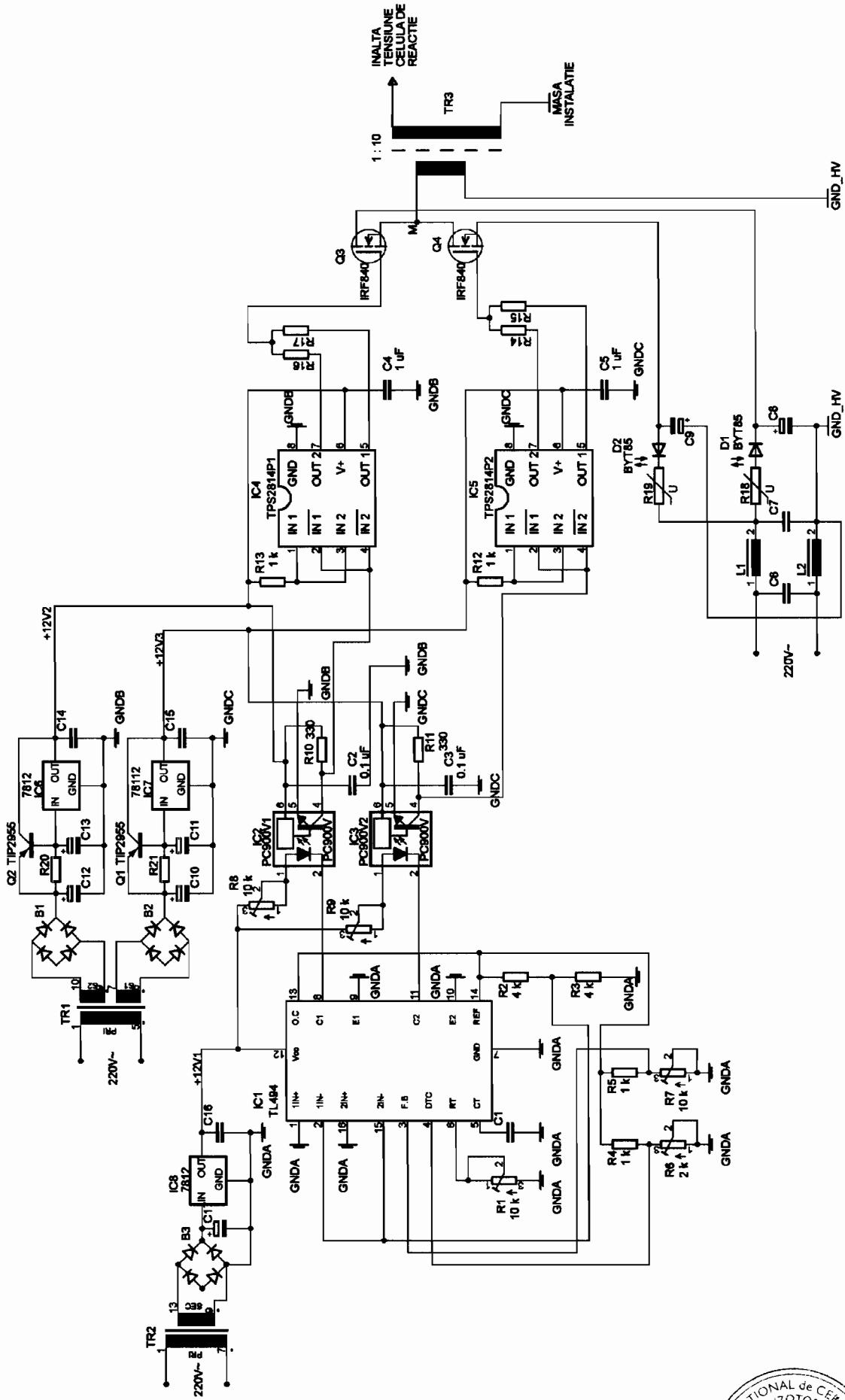


Figura 13

16/11/2016

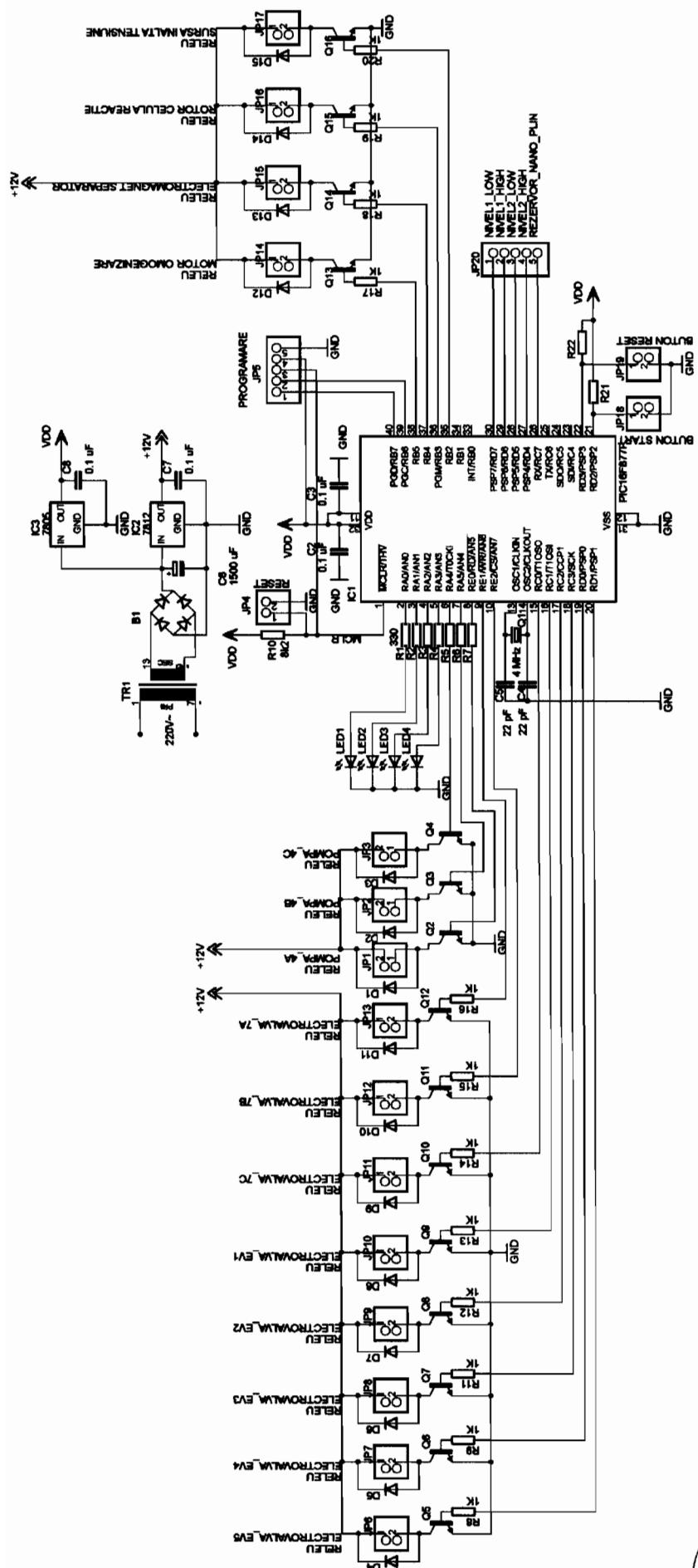
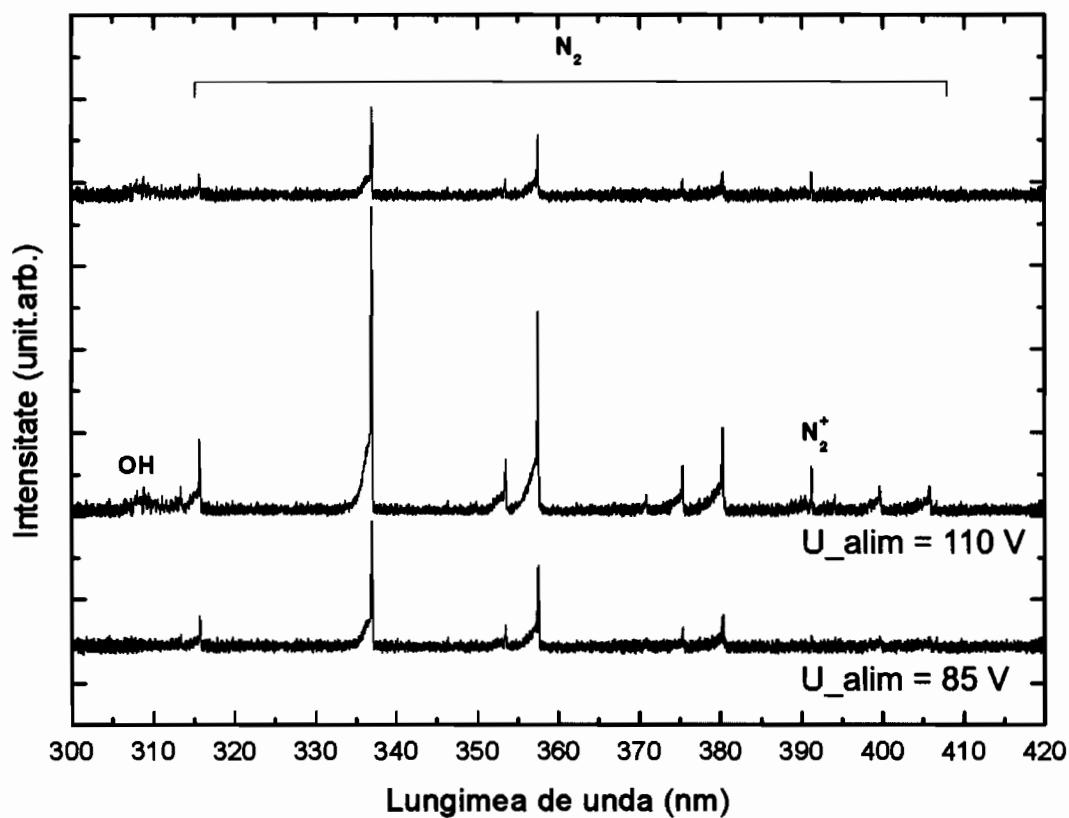
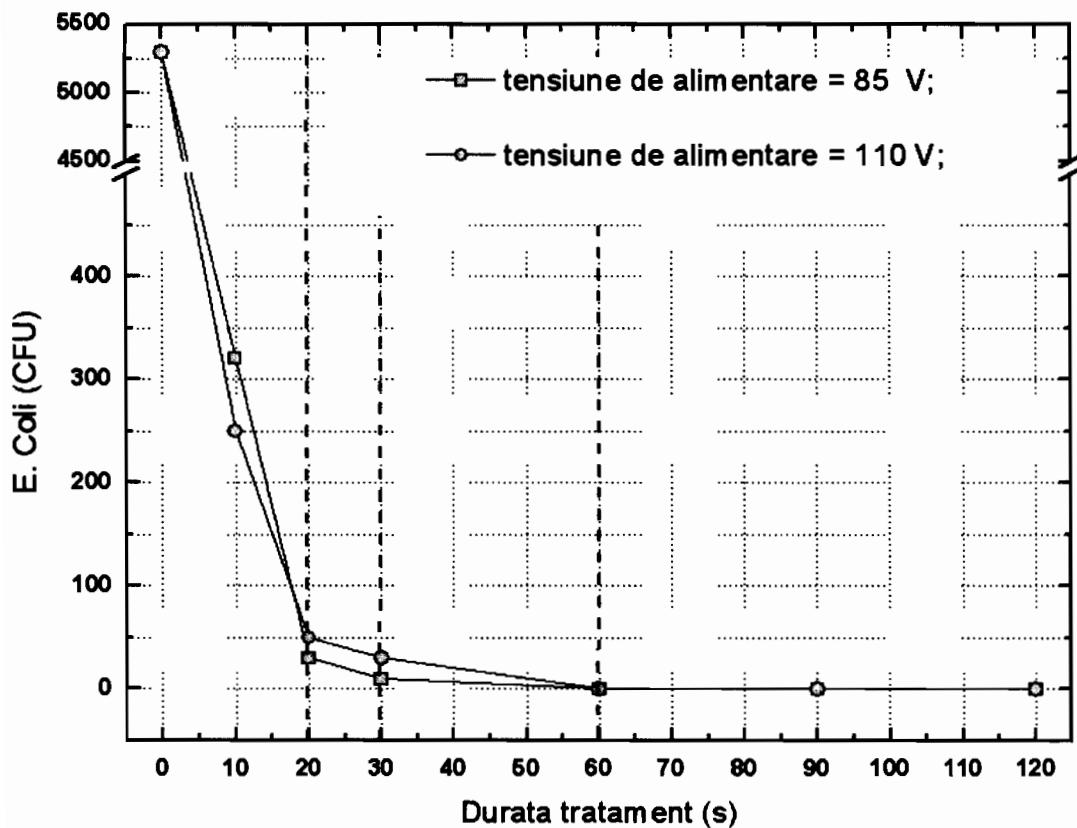


Figura 14





**Figura 15**



**Figura 16**