



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00760

(22) Data de depozit: 27/09/2017

(41) Data publicării cererii:
30/05/2018 BOPI nr. 5/2018

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN
BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV,
BV, RO;
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• VIȘA MARIA, STR. CLOȘCA NR.48,
BRAȘOV, BV, RO;
• DUȚĂ-CAPRĂ ANCA,
STR. ALBATROSULUI NR. 8, AP. 17,
BRAȘOV, BV, RO;

• MIHALY MARIA, STR. AGNITA NR. 52A,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• OLTEANU NICOLEȚA LILIANA,
STR.MĂRGEANULUI NR.8, BL.M68, SC.2,
ET.2, AP.47, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• ANDREI ELENA ADINA, ȘOS.BANATULUI
NR.14, BL.34, ET.3, AP.332, CHITILA, IF,
RO;
• PETCU ADINA ROXANA, STR. 9 MAI
NR.5, SC.1, ET.2, AP.8, TÂRGU JIU, GJ,
RO;
• MARIN ANDREEA- COSMINA,
INTRAREA DALIEI NR.5, BL.15H, ET.2,
AP.9, PLOIEȘTI, PH, RO

(54) MATERIAL COMPOZIT MODIFICAT CU
NANOPARTICULE DE PLATINĂ CU PROPRIETĂȚI
FOTO-OXIDANTE EXTINSE ÎN DOMENIILE ULTRAVIOLET
ȘI VIZIBIL PENTRU DEGRADAREA POLUANȚILOR
ORGANICI, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la procedeul de obținere a unui material compozit modificat cu nanoparticule de platină, pentru degradarea poluanților organici din apele uzate. Procedeul conform invenției constă în amestecarea fracției de cenușă zburătoare cu dimensiunea de 40 μm cu NaOH în raport masic 1:1,2, tratamentul termic la temperatura de 500°C timp de 3 h, cu răcire la temperatura ambiantă, când se adaugă la amestecul mărunțit dioxid de titan în raport 1:1, polietilenglicol și apă bidistilată, rezultând o suspensie care este supusă sintezei de tip hidrotermal la temperatura de 100°C, cu agitare continuă de 300 rpm, timp de 24 h, maturarea,

separarea și uscarea materialului compozit rezultat, care, în continuare, se umectează cu dispersie de nanoparticule de Pt funcționalizate cu monoclorhidrat de cisteamină 3M, preparată în prealabil, și este supus la ultrasonare, filtrare, uscare la temperatura de 105...115°C timp de 12 h, rezultând un material compozit cu proprietăți duale de adsorbant și fotocatalizator în domeniile spectrale ultraviolet și vizibil.

Revendicări: 3
Figuri: 11

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



Num. Papi: 486/26.09.17

54

**MATERIAL COMPOZIT MODIFICAT CU NANOPARTICULE DE PLATINĂ CU
PROPRIETĂȚI FOTO-OXIDANTE EXTINSE ÎN DOMENIILE ULTRAVIOLET ȘI
VIZIBIL PENTRU DEGRADAREA POLUANȚILOR ORGANICI ȘI PROCEDURE**

DE OBȚINERE

DESCRIEREA INVENȚIEI

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a 2017 0760</i>
Data depozit <i>27-09-2017</i>

Invenția se referă la un material compozit care poate fi folosit în procese simultane de fotocataliză și adsorbție sub formă de pulberi sau peleți, destinat epurării avansate a apelor uzate încărcate cu poluanți din clase diferite de compuși (coloranți, surfactanți, metale grele), cu aplicație la scară de pilot sau pentru micro-stații de epurare. Materialul compozit obținut pe bază de cenușă de termocentrală, un oxid semiconductor cu proprietăți fotocatalitice și nanoparticule de platină, manifestă proprietăți fotocatalitice la iradiere cu radiație în domeniile spectrale ultraviolet (UV) și vizibil (VIS) și la radiație solară. Invenția se mai referă și la un procedeu de obținere a nanoparticulelor de platină și a materialului nanocompozit cu nanoparticule de platină.

Sunt cunoscute materiale adsorbante eficiente în îndepărtarea poluanților cum ar fi cărbunele activ pulbere sau granular, schimbătorii de ioni, dar acestea sunt scumpe, necesită o regenerare costisitoare și nu distrug poluații ci doar îi concentrează pe suprafața de adsorbție, într-un proces de echilibru.

Astfel, procesele convenționale de epurare a apelor uzate sunt în general limitate, nu se poate realiza o epurare avansată care să conducă la ape epurate care pot fi reutilizate sau reintroduse în emisar. Procese de oxidare avansată (POA) și procesele de adsorbție, sunt o alternativă și prezintă avantajul aplicării lor în condiții obișnuite de temperatură, presiune, nu necesită aparatură foarte complicată, substraturile cu proprietăți adsorbante și fotocatalitice se pot obține și din deșeuri solide reciclate.

Sunt cunoscute substraturi adsorbante eficiente, ieftine, obținute din deșeuri industriale sau deșeuri agricole. Un deșeu foarte răspândit în întreaga lume este cenușa de termocentrală, iar problema rezolvării în conceptul dezvoltării durabile a problemelor legate de ea a condus la numeroase cercetări care vizează fie neutralizarea efectului ei nociv asupra mediului (aer, apă, sol) fie utilizarea ei ca materie primă secundară în dezvoltarea de noi produse și tehnologii. Totuși, literatura de specialitate cunoaște un număr relativ redus de lucrări (articole, monografii, brevete, etc.) care tratează subiectul reutilizării cenușii de termocentrală în general. Funcție de combustibilul supus arderii, funcție de temperatura de ardere, tipul de

1 *Maș / P. Andreu*
debaric. S

furnal, cenușa are compoziție variabilă mai bogată în compuși anorganici în special în oxizi (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 , etc.)

Compoziția și morfologia cenușii de termocentrală o recomandă ca bun adsorbant în epurarea avansată a apelor uzate cu o încărcătură complexă (metale grele, coloranți, surfactanți compuși fenolici, pesticide, glucide etc.). În întreaga lume se cunosc tot mai multe grupuri de cercetători preocupați de valorificarea cenușii de termocentrală.

Tratamentele de modificare a compoziției, a morfologiei, de activare a cenușii ca și domeniile de aplicație sunt diferite, astfel că soluțiile identificate să poată fi transferate tehnologic pentru cantități mari de ape uzate.

Sunt cunoscute numeroase studii care s-au axat pe obținerea de materiale adsorbante, prin modificarea superficială a suprafeței cenușii, formării de structuri zeolitice prin tratare cu soluții puternic alcaline (de exemplu NaOH 8N) cu aplicații în decontaminarea apelor radioactive, adsorbția coloranților (*Dizge, N., Aydiner, C., Dimirbas, E., Kobya, M., Kara, S., J. of Hazardous Materials, 150 (3), (2008) 737-746*) sau pentru reținerea prin adsorbție a metalelor grele (*S.B. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Ng, E., HW. Wu, Z.H. Zhu, J. of Chem. Tech. and Biotech. 80 (2005) 1204-1209*). Dezavantajul acestui tratament constă în concentrația excesiv de mare a soluției de NaOH care duce la creșterea alcalinității apelor respectiv a pH-ului în emisar.

Un alt dezavantaj îl reprezintă heterogeneitatea accentuată a amestecului de substraturi care conduce la dificultatea modelării unitare a adsorbției.

La nivel de aplicații industriale, epurarea prin adsorbție este un proces cunoscut dar prezintă dezavantajul că se poate utiliza numai ca proces de pre-epurare deoarece apele epurate nu pot atinge nivelul de calitate impus de condițiile de deversare (concentrațiile finale în urma proceselor tradiționale de epurare sunt peste concentrațiile admisibile) datorită faptului că adsorbția este un proces de echilibru și lasă concentrație reziduală, controlată de constanta de echilibru cu valori neconvenabile pentru compușii organici.

Este cunoscut faptul că procesul de fotocataliză eterogenă se bazează pe generarea perechilor electron- gol atunci când un foton absoarbe o cantitate de energie cu valoare mai mare sau egală cu energia benzii interzise a fotocatalizatorului semiconductor (E_g). Recombinarea electron- gol pe suprafața sau în interiorul particulei reprezintă mecanismul care dezactivează fotocatalizatorul, în timp ce reacțiile de combinare cu O_2 chemosorbit și/sau cu molecule $\text{HO}^-/\text{H}_2\text{O}$ conduc la generarea de specii reactive, cum ar fi radicalii: O^\bullet , HOO^\bullet , HO^\bullet care în continuare vor oxida poluanții organici până la mineralizare.

Pentru creșterea eficienței fotocatalizei VIS-activate și pentru dezvoltarea proceselor de

2 *Kur / Pet. Marin C.*

îndepărtare simultană a poluanților organici (coloranți, surfactanți, poliglucide etc.) și anorganici (cationi de metale grele) o variantă fezabilă o reprezintă dezvoltarea materialelor compozite. În funcție de rolul componentelor în fotocataliză, compozitele pot fi descrise ca având matrice activă (prin asocierea a doi semiconductori) sau matrice non-activă prin asocierea unui fotocatalizator cu un adsorbant (ex. cărbune activ sau cenușă de termocentrală, notată FA).

Asocierea cenușii de termocentrală modificată cu sisteme/materiale fotocatalitice heterogene (ex. fotocatalizatori de tip semiconductori) (*M.Visa, A. Duta, Chemical Engineering J. 223 (2013) 860-868*) reprezintă o metodă de epurare avansată, prin mineralizarea unor poluanți recalcitranti sau toxici (coloranți, pesticide, compuși fenolici, compuși clorurați – asociați cu metale grele, cu surfactanți, cu agenți de control al suprafeței).

Este cunoscut faptul că mici cantități de metale nobile Au, Ag, Pt sau Pd (sub 1%w) depuse pe fotocatalizatori de tip semiconductori cu bandă interzisă largă conduc la o creștere semnificativă a eficienței fotonice în VIS (*S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.W.V. Murugesan, Water Research J. 38 (2004), 3001-3008*) în același timp stopează recombinarea e^- (electronilor) cu a h^+ (golurilor). Astfel, dezvoltarea unui material cu proprietăți duale de adsorbant și fotocatalizator de tip *compozit prin încorporarea nanoparticulelor de metal (Pt) în semiconductorul TiO₂ (Degussa P25) integrați în materialul compozit cu matrice non-activă (FA) reprezintă obiectul acestei invenții.*

1. Compozite cu TiO₂ încorporate în matricea non-activă a (FA) au fost raportate pentru prima dată de (*Vișa M., Carcel R.A., Andronic L. Duță A., Catalysis Today, 144, (2009), 137-142*) utilizând aceste compozite s-a realizat îndepărtarea simultană de coloranți și metale grele.

Activitatea sistemelor fotocatalitice heterogene prin cuplarea materialelor compozite sau a fotocatalizatorilor cu nanoparticule de metale nobile Au, Pt (*V. Vaiano, G. Iervolino, D. Sannino, J. J. Murcia, M. C. Hidalgo, P. Ciambelli, J. A. Navio, J. Appl. Catal. B-Environ, 188 (2016) 134-146, Y.H. Chen, L.L. Chen, N.C. Shang, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 20–29*), cu nanoparticule de Ag (*H. Wang, J. Niu, X. Long, Y. He, J. Ultrason. Sonochem J. 15 (2008) 386-392*), nanotuburi cu nanoparticule de Pd (*K. Mohapatra, N. Kondamudi, S. Banerjee, M. Misra, , Langmuir 24 (2008)11276–11281*) a mai fost raportată.

Dezavantajul acestor metode de obținere este că folosesc ca matrice pentru depunerea metalelor nobile materiale compozite obținute din precursori scumpi, ducând la creșterea prețului de cost.

În invenție se prezintă procedeul de obținere a nanoparticulelor de platină notate mai departe NP Pt-CS prin procedeul microemulsionării cuplat cu fotoreducere cu radiație

3 *Maria C.*

ultravioletă UVC ($\lambda = 254$ nm). Ce este nou la NP Pt-CS față de ceea ce există în brevetele existente pe plan mondial:

1. Față de procedeele existente pentru sinteza NP Pt-CS (*Younan Xia, Jingyi Chen, Thurston Edwin Herricks; Publication number: US 8114187 B2; Application number: US 11/197,745;12012*, și *Nezar Hassan Mohamed Khdary, Mohamed Ali Ghanem; Publication number: US9243338 B2; Application number: US 14/151,567; publication 2016*) care folosesc pentru reducerea precursorului de platină agenți reducători toxici, procedeul microemulsionării cuplat cu fotoreducere *nu folosește agenți reducători*, ci folosește un proces ecologic de fotoreducere cu radiație ultravioletă UVC ($\lambda = 254$ nm).

2. Un alt avantaj este că, față de procedeele existente pentru sinteza NP Pt în care reducerea are loc la temperatură ridicată (*Younan Xia, Jingyi Chen, Thurston Edwin Herricks; Publication number: US 8114187 B2; Application number: US 11/197,745;1201*), procedeul microemulsionării cuplat cu fotoreducere are loc la temperatură ambientală.

Scopul invenției este de a obține **nanoparticule de platină cu proprietăți foto-oxidante care să mărească activitatea de fotodegradare a materialului compozit în care sunt înglobate**, destinat epurării avansate a apelor uzate la nivelul de calitate impus de condițiile de deversare.

Un alt scop al invenției este de a obține un material compozit cu proprietăți duale de adsorbant și cu proprietăți fotocatalitice extinse în domeniile spectrale ultraviolet și vizibil având ca matrice cenușă de termocentrală modificată și utilizând adaosuri de Degussa P25 (80% anatas și 20% rutile) și nanoparticule de platină (NP Pt-CS) capabile să îmbunătățească capacitatea de fotodegradare/adsorbție a substraturilor.

Un alt scop al invenției este de a stabili o metodă industrializabilă de obținere a materialului compozit notat FAD NP Pt-CS destinat epurării avansate a apelor uzate încărcate cu compuși organici.

În brevetele naționale nu există referire la nanoparticulele de platină.

Avantajele invenției constau în:

- Obținerea NP de Pt încărcate pozitiv prin funcționalizare cu tioli, respectiv monoclorhidrat de cisteamină 3M folosind același procedeu de sinteză;
- Metoda de obținere a nanoparticulelor de platină funcționalizate folosind procedeul microemulsionării cuplat cu fotoreducere, care permite controlul dimensiunii și al încărcării la suprafață a nanoparticulelor;

- Reducerea PtCl_6^{2-} la Pt^0 folosind iradierea cu lumină ultravioletă UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$). În brevetele internaționale reducerea se face folosind diverși agenți reducători toxici.

Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figurile 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 și 11 care reprezintă:

- Fig. 1, estimarea dimensiunii NP Pt-CS dispersate în apă distilată;
- Fig. 2, potențialul Zeta al nanoparticulelor de platină NP Pt-CS;
- Fig. 3, spectroscopia UV-Vis a nanoparticulelor de platină NP Pt-CS;
- Fig. 4, Imaginile TEM ale NP de Pt-CS;
- Fig. 5, spectrul XRD al NP Pt-CS;
- Fig. 6, schema tehnologică de obținere a materialului compozit;
- Fig. 7, imagine AFM și distribuția porilor pe suprafața materialului compozit;
- Fig. 8, imagini asociate de microscopie de forță atomică (AFM 2D și 3D) pentru materialul compozit FA DNP Pt-CS și de microscopie electronică de transmisie (TEM) înregistrate pentru NP Pt-CS;
- Fig. 9, **A.** Analiza de difracție de raze X (XRD) a materialului compozit cu nanoparticule de platină NP Pt-CS (FA D NP PtCS); **B.** Analiza XRD a materialului compozit (FA D NP PtCS) după adsorbția/fotodegradarea soluției de metil orange și cationi de Cd^{2+} ;
- Fig. 10, estimarea E_g bazată pe spectrul de reflectanță;
- Fig. 11, analiză EDX a materialului compozit după procese simultane de adsorbție și fotodegradare;

Invenția se referă la:

Procesul de obținere a nanoparticulelor de platină funcționalizate folosind procedeul microemulsionării cuplat cu fotoreducere și la caracterizarea lor din punct de vedere al dimensiunii nanoparticulelor (Fig.1), a încărcării electrice a nanoparticulelor (Fig.2), a spectrului UV-VIS al NP Pt-CS dispersate în apă distilată, a formelor aproape sferice ale nanoparticulelor (Fig.4), a picurilor cristaline puse în evidență prin analiza spectrală de difracție (Fig.5).

Procesul de obținere a nanoparticulelor de platină funcționalizate folosind procedeul microemulsionării cuplat cu fotoreducere constă în parcurgerea următoarelor etape:

- obținerea soluției apoase H_2PtCl_6 -CS, prin amestecarea acidului hexacloroplatinic, H_2PtCl_6 1g/L, cu monoclorhidrat de cisteamină 3M; cele două soluții se amestecă la temperatura ambientală în raport volumetric 3:1 timp de 2 minute la viteza de agitare 400 rpm;

5

- obținerea microemulsiei la temperatura ambientală prin amestecarea componentelor principale: 76,5% faza organică (heptan), 3,4% fază apoasă (soluție apoasă de $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-CS}$) și 20,1 % surfactant (Brij 30);
- agitarea celor trei componente ale microemulsiilor la temperatură ambientală timp de 45 minute, viteza de agitare 400 rpm;
- iradierea microemulsiilor timp de 6 ore folosind un fotoreactor prevăzut cu 8 lămpi de iradiere de tip UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$), intensitatea fiecărei lămpi fiind de $0,3 \text{ mW/cm}^2$; pe întreg procesul de fotoreducere temperatura a fost menținută constantă, datorită sistemului de ventilație al fotoreactorului; în timpul procesului de iradiere are loc reducerea PtCl_6^{2-} la Pt^0 cu formarea nanoparticulelor de platină funcționalizate cu CS (NP Pt-CS), dispersate în microemulsie. Notarea nanoparticulelor de platină funcționalizate cu CS, va fi NP Pt-CS.
- spargerea microemulsiei cu amestec acetonă: etanol în raport volumetric 1:1 pentru obținerea NP Pt-CS solide; volumul de amestec folosit pentru spargerea microemulsiei raportat la microemulsie este 2:1;
- centrifugarea NP Pt-CS timp de 5 minute cu viteza de centrifugare de 15000 rot/min;
- spălarea NP Pt-CS de 10 ori cu amestec acetonă:etanol în raport 1:1 pentru îndepărtarea excesului de surfactant;
- uscarea la temperatură ambientală a NP Pt-CS solide timp de 24 h.

Nanoparticulele NP PtCS obținute prin procedeul descris sunt analizate și caracterizate prin:

1. *Estimarea dimensiunii nanoparticulelor de platină NP Pt-CS*, s-a obținut în urma dispersării în apă distilată, urmată de analiza DLS (Dynamic Light Scattering) folosind echipamentul Malvern Nanosizer (NANO-ZS), (fig.1).

Fig. 1. Estimarea dimensiunii NP Pt-CS dispersate în apă distilată

Din fig. 1 poate fi observată dimensiunea extrem de mică a NP Pt-CS în jur de 15 nm; această valoare este cu max. 2% mai mare decât dimensiunea reală a NP Pt-CS datorită stratului de hidratare a acestora. Distribuția dimensiunii sub forma unui peak îngust indică gradul înalt de omogenitate al sistemului obținut, afirmație susținută și de valoarea mică a polidispersității ($\text{Pdl} = 0,163$).

2. *Potențialul Zeta al nanoparticulelor de platină NP Pt-CS* este prezentat în (fig.2).

Fig. 2. Potențialul Zeta al NP Pt-CS dispersate în apă distilată

NP Pt-CS prezintă sarcină pozitivă la suprafață, fapt indicat de valoarea potențialului Zeta de +43,6 mV.



3. Spectroscopia UV-Vis al nanoparticulelor de platină NP Pt-CS.

Fig. 3. Spectrul UV-VIS al NP Pt-CS dispersate în apă distilată

Dimensiunea extrem de mică a NP Pt-CS a fost confirmată și de spectroscopia UV-VIS folosind spectrofotometrul Jasco V570. În general, nanoparticulele de platină prezintă o bandă de rezonanță plasmonică corespunzătoare lungimii de undă la aproximativ 220 nm, însă în cazul utilizării tiolului CS pentru stabilizare, această bandă este foarte puțin vizibilă, datorită dimensiunii ei extrem de mici așa cum poate fi observat în fig. 3.

4. Imagini de microscopie electronică de transmisie (TEM) al nanoparticulelor de platină NP Pt-CS

Fig. 4. Imaginile TEM ale NP de Pt-CS

Imaginile de microscopie TEM înregistrate pentru NP Pt-CS (fig. 4) arată că acestea au formă sferică și dimensiuni cuprinse între 10 și 15 nm.

5. Analiza de difracție de raze X (XRD) a nanoparticulelor de platină NP Pt-CS

Fig. 5. Spectrul XRD al NP Pt-CS

Difractograma XRD a nanoparticulelor de Pt-CS (Fig. 5) a prezentat 5 peak-uri corespunzătoare Pt cristaline la $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 64^\circ, 78^\circ$ și 82° care corespund planelor cristaline (111), (200), (220), (311) și (222).

Nanoparticulele de Pt-CS au fost dispersate în apă distilată pentru obținerea unei soluții de concentrație 10^{-3} M, soluție necesară obținerii nanocompozitului îmbogățit cu nanoparticule de Pt.

Invenția se referă și la procedeele de obținere a materialului compozit modificat cu nanoparticule de platină:

Obținerea materialului compozit cu matrice micro-nanometrică alcătuită dintr-un compus poli-oxidic de tip deșeu (cenușa *zburătoare* de termocentrală), umplutură/filler din semiconductor cu bandă interzisă largă (TiO_2) de dimensiuni nanometrice și nanoparticule de Pt, cu proprietăți de adsorbție și fotocatalitice extinse, datorate încărcării superficiale controlate și suprafeței specifice ridicate.

Procedeele de obținere a materialului compozit modificat cu nanoparticule de platină, prin sinteză hidrotermală cu controlul parametrilor caracterizat, constă în parcurgerea următoarelor etape prezentate în fig.6:

- Fraționarea dimensională prin clasare a cenușii *zburătoare* și separarea fracției cu dimensiunea de 40 μm .;
- Spălarea fracției selectate de cenușă (FA) cu apă bidistilată prin agitare mecanică, timp de

7

24 ore urmată de separarea prin filtrare;

- Uscarea fracției de cenușă spălată și filtrată la 105 -115⁰C timp de 12 ore;
- Amestecarea fracției de cenușă de termocentrală de 40 μm spălată și uscată, cu peleți de NaOH în raport masic 1:1,2;
- Tratament termic al amestecului în cuptor la 500⁰C timp de 3 ore, urmat de răcire și marunțire mecanică;
- Amestecarea la temperatură ambientală a materialului mărunțit cu: TiO₂ Degussa P25 (80% anatas și 20% rutil) în raport 1:1, polietilen glicol (PEG 2000) 4g la 100g material mărunțit și 1L apă bidistilată rezultând o suspensie;
- Agitarea mecanică a suspensiei la temperatura ambientală timp de 24ore;
- Sinteza de tip hidrotermal în autoclavă a suspensiei în condiții sustenabile. Condițiile de proces sunt: temperatura: 100⁰C; agitare continuă: 300rpm; timpul de agitare: 24h.;
- Maturarea materialului compozit, în autoclavă, fără agitare, la 100⁰C timp de 3 zile.
- Separarea materialului compozit prin filtrare, spălare și uscarea la 105 – 115⁰C timp de 12 ore;
- Ultrasonarea materialului compozit umectat cu dispersie de NP Pt-CS de concentrație 10⁻³M
- Filtrare, uscarea la 105 – 115⁰C timp de 12 ore;
- Divizarea materialului compozit prin măcinare mecanică;
- Stocarea materialului compozit revendicat în vase închise.

Fig.6. Schema tehnologică de obținere a materialului compozit

Materialul compozit este caracterizat prin aceea că are structură regulată cu agregate de dimensiuni sub-micronice alcătuite din particule de zeoliți, TiO₂ și nanoparticule de platină cu dimensiuni de 15...350 nm, dispuse în aranjamente ordonate (fig7). În fig.8 sunt prezentate imagini asociate de microscopie electronică de transmisie (TEM) înregistrate pentru nanoparticulele Pt-CS adăugate în procesul de obținere a compozitului FA DNP Pt-CS analizat prin microscopie de forță atomică (AFM).

Fig.7. Imagine AFM și distribuția porilor pe suprafața materialului compozit

Fig.8. Imagini asociate de microscopie de forță atomică (AFM 2D și 3D) pentru materialul compozit FAD NP Pt-CS și de microscopie electronică de transmisie (TEM) înregistrate pentru NP Pt-CS

Suprafața specifică determinată este de peste 40 m²/g. Compoziția cristalină și cristalinitatea au fost evaluate prin difracție de raze X, cristalinitatea este de peste 79,00%, (fig. 9 A).

Fig.9. A. Analiza de difracție de raze X (XRD) a materialului compozit cu nanoparticule de



platină NP Pt-CS (FAD NP Pt-CS); **B.** Analiza XRD a materialului compozit (FAD NP Pt-CS după adsorbția/fotodegradarea soluției de metil orange și cationi de Cd^{2+})

Materialul compozit modificat cu nanoparticule de platină cu proprietăți foto-oxidante este activ sub iradiere în Vis și în UV pentru degradarea poluanților organici, afirmație susținută de valoarea energiei benzii interzise (E_g) în jur de 2,1eV ceea ce îl face activ sub iradiere în Vis, și sub radiația solară (fig.10).


Fig.10. Estimarea E_g bazată pe spectrul de reflectanță.

Materialul micro-nano compozit a fost testat pentru îndepărtarea din apă a coloranților industriali și alimentari în sisteme care pot conține și cationi de metale grele: albastru de metilen, și amestec de metil orange și cationi de cadmiu.

Eficiența materialului compozit în procesul de adsorbție/fotodegradare este susținută de analiza EDX și XRD care redă compoziția la suprafața *materialului compozit revendicat* după adsorbție/fotodegradare, (fig. 9B și fig. 11). În difractograma din (fig.9B) se poate urmări prezența compușilor de cadmiu cu sulf și oxigenul (CdSO_3), cu azotul (CdCN_2), cu titanu și oxigenul (CdTiO_2) sau cu aluminiu din matricea zeoliți (CdAl_2O_4). Imaginile din fig.11 indică prezența elementelor chimice din materialul compozit (Si, Al, Na, O, Ti) și elementele chimice provenite din adsorbția/fotodegradarea poluanților, precum și valorile procentuale ale acestor elemente chimice.

Fig. 11 Analiză EDX a materialului compozit după procese simultane de adsorbție și fotodegradare.

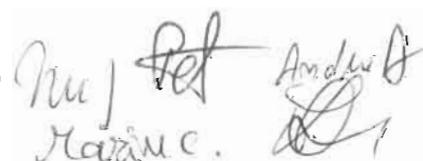


9
Prof. Dr. Ambrus
Marina C. 

REVENDICĂRI

1. Nanoparticulele de platină funcționalizate cu monoclorhidrat de cisteamină, NP Pt-CS cu dimensiuni de circa 10-15nm și sarcină la suprafață pozitivă, *conform invenției*, **caracterizat prin aceea ca** se compune din nanoparticule de platină funcționalizate cu CS (NP Pt-CS), dispersate în microemulsie cu un înalt grad de omogenitate al sistemului.
2. Procedul de obținere a nanoparticulelor de platină funcționalizate, NP Pt-CS, *conform invenției*, folosind procedeul microemulsionării cuplat cu fotoreducere, compus din nanoparticule de platină încărcate pozitiv, caracterizat prin aceea că se compune din următoarele etape: obținerea soluției apoase H_2PtCl_6 -CS, prin amestecarea acidului hexacloroplatinic, H_2PtCl_6 1g/L, cu monoclorhidrat de cisteamină 3M; cele două soluții se amestecă la temperatura ambientală în raport volumetric 3:1 timp de 2 minute la viteza de agitare 400 rpm; urmată de obținerea microemulsiei la temperatura ambientală prin amestecarea componentelor principale: 76,5% faza organică (heptan), 3,4% fază apoasă (de H_2PtCl_6 -CS) și 20,1 % surfactant (Brij 30); urmată de agitarea celor trei componente ale microemulsiei la temperatură ambientală timp de 45 minute, viteza 400 rpm; urmată de iradierea microemulsiei timp de 6 ore folosind un fotoreactor prevăzut cu 8 lampi de iradiere de tip UVC ($\lambda = 254$ nm), intensitatea fiecărei lampi fiind de $0,3 \text{ mW/cm}^2$; pe întreg procesul de fotoreducere temperatura a fost menținută constantă, datorită sistemului de ventilație al fotoreactorului; în timpul procesului de iradiere are loc reducerea $PtCl_6^{2-}$ la Pt^0 cu formarea nanoparticulelor de platină funcționalizate cu CS (NP Pt-CS), dispersate în microemulsie; urmată de spargerea microemulsiei cu amestec acetonă: etanol în raport volumetric 1:1 pentru obținerea NP Pt-CS solide; volumul de amestec folosit pentru spargerea microemulsiei raportat la microemulsie este de 2:1; urmată de centrifugarea NP Pt-MS, respectiv a NP Pt-CS timp de 5 minute cu viteza de centrifugare de 15000 rot/min; urmată de spălarea NP Pt-CS de 10 ori cu amestec acetonă:etanol în raport 1:1; urmată de uscarea la temperatură ambientală a NP Pt-CS solide timp de 24 h.
3. **Procedeu de obținere a materialului compozit din cenușa de termocentrală, TiO_2 și nanoparticule de platină**, prin sinteză hidrotermală cu controlul parametrilor, caracterizat prin aceea că se compune din zeoliți (NaP1, ilite, sodalite, filipsite), TiO_2 , platină -titanium ($PtTi-TiO_2$) platină-silicone ($Pt-SiO_2$), cuprinde parcurgerea următoarelor etape: Fraționarea dimensională prin clasare a cenușii zburătoare și separarea fracției cu dimensiunea de $40 \mu\text{m}$.; urmată de spălarea fracției selectate de cenușă (FA) cu apă bidistilată prin agitare mecanică, timp de 24 ore urmată de separarea prin filtrare; urmată de uscarea fracției de cenușă spălată



10 
Mareșal Andrei B.

și filtrată la 105 -115⁰C, timp de 12ore; Amestecarea fracției de cenușă de termocentrală spălată și uscată, cu peleți de NaOH în raport maisc 1:1,2; urmată de tratatament termic al amestecului în cuptor la 500⁰C timp de 3 ore, urmat de răcire și marunțire mecanică; Amestecarea la temperatură ambientală a materialului mărunțit cu: TiO₂ Degussa P25 (80% anatas și 20% rutil) în raport 1:1, polietilen glicol (PEG 2000) 4g la 100g material mărunțit și 1L apă bidistilată rezultând o suspensie; urmată de agitarea mecanică a suspensiei la temperatura ambientală timp de 24 ore; urmată de sinteza de tip hidrotermal în autoclavă a suspensiei în condiții sustenabile. Condițiile de proces sunt: temperatura: 100⁰C; agitare continuă: 300rpm; timpul de agitare: 24h; urmată de maturarea materialului compozitului, în autoclavă, fără agitare, la 100⁰C timp de 3 zile; urmată de separarea materialului compozit prin filtrare, spălare și uscare la 105 – 115⁰C timp de 12 ore; urmată de ultrasonarea materialului compozit umectat cu dispersie de NP Pt –CS de concentrație 10⁻³M; urmată de filtrare, uscare la 105 – 115⁰C timp de 12 ore; urmată de divizarea materialului compozit prin măcinare mecanică; urmată de stocarea materialului compozit revendicat în vase închise.



11 
Marine.

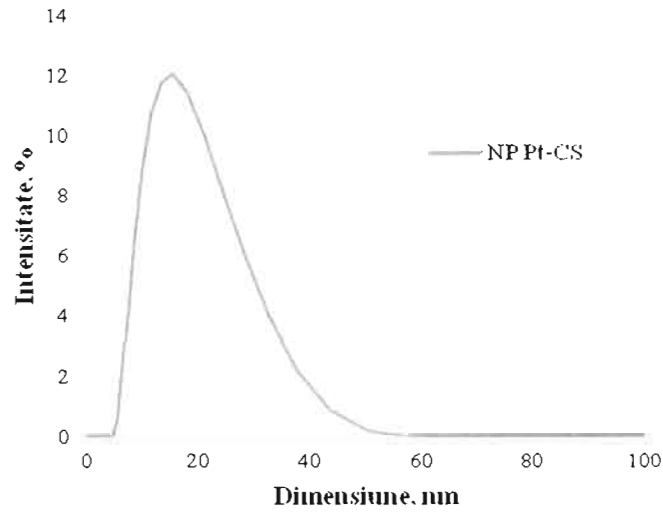


Fig.1.

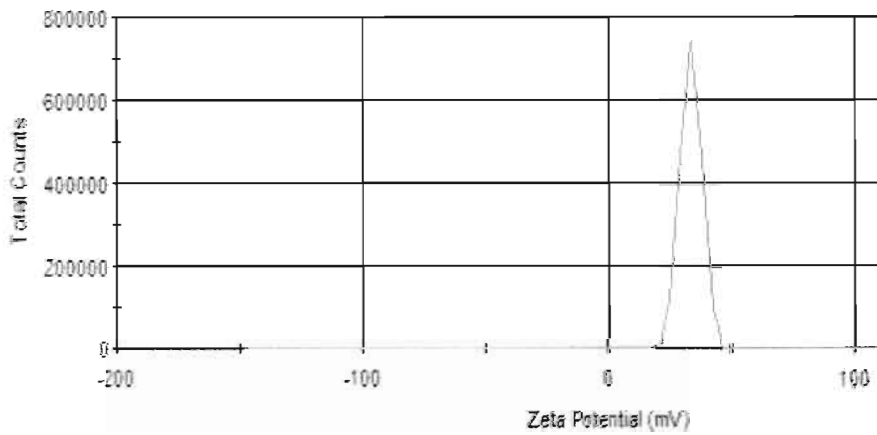


Fig.2.

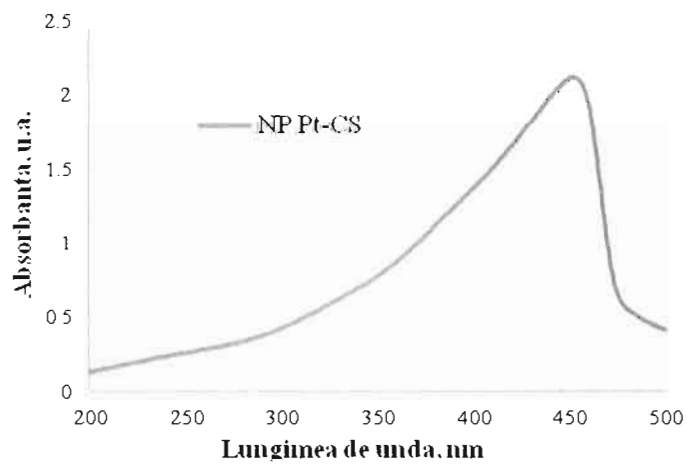


Fig.3.

[Handwritten signature]
AS

12 *Ilie Pet* *Andin J*
Marin C. *[Signature]*

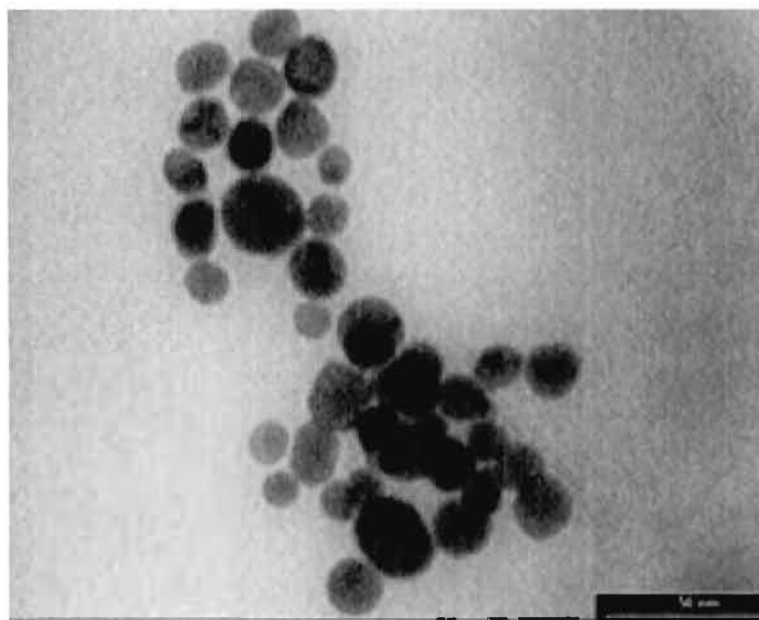


Fig.4.

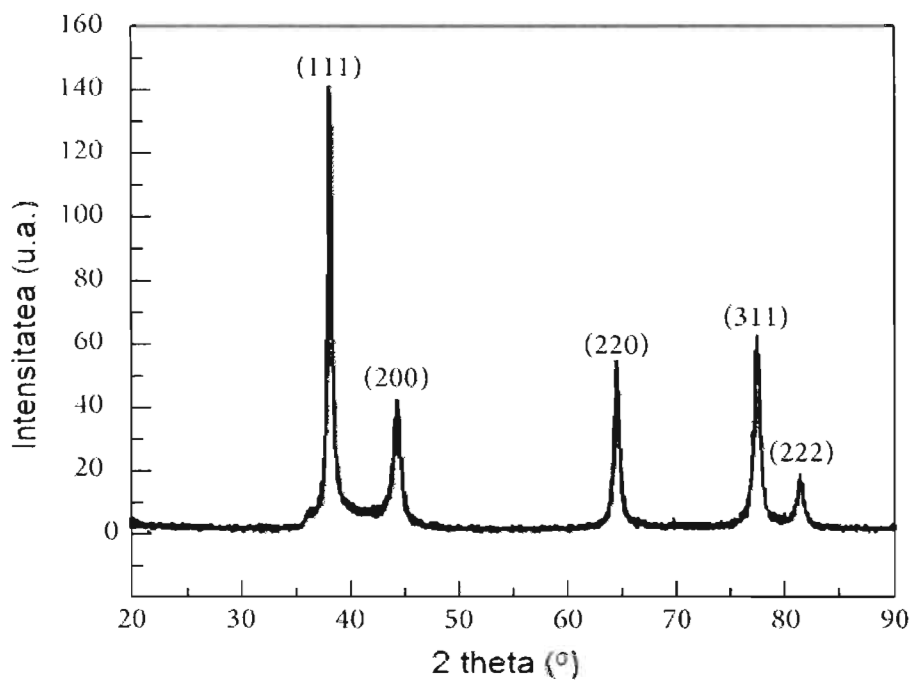


Fig.5

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signatures and text: "Marin e." and "Andrei D."]

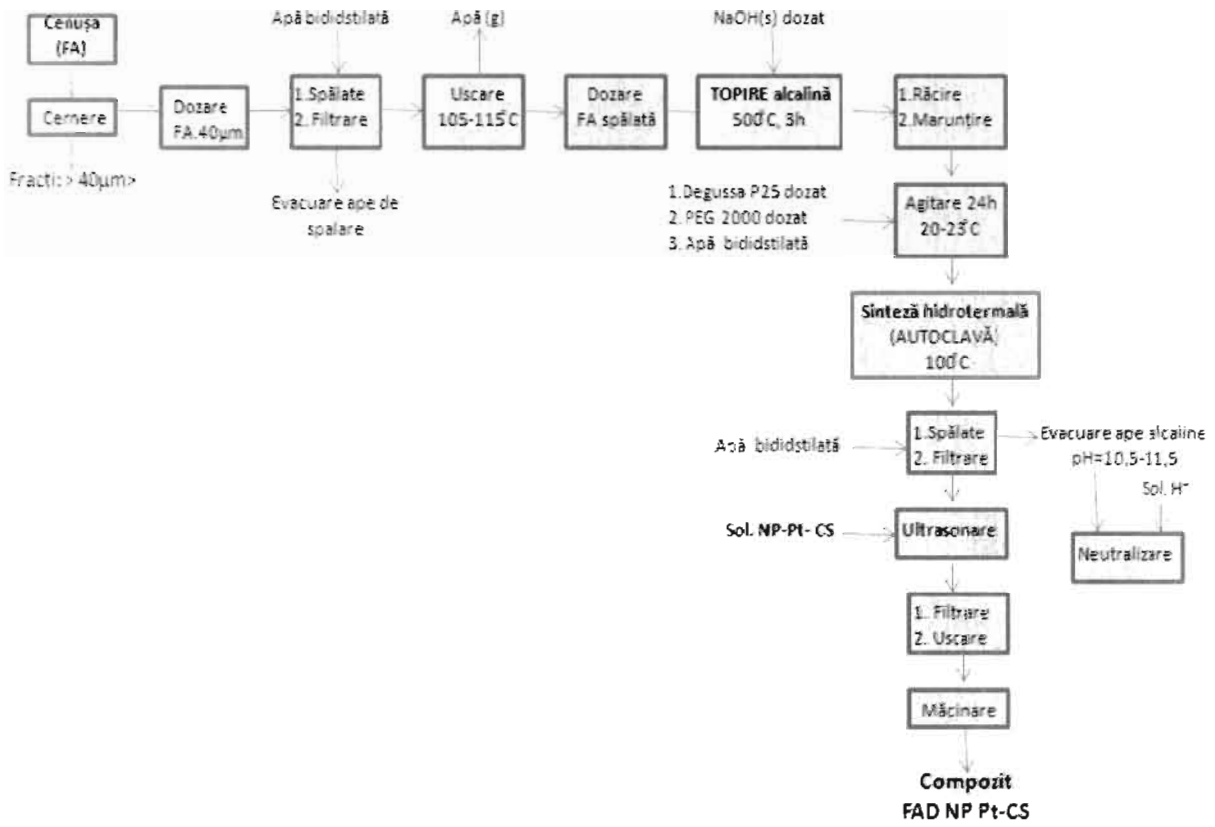


Fig. 6

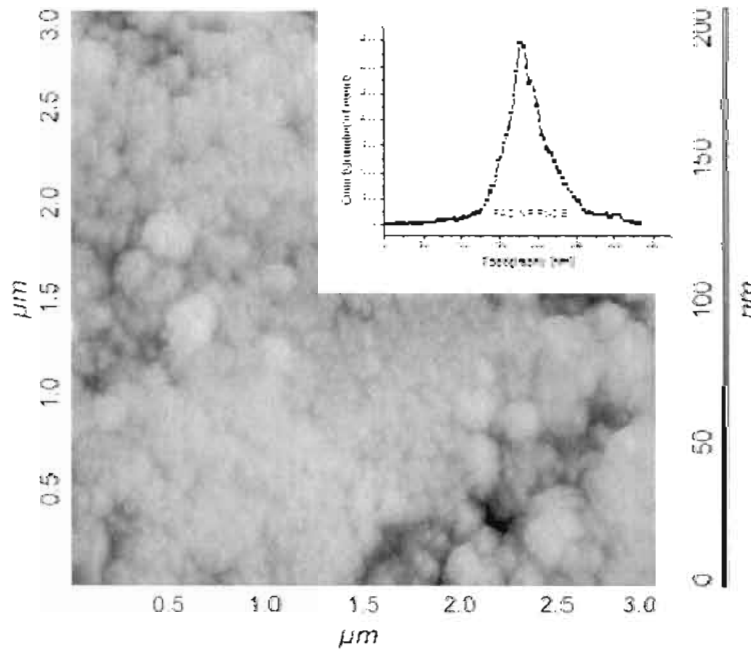


Fig.7.

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signatures and text: My Pet Marine]

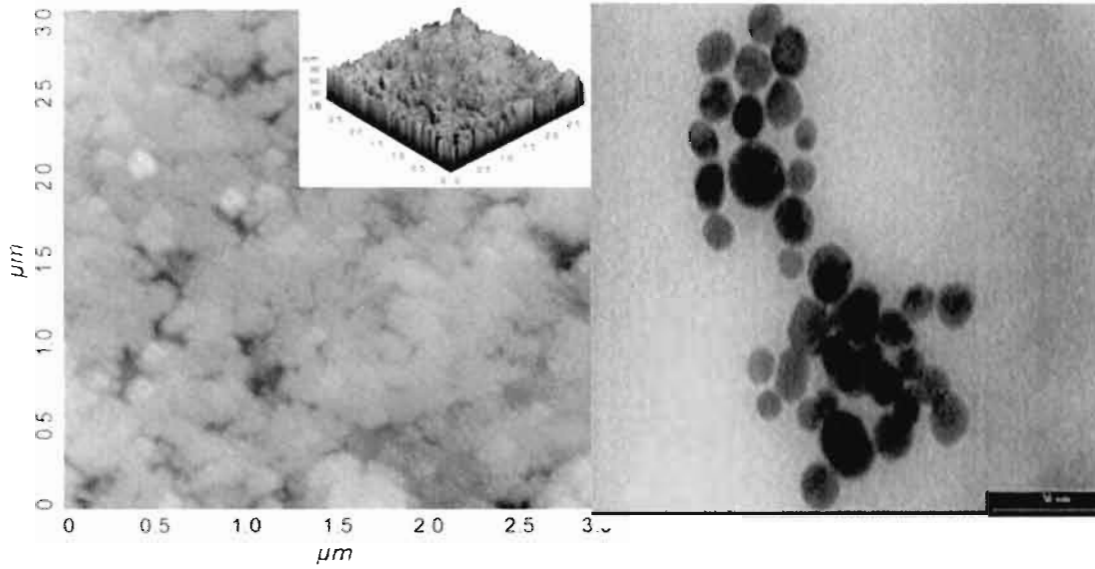


Fig.8.

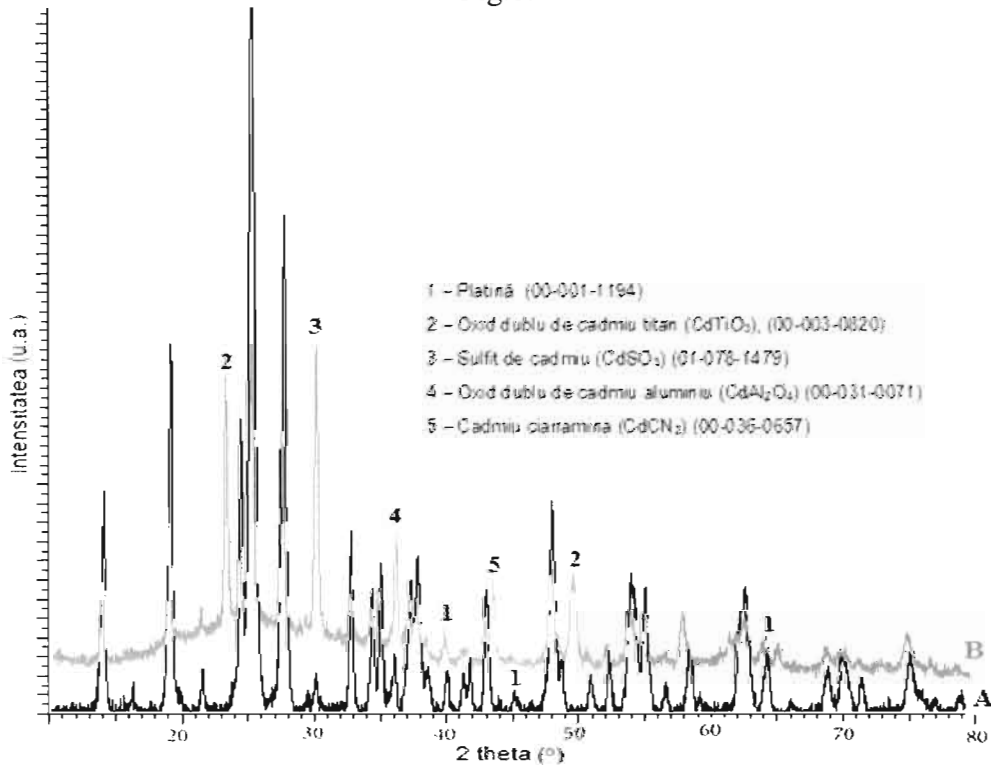


Fig. 9.

[Handwritten signature]

[Handwritten notes and signature]
Andrei
Măgariu c.

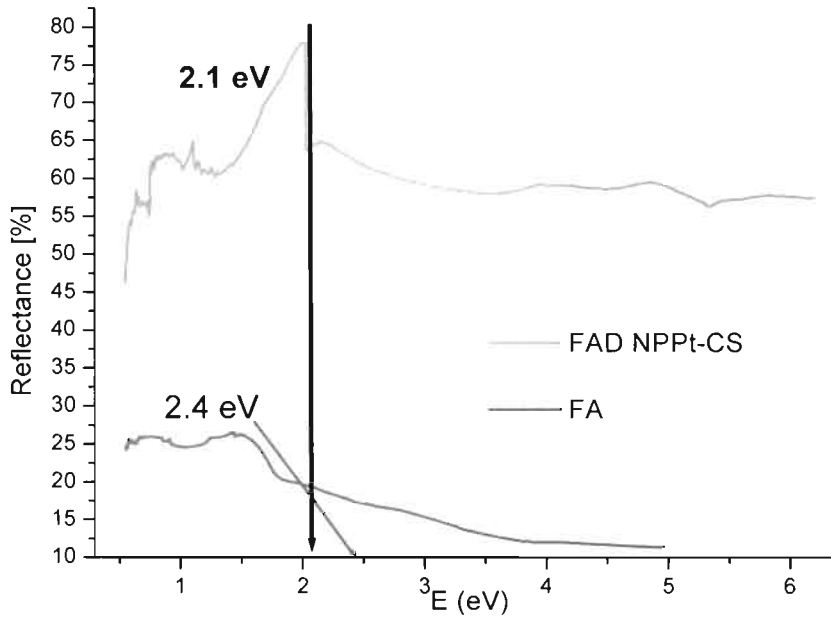


Fig.10.

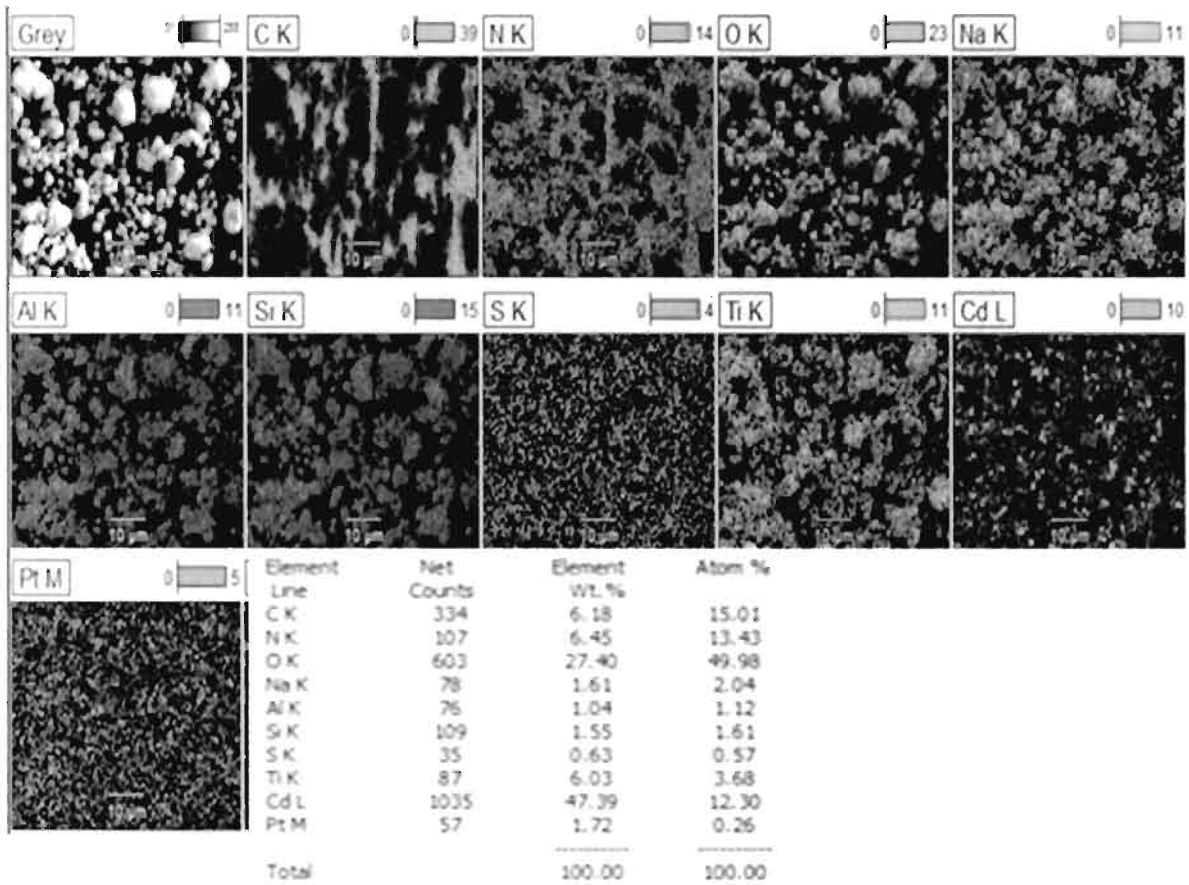


Fig.11

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]
[Handwritten signature]
 Marine. *[Handwritten signature]*