



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00760**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2022** BOPI nr. **2/2022**

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

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN  
BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV,  
BV, RO;**  
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN  
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, BL.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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 8114187 B2; US 9243338 B2;**  
**S. SAKTHIVEL, M. V. SHANKAR, M.  
PALANICHAMY, B. ARABINDOO, D. W. V.  
MURUGESAN, "ENHANCEMENT OF  
PHOTOCATALYTIC ACTIVITY BY METAL  
DEPOSITION: CHARACTERISATION AND  
PHOTONIC EFFICIENCY OF Pt, Au AND Pd  
DEPOSITED ON TiO<sub>2</sub> CATALYST", WATER  
RESEARCH J.,  
VOL. 38, PP. 3001-3008, 2004**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI MATERIAL COMPOZIT  
DIN CENUȘĂ DE TERMOCENTRALĂ, TiO<sub>2</sub>  
ȘI NANOPARTICULE DE PLATINĂ FUNCȚIONALIZATE**



# RO 132548 B1

1 Inventția 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  
3 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  
5 obținut pe bază de cenușă de termocentrală, un oxid semiconductor cu proprietăți  
fotocatalitice și nanoparticule de platină, manifestă proprietăți fotocatalitice la iradiere cu  
7 radiație în domeniile spectrale ultraviolet (UV) și vizibil (VIS) și la radiație solară. Inventția se  
mai referă și la un procedeu de obținere a nanoparticulelor de platină și a materialului  
9 nanocompozit cu nanoparticule de platină.

Sunt cunoscute materiale adsorbante eficiente în îndepărtarea poluanților cum ar fi  
11 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  
13 de adsorbție, într-un proces de echilibru.

Astfel, procesele convenționale de epurare a apelor uzate sunt în general limitate,  
15 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,  
17 sunt o alternativă și prezintă avantajul aplicării lor în condiții obișnuite de temperatură,  
presiune, nu necesită aparatură foarte complicată, substraturile cu proprietăți adsorbante și  
19 fotocatalitice se pot obține și din deșeuri solide reciclate.

Sunt cunoscute substraturi adsorbante eficiente, ieftine, obținute din deșeuri indus-  
21 triale sau deșeuri agricole. Un deșeu foarte răspândit în întreaga lume este cenușa de termo-  
centrală, iar problema rezolvării în conceptul dezvoltării durabile a problemelor legate de ea  
23 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 pro-  
25 duse și tehnologii. Totuși, literatura de specialitate cunoaște un număr relativ redus de lucrări  
(articole, monografii, brevete, etc.) care tratează subiectul reutilizării cenușii de termocentrală  
27 în general. Funcție de combustibilul supus arderii, funcție de temperatura de ardere, tipul de  
furnal, cenușa are compoziție variabilă mai bogată în compuși anorganici în special în oxizi  
29 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  etc).

Compoziția și morfologia cenușii de termocentrală o recomandă ca bun adsorbant  
31 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  
33 grupuri de cercetători preocupați de valorificarea cenușii de termocentrală.

Tratamentele de modificare a compoziției, a morfologiei, de activare a cenușii ca și  
35 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  
37 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  
39 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  
41 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  
43 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  
47 substraturi care conduce la dificultatea modelării unitare a adsorbției.

# RO 132548 B1

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 compuși 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  $HO^{\cdot}/H_2O$  conduc la generarea de specii reactive, cum ar fi radicalii:  $O^{\cdot-}$ ,  $HOO^{\cdot}$ ,  $HO^{\cdot}$  care în continuare vor oxida poluanții organici până la mineralizare.

Pentru creșterea eficienței fotocatalizei VIS-activate și pentru dezvoltarea proceselor de 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 (exemplu: cărbune activ sau cenușă de termocentrală, notată FA).

Asocierea cenușii de termocentrală modificată cu sisteme/materiale fotocatalitice heterogene (exemplu: fotocatalizatori de tip semiconductor) (**M. Visa, A. Duță, 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 semiconductor cu bandă interzisă largă conduc la o creștere semnificativă a eficienței fotonice în VIS ("**Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO<sub>2</sub> catalyst**" - S. Sakthivel, M. V Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.W.V. Murugesan, **Water Research J., 38, (2004), pag.3001-3008**) în același timp stopează recombinația  $e^-$  (electronilor) cu  $h^+$  (golurilor).

1. Compozite cu  $TiO_2$  încorporate în matricea non-activă a (FA) au fost raportate pentru prima dată de (**Visa M., Cârcel 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.

# RO 132548 B1

1           Procedeul de obținere a nanoparticulelor de platină vor fi notate mai departe  
NP Pt-CS prin procedeul microemulsionării cuplat cu fotoreducere cu radiație ultravioletă  
3           UVC ( $\lambda = 254$  nm). Ce este nou la NP Pt-CS față de ceea ce există în brevetele existente pe  
plan mondial:

5           1. Față de procedeele existente pentru sinteza NP Pt-CS (**US 8114187 B2**;  
**US 9243338 B2**) care folosesc pentru reducerea precursorului de platină agenți reducători  
7           toxici, procedeul microemulsionării cuplat cu fotoreducere nu folosește agenți reducători, ci  
folosește un proces ecologic de fotoreducere cu radiație ultravioletă UVC ( $\lambda = 254$  nm).

9           2. Un alt avantaj este că, față de procedeele existente pentru sinteza NP Pt în care  
reducerea are loc la temperatură ridicată (**US 8114187 B2**), procedeul microemulsionării  
11           cuplat cu fotoreducere are loc la temperatură ambientală.

13           Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum rezultă din descriere, constă  
în obținerea unui material compozit pe bază de cenușă de termocentrală, un oxid semicon-  
ductor cu proprietăți fotocatalitice ( $\text{TiO}_2$ ) și nanoparticule de platină, care poate fi folosit în  
15           procese simultane de fotocataliză și adsorbție, destinat epurării avansate a apelor uzate  
încărcate cu poluanți din clase diferite de compuși cum ar fi coloranți, surfactanți, metale  
17           grele.

19           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  
21           de deversare.

23           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  
25           (80% anatas și 20% rutile) și nanoparticule de platină (NP Pt-CS) capabile să îmbunătă-  
țească capacitatea de fotodegradare/adsorbție a substraturilor.

27           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 încăr-  
cate cu compuși organici. În brevetele naționale nu există referire la nanoparticulele de  
29           platină.

31           Avantajele invenției constau în:

33           - obținerea NP de Pt încărcate pozitiv prin funcționalizare cu tioli, respectiv mono-  
clorhidrat de cisteamină 3M folosind același procedeu de sinteză;

35           - 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;

37           - reducerea  $\text{PtCl}_6^{2-}$  la  $\text{Pt}^0$  folosind iradierea cu lumină ultravioletă UVC ( $\lambda = 254$  nm).  
În brevetele internaționale reducerea se face folosind diverși agenți reducători toxici.

39           Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției în legătură cu  
fig. 1...11 care reprezintă:

41           - fig. 1, estimarea dimensiunii NP Pt-CS dispersate în apă distilată;

43           - fig. 2, potențialul Zeta al nanoparticulelor de platină NP Pt-CS;

45           - fig. 3, spectroscopia UV-Vis a nanoparticulelor de platină NP Pt-CS;

47           - 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;

# RO 132548 B1

- 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; 1
  - 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 ); 3
  - fig. 10, estimarea  $E_g$  bazată pe spectrul de reflectanță; 5
  - fig. 11, analiză EDX a materialului compozit după procese simultane de adsorbție și fotodegradare. 7
- Invenția se referă la: 9
- Procesul de obținere a nanoparticulelor de platină funcționalizate conform invenției folosind procedeul microemulsionării cuplat cu fotoreducere și 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). 11
- Procesul de obținere a nanoparticulelor de platină funcționalizate folosind procedeul microemulsionării cuplat cu fotoreducere constă în parcurgerea următoarelor etape: 13
- obținerea soluției apoase  $H_2PtCl_6$ -CS, prin amestecarea acidului hexacloroplatinic,  $H_2PtCl_6$  1 g/L, cu monoclorhidrat de cisteamină 3M; cele două soluții se amestecă la temperatura ambientală în raport volumetric 3:1 timp de 2 min la viteza de agitare 400 rpm; 15
  - obținerea microemulsiei la temperatura ambientală prin amestecarea componentelor principale: 76,5% faza organică (heptan), 3,4% fază apoasă (soluție apoasă de  $H_2PtCl_6$ -CS) și 20,1% surfactant (Brij 30); 17
  - agitarea celor trei componente ale microemulsiilor la temperatură ambientală timp de 45 min, viteza de agitare 400 rpm; 19
  - iradierea microemulsiilor timp de 6 h folosind un fotoreactor prevăzut cu 8 lămpi de iradiere de tip UVC ( $\lambda = 254$  nm), intensitatea fiecărei lămpi fiind de 0,3 mW/cm; 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 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; 21
  - 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; 23
  - centrifugarea NP Pt-CS timp de 5 min cu viteza de centrifugare de 15000 rot/min; 25
  - spălarea NP Pt-CS de 10 ori cu amestec acetonă:etanol în raport 1:1 pentru îndepărtarea excesului de surfactant; 27
  - uscarea la temperatură ambientală a NP Pt-CS solide timp de 24 h. 29
- Nanoparticulele NP PtCS obținute prin procedeul descris sunt analizate și caracterizate prin: 31
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).* 33
- Fig. 1. Estimarea dimensiunii NP Pt-CS dispersate în apă distilată 35
- Din fig. 1 poate fi observată dimensiunea extrem de mică a NP Pt-CS în jur de 15 nm; această valoare este cu maximum 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 ( $PdI = 0,163$ ). 37

# RO 132548 B1

1           2. *Potențialul Zeta al nanoparticulelor de platină NP Pt-CS este prezentat în (fig. 2)*  
2           Fig. 2. Potențialul Zeta al NP Pt-CS dispersate în apă distilată  
3           NP Pt-CS prezintă sarcină pozitivă la suprafață, fapt indicat de valoarea potențialului  
4           Zeta de + 43,6 mV.

5           3. *Spectroscopia UV-Vis al nanoparticulelor de platină NP Pt-CS*  
6           Fig. 3. Spectrul UV-VIS al NP Pt-CS dispersate în apă distilată  
7           Dimensiunea extrem de mică a NP Pt-CS a fost confirmată și de spectroscopia  
8           UV-VIS folosind spectrofotometrul Jasco V570. În general, nanoparticulele de platină  
9           prezintă o bandă de rezonanță plasmonică corespunzătoare lungimii de undă la aproximativ  
10          220 nm, însă în cazul utilizării tiolului CS pentru stabilizare, această bandă este foarte puțin  
11          vizibilă, datorită dimensiunii ei extrem de mici așa cum poate fi observat în fig. 3.

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

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

17          5. *Analiza de difracție de raze X (XRD) a nanoparticulelor de platină NP Pt-CS*  
18          Fig. 5. Spectrul XRD al NP Pt-CS

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

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

25          Obținerea materialului compozit cu matrice micro-nanometrică alcătuită dintr-un  
26          compus poli-oxidic de tip deșeu (cenușa zburătoare de termocentrală), umplutură/filler din  
27          semiconductor cu bandă interzisă largă ( $\text{TiO}_2$ ) de dimensiuni nanometrice și nanoparticule  
28          de Pt, cu proprietăți de adsorbție și fotocatalitice extinse, datorate încărcării superficiale  
29          controlate și suprafeței specifice ridicate.

30          Procedeele de obținere a materialului compozit modificat cu nanoparticule de platină  
31          conform invenției prin sinteză hidrotermală, constă în parcurgerea următoarelor etape  
32          prezentate în fig. 6:

33          - fracționarea dimensională prin clasare a cenușii zburătoare și separarea fracției cu  
34          dimensiunea de 40  $\mu\text{m}$ ;

35          - spălarea fracției selectate de cenușă (FA) cu apă bidistilată prin agitare mecanică,  
36          timp de 24 h urmată de separarea prin filtrare;

37          - uscarea fracției de cenușă spălată și filtrată la  $105\text{-}115^\circ\text{C}$  timp de 12 h;

38          - amestecarea fracției de cenușă de termocentrală de 40  $\mu\text{m}$  spălată și uscată, cu  
39          peleți de NaOH în raport masic 1:1,2;

40          - tratament termic al amestecului în cuptor la  $500^\circ\text{C}$  timp de 3 h, urmat de răcire și  
41          mărunțire mecanică;

42          - amestecarea la temperatură ambientală a materialului mărunțit cu:  $\text{TiO}_2$  Degussa  
43          P25 (80% anatas și 20% rutil) în raport 1:1, polietilen glicol (PEG 2000) 4 g la 100 g material  
44          mărunțit și 1 L apă bidistilată rezultând o suspensie;

45          - agitarea mecanică a suspensiei la temperatura ambientală timp de 24 h;

46          - sinteza de tip hidrotermal în autoclavă a suspensiei în condiții sustenabile. Condițiile  
47          de proces sunt: temperatura:  $100^\circ\text{C}$ ; agitare continuă: 300 rpm; timpul de agitare: 24 h;

48          - maturarea materialului compozit, în autoclavă, fără agitare, la  $100^\circ\text{C}$  timp de 3 zile;

# RO 132548 B1

- separarea materialului compozit prin filtrare, spălare și uscarea la 105-115°C timp de 12 h;	1
- ultrasonarea materialului compozit umectat cu dispersie de NP Pt-CS de concentrație $10^{-3}$ M;	3
- filtrare, uscarea la 105-115°C timp de 12 h;	5
- divizarea materialului compozit prin măcinare mecanică;	
- stocarea materialului compozit revendicat în vase închise.	7
Fig. 6, schema tehnologică de obținere a materialului compozit	
Materialul compozit obținut are structură regulată cu agregate de dimensiuni sub-micronice alcătuite din particule de zeoliți, $TiO_2$ și nanoparticule de platină cu dimensiuni de 15...350 nm, dispuse în aranjamente ordonate (fig. 7). 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 FAD NP Pt-CS analizat prin microscopie de forță atomică (AFM).	9
Fig. 7, imagine AFM și distribuția porilor pe suprafața materialului compozit.	15
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.	17
Suprafața specifică determinată este de peste 40 $m^2/g$ . Compoziția cristalină și cristalinitatea au fost evaluate prin difracție de raze X, cristalinitatea este de peste 79,00%, (fig. 9 A).	19
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).	23
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 2,1 eV ceea ce îl face activ sub iradiere în Vis, și sub radiația solară (fig. 10).	25
Fig. 10, estimarea $E_g$ bazată pe spectrul de reflectanță.	29
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.	31
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 sulfură și oxigenul ( $CdSO_3$ ), cu azotul ( $CdCN_2$ ), cu titaniu 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.	33
Fig. 11, analiză EDX a materialului compozit după procese simultane de adsorbție și fotodegradare.	35
	37
	39
	41

# RO 132548 B1

## Revendicări

1  
3  
5  
7  
9  
11  
13  
15  
17  
19  
21  
23  
25  
27  
29  
31  
33  
35  
37  
39  
41  
43  
45  
47  
49

1. Procedeu de obținere nanoparticulelor de platină funcționalizate folosind procedeul microemulsionării **caracterizat prin aceea că** cuprinde următoarele etape:

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

- 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 min, viteza 400 rpm;

- iradierea microemulsiei timp de 6 h folosind un fotoreactor prevăzut cu 8 lămpi de iradiere de tip UVC ( $\lambda = 254$  nm), intensitatea fiecărei lămpi fiind de 0,3 mW/cm<sup>2</sup> la o temperatură constantă; în timpul procesului de iradiere are loc reducerea  $PtCl_6^{2-}$  la  $Pt^0$  cu formarea nanoparticulelor de platină funcționalizate cu nanoparticule de platină funcționalizate dispersate în microemulsie;

- spargerea microemulsiei cu amestec acetonă: etanol în raport volumetric 1:1 pentru obținerea nanoparticule de platină funcționalizate solide; volumul de amestec raportat la microemulsie este de 2:1;

- centrifugarea microemulsiei timp de 5 min cu viteza de centrifugare de 15000 rot/min;

- spălarea nanoparticulelor de platină funcționalizate de 10 ori cu amestec acetonă:etanol în raport 1:1;

- de uscarea la temperatură ambientală a nanoparticulelor de platină funcționalizate solide timp de 24 h.

2. Procedeu de obținere a unui material compozit din cenușa de termocentrală,  $TiO_2$  și nanoparticule de platină funcționalizate definite conform revendicării 1, prin sinteză hidrotermală, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:

- fracționarea dimensională prin clasarea cenușii și separarea fracției cu dimensiunea de 40  $\mu m$ ;

- spălarea fracției selectate de cenușă cu apă bidistilată prin agitare mecanică, timp de 24 h urmată de separarea prin filtrare;

- uscarea fracției de cenușă spălată și filtrată la 105-115°C timp de 12 h;

- amestecarea fracției de cenușă de 40  $\mu m$  spălată și uscată, cu NaOH în raport masic 1:1,2;

- tratamentul termic al amestecului în cuptor la 500°C timp de 3 h, urmat de răcire și mărunțire mecanică;

- amestecarea la temperatură ambientală a materialului mărunțit cu:  $TiO_2$  (80% anatas și 20% rutil) în raport 1:1, polietilen glicol 4 g la 100 g material mărunțit și 1 L apă bidistilată rezultând o suspensie;

- agitarea mecanică a suspensiei la temperatura ambientală timp de 24 h;

- sinteza de tip hidrotermal în autoclavă a suspensiei la o temperatură de 100°C cu agitare continuă: 300 rpm, timpul de agitare: 24 h;

- maturarea materialului compozit, în autoclavă, fără agitare, la 100°C timp de 3 zile;

- separarea materialului compozit prin filtrare, spălare și uscarea la 105-115°C timp de 12 h;

- ultrasonarea materialului compozit umectat cu dispersie de nanoparticule de platină funcționalizate concentrație  $10^{-3}$  M;

- filtrare, uscarea la 105-115°C timp de 12 h;

- divizarea materialului compozit prin măcinare mecanică.



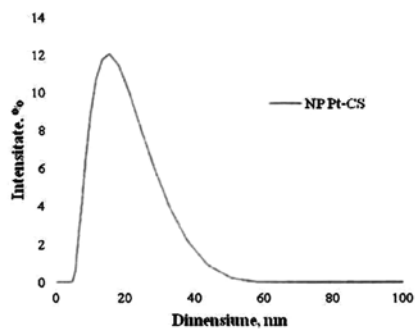


Fig. 1

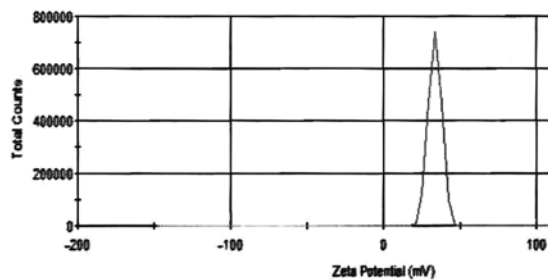


Fig. 2

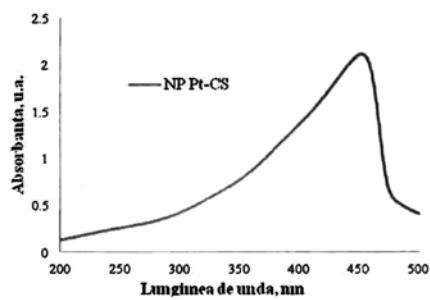


Fig. 3

(51) Int.Cl.

*B01J 20/04* (2006.01);

*B22F 9/16* (2006.01)

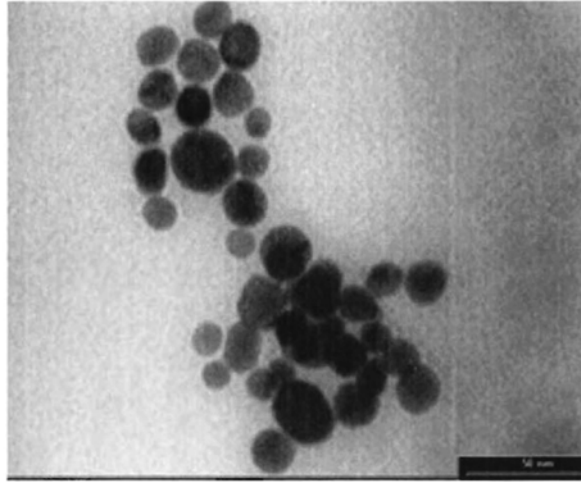


Fig. 4

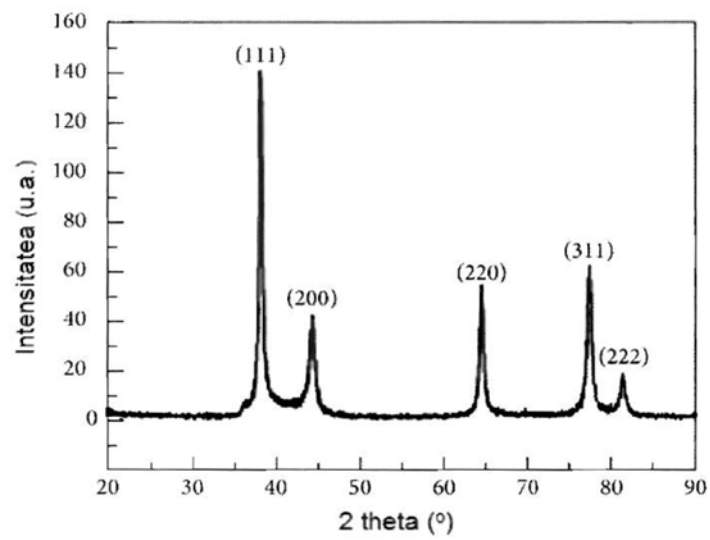


Fig. 5

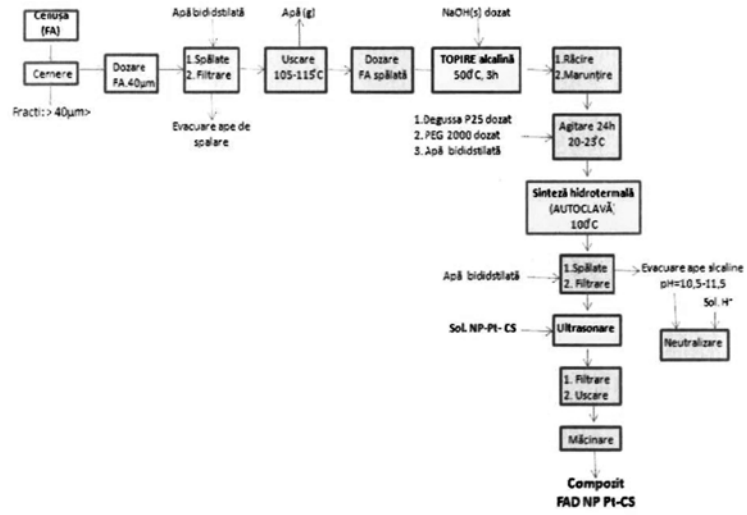


Fig. 6

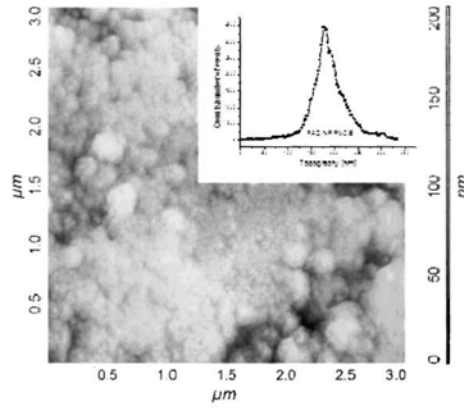
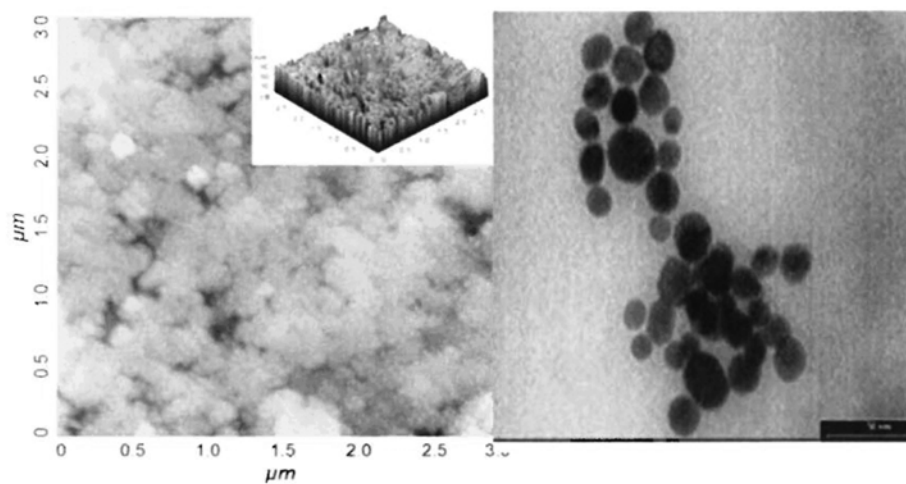


Fig. 7

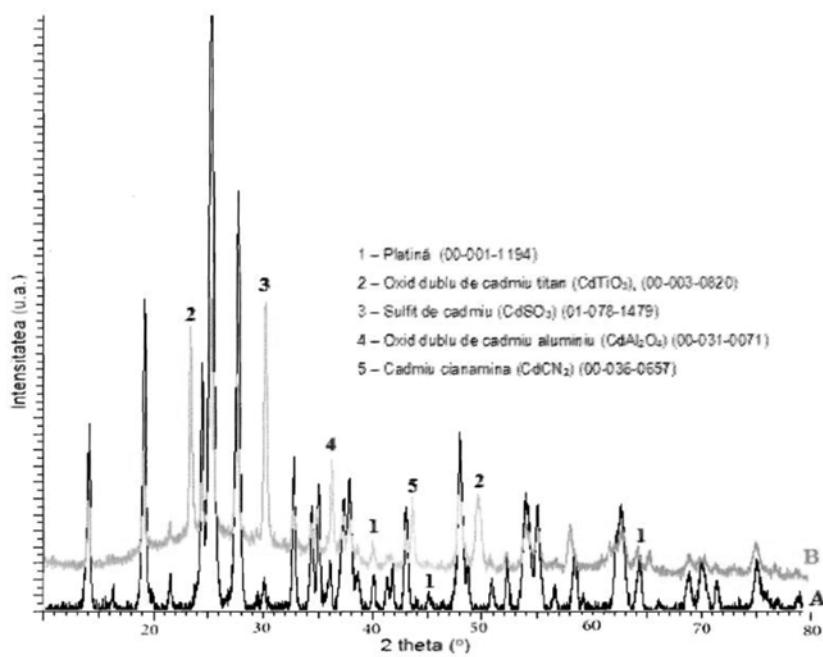
(51) Int.Cl.

**B01J 20/04** (2006.01),

**B22F 9/16** (2006.01)



**Fig. 8**



**Fig. 9**

(51) Int.Cl.

**B01J 20/04** (2006.01);

**B22F 9/16** (2006.01)

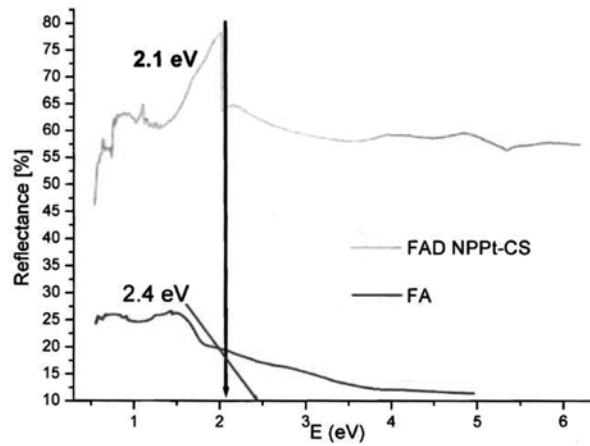


Fig. 10

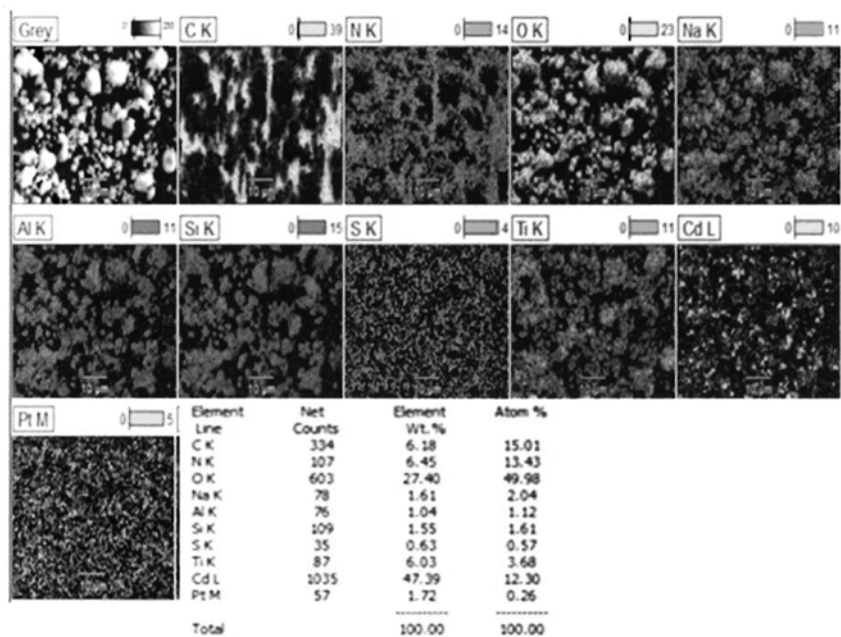


Fig. 11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
 sub comanda nr. 73/2022