



(11) RO 135453 A0

(51) Int.Cl.

B01J 20/10 (2006.01),

H01M 10/05 (2010.01),

C01B 33/12 (2006.01)

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00510**

(22) Data de depozit: **26/08/2021**

(41) Data publicării cererii:
28/01/2022 BOPI nr. **1/2022**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE**
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR. UZINEI
NR. 4, OP RÂURENI, CP 7,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:
• **PETREANU MIRELA IRINA,**
BD.TINERETULUI, NR.10, BL.B5, SC.A,
ET.5, AP.19, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;

• **NICULESCU VIOLETA-CAROLINA,**
STR.DACIA NR.10, BL. UJCM, SC.B, ET.1,
AP.8, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• **ZAHARIOIU ANCA-MARIA**, STR.UNIRII,
NR.29, BABENI, VL, RO;
• **SOARE AMALIA**, STR.CERNA, NR.6,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• **IACOB CIPRIAN GHIORGHITĂ**,
STR. REGINA MARIA, NR.22, BL.MVP,
SC.C, AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) **METODE DE SINTEZĂ A NANOPARTICULELOR DE SILICE
MEZOPOROASĂ ȘI SILICE MEZOPOROASĂ
FUNCȚIONALIZATĂ CU GRUPĂRI AMINO**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor nanoparticule de silice mezoporoasă și silice funcționalizată cu grupări amino cu aplicații în dispozitive de producere și stocare a energiei. Procedeul, conform inventiei, constă în 2 etape, în prima etapă de sinteză a structurii de silice pornind de la precursorul tetraetoxisilan, utilizând ca agent de dirijare a structurii agentul tensioactiv bromura de N, N, N, -trimetilhexadecan-1-amoniu, urmată de etapa a două, de eliminare a

agentului tensioactiv din porii cu ajutorul microundelor, rezultând structura mezoporoasă de silice, eventual, prima etapă constând în co-polimerizarea a doi precursoriile silice, tetraetoxisilan și 3-(triethoxsilil)propan-1-amina, din care rezultă silice mezoporoasă funcționalizată cu grupări amino.

Revendicări: 3

Figuri: 4

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 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).



Descrierea inventiei:

Metode de sinteza a nanoparticulelor de silice mezoporoasa si silicea mezoporoasa functionalizata cu grupari amino

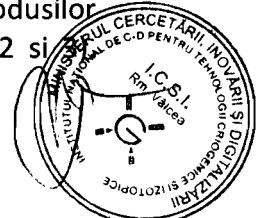
Inventia se refera la prepararea silicei mezoporoase si a silicei mezoporoase functionalizata cu grupari amino si prezinta procedeul si metodele de obtinere a acestora. In sinteza se utilizeaza ca agent de dirijare a structurii o substanta tensioactiva, Bromura de N,N,N-trimetilhexadecan-1-amoniu, denumita uzual bromura de cetiltrimetilamoniu (CTAB), iar ca surse de siliciu Tetraetoxisilan (tetraetilortosilicat - TEOS). Pentru sinteza silicei functionalizate-a folosit, in plus, 3-(Trietoxisilil)propan-1-amina (aminopropiltriethoxsilan - APTES). Acest compus poseda gruparea amino legata la siliciu prin un rest propil. Produsii obtinuti, silicea mezoporoasa (SiO_2) si silicea mezoporoasa functionalizata cu grupari amino ($\text{SiO}_2(\text{NH}_2)$) au aplicatii multiple: in industria farmaceutica, pentru transportul substantelor medicamenteaseprin intermediul sistemelor cu eliberare controlata; ca absorbanti in tehnologiile de depoluare; ca suport pentru catalizatori; ca filer activ in materiale nanocompozite implicate in stocarea si conversia energiei (polielectroliti).

Materialele sintetizate, fac parte din grupul silicelor mezoporoase de tipul SBA-16 si MCM-41. Acestea sunt structuri poroase inalt ordonate, cu pori cilindrici ordonati hexagonal, cu distributie ingusta a dimensiunii porilor, variind intre 2 si 50 nm si suprafata specifica mare, cuprinsa intre 500-1000 m^2/g . [1]

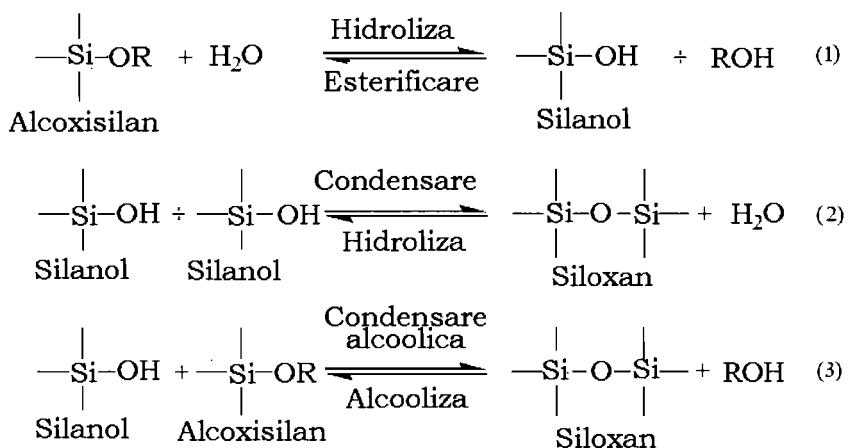
Incepand din anii 1990, de la descoperirea MCM (Mobile Cristaline Materials) de catre Mobil Oil Corporation si a SBA (Santa Barbara Amorphous), studiul silicelor mezoporoase cu structura ordonata s-a dezvoltat continuu. S-au obtinut materiale mezoporoase cu diferite structuri: MCM-41, cu pori cilindrici, ordonati hexagonal, MCM-48 cu structura cubica, SBA-15 cu pori cilindrici, ordonati hexagonal si SBA-16 cu pori sferici, aranjati intr-o structura cubica centrata [2]. Aceste materiale se diferențiaza atat prin geometria porilor cat si prin dimensiunile acestora si grosimea peretelui de silice. Diametrul porilor este cuprins intre 2-20 nm in cazul MCM-41 [1] si intre 2-30 nm in cazul SBA-15 [3]. Peretele de silice este mai gros in cazul SBA-15 (3.1 - 6.4 nm), decat pentru MCM-41 ceea ce confera SBA stabilitate hidrotermala si mecanica mai bune [4].

Silicea mezoporoasa este preparata in prezent prin doua metode principale: metoda sol-gel si metoda hidrotermala[5, 8]. Ambele metode folosesc ca surse de siliciu alcoxisilani sau saruri mixte de tip silicati, iar ca agent de dirijare a structurii, substance organice cu caracter surfactant, capabile sa formeze mici in solutie. Surfactantii pot fi ionici:cationici (saruri de alchilamoniu) si anionici (alchil fosfati, sulfati sau sulfonati), sau neutri (copolimeritribloc de tip Pluronic). MCM este sintetizat de obicei folosind surfactant cationic, in mediul bazic, iar in sinteza SBA se foloseste ca agent de dirijare a structurii surfactant neutru, in mediul puternic acid [6].

Formarea silicei din precursori de tip alcoxisilani are la baza procesul sol-gel, care consta in reactii de hidroliza a precursorului de silice (ecuatie 1) si condensare a produsilor de hidroliza, prin care se formeaza o retea de legaturi siloxane: Si-O-Si (ecuatiile 2 si 3). Procesul decurge in cataliza acida sau bazica. [7, 8]



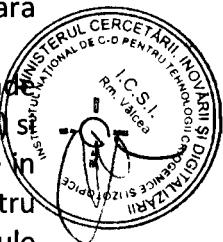
[Handwritten signatures]



Mecanismul general de formare a silicelor mezoporoase ordonate este initiat de formarea miclelor de surfactant, prin autoasamblarea moleculelor tensioactive ale surfactantului in mediul bazic, la atingerea concentratiei critice de formare a miclelor (CMC). Ulterior, adaugarea in solutie a precursorului de silice conduce la formarea unui invelis de silice in jurul miclelor cu rol de matrita (template) si autoasamblarea in retea, cu formarea particulelor de silice de diferite forme si dimensiuni. Reactiile sol-gel de formare a silicei sunt initiate de interactia precursorului de silice cu suprafata miclelor si cu solutia in care decurge procesul. Morfologia si dimensiunile particulelor mezoporoase pot fi controlate prin intermediul mai multor factori: pH-ul solutiei, tipul si concentratia de surfactant, sursa de silice, solventul sau amestecul de solventi, alti aditivi folositi s.a [9, 10]. Aceste posibilitati de control a structurii mezoporoase au generat numeroase studii privind influenta conditiilor de reactie asupra structurii produsilor obtinuti, iar cercetarile in acest sens continua. Prin optimizarea parametrilor de control se urmareste ingineria structurilor mezoporoase pentru aplicatiile dorite. Etapa finala de formare a structurii mezoporoase necesita eliminarea moleculelor de surfactant din porii silicei. Eliminarea compusilor tensioactivi se realizeaza prin diferite metode: calcinare, solubilizare cu diferiti solventi, extractie acida, la reflux, tratare cu apa oxigenata, extractie cu fluide supercritice, digestie la microunde. [4, 8, 11]

Sintza nanoparticulelor de silice mezoporoasa, cu structura de pori cilindrici paraleli in aranjament hexagonal a fost descrisa de Kim si colaboratorii [12]. Nanoparticulele de silice mezoporoasa sunt sintetizate printr-o metoda in doua etape, pornind de la precursorul de silice tetraetoxisilan (TEOS), agentul tensioactiv de dirijare a structurii Bromura de N,N,N-trimetilhexadecan-1-amoniu (CTAB) si folosind catalizatorul bazic NaOH. In prima etapa, sintza nanoparticulelor de silice se desfasoara in solutie apoasa, la 70 °C. A doua etapa consta in eliminarea moleculelor de Bromura de N,N,N-trimetilhexadecan-1-amoniu (CTAB) din porii silicei, prin fierbere la reflux, la 110°C, intr-un solvent organic (1,4-Dioxaciclohexan, denumirea uzuala Dioxan) acidifiat, timp de 24 ore. Metoda de extractie a agentului tensioactiv (CTAB) este consumatoare de timp, energie si resurse (apa necesara pentru racirea refrigerentului).

O metoda de sintza a nanoparticulelor de silice functionalizata, asistata de microunde (US 2014/0356621 A1), propune hidroliza precursilor de silice tetrametilortosilicat (TMOS) si tetraetil ortosilicat (TEOS) in mediul acid, diluarea speciilor monomer acid silicic obtinute in apa sau acetona si iradierea solutiilor de monomeri reactivi cu o sursa de microunde pentru a obtine nanoparticule de silice cu dimensiuni precis controlate. S-au obtinut nanoparticule sferice cu diametrul cuprins intre 30-250 nm, in functie de concentratia initiala de precursor.



[Handwritten signatures]

Aceasta metoda, spre deosebire de cea propusa de noi, initiaza hidroliza precursorilor de silice in mediu acid, promoveaza condensarea speciilor silan in prezenta microundelorsi nu urmareste obtinerea unui material mezoporos. In plus, nu se foloseste surfactant si nu se obtin structuri mezoporoase.

Se cunoaste un procedeu de obtinere a unui absorbant pe baza de silice mezoporoasa (cererea de brevet RO 133147 A2) in care materialul mezoporos a fost obtinut din precursori TEOS si APTES, utilizand ca agent de dirijare a structurii CTAB. Spre deosebire de metoda propusa de noi, aceasta sinteza produce hidroliza APTES in cataliza acida si foloseste ca aditiv bazic hidroxidul de tetraetilamoniu (TEAOH). Indepartarea surfactantilor din porii silicei se realizeaza in metanol acidifiat, la reflux. Metanolul este mult mai toxic decat dioxanul folosit de noi pentru extractia surfactantului CTAB.

Scopul inventiei este gasirea unor metode optime de sinteza a nanoparticulelor de silice mezoporoasa si silice mezoporoasa functionalizata cu grupari amino, materiale avansate, cu aplicatii in sistemele cu eliberare controlata, cataliza, depoluare, senzori si dispozitive energetice.

Unul din obiective este imbunatatirea metodei de sinteza a nanoparticulelor de silice mezoporoasa in special in etapa a doua a sintezei, prin scurtarea timpului de eliminare moleculelor de surfactant si diminuarea consumului de resurse (energie si apa de racire) fara a scadea calitatea materialului obtinut.

Al doilea obiectiv este obtinerea nanoparticulelor de silice mezoporoasa functionalizata cu grupari amino prin sinteza directa, in timp mai scurt si utilizand reactivi cu toxicitate scazuta.

Sinteza nanoparticulelor de silice mezoporoasa s-a realizat in doua etape: (1) in prima etapa s-a sintetizat reteaua de silice mezoporoasa, sub forma de nanoparticule, in jurul miclelor de surfactant, cu rol de dirijare a structurii; (2) in cea de-a doua etapa s-au obtinut nanoparticulele de silice cu structura mezoporoasa, prin eliminarea miclelor de surfactant din porii silicei. Initial s-a permis formarea miclelor de surfactant in solutia apoasa, prin dizolvarea Bromurii de N,N,N-trimetilhexadecan-1-amoniu in apa si adaugarea promotorului si catalizatorului hidroxid de sodiu (NaOH). Amestecul se agita cu agitator magnetic timp de 5-10 minute, dupa care se adauga Tetraetoxisilan, in picatura, sub agitare continua. Se incalzeste amestecul de reactie la 70°C si se mentine la aceasta temperatura, sub agitare timp de 3 ore pentru completarea procesului sol-gel si formarea nanoparticulelor de silice. Se lasa amestecul sa se raceasca. Gelul rezultat este separat prin filtrare fortata in sistem vidat, pe palnie de filtrare cu frita G2, spalat pe frita cu apa distilata si acetona si uscat lent, la 60°C in etuva vidata. Produsul uscat este mojarat si introdus in vasele de teflon (EasyPrep) ale cuptorului cu microunde Mars 6. Se adauga apa distilata, dioxan si acid clorhidric in cantitati stabilite. Vasele se inchid etans, se introduc in cuptorul cu microunde si se porneste incalzirea conform urmatorului program: rampa 10°C/minut pana la 110°C si menintere la aceasta temperatura un timp stabilit (6, 4 si 2 ore). Se fixeaza puterea microundelor la 600W. Dupa incheierea timpului de reactie produsul este lasat sa se raceasca si apoi este filtrat pe palnie cu frita G2, spalat pe frita si uscat lent, la 60°C in etuva vidata. S-a obtinut astfel o pulbere cu aspect cristalin, de culoare alba [Fig. 1a]].

Solutia tehnica adusa in aceasta sinteza consta **folosirea microundelor** pentru eliminarea moleculelor de surfactant din porii silicei prin incalzire la fierbere in cuptorul cu microunde, in vase etanse.

Avantajul folosirii microundelor in sinteza nanoparticulelor de silice mezoporoasa si anume, pentru eliminarea compusului surfactant CTAB prin incalzire in sistem inchis cu



[Handwritten signatures]

ajutorul microundelor, constă în **scurtarea timpului de preparare** a silicei mezoporoase și **scaderea consumului de resurse** (energie și apă de racire), fără a afecta calitatea materialului obținut.

Sinteza silicei mezoporoase functionalizate cu grupari amino s-a facut prin copolimerizarea a doi precursori de silice, Tetraetoxisilan și 3-(Trietoxisilil)propan-1-amina, în soluție alcoolică și cataliza bazică (NaOH). Într-o soluție de apă și alcool etilic (4:1 în raport volumic) se adaugă surfactantul Bromura de N,N,N-trimetilhexadecan-1-amoniu și se omogenizează prin agitare magnetică. După 5 minute se adaugă NaOH și se mai agita 5-10 minute pentru formarea miclelor. Se adaugă, în picatura și sub agitare continuă, cantitatea stabilită de Tetraetoxisilan și în continuare cea de 3-(Trietoxisilil)propan-1-amina; raportul molar între cei doi precursori de silice Tetraetoxisilan : 3-(Trietoxisilil)propan-1-amina este de aproximativ **2,4**. Se crește temperatura amestecului de reacție la 70°C și se menține amestecul la aceasta temperatură, sub agitare continuă, timp de 3 ore. Compusul format se separă prin filtrare pe palnă de filtrare cu frita G2, se spala pe filtru și se usuca la etuva, la vid, la 60°C. Pulberea obținuta se mojarea și se introduce în balonul instalatiei de reflux împreună cu cantități stabilite de apă, dioxan și acid clorhidric. Se fierbe la reflux, la 110°C, timp de 5 ore. Se filtrează produsul obținut pe palnie cu frita G2, se spala pe filtru și se usuca în etuva cu vid, la 60°C, timp de 3 zile.

Problema tehnica rezolvata prin aceasta sinteza constă în obținerea nanoparticulelor de silice mezoporoasa functionalizata cu grupari amino în timp mai scurt și utilizând reactivi cu toxicitate redusa.

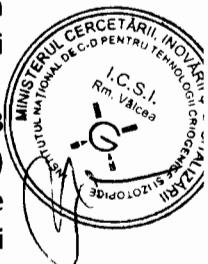
Pentru producerea silicei mezoporoase functionalizate cu grupari amino s-a folosit o metodă de sinteza directă, în care precursorul care conține grupari amino (3-(Trietoxisilil)propan-1-amina, APTES) cocondensază cu celalalt precursor de silice (Tetraetoxisilan, TEOS). **Avantajul metodei** constă în obținerea unui material sub forma **de nanoparticule sferice de silice cu un continut ajustabil de grupari amino** înglobate în structura de silice, în funcție de raportul celor doi precursori. Un **alt avantaj este folosirea unui solvent organic mai putin toxic** pentru eliminarea surfactantului prin fierbere la reflux, comparativ cu metodele de sinteza asemănatoare. Aceasta silice poate fi folosită ca atare sau poate lega alti compusi prin intermediul gruparilor amino de pe suprafața.

Materialele obținute prin cele două metode de sinteza [Fig. 1 a) și b)], au fost caracterizate prin analiza elementala, spectroscopie de infraroșu (FTIR), microscopie electronica (SEM) și absorbtie de azot (metoda BET).

Exemplul 1

Determinarea compozitiei silicei mezoporoase obținute s-a facut prin analiza elementala utilizand un aparat **Flash 2000** (Thermo Scientific, UK) cu coloana de separare Poropak Q și detector TCD. S-au analizat cantitativ urmatoarele elemente: carbon (C), hidrogen (H) și azot (N). Aceste elemente nu sunt caracteristice silicei (SiO_2). Ele se pot întâlni în compozitia silicei mezoporoase doar ca urmare a hidrolizei incomplete a precursorilor de silice (C și H), eliminării incomplete a surfactantului (C, H, N) sau prezentei gruparilor reactive hidroxil (OH) pe suprafața silicei (H).

S-au analizat urmatoarele materiale: (1) silicea din care nu s-a extras surfactantul CTAB (MS I), (2) silicea din care s-a extras CTAB prin fierbere la reflux timp de 24 h (MS II) și (3) silicea din care s-a extras CTAB în cuptorul cu microunde, cu timpi de incalzire la microunde diferiti: 6, 4 sau 2 ore (MSW 6h, MSW 4h și MSW2h) și (4) silicea functionalizată cu grupari amino (MS-NH₂). Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 1. Se observă o scadere semnificativa a procentului de carbon, dar și a cantitatii de hidrogen și azot la compusii din



[Handwritten signatures]

care s-a extras CTAB. Desi in cazul compusului extras la microunde timp de doua ore, MSW 2h, procentul de azot este mai mare cu 0,02% decat in cazul compusului din care surfactantul s-a extras la reflux, putem considera ca metoda de extractie la microunde, timp de 2 ore, poate inlocui cu succes extractia la reflux.

Procentul mare de azot (3,19%) in compositia $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ dovedeste imobilizarea cu succes a gruparilor amino in structura de silice.

Exemplul 2

Analiza prin spectroscopie in infrarosu (FTIR) a compusilor obtinuti arata eliminarea cu succes a surfactantului CTAB. In spectrele FTIR se observa scaderea picurilor specifice legaturii C-H din CTAB, de la 2851 si 2922 cm^{-1} (Fig. 2 (a)).

Prezenta gruparii amino in compusul MS-NH_2 este pusa in evidenta in spectrul FTIR al compusului MS-NH_2 (Fig. 2(b)): banda larga de absorbtie intre 3300-2700 cm^{-1} , cuprinde vibratiile de intindere a legaturii N-H (cand gruparile NH_2 participa la legaturi de hidrogen) si absorbtii date de vibratiile de intindere ale legaturilor C-H din resturile propil (din APTES). In plus, picurile de la 1610 si 690 cm^{-1} sunt date de vibratiile de deformare ale legaturii N-H din gruparea amino. [13]

Achizitia spectrelor s-a facut folosind un aparat **Agilent Cary 630 ATR-FTIR** (Agilent Technologies, Inc., US), prin metoda reflectie totala atenuata (ATR), cu proba asezata pe un cristal de diamant. Inainte de scanare, probele au fost uscate timp de 24 ore la etuva, la 80°C , pentru a elmina orice urma de apa adsorbita pe suprafata silicei.

Exemplul 3

Imaginiile SEM inregistrate cu un Microscop electronic **Sigma VP FEG Carl Zeiss** (probele fiind dispuse pe un suport carbonic adeziv) indica o morfologie sferica a nanoparticulelor pentru toate cele trei probe analizate (Fig. 3 a, b si c).

Exemplul 4

Pentru inregistrarea izotermelor de absorbtie s-a folosit un echipament QuantachromeAutosorb IQ, de la Quantachrome Instruments, US. S-au inregistrat izotermele de absorbtie a azotului pentru probele de silice cu surfactant CTAB (MS I), silice din care CTAB a fost extras la reflux (MS II) si silice din care CTAB a fost extras la microunde (MSW). Conform clasificarii IUPAC compusul MS I prezinta izoterma tip III, iar MS II si MSW prezinta izoterme de tip II, caracteristice structurii mezoporoase (Fig. 4).

S-au determinat suprafetele specifice si diametrul porilor prin metodele BET respectiv BJP si valorile acestora sunt prezentate in tabelul 2. S-au obtinut valori mari ale suprafetei specifice atat pentru silicea sintetizata prin metoda eliminarii surfactantului la reflux (MS II: $995,8 \text{ m}^2/\text{g}$), cat si prin metoda eliminarii surfactantului la microunde (MSW: $912,3 \text{ m}^2/\text{g}$). Diametrul mediu al porilor este de 2,97 nm pentru MS II si de 2,96 nm pentru MSW, valori ce se incadreaza in domeniul mezoporilor.



[Handwritten signatures of two individuals, one with initials J.A. and the other with initials Z.A.]

Tabel 1

Proba	Compozitia elementala a probelor (procente atomice)		
	C (%)	H (%)	N (%)
MS I	29.27	5.84	1.89
MS II	2.80	1.38	0.25
MSW2h	2.5	1.59	0.27
MSW4h	2.46	1.11	0.23
MSW6h	3	1.21	0.22
MS-NH₂	13.21	4,31	3,19

Tabel 2

Proba	Suprafata specifica (m ² /g)	φ mediu pori (nm)
MS I	159	62.1
MS II	995,8	2,97
MSW II	912,3	2,96



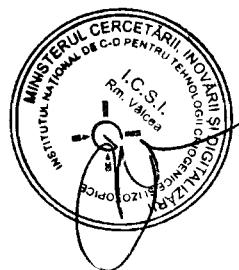
Foto: SPT ad. Zaharia

3X

Revendicari: 3

Tabele: 2

Figuri: 4



[Handwritten signatures]

Revendicari

1. Metoda de sinteza a nanoparticulelor de silice mezoporoasa cu pori cilindrici paraleli si morfologie hexagonalala realizata in doua etape:
 - sinteza structurii de silice in jurul miclelor template de Bromura de N,N,N-trimetilhexadecan-1-amoniu;
 - extractia moleculelor de Bromura de N,N,N-trimetilhexadecan-1-amoniu din porii silicei in dioxan acidifiat prin incalzire la microunde la 110°C.
2. Metoda de sinteza a nanoparticulelor de silice functionalizate cu grupari amino, caracterizata prin sinteza directa, constand in:
 - includerea precursorului de grupare amino, 3-(Trietoxisilil)propan-1-amina, in reteaua de silice, prin copolimerizare cu tetraetoxisilan, in timpul reactiilor sol-gel.
3. Utilizarea nanoparticulelor de silice mezoporoasa si silice functionalizata cu grupari amino ca filer pentru producerea de materiale nanocomposite cu aplicatii in dispozitive de producere si stocare a energie (pile de combustie si baterii).

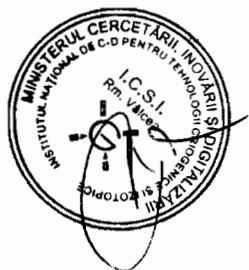




Fig. 1. Imaginea materialelor sintetizate: a) silicea mezoporoasa sintetizata cu ajutorul microundelor (MSW) si b) silicea mezoporoasa functionalizata cu grupari amino (MS-NH₂)



Zach Pit art *Zah Acu*

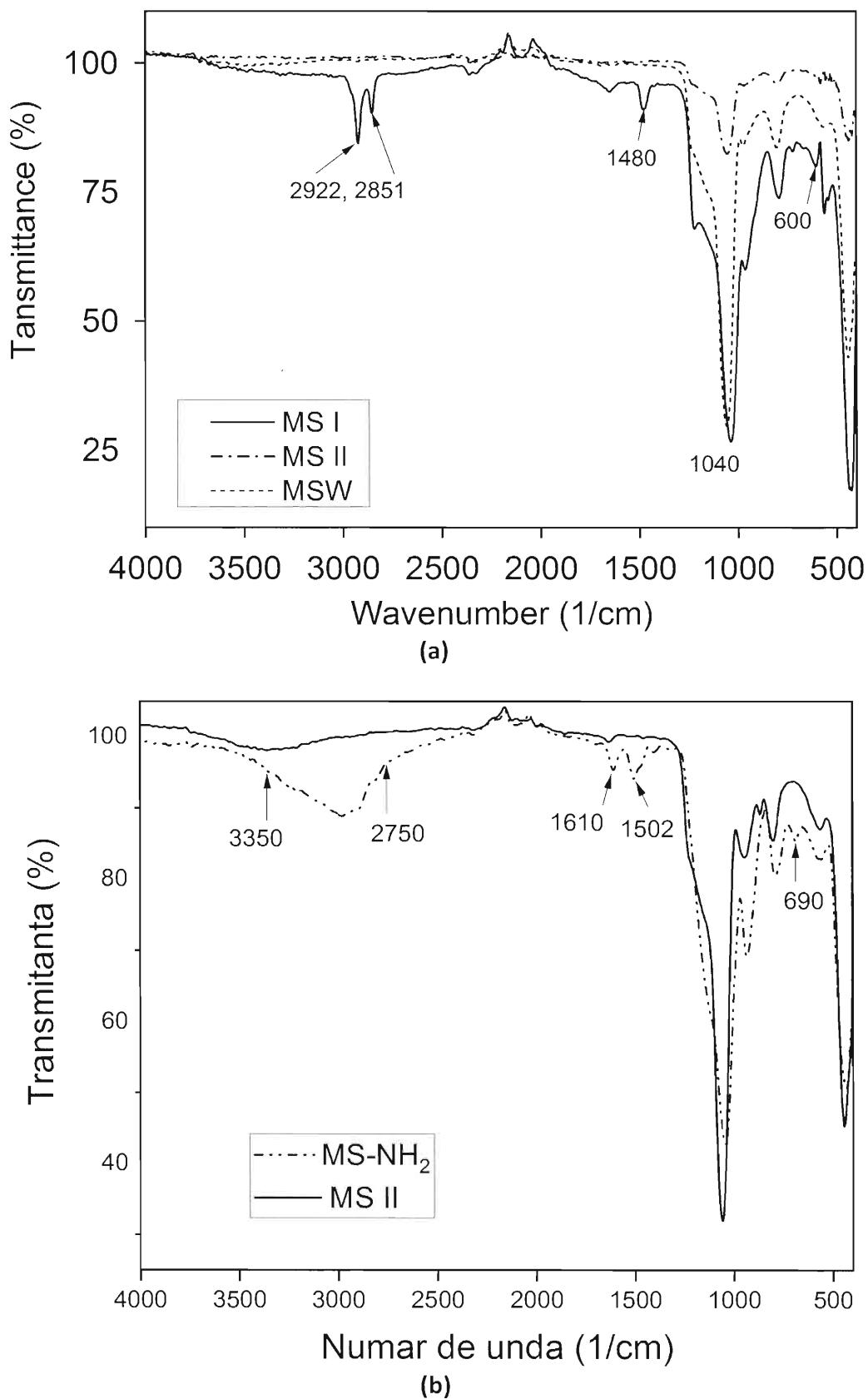
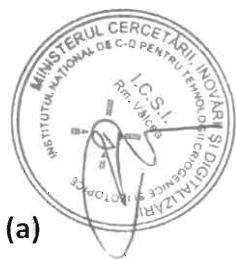


Fig.2. Spectrele FTIR inregistrate in transmitanta, suprapuse pentru comparatie astfel: **(a)** silicea mezoporoasa cu CTAB in pori (MS I), silicea mezoporoasa din care s-a extras surfactantul la reflux (MS II) si prin incalzire la microunde (MSW) si **(b)** silicea mezoporoasa (MS II) si silicea functionalizata cu grupari amino (MS-NH₂)



Jacobs ~~Hol~~ ail John Pa

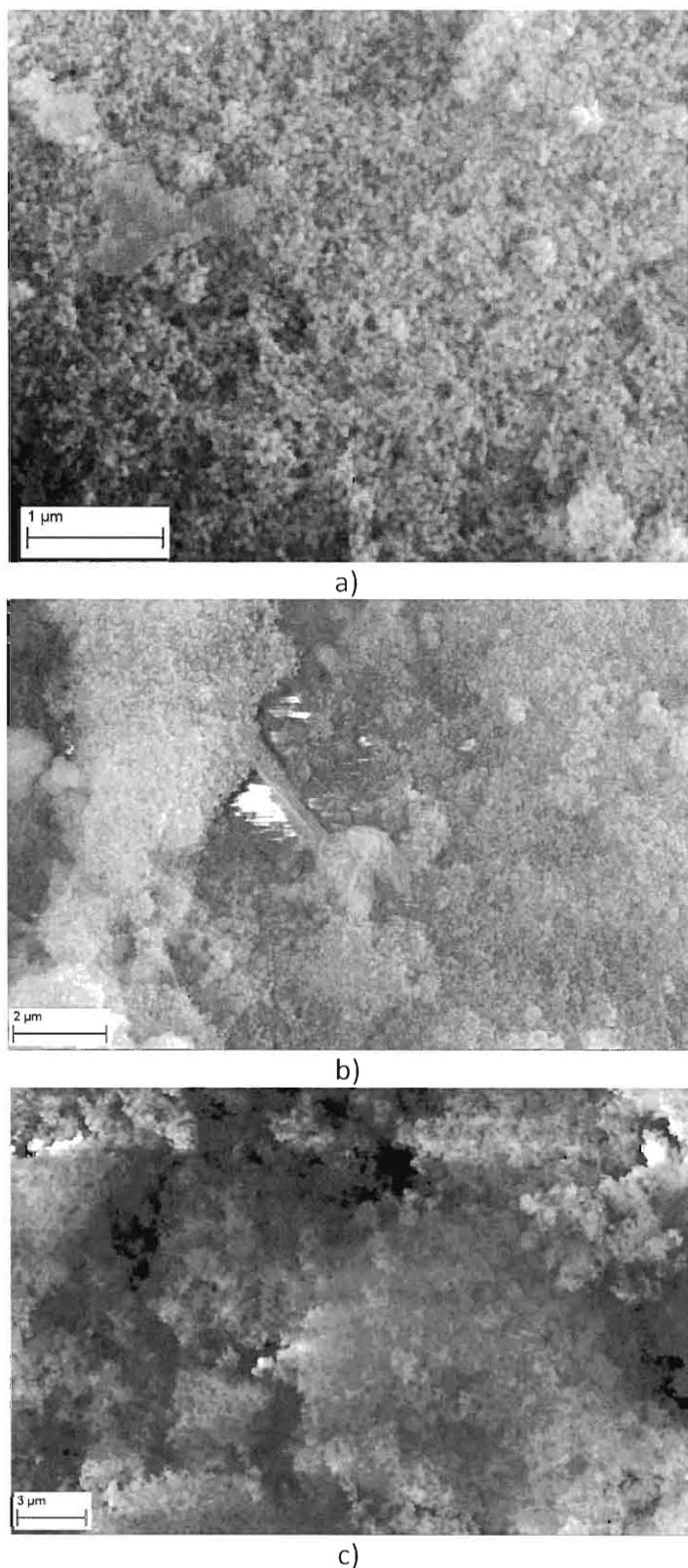


Fig.3. Micrografii SEM ale nanoparticulelor de silice cu surfactantul extras la reflux, MS II(a) si cu surfactantul extras la microunde, MSW (b) si ale nanoparticulelor de silice functionalizata cu grupari amino MS-NH₂(c).



[Handwritten signature]

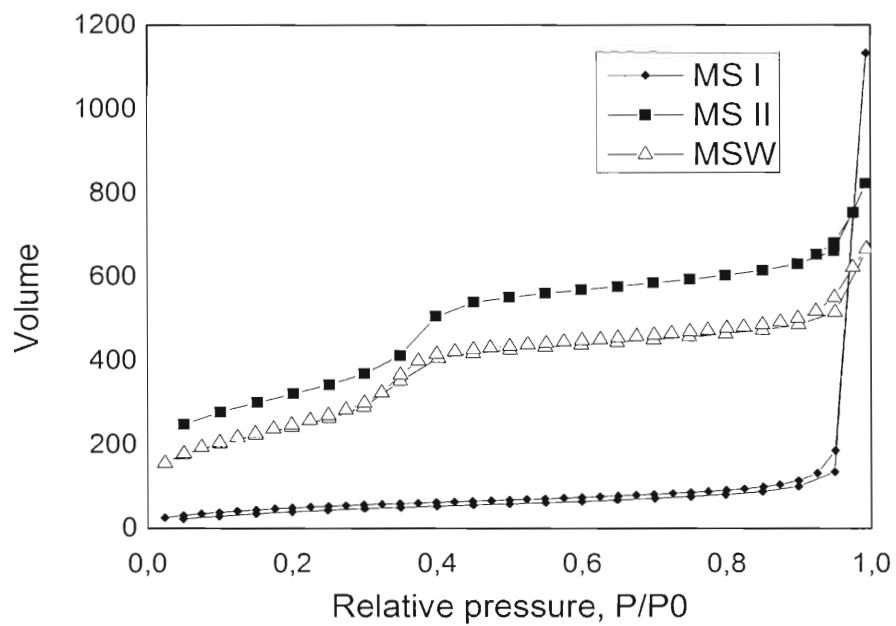


Fig. 4. Izotermele de absorbtie pentru probele de silice cu surfactant (MS I), cele din care surfactantul a fost extras la reflux (MS II) si silicea din care surfactantul a fost extras la microunde (MSW).



[Handwritten signatures]