



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00533

(22) Data de depozit: 24/08/2020

(41) Data publicării cererii:
28/02/2022 BOPI nr. 2/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE "CORIOLAN
DRĂGULESCU", STR.MIHAI VITEAZUL,
NR.24, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• FRĂȚILESCU ION, STR.GĂRII, NR.18,
TISMANA, GJ, RO;

• ANGHEL DIANA, STR.ORHIDEEI,
SAT MOȘNIȚA VECHIE,
COMUNA MOȘNIȚA NOUĂ, TM, RO;
• EPURAN CAMELIA MARIA, NR.25,
SAT BÎLVĂNEȘTII DE JOS,
COMUNA BÎLVĂNEȘTI, MH, RO;
• IANAȘI CĂTĂLIN,
STR.INTRAREA RĂULUI, NR.4, BL.49,
SC.A, AP.1, TIMIȘOARA, TM, RO;
• FĂGĂDAR-COSMA EUGENIA,
STR.DROPIEI, NR.1, AP.8, TIMIȘOARA,
TM, RO

(54) METODA DE ADSORBȚIE A COLORANȚILOR DIN APE
CONTAMINATE UTILIZÂND MATERIALE HIBRIDE PE BAZĂ
DE SILICE MEZOPOROASĂ CARE ÎNCORPOREAZĂ
NANOPARTICULE DE PLATINĂ
SAU Pt(II)-TETRA-(ALILOXI-FENIL)-PORFIRINĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de decolorare și îndepărtare a coloranților din ape contaminate. Procedeu, conform invenției, constă în adsorbția coloranților verde malachit, albastru de bromtimol, roșu de Congo și fucsina B, pe materiale hibride pe bază de silice mezoporoasă funcționalizate cu nanoparticule de platină, cu Pt(II)-tetra-(aliloxi-fenil)-porfirină sau simultan cu 5, 10, 15, 20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirină și nanoparticule de platină, având o suprafață specifică de

600...770 mp/g, volum total al porilor de 0,49...0,66 cm³/g, diametrul porilor de 3,5...4, 2 nm, cu randamente de 74...100% în funcție de concentrația colorantului cuprinsă între 10⁻⁵ M și 10⁻³ M.

Revendicări: 2
Figuri: 3



42

**METODA DE ADSORBȚIE A COLORANȚILOR DIN APE CONTAMINATE
UTILIZÂND MATERIALE HIBRIDE PE BAZĂ DE SILICE MEZOPOROASĂ CARE
ÎNCORPOREAZĂ NANOPARTICULE DE PLATINĂ SAU Pt(II)-TETRA-
(ALILOXI-FENIL)-PORFIRINĂ**

Invenția se referă la un procedeu de adsorbție a coloranților din ape contaminate utilizând o serie de materiale pe bază de silice mesoporoasă funcționalizată cu nanoparticule de platină, cu Pt(II)-tetra-(aliloxi-fenil)-porfirină sau simultan cu 5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirină și nanoparticule de platină.

În general, materialele care prezintă capacitate bună de adsorbție a coloranților toxici din ape, au suprafață specifică mai mare de 500 m²/g, forma porilor de tip călimară și dimensiunea porilor cuprinsă între 2-4 nm, și își găsesc aplicabilitate în diferite domenii de activitate, cum ar fi: industria textilă și protecția sau decontaminarea mediului.

Îndepărtarea coloranților din ape este impusă atât de marea lor solubilitate, care produce o intensă colorare, cât și de toxicitatea asociată. Colorantul verde malachit produce efecte nocive asupra sistemului imunitar și reproducător și are potențial carcinogen asupra oamenilor [S. A. Haji Azaman, A. Afandi, B. H. Hameed, A. T. Mohd Din, Removal of Malachite Green from Aqueous Phase Using Coconut Shell Activated Carbon: Adsorption, Desorption, and Reusability Studies, J. Appl. Sci. Eng., 21(3), 2018, 317330, DOI: 10.6180/jase.201809_21(3).0003; A. Stamatii, C. Nebbia, I. D. Angelis, A. G. Albo, M. Carletti, C. Rebecchi, , F. Zampaglioni, M. Dacasto, Effects of malachite green (MG) and its major metabolite, leucomalachite green (LMG), in two human cell lines, Toxicol In Vitro, 19(7), 2005, 853–858, DOI:10.1016/j.tiv.2005.06.021] și a peștilor [S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy, Toxicological effects of malachite green. Aquatic Toxicology, 66(3), 2004, 319–329, DOI:10.1016/j.aquatox.2003.09.008; S. A. Haji Azaman, A. Afandi, B. H. Hameed, A. T. Mohd Din, Removal of Malachite Green from Aqueous Phase Using Coconut Shell Activated Carbon: Adsorption, Desorption, and Reusability Studies, J. Appl. Sci. Eng., 21(3), 2018, 317330, DOI: 10.6180/jase.201809_21(3).0003; A. Stamatii, C. Nebbia, I. D. Angelis, A. G. Albo, M. Carletti, C. Rebecchi, , F. Zampaglioni, M. Dacasto, Effects of malachite green (MG) and its major metabolite, leucomalachite green (LMG), in two human cell lines, Toxicol In Vitro, 19(7), 2005, 853–858, DOI:10.1016/j.tiv.2005.06.021]. Roșul de Congo [A.



Zahir, Z. Aslam, M. S. Kamal, W. Ahmad, A. Abbas, R. A. Shawabkeh, Development of novel cross-linked chitosan for the removal of anionic Congo red dye, *J. Mol. Liq.*, 244, 2017, 211-218, DOI:10.1016/j.molliq.2017.09.006] fucsina B și albastrul de bromtimol produc iritații ale pielii și ochilor [T. De Meyer, K. Hemelsoet, V. Van Speybroeck, K. De Clerck, Substituent effects on absorption spectra of pH indicators: An experimental and computational study of sulfonphthaleine dyes, *Dyes Pigm.*, 102, 2014, 241-250, DOI:10.1016/j.dyepig.2013.10.048].

Se cunosc materialele polimerice pe bază de polivinilalcool [S. Agarwal, H. Sadegh, M. Monajjemi, A. S. Hamdy, G. A. M. Ali, A. O. H. Memar, R. Shahryari-ghoshekandi, I. Tyagi, V. K. Gupta, Efficient removal of toxic bromothymol blue and methylene blue from wastewater by polyvinyl alcohol, *J. Mol. Liq.*, 218, 2016, 191-197, DOI:10.1016/j.molliq.2016.02.060], polianilină [A. E. Adnan, S. Taghried, Adsorption of bromothymol blue dye from aqueous solutions using sawdust treated by polyaniline, *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, 7, 2016, 591-604] sau pe bază de carbon activat cu nanoparticule de aur [M. Ghaedi, E. Nazari, R. Sahraie, M. K. Purkait, Kinetic and isotherm study of Bromothymol Blue and Methylene blue removal using Au-NP loaded on activated carbon, *Desalination Water Treat.*, 52(28-30), 2014, 5504-5512, DOI: 10.1080/19443994.2013.822156] cu o capacitate de adsorbție pentru albastrul de bromtimol cuprinsă între 55 și 270 mg/g. Hidroxiapatita modificată cu nanoparticule de argint este capabilă să îndepărteze roșul de Congo cu performanța cuprinsă între 49 și 267 mg/g, [C. Srilakshmi, R. Saraf, Ag-doped hydroxyapatite as efficient adsorbent for removal of Congo red dye from aqueous solution: Synthesis, kinetic and equilibrium adsorption isotherm analysis, *Micropor Mesopor Mat.*, 219, 2016, 134-144, Doi:10.1016/j.micromeso.2015.08.003] iar fibrele de carbon modificate cu oxizi bimetaliici de Ni și Zn au o capacitate de adsorbție de 613 mg/g. Testele pentru îndepărtarea verdului malachit folosind ca adsorbanti materiale naturale: boabe de cafea [M.-H. Baek, C. O. Ijagbemi, S.-J. O, D.-S. Kim, Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, *J. Hazard. Mater.*, 176, 2010, 820-828, DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.11.110], coajă de lemn de măr [A. S. Sartape, A. M. Mandhare, V. V. Jadhav, P. D. Raut, M. A. Anuse, S. S. Kolekar, Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using Limonia acidissima (wood apple) shell as low cost adsorbent, *Arab. J. Chem.*, 10, 2017, S3229-S3238,



DOI:10.1016/j.arabjc.2013.12.019], teci de orez [S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, P. Kushwaha, Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk, *Desalination*, 265, 2011, 159–168, DOI: 10.1016/j.desal.2010.07.047] sau de sinteză, cum sunt matricile de silice magnetică funcționalizate cu CoFe_2O_4 [M. Amiri, M. Salavati-Niasari, A. Akbari, T. Gholami, Removal of malachite green (a toxic dye) from water by cobalt ferrite silica magnetic nanocomposite: Herbal and green sol-gel autocombustion synthesis, *Int. J. Hydrog. Energy*, 42(39), 2017, 24846–24860, DOI:10.1016/j.ijhydene.2017.08.077], au condus la performanțe mult mai reduse, cuprinse între 1 și 80 mg/g.

Dezideratul major al cercetării actuale este de a realiza materiale noi, necostisitoare, capabile să îndepărteze coloranții toxici deversați în ape, care să nu necesite agitare, încălzire sau reactivi asociați în procesul de adsorbție, utile pentru aplicații în teren, fără a depinde de existența surselor de tensiune la rețea.

Ca materiale adsorbante propuse mai recent pe plan mondial, amintim matricile de silice care reprezintă adsorbenti heterogeni, ușor de separat și reutilizat, pentru decontaminarea și/sau decolorarea apelor ce conțin coloranți. Folosirea lor ca atare, sau a materialelor hibride anorganice-organice de tip silice-porfirine, în care structurile supramoleculare au distribuție uniformă, orientare ordonată și porii sunt aranjați periodic, constituie un demers prietenos cu mediul [J. Wang, T. Tu, M. Chen, D. J. Qian, Interfacial self-assembly of closely packed nanoparticle arrays of silica@multiporphyrin hybrids as light-sensitizers for dye degradation and viologen photochromism, *Chem Asian J*, 14(17), 2019, 3035–3045, DOI:10.1002/asia.201900803; F. B. Zanardi, I. A. Barbosa, P. C. de Sousa Filho, L. D. Zanatta, D. L. da Silva, O. A. Serra, Y. Iamamoto, Manganese porphyrin functionalized on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{MCM-41}$ magnetic composite: Structural characterization and catalytic activity as cytochrome P450 model, *Micropor Mesopor Mat.*, 219, 2016, 161–171, DOI:10.1016/j.micromeso.2015.07.035]. Aceste materiale au suprafață specifică mare, stabilitate chimică excelentă și necesită condiții blânde pentru obținere.

Deoarece macrociclul porfirinei sau nanoparticulele de platină sunt bine separate și aranjate pe suprafața matricilor de silice, evitându-se astfel fenomenele de agregare prin interacțiuni $\pi-\pi$ ale porfirinelor în soluție, aceste materiale oferă mai mulți centri activi de adsorbție pentru coloranți [K. Kano, K. Fukuda, H. Wakami, R. Nishiyabu, R. F. Pasternack,



Factors influencing self-aggregation tendencies of cationic porphyrins in aqueous solution, *J Am Chem Soc*, 122(31), 2000, 7494–7502, DOI:10.1021/ja000738g].

Pe plan național există de mulți ani un interes crescut, pentru studiul obținerii materialelor hibride de tip silice –porfirine [E. Fagadar-Cosma, Z. Dudás, M. Birdeanu, L. Almásy, Hybrid organic – silica nanomaterials based on novel A₃B mixed substituted porphyrin, *Mater. Chem. Phys.*, 148(1-2), 2014, 143–152, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.07.023; Z. Dudas, C. Enache, G. Fagadar-Cosma, I. Armeanu, E. Fagadar-Cosma, Hybrid silica-porphyrin materials with tailored pore sizes, *Mater. Res. Bull.*, 45, 2010, 1150–1156, DOI:10.1016/j.materresbull.2010.05.028] cu utilizare în formularea de senzori electrochimici [I. Sebarchievi, B. O. Taranu, S. F. Rus, E. Fagadar-Cosma, Electrochemical behaviour and analytical applications of a manganese porphyrin - silica hybrid film prepared by pulsed laser deposition, *J. Electroanal. Chem.*, 865, 2020, 114127, DOI:10.1016/j.jelechem.2020.114127] sau pentru detecția/stocarea de gaze [E. Fagadar-Cosma, D. Vlascici, G. Fagadar-Cosma, A. Palade, A. Lascu; I. Creanga, M. Birdeanu, R. Cristescu, I. Cernica, A Sensitive A₃B Porphyrin Nanomaterial for CO₂ Detection, *Molecules*, 19, 2014, 21239-21252. DOI:10.3390/molecules191221239]. Pe plan internațional, se observă o creștere semnificativă a contribuțiilor privitoare la obținerea și utilizarea acestor materiale în procese de detecție [I. Osica, G. Imamura, K. Shiba, Q. Ji, L. K. Shrestha, J. P. Hill, K. J. Kurzydowski, G. Yoshikawa, K. Ariga, Highly Networked Capsular Silica–Porphyrin Hybrid Nanostructures as Efficient Materials for Acetone Vapor Sensing, *ACS Appl Mater Interfaces*, 9(11), 2017, 9945–9954, DOI:10.1021/acsami.6b15680] sau de adsorbție de gaze [J. Aboudi, M. Vafaezadeh, Efficient and reversible CO₂ capture by amine functionalized-silica gel confined task-specific ionic liquid system, *J. Adv. Res.*, 6(4), 2015, 571–577, DOI:10.1016/j.jare.2014.02.001] sau coloranți [R. S. Farias, H. L. Buarque, M. R. Cruz, L. M. F. Cardoso, T. A. Gondim, V. R. Paulo, Adsorption of congo red dye from aqueous solution onto amino-functionalized silica gel, *Eng. Sanit. e Ambient.*, 23(6), 2018, 1053–1060, DOI:10.1590/s1413-41522018172982].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a utiliza materiale adsorbante hibride ieftine, stabile și ușor de separat, pe bază de silice mesoporoasă funcționalizată cu nanoparticule de platină, cu Pt(II)-tetra-(aliloxi-fenil)-porfirină sau simultan cu 5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirină și nanoparticule de platină, cu capacitate de adsorbție a coloranților din ape cuprinsă între 15 mg/g și 195 mg/g și randamente cuprinse între 74 și



88% pentru roșu de Congo, fucsina B și verde malachit în soluții de concentrație 10^{-3} M, în funcție de materialul adsorbant, și randamente de adsorbție de 83-100% pentru roșul de Congo, fucsina B, albastrul de bromtimol și verdele malachit în soluții de concentrație 10^{-5} M, care să nu aibă un efect negativ asupra mediului înconjurător.

După un timp de circa 4 ore fiecare dintre coloranții enumerați, prezenți în apă la o concentrație de 10^{-5} M, sunt adsorbiți cu randamente de adsorbție de 100%, apele contaminate având aspect incolor.

Utilizarea de suporturi de silice cu proprietăți morfologice bine specificate, care să permită ancorarea nanoparticulelor de platină sau a Pt-metaloporfirinei în porii materialului gazdă, prin impregnare umedă (volumul soluției folosite la impregnare să fie mai mare decât volumul porilor matricei de silice), urmată de uscare, reprezintă un procedeu simplu care permite realizarea de structuri organizate prin autoasamblarea cooperativă care are loc *in situ* între matricea de silice și materialul coloidal, Pt-porfirina sau porfirina bază și coloidul de platină.

Prezenta invenție folosește **pentru prima dată** materiale pe bază de silice mesoporoasă funcționalizată cu nanoparticule de platină, cu Pt(II)-tetra-(aliloxi-fenil)-porfirină sau simultan cu 5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirină și nanoparticule de platină, cu capacitate mare de adsorbție a coloranților din ape (verde malachit, albastrul de bromtimol, roșul de Congo și fucsina B) la temperatura camerei, fără a necesita agitare.

Invenția poate fi exploatată industrial pentru a decontamina apele ce conțin coloranți toxici (verde malachit, albastrul de bromtimol, roșul de Congo și fucsina B) la temperatura camerei, într-un timp scurt de maximum 4 ore, fără a necesita agitare, până la decolorare completă, prin utilizarea de materiale adsorbante pe bază de silice mesoporoasă funcționalizată cu nanoparticule de platină, cu Pt(II)-tetra-(aliloxi-fenil)-porfirină sau cu porfirină bază, 5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirina, și nanoparticule de platină.

Soluția propusă în această invenție, și anume materiale adsorbante heterogene pentru coloranții din apele contaminate poate fi de mare interes în diferite domenii de activitate, cum ar fi industria textilă, industria coloranților, protecția sau decontaminarea mediului.



Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a decolora rapid și a îndepărta coloranții: verde malachit, albastrul de bromtimol, roșul de Congo și fucsina B prin adsorbție pe materiale pe bază de silice mesoporoasă funcționalizată cu nanoparticule de platină sau cu Pt(II)-tetra-(aliloxi-fenil)-porfirină sau simultan cu 5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirina și nanoparticule de platină, cu randamente cuprinse între 74-100 % la temperatură ambiantă, printr-un procedeu simplu, fără agitare și fără utilizarea de reactivi chimici suplimentari.

Utilizarea ca materiale inovative de materiale hibride pe baza de silice mesoporoasă funcționalizată cu nanoparticule de platină sau cu Pt(II)-tetra-(aliloxi-fenil)-porfirină sau simultan cu 5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirina și nanoparticule de platină, pentru a decolora rapid și a îndepărta prin adsorbție coloranții: verde malachit, fucsina B, albastru de bromtimol și roșul de Congo, din apele contaminate, are ca avantaje:

- obținerea simplă și în condiții blânde a materialelor hibride de tip silice –porfirine;
- procedeu simplu de aplicare, fără a utiliza aditivi sau reactivi suplimentari;
- operarea la temperatură ambiantă, fără agitare, deci fără consum de energie termică sau electrică;
- timpul scurt de adsorbție, mai mic de 4 ore;
- randamente de adsorbție a coloranților din ape cuprinse între 74-100%.

Fiecare adaos de produs chimic necesită procese suplimentare de epurare conducând la creșterea prețului final al apei epurate [C. Espinoza, J. Romero, L. Villegas, L. Cornejo-Ponce, R. Salazar, Mineralization of the textile dye acid yellow 42 by solar photoelectro-Fenton in a lab-pilot plant, J Hazard Mat, 319, 2016, 24-33, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.003]. Prezenta invenție are avantajul suplimentar de a nu utiliza aditivi suplimentari în procesul de adsorbție a coloranților din apele contaminate.

Pentru realizarea seriei de materiale noi, care constituie obiectul invenției, materialele hibride au fost sintetizate prin tehnica sol-gel sub cataliză în doua trepte acido-bazică, folosind: tetraetilortosilicat (TEOS), etanol absolut, apă, catalizatori (acid clorhidric și amoniac), soluția coloidală de platină având nanoparticule (PtNPs) cu dimensiuni controlate de 50 nm [G. W. Wu, S. B. He, H. P. Peng, H. H. Deng, A. L. Liu, X. H. Lin, X. Xia, W. Chen, Citrate-Capped Platinum Nanoparticle as a Smart Probe for Ultrasensitive Mercury Sensing, Anal. Chem., 86(21), 2014, 10955–10960, DOI:10.1021/ac503544w], Pt(II)-



5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirină (PtTAOFP) și 5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirină (TAOFP). Toate sintezele s-au efectuat la temperatura camerei.

Raportul molar folosit pentru prima treaptă de cataliză acidă a fost TEOS: EtOH: H₂O: HCl=1: 4: (4 ÷ 6): 0.02. Au fost obținute patru tipuri de materiale hibride:

1. Matricea de silice pentru control, care nu este funcționalizată, denumită **martor-silice**
2. Materialul hibrid de tip silice funcționalizată cu Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirină (PtTAOFP), denumit în continuare **PtTAOFP-silice**.

Raportul molar de funcționalizare cu porfirina a fost TEOS: PtTAOFP=25000:1

3. Materialul hibrid de tip silice funcționalizată cu PtNPs, denumit în continuare **PtNPs-silice**

Raportul molar de funcționalizare cu PtNPs a fost TEOS: PtNPs=25000:1

4. Materialul hibrid de tip silice funcționalizată cu 5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirină și nanoparticule de platină, denumit în continuare **(PtNPs@TAOFP)-silice**

Raportul molar de funcționalizare a fost TEOS: PtNPs: TAOFP=25000:1:1

Izotermele de adsorbție/desorbție a azotului lichid pentru toate cele patru probe au fost de tipul IVa, histereza H2b, specifică pentru materialele mezoporoase cu pori în formă de călimară, cu o distribuție îngustă a diametrului porilor cuprinsă între 3.51 nm și 4.12 nm. Suprafața specifică a materialelor hibride a fost mare, cuprinsă între 600 m²/g (pentru **PtTAOFP-silice** și **(PtNPs@TAOFP)-silice**) și 770 m²/g pentru materialul **PtNPs-silice**. Proba **martor-silice** a avut o suprafață specifică de 650 m²/g, care s-a micșorat în urma impregnării cu porfirine, dar a crescut în urma impregnării cu nanoparticule de platină. Volumul total al porilor este cuprins între 0.49 și 0.66 cm³/g, valoarea cea mai mare fiind a materialului **PtTAOFP-silice**.

Realizarea experimentelor de adsorbție a coloranților pe matricile de silice.

Soluțiile de coloranți folosite, fucsina B, verdele malachit, albastrul de bromtimol și roșul de Congo, au avut o concentrație de 1x10⁻⁵ M, până la 2.8x10⁻³ M (la limita de solubilitate, când soluțiile sunt foarte intense colorate). În fiecare experiment s-au cântărit câte 0.0165 g sau 0.033g sau 0.05 g de **PtTAOFP-silice**, **PtNPs-silice**, **(PtNPs@TAOFP)-silice** și de proba **martor-silice**, peste care s-au adăugat câte 5 mL de soluție din fiecare colorant. Soluțiile au fost agitate inițial pentru doar 30 secunde, fotografiate după agitare și au fost lăsate timp de 4 ore, urmărindu-se modificările în timp. După 4 h, soluțiile au fost centrifugate pentru 5 min la 5000 rpm și soluțiile supernatante au fost separate. Materialele hibride utilizate ca adsorbenți,



intens colorate, au fost uscate la etuvă, la 110° C timp de 8 h. S-au trasat spectrele UV-vis ale soluțiilor supernatante neadsorbite, pentru a calcula cantitatea de colorant îndepărtat și eficiența de adsorbție.

În continuare se prezintă un exemplu de realizare al invenției pentru adsorbția verdei malachit din ape contaminate:

Exemplul 1

Soluțiile de colorant 1×10^{-3} M, 1×10^{-5} M, 1×10^{-6} M de verde malachit (5 mL) au fost introduse pe rând în fiole care conțineau 0.0165 g de **PtTAOFP-silice**, **PtNPs-silice**, **(PtNPs@TAOFP)-silice** și matricea de **martor-silice** nefuncționalizată. Soluțiile au fost agitate timp de 30 s, și au fost lăsate neagitate timp de 4 ore, urmărindu-se modificările de colorație în timp (Figura 1). Apoi, soluțiile au fost centrifugate pentru 5 min la 5000 rpm și au fost separate soluțiile supernatante. Materialele hibride utilizate ca adsorbenți, intens colorate, au fost uscate la etuvă, la 110° C timp de 8 h. S-au trasat spectrele UV-vis ale evoluției adsorbției coloranților în timp pe materialele hibride testate, spectrele UV-vis ale soluțiilor supernatante neadsorbite și spectrele solide UV-vis și FT-IR ale materialelor hibride obținute după impregnarea cu colorantul verde malachit.

După cum se poate observa din Figura 1, evoluția în timp a adsorbției pe materialele hibride testate: **PtTAOFP-silice**, **PtNPs-silice**, **(PtNPs@TAOFP)-silice**, care încorporează nanoparticule de platină sau Pt-metaloporfirină, este evidentă, astfel încât după 4 ore toate soluțiile sunt complet decolorate, indiferent de materialul adsorbant folosit. Evoluția în timp a adsorbției pe materialele hibride testate: **PtTAOFP-silice**, **PtNPs-silice**, **(PtNPs@TAOFP)-silice** și proba de **martor-silice**, prezentată în Figura 2, evidențiază superioritatea materialelor pe bază de silice mesoporoasă funcționalizată în comparație cu matricea de **martor-silice**.

În conformitate cu experimentul cinetic anterior, se observă că soluția supernatantă de deasupra materialului **PtTAOFP-silice**, are în spectrele UV-vis (Figura 3) intensitatea cea mai mică, deci acest material hibrid are cea mai bună capacitate de adsorbție, urmat de **(PtNPs@TAOFP)-silice** și în final de **PtNPs-silice**.



Prelucrarea materialului adsorbant. Desorbția materialelor impregnate cu coloranți s-a făcut prin adăugarea a 5 mL NaOH 0.5 N la 50 mg din fiecare material hibrid testat după adsorbția verdei malachit, sub agitare continuă, prin încălzire la 60°C. S-a observat decolorarea totală a tuturor materialelor după 3 min.



REVENDICĂRI

1. Serie de materiale hibride pe bază de silice mesoporoasă funcționalizată cu nanoparticule de platină, cu Pt(II)-tetra-(aliloxi-fenil)-porfirină sau simultan cu 5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirină și nanoparticule de platină, cu capacitate mare de adsorbție a coloranților din ape, **caracterizată prin aceea că** suprafața specifică a materialelor hibride este cuprinsă între $600 \text{ m}^2/\text{g}$ și $770 \text{ m}^2/\text{g}$ iar volumul total al porilor este cuprins între 0.49 și $0.66 \text{ cm}^3/\text{g}$ și diametrul porilor este cuprins în intervalul $3.5\text{-}4.2 \text{ nm}$.
2. Procedeu de decolorare a apelor contaminate și adsorbție a coloranților: verde malachit, albastru de bromtimol, roșu de Congo și fucsina B utilizând materialele pe bază de silice mesoporoasă funcționalizată de la punctul 1, cu randamente cuprinse între 74% și 100% în funcție de concentrația colorantului cuprinsă între 10^{-5} M și 10^{-3} M , la temperatură ambiantă, printr-un procedeu simplu, fără agitare și fără utilizarea de aditivi sau reactivi chimici suplimentari.



Verde malachit 1×10^{-5} M				Verde malachit 5×10^{-6} M			
Soluție de colorant adăugată peste materialul adsorbant							
martor- silice	PtTAOFP- silice	(PtNPs@ TAOFP)- silice	PtNPs- silice	martor- silice	PtTAOFP- silice	(PtNPs@ TAOFP)- silice	PtNPs- silice
După 40 min				După 40 min			
După 4 ore				După 4 ore			

Figura 1. Evoluția decolorării soluțiilor de verde malachit de concentrație 10^{-5} M și 5×10^{-6} M în timp și în funcție de materialul adsorbant propus.



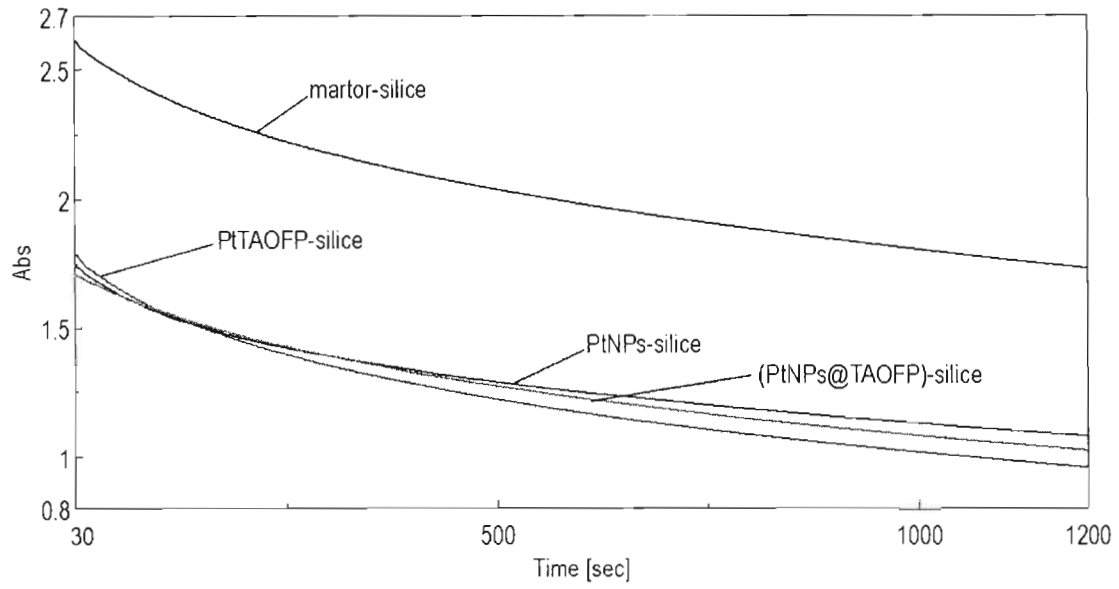


Figura 2. Evoluția în timp a adsorbției pe materialele hibride testate: **PtTAOFP-silice**, **PtNPs-silice**, **(PtNPs@TAOFP)-silice** și matricea de **martor-silice**, fiecare în cantitate de 0.01 g pentru concentrația inițială a verdului malachit de 2×10^{-5} M.



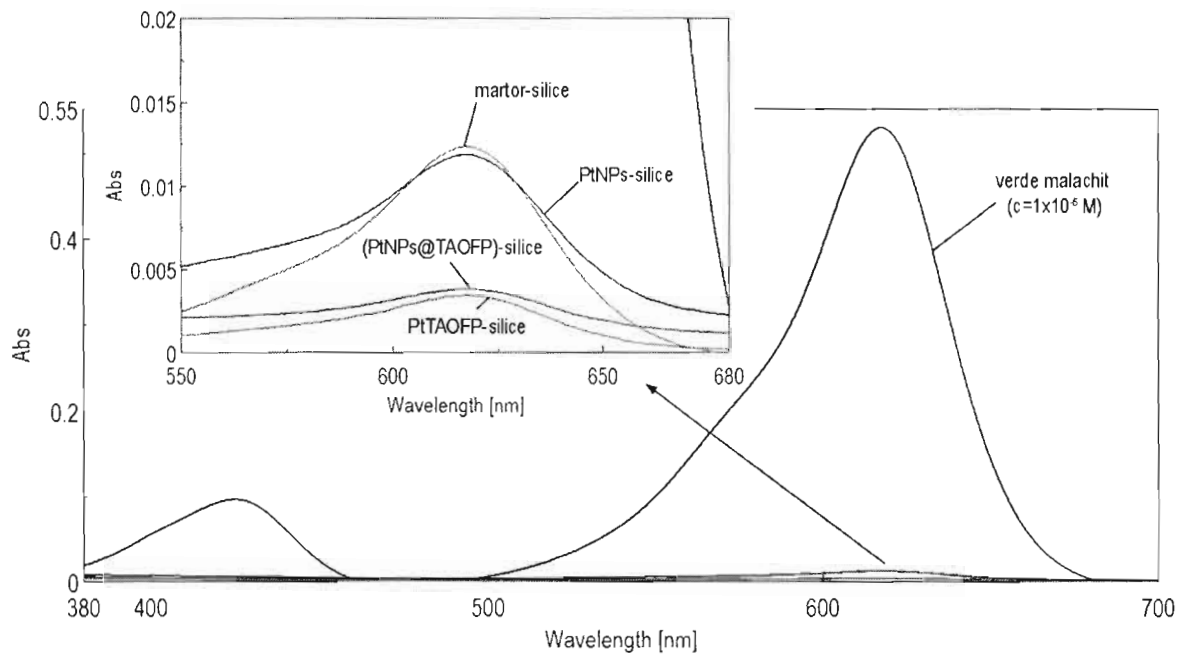


Figura 3. Suprapuneri ale spectrelor UV-vis ale soluțiilor supranatante după 40 minute de adsorbție a soluției de verde malachit de concentrație $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, pe materialele hibride testate ca adsorbanti