



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00206

(22) Data de depozit: 26/04/2021

(41) Data publicării cererii:
28/10/2022 BOPI nr. 10/2022

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,
ȘOS.PANDURI NR.90, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• STAMATIN ȘERBAN NICOLAE,
STR. LACUL PLOPULUI, NR.2, BL. P65,
SC.1, ET.4, AP.13, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MOISESCU CRISTINA,
STR.IZVORUL MUREȘULUI, NR.9, BL.D9,
SC.F, ET.2, AP.56, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• IACOB MATEI TOM,
STR.MATEI VOIEVOD, NR.137, BL.D18,
SC.B, ET.7, AP.28, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;

• GHINEA ADRIAN, DRUMUL MURGULUI,
NR.10, BL.B4, SC.A, ET.5, AP.25,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• DIAC CORNELIA, STR.LĂSTUNI, NR.30,
CÂMPINEANCA, VN, RO;
• MAXIM FLORENTINA IULIANA,
BD.UVERTURII, NR.2, BL.R1, SC.2, ET.5,
AP.49, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• ARDELEAN IOAN, ALEEA ZORELELOR,
NR.1, BL.43, SC.A, ET.10, AP.62,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• NICHITA CORNELIA, STR.ȘTIRBEI VODĂ,
NR.107, BL.C24, SC.1, ET.8, AP.29,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• STAMATIN IOAN, STR.LACUL PLOPULUI
NR.2, BL.P65, SC.1, ET.4, AP.13,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

Data publicării raportului de documentare:
28.10.2022

(54) ELECTROCATALIZATORI PLATINIȚI OBTINUȚI PRIN
CONVERSIA BIOELECTROCHIMICĂ A CATALIZATORILOR
AUTO UZAȚI ȘI PROCEDU DE OBTINERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la electrocatalizatori pe bază de nanoparticule de Pt pe suport de biomasă bacteriană de *Shewanella oneidensis*, obținuți prin conversia bioelectrochimică a catalizatorilor auto uzați, care prezintă stabilitate și rezistență ridicată la otrăvire, și la un procedeu de obținere a acestora. Electrocatalizatorii conform invenției au o suprafață electrochimică activă ECSA de 50...65 m²/g asigurată de utilizarea nanoparticulelor de Pt, de dispersia uniformă a acestora și de uniformitatea stratului catalitic depus pe electrozi. Procedeu conform invenției constă în solubilizarea electrotranzientă a Pt din catalizatorii auto uzați, prin aplicarea metodei potențialului în trepte dreptunghiulare, care constă în aplicarea de trepte de potențial minime și maxime, la valori predeterminate, în intervale de timp extrem de mici de ordinul milisecundelor și obținerea

soluției de hexaclorură de Pt, care este bioredușă cu suspensie bacteriană de *Shewanella oneidensis*, proces asistat în câmp electric, etapă care conduce la obținerea nanoparticulelor de Pt pe suport bacterian, omogenizate cu cărbune Vulcan XC - 72R, apă ultrapură și alcool izopropilic, prin ultrasonare, pentru obținerea cernelii biocatalitice care se depune automat în strat subțire și uniform pe suprafața electrodului, rezultând în final un nou tip de electrocatalizatori platinici, care se investighează prin spectroscopie dispersivă de raze X, volumetrie ciclică, microscopie de transmisie electronică și spectroscopie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv.

Revendicări: 5
Figuri: 3

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).



15

ELECTROCATALIZATORI PLATININICI OBTINUȚI PRIN CONVERSIA BIOELECTROCHIMICĂ A CATALIZATORILOR AUTO UZAȚI ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

Invenția se referă la un nou tip de electrocatalizatorilor pe bază de nanoparticule de platină sintetizate prin conversia bio electrochimică a platinei recuperate din catalizatori auto uzați și la procedul de obținerea a acestora. Electro-catalizatori platinici sunt realizați printr-un procedeu inovativ care constă în următoarele etape: electrosolubilizarea tranzientă a platinei, sinteza nanoparticulelor de platină prin bioreducere cu suspensii bacteriene de (*Shewanella oneidensis*-MR1) asistată în câmp electric, obținerea de cerneluri biocatalitice și depunerea acestora în strat subțire uniform pe suprafața electrodului, în sistem automat.

Literatura de specialitate menționează importanța aplicațiilor și utilizările electrocatalizatorilor în domenii cum ar fi: electroliza, pilele de combustie, petrochimie, reducerea și conversia bioxidului de carbon [1].

În cazul electrocatalizatorilor pentru pile de combustie sunt importante o serie de aspecte legate de dimensiunea nanoparticulelor de platină depuse și omogenizate în substratul de carbon activ, precum și rolul acestuia în asigurarea conductivității electrice.

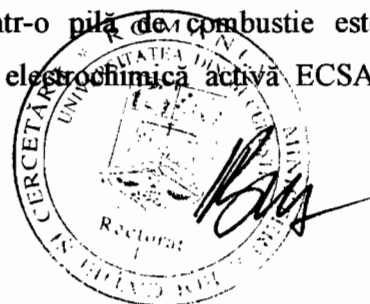
În ceea ce privește nanoparticulele de platină, literatura de specialitate menționează importanța precum și multiplele aplicații ale acestora, de la terapia pentru cancer [2], industria biomedicală[3,4], biosenzori[5], cataliză organică, fonică, electronică, optică, petrochimie, până la electrocatalizatori în pile de combustie[6].

Deși domeniul de aplicabilitate este larg, caracteristica comună a platinei în aceste aplicații o reprezintă structura nanometrică care conferă proprietăți catalitice semnificative datorită suprafețelor specifice mari[7].

Recuperarea deșeurilor de tip catalizatori auto și transformarea ecologică și non toxică a componentelor acestora (printre care și platina) în electrocatalizatori, reprezintă un pas important în implementarea conceptului de generare de energie verde și economie circulară.

Toate aceste considerente conduc la necesitatea dezvoltării unor metode originale de obținere a electrocatalizatorilor, metode care cuprind atât recuperarea metalelor platinice, sinteza platinei la dimensiune nanometrică (aceasta fiind necesară reintegrării în procesul de fabricație al electrocatalizatorilor), cât și elaborarea unor sisteme standardizate de obținere a cernelii biocatalitice și de depunere a acesteia în strat uniform pe suprafața catalizatorului.

Se cunoaște faptul că eficiența unui catalizator într-o pilă de combustie este determinată de o serie de proprietăți cum ar fi: suprafața electrochimică activă ECSA,



stabilitatea la condițiile de operare dintr-o pilă de combustie și rezistență la otrăvirea cu impurități provenite din pila de combustie sau din gazele combustibilului.

Sunt cunoscute metode de obținere a catalizatorilor prin precipitare-coprecipitare chimică, procese de evaporare-condensare și prin ablatie laser.

Sunt cunoscute metode de solubilizare, recuperare și reciclare a metalelor platinice prin solubilizare în apa regală (amestec $1\text{HNO}_3:3\text{HCl}$) sau acid sulfuric concentrat la cald [8] și prin aplicarea procedeelelor pirometalurgice[9], hidrometalurgice [10-12] și electrochimice: voltametrie ciclică și cronoamperometria cu potențial în trepte[13], randamentele de solubilizare fiind dependente de natura și tehnologia de fabricație a catalizatorilor auto.

Deasemenea sunt cunoscute metode de obținere a nanoparticulelor de platină prin metode chimice, care constau în reducerea cu solvenți chimici toxici, metode fizice: ablația laser, descarcare în plasmă, precipitare din fază de vapori, pulverizare catodică, piroliză cu laser, și metode biologice care se bazează pe reducerea ionilor metalici cu ajutorul biomoleculilor (enzime, proteine, aminoacizi, polizaharide) provenite din diferite extractele bacteriene sau vegetale[14].

Literatura de specialitate menționează faptul că nanoparticulele de platină au fost biosintetizate din soluții de suspensii bacteriene, însă nu au fost obținute structuri nanometrice cu valori similare nanoparticulelor de platină comerciale. În domeniul utilizării nanoparticulelor de platină în electrocatalizatori, cel mai bun rezultat până în acest moment a fost obținut prin biosinteza cu o cultură de *Escherichia coli*, caz în care nanoparticulele de platină au asigurat o suprafață electrochimică activă, comparativă cu nanoparticulele de platină comercială[15].

Literatura de specialitate menționează faptul ca *Shewanella oneidensis* MR-1 se utilizează ca matrice pentru sinteza nanoparticulelor prin adsorbția ionilor metalici la nivelul numeroaselor grupări încărcate negativ de pe suprafața celulei[16,17]. Aceste grupări devin astfel centre de nucleație pentru viitoare nanoparticule. Ulterior, nucleația avansează prin accelerarea enzimatică a transferului de electroni de la formiat la ionii metalici[18,19]. *Shewanella oneidensis* MR-1 facilitează reducerea metalului prin intermediul enzimelor de tipul hidrogenazelor și citocromilor de tip c [20-26].

Produsele cunoscute prezintă o serie de dezavantaje cum ar fi: suprafața electrochimică activă (ECSA), stabilitatea la condițiile de operare dintr-o pilă de combustie și rezistență la otrăvire, la valorii reduse sau medii.



Procedeele cunoscute de obținere a electrocatalizatorilor prezintă o serie de dezavantaje, asociate fiecărei etape din cadrul procedurii.

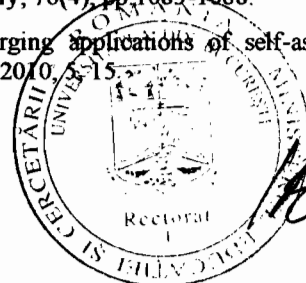
Astfel, metodele de solubilizare și recuperare a metalelor platinice necesită echipamente speciale pentru a atinge temperaturi de topire ridicate, mai mari de 1900°C, în cazul aplicării metodelor pirometalurgice, folosesc cantități industriale de acizi (acid azotic, acid sulfuric) dăunătoare mediului înconjurător, în cazul aplicării metodelor hidrometalurgice, necesită un timp îndelungat de solubilizare de aproximativ 48 de ore și densități mari de curent, fiind energofage, și deasemeni necesită un timp lucru îndelungat de ordinul săptămânilor, în cazul aplicării metodelor electrochimice (voltametria ciclică, cronoamperometria cu potențial constant și în trepte).

În ceea ce privește obținerea nanoparticulele de platină putem menționa o serie de dezavantaje cum ar fi: utilizarea solventilor chimici toxici în cazul aplicării metodelor de reducere chimică, consumul de energie și costul ridicat în cazul aplicării metodelor fizice, cum sunt: ablatia laser, descarcarea în arc, precipitare din faza de vapori, pulverizare catodică, piroliza cu laser, precum și utilizarea agenților de stabilitate a suspensiilor de nanoparticule, care deasemenea prezintă toxicitate.

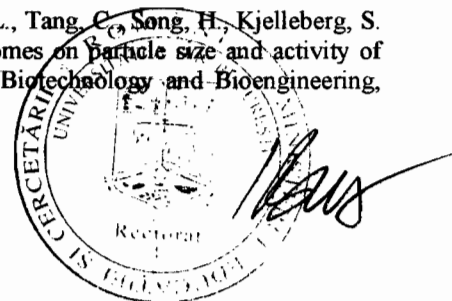
Un alt dezavantaj în cazul produselor cunoscute și procedeele de aplicare a acestora, îl reprezintă suprafața electrochimică activă (ECSA) redusă datorată utilizării de microparticule de platină în locul nanoparticulelor de platină, a distribuției neomogene a nanoparticulelor de platină pe stratul catalitic precum și a lipsei de uniformitate a cernelii catalitice, aspect datorat modului de aplicare.

Bibliografie

1. Liu, A., Gao, M., Ren, X., Meng, F., Yang, Y., Gao, L., Yang, Q. and Ma, T., 2020. Current progress in electrocatalytic carbon dioxide reduction to fuels on heterogeneous catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(7), pp.3541-3562.
2. Porcel, E., Liehn, S., Remita, H., Usami, N., Kobayashi, K., Furusawa, Y., Le Sech, C. and Lacombe, S., 2010. Platinum nanoparticles: a promising material for future cancer therapy?. *Nanotechnology*, 21(8), p.085103.
3. Pedone, D.; Moglianetti, M.; De Luca, E.; Bardi, G.; Pompa, P.P. Platinum nanoparticles in nanobiomedicine. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 4951–4975
4. Azharuddin, M.; Zhu, G.H.; Das, D.; Ozgur, E.; Uzun, L.; Tumer, A.P.F.; Patra, H.K. A repertoire of biomedical applications of noble metal nanoparticles. *Chem. Commun.* 2019, 55, 6964–6996
5. Hrapovic, S., Liu, Y., Male, K.B. and Luong, J.H., 2004. Electrochemical biosensing platforms using platinum nanoparticles and carbon nanotubes. *Analytical chemistry*, 76(4), pp.1083-1088.
6. Nie, Z.; Petukhova, A.; Kumacheva, E. Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* 2010, 5, 15.



7. Jeyaraj, M., Gurunathan, S., Qasim, M., Kang, M.H. and Kim, J.H., 2019. A comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles. *Nanomaterials*, 9(12), p.1719
8. Wisniak, Jaime. "Platinum—From exotic to commodity." (2005).
9. Brent Hiskey "*Metallurgy, Survey*", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000, Wiley-VCH, Weinheim
10. G. Benke, W. Gnot, *The electrochemical dissolution of platinum*, *Hydrometallurgy* 64 (2002) 205 – 218
11. C.Sagurua,, S. Ndlovua, D. Moropenga, *A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters*, *Hydrometallurgy* 182, 2018, 44-56
12. Willner, J., and A. Fornalczyk. "Dissolution of Ceramic Monolith of Spent Catalytic Converters by Using Hydrometallurgical Methods", *Archives of Metallurgy and Materials* 60, no. 4 (2015): 2945-2948
13. Diac, C., Maxim, F.I., Tirca, R., Ciocanea, A., Filip, V., Vasile, E. and Stamatina, S.N., 2020. Electrochemical Recycling of Platinum Group Metals from Spent Catalytic Converters. *Metals*, 10(6), p.822.
14. Jeyaraj, M., Gurunathan, S., Qasim, M., Kang, M.H. and Kim, J.H., 2019. A comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles. *Nanomaterials*, 9(12), p.1719
15. Stephen, A.J., Rees, N.V., Mikheenko, I. and Macaskie, L.E., 2019. Platinum and Palladium Bio-Synthesized Nanoparticles as Sustainable Fuel Cell Catalysts. *Frontiers in Energy Research*, 7, p.66.
16. Rotaru, A.E., Jiang, W., Finster, K., Skrydstrup, T. and Meyer, R.L., 2012. Non-enzymatic palladium recovery on microbial and synthetic surfaces. *Biotechnology and bioengineering*, 109(8), pp.1889-1897.
17. Xu, H., Tan, L., Cui, H., Xu, M., Xiao, Y., Wu, H., Dong, H., Liu, X., Qiu, G. and Xie, J., 2018. Characterization of Pd (II) biosorption in aqueous solution by *Shewanella oneidensis* MR-1. *Journal of Molecular Liquids*, 255, pp.333-340.
18. Dundas, C.M., Graham, A.J., Romanovicz, D.K. and Keitz, B.K., 2018. Extracellular electron transfer by *Shewanella oneidensis* controls palladium nanoparticle phenotype. *ACS synthetic biology*, 7(12), pp.2726-2736.
19. Hu, J., Zhao, Z., Zhang, J., Li, G., Li, P., Zhang, W. and Lian, K., 2017. Synthesis of palladium nanoparticle modified reduced graphene oxide and multi-walled carbon nanotube hybrid structures for electrochemical applications. *Applied Surface Science*, 396, pp.523-529.
20. Myers, C.R. and Nealson, K.H., 1988. Bacterial manganese reduction and growth with manganese oxide as the sole electron acceptor. *Science*, 240(4857), pp.1319-1321.
21. Heidelberg, J.F., Paulsen, I.T., Nelson, K.E., Gaidos, E.J., Nelson, W.C., Read, T.D., Eisen, J.A., Seshadri, R., Ward, N., Methe, B. and Clayton, R.A., 2002. Genome sequence of the dissimilatory metal ion-reducing bacterium *Shewanella oneidensis*. *Nature biotechnology*, 20(11), pp.1118-1123.
22. Coursolle, D. and Gralnick, J.A., 2010. Modularity of the Mtr respiratory pathway of *Shewanella oneidensis* strain MR-1. *Molecular microbiology*, 77(4), pp.995-1008.
23. Shi, L., Dong, H., Reguera, G., Beyenal, H., Lu, A., Liu, J., Yu, H.Q. and Fredrickson, J.K., 2016. Extracellular electron transfer mechanisms between microorganisms and minerals. *Nature Reviews Microbiology*, 14(10), pp.651-662.
24. Xu, H., Xiao, Y., Xu, M., Cui, H., Tan, L., Feng, N., Liu, X., Qiu, G., Dong, H. and Xie, J., 2018. Microbial synthesis of Pd-Pt alloy nanoparticles using *Shewanella oneidensis* MR-1 with enhanced catalytic activity for nitrophenol and azo dyes reduction. *Nanotechnology*, 30(6), p.065607.
25. Yang, Z.N., Hou, Y.N., Zhang, B., Cheng, H.Y., Yong, Y.C., Liu, W.Z., Han, J.L., Liu, S.J. and Wang, A.J., 2020. Insights into palladium nanoparticles produced by *Shewanella oneidensis* MR-1: Roles of NADH dehydrogenases and hydrogenases. *Environmental Research*, 191, p.110196.
26. Ng, C.K., Sivakumar, K., Liu, X., Madhaiyan, M., Ji, L., Yang, L., Tang, C., Song, H., Kjelleberg, S. and Cao, B., 2013. Influence of outer membrane c-type cytochromes on particle size and activity of extracellular nanoparticles produced by *Shewanella oneidensis*. *Biotechnology and Bioengineering*, 110(7), pp.1831-1837.

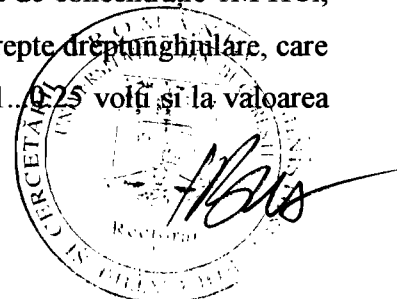


Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se realizează electrocatalizatori platinici printr-un procedeu special conceput care presupune: solubilizarea și recuperarea platinei din catalizatori auto uzați, prin solubilizare electrochimică tranzientă, obținerea nanoparticulelor de platină prin bioreducere cu suspensie bacteriană de *Shewanella oneidensis* MR-1, asistată în câmp electric, formarea și depunerea de cerneală biocatalitică, etape ce asigură o solubilizare și o recuperare eficientă, rapidă și nepoluantă a platinei, o sinteză a nanoparticulelor de platină în condiții lipsite de toxicitate, cu un consum redus de energie, într-un timp foarte scurt comparativ cu metodele tradiționale.

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele produselor cunoscute prin aceea că electrocatalizatori prezintă o suprafață electrochimică activă (ECSA) de 50...65m²/g, stabilitate și rezistență la otrăvire semnificativ îmbunătățite, asigurate de dispersia uniformă a nanoparticulelor de platină, de omogenitatea cernelii biocatalitice precum și de uniformitatea stratului catalitic depus pe electrozi, depus prin tehnica de aplicare standardizată a filmelor subțiri.

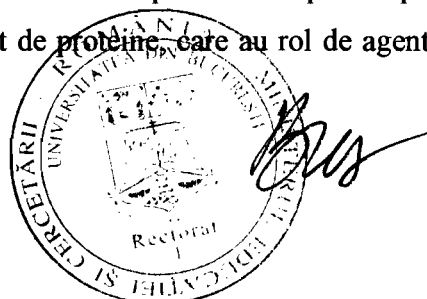
Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că, electrocatalizatori se realizează prin următoarele etape: solubilizare electrochimică tranzientă a platinei din catalizatori auto uzați, în vederea obținerii eficiente de soluție de PtCl₆, obținerea de nanoparticule de platină prin bioreducerea soluției de PtCl₆ cu suspensie bacteriană de *Shewanella oneidensis* MR-1, proces activat în câmp electric, obținerea de cerneală biocatalitică prin omogenizarea nanoparticulelor de platină cu cărbune Vulcan XC-72R, depunerea uniformă a acesteia pe suprafața electrodului, rezultând electrocatalizatori platinici cu performanțe tehnice superioare, obținuți printr-o procedeu nepoluant, eficient și rapid.

Procedul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că, folosește o metodă de electrosolubilizare tranzientă, de recuperare și reciclare a metalelor platinice(platină), din deșeuri constituite din catalizatorilor auto uzați, care constă în măcinarea catalizatorului auto, dispersia și omogenizarea pulberii obținute prin ultrasonare timp de 15...20 minute, urmată de depunerea uniformă a soluției pe electrodul de lucru – constând într-o placuță de titan, prin pulverizarea cu un aerograf la o presiune de 1.6...2.4 barr, etapă urmată de introducerea electrodul de lucru, a electrodul de referință (Ag/AgCl) și a electrodul auxiliar(bara de grafit) în soluție apoasă de electrolit de concentrație 1M HCl, într-o celulă electrochimică și aplicarea metodei potențialului în trepte dreptunghiulare, care constă în aplicarea unor potențiale în trepte la valoarea minimă 0.1...0.25 volți și la valoarea



maximă 1.15...1.27 volți, cu ajutorul unui potențostat care are intergrat un soft cu rolul de a controla potențialele, curentul, timpul de staționare pe fiecare treaptă (5 milisecunde) și timpul de comutare între potențiale minime și maxime la un interval de timp de o microsecundă (10^{-6} secunde), rezultând astfel o soluție de $PtCl_6$ care urmează să fie bioredușă cu suspensie bacteriană.

Procedul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că, sinteza nanoparticulelor de platină se realizează prin bioreducere cu suspensie bacteriană, asistată în câmp electric, proces care constă într-o prima etapă în creșterea culturii bacteriene de *Shewanella oneidensis* MR-1 (LMG 19005) în mediul de cultură Luria-Bertani (LB) (triptona 10g/L, NaCl 10g/L extract de drojdie 5g/L), în condiții de aerobioză, la temperatura de 26...28°C, cu agitare la întuneric, timp de 24...30 de ore, etapă urmată de obținerea biomasei bacteriene, care se realizează prin separare din mediul de cultură Luria-Bertani, prin centrifugare timp de 10...15 minute la viteza de 7000...8000 rpm, după care biomasa rezultată, este spălată de două ori cu soluție tampon de bicarbonat - formiat de concentrație bicarbonat de sodiu 30 mM, formiat de sodiu 25mM și resuspendată tot în tampon bicarbonat formiat de aceeași concentrație, astfel încât cantitatea finală de biomasă bacteriană umedă să fie cuprinsă între 1.8...2.4 g/L (g biomasă /L soluție tampon de bicarbonat formiat). Ulterior peste aceasta suspensie bacteriană care are rolul de a facilita reducerea metalului prin intermediul enzimelor de tipul hidrogenazelor și citocromilor de tip c, se adaugă o soluție de $PtCl_6$ obținută prin electrosolubilizare tranzientă, astfel încât concentrația finală de soluție de $PtCl_6$ să fie cuprinsă între 1...2mM, după care în vasul de lucru sunt introduși doi electrozi de titan inerți electrochimic, de aceeași dimensiune și cu aceeași suprafață imersată în lichid de 1 x 8.5 cm X 2 fete, etapă urmată de conectarea electrozilor la o sursă de tensiune de 1.3...1.8 V, timp de 20...24 de ore, ceea ce determină formarea unei soluții de culoare închisă, care este centrifugată la viteza de 10000...15000 rpm, timp de 10...15 minute, iar biomasa cu nanoparticule de platină este separată de supernatant, după care este spălată cu PBS(tampon fosfat salin) și apoi resuspendată în NaOH de concentrație 5...10% la o temperatură de 80...100°C timp de 5...15 minute, etapă necesară pentru a inactiva biologic biomasa bacteriană, urmată de spalare de două ori prin centrifugare la rpm 8000...10000 rpm, timp de 15...20 minute cu apă ultrapură, pentru eliminarea hidroxidului de sodiu și în final amestecul este resuspendat în apă ultrapură, rezultând astfel nanoparticule de platină pe suport de biomasă bacteriană inactivă biologic, cu conținut de ~~proteine~~ care au rol de agent de stabilizare.



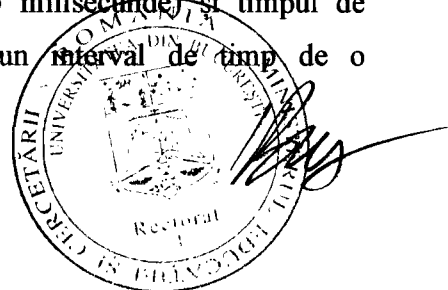
Procedul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelor cunoscute prin aceea că, cerneala biocatalitică constituită din cărbune tip Vulcan XC-72R, nanoparticule de platină depuse pe biomasă bacteriană de *Shewanella oneidensis* inactivă biologic cu conținut proteic cu rol de agent de stabilizare, apă ultrapură și alcool izopropilic, se omogenizează prin ultrasonare timp de 15...20 minute, la temperatura camerei și apoi se depune în strat subțire uniform pe suprafața electrodului, prin tehnica de aplicare standardizată a filmelor subțiri.

Avantajele produselor electrocatalizatori platinici, conform invenției constau în aceea că:

- prezintă o activitate electrocatalitică (ECSA) semnificativă având valori de 50...65 m²/g
- prezintă stabilitate la condițiile de operare dintr-o pilă de combustie și rezistență la otrăvire

Avantajele procedului de conversia bioelectrochimică a catalizatorilor auto uzați în electrocatalizatori platinici, conform invenției constau în aceea că:

- produsul este obținut printr-o tehnologie ecologică, nepoluantă, economică și rapidă
- solubilizarea și recuperarea platinei din catalizatori auto uzați se realizează prin metoda de electrosolubilizare tranzientă care are o rată de solubilizare de aproximativ 5mg/cm²/ora, față de 4mg/cm²/ora în cazul solubilizării în apă regală, care prezintă toxicitate foarte mare și este dăunătoare pentru mediul înconjurător sau compativ cu metoda de voltametrie ciclică unde rata de solubilizare este de 0.37 mg/cm²/ora, de aproape 13 ori mai mică fata de metoda actuală, metoda care nu presupune consum de energie, temperaturi înalte, utilizare de solvenți toxici, se realizează într-un timp total de lucru extrem de scurt cuprins între 50...60 minute prin metoda potențialului în trepte dreptunghiulare, care constă în aplicarea de trepte de potențial minime și maxime, la valori prederminate, în intervale de timp extrem de mici de ordinul milisecundelor, prin aplicarea unor potențiale în trepte la valoarea minimă 0.1...0.25 volți și la valoarea maximă 1.15...1.27 volți, cu ajutorul unui potențostat care are intergrat un soft cu rolul de a controla potențialele, curenții, timpul de staționare pe fiecare treapta (5 milisecunde) și timpul de comutare între potetiale minime și maxime la un interval de timp de o microsecunda(10⁻⁶ secunde).

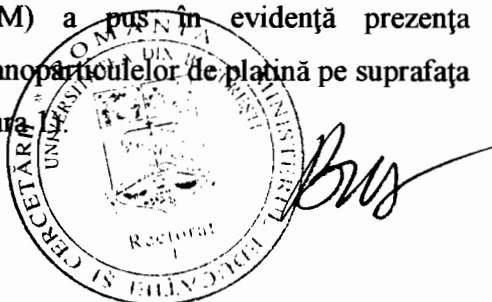


- Se utilizează nanoparticule de platină în locul microparticulelor de platină, ceea ce asigură o suprafață specifică de acoperire, semnificativ mai mare.
- Nanoparticulele de platină sunt obținute prin bioreducerea asistată în câmp electric a soluției de $PtCl_6$ cu suspensie bacteriană de *Shewanella oneidensis*, care are rolul de a facilita reducerea metalului prin intermediul enzimelor de tipul hidrogenazelor și citocromilor de tip c
- Bioreducerea soluției de $PtCl_6$ cu suspensie bacteriană de *Shewanella oneidensis* se realizează prin utilizarea unui câmp electric între doi electrozi de titan, etapă care are rolul de accelare a procesul de bioreducere
- Nanoparticulele de platină prezintă stabilitate în timp, asigurată de componentele proteice și enzimatică prezente în masa bacteriană, acestea având rol de centre de nucleație și de agent de stabilizare.
- Cerneala biocatalitică se obține prin omogenizarea prin ultrasonarea a componentelor constituite din nanoparticule de platină depuse pe biomasa bacteriană de *Shewanella oneidensis*- cu rol de agent de stabilizare, cărbune tip Vulcan XC-72R, apă ultrapură și alcool izopropilic, etapă care asigură dispersia uniformă a nanoparticule de platină în cerneala biocatalitică, acestea având o concentrație de $50\mu g/cm^2$
- Depunerea în strat subțire uniform a cernelii biocatalitice pe suprafața electrodului are loc prin peliculizare uniformă prin tehnica de aplicare standardizată a filmelor subțiri.

Avantajele procedeelelor de aplicare a metodei conform invenției constau în aceea că electrocatalizatori sunt obținuți prin recuperarea deșeurilor de catalizatorilor auto uzați, prin solubilizarea și recuperarea platinei prin metode tranziente, bioreducere cu suspensii bacteriene de *Shewanella oneidensis* MR-1, asistată în câmp electric, omogenizare și depunere în sistem automat a cernelii biocatalitice și astfel aplicarea procesului de conversia bioelectrochimică a catalizatorilor auto uzați este ecologic, nepoluant, eficient și rapid.

Rezultatele investigației, prin spectroscopie de emisie optică cu plasma cuplată inductiv (ICP-OES) au indentificat un randament de solubilizare cuprins între 38...60%.

Microscopia de transmisie electronică (TEM) a pus în evidență prezența nanoparticulelor de platină, cât și a agregatelor de nanoparticulelor de platină pe suprafața biomasei bacteriene de *Shewanella oneidensis* (figura 13).



4

Caracterizarea electrochimică realizată prin voltametrie ciclică a pus în evidență o valoare a ECSA (suprafață electrochimică activă) de 50...65m²/g.

Rezultatele investigației, prin spectroscopie dispersivă de raze X (EDX) –au evidențiat prezenta spectrului caracteristic de raze X al platinei (figura 2)

Se prezintă în continuare 1 exemplu de realizare a invenției.

1. Solubilizarea și recuperarea platinei din catalizatori auto uzați prin - metodă tranzientă

Pregătirea electrodului de lucru

200 mg de catalizator auto uzat cu concentrație de platină aproximativ 135 mg/kg (0.013%), este supus procesului de măcinare cu o moară planetară până la consistență de pulbere fină, cu granulație cuprinsă între 0.1...2 micrometri, după care pulberea este dispersată în 5 mL soluție de acid clorhidric 1M, prin ultrasonare, timp de 15...20 minute la temperatura camerei. Soluția rezultată a fost introdusă într-un aerograf cuplat la un compresor cu ajutorul căruia s-a realizat depunerea uniformă pe electrodul de lucru – care a constat într-o placuță de titan cu suprafață activă imersată în soluția de electrolit de 1.72 cm². Procesul de depunere uniformă s-a realizat prin pulverizarea cu un aerograf a soluției de 5ml obținută prin dispersarea pulberii de catalizator în soluția de acid clorhidric 1M, până la depunerea completă a acesteia.

Pregătirea sistemul electrochimic

Celulă electrochimică este alcătuită dintr-un vas de sticlă având diametrul de 5.5 mm care conține 20 mL soluție electrolit de concentrație 1M HCl și trei electrozi: electrodul de lucru descris mai sus, electrodul de referință (Ag/AgCl) având un potențial măsurat de 0.2 V vs. SHE(electrod standard de oxigen) și electrodul auxiliar care constă dintr-o bară de grafit,

Aplicarea metodei de solubilizare tranzientă.

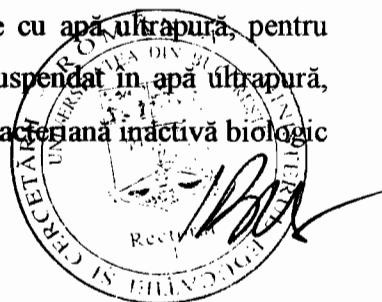
Electrozii imersați în soluția de electrolit 20 mL de concentrație 1M HCl, sunt conectați la un potentiostat controlat de un soft dedicat care asigură aplicarea metodei potențialului în trepte dreptunghiulare (figura 3), care constă în aplicarea unor potențiale în trepte la valoarea minimă 0.1...0.25 volți și la valoarea maximă 1.15...1.27 volți, precum și controlul curenților, a timpului de staționare pe fiecare treaptă (5 milisecunde) și a timpului de comutare între potențiale minime și maxime la un interval de timp de o



microsecundă (10^{-6} secunde). În urma aplicării metodei de solubilizare în regim tranzient la care timpul total de lucru a fost de 50...60 de minute, cu un număr de cicluri de 1500...1800 și un randamentul de solubilizare cuprins între 38...60% (determinat prin analiza ICP-OES), rezultă o soluție de $PtCl_6$ care urmează să fie bio redusă cu suspensie bacteriană de *Shewanella oneidensis* MR-1 (LMG 19005)

Obținerea nanoparticulelor de platină (PtNPs) prin bioreducere cu suspensie bacteriană

Prima etapă constă în creșterea culturii bacteriene de *Shewanella oneidensis* MR-1 (LMG 19005) în mediul de cultură Luria-Bertani (LB) (triptona 10g/L, NaCl 10g/L extract de drojdie 5g/L), în condiții de aerobioză, la temperatura de 26.28 °C, cu agitare la întuneric, timp de 24...30 de ore. Procesul este urmat de obținerea biomasei bacteriene care se realizează prin separare din mediul de cultura Luria-Bertani, prin centrifugare timp de 10...15 minute la viteza de 7000...8000 rot/min, după care biomasa rezultată, este spălată de două ori cu soluție tampon de bicarbonat - format de concentrație bicarbonat de sodiu 30 mM, format de sodiu 25mM și resuspendată tot în tampon bicarbonat format, astfel încât cantitatea finală de biomasă bacteriană umedă să fie cuprinsă între 1.8...2.4 g/L (g biomasă /L soluție tampon de bicarbonat format). Ulterior peste această suspensie bacteriană de 900...1100 mL se adaugă 90...110 mL soluție de $PtCl_6$ obținută prin electrosolubilizare tranzientă, astfel încât concentrația finală de soluție de $PtCl_6$ să fie cuprinsă între 1...2mM, după care în vasul de lucru sunt introduși doi electrozi de titan de aceeași dimensiune și cu aceeași suprafață imersată în lichid de 1 x 8.5 cm X 2 fete (dimensiune suspendată în lichid 1 x 8.5 cm X 2 fete), etapă urmată de conectarea electrozilor de titan inerti electrochimic, la o sursă de tensiune de 1.3...1.8 volți, timp de 20...24 de ore, după care se formează o soluție de culoare închisă care conține nanoparticule de platină și care este centrifugată la viteza de 10000...15000 rpm, timp de 10...15 minute, iar biomasa cu nanoparticule de platină este separată de supernatant, după care este spălată cu PBS(tampon fosfat salin) și apoi resuspendată în NaOH de concentrație 5...10% la o temperatură de 80...100°C timp de 5...15 minute, etapă necesară pentru a inactiva biologic biomasa bacteriană, urmata de spalare de doua ori prin centrifugare la rpm 8000...10000 rpm timp de 15...20 minute cu apă ultrapură, pentru eliminarea hidroxidului de sodiu și în final amestecul este resuspendat în apă ultrapură, rezultând astfel nanoparticule de platină pe suport de biomasa bacteriană inactivă biologic



5

cu conținut de proteine, care au rol de agent de stabilizare, în cantitate de 140...200 mg biomasă bacteriană cu un conținut de PtNPs cuprins între 1,2...1.4 mg.

Obținerea pastei de cerneala (bio)catalitica și depunerea pe electrozi

30...40 mg de biomasă bacteriană cu un conținut de PtNPs (nanoparticulele de platină depuse pe biomasă bacteriană inactivă biologic), se omogenizează cu 8...10 mg cărbune Vulcan XC-72R, 1.35...1.65 mL apă ultrapură și 90...120 μ L alcool izopropilic, prin ultrasonare, la temperatura camerei timp de 15...20 minute. Ulterior, 5 μ L cerneala biocatalitică omogenizată pentru a asigura dispersia uniformă a PtNPs, se depune în strat subțire pe suprafața electrodului cu aria de 0.07 cm², prin tehnica de aplicare standardizată a filmelor subțiri, rezultând astfel electrocatalizatori platinici, cu o suprafață electrochimică activă ECSA de 50...65m²/g.



REVEDICĂRI

1. Electrocatalizatori platinici, obținuți prin conversia bio electrochimică a catalizatorilor auto uzați, **caracterizat prin aceea că**, prezintă stabilitate și rezistență la otrăvire semnificativ îmbunătățite și o suprafață electrochimică activă ECSA de 50...65m²/g, asigurate de utilizarea nanoparticulelor de platină, de dispersia uniformă a acestora și de uniformitatea stratului catalitic depus pe electrozi.

2. Procedeu de obținere a produselor electrocatalizatori platinici, obținuți prin conversia bio electrochimică a catalizatorilor auto uzați, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, procedeul este realizat prin următoarele etape tehnologice:

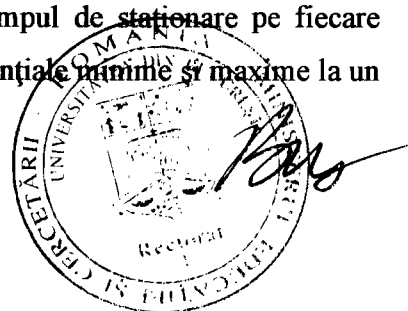
a) Solubilizarea electrotranzientă a platinei din catalizatorilor auto uzați și obținerea de PtCl₆

b) Obținerea de nanoparticule de platină pe suport bacterian, prin bioreducere cu suspensie bacteriană de *Shewanella oneidensis* MR-1, asistată în câmp electric

c) Obținerea cernelii biocatalitice

d) Omogenizarea și depunerea în strat subțire uniform a cernelii biocatalitice

3. Procedeu de obținere a produselor electrocatalizatori platinici, obținuți prin conversia bio electrochimică a catalizatorilor auto uzați, conform revendicării 1,2, **caracterizat prin aceea că**, solubilizarea și recuperarea platinei din catalizatori auto uzați, se realizează printr-o metodă de electrosolubilizare tranzientă care constă în măcinarea catalizatorilor auto uzați sub formă de pulbere fină, dispersia și omogenizarea pulberii obținute prin ultrasonare timp de 15...20 minute, urmată de depunerea uniformă a soluției pe electrodul de lucru – constând într-o placuță de titan, prin pulverizarea cu un aerograf la o presiune de 1.6...2.4 barr, etapă urmată de introducerea electrodul de lucru, a electrodul de referință (Ag/AgCl) și a electrodul auxiliar(bara de grafit) în soluție apoasă de electrolit de concentrație 1M HCl, într-o celula electrochimică și utilizarea metodei potențialului în trepte dreptunghiulare, care constă în aplicarea unor potențiale în trepte la valoarea minimă 0.1...0.25 volți și la valoarea maximă 1.15...1.27 volți, cu ajutorul unui potențiostat care are integrat un soft cu rolul de a controla potențialele, curenții, timpul de staționare pe fiecare treaptă (5 milisecunde) și timpul de comutare între potențialele minime și maxime la un



interval de timp de o microsecundă(10^{-6} secunde), pentru a asigura alternanța oxidare reducere, etapă realizată cu un număr de 1500...1800 de cicluri, corespunzător unui timp de solubilizare cuprins între 50...60 minute, rezultând o soluție de $PtCl_6$

4. Procedeu de obținere a produselor electrocatalizatori platinici, obținuți prin conversia bio electrochimică a catalizatorilor auto uzați, conform revendicării 1,2,3 **caracterizat prin aceea că**, obținerea de nanoparticule de platină se realizează prin bioreducerea soluție de hexaclorura de platină cu suspensie bacteriană de *Shewanella oneidensis* MR-1 (LMG 19005) în mediu de tampon bicarbonat format ceea ce implică o serie de mecanisme biochimice care constau în rolul enzimelor din peretele celular ca și centre de nucleație și rolul proteinelor din peretele bacterian ca agent de stabilizare al nanoparticulelor de platină, etapa asistată în câmp electric prin conectarea electrozilor de titan la o sursă de tensiune de 1.3...1.8 volți, timp de 20...24 de ore, ceea ce conduce la formarea unei soluții de culoare închisă care conține bacterii cu nanoparticule de platină, care este centrifugată la viteza de 10000...15000 rpm, timp de 10...15 minute, după care biomasa cu nanoparticule de platină este separată de supernatant, este spălată cu PBS(tampon fosfat salin) și apoi resuspendată în NaOH de concentrație 5...10% la o temperatură de 80...100°C timp de 5...15 minute, etapă necesară pentru a inactiva biologic biomasa bacteriană, urmată de spălare de două ori prin centrifugare la 8000...10000 rpm, timp de 15...20 minute cu apă ultrapură, pentru eliminarea hidroxidului de sodiu și în final amestecul este resuspendat în apă ultrapură, rezultând astfel nanoparticule de platină pe suport de biomasă bacteriană inactivă biologic cu conținut de proteine, care au rol de agent de stabilizare.

5. Procedeu de obținere a produselor electrocatalizatori platinici, obținuți prin conversia bio electrochimică a catalizatorilor auto uzați conform revendicării 1,2,3,4 **caracterizat prin aceea că**, cerneala biocatalitică este obținută din nanoparticule de platină pe suport bacterian, cărbune Vulcan XC-72R, apă ultra pură și alcool izopropilic, omogenizate prin ultrasonare timp de 15...20 minute, etapă urmată de depunere acesteia în strat subțire uniform, prin tehnica de aplicare standardizată a filmelor subțiri, proces care asigură o dispersie uniformă și o concentrație de nanoparticule de platină de $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$, rezultând electrocatalizatori platinici, care pot fi utilizați în procesele de fabricație ale pilelor de combustie.



DESENE

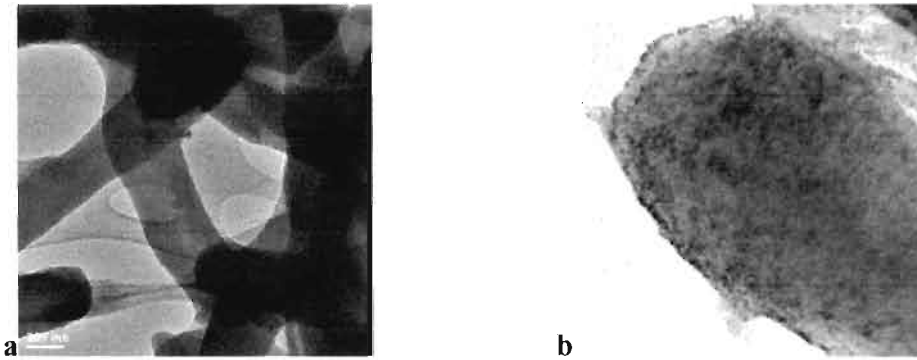


Figura 1a) si b). Imagini TEM pentru PtNPs pe suport bacterian de *Shewanella oneidensis*

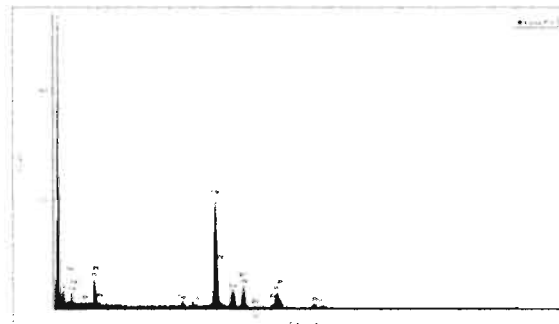


Figura 2. Spectrul EDX (spectroscopie dispersiva de raze X) pentru PtNPs pe suport bacterian de *Shewanella oneidensis*

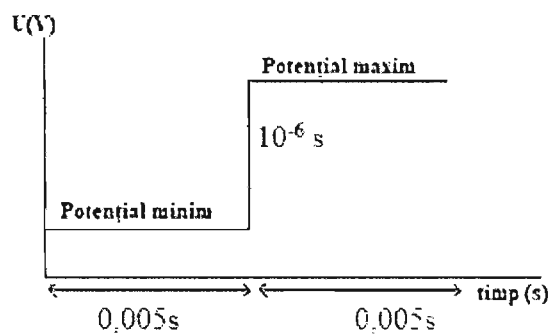


Figura 3. Metodei potentialului în trepte dreptunghiulare



Cont IBAN: RO05 TREZ 7032 0F33 5000 XXXX
Trezoreria Sector 3, București
Cod fiscal: 4266081

Serviciul Examinare de Fond: CHIMIE FARMACIE

RAPORT DE DOCUMENTARE

CBI nr. a 2021 00206	Data de depozit: 26/04/2021	Data de prioritate
----------------------	-----------------------------	--------------------

Titlul invenției	ELECTROCATALIZATORI PLATINICI OBȚINUȚI PRIN CONVERSIA BIOELECTROCHIMICĂ A CATALIZATORILOR AUTO UZAȚI ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA
------------------	---

Solicitant	UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI, ȘOS.PANDURI NR.90, SECTOR 5, BUCUREȘTI, RO
------------	---

Clasificarea cererii (Int.Cl.)	B01J23/42, B01J38/00 [2006.01]
--------------------------------	---------------------------------------

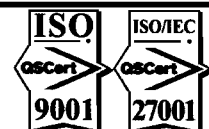
Domenii tehnice cercetate (Int.Cl.)	B01J
-------------------------------------	------

Colecții de documente de brevet cercetate	RO,US,GB,DE,EP,WO,CN,JP,FR, KR
Baze de date electronice cercetate	CS, ROPatentSearch, ESPACENET,PATENTSCOPE, EPOQUENET
Literatură non-brevet cercetată	INTERNET

Documente considerate a fi relevante

Categoria	Date de identificare a documentelor citate și, unde este cazul, indicarea pasajelor relevante	Relevant față de revendicarea nr.
A	Stephen, A.J., Rees, N.V., Mikheenko, I. and Macaskie, L.E., "Platinum and Palladium Bio-Synthesized Nanoparticles as Sustainable Fuel Cell Catalysts". Frontiers in Energy Research, 7, p.66 2019.	rev.1-5
A	Jeyaraj, M., Gurunathan, S., Qasim, M., Kang, M.H. and Kim, J.H, 2019" A comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles" Nanomaterials, 9(12), p.1719,2019	rev.1-5
A	US9643172 (B2) 2017-05-09, DAI WEI [CN],PENG JING [CN], rev.1-10	rev.1-5
A	CN110508277(A) , 2019-11-29,UNIV ZHEJIANG TECHNOLOGY, rezumat	rev.1-5

Strada Ion Ghica nr. 5, Sector 3, București, România
Telefon centrală: +40-21-306.08.00/01/02/.../28/29
Fax: +40-21-312.38.19
E-mail: office@osim.ro
www.osim.ro



Documente considerate a fi relevante - continuare		
Categoria	Date de identificare a documentelor și, unde este cazul, indicarea pasajelor relevante	Relevant față de revendicarea nr.
Unitatea invenției (art.18)		
Observații:		

Data redactării: 22.06.2022

Examinator,
PITU MARCELA

Litere sau semne, conform ST.14, asociate categoriilor de documente citate	
<p>A - Document care definește stadiul general al tehnicii și care nu este considerat de relevanță particulară;</p> <p>D - Document menționat deja în descrierea cererii de brevet de invenție pentru care este efectuată cercetarea documentară;</p> <p>E - Document de brevet de invenție având o dată de depozit sau de prioritate anterioară datei de depozit a cererii în curs de documentare, dar care a fost publicat la sau după data de depozit a acestei cereri, document al cărui conținut ar constitui un stadiu al tehnicii relevant;</p> <p>L - Document care poate pune în discuție data priorității/lor invocată/e sau care este citat pentru stabilirea datei de publicare a altui document citat sau pentru un motiv special (se va indica motivul);</p> <p>O - Document care se referă la o dezvoltare orală, utilizare, expunere, etc;</p>	<p>P - Document publicat la o dată aflată între data de depozit a cererii și data de prioritate invocată;</p> <p>T - Document publicat ulterior datei de depozit sau datei de prioritate a cererii și care nu este în contradicție cu aceasta, citat pentru mai buna înțelegere a principiului sau teoriei care fundamentează invenția;</p> <p>X - document de relevanță particulară; invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau nu poate fi considerată ca implicând o activitate inventivă, când documentul este luat în considerare singur;</p> <p>Y - document de relevanță particulară; invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând o activitate inventivă, când documentul este combinat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași categorie, o astfel de combinație fiind evidentă unei persoane de specialitate;</p> <p>& - document care face parte din aceeași familie de brevete de invenție.</p>