



(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 GHIORGHÎĂ,
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. Procedeu, conform invenției, 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 doua, de eliminare a

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

Revendicări: 3
Figuri: 4



OFICIUL NAȚIONAL DE BREVET SI MARCI
 Cerere de brevet de invenție
 Nr. a 2021 00510
 depozit 2.6.08.2021

Descrierea invenției:

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

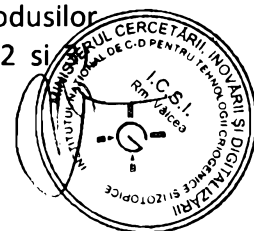
Inventia se refera la prepararea silicei mezoporoase si a silicei mezoporoase functionalizata cu grupari amino si prezinta procedeul si metodele de obtinere a acestora. In sinteza se utilizeaza ca agent de dirijare a structurii o substanta tensioactiva, Bromura de N,N,N-trimetilhexadecan-1-amoniu, denumita uzual bromura de cetiltrimetilamoniu (CTAB), iar ca surse de siliciu Tetraetoxisilan (tetraetilortosilicat - TEOS). Pentru sinteza silicei functionalizate s-a folosit, in plus, 3-(Trietoxisilil)propan-1-amina (aminopropiltriethoxisilan - APTES). Acest compus posedea gruparea amino legata la siliciu printr-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 medicamentoase prin intermediul sistemelor cu eliberare controlata; ca absorbanti in tehnologiile de depoluare; ca suport pentru catalizatori; ca filler 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]

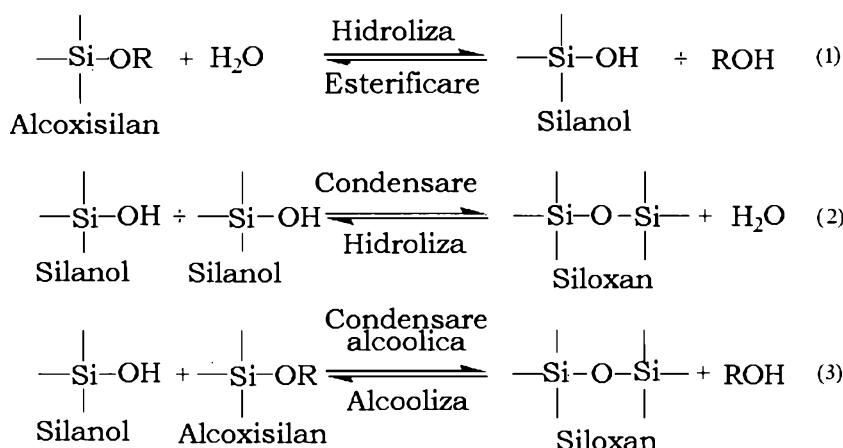
Incepand din anii 1990, de la descoperirea MCM (Mobile Crystalline Materials) de catre Mobil Oil Corporation si a SBA (Santa Barbara Amorphous), studiul silicelor mezoporoase cu structura ordonata s-a dezvoltat continuu. S-au obtinut materiale mezoporoase cu diferite structuri: MCM-41, cu pori cilindrici, 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 diferentiaza atat prin geometia 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, substante organice cu caracter surfactant, capabile sa formeze micle in solutie. Surfactantii pot fi ionici: cationici (saruri de alchilamoniu) si anionici (alchil fosfati, sulfati sau sulfonati), sau neutri (copolimeri tribloc de tip Pluronic). MCM este sintetizat de obicei folosind surfactant cationic, in mediu bazic, iar in sinteza SBA se foloseste ca agent de dirijare a structurii surfactant neutru, in mediu 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 (ecuatia 1) si condensare a produsilor de hidroliza, prin care se formeaza o retea de legaturi siloxan: Si-O-Si (ecuatia 2 si 3). Procesul decurge in cataliza acida sau bazica. [7, 8]



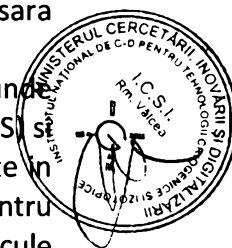
[Handwritten signature]



Mecanismul general de formare a silicelor mezoporoase ordonate este initiat de formarea micelilor de surfactant, prin autoasamblarea moleculelor tensioactive ale surfactantului in mediu bazic, la atingerea concentratiei critice de formare a micelilor (CMC). Ulterior, adaugarea in solutie a precursorului de silice conduce la formarea unui invelis de silice in jurul micelilor 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 micelilor 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]

Sinteza 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, sinteza 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 extraxctie a agentului tensioactiv (CTAB) este consumatoare de timp, energie si resurse (apa necesara pentru racirea refrigerentului).

O metoda de sinteza a nanoparticulelor de silice functionalizata, asistata de microunde (US 2014/0356621 A1), propune hidroliza precursorilor de silice tetrametilortosilicat (TMOS) si tetraetil ortosilicat (TEOS) in mediu 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 signature]

Aceasta metoda, spre deosebire de cea propusa de noi, initiaza hidroliza precursorilor de silice in mediu acid, promoveaza condensarea speciilor silan in prezenta microundelor si 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 reseaua de silice mezoporoasa, sub forma de nanoparticule, in jurul micelilor 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 micelilor de surfactant din porii silicei. Initial s-a permis formarea micelilor 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 mentinere 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, consta in **scurtarea timpului de preparare** a silicei mezoporoase si **scaderea consumului de resurse** (energie si apa de racire), fara a afecta calitatea materialului obtinut.

Sinteza silicei mezoporoase functionalizate cu grupari amino s-a facut prin copolimerizarea a doi precursori de silice, Tetraetoxisilan si 3-(Trietoxisilil)propan-1-amina, in solutie alcoolica si cataliza bazica (NaOH). Intr-o solutie de apa si alcool etilic (4:1 in raport volumic) se adauga surfactantul Bromura de N,N,N-trimetilhexadecan-1-amoniu si se omogenizeaza prin agitare magnetica. Dupa 5 minute se adauga NaOH si se mai agita 5-10 minute pentru formarea micelilor. Se adauga, in picatura si sub agitare continua, cantitatea stabilita de Tetraetoxisilan si in continuare cea de 3-(Trietoxisilil)propan-1-amina; raportul molar intre cei doi precursori de silice Tetraetoxisilan : 3-(Trietoxisilil)propan-1-amina este de aproximativ **2,4**. Se creste temperatura amestecului de reactie la 70°C si se mentine amestecul la aceasta temperatura, sub agitare continua, timp de 3 ore. Compusul format se separa prin filtrare pe palnia de filtrare cu frita G2, se spala pe filtru si se usuca la etuva, la vid, la 60°C. Pulberea obtinuta se mojareaza si se introduce in balonul instalatiei de reflux impreuna cu cantitati stabilite de apa, dioxan si acid clorhidric. Se fierbe la reflux, la 110°C, timp de 5 ore. Se filtreaza produsul obtinut pe palnie cu frita G2, se spala pe filtru si se usuca in etuva cu vid, la 60°C, timp de 3 zile.

Problema tehnica rezolvata prin aceasta sinteza consta in obtinerea nanoparticulelor de silice mezoporoasa functionalizata cu grupari amino in timp mai scurt si utilizand reactivi cu toxicitate redusa.

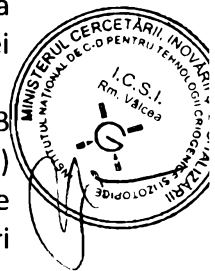
Pentru producerea silicei mezoporoase functionalizate cu grupari amino s-a folosit o metoda de sinteza directa, in care precursorul care contine grupari amino (3-(Trietoxisilil)propan-1-amina, APTES) cocondensaza cu celalalt precursor de silice (Tetraetoxisilan, TEOS). **Avantajul metodei** consta in obtinerea unui material sub forma **de nanoparticule sferice de silice cu un continut ajustabil de grupari amino** inglobate in structura de silice, in functie 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 asemanatoare. Aceasta silice poate fi folosita ca atare sau poate lega alti compusi prin intermediul gruparilor amino de pe suprafata.

Materialele obtinute prin cele doua metode de sinteza [Fig. 1 a) si b)], au fost caracterizate prin analiza elementala, spectroscopie de infrarosu (FTIR), microscopie electronica (SEM) si absorbtie de azot (metoda BET).

Exemplul 1

Determinarea compozitiei silicei mezoporoase obtinute s-a facut prin analiza elementala utilizand un aparat **Flash 2000** (Thermo Scientific, UK) cu coloana de separare Poropak Q si detector TCD. S-au analizat cantitativ urmatoarele elemente: carbon (C), hidrogen (H) si azot (N). Aceste elemente nu sunt caracteristice silicei (SiO₂). Ele se pot intalni in compozitia silicei mezoporoase doar ca urmare a hidrolizei incomplete a precursorilor de silice (C si H), eliminarii incomplete a surfactantului (C, H, N) sau prezentei gruparilor reactive hidroxil (OH) pe suprafata 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) si (3) silicea din care s-a extras CTAB in cuptorul cu microunde, cu timpi de incalzire la microunde diferiti: 6, 4 sau 2 ore (MSW 6h, MSW 4h si MSW2h) si (4) silicea functionalizata cu grupari amino (MS-NH₂). Rezultatele sunt prezentate in Tabelul 1. Se observa o scadere semnificativa a procentului de carbon, dar si a cantitatii de hidrogen si azot la compusii din



Handwritten signature: Ioan Mihail Zorica

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 compozitia $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 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 $3300\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, cuprinde vibratiile de intindere a legaturii N-H (cand gruparile NH_2 participa la legaturi de hidrogen) si absorbtile 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 elimina orice urma de apa adsorbita pe suprafata silicei.

Exemplul 3

Imaginile 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 Quantachrome Autosorb 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 $2,97\text{ nm}$ pentru MS II si de $2,96\text{ nm}$ pentru MSW, valori ce se incadreaza in domeniul mezopozilor.



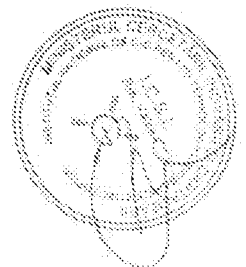
[Handwritten signatures]

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-NH ₂	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



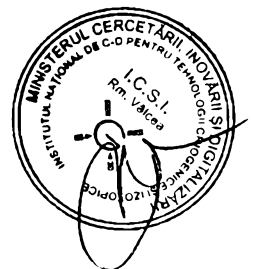
Handwritten signature and initials, possibly reading 'Zahra' or similar.

27

Revendicari: 3

Tabele: 2

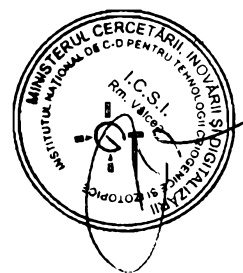
Figuri: 4



Handwritten signature: Jacob PRM with Zdr A.E.

Revendicari

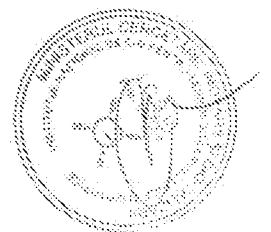
1. Metoda de sinteza a nanoparticulelor de silice mezoporoasa cu pori cilindrici paraleli si morfologie hexagonala realizata in doua etape:
 - sinteza structurii de silice in jurul micelilor template de Bromura de N,N,N-trimetilhexadecan-1-amoniu;
 - extractia moleculelor de Bromura de N,N,N-trimetilhexadecan-1-amoniu 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 retea 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 nanocompozite cu aplicatii in dispozitive de productie si stocare a energie (pile de combustie si baterii).



[Handwritten signature]



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



Prof. Dr. Zoltan Kovacs
Dr. AC

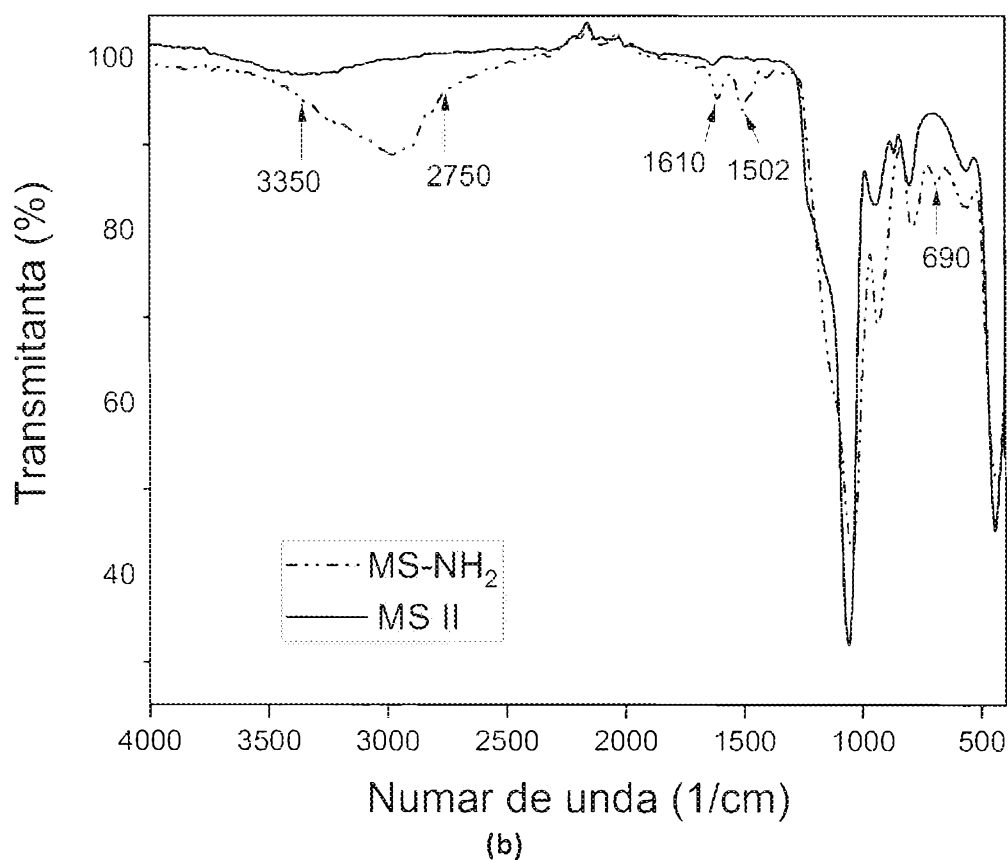
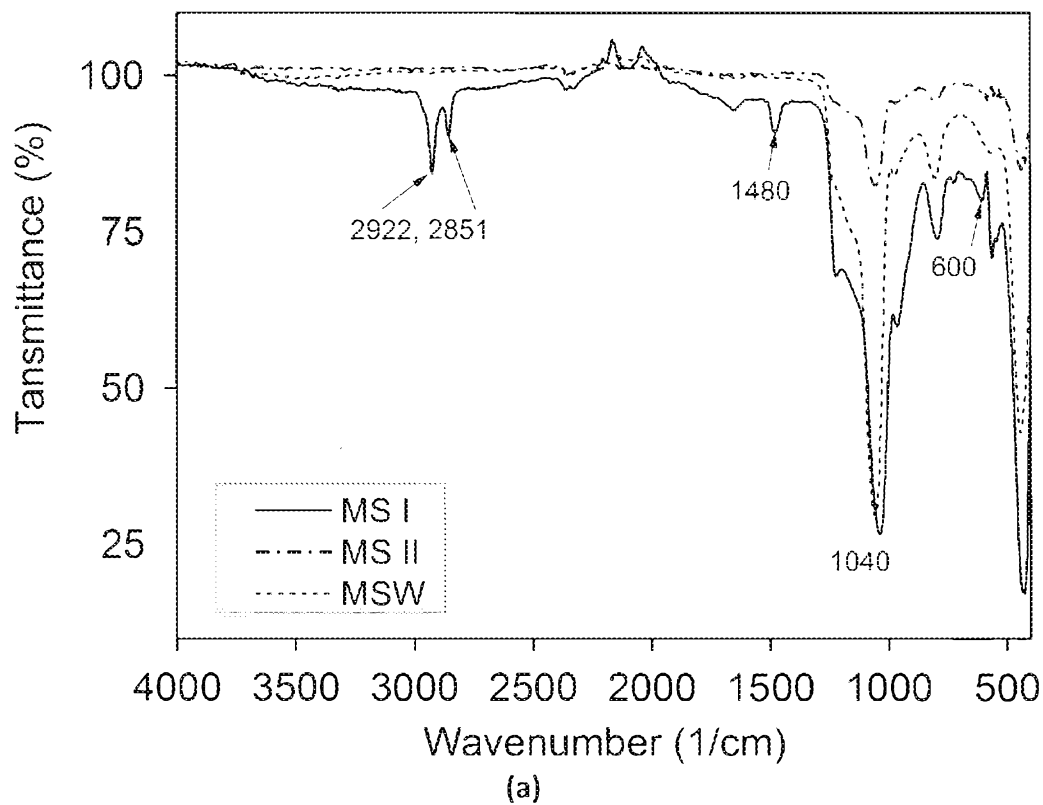
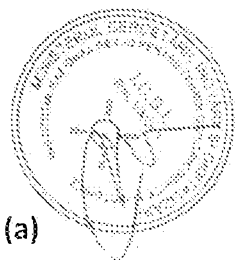
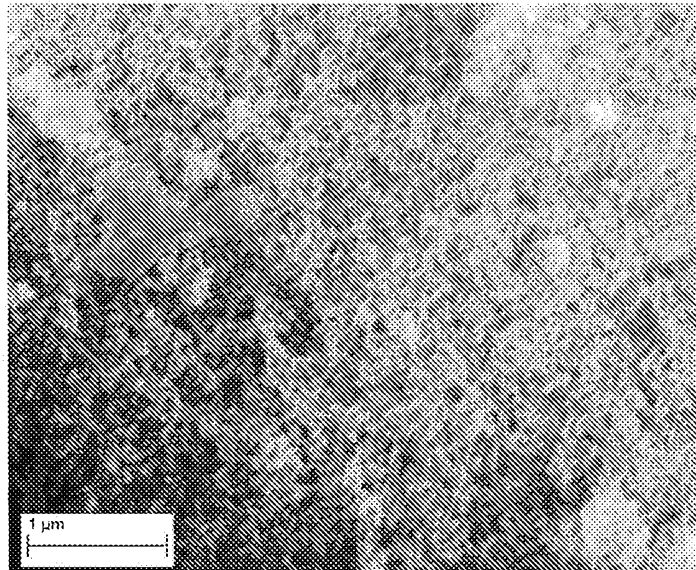


Fig.2. Spectrele FTIR inregistrate in transmitanta, suprapuse pentru comparatie astfel: **(a)** silica meziporoasa cu CTAB in pori (MS I), silica meziporoasa din care s-a extras surfactantul la reflux (MS II) si prin incalzire la microunde (MSW) si **(b)** silica meziporoasa (MS II) si silica functionalizata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



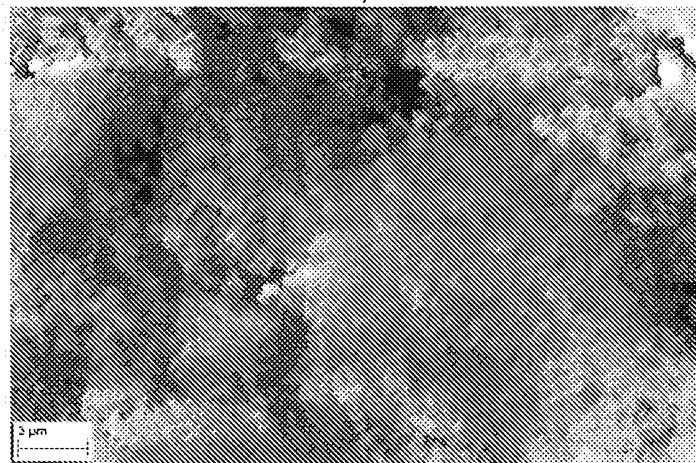
Coordonator de proiect



a)

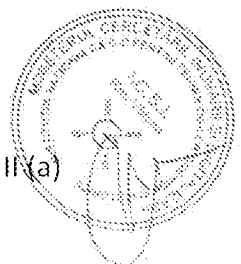


b)



c)

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).



Prof. Dr. habil. Zoltan H. E.

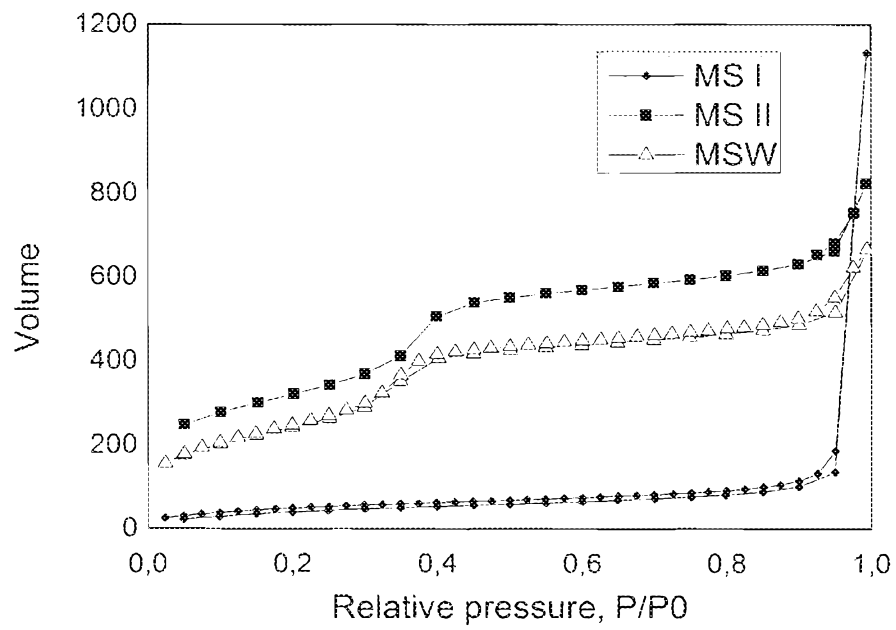
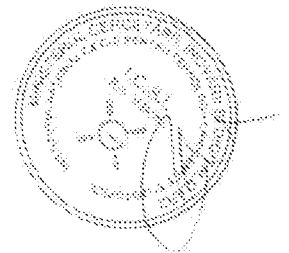


Fig. 4. Izotermele de absorbție pentru probele de silice cu surfactant (MS I), cele din care surfactantul a fost extras la reflux (MS II) și silicea din care surfactantul a fost extras la microunde (MSW).



Handwritten signature and text, possibly indicating a date or location.