



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00571**

(22) Data de depozit: **01.08.2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.06.2014** BOPI nr. **6/2014**

(41) Data publicării cererii:
30.01.2013 BOPI nr. **1/2013**

(73) Titular:
• **ORBECI CRISTINA, STR.REPUBLICII NR.40, BL.V, SC.A, ET.3, AP.16, FIENI, DB, RO;**
• **UNTEA ION, ALEEA CRICOVUL DULCE NR.3, BL.15, SC.2, ET.2, AP.30, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **NECHIFOR GHEORGHE, ALEEA SLĂȚIOARA NR.4, BL.C 2, SC.2, ET.1, AP.19, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **ORBECI CRISTINA, STR.REPUBLICII NR.40, BL.V, SC.A, ET.3, AP.16, FIENI, DB, RO;**
• **UNTEA ION, ALEEA CRICOVUL DULCE NR.3, BL.15, SC.2, ET.2, AP.30, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **NECHIFOR GHEORGHE, ALEEA SLĂȚIOARA NR.4, BL.C 2, SC.2, ET.1, AP.19, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 201296683 Y; US 5118422 A

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI SISTEM FOTOCATALITIC PENTRU EPURAREA AVANSATĂ A APELOR REZIDUALE**



RO 128097 B1

1 Invenția se referă la un sistem fotocatalitic, care lărgiște gama catalizatorilor utilizați
în epurarea avansată a apelor reziduale și constituie o alternativă cu mari perspective de
3 aplicare, datorită eficienței ridicate în proces și simplității metodei de preparare. Prezenta
invenție se referă la obținerea unui nou fotocatalizator, prin utilizarea fibrei de sticlă, ca
5 material suport, și a soluției de silicat de sodiu, ca liant pentru depunerea dioxidului de titan.

Se cunosc, din stadiul tehnicii, diferite procedee de epurare avansată a apelor uzate,
7 care au dezavantajul unor costuri ridicate, generare de subproduse (de exemplu, nămol, în
cantități mari, a căror tratare și, eventual, incinerare necesită tehnologii avansate, energo-
9 intensive și costisitoare).

Procedeele de oxidare avansată (Advanced Oxidation Processes) sunt tehnologii a
11 căror eficiență este recunoscută pentru epurarea apelor reziduale care conțin compuși
organici nebiodegradabili sau greu biodegradabili și cu toxicitate ridicată. Procesele de oxi-
13 dare avansată sunt: fotoliza, fotocataliza omogenă și fotocataliza eterogenă. Optimizarea
proceselor de fotodegradare reprezintă un subiect intens studiat în cercetarea științifică și
15 vizează obținerea unor materiale cu proprietăți caracteristice (cristalinitate, dimensiunea
cristalitelor, suprafața specifică, defecte interstițiale sau de suprafață etc.) care să confere
17 sistemelor fotocatalitice următoarele avantaje: eficiență ridicată, timp îndelungat de funcțio-
nare, posibilitate de utilizare la scară industrială și obținere la un preț de cost scăzut.

Fotocataliza definită ca „tehnologie verde” reprezintă una dintre principalele provocări
19 în domeniul tratării/decontaminării aerului și apei. Principiul său de bază constă în acțiunea
simultană a luminii și a unui catalizator (semiconductor), care permite distrugerea mole-
21 culilor de poluanți, fără a degrada mediul înconjurător. Catalizatorul cel mai des folosit este
dioxidul de titan (TiO_2), care este non-toxic și eficient din punct de vedere economic. Din
23 acest punct de vedere, fotocataliza este una dintre tehnologiile care respectă mediul.

Fotocataliza este o metodă promițătoare, putând fi astfel utilizată la fotodegradarea
25 a diferiți compuși organici, persistenti în apă și în aer. Principiul fotocatalizei constă în
27 mineralizarea compușilor organici până la CO_2 și H_2O , prin iradiere UV(VIS) în prezența unui
fotocatalizator sensibil la radiații din acest domeniu.

Fotocataliza face parte din categoria procedeelelor de oxidare avansată, care sunt
29 utilizate pentru a distruge compuși toxici, refractari la eliminarea din apele reziduale sau din
apele naturale contaminate. Procesele fotocatalitice pot fi utilizate atât ca etape de pretratare
31 (înainte de etapa biologică pentru transformarea contaminanților rezistenți la biodegradare),
precum și ca procese de posttratare (pentru obținerea unui efluent cu o compoziție impusă
33 la deversare în emisar, prin normativele în vigoare). În ultimele decenii, interesul în utilizarea
semiconductorilor în procese de fotocataliză a crescut în mod deosebit, atenția cercetătorilor
35 îndreptându-se în următoarele direcții: înțelegerea mecanismelor de oxidare fotocatalitică
în prezența radiațiilor UV sau solare, în prezența oxidanților; obținerea unor catalizatori cu
37 o eficiență de foto-oxidare ridicată; studiul comportării unor contaminanți organici în condiții
de oxidare fotocatalitică; optimizarea construcției reactorilor de oxidare (tipul de lampă
39 utilizată, geometria reactorului, regimul de curgere).

Avantajele metodelor catalitice față de metodele clasice de epurare sunt următoarele:
41 - transferul poluantului nu se face doar dintr-o fază în alta (ca, de exemplu, în cazul
43 adsorbției pe cărbune activ), ci are loc o transformare chimică a poluantului respectiv;
- se poate produce mineralizarea totală a compusului organic toxic;
45 - nu se generează nămol, deci nu necesită costuri suplimentare pentru eliminare;
- se aplică la degradarea compușilor organici refractari, care nu pot fi îndepărtați prin
47 metodele convenționale;
- degradarea compușilor refractari presupune fie mineralizarea completă a acestora,
49 fie o etapă de pretratare, prin transformarea în compuși care pot fi eliminați prin metode
convenționale (de exemplu, epurare biologică);

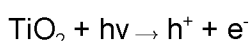
RO 128097 B1

- se pot aplica pentru tratarea contaminanților prezenți în efluent, în concentrații reduse (de ordinul ppb); nu se formează subproduși sau aceștia rezultă în cantități reduse; 1
- sunt ideale pentru diminuarea prezentei compușilor formați în procesele convenționale; 3
- îmbunătățește calitățile organoleptice ale apei tratate în scopul potabilizării; 5
- există situații în care consumul energetic este mai mic decât în alte procese (ca, de exemplu, în incinerare). 7

Schema simplificată a procesului de fotocataliză este prezentată în fig. 1.

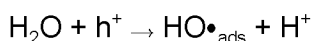
Particulele purtătoare de sarcini pozitive și negative se găsesc în banda de valență, respectiv, de conducție. În cele mai multe cazuri, A (acceptorul de electroni) este oxigenul, iar D (donorul de electroni) este apa. În acest caz: $A^{\bullet-}$ este $O_2^{\bullet-}$ iar D^{\bullet} este HO^{\bullet} . 9 11

Iradieră cu fotoni ($h\nu$), care posedă o energie mai mare decât diferența de energie dintre cele două benzi (de valență și de conducție), poate genera, în interiorul semiconductorului, perechi purtătoare de electroni (notate e^-) și goluri (notate h^+ , încărcate pozitiv): 13 15



După ce purtătorii de sarcini ajung la suprafața fotocatalizatorului, aceștia participă, împreună cu moleculele organice, la reacții de oxidoreducere, atunci când potențialele redox ale donorului și acceptorului de electroni se află în intervalul energetic corespunzător distanței dintre cele două benzi. Totuși, înainte ca electronii și golurile să ajungă la suprafață, există o mare probabilitate ca aceștia să se recombine, ceea ce determină o scădere a eficienței globale a procesului și la o conversie fotochimică inefficientă a luminii. 17 19 21

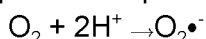
Poziția benzilor energetice de valență și de conducție determină, dacă este termodinamic posibil, generarea de purtători de sarcină într-un anumit sistem redox. O caracteristică a semiconductorilor pe bază de oxizi metalici este aceea că golurile au un potențial de oxidare ridicat, ceea ce permite oxidarea moleculelor de apă cu formarea unui radical hidroxil, conform reacției: 23 25 27



În continuare, acești radicali reacționează cu molecule organice, cu formarea unor compuși minerali simpli. 29

Oxidarea fotocatalitică prezintă o serie de dezavantaje, datorate, în primul rând, cantității mari de energie radiantă, pierdută în procesele nedorite de recombinare $e^- - h^+$, mecanismul ideal, pentru speciile primare, fiind deplasarea acestora către suprafață și generarea altor specii reactive (radicali hidroxil, anioni ai radicalului superoxid). Procesului de recombinare acționează în detrimentul procesului fotocatalitic, energia fotonului fiind pierdută sub formă de căldură, iar eficiența globală a procesului (număr reacții chimice primare/foton absorbit) se reduce destul de mult. 31 33 35 37

Una dintre modalitățile prin care acest inconvenient ar putea fi depășit constă în utilizarea unui acceptor de electroni eficient, care să fie capabil să capteze electronii și să înhibe procesul de recombinare. Dintre aceștia, cel mai cunoscut și mai eficient acceptor de electroni este oxigenul, care poate accepta electronii conform reacției: 39 41



În medii acide ($pH = 3$), anionul radical superoxid este protonat, cu formarea radicalului de hidroxid HO_2^{\bullet} : 43



care, prin descompunere, generează peroxid de hidrogen:

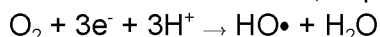


Reducerea fotocatalitică a H_2O_2 conduce la generarea radicalilor hidroxil:

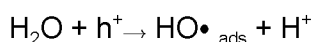


RO 128097 B1

1 În acest lanț de reacții, o particulă puternic reducătoare (e^-) generează o particulă
2 puternic oxidantă ($HO\bullet$), măbind viteza de descompunere prin intermediul agentului oxidant
3 H_2O_2 . Pe de altă parte, peroxidul de hidrogen poate reacționa cu un gol și astfel viteza de
4 descompunere a compusului organic este micșorată. Oxigenul reacționează cu electronii
5 formați în urma iradierii cu fotoni a semiconductorului, după reacția globală:



7 Generarea de $HO\bullet$ se datorează și reacției dintre moleculele de apă și goluri, conform
8 reacției:



9 Consumul de fotoni pe mol de electroni generați și pe molecula de compus organic
10 degradat stă la baza caracterizării cantitative a procesului fotocatalitic. Eficiența procesului
11 se datorează unei viteze mari de oxidare, datorită implicării în degradarea compușilor
12 organici a radicalilor generați în urma reacțiilor descrise mai sus și, în special, a radicalilor
13 $HO\bullet$ (viteza de reacție, în cazul radicalilor $HO\bullet$, este de $10^6 \dots 10^{12}$ mai mare decât în cazul
14 altor oxidanți, ca, de exemplu, O_3).

15 Procesele fotocatalitice nu pot fi aplicate pentru tratarea compușilor cu proprietăți
16 adsorbitive sau a celor care formează suspensii, care pot diminua eficiența cuantică prin pier-
17 derea de energie radiantă prin dispersie și/sau adsorbție competitivă. Cerințele asociate unei
18 eficiențe mari de degradare a compușilor organici din apele reziduale, corelate cu necesi-
19 tatea simplificării metodologiei de lucru, au impus ca cercetarea în vederea identificării de
20 noi tehnici de lucru să se intensifice foarte mult în ultimul deceniu.

21 Utilizarea membranelor de micro și ultrafiltrare în procesul de tratare a apei reprezintă
22 o metodă modernă de producere a apei potabile, precum și de epurare a apelor reziduale.
23 Deoarece membranele clasice au anumite inconveniente referitoare la tendința de a pierde
24 material și de trecere a substanțelor organice prin porii creați, recent s-a dezvoltat o nouă
25 tehnică, cea a nanotehnologiilor, care au un mare potențial în domeniul separărilor mole-
26 culare, oferind totodată materiale cu structura controlată. În acest sens, particulele nano-
27 metrice de dioxid de titan sunt fotocatalizatori eficienți, dar utilizarea dioxidului de titan de
28 dimensiuni nano ca fotocatalizator este dificilă, datorită problemelor pe care le implică
29 separarea și recuperarea acestuia.

30 Dezvoltarea unor noi tehnologii de realizare a unor materiale oxidice nanostructurate
31 pe bază de TiO_2 constituie o tendință nouă a cercetării științifice. Aceasta se referă la
32 obținerea unor nanomateriale cu TiO_2 prin oxidare anodică și senzitivizarea acestuia printr-o
33 tehnică de oxidare catodică, pentru aplicații la realizarea dispozitivelor fotovoltaice cu efi-
34 ciență crescută și integrarea acestora în tehnologia de realizare a celulelor solare pe substrat
35 de siliciu. Semiconductorii nanostructurați, ansamblurile (hibride) organice și anorganice
36 prezintă oportunități noi, pentru a proiecta a treia generație de dispozitive de conversie a
37 energiei luminoase. De asemenea, un material oxidic cu mare potențial aplicativ în foarte
38 multe domenii este TiO_2 , datorită rezistenței chimice sporite, fotostabilității și proprietăților
39 ecologice ale acestuia. În literatura de specialitate, pentru sinteza filmelor nanostructurate
40 de TiO_2 , sunt raportate o serie de metode: metoda electrochimică (anodizarea unui film
41 subțire de titan sau anodizarea foliei de titan); sinteza hidrotermală; metoda sol-gel.
42 Frecvent, pentru îmbunătățirea performanțelor celulelor solare, realizate pe TiO_2 nanoporos,
43 se adaugă substanțe senzitivizante. Metodele practicate frecvent pentru sinteza TiO_2 sunt:
44 metoda sol-gel, sinteza hidrotermală clasică sau în câmp de microunde, asistat ultrasonic.
45 După sinteză, aceste materiale pot fi utilizate în diverse domenii precum: decontaminarea
46 aerului - nanocristale de TiO_2 , nedopate și dopate; în medicină, protector al sistemului
47 imunitar al celulelor hepatice, biomateriale, pe bază de ciclodextrine și lipozomi, conjugate
48 cu TiO_2 , dopat sau nedopat; pentru potabilizarea apei, compozite pe bază de zeoliți naturali
49 funcționalizați cu TiO_2 , dopat sau nedopat.

RO 128097 B1

Pentru a fi utilizați în fotocataliză, semiconductorii trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să fie stabili, ieftini și netoxici; să rămână nemodificați calitativ și cantitativ, la sfârșitul procesului; să formeze perechii electron/gol, prin absorbția fotonilor cu o energie mai mare sau egală cu energia necesară migrării unui electron din banda de valență în banda de conducție; energia fotonului să nu fie înmagazinată în produșii finali.

Cel mai important criteriu, pe care trebuie să-l respecte un bun semiconductor, pentru a putea degrada un compus organic prin procese fotocatalitice, este ca potențialul redox al cuplului $H_2O/HO\cdot$ să fie în domeniul energetic corespunzător celor două benzi. Materialele care îndeplinesc această condiție sunt: TiO_2 ($E_g = 3,2$ eV), WO_3 ($E_g = 2,8$ eV), $SrTiO_3$ ($E_g = 3,2$ eV), $\alpha-Fe_2O_3$ ($E_g = 3,1$ eV), ZnO ($E_g = 3,2$ eV) și ZnS ($E_g = 3,2$ eV).

Din aceste considerente, semiconductorii utilizați în fotocataliză pot fi oxizi, sulfuri, selenuri, fosfuri metalice. Capacitatea unui semiconductor de a transfera electroni fotoinduși către o particulă adsorbită este guvernată de poziția benzii de energie a semiconductorului și de potențialul redox al adsorbanților. Activarea reciprocă a semiconductorilor în "tandemuri" depinde, de asemenea, de lungimea și poziționarea benzilor interzise.

Dioxidul de titan este cel mai utilizat fotocatalizator, datorită multiplelor avantaje pe care le deține: este inert chimic și biologic, stabil la fotocoroziune și coroziune chimică, poate lucra într-un domeniu larg de pH.

Dioxidul de titan există în următoarele forme cristalografice, metastabile: anatas, rutil și brukit. Brukitul există foarte rar, în comparație cu anatasul și rutilul, și spre deosebire de acestea, acesta nu prezintă nici activitate fotocatalitică. Anatasul este mai fotoreactiv decât rutilul, având o lățime a benzii de tranziție de 3,2 eV, față de rutil, care are o bandă de tranziție de 3 eV. Lățimea benzii determină valoarea lungimii de undă a luminii care poate fi absorbită de semiconductor. Astfel, pentru inducerea reacțiilor fotocatalitice, dioxidul de titan poate absorbi numai radiații din domeniul ultraviolet cu lungimi de undă mai mici de 413 nm, pentru rutil, sau 388 nm, pentru anatas. Dimensiunile particulelor de TiO_2 se află în intervalul de 30...300 nm, dimensiuni care impun costuri mari atât pentru echipamentele de separare, cât și pentru operarea și întreținerea acestora. Această etapă costisitoare poate fi evitată prin utilizarea reactoarelor cu catalizator în strat fluidizat sau în strat fix, în măsura în care activitatea catalizatorului nu este puternic diminuată în noile condiții (prin reducerea eficienței transferului de masă).

Dioxidul de titan poate fi folosit sub formă de suspensie sau fixat pe un suport. Avantajul utilizării sub formă de particule fin dispersate este acela al unei suprafețe mari de contact și deci a unui bun transfer de masă. În același timp însă, această formă prezintă și marele dezavantaj al unei viteze de sedimentare foarte reduse care face ca îndepărtarea sa din sistemul catalizator-apă epurată să fie foarte dificilă. Din acest motiv, separarea trebuie făcută prin reținerea dioxidului de titan pe filtre foarte fine. În condițiile în care dioxidul de titan este depus pe un suport, se elimină necesitatea găsirii unor metode eficiente de separare a fotocatalizatorului, la sfârșitul procesului. Cercetările efectuate până în prezent au fost axate pe următoarele aspecte: determinarea formei optime a membranei, pentru a asigura un bun transfer masic și pentru a permite penetrarea radiației UV; perfecționarea metodei de aplicare a TiO_2 pe suport, pentru a susține activitatea catalitică și pentru a prezenta rezistența la eroziune; proiectarea, construirea și evaluarea unei instalații la scară pilot.

Fixarea pe un suport a catalizatorului de dioxid de titan prezintă aceeași problemă din punct de vedere al accesului golurilor la suprafață. În cazul în care stratul de dioxid de titan este foarte subțire (particule de dimensiuni foarte mici), numai o parte din lumina incidentă va fi absorbită.

1 Penetrarea luminii la suprafața particulelor depinde de caracteristicile sistemului fază
lichidă - catalizator; concentrația suspensiei în TiO_2 , respectiv, gradul de acoperire a supor-
3 tului; diametrul particulelor de TiO_2 . Cu cât dimensiunile particulelor de fotocatalizator sunt
mai mici și concentrația lor este mai mare, deci, distanța de penetrare a radiației va fi dimi-
5 nuată, datorită dispersiei. Astfel, pentru a înregistra o eficiență ridicată de degradare, pentru
un sistem catalizator în suspensie - apa poluată, raportul între volumul suspensiei și supra-
7 fața sursei de lumină nu trebuie să fie mare, astfel încât distanța pe care trebuie să o
parcurească radiația luminoasă până la particule să fie mică.

9 Utilizarea filmelor subțiri de TiO_2 în procesele de degradare a poluanților din apele
uzate este o direcție nouă de cercetare, însă reprezintă o cale de asigurare a implementării
11 rezultatelor în procesele industriale. Aplicațiile fotocatalitice ale TiO_2 în depoluarea apelor
uzate, care conțin coloranți și metale grele, sunt relativ noi și acestea sunt bazate pe combi-
13 narea proprietăților optice, chimice și electrice ale fotocatalizatorului.

15 Activitatea TiO_2 atât în domeniul ultraviolet, cât și vizibil, depinde atât de prezența
diverselor adaosuri, cât și de metoda de preparare. Reproducibilitatea și stabilitatea
fotocatalizatorilor obținuți prin diverse metode sunt elemente de bază în aplicarea degradării
17 fotocatalitice a compușilor organici la scară industrială.

19 Deși au fost studiate și elaborate un număr mare de procedee de epurare a apelor
reziduale cu conținut de compuși organici, puține dintre acestea și-au găsit aplicații practice,
fiind ori foarte costisitoare, ori ineficiente. În cadrul proceselor de degradare avansată a
21 compușilor organici din ape uzate, se utilizează o serie de agenți oxidanți, care ajută la
eliminarea diferiților poluanți anorganici sau organici. Scopul oxidării este de a converti
23 compușii chimici, nedoriiți, în alți compuși mai puțin nocivi.

25 Procesele fotocatalitice, care decurg în prezența pulberilor de dioxid de titan, prezintă
câteva limitări practice, legate de separarea nanoparticulelor de TiO_2 . Acest neajuns se
înlătură prin imobilizarea pulberilor de dioxid de titan sub formă de straturi subțiri. De aceea,
27 investigațiile experimentale din ultimii ani sunt orientate către utilizarea filmelor subțiri, în
locul pulberilor. Acest proces face posibilă utilizarea fotocatalizei eterogene la nivel industrial,
29 eliminând principalele probleme datorate pulberilor: necesitatea etapei de filtrare, utilizarea
unui sistem în curgere continuă, aglomerarea particulelor de catalizator, în special, la
31 concentrații mari. Eficiența acestor procese este mai mică decât în cazul utilizării pulberilor,
astfel că se impune găsirea unor condiții optime în care eficiența fotodegradării să facă
33 posibilă aplicarea acestor procese la nivel industrial.

35 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, este aceea a realizării unui sistem
fotocatalitic care să permită obținerea unei eficiențe ridicate în epurarea apelor reziduale.

37 Utilizarea materialelor nanostructurate, în practica curentă, impune existența unor
caracteristici esențiale, pentru sporirea eficienței utilizării acestora. Astfel, pentru ca
nanoparticulele să poată avea o eficiență ridicată în practică, trebuie să posede următoarele
39 caracteristici: puritate înaltă și compoziții chimice unitare; mărimea nanoparticulelor trebuie
să se înscrie într-o distribuție uniformă îngustă și să fie controlabilă; forma și morfologia
41 nanoparticulelor trebuie să fie identice. În practică, este destul de dificil de obținut nano-
particule care să întrunească toate aceste caracteristici, de aceea, atenția lumii științifice
43 este continuu îndreptată spre găsirea de noi metode de sinteză, care să asigure o unifor-
mizare cât mai înaltă a acestor proprietăți.

45 Proprietățile fotocatalitice ale sistemului fotocatalitic propus, și anume, abilitatea de
a oxida și de a degrada materialele organice, își au originea în producerea de radicali hidroxil
47 și de superoxizi de către golurile și electronii generați sub acțiunea unei radiații luminoase
cu lungime de undă corespunzătoare. În cazul explicării proprietăților de hidrofilicitate, elec-
49 tronii și golurile fotogenerate joacă rolul de bază, însă aceștia reacționează în mod diferit.

RO 128097 B1

Procesele fotocatalitice se bazează pe formarea speciilor oxidante, ca urmare a iradierii unui catalizator realizat dintr-un material semiconductor (dioxid de titan) cu radiației UV. Când catalizatorul este iradiat de către fotoni de o energie ($h\nu$) cel puțin egală cu energia de bandă a semiconductorului, electronii sunt transferați din banda de valență în banda de conducție. În consecință, apar purtătorii de sarcină, golurile pozitive în banda de valență și electronii în banda de conducție. Acești purtători de sarcină se pot recombina cu eliberare de căldură sau pot fi implicați în reacții de oxidoreducere cu mineralizarea compușilor organici adsorbiți pe suprafața catalizatorului. Reacțiile fotoinduse de oxidare (cu donare de electroni) și de reducere (cu acceptare de electroni) au loc în banda de valență, respectiv, în banda de conducție.

În timpul desfășurării procesului catalitic, la suprafața catalizatorului, au loc mai multe reacții simultane, iar viteza aparentă de reacție este dominată de cinetica reacției de la suprafață, de cinetica transportului prin film sau de o combinație a acestora. Viteza reacției fotocatalitice, în prezența suspensiei de dioxid de titan, uniform distribuită, este controlată de viteza reacției la suprafața catalizatorului. În cazul depunerii, pe suport, a catalizatorului, cinetica procesului este influențată de transportul de masă.

Factorii care influențează comportarea catalizatorului de dioxid de titan sunt numeroși: structura (cristalină/amorfă; rutil/anatas/brucit; anatasul este mult mai activ din punct de vedere fotocatalitic decât rutilul, care are o viteză de recombinație a golurilor cu electronii mai mare); dimensiunea particulelor și proprietățile suprafeței (inclusiv densitatea grupărilor hidroxil la suprafață); modul de preparare (reactivii folosiți, tehnica utilizată, folosirea etapei de deshidratare termică, adaosul de aditivi; decaparea chimică și tensiunile mecanice; doparea cu metale tranzitionale sau ioni alcalini).

Folosirea TiO_2 sub formă de nanoparticule a permis obținerea unei activități fotocatalitice mari, unei bune adeziuni a semiconductorului pe structura de bază (suport) la acoperirea acestuia și a unei activități fotocatalitice care rămâne constantă în timp. În plus, dispunerea catalizatorului sub formă de rețele și nu sub formă de discuri plate contribuie foarte mult la mărirea suprafeței de contact, cu efecte pozitive asupra eficienței globale a procesului.

Deși TiO_2 nu poate absorbi decât radiații sub 400 nm, are avantajul de a nu se solubiliza în soluții slab acide sau bazice (spre deosebire de ZnO), de a fi stabil și de a nu prezenta fenomene de fotocoroziune sub iluminare continuă.

Conform invenției, imobilizarea componentei catalitice active (tip TiO_2 anatas), pe suport din fibră de sticlă, cu liant (soluție de silicat de sodiu) constituie o alternativă viabilă, iar combinarea acestui sistem fotocatalitic și cu utilizarea radiațiilor UV reprezintă o tehnică de perspectivă.

Activitatea TiO_2 atât în domeniul ultraviolet, cât și în domeniul vizibil, depinde atât de prezența diverselor adaosuri, cât și de metoda de preparare. Reproducibilitatea și stabilitatea fotocatalizatorilor obținuți prin diverse metode sunt elemente de bază în aplicarea proceselor de oxidare fotocatalitică a compușilor organici la scara industrială.

Nefiind poros, TiO_2 presupune adsorbții reduse ale poluanților, în special, pentru compușii organici nepolari, datorită suprafeței sale polare. Pentru a îmbunătăți eficiența procesului, TiO_2 se poate depune pe materiale adsorbante sau poate fi amestecat cu acestea, în rapoarte care să conducă la obținerea unei suprafețe maxime de contact. Experimentele efectuate în prezența unor materiale adsorbante, ca zeoliți, argile și cărbune activ, au pus în evidență o intensificare a procesului de degradare fotocatalitică în sisteme diluate de poluanți organici. Acest fenomen a fost explicat printr-un efect sinergetic, care apare ca urmare a imobilizării moleculelor la suprafața adsorbantă și migrarea acestora la suprafața catalizatorului sau prin degradarea speciilor organice, adsorbite la suprafața adsorbantului, ca urmare a prezenței speciilor reactive generate de TiO_2 .

RO 128097 B1

1 Îmbunătățirea performanțelor poate fi atribuită suprafeței mari a adsorbantului obținut,
tipurilor de cristale și mărimii particulelor de TiO_2 depus. Acești catalizatori au următoarele
3 caracteristici comune: suprafața catalizatorului depus pe materiale adsorbante este mai mare
comparativ cu cea a TiO_2 simplu ($300\text{...}600\text{ m}^2/\text{g}$ față de $50\text{ m}^2/\text{g}$); performanțe de oxidare
5 fotocatalitică mult mai mari decât în cazul TiO_2 simplu ($50\text{...}100\%$); se pot depune cantități
mult mai mari de TiO_2 ($50\text{...}60\%$).

7 Există două modalități de obținere a catalizatorilor de TiO_2 , depuși pe suport:

1. Din pulbere de TiO_2 , obținută separat: în acest caz, cea mai frecventă metodă este
9 cea prin care se contactează suspensia apoasă de TiO_2 cu materialul suport (sub formă de
pulbere fină), faza solidă se separă prin filtrare și se usucă la cald. Ulterior, solidul obținut
11 se spală, se usucă și, în final, este calcinat la o anumită temperatură.

13 Metoda este relativ simplă și ieftină. Între pulberea de TiO_2 și suport, se pot forma
uneori legături de natură electrostatică. Dintre materialele folosite drept suport, pot fi utilizate:
sticlă, metale și aliaje, bumbac, polietilenă, polivinilacetat.

15 2. Prin sinteza catalizatorului în prezența suportului (*in situ*): formarea TiO_2 , în acest
caz, poate avea loc ca urmare a mai multor transformări fizice și chimice ale unei sări de titan
17 (de obicei, un alcoxid) într-un anumit solvent, în condiții acido-bazice controlate.

19 Scopul acestor metode este de a produce suprafețe catalitice active, stabile, ușor și
ieftin de fabricat. Interesul actual se îndreaptă spre găsirea unor suporturi organice care să
permită fabricarea unor materiale plastice sau membrane active flexibile. În acest caz însă,
21 temperatura de tratare este limitată, iar în timpul funcționării reactorului fotocatalitic, suportul
se poate degrada la iradiere. În acest sens, este necesară dezvoltarea unor tehnici de
23 sinteză sol-gel la temperaturi joase și formarea TiO_2 cristalizat la temperaturi nu foarte mari.
Una dintre aceste metode este sinterizarea la rece, prin care, asupra catalizatorului se aplică
25 o presiune, la temperatura camerei, astfel încât cristalele să fuzioneze.

27 În cazul fotocatalizatorilor depuși pe suport, trebuie avute în vedere următoarele
aspecte:

29 - suprafața care vine în contact cu faza lichidă, cu toate că este mult mai mică decât
în cazul fotocatalizatorilor în suspensie, trebuie să asigure viteze de reacție rezonabile;

31 - suportul pe care este depus catalizatorul trebuie să fie inert din punct de vedere
fotochimic;

33 - suportul trebuie să asigure o aderență bună a TiO_2 ; această condiție este de mare
importanță în epurarea apelor, pentru că abraziunea poate crea probleme importante;

35 - suportul trebuie să aibă efecte benefice asupra catalizatorului sau cel mult să
producă o diminuare cât mai mică a activității catalizatorului.

37 Materialele suport, pe care este depus TiO_2 , au, în general, structură poroasă, ceea
ce permite ca, pe lângă reacțiile redox, să se desfășoare și procese de filtrare.

39 Avantajele acestora sunt legate de transportul convectiv al reactanților către
membrana cu TiO_2 , importante în medii diluate unde difuzia reactanților limitează viteza
globală a procesului, reacțiile de oxidare au loc atât la suprafață, cât și în interiorul masei
41 poroase de fotocatalizator și există posibilitatea de a obține un permeat oxidat, după numai
o trecere prin membrana de TiO_2 . Nu trebuie pierdută din vedere nici posibilitatea
43 selectivității în funcție de mărimea porilor membranei, pentru reacții sau producții implicați.

45 Prezenta invenție înlătură aceste dezavantaje prin aceea că, într-o suspensie formată
din soluție de silicat de sodiu și pulbere fină de dioxid de titan în raport masic de 1 : 10, se
introduce un suport din fibră de sticlă, de tip rețea stratificată, care a fost activat prin imersare
47 în soluție de hidroxid de sodiu, apoi supus unui tratament termic, care constă din uscare, la
 105°C , timp de o oră, urmată de încălzire, la 180°C , timp de două 2 ore, procedeul
49 realizându-se succesiv, de două sau de mai multe ori.

RO 128097 B1

În proces, se utilizează o soluție de silicat de sodiu, cu un modul silicic $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 2,7...3,2 și o densitate de $1,4088 \text{ g/cm}^3$, diluată cu apă distilată, la un raport volumetric de 1 : 4 sau 1 : 5.	1 3
Pornind de la aceste considerente, sistemul fotocatalitic, propus prin această invenție, oferă noi oportunități de realizare a unui fotocatalizator necesar operării tehnologice impusă la epurarea avansată a apele reziduale.	5
Prin utilizarea sistemului fotocatalitic, conform invenției, se poate realiza o degradare a compușilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din ape reziduale, în mod eficient, nefiind necesară separarea și recuperarea catalizatorului din efluent, respectiv, la preț de cost scăzut.	7 9
Optimizarea proceselor de fotodegradare reprezintă un subiect de mare interes, având în vedere impactul generat de apele reziduale cu conținut de compuși organici asupra mediului înconjurător.	11 13
Pentru elaborarea prezentei invenții, s-au evaluat posibilitățile de utilizare a numeroase sisteme fotocatalitice, ținând cont de riscurile incompatibilității între mediul de lucru și acestea, cât și de impactul produselor rezultate în urma degradării oxidative asupra mediului înconjurător.	15 17
Utilizarea noului sistem fotocatalitic este o soluție tehnică de mare perspectivă.	
Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:	19
- se asigură un bun control al procesului de oxidare;	
- o durată mărită de utilizare prin posibilitatea folosirii repetitive a sistemului fotocatalitic timp îndelungat;	21
- o eficiență ridicată în degradarea compușilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din apele reziduale; și	23
- posibilitatea aplicării procedurii la scară industrială, la un preț de cost scăzut.	25
Ca urmare, sistemul fotocatalitic propus este eficient, în special, datorită componentei catalitice (TiO_2), imobilizate pe materialul suport (fibră de sticlă, tip rețea stratificată), cu ajutorul unui liant (soluție de silicat de sodiu). Degradarea compușilor organici se poate realiza cu o eficiență mare (peste 80%), la timpi de operare scăzuți, (10...15 min).	27 29
Sistemul fotocatalitic, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:	
- utilizarea unei metode simple de preparare, care asigură și o bună adeziune a particulelor de TiO_2 , acestea nedetașându-se în mediul de reacție, ceea ce permite operarea continuă a instalației;	31 33
- asigură caracteristici fizico-mecanice și activitate fotocatalitică o perioadă mare de timp.	35
Prezenta invenție se referă la un sistem fotocatalitic, utilizat în procese de oxidare avansată a compușilor organici din ape reziduale. Procedeele de tip AOP pot realiza mineralizarea completă a compușilor organici sau o mineralizare parțială, când rezultă intermediari de oxidare cu caracter biodegradabil. Realizarea de progrese în dezvoltarea de materiale fotocatalitice cu costuri acceptabile, precum și în dezvoltarea de procese bazate pe aceste materiale capabile să epureze volume/debite mari de ape uzate, este esențială pentru implementarea proceselor de oxidare avansată la scara largă.	37 39 41
Supportul membrană trebuie să îndeplinească următoarele cerințe minimale:	43
- să aibă o rezistență mecanică și o rigiditate suficientă, pentru a putea fi formatat ca structură cilindrică și utilizat o perioadă mare de timp, în bune condiții, în reactorul fotocatalitic, tubular;	45
- să aibă o stabilitate chimică foarte mare, în condițiile operării în soluții apoase la valori variabile de pH și, în special, într-un mediu cu un potențial oxidant foarte ridicat, specific proceselor de oxidare avansată în care sunt generați radicali HO;	47 49

RO 128097 B1

1 - să permită trecerea, cel puțin parțială, a radiațiilor UV, pentru ca acestea să
acționeze eficient în întregul volum al reactorului;

3 - să asigure o bună aderență și o dispersie uniformă a particulelor de TiO_2 ;
- să fie un produs comercial și cu un preț relativ scăzut.

5 Conform invenției, procedeul propus vizează înlocuirea sistemului catalitic clasic cu
un sistem fotocatalitic tip TiO_2 , depus pe suport inert (fibră de sticlă). Sistemul fotocatalitic,
7 propus prin aceasta invenție, este constituit dintr-o țesătură din fibră de sticlă, tip rețea
stratificată, formatată cilindric, care se amplasează în interiorul reactorului fotocatalitic,
9 prevăzut cu o lampă cu vapori de mercur, pentru generarea radiațiilor UV, poziționată central
și axial față de reactor și sistemul fotocatalitic.

11 Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției.

Pentru obținerea sistemului fotocatalitic (tip TiO_2 /suport inert), trebuie avute în vedere
13 următoarele etape: selectarea suportului inert; selectarea sursei de TiO_2 ; selectarea liantului
care să asigure aderența TiO_2 pe suportul inert; stabilirea procedurii de obținere a
15 sistemului fotocatalitic și determinarea condițiilor optime de preparare.

Ținând cont de aceste cerințe, sistemul fotocatalitic, conform invenției, vizează
17 utilizarea unui suport inert, tip fibră de sticlă, care prezintă un real potențial de aplicare în
domeniul membranelor fotocatalitice. Este de precizat faptul că, în literatura de specialitate,
19 sunt foarte puține date privind obținerea membranelor fotocatalitice pe bază de fibră de
sticlă, acesta fiind considerat un domeniu relativ nou și de mare perspectivă. Ca produs
21 comercial, fibra de sticlă se poate găsi în mai multe variante, cele mai semnificative fiind de
tip plasă, de tip țesătură și de tip rețea stratificată (fig. 2...4).

23 Fibra de sticlă, de tip plasă (fig. 2), prezintă o fracție de goluri foarte mare și permite
cu ușurință trecerea radiațiilor UV, dar prezintă inconvenientul că suprafața de depunere a
25 TiO_2 este foarte mică, și ca urmare este de așteptat ca eficiența procesului fotocatalitic să
fie scăzută.

27 Fibra de sticlă, de tip țesătură (fig. 3), are o suprafață de depunere a TiO_2 foarte
mare, dar, în același timp, prezintă inconvenientul că fracția de goluri este foarte mică și ca
29 urmare trecerea radiațiilor UV este în mare parte obturată.

Fibra de sticlă, de tip rețea stratificată (fig. 4), prezintă atât o suprafață de depunere
31 a TiO_2 mare, cât și o fracție de goluri suficientă, ca să permită trecerea radiațiilor UV,
argumente pentru care acest tip de fibră de sticlă a fost selectat ca potențial suport pentru
33 TiO_2 . Pentru obținerea sistemului fotocatalitic, conform invenției, de utilizează fibra de sticlă,
tip E (densitate 300 g/m^2 , diametrul firului $12 \mu\text{m}$, agent de cuplare fire-silan sau similar).

35 În ceea ce privește sursa potențială de TiO_2 , datele din literatură indică aproape
exclusiv utilizarea unor precursori de tip compuși chimici organici sau anorganici ai titanului,
37 natura și modul de utilizare ale acestora fiind corelate cu metoda aleasă pentru depunere.
Procedeele de depunere sunt foarte variate (tehnicile de pulverizare reactive și nonreactive,
39 depunere chimică din faza de vapori, precum și un număr de metode ce implică creșterea
din soluții chimice). Tehnicile care permit controlul riguros al proprietăților materialului sunt
41 în general tehnici bazate pe procese fizice (în câmp electric, magnetic, în plasmă, cu sau
fără vid etc.), deosebit de scumpe, fapt care se reflectă și în prețul produsului final. Aceste
43 tehnici sunt limitate (atunci când se pune problema ariei geometrice acoperite) de
dimensiunile spațiului de depunere. De aceea, alegerea tehnicii de depunere trebuie să
45 reprezinte un compromis între caracteristicile (proprietățile) materialului nano- sau mezo-
structurat, cerințele tehnologice, nevoile aplicative și costurile de infrastructură și de produs.
47 Din motive de preț de cost și pentru simplificarea metodei de depunere, am ales, pentru
studiul experimental, utilizarea directă a TiO_2 , pulbere cristalină de dimensiuni nanometrice
49 (tip Degussa, Fluka sau similar).

RO 128097 B1

Cea mai importantă problemă în elaborarea sistemelor fotocatalitice este asigurarea aderenței TiO_2 pe suportul membranar, simultan cu asigurarea unei foarte bune dispersii pe suprafața materialului. Ținând cont de natura suportului membranar (fibra de sticlă) și a componentei fotocatalitice (TiO_2 , pulbere cristalină), am optat pentru utilizarea, ca liant, a silicatlui de sodiu soluție. Ideea folosirii silicatlui de sodiu soluție, ca liant, derivă din faptul că acesta este compatibil atât cu suportul din fibră de sticlă, cât și cu dioxidul de titan, în sensul că silicatul de sodiu poate da interacții cu fibra de sticlă (solubilizare parțială și recristalizare prin tratament termic) și cu TiO_2 (formarea unei suspensii de TiO_2 în stare hidratată care, prin tratament termic, poate interacționa parțial cu silicatul de sodiu în mediu bazic, cu formare de oxizi micști de tip $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$).	1 3 5 7 9
Elaborarea metodei de obținere a sistemului fotocatalitic a avut în vedere faptul că trebuie să respecte următoarele cerințe:	11
- depunere uniformă a TiO_2 ;	13
- aderență a TiO_2 , pe suportul din fibră de sticlă, suficientă pentru a asigura stabilitatea acesteia la contactări repetate cu soluții apoase;	15
- rigidizare a membranei suficient de mare, pentru prelucrare în forma cilindrică (impusă de tipul reactorului fotocatalitic), dar și conservarea parțială a flexibilității, specifică fibrelor de sticlă;	17
- activitate fotocatalitică pronunțată, asociată cu forma anatas a TiO_2 , cu dimensiunea cristalitelor în domeniul nanometric și cu un grad mare de dispersie a acestora.	19
În obținerea sistemului fotocatalitic de tip TiO_2 /suport inert din fibră de sticlă, trebuie să fie cuantificați următorii factori de influență:	21
- concentrația soluției de silicat de sodiu sau gradul de diluție al acesteia;	23
- concentrația TiO_2 sau raportul masic TiO_2 /soluție de silicat de sodiu;	
- modul de contactare suport din fibră de sticlă - suspensie de TiO_2 în soluție de silicat de sodiu;	25
- regimul de tratament termic, în vederea formării finale a membranei fotocatalitice.	27
Pentru realizarea sistemului fotocatalitic, se utilizează o soluție de silicat de sodiu de tip SD, cu următoarele caracteristici:	29
- modul $SiO_2 / Na_2O = 2,7...3,2$;	
- densitate: $1,4088 \text{ g/cm}^3$.	31
În ceea ce privește concentrația soluției de silicat de sodiu, aceasta joacă un rol determinant în formatarea membranei, în sensul că o concentrație ridicată a silicatlui de sodiu determină o rigidizare excesivă a membranei, care devine casantă (se sfarmă cu ușurință la șocuri mecanice) și nu poate fi utilizată în reactorul fotocatalitic. Din acest motiv, soluția de silicat de sodiu se diluează cu apă distilată în diverse rapoarte volumetrice, și anume: 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 și 1/5, obținându-se soluțiile codificate: $S_{1/1}$, $S_{1/2}$, $S_{1/3}$, $S_{1/4}$ și $S_{1/5}$ (tabelul 1).	33 35 37
Conținutul de TiO_2 din suspensie poate determina cantitatea de TiO_2 și gradul de dispersie a TiO_2 , deșu pe suportul din fibră de sticlă. Ca urmare, soluțiile diluate de silicat de sodiu se utilizează pentru prepararea suspensiilor de TiO_2 - soluție de silicat de sodiu în diverse rapoarte masice, respectiv: 1/10, 1/20 și 1/30, codificate $S_{1/x} T_{1/y}$, conform datelor din tabelul următor.	39 41 43

Obținerea și codificarea suspensiilor TiO_2 - soluție de silicat de sodiu

	Raport masic (g/g): TiO_2 - soluție de silicat de sodiu		
Diluție (v/v) soluție silicat de sodiu	1/10	1/20	1/30
1/1	$S_{1/1}T_1/_{10}$	$S_{1/1}T_1/_{20}$	$S_{1/1}T_1/_{30}$
1/2	$S_{1/2}T_1/_{10}$	$S_{1/2}T_1/_{20}$	$S_{1/2}T_1/_{30}$
1/3	$S_{1/3}T_1/_{10}$	$S_{1/3}T_1/_{20}$	$S_{1/3}T_1/_{30}$
1/4	$S_{1/4}T_1/_{10}$	$S_{1/4}T_1/_{20}$	$S_{1/4}T_1/_{30}$
1/5	$S_{1/5}T_1/_{10}$	$S_{1/5}T_1/_{20}$	$S_{1/5}T_1/_{30}$

Condițiile optime de preparare a sistemului fotocatalitic sunt:

- soluție de silicat de sodiu diluată în raport volumetric minim de 1/4 și maxim de 1/5;
- formarea unei suspensii TiO_2 - soluție de silicat de sodiu în raport masic de 1/10;
- tratament termic controlat, în două etape: uscare la 105°C, timp de o oră, și încălzire la 180°C, timp de două ore.

În fig. 5 și 6, sunt prezentate suportul din fibră de sticlă și sistemul fotocatalitic, obținut la depunerea TiO_2 , prin metoda impregnării cu suspensii TiO_2 - soluție de silicat de sodiu.

Tehnica experimentală a urmărit elaborarea unei rețete/metode de obținere a unui nou sistem fotocatalitic de tip TiO_2 /suport inert din fibră de sticlă, printr-un procedeu simplu, accesibil și eficient, utilizabil în epurarea avansată a apelor reziduale.

În general, în cazul procedeele fotocatalitice clasice (în care se utilizează TiO_2 în suspensie sau depus pe suporturi granulare), eficiența de oxidare este mai scăzută, timpul necesar mineralizării complete a substratului organic fiind de ordinul 2...4 h.

Sistemul fotocatalitic, conform invenției, asigură o eficiență foarte mare, mineralizarea completă a substratului organic fiind posibilă într-un timp relativ scurt, respectiv, 60 min, datorită numărului mare de radicali hidroxil, generați în mediul de reacție, prin efectul fotocatalitic al TiO_2 depus pe suportul din fibră de sticlă, în prezența radiațiilor UV.

Utilizarea, în reactoarele fotocatalitice, a sistemului fotocatalitic funcționalizat, prin depunerea TiO_2 , pe suport din fibră de sticlă, permite operarea continuă a instalației, în regim staționar, nefiind necesară separarea și recuperarea catalizatorului din efluent, acesta fiind unul dintre avantajele esențiale ale acestui procedeu, comparativ cu alte tehnici consacrate.

Sistemului fotocatalitic se introduce într-un reactor de laborator, pentru oxidare fotocatalitică, cu recirculare continuă (fig. 7).

Reactorul fotocatalitic este de formă cilindrică și are un spațiu de reacție inelar, cu volumul util de 1,5 L și diametrul interior de 82 mm. Sistemul fotocatalitic are caracteristicile prezentate anterior și este poziționat în reactorul fotocatalitic central și coaxial. Generatorul de radiații UV este o lampă de cuarț, cu vapori de Hg de presiune înaltă. Lampa UV are o putere nominală de 120 W și este introdusă într-un tub de cuarț cu diametrul exterior de 34 mm și care este poziționat central și coaxial cu reactorul și plasa metalică din oțel. Astfel, distanța intertubulară dintre diametrul exterior al tubului de cuarț și diametrul interior al reactorului fotocatalitic (lungimea de iradiere utilă) este de 24 mm. Volumul total de soluție utilizată a fost de 4 L, iar debitul de recirculare a soluției de 1,5 L/min.

O caracteristică foarte importantă a sistemului fotocatalitic de tip TiO_2 /suport fibră de sticlă este stabilitatea activității catalitice, adică menținerea, la un nivel corespunzător, a activității catalitice, o perioadă cât mai mare de timp.

Procedeu propus, conform invenției, conduce la obținerea unor rezultate remarcabile, atât în ceea ce privește caracteristicile fizico-mecanice, cât și cele de activitate fotocatalitică.

RO 128097 B1

Revendicări

- | | |
|---|------------------|
| | 1 |
| 1. Procedeu de obținere a unui sistem fotocatalitic pe bază de dioxid de titan, utilizat pentru epurarea avansată a apelor reziduale, caracterizat prin aceea că , într-o suspensie formată din soluție de silicat de sodiu și pulbere fină de dioxid de titan, în raport masic de 1 : 10, se introduce un suport din fibră de sticlă, de tip rețea stratificată, care a fost activat prin imersare în soluție de hidroxid de sodiu, apoi supus unui tratament termic, care constă din uscare, la 105°C, timp de o oră, urmată de încălzire, la 180°C, timp de două ore, procedeul realizându-se succesiv, de două sau de mai multe ori. | 3
5
7
9 |
| 2. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că se utilizează o soluție de silicat de sodiu, cu un modul silicic $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, de 2,7...3,2 și o densitate de 1,4088 g/cm ³ , diluată cu apă distilată la un raport volumetric de 1 : 4 sau de 1 : 5. | 11 |

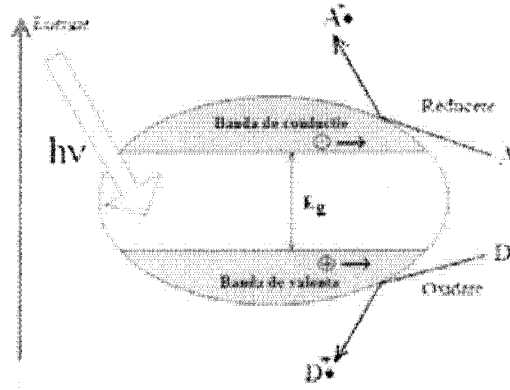


Fig. 1

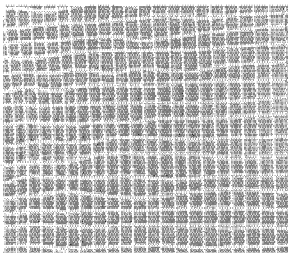


Fig. 2

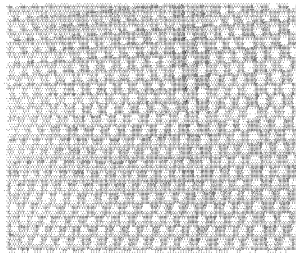


Fig. 3

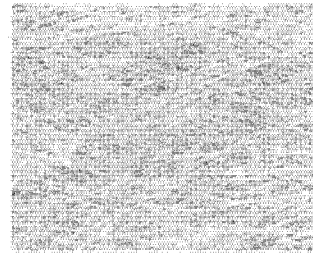


Fig. 4



Fig. 5

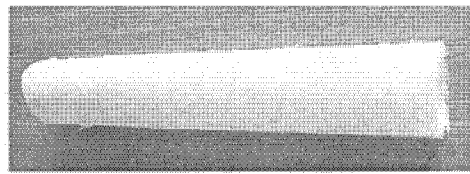


Fig. 6

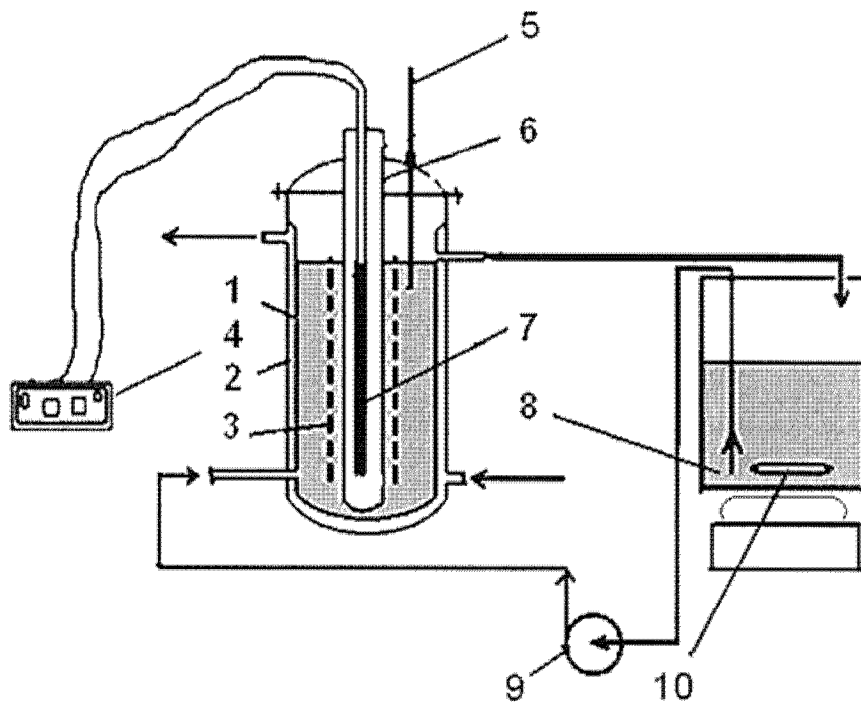


Fig. 7

