

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00006

(22) Data de depozit: 08/01/2021

(41) Data publicării cererii:
28/05/2021 BOPI nr. 5/2021

(71) Solicitant:
• MGM STAR CONSTRUCT S.R.L.,
STR.PÂNCOTA NR.7, BL.13, SC.1, AP.19,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ECOLOGIE INDUSTRIALĂ - INCD ECOIND,
DRUMUL PODU DÂMBOVIȚEI NR.71-73,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• SOBETKII ARCADIE, STR. CREMENITA
NR. 82, AP. 7, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• VIȘAN MIHAI, STR. PÂNCOTA NR. 7,
BL. 13, SC. 1, ET. 6, AP. 19, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• CAPATÎNA VALENTINA,
STR.CREMENITA, NR.82, AP.7, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;

• SOBETKII ARCADII, STR. MAGNOLIEI,
NR.101, AP.2, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• IORDACHE IULIAN,
BD.THEODOR PALLADY, NR.2, BL.M2A,
SC.C, ET.7, AP.103, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• NIȚOI INES, STR. CARA ANGHEL NR. 9,
BL. C56, SC. A, ET. 1, AP. 10, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• CONSTANTIN LUCIAN ALEXANDRU,
ALEEA REȘIȚA D, NR. 7, BL. A5, SC.B5,
ET. 4, AP. 30, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;
• CRISTEA NICOLAE IONUȚ,
ALEEA CETATEA VECHIE NR.2, BL.41,
SC.3, ET.3, AP.55, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• CONSTANTIN MIRELA ALINA,
ALEEA REȘIȚA D, NR.7, BL.A5, SC.B5,
ET.4, AP.30, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) TEHNOLOGIE DE REALIZARE A FOTOCATALIZATORILOR
PRIN METODE DE DEPUNERI ÎN VID PENTRU APLICAȚII
ÎN DOMENIUL EPURĂRII APELOR CONTAMINATE
CU CICLOFOSFAMIDĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de preparare la scară industrială a fotocatalizatorilor pe suporturi de sticlă sau de inox, realizate sub formă de panouri sau prin combinarea de plăci cu dimensiuni specifice și montate, la o înclinare cuprinsă între 5...15°, în stațiile de epurare a apelor contaminate cu ciclofosfamidă, prin scurgerea apelor reziduale pe suprafețele activate fotocatalitic la lumină solară sau prin expunere la lumină UV cum sunt ledurile, neoanele sau lămpile. Procedeu de preparare a fotocatalizatorilor conform invenției utilizează metoda depunerii în vid a oxidului de titan TiO_2 dopat cu Ag pe suporturi din sticlă sau de inox având dimensiunile de $100 \times 100 \text{ mm}^2$ cu grosimea cuprinsă între 1...4 mm și realizarea de panouri care sunt utilizate în stațiile de epurare sub formă de dispozitive cu suprafață activată fotocatalitic pe care se scurg apele reziduale.

Revendicări: 5
Figuri: 3

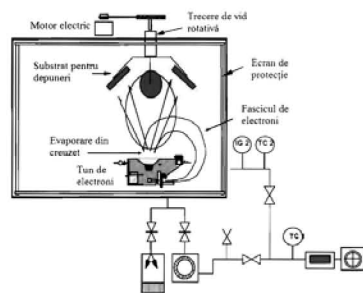


Fig. 1



Invenția se referă la un procedeu de preparare la scară industrială a fotocatalizatorilor pe suporturi din sticlă sau inox cu dimensiuni de 100 x 100 mm² având grosimi de (1÷4) mm cu depuneri pe bază de TiO₂ dopat cu Ag obținute prin metoda depunerilor fizice în vid, din fază de vapori, cu fasciculi de electroni, realizate sub formă de panouri sau prin combinarea de plăci cu dimensiuni specifice și montate, la o înclinație de (5÷15)°, în stațiile de epurare a apelor contaminate cu ciclofosfamidă. Procesul de epurare se bazează pe scurgerea apelor reziduale pe suprafețele activate fotocatalitic la lumină solară sau prin expunere la lumină UV (leduri, neoane sau lămpi).

O problemă importantă în realizarea fotocatalizatorilor este obținerea depunerilor fotocatalitice pe bază de TiO₂ dopat cu Ag și asigurarea reproductibilității acestora la scară industrială prin metode puțin sau de loc poluante și cu costuri scăzute.

În prezent, incidența frecventă a substanțelor chimice periculoase în apele uzate produse prin activități antropogene, industriale și medicale, reprezintă o preocupare importantă deoarece acești poluanți contaminează lacurile, râurile și acviferele subterane; mai mult, în prezent, în sursele de apă sunt detectați din ce în ce mai des, pe lângă hormoni și diverși poluanți toxici cum sunt pesticidele, coloranții și produsele farmaceutice, inclusiv medicamente citostatice cum este și ciclofosfamida. În plus, mulți dintre acești contaminanți sunt compuși rezistenți care nu pot fi degradați prin metodele convenționale de tratare a apelor uzate; astfel, mulți efluenți tratați care sunt considerați “siguri” pentru evacuarea în mediul înconjurător mai conțin totuși poluanți toxici (bioactivi). În general, acești compuși sunt nedetectabili atunci când sunt ingerați sau absorbiți de organismele vii și sunt acumulați, provocând efecte negative asupra sănătății. Prin urmare, s-au depus eforturi considerabile pentru dezvoltarea unor procese curate, adecvate pentru tratarea ecologică prin care să se poată distruge acești contaminanți organici rezistenți din apele uzate, pentru a reduce riscul de poluare a mediului cu substanțe toxice.

1. Pentru eliminarea multor compuși organici toxici din apele uzate au fost propuse, ca metode alternative, procese de oxidare avansată (*Advanced oxidation processes – AOPs*). Principiul *AOPs* este de a produce specii radicalice oxidante, active în apă, capabile să degradeze neselectiv o gamă largă de compuși organici.

2. Unul dintre procesele de oxidare avansată este fotocataliza eterogenă, ce utilizează materiale semiconductoare, proces care și-a demonstrat eficiența în conversia unei game largi de compuși organici rezistenți și toxici la intermediari ușor biodegradabili și eventual a permis mineralizarea acestora la dioxid de carbon inofensiv în apă.

3. În procesul de fotocataliză, un semiconductor (de exemplu sub formă de strat subțire depus pe un suport) este activat cu radiație UV-VIS, iar un electron fotoexcitat este propulsat din banda de valență (BV) în banda de conducție (BC), formând o pereche electron/gol (e^- / h^+). Perechea de sarcini este implicată în reacții cu apa/ionii hidroxil și oxigenul dizolvat și generează specii radicalice active capabile să reducă și/sau să oxideze un compus adsorbit pe suprafața fotocatalizatorului.

4. Fotocataliza eterogenă a fost investigată activ ca o metodă antibacteriană promițătoare, cu posibilități de auto-curățare și odorizare. Aplicațiile unui astfel de procedeu fotocatalitic sunt necesare în cea mai mare parte pentru epurarea apei prin îndepărtarea poluanților și a bacteriilor, deoarece aceasta va asigura pentru efluenții tratați o calitate corespunzătoare deversării lor în receptori naturali. Astfel, ape reziduale contaminate cu ciclofosfamidă în concentrații de ordinul mg/L au fost tratate prin fotocataliză asistată de catalizatori pe bază de TiO₂ (Degussa P25) [1], [2], [3] sau TiO₂ dopat cu platină [4] sau bismut și bor [5], permițând degradarea avansată a poluantului. Eficiența de conversie a ciclofosfamidei este influențată pozitiv de realizarea epurării la un pH situat în domeniul slab acid-neutru (5÷7), iar creșterea dozei de catalizator (pulbere în suspensie) sau a suprafeței expuse iradierii (film subțire depus pe suport) are de asemenea efect pozitiv asupra performanțelor degradării. Capacitatea fotocatalitică a fotocatalizatorului este un alt parametru care influențează performanțele procesului de degradare, astfel, dintre catalizatorii utilizați, cei dopați cu platină sau cu bismut și bor asigură degradarea cu constante de viteză superioare chiar dacă iradierea se realizează numai cu lungimi de undă din spectrul vizibil la care TiO₂ nedopat nu prezintă fotorăspuns.

5. Punctul cheie al fotocatalizei eterogene este materialul care trebuie utilizat pe post de catalizator, material care trebuie să fie un semiconductor cu proprietăți fotocatalitice.
6. Un fotocatalizator este definit ca o substanță capabilă să producă, prin absorbția de cuante luminoase, transformări chimice ale participanților la reacție, având cu aceștia, în mod repetat, interacțiuni chimice intermediare ce au ca rezultat regenerarea compoziției chimice după fiecare ciclu de astfel de interacțiuni.
7. Proprietățile fizico-chimice ale materialului sunt esențiale pentru o performanță bună, acestea fiind stabilite de obicei în funcție de natura fotocatalizatorului (compoziția, mărimea, forma, morfologia) și sursa materialului.
8. Au fost [6] preparate filme din TiO_2 dopate, de tip n, prin evaporarea cu fascicul de electroni asistată cu ioni (*ion-assisted electron-beam evaporation*), folosind rutil și bombardamente cu ioni de azot la diferite presiuni parțiale de azot. Photoactivitatea filmelor a fost evaluată pentru degradarea albastrului de metilen ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$). În ciuda hidrofilității, a compoziției uniforme și a naturii nanometrice a filmelor, procesul de degradare fotocatalitică a fost lung (60 ore).
9. Printr-un alt procedeu au fost obținute filme din TiO_2 dopate cu fier depuse pe substraturi de sticlă și policarbonat prin pulverizare reactivă de tip magnetron [7], [8]. S-a evaluat fotodegradarea rodaminei B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$) și s-a observat că vitezele de degradare au fost mai mari pentru filmele depuse pe substraturile polimerice.
10. Într-o altă lucrare s-au raportat proprietățile de sinteză, caracterizare și fotoelectrochimie ale filmelor subțiri de TiO_2 dopate cu W. TiO_2 dopat cu wolfram este de interes industrial deoarece, în funcție de conținutul de dopant, materialul poate fi util ca un fotocatalizator sau ca suport catalizator în celulele cu combustie cu membrană schimbătoare de protoni (*PEM – proton exchange membrane*). Filmele au fost depuse prin pulverizare magnetron pe substraturi neîncălzite de Si (001) și pe sticlă acoperită cu oxid de staniu fluorurat, folosind ținte metalice din Ti și W. Filmele au fost tratate termic în aer la 550°C timp de 2 ore pentru a obține filme cristaline oxidate. Limita de solubilitate a wolframului s-a dovedit a fi de ~ 33 at. %; dopajul mai mare a indus formarea fazei cristaline segregate WO_3 . Filmele cu compoziția $\text{Ti}_{0.92}\text{W}_{0.08}\text{O}_2$ au prezentat cea mai bună performanță fotoelectrochimică pentru obținerea de H_2 [9].
11. Filme din TiO_2 dopat de tip n, s-au depus pe substraturi din oțel inoxidabil (SS) prin recoacerea oxidativă a acoperirilor de TiN pulverizate catodic tip magnetron [10]. Materialul compozit n- TiO_2 /SS prezintă o rezistență îmbunătățită la uzură, devenind un candidat promițător pentru aplicațiile de mediu și cele biomedicale. S-au preparat filme din oxinitruri de titan prin pulverizare reactivă de tip magnetron [11]. O optimizare a variabilelor de depunere (cum ar fi rata fluxului de azot, timpul de depunere și presiunea de pulverizare) au condus la fabricarea de filme hidrofobe care arată promițătoare pentru aplicații de protecție, uzură și rezistență la coroziune.
12. A fost raportată obținerea de acoperiri $\text{Ag}:\text{TiO}_2$ prin pulverizare catodică [12]. S-a constatat că prezența argintului a întârziat cristalizarea matricei de TiO_2 . Tratarea termică a filmelor ($\sim 500^\circ\text{C}$) a condus la formarea de anatază (o formă minerală a oxidului de titan) cu proprietăți tribologice îmbunătățite.
13. Au fost utilizate metode de depuneri fizice în vid, din fază de vapori, combinat cu răcirea criogenică a substraturilor pentru formarea filmelor din ZnO și TiO_2 [13]. Analiza probelor de ZnO și TiO_2 care au fost depuse pe substraturi răcite criogenic Si (100) și safir (001) a demonstrat natura lor amorfă. Pentru ZnO, depunerea la temperatura camerei a condus la formarea de filme cristaline cu structura wurțiței. În cazul filmelor TiO_2 , materialul a fost amorf și cu o morfologie de suprafață de tip ordonată, independent de temperatura de depunere. Tratarea termică a filmelor ($\sim 600^\circ\text{C}$) a condus la formarea de anatază pură.
14. Într-o altă lucrare Mc Donnell și colaboratorii au implementat o tehnică simplă, rapidă și eficientă de acoperire cu pulberi, cunoscută sub numele de microsablare, pentru depunerea de TiO_2 . Este important de remarcat faptul că utilizarea acestei metode permite depunerea de filme subțiri la presiune și temperatură ambientală utilizând aer comprimat drept gaz purtător, iar depunerea poate fi realizată pe o serie de substraturi (cum ar fi polimerii, metalele și oxid de staniu fluorurat – sticlă acoperită).

15. Au fost fabricate heterostructuri (filmele subțiri, nanofire înclinate și nanofire verticale) din WO/TiO₂ prin depunere cu fascicule de electroni. Materialele au fost tratate termic la diferite temperaturi (300 și 400 °C). Materialele tratate termic la 400 °C au prezentat structuri cristaline ortorombice (WO₃) și anatază (TiO₂), în timp ce tratarea termică la 300 °C face ca WO₃ să aibă o structură amorfă (TiO₂ în structura anatază). Materialul care a prezentat performanțe fotocatalitice mai bune pentru degradarea albastrului de metilen a fost un material cu două straturi din nanofire verticale TiO₂/WO₃ tratat termic la 300 °C și care a prezentat o rată de fotodegradare de aproximativ 10 ori mai mare decât o matrice de nanofire verticale din TiO₂ într-un singur strat. Explicația pentru această fotoactivitate îmbunătățită este că WO₃ amorf are un nivel inferior al benzii de conducție mai apropiat de cel al lui TiO₂ și astfel, permite un transfer mai ușor al purtătorilor de sarcină [14].

16. O altă metodă cunoscută este depunerea balistică reactivă (*RBD – reactive ballistic deposition*), o metodă derivată din tehnica depunerii fizice din fază de vapori. Prin utilizarea acestei tehnici, pot fi obținute schimbări dramatice în morfologia filmului și compoziției filmului prin modificarea unui singur parametru de depunere. În timpul RBD, difuzia de suprafață este limitată fie prin răcirea criogenică a substratului, fie prin prezența unor interacțiuni puternice între substrat și moleculele (atomii) depuse, permițând formarea suprafețelor de captură cinetică. Materialul trebuie vaporizat prin bombardament cu fascicule de electroni sau cu surse laser cu impulsuri. Este necesar un vid înalt, astfel încât calea liberă a materialului adus în stare de vapori să fie mai mare decât distanța dintre sursă și substratul de depunere. Au fost preparate mai multe materiale fotocatalitice prin această metodă: TiO₂, α-Fe₂O₃, α-Fe₂O₃dopat cu Sn sau Ti, BiVO₄, TiO₂ dopat cu S și C și BiVO₄ dopat cu Mo și W [15].

Dezavantajele metodelor menționate mai sus includ costurile ridicate, dificultatea controlului reproductibilității structurilor și compoziției suprafețelor, imposibilitatea de a asigura un număr suficient de mare de substrate cu proprietăți reproductibile de la un lot la altul pentru a extinde procedeul la scară industrială.

Din punct de vedere tehnologic metodele enumerate mai sus prezintă dezavantaje precum: utilizarea unui număr de pași tehnologici multipli cu condiționări complexe ale parametrilor de procesare (vid înalt, temperaturi înalte și joase – extreme, consumuri mari de materiale și energetice, costuri ridicate de fabricare sau pur și simplu nu pot fi scalate industrial)

Un obiectiv al invenției îl reprezintă o tehnologie unică de realizare a unor suprafețe fotocatalitice eficiente și perfect reproductibile pe bază de TiO₂ dopat cu Ag, realizate prin metoda depunerilor fizice în vid din fază de vapori cu fascicul de electroni.

Un al doilea obiectiv al invenției este de a dezvolta un procedeu simplu, rapid și puțin costisitor de obținere a depunerilor fotocatalitice pe bază de TiO₂ dopat cu Ag, asigurându-se reproductibilitatea acestora la scară industrială pentru panouri de purificare a apelor contaminate cu ciclofosfamida utilizând dispozitive simple cu suprafețe funcționalizate fotocatalitic.

Problema pe care o rezolvă invenția este o tehnologie simplă, scalabilă industrial, reproductibilă, cu costuri reduse, nepoluantă (depuneri uscate în mediu controlat) care furnizează materiale fotocatalitice unice pe suporturi din sticlă și inox - depuneri fotocatalitice pe bază de TiO₂ dopat cu Ag, cu grosimi de ordinul a 300 nm, cu aderență foarte bună, cu rezistență chimică și la umiditate, stabile în gama de temperaturi (5 ÷ 50) °C, rezistente la temperaturi negative (de îngheț), aceste proprietăți fiind reproductibile.

Tehnologia de preparare la scară industrială a suprafețelor fotocatalitice pe bază de TiO₂, dopate cu Ag depuse pe substraturi din sticlă sau inox destinate montării lor în panouri de epurare a apelor reziduale, conform invenției, asigură obținerea de fotocatalizatori cu performanțe superioare de degradare fotocatalitică a ciclofosfamidei din efluenți uzați. (Tabelele 1,2 și 3).

Tabelul 1. Eficiența depoluării fotocatalitice a apelor contaminate cu Ciclofosfamida utilizând fotocatalizatori film cu diferite concentrații de Ag.

Tip fotocatalizator	Timp iradiere(h)	Ciclofosfamida remanenta(mg/L)	η indepartare Ciclofosfamida(%)
0,5%Ag-TiO ₂ (0042)	1,5	0,81	92,07
	2,5	0,15	98,53
1%Ag-TiO ₂ (0048)	1,5	0,29	97,16
	2,5	0,03	99,71
1,7%Ag-TiO ₂ (0043)	1,5	0,60	94,12
	2,5	0,09	99,12
Conditii experimentale: V _{proba} = 1000mL S _{fotocatalizator} (film) = 82,5cm ² Temperatura depunere film = 350°C (1h) Temperatura calcinare film = 450°C (1h) Grosime film = 300nm Grosime strat lichid = 2cm		[CF] ₀ = 10,21mg/L pH ₀ = 8,5 Q _{aer} = 50L/h λ = 300-550 nm	

Tabelul 2. Eficiența depoluării fotocatalitice a apelor contaminate cu Ciclofosfamida utilizând fotocatalizatorii film tip 1%Ag-TiO₂ calcinați la diferite temperaturi.

Temperatura calcinare film (°C)	Timp iradiere(h)	Ciclofosfamida remanenta(mg/L)	η indepartare Ciclofosfamida(%)
450	1,5	0,30	97,08
	2,5	0,03	99,71
500	1,5	0,39	96,17
	2,5	0,04	99,61
550	1,5	0,45	95,51
	2,5	0,06	99,43
Conditii experimentale: V _{proba} = 1000mL S _{fotocatalizator} (film) = 82,5cm ² Temperatura depunere film = 350°C (1h) Grosime film = 300nm Grosime strat lichid = 2cm		[CF] ₀ = 10,03-10,27mg/L pH ₀ = 8,5 Q _{aer} = 50L/h λ = 300-550 nm	

Tabelul 3. Eficiența depoluării fotocatalitice a efluenților menajeri contaminați cu Ciclofosfamida la diverse pH-uri initiale, utilizând fotocatalizatorul film 1%Ag-TiO₂ calcinat.

pH ₀	Timp iradiere(h)	Ciclofosfamida remanenta(mg/L)	η indepartare Ciclofosfamida(%)
5	1,5	0,040	95,70
	2,5	0,005	99,47
7	1,5	0,070	92,31
	2,5	0,014	98,43
9	1,5	0,141	84,61
	2,5	0,032	96,44
Conditii experimentale: V _{proba} = 1000mL S _{fotocatalizator} (film) = 82,5cm ² Temperatura depunere film = 350°C (1h) Temperatura calcinare film = 450°C (1h) Grosime film = 300nm Grosime strat lichid = 2cm		[CF] ₀ = 0,91-0,93mg/L Q _{aer} = 50L/h λ = 300-550 nm	

Invenția, descrisă mai sus prezintă avantaje precum:

- tehnologia de obținere este simplă și oferă avantajul producerii la scară industrială a suprafețelor fotocatalitice cu eficiență ridicată;
- permite obținerea unor filme aderente nanostructurate fotocatalitice controlate și reproductibile;
- nu este toxică, materialul de baza titanul Ti fiind un material biocompatibil, iar Ag este un material cu proprietăți antiseptice și antimicrobiene;
- utilizarea de suporturi din sticlă sau inox care aparțin categoriei materialelor industriale larg comercializate la costuri scăzute;
- conduce la aplicații de mare interes care pot contribui în mod semnificativ la depoluarea apelor reziduale din stațiile de epurare;
- utilizarea fotocatalizatorilor obținuți prin tehnologia dezvoltată este foarte simplă și minim costisitoare;
- utilizarea unui număr mic de pași tehnologici cu condiționări simple ale parametrilor de de procesare fără consumuri mari de materiale și energie, costuri reduse de fabricare scalare industrială ușoară;
- tehnologie unică, simplă, rapidă și puțin costisitoare de obținere a depunerilor fotocatalitice pe bază de TiO_2 dopat cu Ag, realizate prin metoda depunerilor fizice în vid din fază de vapori cu fascicul de electroni, asigurându-se reproductibilitatea acestora la scară industrială pentru panouri de purificare a apelor contaminate cu ciclofosamidă utilizând dispozitive simple cu suprafețe funcționalizate fotocatalitic.
- controlul simplu al reproductibilității structurilor și compoziției suprafețelor fotocatalitice;
- realizarea/obținerea unui număr suficient de mare de substraturi cu proprietăți fotocatalitice reproductibile de la un lot la altul care permite extinderea procedurii la scară industrială.

Exemplul 1**Tehnologie de obținere fotocatalizatori cu straturi subțiri de tip TiO_2 dopate cu Ag calcinate la 450°C .**

S-au obținut straturi subțiri fotocatalitice de tip TiO_2 din material sursă, compus nestoechiometric, raport atomic O/Ti, 1,83 (Ti_6O_{11}), dopate cu Ag și calcinate la 450°C după procesul de depunere prin evaporare cu fascicul de electroni într-o incintă vidată, Figura 1. Dopajul cu argint s-a efectuat în timpul obținerii topiturii de $\text{TiO}_{1.83}$ în creuzetul de Mo, prin adăugarea unei cantități de pulbere de Ag coloidal (de ex. 1%).

Substraturile de depunere au fost supuse curățirii în plasmă și încălzirii până la o temperatură de 350°C , fiind rotite cu viteza de 6 rot/min. Depunerea a fost efectuată reactiv cu dozare de oxigen de 35 sccm și menținerea vidului de 3×10^{-2} Pa.

Inițial a fost efectuată formarea creuzetului și obținerea topiturii de TiO_2 dopat cu Ag în creuzet de Mo, sursa de evaporare fiind obturată, după care s-a deschis obturatorul și a fost efectuată depunerea pe suporturi de dimensiuni $100 \times 100 \text{ mm}^2$, utilizând ca parametri tehnologici: tensiunea de accelerație 6000 V, curent de emisie 240 mA, curent catod 4 A, rata de depunere estimată a fost de aproximativ 1,2 A/sec și grosimea finală a straturilor a fost de aprox. de 300 nm. După depunerea cu substratul încălzit la 350°C a fost efectuată calcinarea la 450°C a suporturilor cu straturi depuse timp de 1h.

Substraturile/suportii pentru depunerea straturilor subțiri au fost dispuse într-un sistem de prindere în incintă de vid ce permite acoperirea uniformă a suprafețelor și un control precis al grosimilor, ratei de depunere și oxidării Ti în procesul de depunere realizându-se menținerea constantă și reproductibilă a parametrilor care determină caracteristicile fizico-chimice de tip fotocatalitic ale depunerilor.

Montarea elementelor fotocatalitice (numit aici fotocatalizator) necesită doar un cadru metalic de montare a lor din elemente de la $100 \times 100 \text{ mm}^2$.

Cadrul cu fotocatalizatori trebuie montat sub un unghi de $(5 \div 15)^\circ$ pentru scurgerea apelor reziduale pe toată suprafața panoului expus la lumină solară sau iluminat artificial cu surse de lumină UV (LED-uri, lămpi, neone).

FISA BIBLIOGRAFICA

- [1] C. A. Lutterbeck, Ê. L. Machado, and K. Kümmerer, *Photodegradation of the antineoplastic cyclophosphamide: a comparative study of the efficiencies of UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂ processes*, Chemosphere, vol. 120, 2015, pp. 538–546.
- [2] W. W.-P. Lai, Y.-C. Chuang, and A. Y.-C. Lin, *The effects and the toxicity increases caused by bicarbonate, chloride, and other water components during the UV/TiO₂ degradation of oxazaphosphorine drugs*, Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 24, no. 17, 2017, pp. 14595–14604.
- [3] H. H.-H. Lin and A. Y.-C. Lin, *Photocatalytic oxidation of 5-fluorouracil and cyclophosphamide via UV/TiO₂ in an aqueous environment*, Water Res., vol. 48, 2014, pp. 559–568.
- [4] A. Ofiarska, A. Pieczyńska, A. F. Borzyszkowska, P. Stepnowski, and E. M. Siedlecka, *Pt--TiO₂-assisted photocatalytic degradation of the cytostatic drugs ifosfamide and cyclophosphamide under artificial sunlight*, Chem. Eng. J., vol. 285, 2016, pp. 417–427.
- [5] A. F. Borzyszkowska, A. Pieczyńska, A. Ofiarska, K. Nikiforow, P. Stepnowski, and E. M. Siedlecka, *Bi-B-TiO₂-based photocatalytic decomposition of cytostatic drugs under simulated sunlight treatments*, Sep. Purif. Technol., vol. 169, 2016, pp. 113–120.
- [6] M.-C. Yang, T.-S. Yang, and M.-S. Wong, *Nitrogen-doped titanium oxide films as visible light photocatalyst by vapor deposition*, Thin Solid Films, vol. 469, 2004, pp. 1–5.
- [7] J. O. Carneiro, V. Teixeira, A. Portinha, L. Dupak, A. Magalhaes, and P. Coutinho, *Study of the deposition parameters and Fe-dopant effect in the photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by dc reactive magnetron sputtering*, Vacuum, vol. 78, no. 1, 2005, pp. 37–46.
- [8] J. O. Carneiro, V. Teixeira, A. Portinha, A. Magalhaes, P. Coutinho, C. J. Tavares, and R. Newton, *Iron-doped photocatalytic TiO₂ sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications*, Mater. Sci. Eng. B, vol. 138, no. 2, 2007, pp. 144–150.
- [9] G. Abadias, A. S. Gago, and N. Alonso-Vante, *Structural and photoelectrochemical properties of Ti_{1-x}W_xO₂ thin films deposited by magnetron sputtering*, Surf. Coatings Technol., vol. 205, 2011, pp. S265--S270.
- [10] H.-F. Wang, T. Bin, and X.-Y. Li, *Microstructure and wear resistance of N-doped TiO₂ coatings grown on stainless steel by plasma surface alloying technology*, J. Iron Steel Res. Int., vol. 18, no. 7, 2011, pp. 73–78.
- [11] S. K. Rawal, A. K. Chawla, R. Jayaganthan, and R. Chandra, *Structural, wettability and optical investigation of titanium oxynitride coatings: effect of various sputtering parameters*, J. Mater. Sci. Technol., vol. 28, no. 6, 2012, pp. 512–523.
- [12] R. C. Adochite, D. Munteanu, M. Torrell, L. Cunha, E. Alves, N. P. Barradas, A. Cavaleiro, J. P. Riviere, E. Le Bourhis, D. Eyidi, and others, *The influence of annealing treatments on the properties of Ag: TiO₂ nanocomposite films prepared by magnetron sputtering*, Appl. Surf. Sci., vol. 258, no. 8, 2012, pp. 4028–4034.
- [13] J. Bruncko, M. Netrvalova, A. Vincze, P. Šutta, M. Michalka, and F. Uherek, *Pulsed laser deposition of thin films on actively cooled substrates*, Vacuum, vol. 98, 2013, pp. 56–62.
- [14] W. Smith and Y. Zhao, *Enhanced photocatalytic activity by aligned WO₃/TiO₂ two-layer nanorod arrays*, J. Phys. Chem. C, vol. 112, no. 49, 2008, pp. 19635–19641.
- [15] D. W. Flaherty, N. T. Hahn, R. A. May, S. P. Berglund, Y.-M. Lin, K. J. Stevenson, Z. Dohnalek, B. D. Kay, and C. B. Mullins, *Reactive ballistic deposition of nanostructured model materials for electrochemical energy conversion and storage*, Acc. Chem. Res., vol. 45, no. 3, 2011, pp. 434–443.



REVENDICĂRI

6

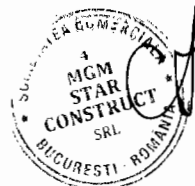
1. Revendicăm tehnologia depunerilor fizice în vid, din fază de vapori, cu fascicul de electroni pentru realizarea industrială de fotocatalizatori pe bază de TiO_2 dopat cu Ag pentru purificarea apelor reziduale contaminate cu ciclofosamidă.

2. Revendicăm o tehnologie de obținere „fotocatalizatori” pe suporturi din sticlă sau inox prin depuneri fotocatalitice pe bază de TiO_2 , dopat cu Ag, realizate prin depuneri fizice în vid, din fază de vapori, cu fascicul de electroni, cu menținerea constantă și reproductibilă a parametrilor care determină caracteristicile fizico-chimice de tip fotocatalitic ale depunerilor prin dispunerea suporturilor într-un sistem de prindere în incinta de vid ce permite acoperirea uniformă a suprafețelor și un control precis al grosimilor, ratei de depunere și oxidării Ti în procesul de depunere.

3. Revendicăm tehnologia de obținere fotocatalizatori cu straturi subțiri de tip TiO_2 dopate cu Ag, calcinate la 450°C , pornind de la precursori nestoechiometrici de tip $\text{TiO}_{1,75 \pm 1,97}$ folosind cinetica transformărilor de fază a acestor compuși, a proceselor implicate în controlul dopării cu Ag și a controlului depunerii acestora prin evaporare cu fascicul de electroni.

4. Revendicăm fluxul tehnologic din Figura 2.

5. Revendicăm tehnologia și din punct de vedere al capacității de producție industrială a unor ansambluri substrat/strat fotocatalitic gata de a fi montate în grile pentru decontaminare (figura 3).



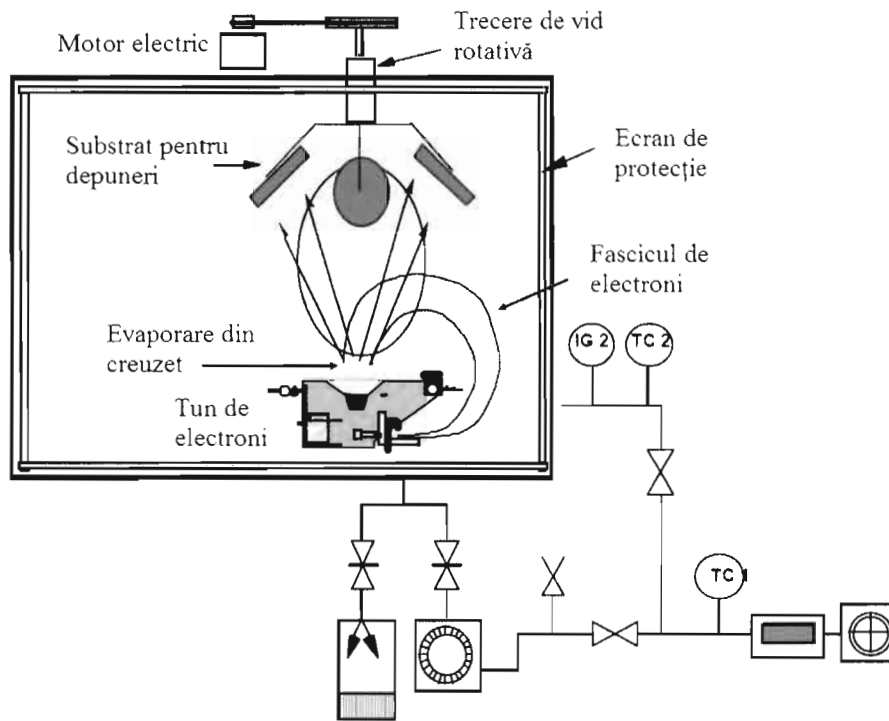


Figura 1. Schița instalației de vid pentru depuneri fotocatalitice cu fascicul de electroni.

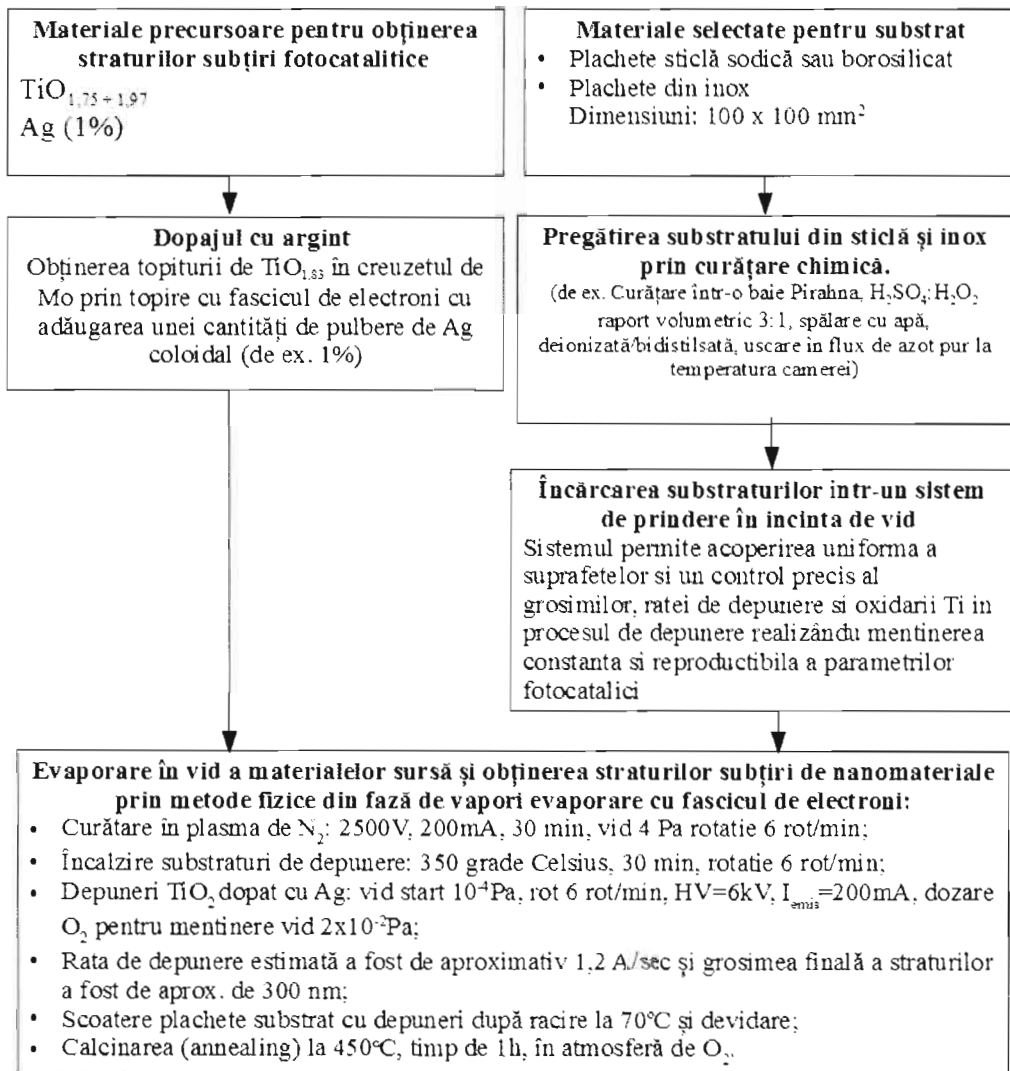


Figura 2. Flux tehnologic pentru depuneri fotocatalitice cu fascicul de electroni.

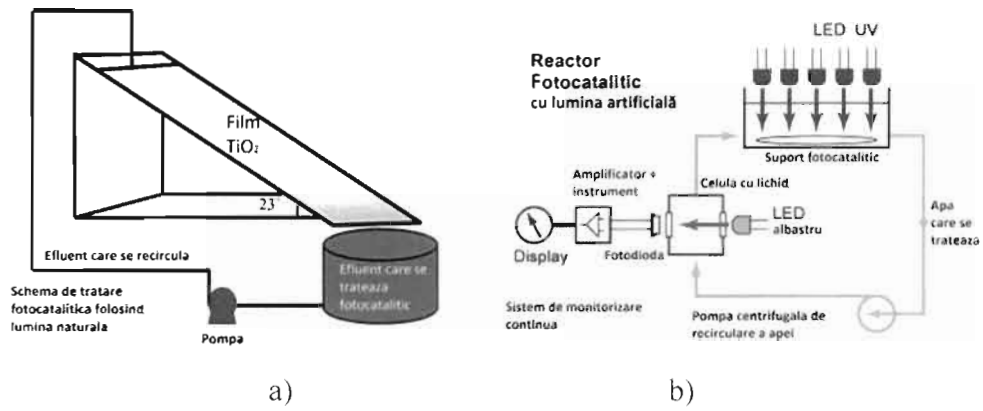


Figura 3. Aplicarea la scară industrială a fotocatalizatorilor din punct de vedere constructiv în procesul de epurare a apelor reziduale prin utilizarea: a) luminii solare; b) LED-urilor UV.