



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00757

(22) Data de depozit: 19/11/2020

(41) Data publicării cererii:
30/05/2022 BOPI nr. 5/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• ION RODICA-MARIANA, STR.VOILA NR.3,
BL.59, ET.1, SC.3, AP.36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• IANCU LORENA, BD.ALEXANDRU
OBREGIA NR.17, BL.M 5, SC.A, ET.6,
AP.54, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• GRIGORESCU RAMONA MARINA,
CALEA FERENTARI NR.10, BL. 119A,
SC. 1, ET. 2, AP. 10, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B,RO;

• DAVID MĂDĂLINA ELENA,
ȘOS.BERCENI, NR.100, BL.CORP A, ET.6,
AP.31, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• ION NELU, STR. VOILA NR. 3, BL.59,
SC.3, ET.1, AP.36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• NUȚĂ ALEXANDRINA, ALEEA PLEȘEȘTI
NR.3, BL.Z 12, SC.3, AP.32, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SORESCU ANA ALEXANDRA,
STR. DR. OBEDENARU NR. 25, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ANDREI ELENA RAMONA,
SAT MĂLDĂREȘTI,
COMUNA MĂLDĂREȘTI, VL, RO

(54) FOTOCATALIZATOR CU ACTIVITATE ÎMBUNĂTĂȚITĂ
PENTRU DEGRADAREA COLORANȚILOR TEXTILI

(57) Rezumat:

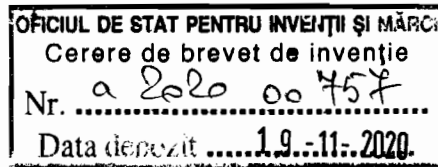
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator pentru hidrocracarea bio-uleiului de piroliză hidrotratat. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de impregnare succesivă a suportului granulat cu gamma-alumină cu precursori de MoO₃, Ni, SnO₂ prin metoda umplerii porilor, respectiv, precursor de Pt, prin metoda depunerii incipiente, la o viteză volumară a soluțiilor de impregnare de 0,1...1,9 h₋₁, urmată de uscare la 110...180°C, timp de 4h, calcinare la

350...500°C timp de 6 h și activare in situ în curent de hidrogen la temperatura de 250...500°C timp de 3...12 h, rezultând un catalizator de tip 6% Ni-0,8% Pt-12% MoO₃-4% SnO₂/gamma-Al₂O₃, care este utilizat în procesul de hidrocracare a bio-uleiului de piroliză hidrotratat, cu performanțe privind indicii de aciditate, indice de iod, viscozitate și putere calorică.

Revendicări: 6

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





51

FOTOCATALIZATOR CU ACTIVITATE ÎMBUNĂTĂȚITĂ PENTRU DEGRADAREA COLORANȚILOR TEXTILI

Invenția se referă la o metodă de preparare a unui fotocatalizator de tipul feritei de cobalt (CoFe_2O_4) cu oxid de argint (Ag_2O) cu activitate îmbunătățită prin adaugarea persulfatului de amoniu (PSA), testat pentru degradarea coloranților textili de tip Direct Orange – 26 deversați în mediul acvatic, precum a reactorului și procedului fotochimic utilizați la degradarea fotocatalitică a acestor coloranți textili. În prezenta invenție, se prezintă înlocuirea materialului clasic de tip TiO_2 cu noul sistem $\text{CoFe}_2\text{O}_4 / \text{Ag}_2\text{O} / \text{PSA}$. Dezvoltarea continuă a industriei textile, a pielăriei și a altor industrii, au contribuit și contribuie la utilizarea unei cantități mare de ape uzate bogate în coloranți care este deversată în mediul natural producând poluarea acestuia. Datorită varietății și compoziției complexe a coloranților industriali, acestia sunt dificil de îndepărtat din ape, perturbând și distrugând mediul de creștere biologică din cursurile de apă. Prin urmare, tratarea și reciclarea apelor uzate colorante sunt de o mare importanță pentru dezvoltarea durabilă a economiei și protecției mediului. Procesele utilizate în prezent pentru tratarea apei, cum ar fi coagularea, precipitarea, oxidarea biologică și tehnologiile de purificare, cum ar fi adsorbția cu cărbune activ și tratamentul cu membrană sunt dificil de aplicat.

Industria textilă este o industrie mare consumatoare de apa curată ca mediu primar pentru aplicarea pe țesătură a coloranților și a diferiților auxiliari care intervin în procesele de finisare textilă. Pentru a vopsi 1 kg de fibră se utilizează 100-180 l de apa [*Petek, J. si colab. - Conserv. Recycl. 17, 169-188, 1996; Zheng, H. si colab. - J. CO2 Util. 16, 272-281, 2016*]. Anual în efluenții industriali sunt deversate 280.000 tone de coloranți textili, contaminanți cu potențial cancerigen și mutagen asupra organismelor acvatice și asupra omului atunci când contaminatează sursele de apă potabilă. Solidele aflate în suspensie în efluenți pot înfunda branhiile peștilor, ceea ce are drept consecință întârzierea dezvoltării sau chiar decesul acestora. Deversările puternice ale coloranților reduc pătrunderea luminii având repercusiuni asupra fotosintezei diferitelor specii de alge și a autocurățării apelor de suprafață.

Metodele fizice și chimice tradiționale sunt dificil de aplicat, iar degradarea completă a poluanților organici din cursurile de apă este practic imposibilă. Cu toate acestea, ca tehnologie avansată de oxidare, tehnologia de fotocataliză omogenă/eterogenă se impune în domeniu prin

metoda simplă de preparare a materialelor, costuri reduse și disponibilității sale. Prin utilizarea radiației solare această metodă are un rol esențial în domeniul purificării apelor poluate.

Se cunoaște că degradarea fotocatalitică a multora dintre poluanții de tip organic utilizând fotocatalizatori precum TiO_2 este atractivă în protecția mediului, mai ales prin deja cunoscutele procedee de oxidare avansată (POA). În ultimii ani, metoda de tratare prin oxidarea fotocatalitică cu nanomateriale de tipul TiO_2 a primit o atenție extinsă în diverse domenii, inclusiv protecția mediului înconjurător, și a fost aplicată tratamentului apelor uzate.

Fotocatalizatorii sunt folosiți pe scară largă în tratarea apelor reziduale poluate cu diverși poluanți, purificarea aerului, sterilizarea și dezodorizarea aerului.

TiO_2 este un semiconductor fotoactiv, care prin iradiere cu radiație ultravioletă (lungimi de undă mai mici de 400 nm), poate genera o pereche electron-gol prin migrarea electronului din banda de valență în banda de conducție a semiconductorului, cu o valoare E_g de 3.2 eV, fiind recunoscută drept o valoare de referință în fotocataliză.

Cu toate acestea, un dezavantaj în folosirea TiO_2 este acela ca absoarbe o mică porțiune din spectrul solar în regiunea UV, de aceea este necesar să se utilizeze compuși cu valoare deplasată a pragului de absorbție spre zona spectrului vizibil al radiației solare.

Reacția fotocatalitică este un proces în care un catalizator absoarbe energia luminii și produce unele specii cu caracter puternic oxidant pentru a degrada unele substanțe anorganice și organice. Tehnologia fotocatalitică cu dioxid de titan este o tehnologie modernă de epurare a apelor uzate, cu consum redus de energie și eficiență, fără poluare secundară și care implică un proces simplu. Cercetările din ultimii ani în domeniul protecției mediului și implicit al apelor uzate provenite din procese de vopsire și finisare textilă se concentrează pe utilizarea caracteristicilor deosebite pe care le prezintă oxizii metalici, având în vedere că nanotehnologia poate furniza concepte și materiale noi în acest scop.

Se cunosc mai multe tipuri de materiale fotocatalitice, fie din categoria oxizilor metalici (CaO , ZnO , TiO_2), fie din categoria feritelor (ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4) care pot degrada fotocatalitic probe de ape reziduale poluate cu diverși coloranți textili.

Metodele clasice de depoluare trebuie înlocuite cu tehnici mai performante, cu randamente superioare și costuri scăzute de epurare. În acest context, procedeele de oxidare avansată (POA) ce se bazează pe degradarea compușilor susceptibili la oxidare prin intermediul radicalilor OH

generați *in situ*, implică din punct de vedere al mecanismului: fotoliza UV, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, precum și a unui agent oxidant prin următoarele etape:

- absorbția de radiație luminoasă
- fotoexcitarea UV a unui catalizator
- separarea de sarcini (goluri și electroni)
- reacționarea golurilor cu moleculele de apă și ionii hidroxil generați sau adsorbiți pe suprafața semiconductorului prin oxidarea fotocatalitică, cea mai cunoscută fiind UV/TiO₂.

Degradarea poluanților cu sistemul UV/TiO₂ este un proces de suprafață, cu eficiență redusă, dependentă de concentrația redusă de radicali OH generați pe suprafață, în funcție de radiația UV incidentă, provenita din surse artificiale și radiația solară.

Până în prezent, materialul semiconductor TiO₂ este unul dintre cele mai studiate materiale fotocatalitice, care are avantajele conversiei fotoelectrice de înaltă eficiență și a stabilității bune. Cu toate acestea, semiconductorul dioxid de titan cu o valoare de banda interzisa de 3.2eV, poate fi excitat doar cu lumina ultravioletă, este dificil de recuperat din sistemul de dispersie, rezultând deșeuri uriașe. Prin urmare, cercetătorii se angajează să dezvolte tehnologia de oxidare fotocatalitică care utilizează nanoparticule magnetice pentru remedierea mediului, deoarece nanoparticulele magnetice pot fi recuperate printr-un câmp magnetic, propice pentru aplicații industriale la scară largă. Printre ele, materialul magnetic semiconductor de tip ferită cu structură spinel are un decalaj de bandă relativ îngust și este o alternativă viabilă în domeniul fotocatalizei.

Se cunosc mai multe procedee utilizate pentru degradarea poluanților din apele reziduale, dintre care cităm:

Brevetul de invenție RO127640 B1, care se referă la un procedeu pentru decontaminarea apelor reziduale care provin din industria textilă, și care au un conținut relativ ridicat de coloranți care se adresează în special coloranților BEZAKTIV GELB S-BR, BEZAKTIV ROT S-3B 150 și BEZAKTIV BLAU S-FR 150. Invenția are la bază utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni și/sau a calixarenelor pentru a răspunde cerințelor specifice aspectelor ecologice în procesele chimice textile: ateliere de vopsire, curățătorii chimice și tăbăcării. Calixarenele se obțin prin condensarea în cataliza acidă sau bazică a fenolilor para-substituiți cu o aldehydă, de exemplu, formaldehida, alchilaldehida, arilaldehida sau heteroarilaldehida, preferabil formaldehida.

Dezavantajul acestei metode constă în dificultatea de obținere a calixarenelor și nu folosește fotocataliza.

Brevetul de invenție CN108383156A, care prezintă o metodă de preparare a nanomaterialelor de dioxid de titan pentru curățarea apei, din tetrabutilul titanat și tetrafluorura de titan, amestecate uniform la un raport de masă de 0,8 la 1,2: 1 și apoi plasate într-un creuzet ceramic și introduse în cuptorul de depunere a vaporilor chimici. Se formează un precipitat alb sau galben pal ca dioxid de titan. Metoda este complicată și întregul proces trebuie efectuat în azot sau mediu vidat, ceea ce împiedică producția sa industrială, fiind un procedeu greu de realizat.

Brevetul de invenție CN104445507A, prezintă un dispozitiv și o metodă pentru degradarea tipăriturilor și vopselelor din apele uzate prin descărcare pulsată cu plasmă de înaltă tensiune cu catalizator dioxid de titan. În această metodă se folosește etanol absolut, titanat de n-tetrabutil, apă distilată dublu, acid azotic, acid clorhidric diluat etc. și care contribuie la realizarea unui sol. Solul este acoperit în mod uniform pentru a forma o peliculă de dioxid de titan, care este sinterizată într-un cuptor cu muflă, iar catalizatorul de dioxid de titan este excitat de lumina ultravioletă din descărcarea impulsului. Acest dispozitiv include o serie de componente, cum ar fi alimentarea cu impulsuri de înaltă tensiune, stocarea, reactorul, sonda de înaltă tensiune, sonda de curent, pompa de vid, pompa peristaltică etc. Dezavantajul acestei metode îl reprezintă faptul că are o structură complicată și folosește impulsul de înaltă tensiune pentru a genera lumina ultraviolet pentru a cataliza dioxidul de titan.

Procedeu de depoluare fotocatalitică a coloranților textili din apele reziduale, conform invenției noastre cuprinde o fază de oxidare fotocatalitică, cu catalizator în suspensie de tip ferită de cobalt CoFe_2O_4 , cu proprietăți magnetice excelente, bună stabilitate chimică și banda interzisă de 0.87 eV sau mai mică. Întrucât recombinarea electroni-gauri fotogenerate este rapidă, se înregistrează o reducere a performanțelor fotocatalitice a feritelor. În acest sens, se preferă o adăugare de metal, iar argintul este un bun exemplu. Ag_2O manifestă o aciditate ridicată, iar prezența unui oxidant de tip persulfat de amoniu, și iradierea cu lumina solară timp de 14 ore, conduce la distrugerea colorantului până la 90%. Formularea din prezenta invenție se află sub formă de dispersie a constituenților și acționează ca și fotocatalizator pentru distrugerea DO-26, cu posibilitatea de recuperare și regenerare a acestui fotocatalizator.

Semiconductorul CoFe_2O_4 este un tip important de material de ferită moale, cu bandă interzisă de aproximativ 0,87 eV, astfel încât electronii din banda de valență a semiconductorului

47

CoFe_2O_4 pot fi excitați de lumina vizibilă, și are o bună conversie fotoelectrică. Deoarece potențialul benzii de valență a semiconductorului CoFe_2O_4 este scăzut, iar rata de recombinare a transportatorilor fotogenerați este foarte mare, rezultând în eficiența cuantică scăzută, semiconductorul CoFe_2O_4 este rar utilizat direct ca și fotocatalizator.

Ag_2O are o suprafață mare, o conductivitate electronică excelentă, iar potențialul său de bandă interzisă este mai mare (1,35 eV) decât al feritei CoFe_2O_4 (0,87 eV), astfel încât poate fi folosit ca un purtător de sarcină și poate construi o heterostructură nano $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}_2\text{O}$ ($E_g = 1,13$ eV) pentru a compensa deficiența fotocatalitică a unui singur semiconductor CoFe_2O_4 . Ferita CoFe_2O_4 prezintă multe caracteristici favorabile la lumină, căldură, electricitate, magnetism etc., și a primit o atenție largă în ultimii ani. Ferita de cobalt este o ferită cu o structură spinelică și cu o valoare de bandă interzisă de 0,87 eV, care are o bună activitate catalitică la lumină vizibilă, iar caracteristica remarcabilă a CoFe_2O_4 este că este stabilă, nontoxică și nu provoacă coroziune chimică și coroziune fotochimică, dar folosită singură pentru cataliza și degradarea poluanților are un efect foarte slab. În prezent, performanța fotocatalitică a feritei de cobalt este îmbunătățită în principal prin metode precum depunerea metalelor prețioase, dopajul sau ca și compozit. Feritele sunt materiale alternative viabile la TiO_2 pentru a fi utilizate ca fotocatalizatori pentru protecția mediului. Feritele metalelor tranziționale pot fi mai adecvate și promițătoare datorită mai multor avantaje: sunt catalizatori eficienți cu site-uri active specifice și, cel mai important, decalajul său de bandă îngustă se potrivește cu spectrul solar. Printre diferitele materiale de ferită semiconductoare CoFe_2O_4 cu structură spinelică este mai promițătoare datorită decalajului său de bandă îngustă, stabilității fotochimice bune, proprietății magnetice favorabile și poate prezenta reacții fotochimice caracteristice în special sub iradierea cu radiație vizibilă. Spinellii cu ioni divalenti în siturile tetraedrice sunt numiți spineli normali, în timp ce compușii cu ioni divalenti atât în siturile tetraedrice, cât și în cele octaedrice sunt numiți spineli inverși. În structura spinelică inversă, toți ionii Co^{2+} ocupă siturile octaedrice ale structurii, jumătate din ionii Fe^{3+} pot ocupa, de asemenea, siturile octaedrice, iar restul ionilor Fe^{3+} rămân în siturile tetraedrice. Selectarea CoFe_2O_4 printre alte ferite se bazează pe activitatea sa redox și mai ales capacitatea sa de a stoca oxigen în vacantele cristalului. Prin urmare, CoFe_2O_4 este un candidat excelent pentru a degrada poluanții periculoși pentru mediu. În general cationii divalenti Co^{2+} și cei trivalent Fe^{3+} sunt distribuiți între siturile tetraedrice și octaedrice, iar acest tip special de distribuție cationică îmbunătățește proprietățile magnetice ale feritei

spinelice CoFe_2O_4 . Prezența nanoparticulelor magnetice CoFe_2O_4 într-un sistem de reacție fotocatalitică are un avantaj suplimentar, deoarece aceste nanoparticule pot fi separate magnetic de soluția de reacție și pot fi reutilizate după un tratament adecvat. Pentru a îmbunătăți valoarea de bandă interzisă și implicit activitatea fotocatalitică, ferita de cobalt a fost legată chimic de oxidul de argint, Ag_2O , știut fiind faptul că metalele nobile sunt studiate pe larg pentru aplicații fotocatalitice, în special atunci când sunt utilizate în combinație cu materiale semiconductoare. Acest lucru se datorează în principal faptului că Ag_2O influențează sarcina interfacială și transformările energetice în prezența semiconductorilor, și are o activitate fotocatalitică promițătoare datorită proprietăților sale optice și electronice. Rolul major al Ag în astfel de sisteme este ca acționează ca transportor de electroni care facilitează transferul electronilor interfaciali în compozit și de asemenea, datorită rezonanței sale plasmonice de suprafață ajută compozitul să absoarbă lumina vizibilă, care este componenta majoră a luminii solare. Prin urmare, combinarea tuturor acestor proprietăți materiale într-un singur sistem poate duce la îmbunătățirea eficienței fotocatalitice. Activitatea fotocatalitică a acestei ferite este intensificată cu un oxidant suplimentar, cum ar fi persulfatul de amoniu (PSA). Activitatea fotocatalitică a CoFe_2O_4 a fost, de asemenea, studiată în prezența PSA care acționează ca un oxidant. Prezența PSA într-o reacție fotocatalitică este benefică în special datorită structurii sale asimetrice și naturii dipolare a moleculei. PSA formează un complex de transfer de sarcină cu CoFe_2O_4 (cu ionul de fier din ferită), are o afinitate puternică pentru electroni, factor favorizant pentru generarea pozițiilor redox active de suprafață, fiind favorizate reacțiile cu transfer de electroni. Capacitatea de donare sau acceptare a electronilor va fi, de asemenea, diferită pentru moleculele inițiale și moleculele în stare fotoexcitată. Ionul Co^{2+} din CoFe_2O_4 se poate lega cu ușurință de molecula de oxigen prin administrarea unui electron. Produsele rezultate pot fi ionul Co^{3+} și radicalul superoxid. Ionul superoxid este un agent oxidant mai puternic decât peroxidul și este capabil să genereze H_2O_2 și O_2 în prezența apei sau a acizilor. Acest radical liber de super oxid activat poate oxida molecula substratului organic.

În același timp, reacția de reducere care implică radicalul superoxid poate duce, de asemenea, la formarea de H_2O_2 . Ionii Fe^{3+} și ionii Co^{2+} pot afișa, de asemenea, reacții foto-Fenton în prezența H_2O_2 generat *in-situ*. Procesul clasic de foto-Fenton implică ioni feroși și H_2O_2 într-un sistem de reacție omogen. H_2O_2 acționează ca un oxidant în reacție. Dacă se utilizează alți oxidanți, atunci procesul este denumit proces foto-Fenton modificat. Atât

h5

mecanismele de oxidare, cât și cele de reducere sunt benefice pentru reacția de degradare fotocatalitică. Stările de oxidare ale ionilor metalelor tranziționale Co și Fe pot varia și pot exista foarte ușor în mai multe stări de oxidare. Ambii ioni pot apărea în stări de oxidare +2/+3 pe baza procesului de donare a electronilor sau de acceptare a electronilor. Procesul de oxidare/reducere poate avea loc, de asemenea, în condiții de iluminare.

Electronul fotogenerat fie de Fe^{3+} fie de ionii Co^{2+} își modifică configurația electronică stabilă, iar ionii vor atinge în mod spontan starea stabilă prin acceptarea/donarea electronului în timpul reacțiilor fotochimice. Prin urmare, acești ioni participă eficient la procesul de reacție fotocatalitic și fotoFenton simultan. Diferitele procese de reacție care apar pot fi enumerate ca fotocataliză cu CoFe_2O_4 , foto-Fenton cu ioni $\text{Co}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ în prezența H_2O_2 generat *in-situ*, foto-Fenton modificat cu ioni $\text{Co}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ în prezența persulfatilor și a procesului de homoliză a persulfatilor pot apărea simultan, iar efectele sinergice dintre aceste reacții sporesc rata de degradare fotocatalitică. Reacțiile fotocatalitice fie cu ioni Fe^{2+} , fie cu procesul avansat de foto-Fenton (APFP) în care sunt utilizate particulele nano Fe^0 pot apărea numai în intervalul pH-ului de 2-3,5. Această limitare se datorează procesului de coroziune a ionilor $\text{Fe}^{2+} /$ nanoparticule Fe^0 , deoarece acestea formează hidroxizi la condiții de pH mai mari de 3,5 și această limitare poate fi depășită prin utilizarea CoFe_2O_4 .

În prezenta cercetare, reacțiile foto-Fenton cu CoFe_2O_4 se pot desfășura în intervalul de pH-ul de 6-7. Fotoliza PMS poate conduce la radicali liberi hidroxil și sulfat. Dar acești radicali liberi în absența catalizatorului au timp de viață de scurtă durată și dispar rapid și, prin urmare, perioada de timp de degradare observată este de 180 min. CoFe_2O_4 în prezența PMS arată o viteză îmbunătățită de degradare fotocatalitică de 90-95%. Diferite specii reactive ce apar în procesul de degradare includ găuri, radicali liberi hidroxil vrac /suprafață, radicali super oxid etc. Aceste specii oxidante fotogenerate, sunt esențiale în înțelegerea mecanismului de fotocataliză. Găurile sunt specii oxidante primare în reacțiile fotocatalitice și pot fi implicate în cele două căi de cale a reacțiilor: i) poate ataca direct moleculele substratului adsorbit de suprafață, ii) reacționează cu apa adsorbită de suprafață sau grupuri hidroxil pentru a produce radicali liberi hidroxili oxidativi care atacă ulterior moleculele substratului. În acest proces durata de viață a găurilor este de ordinul picosecundelor, iar fotocatalizatorii au atras atenția ca fiind "catalizatori favorabili mediului" deoarece prezintă un potențial de oxidare a compușilor organici în produși netoxici ca CO_2 și H_2O , descompun NO_x și reduc CO_2 prin iradiere în lumină UV. Noua

hh

abordare pentru tratamentul apelor uzate se bazează pe principiul fotocatalizei prin așa numitele Procese de Oxidare Avansată (AOPs), ca o posibilă alternativă la tehnologiile convenționale de tratare a apei. Metoda este considerată eficientă în degradarea compușilor xenobiotici și poate fi aplicată pentru conversia poluanților toxici în intermediari biodegradabili sau pentru mineralizarea lor în cursul tratamentului de epurare al apelor uzate. TiO_2 este cel mai utilizat fotocatalizator pentru decontaminarea mediului, datorită avantajelor pe care le prezintă: stabilitate chimică, termică și biologică ridicată, abilitatea de a fi activat de lumina solară în cazul TiO_2 , sinteza printr-un procedeu simplu și economic și utilizarea fără riscuri de poluare secundară. Cu toate acestea, utilizarea unui fotocatalizator heterogen pulverulent de tipul TiO_2 ridică probleme legate de separarea acestui fotocatalizator și reducerea eficienței radiației luminoase în fotoreactor datorită turbulenței soluțiilor tratate. Procesele de oxidare avansată (Advanced Oxidation Processes – AOPs) sunt utilizate pentru degradarea poluanților refractari, dificil de înlăturat prin metodele clasice fizico-chimice și biologice. Până în acest moment, dintre procesele de oxidare avansată oxidarea Fenton și foto Fenton a fost utilizată cu succes în epurarea apelor uzate industriale.

Principalul avantaj al fotocatalizei este reprezentat de faptul că semiconductorii sunt ieftini și pot asigura degradarea avansată a diferiților compuși organici, chiar până la mineralizarea acestora.

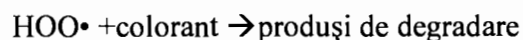
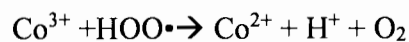
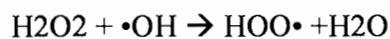
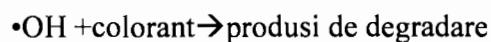
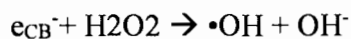
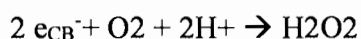
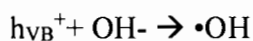
Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în obținerea unei compoziții sub formă de pulbere pentru degradarea colorantului textil Direct Orange-26 (DO-26) în reactoare fotocatalitice prin folosirea $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}_2\text{O}$, cu dimensiunea particulelor de până la 200 nm cu rol de fotocatalizator, în amestec cu persulfat de amoniu, pentru a acționa fotocatalitic în degradarea coloranților pentru textile și realizarea depoluării apelor uzate cu ajutorul radiației solare și/ sau cu ajutorul lămpilor de UV prin fotocataliză.

Procedeu de depoluare fotocatalitică a coloranților textili din apele reziduale, conform invenției, cuprinde o fază de oxidare fotocatalitică, cu catalizator în suspensie de tip ferită de cobalt CoFe_2O_4 , cu proprietăți magnetice excelente, bună stabilitate chimică și banda interzisă de 0.87 eV sau mai mică. Întrucât recombinarea electroni-gauri fotogenerate este rapidă, se înregistrează o reducere a performanțelor fotocatalitice a feritelor. În acest sens, se preferă o adăugare de metal, iar argintul este un bun exemplu. Ag_2O manifestă o aciditate ridicată, iar prezența unui oxidant de tip persulfat de amoniu - PSA, și iradierea cu lumină solară timp de 14

ore, conduce la distrugerea colorantului până la 90%-95%. Formularea din prezenta invenție se află sub formă de dispersie a constituenților și acționează ca și fotocatalizator pentru distrugerea DO-26, cu posibilitatea de recuperare și regenerare a acestui fotocatalizator.

Feritele absorb lumina ultravioletă, fiind un foarte bun fotocatalizator, și catalizează degradarea poluanților organici cum ar fi hidrocarburile aromatice polinucleare, formaldehidele sub influența luminii ultraviolete.

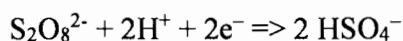
Mecanismul fotochimic de reacție este:



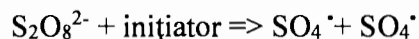
Prezenta invenție se referă la un sistem de compoziție de fotocatalizator sub formă de pulbere, cu proprietăți fizico-chimice îmbunătățite, cu eficiența fotocatalitică ridicată, care dispersată în apă și în prezența unui oxidant precum persulfatul de amoniu, poate conduce la degradarea colorantului textil DO-26 până la 90% ...95%.

Persulfatul de sodiu poate fi catalizat cu fier, acizi, baze și căldură. Acest lucru permite persulfatului de sodiu să fie eficient într-o gamă largă de condiții extreme.

Persulfatul este un oxidant puternic, conform reacției:



În prezența unui catalizator, cum ar fi feritele, persulfatul poate fi transformat pentru a forma radicali de sulfat.

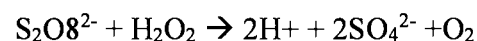
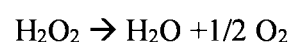
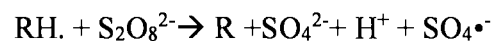
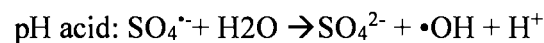
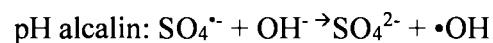
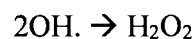
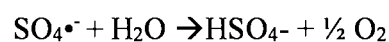
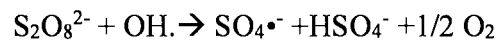
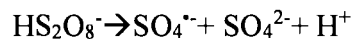
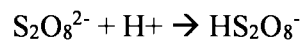
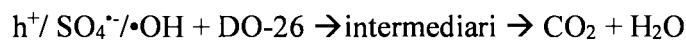
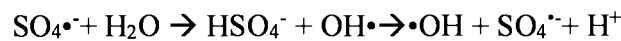
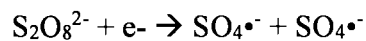
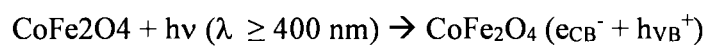
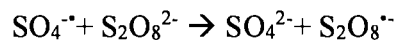
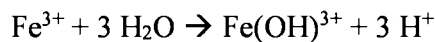
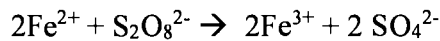


Radicalul sulfat suportă un mecanism de reacție similar cu radicalul hidroxil generat în procesul foto-Fenton. Radicalul sulfat este una dintre cele mai puternice specii oxidante cu un potențial redox estimat la 2,6 V, similar cu cel al radicalului hidroxil, 2,7 V. Aplicarea Fe^{2+} ca activator

42

persulfat este limitată de transportabilitatea acestuia. Fe^{2+} este în cele din urmă oxidat de persulfat la Fe^{3+} , care este insolubil la un pH mai mic decât reacție similară cu radicalul hidroxil generat în procesul foto-Fenton. Aplicarea Fe^{2+} ca activator persulfat este limitată de transportabilitatea acestuia. Fe^{2+} este în cele din urmă oxidat de persulfat la Fe^{3+} , care este insolubil la un pH mai mare de 4.

Reacțiile fotochimice mediate de PSA sunt:



Pentru realizarea sistemului fotocatalitic se parcurg următoarele etape:

a) Procedura de sinteză a feritelor la temperatură joasă, prin intermediul unor precursori chimici de tip complecși oxalato-hidrazinați care se descompun exotermic, și constă în amestecarea oxalatului de amoniu cu hidrat de hidrazină 25%, în raport molar de 1:3, în atmosferă de azot la 80 °C, timp de o oră, apoi se adăugă lent, sub agitare, în atmosferă de azot, la 50 °C o soluție saturată de săruri solubile de Fe(II) și de săruri solubile de CoCl_2 , în raport corespunzător feritei, precipitatul obținut fiind spălat, uscat, încălzit în aer, pentru descompunere, la temperaturi până

la 200 °C, și supus apoi unui tratament termic la 300 °C în aer, timp de o oră. Precipitatul a fost spălat, filtrat și uscat la 70 °C pentru a evita descompunerea termică, urmat de încălzire în aer la 260 °C, precursorul se descompune exotermic producând o pulbere fină, cristalină, din material ceramic oxidant. Acest material a fost analizat după un tratament termic la 500 °C, în aer, timp de o oră. Produsul are formula chimică CoFe_2O_4 și este utilizat pentru sinteza $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$.

b) Ferita de cobalt prezintă o bună stabilitate la temperatura ambiantă și la îmbătrânire prin adaugare de aditivi, precum persulfatul de amoniu.

Pentru sintetiza $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$ cu 60% în greutate conținut Ag_2O , se utilizează nanoparticule de CoFe_2O_4 - și AgNO_3 în raport masic de 1:2...3 în soluție de apă deionizată (DI) cu agitare continuă timp de 2 ore, urmată de adăugarea prin picurare a unei soluție 0,3 M de NaOH, la o viteză de picurare de $3,2 \text{ ml min}^{-1}$ și suspensia astfel obținută se agită timp de 2 ore până când culoarea neagră inițială se schimbă în maro închis. Suspensia a fost apoi separată magnetic cu un magnet permanent. Solidul separat a fost spălat cu apă deionizată de trei ori succesiv pentru a dizolva orice materie primă nereacționată sau impuritățile rămase și se usucă peste noapte la 60 °C în aer pentru a obține prin mojarare un produs sub formă de pudră de culoare maro închis.

c) În reactorul fotocatalitic se introduce o cantitate de 100-500 ml apă reziduală pH 8 pentru degradarea coloranților textili Direct –Orange-26 cu o concentrație de 30... 60 mg/l, se adaugă o cantitate de 0,05 ...1,5 g $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$ și o cantitate de soluție de persulfatul de amoniu 1 ...20 ml soluție 10^{-4} M, se amestecă și în prealabil se pastrează la întuneric timp de 30 de minute pentru a se obține echilibrul lor de absorbție și desorbție, și se supune iradierii cu lumină vizibilă naturală – radiație solară și/sau artificială – lămpi UV cu barbotare cu aer prin instalația reactorului timp de 2-14 ore. După iradiere se realizează degradarea colorantului textil DO-26 până la 90% -95%. Apa astfel obținută se filtrează și rezultând depunerea și reținerea particulelor de $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$ care sunt supuse uscării la 30...40 °C în aer urmat de operația de spălare cu apă deionizată de mai multe ori succesiv pentru a dizolva orice materie primă nereacționată sau impuritățile rămase și se usucă la temperatura de 50... 60 °C. $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$ rezultat se utilizează prin reciclarea acestuia în procesul de fotocataliză din reactor.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- asigură generarea radicalilor hidroxil implicați în degradarea DO-26 prin utilizarea excitării catalizatorului de către radiația solară și/sau artificială;

L10

- necesită adăugarea de agent oxidant pentru creșterea concentrației radicalilor hidroxil generați corespunzător unor randamente superioare de degradare a DO-26;
- forma de utilizare a catalizatorului, pulbere în suspensie, asigură suprafața superioară de expunere a catalizatorului la lumina solară sau artificială și implicit un nivel al concentrației radicalilor hidroxil corespunzător degradării avansate a DO-26;
- catalizatorul epuizat necesită doar depozitare temporară, refacerea capacității lui fotocatalitice realizându-se după aplicarea unei simple operații de spălare cu apă acidulată;
- nu necesită reactoare fotocatalitice cu geometrie specială cu probleme speciale de mentenanță;
- asigură degradarea DO-26 (95%) ceea ce permite aplicarea procedurii în stațiile de epurare, sau chiar la sursă.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

Exemplu 1 pentru realizarea $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$.

Intr-un vas închis prevăzut cu sistem de barbotare se amestecă 2.5 g oxalatul de amoniu cu 10 g hidrat de hidrazină 25%, în atmosferă de azot la temperatura de 80 °C timp de o oră apoi se adăugă lent, sub agitare, în atmosferă de azot, la temperatura de 50 °C o soluție saturată de săruri solubile de 3,3 g Fe(II)Cl_2 și 1 g CoCl_2 , precipitatul obținut fiind spălat, uscat, încălzit în aer, pentru descompunere, la temperaturi până la 200 °C, și apoi supus unui tratament termic la 300 °C în aer, timp de o oră. Precipitatul a fost spălat, filtrat și uscat la temperatură de 70 °C pentru a evita descompunerea termică, urmat de încălzire în aer la 260 °C, precursorul se descompune exotermic producând o pulbere fină, cristalină, din material ceramic oxidant. Acest material a fost analizat după un tratament termic la 500 °C, în aer, timp de o oră. Produsul are formula chimică CoFe_2O_4 . Pentru sintetiza $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$ cu 60% în greutate conținut Ag_2O , se utilizează pulbere de CoFe_2O_4 obținută mai sus și AgNO_3 în raport masic de 1:2,5 în soluție de apă deionizată (DI) cu agitare continuă timp de 2 ore, urmată de adăugarea prin picurare a unei soluție 0,3 M de NaOH , la o viteză de picurare de 3,2 ml min^{-1} , suspensia astfel obținută se agită timp de 2 ore până când culoarea neagră inițială se schimbă în maro închis. Suspensia a fost apoi separată magnetic cu un magnet permanent. Solidul separat a fost spălat cu apă deionizată de trei ori succesiv pentru a dizolva orice materie primă nereacționată sau impuritățile rămase și se uscă peste noapte la 60 °C în aer pentru a obține un produs sub formă de pudră de $\text{CoFe}_2\text{O}_4 -$

Ag₂O culoare maro închis cu dimensiunea particulelor de 200 nm, și se păstrează în recipiente în spații uscate.

Exemplul 2

S-a utilizat un fotoreactor cu funcționare discontinuă, din sticla Pyrex cu o formă cilindrică cu pereți dubli și volum total de 500 ml. Reactorul are pereți dubli este prevăzut cu o recirculare astfel încât temperatura în interior rămâne constantă la 25 °C. În plus față de sistemul de amestecare și pentru că oxigenul a jucat un rol de acceptor de electroni, reactorul este prevăzut cu o pompă de aer utilizată pentru amestecare. În reactor se introduce o cantitate de 200 ml apă reziduală pH 8 pentru degradarea coloranților textili Direct –Orange-26 cu o concentrație de 55 mg/l apoi se adaugă o cantitate de 1 g de nanoparticule de dimensiune de până la 200 nm CoFe₂O₄ – Ag₂O și 10 ml soluție 10⁻⁴ M de persulfatul de amoniu; pompa de aer începe barbotarea pentru a se amesteca componentele și se mențin la întuneric timp de 30 de minute pentru a obține echilibrul lor de absorbție și desorbție. După menținerea la întuneric se începe iradierea cu lumină vizibilă naturală – radiație solară și/sau artificială – lămpi UV de patru lămpi (Modelul 60 Watt-Philips) situate în unghi de 90 grade, distanța de 5 cm dintre reactor și fiecare lampă UV timp de 3 ore. În timpul iradierii pompele de apă au fost activate pentru a preveni creșterea temperaturii.

Mostre de 5 ml soluție au fost prelevate, din oră în oră iar concentrațiile au fost determinate cu un spectrofotometru UV-Vis la lungimi de undă de 495 și 519 nm.

După finalizarea iradierii se constată că se realizează o degradare a colorantului textil DO-26 până la 95%. Apa astfel obținută se filtrează și particulele de CoFe₂O₄ – Ag₂O sunt supuse uscării la 35 °C în aer urmat de operația de spălare cu apă deionizată de patru ori succesiv pentru a dizolva orice materie primă nereacționată sau impuritățile rămase și se uscă la temperatura de 53 °C. Particulele de CoFe₂O₄ – Ag₂O astfel obținute se folosesc din nou în reactorul fotocatalitic .

Exemplul 3

S-a utilizat un fotoreactor cu funcționare discontinuă, din sticla Pyrex cu o formă cilindrică cu pereți dubli și volum total de 500 ml. Reactorul are pereți dubli este prevăzut cu o recirculare astfel încât temperatura în interior rămâne constantă la 25 °C. În plus față de sistemul de amestecare și pentru că oxigenul a jucat un rol de acceptor de electroni, reactorul este prevăzut cu o pompă de aer utilizată pentru amestecare. În reactor se introduce o cantitate de 350 ml apă

reziduală pH 8 pentru degradarea coloranților textili Direct –Orange-26 cu o concentrație de 50 mg/l apoi se adaugă o cantitate de 1,5 g de nanoparticule de dimensiune de până la 200 nm $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$ și 15 ml soluție 10^{-4} M de persulfatul de amoniu; pompa de aer începe barbotarea pentru a se amesteca componentele și se mențin la întuneric timp de 30 de minute pentru a obține echilibrul lor de absorbție și desorbție. După menținerea la întuneric se începe iradierea cu artificială – lămpi UV de patru lămpi (Modelul 60 Watt-Philips) situate în unghi de 90 grade, distanța de 5 cm dintre reactor și fiecare lampă UV timp de 3,5 ore. În timpul iradierii pompele de apă au fost activate pentru a preveni creșterea temperaturii.

Mostre de 5 ml soluție au fost prelevate, din oră în oră iar concentrațiile au fost determinate cu un spectrofotometru UV-Vis la lungimi de unda de 495 și 519 nm.

După finalizarea iradiere se constată că se realizează o degradarea a colorantului textil DO-26 până la 93%. Apa astfel obținută se filtrează și particulele de $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$ sunt supuse uscării la 35 °C în aer urmat de operația de spălare cu apă deionizată de patru ori succesiv pentru a dizolva orice materie primă nereacționată sau impuritățile rămase și se uscă la temperatura de 50 °C. Particulele de $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$ astfel obținute se folosesc din nou în reactorul fotocatalitic

FOTOCATALIZATOR CU ACTIVITATE ÎMBUNĂTĂȚITĂ PENTRU DEGRADAREA COLORANȚILOR TEXTILI

Revendicări :

1. Fotocatalizator de particule de $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$ cu 60% în greutate conținut Ag_2O pentru degradarea coloranților textili de tip DO-26 din apele uzate caracterizat prin aceea că este constituit din CoFe_2O_4 și AgNO_3 într-un raport masic de 1:2...3 cu dimensiunea nanoparticulelor de 200 nm.
2. Utilizarea persulfatului de amoniu pentru îmbunătățirea activității fotocatalizatorului din particule de $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$ cu 60% în greutate conținut Ag_2O pentru degradarea coloranților textili de tip DO-26 din apele uzate, conform revendicării 1, în raport de: 0,05 ... 1,5 g $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$ și o cantitate de soluție de persulfatul de amoniu 1 ... 20 ml soluție 10^{-4} M.
3. Procedeu de obținere a fotocatalizatorului de particule de $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$ cu 60% în greutate conținut Ag_2O pentru degradarea coloranților textili de tip DO-26 din apele uzate, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că constă în amestecarea oxalatului de amoniu cu hidrat de hidrazină 25%, în raport molar de 1:3, în atmosferă de azot la 80 °C, timp de o oră, apoi se adăugă lent, sub agitare, în atmosferă de azot, la 50 °C o soluție saturată de săruri solubile de Fe(II) și de săruri solubile de CoCl_2 , în raport corespunzător feritei, precipitatul obținut fiind spălat, uscat, încălzit în aer, pentru descompunere, la temperaturi până la 200 °C, și supus apoi unui tratament termic la 300 °C în aer, timp de o oră. Precipitatul a fost spălat, filtrat și uscat la 70 °C pentru a evita descompunerea termică, urmat de încălzire în aer la 260 °C, precursorul se descompune exotermic producând o pulbere fină, cristalină, din material ceramic oxidant. Acest material a fost analizat după un tratament termic la 500 °C, în aer, timp de o oră, produsul are formula chimică CoFe_2O_4 , nanoparticule de CoFe_2O_4 - și AgNO_3 în raport masic de 1:2...3 se amestecă în soluția de apă deionizată (DI) cu agitare continuă timp de 2 ore, urmată de adăugarea prin picurare a unei soluție 0,3 M de NaOH, la o viteză de picurare de 3,2 ml min^{-1} și suspensia astfel obținută se agită timp de 2 ore până când culoarea neagră inițială se schimbă în maro închis, suspensia a fost apoi separată magnetic cu un magnet permanent, solidul rezultat a fost separate, spălat cu apă deionizată de trei ori succesiv pentru a dizolva orice materie

primă nereacționată sau impuritățile rămase și se uscă peste noapte la 60 °C în aer, mojarat pentru a obține un produs sub formă de pudră de culoare maro închis, dimensiunea.

4 Procedeu pentru degradarea coloranților textili de tipul DO-26 din apele uzate utilizând un reactor fotocatalitic caracterizat prin aceea ca utilizează fotocatalizatorul $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$, conform revendicării 1 și persulfatul de amoniu și care constă în degradarea coloranților textili Direct –Orange-26 cu o concentrație de 30... 60 mg/l, la care se adaugă o cantitate de 0,05 ...1,5 g $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$ și o cantitate de soluție de persulfatul de amoniu 1 ...20 ml soluție 10^{-4} M, se amestecă și în prealabil se păstrează la întuneric timp de 30 de minute pentru a se obține echilibrul lor de absorbție și desorbție, și se supune iradierii cu lumină vizibilă naturală – radiație solară și/sau artificială – lămpi UV cu barbotare cu aer prin instalația reactorului timp de 2-14 ore, după iradiere se realizează degradarea colorantului textil DO-26 până la 90% -95%.

5 Procedeu pentru degradarea coloranților textili de tipul DO-26 din apele uzate utilizând un reactor fotocatalitic conform revendicării 4 caracterizat prin aceea ca iradierea se execută cu lumină artificială –eliberată de lămpi UV de 60 Watt situate în unghi de 90 grade, dispuse la distanța de 5 cm dintre reactor și fiecare lampă UV, timp de 3,5 ore.

6 Procedeu de recuperare a fotocatalizatorului de particule de $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$ cu 60% în greutate conținut Ag_2O pentru degradarea coloranților textili de tip DO-26 din apele uzate cu dimensiunea nanoparticulelor de 200 nm, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că lichidul rezultat în urma procesului de degradare a coloranților textili, conform revendicării 4, se filtrează și se rețin particulele de $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ag}_2\text{O}$ care sunt supuse uscării la 30...40 °C în aer urmat de operația de spălare cu apă deionizată de mai multe ori succesiv pentru a dizolva orice materie primă nereacționată sau impuritățile rămase și se uscă la temperatura de 50... 60 °C și se depozitează în recipiente în spații uscate.