



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00056**

(22) Data de depozit: **04/02/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2022 BOPI nr. **6/2022**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **ORBECI CRISTINA, STR.REPUBLICII,
NR.35, BL.V, SC.A, ET.3, AP.16, FIENI, DB,
RO;**
• **MATEI ECATERINA,
BD.CONSTRUCTORILOR NR.3, BL.G3,
SC.B, ET.2, AP.30, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **RĂPĂ MARIA, ALEEA GORNEȘTI, NR.3,
BL.52, SC.1, PARTER, AP.2, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PREDESCU CRISTIAN, STR. DR. PETRE
GĂDESCU NR. 24A, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **COMAN GEORGE, STR.VALEA OLTULUI
NR.10, BL.A27, SC.F, AP.87, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BOBIRICĂ CONSTANTIN, STR.NOUĂ,
NR.3, SAT VÎNĂTORII MICI,
COMUNA VÎNĂTORII MICI, GR, RO;**
• **BOBIRICĂ LILIANA, STR.NOUĂ, NR.3,
SAT VÎNĂTORII MICI, COMUNA VÎNĂTORII
MICI, GR, RO**

(54) **SISTEM CU MEMBRANĂ POLIMERICĂ FOTOCATALITICĂ
PENTRU EPURAREA FOTO-OXIDATIVĂ A APELOR
REZIDUALE ȘI PROCEDU DE OBȚINERE A ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un sistem cu membrană polimerică fotocatalitică utilizat pentru epurarea foto - oxidativă a apelor reziduale și la un procedeu de obținere a acestuia, procedeu distingându-se prin simplitate, eficiență ridicată și consumuri reduse de materiale. Sistemul conform invenției este constituit dintr-o membrană polimerică fotocatalitică cu dimensiunea de 30 x 12 cm obținută prin înglobarea nanoparticulelor de TiO_2 sintetizate din precursor de tetraizopropoxid de Ti (TTIP), acid acetic glacial și apă ultrapură, astfel încât raportul molar între TTIP/acid acetic glacial/apă ultrapură să fie de 1/10/350, într-o soluție de 8...12% stiren - butadienă - stiren (SBS) în cloroform, astfel încât raportul masic între fotocatalizator și soluția de elastomer să fie de 1...2:100, care are o eficiență fotocatali-

tică de eliminare a compușilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din ape uzate cuprins între 90...98% și o stabilitate fizico - chimică la trei cicluri succesive de utilizare. Procedeu de obținere a sistemului conform invenției folosește metoda casting și constă în omogenizarea nanoparticulelor de TiO_2 în soluția de elastomer la o viteză de rotație cuprinsă între 350...10 rot/min., timp de 1 oră, urmată de turnarea soluției astfel obținute într-o formă dreptunghiulară confecționată din oțel inoxidabil cu dimensiunile de 30 x 12 cm și evaporarea solventului timp 48 ± 1 ore la temperatura camerei.

Revendicări: 2

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).



DESCRIEREA INVENTIEI

SISTEM CU MEMBRANA POLIMERICA FOTOCATALITICA PENTRU EPURAREA FOTO-OXIDATIVA A APELOR REZIDUALE SI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA

1. Domeniul tehnic in care poate fi aplicata inventia

Procedeul propus extinde gama posibilitatilor de eliminare a compusilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din efluenti reziduali si constituie o alternativa viabila de epurare avansata a apelor reziduale. Inventia se refera la obtinerea unui nou sistem cu membrana polimerica fotocatalitica cu potential aplicativ ridicat pentru epurarea foto-oxidativa a apelor reziduale cu continut de compusi organici, prin inglobarea nanoparticulelor de dioxid de titan (TiO_2) in timpul prepararii membranei polimerice de tip stiren-butadiena-stiren (SBS).

2. Prezentarea stadiului tehnicii

In momentul de fata, nu exista un produs similar sau asemanator pe piata, nu se comercializeaza nicaieri in lume un sistem catalitic similar. Sistemul catalitic cu aplicabilitate in epurarea avansata a apelor reziduale se caracterizeaza prin multiple elemente de noutate: sistem catalitic cu proprietati foto-oxidative ridicate obtinut prin incorporarea nanoparticulelor de TiO_2 in timpul prepararii membranei din elastomer termoplastice de tip stiren-butadiena-stiren (SBS), cu potential aplicativ ridicat in eliminarea substantelor poluante/compusi organici cu grad ridicat de toxicitate. Surse majore de poluanti organici provin din tehnologiile chimice de procesare sau sinteza de compusi organici: petrochimie, carbochimie, produse farmaceutice si cosmetice, obtinere celuloza si hartie, detergenti, pesticide, mase plastice, textile etc.

Ultimele decenii au evidentiat o reconsiderare a problematicii poluarii mediului sub toate aspectele, atat in plan national cat si in plan international. Managementul calitatii factorilor de mediu constituie o problema extrem de importanta in asigurarea premiselor pentru o dezvoltare durabila reala, pe de o parte datorita aspectelor ce vizeaza tratarea apelor in vederea potabilizarii sau consumului industrial, iar pe de alta parte datorita aspectelor ce deriva din posibilitatile de epurare a apelor uzate, care au un impact semnificativ asupra calitatii apelor de suprafata. Pe masura ce dezvoltarea societatii a luat amploare, impactul apelor uzate asupra calitatii mediului

14

inconjurator a devenit tot mai vizibil. Ca urmare, activitatile umane sunt in stransa dependenta cu impurificatorii apelor. Compusii poluanti toxici provin din deversarea unor efluentii industriali, a unor infiltratii de la unitati de productie fara racordare la sistemul de canalizare, precum si din ape meteorice care traverseaza unele suprafete agricole pe care s-au aplicat fertilizanti, pesticide si insecticide. In acest fel este influentata foarte mult calitatea apelor, iar multi dintre compusii poluanti toxici, fie de natura organica, fie anorganica, chiar si in cantitati extrem de mici au toxicitate ridicata, efect cancerigen/mutagen si prezinta efect de biocumulare in organismele vii. Compusii organici nebiodegradabili existenti in apele reziduale provenite din industria chimica, petrochimica, metalurgica, industria textila, industria celulozei si hartiei sunt poluanti prioritari, caracterizati de rezistenta ridicata la degradare biologica clasica. Din aceasta categorie de compusi fac parte: compusii halogenati ai hidrocarburilor saturate si nesaturate, compusii aromatici mono si policiclici, compusii cu azot, pesticidele, colorantii, derivatii fenolici, materialele plastice, etc.

Unii dintre acesti poluanti sunt indepartati mai mult sau mai putin in treptele de epurare conventionala, iar altii sunt retinuti extrem de putin sau deloc, in statiile de epurare clasice. Aspectele acute, legate de protectia apelor au condus la impunerea unor conditii severe referitoare la concentratiile limita admise in efluentul epurat deversat in emisarii naturali.

Epurarea apelor uzate cuprinde urmatoarele doua mari grupe de operatii succesive: retinerea si/sau transformarea substantelor nocive in produse nenocive; prelucrarea substantelor rezultate sub diverse forme (namoluri, emulsii, spume) din prima operatie de tratare-epurare. Procedeele de oxidare avansata sunt tehnologii eficiente pentru epurarea apelor reziduale care contin compusi organici nebiodegradabili sau greu biodegradabili si totodata cu toxicitate ridicata. Procesele de oxidare avansata sunt: fotocataliza omogena, fotocataliza eterogena si fotoliza.

Tehnicile de epurarea avansata isi propun sa finiseze procesele de epurare si sunt destinate indepartarii compusilor refractari la eliminare prin metode uzuale, respectiv a poluantilor specifici existenti in masa de apa in suspensie, CBO₅-ului ramas si namolului activ in procesul de aerare extinsa. Metodele de epurare avansata sunt adecvate fiecarui tip de poluant.

Optimizarea proceselor de foto-oxidative constituie un subiect intens studiat in cercetarea stiintifica si se axeaza pe obtinerea unor metode de epurare



16

caracteristice prestabilite care sa confere sistemelor catalitice o serie de avantaje precum: timp indelungat de functionare, eficienta ridicata, posibilitate de utilizare la scara industrială si obtinere la un pret de cost scazut.

Fotocataliza este considerata „tehnologie verde”, avand drept principiu de baza, mineralizarea compusilor organici pana la CO_2 si H_2O , prin iradiere UV(VIS) in prezenta unui catalizator sensibil la radiatii din acest domeniu.

Fotocataliza face parte din categoria procedeeelor de oxidare avansata care sunt utilizate pentru a distruge compusi toxici refractari la eliminarea din apele reziduale sau din apele naturale contaminate. Procesele fotocatalitice pot fi utilizate atat ca etape de pretratare (inainte de etapa biologica pentru transformarea contaminantilor rezistenti la biodegradare), precum si ca procese de post-tratare (pentru obtinerea unui efluent cu compozitie impusa la deversare in emisar, prin normativelor in vigoare).

Productia de materiale pentru aplicatii avansate in contextul dezvoltarii societatii se bazeaza din ce in ce mai mult pe utilizarea nanomaterialelor multifunctionale, care au un puternic impact asupra tuturor sectoarelor industriale, atat inovative (electronica, medicina si sanatate, transporturi si aeronautica, producerea si stocarea energiei) cat si traditionale (textile, mobila, finisaje in constructii si produse ambientale). Tranzitia de la scara micro la nano este insotita de o serie de modificari ale proprietatilor fizico-chimice, ca de exemplu cresterea raportului dintre aria suprafetei fata de volum sau efecte de confinare datorate dimensiunilor apropiate de scara atomo-moleculara. Acestea explica interesul deosebit al cercetatorilor pentru domeniul nanomaterialelor dar si ale utilizatorilor industriali care asteapta materiale cu proprietati noi sau radical imbunatatite. In ultimele decenii, interesul in utilizarea semiconductorilor in procese de fotocataliza a crescut in mod deosebit, atentia cercetatorilor indreptandu-se in urmatoarele directii: intelegerea mecanismelor de oxidare fotocatalitica in prezenta radiatiilor UV sau solare, in prezenta oxidantilor; obtinerea unor catalizatori cu o eficienta de fotooxidare ridicata; studiul comportarii unor contaminanti organici in conditii de oxidare fotocatalitica; optimizarea constructiei reactoarelor de oxidare (tipul de lampa utilizata, geometria reactorului, regimul de curgere).

Avantajele metodelor catalitice, foto-oxidative fata de metodele clasice de epurare se refera la: transferul poluantului nu se face doar dintr-o faza in alta (ca de



exemplu in cazul adsorbției pe carbune activ), ci are loc o transformare chimică a poluantului respectiv; se poate produce mineralizarea totală a compusului organic toxic; nu se generează namol, deci nu necesită costuri suplimentare pentru eliminare; se aplică la degradarea compusilor organici refractari, care nu pot fi îndepărtați prin metodele convenționale; degradarea compusilor refractari presupune fie mineralizarea completă a acestora, fie o etapă de pretratare, prin transformarea în compuși care pot fi eliminați prin metode convenționale (de exemplu epurare biologică); se pot aplica pentru tratarea contaminanților prezenți în efluent în concentrații reduse (de ordinul ppb); nu se formează subprodusi sau aceștia rezultă în cantități reduse; sunt ideale pentru diminuarea prezentei compusilor formați în procesele convenționale; îmbunătățesc calitățile organoleptice ale apei tratate în scopul potabilizării; există situații în care consumul energetic este mai mic decât în alte procese (ca de exemplu în incinerare).

Procesele fotocatalitice nu pot fi aplicate pentru tratarea compusilor cu proprietăți adsorbitive sau a celor care formează suspensii, care pot diminua eficiența cantică prin pierderea de energie radiantă prin dispersie și/sau adsorbție competitivă. Cerințele asociate unei eficiențe mari de degradare a compusilor organici din apele reziduale, corelate cu necesitatea simplificării metodologiei de lucru au impus ca cercetarea în vederea identificării de noi tehnici de lucru să se intensifice foarte mult în ultimul deceniu.

Utilizarea membranelor de micro și ultra filtrare în procesul de tratare a apei reprezintă o metodă modernă de producere a apei potabile precum și de epurare a apelor reziduale. Deoarece membranele clasice au anumite inconveniente referitoare la tendința de a pierde material și de trecere a substanțelor organice prin porii creați, s-a dezvoltat o nouă tehnică, cea a nanotehnologiilor care prezintă un mare potențial în domeniul separărilor moleculare, oferind totodată materiale cu structură controlată. În acest sens, nanoparticulele de TiO_2 pot fi fotocatalizatori eficienți, dar utilizarea dioxidului de titan de dimensiuni nano ca și fotocatalizator este dificilă datorită problemelor pe care le implică separarea și recuperarea sa.

Dezvoltarea unor noi tehnologii de realizare a unor materiale oxidice nanostructurate pe baza de TiO_2 constituie o tendință nouă a cercetării științifice. Aceasta se referă la obținerea unor nanomateriale cu TiO_2 prin oxidare anodică și senzitivizarea acestuia printr-o tehnică de oxidare catodică, pentru aplicarea



realizarea dispozitivelor fotovoltaice cu eficiența crescută și integrarea acestora în tehnologia de realizare a celulelor solare pe substrat de siliciu. Semiconductorii nanostructurați, ansamblele (hibride) organice și anorganice prezintă oportunități noi pentru a proiecta a treia generație de dispozitive de conversie a energiei luminoase. De asemenea, un material oxidic cu mare potențial aplicativ în foarte multe domenii este TiO_2 , datorită rezistenței chimice sporite, fotostabilității și proprietăților ecologice ale acestuia.

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 produsii finali.

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

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

Dioxidul de titan există în următoarele forme cristalografice metastabile: anatas, rutil și brukit. Brukitul există foarte rar ca atare, în comparație cu anatasul și rutilul și spre deosebire de acestea, el nu prezintă nici activitate fotocatalitică. Anatasul este mai foto-reactiv 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 foto-catalitice, 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 30 – 300 nm, dimensiuni care impun costuri mari atât pentru echipamentele de separare



operarea și întreținerea acestora. Această etapă costisitoare poate fi evitată prin utilizarea reactorilor 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 redusă 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 rezistență la eroziune; proiectarea, construirea și evaluarea unei instalații la scară pilot.

Penetrarea luminii la suprafața particulelor depinde de caracteristicile sistemului fază lichidă – catalizator: concentrația suspensiei în TiO_2 , respectiv gradul de acoperire a suportului; diametrul particulelor de TiO_2 . Cu cât dimensiunile particulelor de catalizator sunt mai mici și concentrația lor este mai mare, deci, distanța de penetrare a radiației va fi diminuată datorită dispersiei. Astfel, pentru a înregistra o eficiență ridicată de degradare pentru un sistem catalizator în suspensie – apă reziduală, raportul între volumul suspensiei și suprafața sursei de lumină nu trebuie să fie mare, astfel încât distanța pe care trebuie să o parcurgă radiația luminoasă până la particule să fie mică.

Aplicațiile foto-catalitice ale TiO_2 în depoluarea apelor uzate care conțin coloranți și metale grele sunt bazate pe combinarea proprietăților optice, chimice și electrice ale fotocatalizatorului. Activitatea TiO_2 atât în domeniul ultraviolet cât și vizibil depinde atât de prezența diverselor adăosuri cât și de metoda de preparare. Utilizarea filmelor subțiri de TiO_2 în procesele de degradare a poluanților din apele



uzate constituie o directie de cercetare si o cale de asigurare a implementarii rezultatelor in procesele industriale.

Reproductibilitatea si stabilitatea catalizatorilor obtinuti prin diverse metode sunt elemente de baza in aplicarea degradarii foto-oxidative a compusilor organici la scara industrială.

3. Prezentarea problemei tehnice pe care o rezolva inventia

Pana in prezent au fost obtinute un numar mare de materiale cu proprietati (foto)-catalitice utilizate in epurarea apelor reziduale cu continut de compusi organici, insa putine dintre acestea si-au gasit aplicatii practice, fiind ori foarte scumpe, ori cu eficienta limitata.

Procesele catalitice care decurg in prezenta pulberilor de TiO_2 prezinta cateva limitari practice legate de separarea nanoparticulelor de dioxid de titan. Acest neajuns se inlatura prin imobilizarea pulberilor de TiO_2 in structura membranei polimerice. De aceea, investigatia experimentală este orientata spre utilizarea filmelor in locul pulberilor. Acest proces face posibila utilizarea fotocatalizei eterogene la nivel industrial eliminand principalele probleme datorate pulberilor: necesitatea etapei de filtrare, utilizarea unui sistem in curgere continua, aglomerarea particulelor de catalizator in special la concentratii mari.

Ca urmare, sistemul cu membrana polimerica fotocatalitica conform inventiei, inlatura aceste neajunsuri si conduce la obtinerea unei eficiente ridicate in epurarea foto-oxidativa a apelor reziduale. Proprietatile foto-oxidative ale sistemului catalitic propus si anume, abilitatea de a oxida si de a degrada materialele organice isi au originea in producerea de radicali hidroxil si de superoxizi de catre golurile si electronii generati sub actiunea unei radiatii luminoase cu lungime de unda corespunzatoare. Viteza reactiei foto-catalitice in prezenta nanoparticulelor de TiO_2 uniform distribuite in membrana elastomerica este controlata de viteza reactiei la suprafata catalizatorului.

Factorii care influenteaza comportarea catalizatorului pe baza de TiO_2 sunt numerosi: structura (cristalina/amorfa; rutil/anatas/brucit; anatasul este mult mai activ din punct de vedere fotocatalitic decat rutilul care are o viteza de recombinarea a golurilor cu electronii mai mare); dimensiunea particulelor si proprietatile suprafetei (inclusiv densitatea gruparilor hidroxil la suprafata); modul de preparare



folositi, tehnica utilizata, folosirea etapei de deshidratare termica, adaosul de aditivi; decaparea chimica si tensiunile mecanice; doparea cu metale tranzitionale sau ioni alcalini).

Folosirea TiO_2 sub forma de nanoparticule a permis obtinerea unei activitati fotocatalitice mari, unei bune adeziuni a semiconductorului pe structura de baza (suport) la acoperirea acestuia si a unei activitati fotocatalitice care ramane constanta in timp. In plus, dispunerea catalizatorului sub forma de retele si nu sub forma de discuri plate contribuie foarte mult la marirea suprafetei de contact, cu efecte pozitive asupra eficientei globale a procesului.

Desi TiO_2 nu poate absorbi decat radiatii sub 400 nm are avantajul de a nu se solubiliza in solutii slab acide sau bazice, de a fi stabil si de a nu prezenta fenomene de fotocorozie sub iluminare continua.

Conform inventiei, solutia tehnica consta in imobilizarea a 1%...2% (procente in greutate) nanoparticule de TiO_2 tip anatas obtinute din precursor de tetraisopropoxid de titan (IV) (TTIP) (Alfa Aesar, Germania) caracterizat prin densitatea de $0,955 \text{ g/cm}^3$, acid acetic glacial (Chimreactiv, Bucuresti) caracterizat prin densitatea de $1,05 \text{ g/cm}^3$ si apă ultrapura si apoi calcinare dupa evaporarea prealabila a precipitatului intr-o etuva la temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, timp de $8\text{h} \pm 0,5\text{h}$, intr-o solutie de concentratie 8...12% stiren-butadiena-stiren (SBS) tip SOL T166 (Versalis S.p.A., Italia) caracterizat prin densitate de $0,94 \text{ g/cm}^3$, rezistenta la tractiune de 20 MPa si alungire la rupere de 800% in cloroform (Chimreactiv, Bucuresti), caracterizat prin densitatea de $1,405 \text{ g/cm}^3$. Acest sistem cu membrana polimerica fotocatalitica constituie o alternativa viabila pentru procesele catalitice care au loc in prezenta pulberilor de TiO_2 . Combinarea acestui sistem cu membrana polimerica fotocatalitica cu utilizarea radiatiilor UV reprezinta o tehnica fezabila.

Activitatea TiO_2 atat in domeniul ultraviolet cat si in domeniul vizibil depinde atat de prezenta diverselor adaosuri cat si de metoda de preparare. Reproducibilitatea si stabilitatea fotocatalizatorilor obtinuti prin diverse metode sunt elemente de baza in aplicarea proceselor de oxidare fotocatalitica a compusilor organici la scara industrială.

Nefiind poros, TiO_2 presupune adsorbtiile reduse ale poluantilor, in special pentru compusii organici nepolari datorita suprafetei sale polare. Pentru a imbunatati eficienta procesului, TiO_2 se poate depune pe materiale adsorbante sau



amestecat cu acestea la rapoarte care sa conduca la obtinerea unei suprafete maxime de contact. Experimentele efectuate in prezenta unor materiale adsorbante ca zeoliti, argile si carbune activ au pus in evidenta o intensificare a procesului de degradare fotocatalitica in sisteme diluate de poluanti organici. Acest fenomen a fost explicat printr-un efect sinergetic care apare ca urmare a imobilizarii moleculelor la suprafata adsorbanta si migrarea acestora la suprafata catalizatorului sau prin degradarea speciilor organice adsorbite la suprafata adsorbantului ca urmare a prezentei speciilor reactive generate de TiO_2 .

Scopul cercetarilor dezvoltate in ultimii ani vizeaza producerea unor suprafete catalitice active, stabile, usor si ieftin de fabricat. Interesul actual se indreapta spre gasirea unor suporturi organice care sa permita fabricarea unor materiale plastice sau membrane active flexibile. In acest caz, temperatura de tratare este limitata, iar in timpul functionarii reactorului foto-catalitic, sistemul catalitic se poate degrada la iradiere. In acest context este necesara dezvoltarea unor tehnici de sinteza specifice care sa asigure un potential aplicativ ridicat.

Materialele care inglobeaza TiO_2 au in general structura poroasa ceea ce permite ca pe langa reactiile redox sa se desfasoare si procese de filtrare. Avantajele acestora sunt legate de transportul convectiv al reactantilor catre membrana cu TiO_2 , importante in medii diluate unde difuzia reactantilor limiteaza viteza globala a procesului, reactiile de oxidare au loc atat la suprafata cat si in interiorul masei poroase de foto-catalizator si exista posibilitatea de a obtine un permeat oxidat dupa numai o trecere prin membrana de TiO_2 . Nu trebuie pierduta din vedere nici posibilitatea selectivitatii in functie de marimea porilor membranei pentru reactantii sau produsii implicati.

Pornind de la aceste considerente, sistemul foto-catalitic propus prin aceasta inventie, ofera noi oportunitati de realizare a unui sistem catalitic necesar operarii tehnologice impuse la epurarea avansata a apele reziduale.

4. Expunerea inventiei

Prezenta inventie se refera la un nou sistem cu membrana polimerica fotocatalitica pentru epurarea avansata a apelor reziduale cu continut de compusi organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili, caracterizat prin aceea ca prepararea sa se face printr-un procedeu simplu, economic si eficient.



5. Indicarea modului in care inventia poate fi exploatarea industrial

Prin utilizarea sistemului cu membrana polimerica fotocatalitica conform inventiei se poate realiza o degradare a compusilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din ape reziduale, in mod eficient, nefiind necesara separarea si recuperarea catalizatorului din efluent. Totodata, sistemul cu membrana polimerica fotocatalitica rezulta la un pret de cost scazut.

6. Prezentarea avantajelor inventiei in raport cu stadiul tehnicii

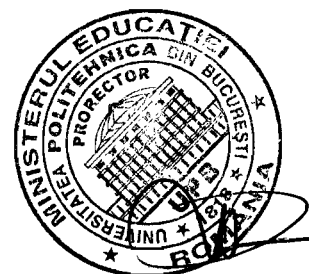
Pentru elaborarea prezentei inventii s-au evaluat posibilitatile de utilizare a numeroase sisteme catalitice tinand cont de riscurile incompatibilitatii intre mediul de lucru si acestea, cat si de impactul produselor rezultate in urma degradarii fotooxidative, asupra mediului.

Utilizarea noului sistem cu membrana polimerica fotocatalitica propus conform inventiei reprezinta o solutie tehnica de mare perspectiva. Prin aceasta se asigura controlul procesului de oxidare, o durata marita de utilizare prin posibilitatea folosirii succesive a sistemului catalitic timp indelungat, o eficienta ridicata in degradarea compusilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din apele reziduale si posibilitatea aplicarii procedurii la scara industriala la un pret de cost scazut.

Ca urmare, sistemul catalitic propus este eficient in special datorita componentei fotocatalitice (TiO_2) imobilizate in structura matricei de SBS. Degradarea compusilor organici se poate realiza cu o eficienta mare (peste 80%) la timpi de operare mici (10-15 minute de reactie), eficienta crescand odata cu cresterea timpului de operare a instalatiei de epurare a apelor reziduale cu continut de compusi organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili.

Sistemul cu membrana polimerica fotocatalitica conform inventiei prezinta o serie de avantaje, dupa cum urmeaza: utilizarea unei metode de obtinere simple, care asigura o buna adeziune a nanoparticulelor de TiO_2 in structura sistemului cu membrana polimerica fotocatalitica, acestea nedetasandu-se in mediul de reactie fapt ce permite operarea continua a instalatiei de degradare foto-oxidativa a compusilor organici, caracteristici fizico-mecanice si activitate catalitica o perioada mare de timp.

7. Prezentarea detaliata a obiectului inventiei



Inventia se refera la un sistem cu membrana polimerica fotocatalitica utilizat in oxidarea avansata a compusilor organici din ape reziduale.

Sistemul cu membrana polimerica fotocatalitica trebuie sa indeplineasca o serie de cerinte minimale, dupa cum urmeaza: sa prezinte rezistenta mecanica suficienta si rigiditate limitata pentru a putea fi formatat cilindric si utilizat o perioada mare de timp in conditii bune in reactorul foto-catalitic tubular, cu spatiu de reactie inelar; sa aiba stabilitate chimica ridicata in conditiile operarii in solutii apoase la valori variabile de pH, dar in special intr-un mediu cu un potential oxidant foarte ridicat, mediu specific in care sunt generati radicali hidroxil ($\text{HO}\cdot$) in timpul proceselor de oxidare avansata; sa prezinte un anumit grad de transparenta care sa permita trecerea radiatiilor UV, astfel incat acestea sa actioneze eficient in intregul volum al reactorului/in intreg volum de apa reziduala; sa asigure o buna dispersie a nanoparticulelor de TiO_2 inglobate; sa fie un produs cu un pret relativ scazut si cu potential de comercializare ridicat.

Dezvoltarea de procese bazate pe materiale capabile sa epureze volume/debite mari de ape uzate precum si realizarea de progrese in dezvoltarea de materiale foto-catalitice cu costuri acceptabile sunt esentiale pentru implementarea proceselor de oxidare avansata la scara larga.

Conform inventiei, procedeul propus are ca scop inlocuirea sistemelor catalitice cunoscute cu un sistem cu membrana polimerica fotocatalitica constituita din nanoparticule de TiO_2 inglobate in solutia de elastomer de tip SBS dizolvat in cloroform prin metoda turnarii din solutie (casting) si este formatat cilindric, astfel incat sa corespunda necesitatilor experimentale de amplasare in interiorul reactorului fotocatalitic prevazut cu o lampa pozitionata central si axial fata de reactor pentru generarea radiatiilor UV.

Pentru obtinerea sistemului cu membrana polimerica fotocatalitica trebuie avute in vedere urmatoarele etape: selectarea precursorilor, respectiv solutie de tetraizopropoxid de titan (TTIP) pentru obtinerea nanoparticulelor de TiO_2 ; stabilirea procedeeului de obtinere a sistemului fotocatalitic; determinarea conditiilor optime de preparare.

Conform acestor date, sistemul catalitic conform inventiei vizeaza realizarea si utilizarea membranei de elastomer cu agentul fotocatalitic incorporat in forma desfasurata care apoi este rulata cilindric in concordanta cu cerintele experimentale



si care prezinta un potential real de aplicare in domeniul membranelor cu proprietati fotocatalitice. Este de precizat faptul ca in literatura de specialitate nu sunt raportate date privind obtinerea membranelor fotocatalitice pe baza de nanoparticule de TiO_2 incorporate intr-o solutie de elastomer SBS, aceasta fiind considerata o directie noua si de mare perspectiva.

In ceea ce priveste sursa potentiala de TiO_2 , datele de literatura indica aproape exclusiv utilizarea unor precursori de tip compusi chimici organici sau anorganici ai titanului, natura si modul de utilizare a acestora fiind corelate cu metoda aleasa pentru depunere. Procedeele de depunere sunt in general foarte variate (depunere chimica din faza de vapori, tehnici de pulverizare reactive si non-reactive, metode ce implica cresterea din solutii chimice, s.a.). Tehnicile care permit controlul riguros al proprietatilor materialului sunt in general bazate pe procese fizice (in camp electric, in camp magnetic, in plasma, cu sau fara vid), dar toate acestea sunt deosebit de scumpe, fapt care se reflecta si in pretul produsului final (sistem catalitic). Asadar, aceste tehnici sunt limitate de dimensiunile spatiului de depunere. De aceea, alegerea tehnicii de depunere a TiO_2 are la baza un compromis intre caracteristicile/proprietatile materialului nano-structurat sau mezo-structurat, cerintele tehnologice, nevoile aplicative si costurile de infrastructura si de produs.

Cea mai importanta problema in elaborarea sistemelor catalitice cu membrana, conform inventiei se refera la asigurarea inglobarii uniforme a nanoparticulelor de TiO_2 simultan cu asigurarea unei foarte bune dispersii a acesteia.

Elaborarea metodei de obtinere a sistemului cu membrana polimerica fotocatalitica a avut in vedere urmatoarele cerinte: dispersia uniforma a nanoparticulelor de TiO_2 ; aderența nanoparticulelor de TiO_2 in structura membranei polimerice pentru a asigura stabilitatea acesteia la contactari repetate cu solutiile apoase; rigidizarea membranei pentru prelucrare in forma cilindrica (impusa de tipul reactorului foto-catalitic); activitate fotocatalitica pronuntata, asociata cu forma anatas a nanoparticulelor de TiO_2 , cu dimensiunea cristalitelor in domeniul nanometric si cu un grad mare de dispersie a acestora.

Pentru obtinerea sistemului fotocatalitic trebuie sa fie cuantificati urmatoorii factori de influenta: concentratia solutiei de elastomer sau gradul de dispersie a acesteia; concentratia nanoparticulelor de TiO_2 sau raportul masic



fotocatalitic (TiO_2) si elastomer (SBS); modul de inglobare a nanoparticulelor de TiO_2 sintetizate. Pentru obtinerea unei membrane polimerice fotocatalitice care contine elastomer si agent fotocatalitic, cu dimensiunea de 30 cm x 12 cm, se procedeaza conform urmatoarelor etape:

(i) Formarea nanoparticulelor de TiO_2

3,56 g tetraizopropoxid de titan (TTIP) se stabilizeaza cu 7,16 mL acid acetic glacial, 78,85 mL apa ultrapura, astfel incat raportul molar intre TTIP/acid acetic glacial/apa ultrapura sa fie de 1/10/350. Dupa agitarea solutiei cu ajutorul unui agitator la viteza de 450 rpm \pm 50 rpm, timp de 3 h, se adauga 0,5% glicerina (Chimreactiv, Bucuresti). Solutia astfel formata se supune procesului de evaporare a solventului in etuva la temperatura de 70 $^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, timp de 8h $\pm 0,5$ h, apoi precipitatul obtinut se calcineaza intr-un cuptor de calcinare la temperatura de 550 $^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$, cu o viteza de incalzire de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \pm 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

(ii) Formarea solutiei de elastomer

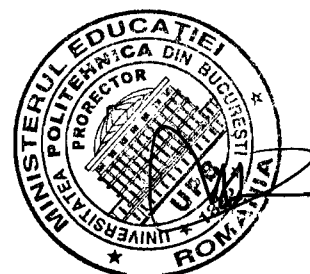
180 mL solutie de elastomer se realizeaza prin dispersarea a 8%...12% (procente in greutate) granule de SBS tip SOL T166 intr-un amestecator de laborator prevazut cu sistem de agitare si control al temperaturii, in cloroform, la viteza de amestecare de 500 rpm ± 10 rpm, temperatura de 55 $^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, timp de 4 h.

(iii) Inglobarea agentului fotocatalitic in solutia de elastomer

In 180 mL solutie elastomer se adauga 1%...2% (in greutate) nanoparticule de TiO_2 , se omogenizeaza solutia astfel obtinuta la 350 rpm ± 10 rpm, timp de 1h. Solutia rezultata se toarna intr-o forma dreptunghiulara, cu dimensiunea de 30 cm x 12 cm, confectionata din otel inoxidabil, prin metoda casting. Evaporarea solventului are loc timp de 48 h ± 1 h la temperatura camerei.

In ceea ce priveste concentratia solutiei de nanoparticule de TiO_2 in elastomer, aceasta joaca un rol determinant in formatarea membranei in sensul ca, o concentratie ridicata a acestora poate determina o rigidizare excesiva a sistemului catalitic membranar, care devine casant (se sfarma cu usurinta) si nu poate fi utilizat in reactorul fotocatalitic.

Tehnica experimentală a urmărit elaborarea unei metode de obținere a unui nou sistem fotocatalitic de tip TiO_2 inglobat in solutie/ de elastomer printr-un procedeu accesibil si eficient, cu potential aplicativ ridicat in epurarea avansata a apelor reziduale.



Sistemul cu membrana polimerica fotocatalitica, conform inventiei, asigura o eficienta ridicata, mineralizarea completa a substratului organic fiind posibila intr-un timp de reactie relativ scurt, respectiv 60 de minute, datorita numarului mare de radicali hidroxil generati in mediul de reactie prin efectul fotocatalitic al TiO_2 inglobat in solutia de elastomer si in prezenta radiatiilor UV.

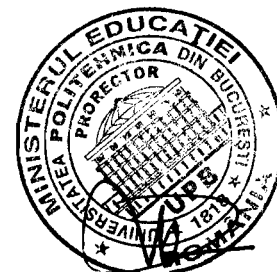
Utilizarea in reactoarele fotocatalitice a sistemului catalitic membranar prin inglobarea TiO_2 in structura permite operarea continua a instalatiei, in regim stationar, nefiind necesara separarea si recuperarea catalizatorului din efluent, acesta reprezentand unul din avantajele esentiale ale acestui procedeu comparativ cu alte tehnici cunsocute.

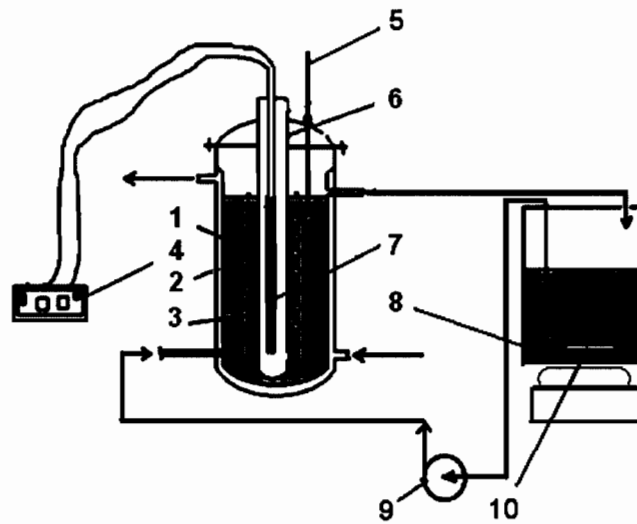
Membrana polimerica fotocatalitica se introduce intr-un reactor foto-catalitic cu recirculare continua (fig.1).

Reactorul fotocatalitic este de forma cilindrica si are un spatiu de reactie inelar cu volumul util de 1,5 L si diametrul interior 82 mm. Sistemul catalitic este pozitionat in reactorul foto-catalitic central si coaxial. Generatorul de radiatii UV este o lampa de quart cu vapori de Hg de presiune inalta. Lampa UV are o putere nominala de 120 W si este introdusa intr-un tub de quart cu diametrul exterior de 34 mm, care este pozitionat central si coaxial cu reactorul si sistemul catalitic membranar. Astfel, distanta intertubulara dintre diametrul exterior al tubului de quart si diametrul interior al reactorului foto-catalitic (lungimea de iradiere utila) este de 24 mm. Volumul total de solutie utilizata/apa reziduala este de 4 L iar debitul de recirculare a solutiei de 1 L/min.

O caracteristica deosebit de importanta a sistemului catalitic cu membrana polimerica fotocatalitica, conform inventiei consta in stabilitatea activitatii catalitice, adica mentinerea la un nivel corespunzator a activitatii catalitice o perioada cat mai mare de timp, respectiv reutilizarea sistemului catalitic membranar in cicluri succesive care indica stabilitatea membranei din punct de vedere mecanic si chimic.

Procedeu propus conform inventiei conduce la obtinerea unor rezultate remarcabile, atat in ceea ce priveste caracteristicile fizico-mecanice ale sistemului catalitic cu membrana obtinut cat si in priveste activitatea fotocatalitica.





*Fig. 1. Instalatie de laborator pentru epurarea avansata a apelor reziduale
(1. Reactor; 2. Manta de răcire; 3. Sistem catalitic membranar; 4. Sursa de alimentare lampa
UV; 5. Termometru; 6. Tub de cuarț; 7. Lampa UV; 8. Rezervor de recirculare;
9. Pompa de recirculare; 10. Agitator magnetic)*

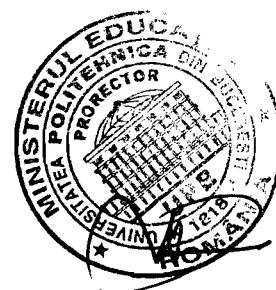
Se dau in continuare doua exemple de realizare a inventiei.

Exemplul 1.

180 mL solutie de elastomer se realizeaza prin dispersarea a 18 g granule de SBS tip SOL T166 intr-un amestecator de laborator prevazut cu sistem de agitare si control al temperaturii, in 180 mL cloroform, la viteza de amestecare de 500 rpm, temperatura de 55 °C, timp de 4 h. Solutia rezultata se toarna intr-o forma dreptunghiulara, cu dimensiunea de 30 cm x 12 cm, confectionata din otel inoxidabil, prin metoda casting. Evaporarea solventului are loc timp de 48 h, la temperatura camerei. Exemplul nr. 1 constituie membrana polimerica de referinta.

Exemplul 2.

3,56 g tetraizopropoxid de titan (TTIP) se stabilizeaza cu 7,16 mL acid acetic glacial, 78,85 mL apa ultrapura, astfel incat raportul molar intre TTIP/acid acetic glacial/apa ultrapura sa fie de 1/10/350. Dupa agitarea solutiei cu ajutorul unui agitator la viteza de 450 rpm, timp de 3 h, se adauga 0,5% glicerina. Solutia astfel formata se supune procesului de evaporare a solventului in etuva la temperatura de 70 °C, timp de 8h. Precipitatul astfel format se calcineaza intr-un cuptor de calcinare la temperatura de 550 °C, cu o viteza de incalzire de 3 °C/min. Se dispereaza 18 g granule de SBS tip SOL T166 intr-un amestecator de laborator prevazut cu sistem de agitare si control al temperaturii, in 180 mL cloroform, la viteza de amestecare de 500 rpm, temperatura de 55 °C, timp de 4 h, conform procedului descris in Exemplul 1. Se adauga 1,8 g nanoparticule de TiO₂ in 180 mL solutie de elastomer si se omogenizeaza solutia astfel obtinuta la viteza de 350 rpm, timp de 1 h. Solutia rezultata se toarna intr-o forma dreptunghiulara, cu dimensiunea de 30 cm x 12 cm, confectionata din otel inoxidabil, prin metoda casting. Evaporarea solventului are loc timp de 48 h, la temperatura camerei.



Revendicari

1. Sistem cu membrana polimerica fotocatalitica pentru epurarea avansata a apelor reziduale obtinut prin inglobarea nanoparticulelor de TiO_2 in solutia de elastomer stiren-butadiena-stiren, caracterizat prin aceea ca se obtine prin inglobarea nanoparticulelor de TiO_2 sintetizate din precursor de tetraizopropoxid de titan (IV) (TTIP), acetic acetic glacial si apa ultrapura, astfel incat raportul molar intre TTIP/acid acetic glacial/apa ultrapura sa fie de 1/10/350, intr-o solutie de 8...12% stiren-butadiena-stiren (SBS) in cloroform, astfel incat raportul masic intre agentul fotocatalizator si solutia de elastomer sa fie de 1...2:100, care prezinta eficienta fotocatalitica a compusilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din ape uzate de 90.....98% si stabilitate fizico-chimica la trei cicluri.

2. Procedeu de obtinere a sistemului cu membrana polimerica fotocatalitica cu dimensiunea de 30 cm x 12 cm, caracterizat prin aceea ca se obtine prin metoda casting, dupa ce are loc omogenizarea nanoparticulelor de TiO_2 in solutia de elastomer la viteza de 350 rpm \pm 10 rpm, timp de 1h, turnarea solutiei astfel obtinute intr-o forma dreptunghiulara, cu dimensiunea de 30 cm x 12 cm, confectionata din otel inoxidabil si evaporarea solventului timp de 48 h \pm 1 h la temperatura camerei. Procedeu se distinge prin simplitate si eficienta ridicata, consumuri reduse de materiale, timp indelungat de utilizare respectiv operarea simpla a instalatiei de epurare avansata a apelor reziduale.

