



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

- (21) Nr. cerere: **a 2022 00056**
- (22) Data de depozit: **04/02/2022**
- (45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/04/2024** BOPI nr. **4/2024**

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

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE POLITEHNICA 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;**

• **RÂPĂ MARIA, ALEEA GORNEȘTI, NR.3, BL.52, SC.1, PARTER, AP.2, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **PREDESCU CRISTIAN, STR. DR. PETRE GÂDESCU 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 11033860 (B2); US 10258977 (B2); CN 101195086 (A)**

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



# RO 135813 B1

1           Invenția se referă la un sistem cu membrană polimerică fotocatalitică utilizat în oxidarea avansată a compușilor organici din ape reziduale.

3           Sunt cunoscute din brevetul **US 11033860 (B2)** metode pentru prepararea membranelor de nanofiltrare  $\text{TiO}_2$  pentru purificarea apei, metoda poate include furnizarea unui gaz precursor de titan într-o cameră de reacție, în care gazul precursor de titan reacționează cu un suport de baza al unui oxid de aluminiu anodic, iar suportul de baza al unui oxid de aluminiu anodic are o suprafață care definește o multitudine de pori.

5           Este cunoscută din brevetul **US 10258977 (B2)** obținerea de nanoparticule de oxid de staniu-titanie ( $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ) suportate de lantan (La) în prezența a trei solvenți diferiți (acetat de etil, alcool benzilic, etilen glicol) ca mediu de direcție, prin sol-gel urmat de metoda hidrotermala pentru sistemul de nanofiltrare.

7           De asemenea, este cunoscut din cererea de brevet **CN 101195086 (A)** un procedeu de preparare a materialului  $\text{TiO}_2$  cu încărcare pamânt de diatomee pentru purificarea apei și a aerului, pamântul fin de diatomee este filtrat, uscat și copt, iar pamântul fin de diatomee după copt este umplut cu apa și este agitat, apoi este umplut cu acid pentru a regla valoarea pH și se adaugă soluție de  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NH}_3$ , pentru descompunere hidrolitică pentru a obține nanometru  $\text{TiO}_2$ .

9           Procedeul conform invenției extinde gama posibilităților de eliminare a compușilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din efluenți reziduali și constituie o alternativă viabilă de epurare avansată a apelor reziduale. Invenția se referă la obținerea unui nou sistem cu membrana polimerică fotocatalitică cu potențial aplicativ ridicat pentru epurarea foto-oxidativă a apelor reziduale cu conținut de compuși organici, prin înglobarea nanoparticulelor de dioxid de titan ( $\text{TiO}_2$ ) în timpul preparării membranei polimerice de tip stiren-butadienă-stiren (SBS).

13           În momentul de față, nu există un produs similar sau asemănător pe piață, nu se comercializează nicăieri în lume un sistem catalitic similar. Sistemul catalitic cu aplicabilitate în epurarea avansată a apelor reziduale se caracterizează prin multiple elemente de noutate: sistem catalitic cu proprietăți foto-oxidative ridicate obținut prin încorporarea nanoparticulelor de  $\text{HO}_2$  în timpul preparării membranei din elastomer termoplastice de tip stiren-butadienă-stiren (SBS), cu potențial aplicativ ridicat în eliminarea substanțelor poluante/compuși organici cu grad ridicat de toxicitate. Surse majore de poluanți organici provin din tehnologiile chimice de procesare sau sinteza de compuși organici: petrochimie, carbochimie, produse farmaceutice și cosmetice, obținere celuloză și hârtie, detergenți, pesticide, mase plastice, textile etc.

15           Ultimele decenii au evidențiat o reconsiderare a problemicii poluării mediului sub toate aspectele, atât în plan național cât și în plan internațional. Managementul calității factorilor de mediu constituie o problemă extrem de importantă în asigurarea premiselor pentru o dezvoltare durabilă reală, pe de o parte datorită aspectelor ce vizează tratarea apelor în vederea potabilizării sau consumului industrial, iar pe de altă parte datorită aspectelor ce derivă din posibilitățile de epurare a apelor uzate, care au un impact semnificativ asupra calității apelor de suprafață. Pe măsură ce dezvoltarea societății a luat amploare, impactul apelor uzate asupra calității mediului înconjurător a devenit tot mai vizibil. Ca urmare, activitățile umane sunt în strânsă dependență cu impurificatorii apelor. Compușii poluanți toxici provin din deversarea unor efluenți industriali, a unor infiltrații de la unități de producție fără racordare la sistemul de canalizare, precum și din ape meteorice care traversează unele suprafețe agricole pe care s-au aplicat fertilizanți, pesticide și insecticide. În acest fel este influențată foarte mult calitatea apelor, iar mulți dintre compușii poluanți toxici, fie de natură organică, fie anorganică, chiar și în cantități extrem de mici au toxicitate

# RO 135813 B1

ridicată, efect cancerigen/mutagen și prezintă efect de biocumulare în organismele vii.	1
Compușii organici nebiodegradabili existenți în apele reziduale provenite din industria chimică, petrochimică, metalurgică, industria textilă, industria celulozei și hârtiei sunt poluanți prioritari, caracterizați de rezistența ridicată la degradare biologică clasică. Din această categorie de compuși fac parte: compușii halogenați ai hidrocarburilor saturate și nesaturate, compușii aromatici mono și policiclici, compușii cu azot, pesticidele, coloranții, derivații fenolici, materialele plastice etc.	3 5 7
Unii dintre acești poluanți sunt îndepărtați mai mult sau mai puțin în treptele de epurare convențională, iar alții sunt reținuți extrem de puțin sau deloc, în stațiile de epurare clasice. Aspectele acute, legate de protecția apelor au condus la impunerea unor condiții severe referitoare la concentrațiile limită admise în efluentul epurat deversat în emisarii naturali.	9 11
Epurarea apelor uzate cuprinde următoarele două mari grupe de operații succesive: reținerea și/sau transformarea substanțelor nocive în produși nenocivi; prelucrarea substanțelor rezultate sub diverse forme (nămoluri, emulsii, spume) din prima operație de tratare-epurare. Procedeele de oxidare avansată sunt tehnologii eficiente pentru epurarea apelor reziduale care conțin compuși organici nebiodegradabili sau greu biodegradabili și totodată cu toxicitate ridicată. Procesele de oxidare avansată sunt: fotocataliza omogenă, fotocataliza eterogenă și fotoliza.	13 15 17 19
Tehnicile de epurare avansată își propun să finiseze procesele de epurare și sunt destinate îndepărtării compușilor refractari la eliminare prin metode uzuale, respectiv a poluanților specifici existenți în masa de apă în suspensie, CBO <sub>5</sub> -ului rămas și nămolului activ în procesul de aerare extinsă. Metodele de epurare avansată sunt adecvate fiecărui tip de poluant.	21 23
Optimizarea proceselor de foto-oxidative constituie un subiect intens studiat în cercetarea științifică și se axează pe obținerea unor materiale cu proprietăți caracteristice prestabilite care să confere sistemelor catalitice o serie de avantaje precum: timp îndelungat de funcționare, eficiență ridicată, posibilitate de utilizare la scară industrială și obținere la un preț de cost scăzut.	25 27 29
Fotocataliza este considerată „tehnologie verde”, având drept principiu de bază, mineralizarea compușilor organici până la CO <sub>2</sub> și H <sub>2</sub> O, prin iradiere UV(VIS) în prezența unui catalizator sensibil la radiații din acest domeniu.	31
Fotocataliza face parte din categoria procedeelelor de oxidare avansată care sunt utilizate pentru a distruge compuși toxici refractari la eliminarea din apele reziduale sau din apele naturale contaminate. Procesele fotocatalitice pot fi utilizate atât ca etape de pretratare (înainte de etapa biologică pentru transformarea contaminanților rezistenți la biodegradare), precum și ca procese de post-tratare (pentru obținerea unui efluent cu compoziție impusă la deversare în emisar, prin normativele în vigoare).	33 35 37
Producția de materiale pentru aplicații avansate în contextul dezvoltării societății se bazează din ce în ce mai mult pe utilizarea nanomaterialelor multifuncționale, care au un puternic impact asupra tuturor sectoarelor industriale, atât inovative (electronică, medicină și sănătate, transporturi și aeronautică, producerea și stocarea energiei) cât și tradiționale (textile, mobilă, finisaje în construcții și produse ambientale). Tranziția de la scară micro la nano este însoțită de o serie de modificări ale proprietăților fizico-chimice, ca de exemplu creșterea raportului dintre aria suprafeței față de volum sau efecte de confinare datorate dimensiunilor apropiate de scara atomo-moleculară. Acestea explică interesul deosebit al cercetătorilor pentru domeniul nanomaterialelor dar și ale utilizatorilor industriali care așteaptă materiale cu proprietăți noi sau radical îmbunătățite. În ultimele decenii, interesul	39 41 43 45 47

# RO 135813 B1

1 în utilizarea semiconductorilor în procese de fotocataliză a crescut în mod deosebit, atenția  
cercetătorilor îndreptându-se în următoarele direcții: înțelegerea mecanismelor de oxidare  
3 fotocatalitică în prezența radiațiilor UV sau solare, în prezența oxidanților; obținerea unor  
catalizatori cu o eficiență de fotooxidare ridicată; studiul comportării unor contaminanți  
5 organici în condiții de oxidare fotocatalitică; optimizarea construcției reactoarelor de oxidare  
(tipul de lampă utilizată, geometria reactorului, regimul de curgere).

7 Avantajele metodelor catalitice, foto-oxidative față de metodele clasice de epurare  
se referă la: transferul poluantului nu se face doar dintr-o fază în alta (ca de exemplu în cazul  
9 adsorbției pe cărbune activ), ci are loc o transformare chimică a poluantului respectiv; se  
poate produce mineralizarea totală a compusului organic toxic; nu se generează nămol, deci  
11 nu necesită costuri suplimentare pentru eliminare; se aplică la degradarea compușilor  
organici refractari, care nu pot fi îndepărtați prin metodele convenționale; degradarea  
13 compușilor refractari presupune fie mineralizarea completă a acestora, fie o etapă de  
pretratare, prin transformarea în compuși care pot fi eliminați prin metode convenționale (de  
15 exemplu epurare biologică); se pot aplica pentru tratarea contaminanților prezenți în efluent  
în concentrații reduse (de ordinul ppb); nu se formează subproduși sau aceștia rezultă în  
17 cantități reduse; sunt ideale pentru diminuarea prezentei compușilor formați în procesele  
convenționale; îmbunătățește calitățile organoleptice ale apei tratate în scopul potabilizării;  
19 există situații în care consumul energetic este mai mic decât în alte procese (ca de exemplu  
în incinerare).

21 Procesele fotocatalitice nu pot fi aplicate pentru tratarea compușilor cu proprietăți  
adsorbitive sau a celor care formează suspensii, care pot diminua eficiența cuantică prin  
23 pierderea de energie radiantă prin dispersie și/sau adsorbție competitivă. Cerințele asociate  
unei eficiente mari de degradare a compușilor organici din apele reziduale, corelate cu  
25 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.

27 Utilizarea membranelor de micro și ultra filtrare în procesul de tratare a apei repre-  
zintă o metodă modernă de producere a apei potabile precum și de epurare a apelor  
29 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  
31 nouă tehnică, cea a nanotehnologiilor care prezintă un mare potențial în domeniul separărilor  
moleculare, oferind totodată materiale cu structura controlată. În acest sens, nanoparticulele  
33 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  
35 recuperarea sa.

Dezvoltarea unor noi tehnologii de realizare a unor materiale oxidice nanostructurate  
37 pe bază 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  
39 tehnică de oxidare catodică, pentru aplicații la realizarea dispozitivelor fotovoltaice cu  
eficiență crescută și integrarea acestora în tehnologia de realizare a celulelor solare pe  
41 substrat de siliciu. Semiconductorii nanostructurați, ansamblele (hibride) organice și anor-  
ganice prezintă oportunități noi pentru a proiecta a treia generație de dispozitive de conversie  
43 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  
45 ecologice ale acestuia.

Pentru a fi utilizați în fotocataliza, semiconductorii trebuie să îndeplinească urmă-  
47 toarele 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  
49 mai mare sau egală cu energia necesară migrării unui electron din banda de valență în  
banda de conducție; energia fotonului să nu fie înmagazinată în produșii finali.

# RO 135813 B1

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

Dioxidul de titan este cel mai utilizat foto-catalizator, datorită multiplelor avantaje pe care le deține: este inert chimic și biologic, stabil la foto-coroziune și coroziiune 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 cât și pentru operarea și întreținerea acestora. Această etapă costisitoare poate fi evitată prin utilizarea reactoarelor cu catalizator în strat fluidizat sau în strat fix, în măsura în care activitatea catalizatorului nu este puternic diminuată în noile condiții (prin reducerea eficienței transferului de masă).

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

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 adaosuri cât și de metoda de preparare. Utilizarea filmelor subțiri de  $TiO_2$  în procesele de degradare a poluanților din apele uzate constituie o direcție de cercetare și o cale de asigurare a implementării rezultatelor în procesele industriale.

# RO 135813 B1

1           Reproductibilitatea și stabilitatea catalizatorilor obținuți prin diverse metode sunt  
elemente de bază în aplicarea degradării foto-oxidative a compușilor organici la scară  
3           industrială.

5           Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui sistem cu  
membrană polimerică fotocatalitică prin înglobarea nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în soluția de  
elastomer stiren-butadiena-stiren cu potențial pentru epurarea foto-oxidativă a apelor  
7           reziduale cu conținut de compuși organici.

9           Până în prezent au fost obținute un număr mare de materiale cu proprietăți foto-  
catalitice utilizate în epurarea apelor reziduale cu conținut de compuși organici, însă puține  
dintre acestea și-au găsit aplicații practice, fiind ori foarte scumpe, ori cu eficiență limitată.

11          Procesele catalitice care decurg în prezența pulberilor de  $\text{TiO}_2$  prezintă câteva limitări  
practice legate de separarea nanoparticulelor de dioxid de titan. Acest neajuns se înlătură  
13          prin imobilizarea pulberilor de  $\text{TiO}_2$  în structura membranei polimerice. De aceea, investigația  
experimentală este orientată spre utilizarea filmelor în locul pulberilor. Acest proces face  
15          posibilă utilizarea fotocatalizei eterogene la nivel industrial eliminând principalele probleme  
datorate pulberilor: necesitatea etapei de filtrare, utilizarea unui sistem în curgere continuă,  
17          aglomerarea particulelor de catalizator în special la concentrații mari.

19          Ca urmare, sistemul cu membrana polimerică fotocatalitică conform invenției, înlătură  
aceste neajunsuri și conduce la obținerea unei eficiențe ridicate în epurarea foto-oxidativă  
a apelor reziduale. Proprietățile foto-oxidative ale sistemului catalitic propus și anume,  
21          abilitatea de a oxida și de a degrada materialele organice își au originea în producerea de  
radicali hidroxil și de superoxizi de către golurile și electronii generați sub acțiunea unei  
23          radiații luminoase cu lungime de undă corespunzătoare. Viteza reacției foto-catalitice în  
prezența nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  uniform distribuite în membrana elastomerică este  
25          controlată de viteza reacției la suprafața catalizatorului.

27          Factorii care influențează comportarea catalizatorului pe bază de  $\text{TiO}_2$  sunt numeroși:  
structura (cristalină/amorfă; rutil/anatas/brucit; anatasul este mult mai activ din punct de  
vedere fotocatalitic decât rutilul care are o viteză de recombinare a golurilor cu electronii mai  
29          mare); dimensiunea particulelor și proprietățile suprafeței (inclusiv densitatea grupărilor  
hidroxil la suprafață); modul de preparare (reactivii folosiți, tehnica utilizată, folosirea etapei  
31          de deshidratare termică, adaosul de aditivi; decaparea chimică și tensiunile mecanice;  
doparea cu metale tranziționale sau ioni alcalini).

33          Folosirea  $\text{TiO}_2$  sub formă de nanoparticule a permis obținerea unei activități  
focatalitice mari, unei bune adeziuni a semiconductorului pe structura de bază (suport) la  
35          acoperirea acestuia și a unei activități fotocatalitice care rămâne constantă în timp. În plus,  
dispunerea catalizatorului sub formă de rețele și nu sub formă de discuri plate contribuie  
37          foarte mult la mărirea suprafeței de contact, cu efecte pozitive asupra eficienței globale a  
procesului.

39          Deși  $\text{TiO}_2$  nu poate absorbi decât radiații sub 400 nm are avantajul de a nu se  
solubiliza în soluții slab acide sau bazice, de a fi stabil și de a nu prezenta fenomene de  
41          fotocoroziune sub iluminare continuă.

43          Conform invenției, soluția tehnică constă în imobilizarea a 1...2% (procente în  
greutate) nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  tip anatas obținute din precursor de tetraisopropoxid de titan  
(IV) (TTIP) (Alfa Aesar, Germania) caracterizat prin densitatea de  $0,955 \text{ g/cm}^3$ , acid acetic  
45          glacial (Chimreactiv, București) caracterizat prin densitatea de  $1,05 \text{ g/cm}^3$  și apă ultrapură  
și apoi calcinare după evaporarea prealabilă a precipitatului într-o etuvă la temperatura de  
47           $70 \pm 10^\circ\text{C}$ , timp de  $8 \pm 0,5 \text{ h}$ , într-o soluție de concentrație 8...12% stiren-butadiena-stiren  
(SBS) tip SOL T166 (Versalis S.p.A., Italia) caracterizat prin densitate de  $0,94 \text{ g/cm}^3$ ,

# RO 135813 B1

rezistența la tracțiune de 20 MPa și alungire la rupere de 800% în cloroform (Chimreactiv, București), caracterizat prin densitatea de 1,405 g/cm<sup>3</sup>. Acest sistem cu membrana polimerică fotocatalitică constituie o alternativă viabilă pentru procesele catalitice care au loc în prezența pulberilor de TiO<sub>2</sub>. Combinarea acestui sistem cu membrana polimerică fotocatalitică cu utilizarea radiațiilor UV reprezintă o tehnică fezabilă.

Activitatea TiO<sub>2</sub> atât în domeniul ultraviolet cât și în domeniul vizibil depinde atât de prezența diverselor adaosuri cât și de metoda de preparare. Reproducibilitatea și stabilitatea fotocatalizatorilor obținuți prin diverse metode sunt elemente de bază în aplicarea proceselor de oxidare fotocatalitică a compușilor organici la scară industrială.

Nefiind poros, TiO<sub>2</sub> presupune adsorbții reduse ale poluanților, în special pentru compușii organici nepolari datorită suprafeței sale polare. Pentru a îmbunătăți eficiența procesului, TiO<sub>2</sub> se poate depune pe materiale adsorbante sau poate fi amestecat cu acestea la rapoarte care să conducă la obținerea unei suprafețe maxime de contact. Experimentele efectuate în prezența unor materiale adsorbante ca zeoliți, argile și cărbune activ au pus în evidență o intensificare a procesului de degradare fotocatalitică în sisteme diluate de poluanți organici. Acest fenomen a fost explicat printr-un efect sinergetic care apare ca urmare a imobilizării moleculelor la suprafața adsorbantă și migrarea acestora la suprafața catalizatorului sau prin degradarea speciilor organice adsorbite la suprafața adsorbantului ca urmare a prezenței speciilor reactive generate de TiO<sub>2</sub>.

Materialele care înglobează TiO<sub>2</sub> au în general structura poroasă ceea ce permite ca pe lângă reacțiile redox să se desfășoare și procese de filtrare. Avantajele acestora sunt legate de transportul convectiv al reactanților către membrana cu TiO<sub>2</sub>, importante în medii diluate unde difuzia reactanților limitează viteza globală a procesului, reacțiile de oxidare au loc atât la suprafață cât și în interiorul masei poroase de foto-catalizator și există posibilitatea de a obține un permeat oxidat după numai o trecere prin membrana de TiO<sub>2</sub>. Nu trebuie pierdută din vedere nici posibilitatea selectivității în funcție de mărimea porilor membranei pentru reacții sau producții implicați.

Prin utilizarea sistemului cu membrană polimerică fotocatalitică conform invenției se poate realiza o degradare a compușilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din ape reziduale, în mod eficient, nefiind necesară separarea și recuperarea catalizatorului din efluent. Totodată, sistemul cu membrană polimerică fotocatalitică rezultă la un preț de cost scăzut.

Sistemul cu membrană polimerică fotocatalitică propus conform invenției reprezintă o soluție tehnică de mare perspectivă. Prin aceasta se asigură controlul procesului de oxidare, o durată mărită de utilizare prin posibilitatea folosirii succesive a sistemului catalitic timp îndelungat, o eficiență ridicată în degradarea compușilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din apele reziduale și posibilitatea aplicării procedurii la scară industrială la un preț de cost scăzut.

Ca urmare, sistemul catalitic propus este eficient în special datorită componentei fotocatalitice (TiO<sub>2</sub>) imobilizate în structura matricei de SBS. Degradarea compușilor organici se poate realiza cu o eficiență mare (peste 80%) la timpi de operare mici (10-15 min de reacție), eficiența crescând odată cu creșterea timpului de operare a instalației de epurare a apelor reziduale cu conținut de compuși organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili.

Sistemul cu membrana polimerică fotocatalitică conform invenției prezintă o serie de avantaje, după cum urmează: utilizarea unei metode de obținere simple, care asigură o bună adeziune a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în structura sistemului cu membrana polimerică fotocatalitică, acestea nedetașându-se în mediul de reacție fapt ce permite operarea continuă a instalației de degradare foto-oxidativă a compușilor organici, caracteristici fizico-mecanice și activitate catalitică o perioadă mare de timp.

# RO 135813 B1

1 Sistemul cu membrana polimerică fotocatalitică trebuie să îndeplinească o serie de  
cerințe minimale, după cum urmează: să prezinte rezistența mecanică suficientă și rigiditate  
3 limitată pentru a putea fi formatat cilindric și utilizat o perioadă mare de timp în condiții bune  
în reactorul foto-catalitic tubular, cu spațiu de reacție inelar; să aibă stabilitate chimică  
5 ridicată în condițiile operării în soluții apoase la valori variabile de pH, dar în special într-un  
mediu cu un potențial oxidant foarte ridicat, mediu specific în care sunt generați radicali  
7 hidroxil ( $\text{HO}\cdot$ ) în timpul proceselor de oxidare avansată; să prezinte un anumit grad de tras-  
parență care să permită trecerea radiațiilor UV, astfel încât acestea să acționeze eficient în  
9 întregul volum al reactorului/în întreg volumul de apă reziduală; să asigure o bună dispersie  
a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  înglobate; să fie un produs cu un preț relativ scăzut și cu potențial  
11 de comercializare ridicat.

Dezvoltarea de procese bazate pe materiale capabile să epureze volume/debite mari  
13 de ape uzate precum și realizarea de progrese în dezvoltarea de materiale foto-catalitice cu  
costuri acceptabile sunt esențiale pentru implementarea proceselor de oxidare avansată la  
15 scară largă.

Procedeele conform invenției are ca scop înlocuirea sistemelor catalitice cunoscute  
17 cu un sistem cu membrană polimerică fotocatalitică constituită din nanoparticule de  $\text{TiO}_2$   
înglobate în soluția de elastomer de tip SBS dizolvat în cloroform prin metoda turnării din  
19 soluție (casting) și este formatat cilindric, astfel încât să corespundă necesităților experimen-  
tale de amplasare în interiorul reactorului fotocatalitic prevăzut cu o lampă poziționată central  
21 și axial față de reactor pentru generarea radiațiilor UV.

Pentru obținerea sistemului cu membrană polimerică fotocatalitică trebuie avute în  
23 vedere următoarele etape: selectarea precursorilor, respectiv soluție de tetraizopropoxid de  
titan (TTIP) pentru obținerea nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ ; stabilirea procedurii de obținere a  
25 sistemului fotocatalitic; determinarea condițiilor optime de preparare.

Conform acestor date, sistemul catalitic conform invenției vizează realizarea și  
27 utilizarea membranei de elastomer cu agentul fotocatalitic încorporat în formă desfășurată  
care apoi este rulată cilindric în concordanță cu cerințele experimentale și care prezintă un  
29 potențial real de aplicare în domeniul membranelor cu proprietăți fotocatalitice. Este de pre-  
cizat faptul că în literatura de specialitate nu sunt raportate date privind obținerea mem-  
branelor fotocatalitice pe bază de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  încorporate într-o soluție de  
31 elastomer SBS, aceasta fiind considerată o direcție nouă și de mare perspectivă.

În ceea ce privește sursa potențială de  $\text{TiO}_2$ , datele de literatură indică aproape  
33 exclusiv utilizarea unor precursori de tip compuși chimici organici sau anorganici ai titanului,  
natura și modul de utilizare a acestora fiind corelate cu metoda aleasă pentru depunere.  
35 Procedeele de depunere sunt în general foarte variate (depunere chimică din faza de vapori,  
tehnici de pulverizare reactive și non-reactive, metode ce implică creșterea din soluții  
37 chimice, s.a.). Tehnicile care permit controlul riguros al proprietăților materialului sunt în  
general bazate pe procese fizice (în câmp electric, în câmp magnetic, în plasmă, cu sau fără  
39 vid), dar toate acestea sunt deosebit de scumpe, fapt care se reflectă și în prețul produsului  
41 final (sistem catalitic). Așadar, aceste tehnici sunt limitate de dimensiunile spațiului de  
depunere. De aceea, alegerea tehnicii de depunere a  $\text{TiO}_2$  are la bază un compromis între  
43 caracteristicile/proprietățile materialului nano-structurat sau mezo-structurat, cerințele  
tehnologice, nevoile aplicative și costurile de infrastructură și de produs.

Cea mai importantă problemă în elaborarea sistemelor catalitice cu membrană,  
45 conform invenției se referă la asigurarea înglobării uniforme a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$   
simultan cu asigurarea unei foarte bune dispersii a acesteia.  
47



# RO 135813 B1

Elaborarea metodei de obținere a sistemului cu membrană polimerică fotocatalitică a avut în vedere următoarele cerințe: dispersia uniformă a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ ; aderența nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în structura membranei polimerice pentru a asigura stabilitatea acesteia la contactări repetate cu soluțiile apoase; rigidizarea membranei pentru prelucrare în formă cilindrică (impusă de tipul reactorului foto-catalitic); activitate fotocatalitică pronunțată, asociată cu forma anatas a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , cu dimensiunea cristalitelor în domeniul nanometric și cu un grad mare de dispersie a acestora.

Pentru obținerea sistemului fotocatalitic trebuie să fie cuantificați următorii factori de influență: concentrația soluției de elastomer sau gradul de diluție a acesteia; concentrația nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  sau raportul masic între agentul fotocatalitic ( $\text{TiO}_2$ ) și elastomer (SBS); modul de înglobare a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  sintetizate. Pentru obținerea unei membrane polimerice fotocatalitice care conține elastomer și agent fotocatalitic, cu dimensiunea de 30 x 12 cm, se procedează conform următoarelor etape:

## *Formarea nanoparticulelor de $\text{TiO}_2$*

3,56 g tetraizopropoxid de titan (TTIP) se stabilizează cu 7,16 mL acid acetic glacial, 78,85 mL apă ultrapură, astfel încât raportul molar între TTIP/acid acetic glacial/apă ultrapură să fie de 1/10/350. După agitarea soluției cu ajutorul unui agitator la viteza de  $450 \pm 50$  rpm, timp de 3 h, se adaugă 0,5% glicerina (Chimreactiv, București). Soluția astfel formată se supune procesului de evaporare a solventului în etuvă la temperatura de  $70 \pm 10^\circ\text{C}$ , timp de  $8 \pm 0,5$  h, apoi precipitatul obținut se calcinează într-un cuptor de calcinare la temperatura de  $550 \pm 20^\circ\text{C}$ , cu o viteză de încălzire de  $3 \pm 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## *Formarea soluției de elastomer*

180 mL soluție de elastomer se realizează prin dispersarea a 8...12% (procente în greutate) granule de SBS tip SOL T166 într-un amestecător de laborator prevăzut cu sistem de agitare și control al temperaturii, în cloroform, la viteza de amestecare de  $500 \pm 10$  rpm, temperatura de  $55 \pm 5^\circ\text{C}$ , timp de 4 h.

## *Înglobarea agentului fotocatalitic în soluția de elastomer*

În 180 mL soluție elastomer se adaugă 1...2% (în greutate) nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , se omogenizează soluția astfel obținută la  $350 \pm 10$  rpm, timp de 1 h. Soluția rezultată se toarnă într-o formă dreptunghiulară, cu dimensiunea de 30 x 12 cm, confecționată din oțel inoxidabil, prin metoda casting. Evaporarea solventului are loc timp de  $48 \pm 1$  h la temperatura camerei.

În ceea ce privește concentrația soluției de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  în elastomer, aceasta joacă un rol determinant în formatarea membranei în sensul că, o concentrație ridicată a acestora poate determina o rigidizare excesivă a sistemului catalitic membranar, care devine casant (se sfărâmă cu ușurință) și nu poate fi utilizat în reactorul fotocatalitic.

Tehnica experimentală a urmărit elaborarea unei metode de obținere a unui nou sistem fotocatalitic de tip  $\text{TiO}_2$  înglobat în soluție de elastomer printr-un procedeu accesibil și eficient, cu potențial aplicativ ridicat în epurarea avansată a apelor reziduale.

Sistemul cu membrană polimerică fotocatalitică, conform invenției, asigură o eficiență ridicată, mineralizarea completă a substratului organic fiind posibilă într-un timp de reacție relativ scurt, respectiv 60 de min, datorită numărului mare de radicali hidroxil generați în mediul de reacție prin efectul fotocatalitic al  $\text{TiO}_2$  înglobat în soluția de elastomer și în prezența radiațiilor UV.

Utilizarea în reactoarele fotocatalitice a sistemului catalitic membranar prin înglobarea  $\text{TiO}_2$  în structura permite operarea continuă a instalației, în regim staționar, nefiind necesară separarea și recuperarea catalizatorului din efluent, acesta reprezentând unul din avantajele esențiale ale acestui procedeu comparativ cu alte tehnici cunoscute.

# RO 135813 B1

1 Membrana polimerică fotocatalitică se introduce într-un reactor foto-catalitic cu  
recirculare continuă (fig. 1).

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

O caracteristică deosebit de importantă a sistemului catalitic cu membrana polimerică  
13 fotocatalitică, conform invenției constă în stabilitatea activității catalitice, adică menținerea  
la un nivel corespunzător a activității catalitice o perioadă cât mai mare de timp, respectiv  
15 reutilizarea sistemului catalitic membranar în cicluri succesive care indică stabilitatea  
membranei din punct de vedere mecanic și chimic.

17 Procedul propus conform invenției conduce la obținerea unor rezultate remarcabile,  
atât în ceea ce privește caracteristicile fizico-mecanice ale sistemului catalitic cu membrană  
19 obținut cât și în privește activitatea fotocatalitică.

Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției.

## 21 **Exemplul 1**

180 mL soluție de elastomer se realizează prin dispersarea a 18 g granule de SBS  
23 tip SOL T166 într-un amestecător de laborator prevăzut cu sistem de agitare și control al  
temperaturii, în 180 mL cloroform, la viteza de amestecare de 500 rpm, temperatura de  
25 55°C, timp de 4 h. Soluția rezultată se toarnă într-o formă dreptunghiulară, cu dimensiunea  
de 30 x 12 cm, confecționată din oțel inoxidabil, prin metoda casting. Evaporarea solventului  
27 are loc timp de 48 h, la temperatura camerei. Exemplul 1 constituie membrana polimerică  
de referință.

## 29 **Exemplul 2**

3,56 g tetraizopropoxid de titan (TTIP) se stabilizează cu 7,16 mL acid acetic glacial,  
31 78,85 mL apă ultrapură, astfel încât raportul molar între TTIP/acid acetic glacial/apă ultrapură  
să fie de 1/10/350. După agitarea soluției cu ajutorul unui agitator la viteza de 450 rpm, timp  
33 de 3 h, se adaugă 0,5% glicerina. Soluția astfel formată se supune procesului de evaporare  
a solventului în etuvă la temperatura de 70°C, timp de 8 h. Precipitatul astfel format se  
35 calcinează într-un cuptor de calcinare la temperatura de 550°C, cu o viteză de încălzire de  
3°C/min. Se disperează 18 g granule de SBS tip SOL T166 într-un amestecător de laborator  
37 prevăzut cu sistem de agitare și control al temperaturii, în 180 mL cloroform, la viteza de  
amestecare de 500 rpm, temperatura de 55°C, timp de 4 h, conform procedurii descris în  
39 exemplul 1. Se adaugă 1,8 g nanoparticule de TiO<sub>2</sub> în 180 mL soluție de elastomer și se  
omogenizează soluția astfel obținută la viteza de 350 rpm, timp de 1 h. Soluția rezultată se  
41 toarnă într-o formă dreptunghiulară, cu dimensiunea de 30 x 12 cm, confecționată din oțel  
inoxidabil, prin metoda casting. Evaporarea solventului are loc timp de 48 h, la temperatura  
43 camerei.

# RO 135813 B1

## Revendicări

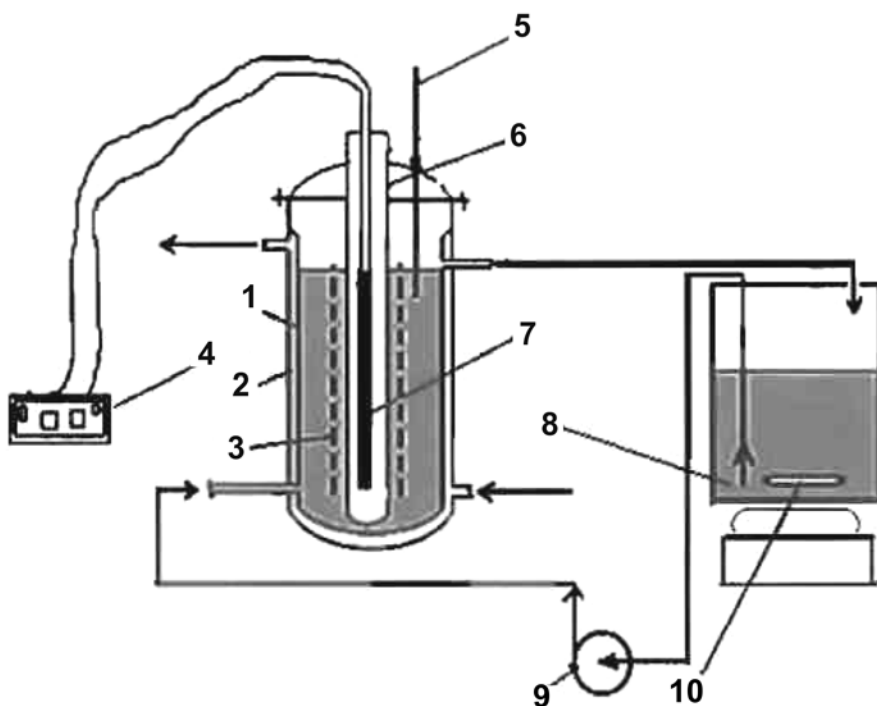
1. Sistem cu membrană polimerică fotocatalitică pentru epurarea avansată a apelor reziduale obținut prin înglobarea nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în soluția de elastomer stiren-butadiena-stiren, **caracterizat prin aceea că**, este constituit dintr-o membrană polimerică fotocatalitică obținută prin înglobarea nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  sintetizate din precursor de tetraizopropoxid de titan (IV) (TTIP), acetic 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 încat raportul masic între agentul fotocatalizator și soluția de elastomer să fie de 1...2:100, care prezintă eficiența fotocatalitică a compușilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din ape uzate de 90...98% și stabilitate fizico-chimică la trei cicluri succesive de utilizare. 3 5 7 9 11
2. Procedeu de obținere a sistemului cu membrană polimerică fotocatalitică conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, se obține prin metoda casting și constă în omogenizarea nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în soluția de elastomer la viteza de  $350 \pm 10$  rpm, timp de 1 h, turnarea soluției astfel obținute într-o formă dreptunghiulară, cu dimensiunea de 30 x 12 cm, confecționată din oțel inoxidabil și evaporarea solventului timp de  $48 \pm 1$  h la temperatura camerei. 13 15 17

(51) Int.Cl.

**B01D 61/14** (2006.01);

**B01J 21/06** (2006.01);

**C02F 1/72** (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 150/2024