



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00484**

(22) Data de depozit: **24/06/2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **26/02/2016** BOPI nr. **2/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**29/01/2010** BOPI nr. **1/2010**

(73) Titular:  
• **ACADEMIA ROMÂNĂ - INSTITUTUL DE  
CHIMIE-FIZICĂ "ILIE MURGULESCU",  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **CRÎȘAN MARIA, BD.ION MIHALACHE  
NR.317 A, BL.A, SC.B, AP.4, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **RĂILEANU MĂLINA CRISTI SULTANA,  
BD.1 MAI NR.43, BL.C 17, SC.A, ET.6,  
AP.22, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **CRÎȘAN DOREL DAN,  
BD.ION MIHALACHE NR.317, BL.A, SC.B,  
AP.4, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **DRĂGAN NICOLAE, ȘOS.GIURGIULUI  
NR.109-111, BL.N, ET.10, AP.41,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **NIȚOI INES,  
STR.SERG.MAJ.CARA ANGHEL NR.9,  
BL.C 56, SC.A, AP.10, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **IANCULESCU ADELINA-CARMEN,  
STR.ODOBEȘTI NR.5, BL.Z 1, SC.C, ET.3,  
AP.14, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ANASTASESCU MIHAI,  
BD.DIMITRIE CANTEMIR NR.2 A, BL.P 3,  
SC.1, ET.3, AP.8, SECTOR 4, BUCUREȘTI,  
B, RO;**  
• **MARINESCU VIRGIL EMANUEL,  
CALEA CĂLĂRAȘI NR.94, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 101053839 (A); US 7175911 B2;  
WO 2004/062795 A1**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI FOTOCATALIZATOR DE  
DIOXID DE TITAN SUB FORMĂ DE FILM SAU PULBERE ȘI  
FOTOCATALIZATORUL ASTFEL OBTINUT**



Invenția se referă la obținerea fotocatalizatorilor de dioxid de titan ( $\text{TiO}_2$ ) sub formă de filme subțiri, nanostructurate, depuse prin metoda imersiei pe suporturi de sticlă silico-calco-sodică și pulberi, utilizate la depoluarea fotocatalitică a apelor impurificate cu diverși poluanți organici clorurați.

Este cunoscut că degradarea fotocatalitică a poluanților utilizând fotocatalizatori de  $\text{TiO}_2$  este foarte atractivă pentru aplicații în domeniul protecției mediului, ca o posibilă alternativă în tehnologiile privind depoluarea apelor. S-au dezvoltat așa-numitele "Metode de Oxidare Avansată - Advanced Oxidation Methods (AOMs)" în scopul îndepărtării din apă a compușilor organici sintetici stabili chimic, distrugerii bacteriilor și reducerii ionilor metalici dizolvați.

Din punct de vedere economic este foarte convenabil să se utilizeze energia solară pentru a descompune poluanții organici din apă, utilizând  $\text{TiO}_2$  ca fotocatalizator. Față de alți fotocatalizatori cunoscuți (de exemplu,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZrTiO}_4$ ),  $\text{TiO}_2$  prezintă un interes considerabil datorită bunei stabilități chimice, rezistenței electrice, transparenței filmelor subțiri, netoxicității, costurilor scăzute de obținere și ușurinței de a fi sintetizat. Este o substanță polimorfă prezentă în trei forme cristaline: anatas, rutil și brukit, cu proprietăți și structuri diferite. Este acceptat, în general, că anatasul prezintă cea mai mare activitate fotocatalitică. De multe ori dioxidul de titan este utilizat sub formă de pulbere, dar în acest caz el este dezactivat cu ușurință de poluanții mecanici, concentrarea suspensiilor de praf etc. O soluție mai bună constă în aplicarea de acoperiri de  $\text{TiO}_2$  pe diferite tipuri de materiale suport, ca sticle, materiale ceramice etc.

Este cunoscut că dioxidul de titan este un semiconductor fotoactiv care, atunci când este iluminat cu radiații UV ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ), poate genera o pereche electron ( $e^-$ )/gol pozitiv ( $h^+$ ) prin migrarea electronului din banda de valență în banda de conducție a semiconductorului oxidic. Potențialul benzii de valență este suficient de pozitiv pentru a genera radicali hidroxil la suprafață, și potențialul benzii de conducție este suficient de negativ pentru a reduce oxigenul molecular  $\text{O}_2$ . Radicalul hidroxil este un agent puternic oxidant și atacă poluanții organici prezenți la sau lângă suprafața dioxidului de titan, determinând de obicei oxidarea completă a acestora la dioxid de carbon.

Cu toate acestea, un dezavantaj pentru  $\text{TiO}_2$  semiconductor este că el absoarbe o mică porțiune din spectrul solar în regiunea UV (energia benzii interzise este de aproximativ 3,2 eV). În scopul de a folosi maximul de energie solară, este necesar să se deplaseze pragul de absorbție spre zona spectrului vizibil.

Din cererea de brevet de invenție **CN 101053839 (A)** este cunoscută o metodă de preparare hidrotermală de dopaj cu sulf a fotocatalizatorului de dioxid de titan cu o structură de anatas, care constă în prepararea unei soluții de nanopulbere, amestecarea butil titanatului cu apă deionizată, alcool etilic absolut, trolamină, tiouree, invenția realizând atât prepararea, cât și doparea cu sulf a catalizatorului.

De asemenea, din brevetul **US 7175911 B2** se cunoaște un procedeu de obținere a dioxidului de titan cu activitate fotocatalitică ridicată prin dopare cu azot, ca dopant principal, și cel puțin un element sau doi din seria carbon, hidrogen sau sulf, ca dopanți, rezultând particule fine de dioxid de titan, prin prelucrare termică la 500...600°C în atmosferă de gaz de reducere.

Din cererea de brevet **WO 2004/062795 A1** este cunoscută o metodă de obținere a filmelor subțiri, optic-transparente pe sticlă, nanocristaline de dioxid de titan, precum și aplicații ale filmelor subțiri nanocristaline sub iradiere cu ultraviolete, pentru a distruge bacterii, germeni și viruși, metodă ce cuprinde etape de obținere a unei soluții micelare

# RO 125151 B1

conținând nanopicături de fază continuă organică, un surfactant neionic, un cosurfactant, apă și un alcoxid de titan supus hidrolizei, pentru a forma o soluție ce conține dioxid de titan, formarea unui film umed pe un substrat de sticlă, uscarea și calcinarea filmului. 1 3

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui catalizator sub formă de pulbere sau film cu activitate fotocatalitică ridicată și în domeniul vizibil, cu structură omogenă, care să se poată utiliza în prezența luminii solare, în procesul tehnologic de depoluare a apelor. 5 7

Prezenta invenție elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că se pun în contact, într-un mediu de hidroliză, o soluție de tetraetilortotitanat și tiouree în alcool etilic absolut, la o temperatură de reacție de 20...50°C, un timp de 60...120 min, la o valoare pH de 3...5, după care se concentrează soluția cu precipitat la 80°C, în cazul fotocatalizatorului pulbere, iar pentru a obține fotocatalizatorul sub formă de film, procesul de hidroliză are loc într-un sistem închis în atmosferă de azot, în prezența catalizatorului de acid azotic, din soluția clară rezultată depunându-se două straturi de film prin imersie pe suporturi de sticlă silico-calco-sodică, al doilea strat aplicându-se după densificarea primului strat la temperatura de 300°C. 9 11 13 15

Fotocatalizatorul sub formă de pulbere sau film, pe bază de dioxid de titan dopat cu sulf, obținut, are activitate catalitică în domeniul vizibil, și este sub formă de pulbere de anatas cu dimensiuni de cristalit mai mici de 350 Å, rezultată după o procesare termică în intervalul de temperatură 300...500°C, sau este sub formă de film subțire, nanostructurat, de dioxid de titan dopat cu 1,5...6% sulf, cu o grosime a stratului de maximum 800 Å, depus pe un suport de sticlă silico-calco-sodică. 17 19 21

Procedeul de obținere a fotocatalizatorului, conform invenției, permite obținerea de filme subțiri (chiar pe suporturi de formă complexă) sau pulberi nanometrice direct din soluție; procesul este flexibil, oferind posibilități largi de a varia proprietățile filmului sau a pulberii de fotocatalizator, iar concentrația dopantului (sulfului) în nanostructura dioxidului de titan poate fi controlată cu ușurință. 23 25

Fotocatalizatorul conform invenției este stabil, omogen și cu activitate fotocatalitică ridicată în domeniul vizibil, este reproductibil din punct de vedere al proprietăților fizico-structurale, prezintă structură nanometrică, iar utilizarea fotocatalizatorilor de TiO<sub>2</sub> dopat cu sulf asigură un grad ridicat de degradare oxidativă a poluanților organici clorurați din apă; fotocatalizatorul este eficient într-un domeniu larg de pH al apelor impurificate. 27 29 31

Prin prezenta invenție se obține un fotocatalizator de dioxid de titan dopat cu sulf, sub formă de film subțire, nanostructurat, dopat cu 1,5...6% sulf, cu o grosime a stratului de maximum 800 Å, depus pe un suport de sticlă silico-calco-sodică, sau sub formă de pulbere de dimensiune de cristalit de maximum 350 Å, ce prezintă activitate catalitică în domeniul vizibil, printr-un procedeu care constă în punerea în contact într-un mediu de hidroliză a unei soluții de tetraetilortotitanat și tiouree în alcool etilic absolut, la o temperatură de reacție de 20...50°C, un timp de 60...120 min, la o valoare a pH-ului de 3...5, și concentrarea soluției cu precipitat la 80°C, când se obține catalizatorul sub formă de pulbere, sau pentru obținerea fotocatalizatorului sub formă de film, prin punerea în contact într-un mediu de hidroliză, într-un sistem închis în atmosferă de azot, a unei soluții de tetraetilortotitanat și tiouree în alcool etilic absolut, în prezența acidului azotic, din soluția clară rezultată depunându-se două straturi de film pe suport prin imersie, al doilea strat aplicându-se după densificarea primului strat la temperatura de 300°C. 33 35 37 39 41 43

Ca sursă aportoare de titan s-a utilizat alcoxidul precursor, respectiv, tetraetilortotitanat, Ti(O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Alcoolul etilic absolut C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH a fost folosit ca solvent, acidul azotic HNO<sub>3</sub> 65% - drept catalizator, și apă distilată pentru hidroliză. Sursa de sulf a fost tioureea CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. 45 47

# RO 125151 B1

Pentru obținerea filmelor subțiri de  $\text{TiO}_2$  dopat cu sulf, conform invenției, s-au utilizat soluții diluate cu următoarele rapoarte molare:  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]:[\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4] = 30 \dots 85$ ;  $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4] = 1,5 \dots 5$ ;  $[\text{HNO}_3]:[\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4] = 0,113 \dots 0,336$ ;  $[\text{CSN}_2\text{H}_4]:[\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4] = 0,038 \dots 0,159$ . Temperatura de reacție a fost cuprinsă în intervalul  $20 \dots 50^\circ\text{C}$ , timpul de reacție  $60 \dots 120$  min,  $\text{pH} = 2 \dots 4$ ,  $\eta < 10$  mPa·s. Filmele au fost depuse prin procedeul imersiei pe suporturi de sticlă silico-calco-sodică, iar extragerea probelor (film-suport) s-a realizat cu o viteză cuprinsă în intervalul  $4 \dots 6$  cm/min. S-au preparat filme de  $\text{TiO}_2$  dopat cu sulf, în 1 și 2 straturi, depuse pe suport de sticlă. Al doilea strat a fost depus după densificarea primului strat prin tratament termic.

S-au obținut filme continue și omogene, cu o bună aderență la substrat. Filmele au fost uscate la temperatura camerei 24 h, și au fost procesate termic la temperaturi cuprinse între  $300$  și  $500^\circ\text{C}$ , cu o viteză de creștere a temperaturii de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  și paliere de 1 h la fiecare temperatură. Cu creșterea temperaturii are loc densificarea acoperirii, care conduce la scăderea grosimii filmului. Prin introducerea sulfului, grosimea filmului crește.

Utilizând soluții de aceeași compoziție, dar în absența catalizatorului, se obțin pulberi de dioxid de titan dopat cu sulf, conform invenției. Condițiile de obținere a fotocatalizatorului sub formă de pulbere implică utilizarea soluțiilor diluate cu următoarele rapoarte molare:  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]:[\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4] = 30 \dots 85$ ;  $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4] = 1,5 \dots 5$ ;  $[\text{CSN}_2\text{H}_4]:[\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4] = 0,038 \dots 0,159$ . Temperatura de reacție a fost cuprinsă în intervalul  $20 \dots 50^\circ\text{C}$ , timpul de reacție  $60 \dots 120$  min,  $\text{pH} = 3 \dots 5$ .

Se prezintă în continuare câteva exemple de realizare a invenției.

## Exemplul 1

Fotocatalizatorul conform invenției poate fi obținut sub formă de film dopat cu 2% sulf (S). Hidroliza este realizată în sistem închis, în atmosferă de azot, sub refluxare, în domeniul de temperatură  $50 \dots 60^\circ\text{C}$ . În 160 ml alcool etilic absolut acidulat cu acid azotic concentrat se adaugă în picături 15 ml alcoxid de titan, respectiv, tetraetilortotitanat ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ). Se lasă sub agitare circa 30 min. Se adaugă alternativ  $\sim 1,9$  ml apă distilată, în picături, cu  $\text{HNO}_3$  concentrat, până se atinge un  $\text{pH}$  al soluției de  $\sim 3$ . Separat, într-un pahar Berzelius, sub agitare magnetică, se introduc 0,2771 g tiouree în 70 ml alcool etilic absolut, până la solubilizare completă. Se adaugă în picături soluția de tiouree în amestecul alcoxid-alcool-apă-acid azotic. Se lasă sub agitare 2 h. Soluția se păstrează la temperatura camerei până a doua zi. Se depun filme prin procedeul imersiei, pe suport de sticlă silico-calco-sodică, 2 straturi. Al doilea strat a fost depus după densificarea primului strat prin tratament termic la  $300^\circ\text{C}$ .

S-a obținut un fotocatalizator sub formă de film cu grosimea de 760 Å, fiind constituit numai din fază anatas.

## Exemplul 2

Fotocatalizatorul conform invenției poate fi obținut sub formă de film dopat cu 5% sulf (S). Hidroliza este realizată în sistem închis, în atmosferă de azot, sub refluxare, în domeniul de temperatură  $50 \dots 60^\circ\text{C}$ . În 160 ml alcool etilic absolut acidulat cu acid azotic concentrat se adaugă, în picături, 15 ml alcoxid de titan, respectiv, tetraetilortotitanat ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ). Se lasă sub agitare circa 30 min. Se adaugă alternativ  $\sim 1,9$  ml apă distilată, în picături, cu  $\text{HNO}_3$  concentrat, până se atinge un  $\text{pH}$  al soluției de  $\sim 3$ . Separat, într-un pahar Berzelius, sub agitare magnetică, se introduc 0,7148 g tiouree în 70 ml alcool etilic absolut, până la solubilizare completă. Se adaugă în picături soluția de tiouree în amestecul alcoxid-alcool-apă-acid azotic. Se lasă sub agitare 2 h. Soluția se păstrează la temperatura camerei până a doua zi. Se depun filme prin procedeul imersiei, pe suport de sticlă silico-calco-sodică, 2 straturi. Al doilea strat a fost depus după densificarea primului strat prin tratament termic la  $300^\circ\text{C}$ .

# RO 125151 B1

S-a obținut un fotocatalizator sub formă de film cu grosimea de 775 Å, fiind constituit numai din fază anatas.

Caracteristicile structurale calculate din spectrele de difracție de raze X (constante de rețea și factori microstructurali), pentru fotocatalizatorii de  $\text{TiO}_2$  dopat cu S, sub formă de filme, obținute conform exemplelor 1 și 2, sunt prezentate în tabelul 1. Rezultatele sunt prezentate comparativ cu proba de fotocatalizator film de  $\text{TiO}_2$  nedopat, obținut în aceleași condiții.

Tabelul 1

*Fazele identificate și valorile calculate ale constantelor de rețea obținute din spectrele de difracție de raze X, și valorile calculate ale unor factori microstructurali*

| Proba                                      | Compoziția fazală [%] | Constante de rețea |       |                          | Factori microstructurali |                       |
|--------------------------------------------|-----------------------|--------------------|-------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|
|                                            |                       | a [Å]              | c [Å] | u.c.v. [Å <sup>3</sup> ] | <D>[Å]                   | 10 <sup>+3</sup> χ<S> |
| $\text{TiO}_2$<br>300°C/1h                 | A                     | 3,80               | 9,57  | 137,8                    | 173                      | 2,1                   |
| $\text{TiO}_2 + 2\% \text{ S}$<br>300°C/1h | A                     | 3,79               | 9,47  | 135,6                    | 100                      | 3,0                   |
| $\text{TiO}_2 + 5\% \text{ S}$<br>300°C/1h | A                     | 3,79               | 9,51  | 136,6                    | 112                      | 4,2                   |
| $\text{TiO}_2$<br>400°C/1h                 | A > 95                | 3,78               | 9,49  | 135,9                    | 207                      | 0,96                  |
|                                            | R < 5%                | 4,61               | 2,96  | 62,8                     | 287                      | 1,5                   |
| $\text{TiO}_2 + 2\% \text{ S}$<br>400°C/1h | A                     | 3,78               | 9,49  | 135,4                    | 112                      | 2,78                  |
| $\text{TiO}_2 + 5\% \text{ S}$<br>400°C/1h | A                     | 3,77               | 9,49  | 134,9                    | 110                      | 2,9                   |
| $\text{TiO}_2$<br>500°C/1h                 | A-74                  | 3,78               | 9,51  | 135,9                    | 442                      | 1,1                   |
|                                            | R-26                  | 4,59               | 2,96  | 62,3                     | 405                      | 1,2                   |
| $\text{TiO}_2 + 2\% \text{ S}$<br>500°C/1h | A                     | 3,79               | 9,48  | 135,8                    | 164                      | 2,7                   |
| $\text{TiO}_2 + 5\% \text{ S}$<br>500°C/1h | A                     | 3,78               | 9,47  | 135,2                    | 199                      | 1,2                   |

A - Anatas; R - Rutil;

a, c - parametrii de rețea; u.c.v. - volumul celulei elementare; D - dimensiunea de cristalit; S - tensiuni interne

Performanțele fotocatalitice ale fotocatalizatorilor de  $\text{TiO}_2$  dopat cu S, sub formă de filme, obținute conform exemplelor 1 și 2 ale invenției, sunt prezentate în tabelele 2...4. Rezultatele sunt prezentate comparativ cu proba de fotocatalizator film de  $\text{TiO}_2$  nedopat, obținut în aceleași condiții.

# RO 125151 B1

Tabelul 2

Eficiența depoluării fotocatalitice a apelor contaminate cu clorbenzen la pH = 5, utilizând fotocatalizatori film preparați conform exemplelor 1 și 2 ale invenției

| Tip fotocatalizator                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Nr. straturi depuse | Timp de iradiere (h) | Clorbenzen remanent (mg/l)                                                                                   | η îndepărtare clorbenzen (%) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1                   | 0,5                  | 2,24                                                                                                         | 80                           |
| TiO <sub>2</sub> + 2% S                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                     |                      | 2,06                                                                                                         | 81,6                         |
| TiO <sub>2</sub> + 5% S                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                     |                      | 2,69                                                                                                         | 75,9                         |
| TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                     | 1                    | 0,82                                                                                                         | 92,7                         |
| TiO <sub>2</sub> + 2% S                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                     |                      | 0,67                                                                                                         | 94                           |
| TiO <sub>2</sub> + 5% S                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                     |                      | 1,24                                                                                                         | 88,9                         |
| TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 2                   | 0,5                  | 1,79                                                                                                         | 84                           |
| TiO <sub>2</sub> + 2% S                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                     |                      | 1,63                                                                                                         | 85,4                         |
| TiO <sub>2</sub> + 5% S                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                     |                      | 2,43                                                                                                         | 78,3                         |
| TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                     | 1                    | 0,43                                                                                                         | 96,2                         |
| TiO <sub>2</sub> + 2% S                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                     |                      | 0,40                                                                                                         | 96,4                         |
| TiO <sub>2</sub> + 5% S                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                     |                      | 1,09                                                                                                         | 90,3                         |
| <u>Condiții experimentale</u><br>Volum probă = 1300 ml<br>Suprafață fotocatalizator (film) = 175 cm <sup>2</sup><br>Temperatura de calcinare a filmelor = 300°C/1h<br>Tip lampă = TQ <sub>1</sub> (P = 150 W) - Heraeus<br>λ = 200÷280, 400÷450 nm<br>O <sub>2</sub> = 7 mg/l<br>Grosime strat lichid = 2 cm |                     |                      | Concentrație inițială de clorbenzen:<br>[CB] <sub>0</sub> = 11,2 mg/l = 0,995 x 10 <sup>-4</sup> M<br>pH = 5 |                              |

Tabelul 3

Eficiența depoluării fotocatalitice a apelor contaminate cu clorbenzen la pH = 7, utilizând fotocatalizatori film preparați conform exemplelor 1 și 2 ale invenției

| Tip fotocatalizator     | Număr de straturi | Timp de iradiere (h) | Clorbenzen remanent (mg/l) | $\eta$ îndepărtare clorbenzen (%) |
|-------------------------|-------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| TiO <sub>2</sub>        | 1                 | 0,5                  | 2,7                        | 75                                |
| TiO <sub>2</sub> + 2% S |                   |                      | 2,37                       | 78                                |
| TiO <sub>2</sub> + 5% S |                   |                      | 2,48                       | 77                                |
| TiO <sub>2</sub>        |                   | 1                    | 1,19                       | 89                                |
| TiO <sub>2</sub> + 2% S |                   |                      | 0,62                       | 94,3                              |
| TiO <sub>2</sub> + 5% S |                   |                      | 0,76                       | 93                                |

Tabelul 3 (continuare)

| Tip fotocatalizator                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Număr de straturi | Timp de iradiere (h) | Clorbenzen remanent (mg/l)                                                                                  | η îndepărtare clorbenzen (%) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 2                 | 0,5                  | 2,59                                                                                                        | 76                           |
| TiO <sub>2</sub> + 2% S                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                   |                      | 1,95                                                                                                        | 82                           |
| TiO <sub>2</sub> + 5% S                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                   |                      | 2,32                                                                                                        | 78,5                         |
| TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                   | 1                    | 0,76                                                                                                        | 93                           |
| TiO <sub>2</sub> + 2% S                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                   |                      | 0,32                                                                                                        | 97                           |
| TiO <sub>2</sub> + 5% S                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                   |                      | 0,49                                                                                                        | 95,5                         |
| <u>Condiții experimentale</u><br>Volum probă = 1300 ml<br>Suprafață fotocatalizator (film) = 175 cm <sup>2</sup><br>Temperatura de calcinare a filmelor = 300°C/1h<br>Tip lampă = TQ <sub>1</sub> (P = 150 W) - Heraeus<br>λ = 200÷280, 400÷450 nm<br>O <sub>2</sub> = 7 mg/l<br>Grosime strat lichid = 2 cm |                   |                      | Concentrație inițială de clorbenzen:<br>[CB] <sub>0</sub> = 10,8 mg/l = 0,96 x 10 <sup>-4</sup> M<br>pH = 7 |                              |

Tabelul 4

*Efectul temperaturii de calcinare a fotocatalizatorului asupra eficienței depoluării fotocatalitice a apelor contaminate cu clorbenzen la pH = 7, utilizând fotocatalizatori film preparați conform exemplelor 1 și 2 ale invenției*

| Probă                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Număr de straturi | [CB] după iradiere |                                                                                                             | Film tratat termic la 300°C/1 h | Film tratat termic la 400°C/1 h |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                   | mg/l               | x 10 <sup>3</sup> , M                                                                                       | $\eta_{CB}$ (%)                 | $\eta_{CB}$ (%)                 |
| TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1                 | 1,13               | 0,010                                                                                                       | 89                              | 89,6                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 2                 | 0,68               | 0,006                                                                                                       | 93                              | 93,8                            |
| TiO <sub>2</sub> - 2 % S                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1                 | 0,56               | 0,005                                                                                                       | 94,3                            | 94,8                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 2                 | 0,11               | 0,001                                                                                                       | 97                              | 98,9                            |
| TiO <sub>2</sub> - 5 % S                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1                 | 0,79               | 0,007                                                                                                       | 93                              | 92,7                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 2                 | 0,34               | 0,003                                                                                                       | 95,5                            | 96,7                            |
| <u>Condiții experimentale</u><br>Volum probă = 1300 ml<br>Suprafață fotocatalizator (film) = 175 cm <sup>2</sup><br>Temperatura de calcinare a filmelor = 300 și 400°C<br>Timp de iradiere: 60 min<br>Tip lampă = TQ <sub>1</sub> (P = 150 W) - Heraeus<br>$\lambda$ = 200÷280, 400÷450 nm<br>O <sub>2</sub> = 7 mg/l<br>Grosime strat lichid = 2 cm |                   |                    | Concentrație inițială de clorbenzen:<br>[CB] <sub>0</sub> = 10,8 mg/l = 0,96 x 10 <sup>-4</sup> M<br>pH = 7 |                                 |                                 |

# RO 125151 B1

## Exemplul 3

Fotocatalizatorul conform invenției poate fi obținut sub formă de pulbere de  $\text{TiO}_2$  dopat cu 5% sulf (S). Hidroliza este realizată în aer și în absența catalizatorului, în domeniul de temperatură 20...30°C. Într-un pahar Berzelius, sub agitare magnetică, se adaugă în picături 10,5 ml alcoxid de titan, respectiv, tetraetilortotitanat ( $\text{Ti-OC}_2\text{H}_5)_4$  în 90 ml alcool etilic absolut. Se agită 30 min, pH-ul soluției fiind ~3...4. În alt pahar Berzelius, sub agitare magnetică, se amestecă 90 ml alcool etilic absolut cu 4,5 ml apă distilată. Se agită circa 15 min, pH-ul soluției fiind 4...5. Soluția apă-alcool etilic se adaugă în picături la soluția de alcoxid-alcool etilic. Se păstrează 20 min sub agitare magnetică. Separat, în alt pahar Berzelius, sub agitare magnetică, se adaugă 0,5002 g tiouree în 55 ml alcool etilic absolut, și se agită până la solubilizare completă, apoi se adaugă în picături, la amestecul obținut anterior, de alcoxid de titan-apă-alcool. Se menține sub agitare magnetică 1 h la temperatura camerei. Soluția cu precipitatul obținut se concentrează la 80°C și se calcinează la 300°C/1 h, cu viteza de 1°C/min, în scopul îndepărtării materiei organice. După uscare, rezultă ~5,3 g de pulbere alb-gălbuie de  $\text{TiO}_2$ -S. După procesarea termică în intervalul 300...500°C, acest fotocatalizator pulbere este constituit din anatas cu dimensiuni de cristalit mai mici de 350 Å. Performanțele fotocatalitice ale fotocatalizatorului pulbere de  $\text{TiO}_2$  dopat cu 5% S, preparat conform exemplului 3 al invenției, sunt prezentate în tabelul 5. Rezultatele sunt prezentate comparativ cu proba de fotocatalizator pulbere de  $\text{TiO}_2$  nedopat, obținut în aceleași condiții.

Tabelul 5

*Efectul temperaturii de calcinare a fotocatalizatorului asupra eficienței depoluării fotocatalitice a apelor contaminate cu clorbenzen la pH = 7, utilizând fotocatalizator pulbere de  $\text{TiO}_2$  dopat cu sulf, obținut conform exemplului 3 al invenției*

| Tip fotocatalizator                               | T calcinare (°C) | Concentrația de CB și Cl <sup>-</sup> în apa decontaminată |                       |                    |                       | η <sub>CB</sub> (%) | η <sub>Cl<sup>-</sup></sub> (%) |
|---------------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|---------------------------------|
|                                                   |                  | [CB]                                                       |                       | [Cl <sup>-</sup> ] |                       |                     |                                 |
|                                                   |                  | mg/l                                                       | x 10 <sup>3</sup> , M | mg/l               | x 10 <sup>3</sup> , M |                     |                                 |
| TiO <sub>2</sub> (anatas)                         | 300              | 0,34                                                       | 0,0030                | 2,56               | 0,072                 | 96,7                | 79,1                            |
| TiO <sub>2</sub> – 5% S                           | 300              | 0,23                                                       | 0,0020                | 2,27               | 0,064                 | 97,8                | 70,3                            |
| TiO <sub>2</sub> – 5% S                           | 400              | 0,18                                                       | 0,0016                | 2,49               | 0,070                 | 98,2                | 77                              |
| TiO <sub>2</sub> – 5% S                           | 500              | 0,11                                                       | 0,0010                | 2,66               | 0,075                 | 99                  | 82,4                            |
| Condiții experimentale:                           |                  |                                                            |                       |                    |                       |                     |                                 |
| pH = 7                                            |                  |                                                            |                       |                    |                       |                     |                                 |
| [CB] <sub>o</sub> = 0,091 x 10 <sup>-3</sup> M    |                  |                                                            |                       |                    |                       |                     |                                 |
| TiO <sub>2</sub> (pulbere) = 50 mg/l              |                  |                                                            |                       |                    |                       |                     |                                 |
| O <sub>2</sub> = 7 mg/l                           |                  |                                                            |                       |                    |                       |                     |                                 |
| Tip lampă = TQ <sub>1</sub> (P = 150 W) - Heraeus |                  |                                                            |                       |                    |                       |                     |                                 |
| λ = 200÷80; 400÷450 nm                            |                  |                                                            |                       |                    |                       |                     |                                 |
| timp de iradiere = 60 min                         |                  |                                                            |                       |                    |                       |                     |                                 |
| l = 1 cm                                          |                  |                                                            |                       |                    |                       |                     |                                 |

## RO 125151 B1

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Testările fotocatalitice, cu pulberea de $\text{TiO}_2$ -5% S, calcinată 1 h la $400^\circ\text{C}$ , s-au făcut și în funcție de tipul compusului organo-clorurat: monoclorbenzen (MCB), 1,2 diclorbenzen (1,2 DCB), 1,3 diclorbenzen (1,3 DCB), 1,2,4 triclorbenzen (1,2,4 TCB), la valoarea pH-ului 7 al soluției, utilizând 50 mg pulbere/l. La timpi de iradiere cuprinși între 90 și 120 min se obțin randamente de eficiență a depoluării de peste 99%, indiferent de tipul de poluant clorurat.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1<br>3<br>5                    |
| Experimentele de fotodegradare CB au fost efectuate și în instalație pilot de fotocataliză solară. Randamente maxime de îndepărtare a clorbenzenului de 99,88% se obțin cu doze de catalizator cuprinse în intervalul 200...300 mg/l, la timpi de iradiere cuprinși între 250 și 300 min. S-a studiat, de asemenea, posibilitatea reutilizării fotocatalizatorului uzat în procesul de fotodegradare, prin evaluarea influenței gradului de recirculare asupra eficienței fotodegradării. Fotocatalizatorul uzat separat prin filtrare, uscat la temperatura ambiantă, 25...30°C, a fost utilizat ca atare în 4 cicluri de recirculare succesive. În cazul reutilizării fotocatalizatorului în cicluri $\geq 2$ , majorarea timpului de reacție cu maximum 25% permite atingerea unei eficiențe de degradare comparabilă cu cea înregistrată pe fotocatalizatorul proaspăt ( $\eta = 99,95\%$ ). Pe baza analizei comparative a rezultatelor obținute, se apreciază că, în condițiile reutilizării fotocatalizatorului în 4 cicluri de fotodegradare succesive, atingerea în efluentul tratat a unei concentrații remanente de clorbenzen CB, situată la nivelul limitei de evacuare (0,001 $\mu\text{g/l}$ ), se realizează la timpi de reacție de 408 min. | 7<br>9<br>11<br>13<br>15<br>17 |
| Din exemplele prezentate în cadrul invenției rezultă, evident, faptul că, prin utilizarea fotocatalizatorilor sub formă de film și a fotocatalizatorilor pulbere de $\text{TiO}_2$ dopat cu sulf, se realizează depoluarea fotocatalitică a apelor contaminate cu compuși organici clorurați, prin metode de oxidare avansată, ca o posibilă alternativă în tehnologiile privind epurarea apelor.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 19<br>21                       |

## Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a unui fotocatalizator sub formă de pulbere sau film, pe bază de  $\text{TiO}_2$ , **caracterizat prin aceea că** se pun în contact, într-un mediu de hidroliză, o soluție de tetraetilortotitanat și tiouree în alcool etilic absolut, la o temperatură de reacție de  $20\ldots 50^\circ\text{C}$ , un timp de  $60\ldots 120$  min, la o valoare  $\text{pH}$  de  $3\ldots 5$ , după care se concentrează soluția cu precipitat la  $80^\circ\text{C}$ , pentru obținerea fotocatalizatorului sub formă de pulbere, iar pentru a obține fotocatalizatorul sub formă de film, procesul de hidroliză are loc într-un sistem închis în atmosferă de azot, în prezența catalizatorului de acid azotic, din soluția clară rezultată depunându-se două straturi de film prin imersie pe suporturi de sticlă silico-calco-sodică, al doilea strat aplicându-se după densificarea primului strat la temperatura de  $300^\circ\text{C}$ .

11

13

2. Fotocatalizator sub formă de pulbere sau film, pe bază de dioxid de titan dopat cu sulf  $1,5\ldots 6\%$ , obținut conform procedurii de la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** are activitate catalitică în domeniul vizibil, și este sub formă de pulbere de anatas cu dimensiuni de cristalit mai mici de  $350 \text{ \AA}$ , rezultată după o procesare termică în intervalul de temperatură  $300\ldots 500^\circ\text{C}$ , sau este sub formă de film subțire, nanostructurat, cu o grosime a stratului de maximum  $800 \text{ \AA}$ , depus pe un suport de sticlă silico-calco-sodică.

15

17



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 59/2016