



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00731**

(22) Data de depozit: **14/10/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2017 BOPI nr. **6/2017**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE (INCDTIM),
STR. DONATH NR. 67-103 POB 700,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **ROȘU MARCELA-CORINA,
CALEA DOROBANȚILOR NR. 109, BL.16,
AP. 60, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **COROȘ MARIA, STR. VIDRARU NR. 1,
BL. 98, AP. 4, MEDIAȘ, SB, RO;**
• **SOCACI CRINA,
STR. FABRICII DE ZAHĂR NR. 5, AP. 5,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **MĂGERUȘAN LIDIA, STR. PORII NR. 152,
CORP 7, SC. I, AP. 15, FLOREȘTI, CJ, RO;**
• **POGĂCEAN FLORINA,
STR. CALISTRAT HOGAȘ NR. 4, AP. 1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **PRUNEANU STELA MARIA, STR.HOREA
NR.37-39, AP.43, CLUJ- NAPOCA, CJ, RO**

(54) **MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE TiO₂-Pt/OXID
DE GRAFENĂ ȘI TiO₂-Pt/OXID DE GRAFENĂ REDUS
PENTRU FOTODEGRADAREA COLORANȚILOR
DE TIP AZOIC DIN APE**

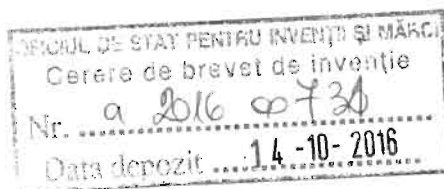
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit utilizat drept catalizator pentru îndepărtarea coloranților din ape reziduale. Materialul conform invenției este de tip TiO₂-Pt/oxid de grafenă sau oxid de grafenă redus, fiind constituit din dioxid de titan conținând platină într-un raport molar Pt:Ti de 0,02 și 10% masic oxid de grafenă sau oxid de grafenă redus, fiind sub formă de pulbere

cu structură omogenă, având o eficiență de degradare avansată a coloranților azoici de 60,83...91,01% sub iradiere UV și de 88,57...99,52% sub iradiere solară.

Revendicări: 2
Figuri: 3





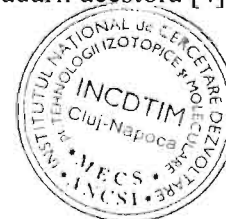
**MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE TiO₂-Pt/OXID DE GRAFENĂ ȘI
TiO₂-Pt/OXID DE GRAFENĂ REDUS PENTRU FOTODEGRADAREA
COLORANȚILOR DE TIP AZOIC DIN APE**

Prezenta invenție se referă la două materiale compozite pe bază de dioxid de titan (TiO₂), platină (Pt) și oxid de grafenă (GO), respectiv dioxid de titan (TiO₂), platină (Pt) și oxid de grafenă redus (RGO) cu proprietăți fotocatalitice deosebite. Materialele compozite preparate sub formă de pulberi (TiO₂-Pt/GO și TiO₂-Pt/RGO) au fost testate în procese de degradare a trei coloranți de tip azoic (amaranth, sunset yellow și tartrazină), sub acțiunea luminii UV și a luminii solare, obținându-se rezultate remarcabile în ceea ce privește eficiența fotocatalitică a acestora.

Procesele din industria de fabricare a hârtiei, cernelurilor, ceramicii, textilelor, cosmeticelor, produselor farmaceutice și alimentare produc ape uzate având un conținut ridicat de contaminanți. Poluanți importanți ai apelor reziduale care provin din zonele industriale de profil sunt coloranții organici. Coloranții sintetici, comparativ cu cei naturali, au costuri de producție relativ mai mici și îndeplinesc anumite condiții fizico-chimice, precum stabilitate crescută la lumină, uniformitate a culorii, rezistență la acțiunea microbiană [1]. Versatilitatea lor îi promovează în diferite aplicații industriale, însă au efecte nocive asupra sănătății umane, mulți dintre ei fiind considerați cu potențial toxic și cancerigen [1]. Dintre aceștia, coloranții azoici (compuși aromatici având una sau mai multe grupări azo caracteristice, -N=N-) constituie o clasă importantă a poluanților mediului, reprezentând 60-70% din totalul coloranților și pigmentilor utilizați [2, 3]. În acest context, îndepărtarea coloranților din ape devine foarte importantă în scopul îmbunătățirii calității apei, protejării sănătății și prevenirii îmbolnăvirilor.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor catalizatori sub formă de pulbere cu activitate fotocatalitică ridicată, cu structură omogenă, care se pot utiliza în prezența luminii solare în procesul tehnologic de depoluare al apelor.

În prezent, există o serie de metode utilizate pentru îndepărtarea coloranților din ape: *chimice* (schimbul ionic, clorinare), *fizice* (osmoză inversă, floculare, adsorbție pe filtre cu cărbune activ) sau *biologice* (degradare bacteriană). Dezavantajele tehnologiilor convenționale de epurare a apelor uzate sunt următoarele: costuri mari de operare, consum ridicat de energie, eficiență redusă datorită stabilității chimice a coloranților și/sau complexității degradării acestora [4].



O altă problemă tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în aceea că se reduce considerabil timpul de degradare (la 3 ore eficiența fotocatalitică este de până la 99,52%) datorită proprietăților fotocatalitice ridicate ale materialelor compozite.

Procesele de oxidare avansată AOPs (engl. *advanced oxidation processes*) sunt o alternativă eficientă la procesele convenționale de tratare a apelor (nefiind consumatoare de substanțe chimice și producătoare de reziduuri). Acestea cuprind proceduri chimice care implică generarea unor specii foarte reactive (de exemplu, radicalii hidroxil) care oxidează rapid și neselectiv o serie de poluanți organici transformându-i în produși mai puțin toxici sau chiar non-toxici [5]. Fotocataliza face parte din categoria AOPs și este recunoscută ca strategie ecologică și viabilă pentru probleme de mediu, precum poluarea apelor cu diferiți contaminanți periculoși, care pot perturba ecosistemul și echilibrul mediului. Principiul fotocatalizei se bazează pe utilizarea unor catalizatori activați de energia luminoasă pentru a genera reacțiile oxidative ce conduc la degradarea compușilor organici, cu formare de intermediari biodegradabili (specii parțial oxidate) și în cele din urmă, mineralizarea completă a acestora, rezultând CO_2 și H_2O .

În ultimele decenii, domeniul fotocatalizei mediate de semiconductori (de exemplu TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS) în procese de degradare a contaminanților organici din apă a luat o amploare deosebită [6], cu accent mai pronunțat pe materiale pe bază de TiO_2 , considerat a fi un fotocatalizator versatil [7-9] datorită activității sale catalitice ridicate, rezistenței la coroziune, costului scăzut și non-toxicității [10,11]. Cu toate acestea, eficiența fotocatalitică a dioxidului de titan este limitată de sensibilitatea acestuia la lumina UV a spectrului solar (sub 380 nm) reprezentând ~ 5% din energia disponibilă a spectrului solar [12-14]. În scopul de a îmbunătăți performanța fotocatalitică a TiO_2 au fost abordate strategii variate: dopare cu nemetale (N, F, C, S), metale nobile și metale tranzitionale (Pt, Pd, Ag, Au, Ru, Fe, Ni); cuplarea cu alte semiconductoare (CdS , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3) și sensibilizarea cu diferiți coloranți [12, 13].

Materiale pe bază de TiO_2 utilizate în procese fotocatalitice de degradare a compușilor organici fac obiectul unor brevete de invenție, precum urmează:

- Brevet nr. CN103272588 A, 2013 (*Recoverable float type Pt-TiO₂/ floating bead photocatalyst and preparation method thereof*): fotocatalizatori pe bază de Pt-TiO₂ sub formă de bile, ca ansamble plutitoare, utilizate în degradarea fotocatalitică a poluanților cu ajutorul luminii solare;
- Brevet nr. CN 102531096 A, 2012 (*Method for degrading organic matters by photoelectrocatalysis*): filme de grafenă/oxizi semiconductori (dioxid de titan, oxid de zinc, oxid



de staniu) depuse pe sticlă conductoare de FTO utilizate ca electrozi în procese de degradare a materiei organice prin fotoelectrocataliză;

- Brevet nr. CN 101947441 A, 2011 (*Graphene composite photocatalyst, preparation method and application thereof*): fotocatalizatori compozit pe bază de grafenă cu proprietăți de absorbție și activitate fotocatalitică pentru controlul mediului și conversiei energiei solare;

- Brevet nr. CN 101658786 A, 2010 (*Method for preparing graphene-based titanium dioxide composite photocatalyst by radiation of electron beam*): fotocatalizatori compozit pe bază de grafenă-dioxid de titan testați în procese de degradare a colorantului methyl orange;

- Brevet nr. CN 101773827 A, 2010 (*Preparation method of high-activity platinum-loaded TiO₂ nanotube photocatalyst*): fotocatalizator pe bază de nanotuburi Pt-TiO₂ cu eficiență crescută, testat în degradarea colorantului Rhodamine B;

- Brevet nr. RO 125151 B1, 2010 (*Procedeu de obținere a unui fotocatalizator de dioxid de titan sub formă de film sau pulbere și catalizatorul astfel obținut*): fotocatalizatori de dioxid de titan sub formă de filme subțiri depuse pe suporturi de sticlă silico-calco-sodică și pulberi, utilizate la depoluarea fotocatalitică a apelor impurificate cu diverși poluanți organici clorurați;

- Brevet nr. RO 125498 B1, 2010 (*Compoziție dispersă, nanostructurată, cu acțiune fotocatalitică și antimicrobiană, și procedeu de obținere a acesteia*): compoziție dispersă, nanostructurată din Ag/TiO₂ și/sau Ag/N-TiO₂ cu randament ridicat de degradare fotocatalitică a compușilor organici/anorganici poluanți.

Mai recent, materialele nanostructurate pe bază de carbon (nanotuburi de carbon, fullerene, foi de grafene) prezintă un interes crescând datorită proprietăților lor speciale, structurale și electronice, rezistenței chimice și suprafeței specifice mari. În particular, TiO₂ pe suport de grafene se prezintă ca unul dintre materialele cele mai promițătoare pentru următoarea generație de fotocatalizatori [15-17].

Invenția se referă la două materiale compozite pe bază de grafene și TiO₂ cu proprietăți fotocatalitice. Materialele compozite conform invenției au în compoziție dioxid de titan conținând platină în raport molar Pt:Ti = 0,02 și oxid de grafenă 10%, respectiv dioxid de titan conținând platină în raport molar Pt:Ti = 0,02 și oxid de grafenă redus 10%. Procedura experimentală de obținere a compozitelor TiO₂-Pt/GO și TiO₂-Pt/RGO presupune în primă fază prepararea nanocompozitului TiO₂-Pt. Se dispersează 3 g pulbere de TiO₂ într-un amestec de apă bidistilată:Triton X-100:acetilacetonă, în raport volumetric 5:1:1,5. În continuare, se adaugă în



[Handwritten signature]

suspensia de TiO_2 (raport molar Pt:Ti = 0,02) acid hexafluoroplatic (H₂PtCl₆, ca precursor al nanoparticulelor de Pt) și acid ascorbic (agent reducător al ionilor de Pt⁺) în raport de masă H₂PtCl₆:acid ascorbic = 1:2. Amestecul se agită magnetic la 80°C până la schimbarea culorii în gri închis (indicând reducerea chimică a H₂PtCl₆), apoi se usucă la 50°C și se tratează termic la 450°C, în aer, timp de 2 h. Ultima fază a procedurii experimentale implică prepararea compozitelor TiO₂-Pt/GO și TiO₂-Pt/RGO. Oxidul de grafenă se obține din grafit prin metoda Hummers' modificată [18]. TiO₂-Pt și GO (3 mg GO/ml), în raport de masă 10:1, se dispersează în soluție de etanol 20%. Suspensia se amestecă prin ultrasonare, timp de 30 minute, apoi se transferă pe un agitator magnetic, la 50°C, pentru uscare. Materialul rezultat este compozitul denumit TiO₂-Pt/GO. Ulterior, din acest compozit se obține TiO₂-Pt/RGO prin tratarea termică a TiO₂-Pt/GO la 300°C, timp de 15 minute, în atmosferă controlată de argon.

Materialele compozite TiO₂-Pt/GO și TiO₂-Pt/RGO preparate conform invenției sunt stabile, omogene, reproductibile din punct de vedere al proprietăților fizico structurale, iar utilizarea lor ca și fotocatalizatori asigură un grad ridicat de degradare oxidativă a poluanților organici din apă.

Aspectele morfologice și ale structurii cristalografice sunt puternic influențate de metoda de preparare a materialelor. Sunt prezentate în continuare figurile 1 și 2 în care se reprezintă caracterizarea materialelor obținute prin difracție de raze X, XRD (BRUKER D8 Advance X-ray Diffractometer, Germania) și microscopie electronică de transmisie, TEM (Automatic Microscope Hitachi, Japonia).

Difractogramele compozitelor TiO₂-Pt, TiO₂-Pt/GO și TiO₂-Pt/RGO (Figura 1) prezintă maxime de difracție caracteristice atât fazei cristaline TiO₂ anatas (Fișa PDF 21-1272) și a fazei rutil (Fișa PDF nr. 21-1276). În toate compozitele, difracția de raze X evidențiază linii spectrale ce sunt atribuite structurii cristaline ale Pt (Fișa PDF nr. 89-7382). Pentru compozitele ce conțin specii de carbon (TiO₂-Pt/GO și TiO₂-Pt/OG), se observă linia de difracție caracteristică oxidului de grafenă GO (002) de la $2\theta \sim 11^\circ$, iar în cazul compozitului TiO₂-Pt/RGO apare o bandă largă la $2\theta \sim 20^\circ$, specifică oxidului de grafenă redus.

Imaginile TEM ale compozitelor TiO₂-Pt/GO și TiO₂-Pt/RGO (Figura 2) confirmă prezența foilor de grafenă care acoperă uniform nanoparticulele de TiO₂-Pt. Caracteristicile morfologice pentru cele trei compozite sunt aproape similare, cu unele mici diferențe în modul de interconectare și aglomerare a nanoparticulelor.



[Handwritten signature]

Conform invenției, performanțele fotocatalitice ale compozitelor propuse TiO₂-Pt/GO și TiO₂-Pt/RGO au fost dovedite în procese de degradare a trei coloranți de tip azoic cu structuri chimice diferite (amaranth, sunset yellow și tartrazină), sub acțiunea luminii UV controlate și a luminii solare. Experimental, s-au utilizat câte 4 mg de pulbere catalizator (TiO₂-Pt/GO și TiO₂-Pt/RGO) dispersat în câte 20 ml de soluție apoasă de colorant 2x10⁻⁵M. În paralel, a fost efectuat un experiment de control prin iradierea soluțiilor de colorant în absența catalizatorilor.

Toate probele au fost expuse timp de 3 ore în lumină UV (4 lămpi UV x 15 W, cu iradiere simultană la lungimile de undă 264 și 365 nm), precum și în lumină solară (în luna iulie, Cluj-Napoca, România, latitudine: 47°N; longitudine: 24°E; altitudine: 354 m, unde radiația solară totală pe suprafață orizontală în perioada iunie - august este de 537 kWh·m², iar radiația solară totală anuală pe suprafață orizontală este de 1307 kW·h·m⁻² [19].

Activitatea fotocatalitică a compozitelor TiO₂-Pt/GO și TiO₂-Pt/RGO a fost evaluată cantitativ prin calcularea eficienței catalitice de degradare a coloranților, pe baza ecuației (1):

$$EF(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

unde C₀ reprezintă concentrația inițială de colorant (înainte de iradierea luminoasă) și C_t reprezintă concentrația de colorant la timpul t (după iradierea luminoasă). Concentrațiile de colorant au fost determinate din spectrele de absorbție UV-vizibil ale coloranților pe baza curbelor de calibrare.

Datele experimentale, prezentate în Figura 3, evidențiază faptul că eficiența fotocatalitică a compozitelor din prezenta invenție, propuse în degradarea coloranților amaranth, sunset yellow și tartrazină este semnificativ crescută sub acțiunea luminii solare față de cea UV, indicând faptul că întregul spectru solar (ce cuprinde radiații UV, vizibile și infraroșii) este implicat în procesele de degradare ale coloranților.

Procesele de fotodegradare ale coloranților, în prezența compozitelor obținute, sunt însoțite de schimbări vizibile de culoare în sensul decolorării soluțiilor de colorant, ceea ce demonstrează descompunerea speciilor organice sub influența catalizatorilor, în timp ce în proba martor, culoarea rămâne neschimbată.

Rezultatele obținute au evidențiat performanțe fotocatalitice excelente ale compozitelor propuse, acestea putând fi utilizate cu succes în procese de fotodegradare a coloranților azoici



din ape, ca o alternativă ecologică și viabilă la procesele convenționale de tratare a apelor reziduale provenite din industrie.

Principalele avantaje ale acestei invenții sunt:

- costuri de fabricație scăzute ale materialelor compozite;
- control facil al concentrațiilor de Pt și GO/RGO în structura TiO₂;
- materiale compozite cu proprietăți fotocatalitice excelente pentru degradarea coloranților de tip azoic din apele reziduale.

Mulumiri

Acest brevet a fost finanțat de Autoritatea Națională Română pentru Cercetare Științifică, Proiect Nucleu **PN16-30 02 01/ 2016**.

Bibliografie

- [1] A. Bafana, S. S. Devi, T. Chakrabarti, *Azo dyes: past, present and the future*, Environmental Reviews 19 (2011) 350-371
- [2] H.A. Erkurt, *Biodegradation of azo dyes*, Springer Science & Business Media, 2010, p. 75
- [3] V.V. Panić, S.I. Šešlija, A.R. Nešić, **S. J.Veličković**, *Adsorption of azo dyes on polymer materials*, Hemijska industrija 67 (6) (2013) 881–900
- [4] A. Malik, E. Grohmann, *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, Springer Netherlands (2012) p. 121
- [5] Y. Deng, R. Zhao, *Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment*, Current Pollution Reports 1 (2015) 167–176
- [6] W. Przystaś, E. Zabłocka-Godlewska, E. Grabińska-Sota, *Biological removal of azo and triphenyl-methane dyes and toxicity of process by-products*, Water air and soil pollution 223 (4) (2012) 1581-1592
- [7] M.A. Rauf, S.S. Ashraf, *Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution*, Chemical Engineering Journal 151 (2009) 10–18
- [8] F. Han, V. Subba, R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu, *Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review*, Applied Catalysis A: General 359 (2009) 25–40



[Handwritten signature]

REVENDICĂRI

1. Material compozit pe bază de dioxid de titan conținând platină și oxid de grafenă **caracterizat prin aceea că** raportul molar Pt:Ti este 0,02 iar oxidul de grafenă este în proporție de 10% (procente de masă); materialul compozit sub formă de pulbere are activitate fotocatalitică foarte ridicată, obținându-se degradarea avansată a coloranților azoici din ape, cu o eficiență de 77,40-91,01 % sub iradiere UV și de 96,09-99,34 % sub iradiere solară.
2. Material compozit pe bază de dioxid de titan conținând platină și oxid de grafenă redus **caracterizat prin aceea că** raportul molar Pt:Ti este 0,02 iar oxidul de grafenă redus este în proporție de 10% (procente de masă); materialul compozit sub formă de pulbere are activitate fotocatalitică foarte ridicată, obținându-se degradarea avansată a coloranților azoici din ape, cu o eficiență de 60,83-85,60 % sub iradiere UV și de 88,57-99,52 % sub iradiere solară.



[Handwritten signature]

DESENELE INVENȚIEI

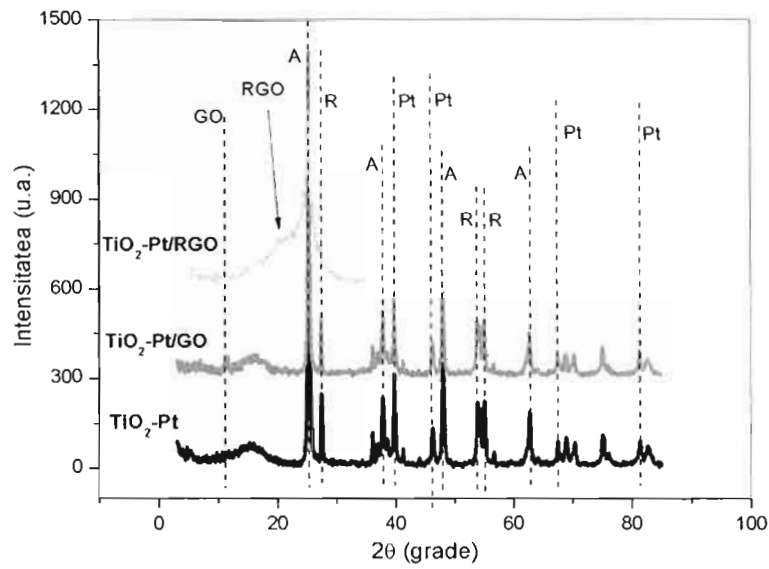


Fig. 1 Difractogramele compozitelor obținute: $\text{TiO}_2\text{-Pt}$, $\text{TiO}_2\text{-Pt/GO}$ și $\text{TiO}_2\text{-Pt/RGO}$.

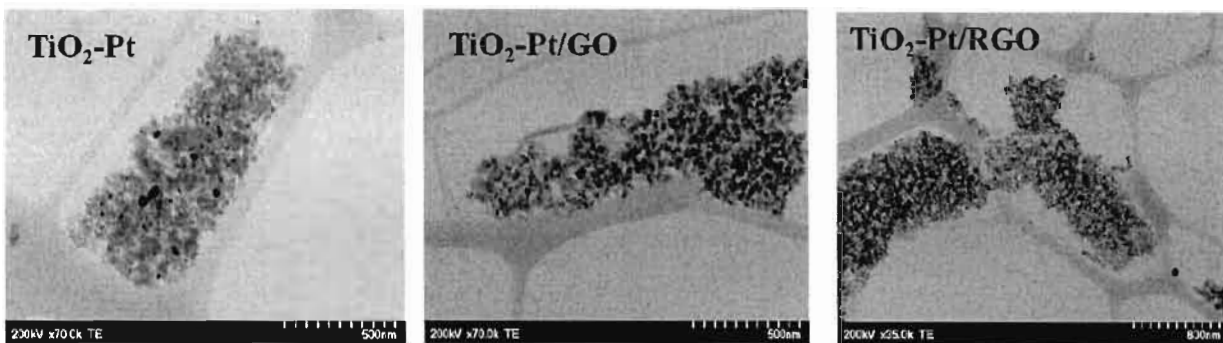
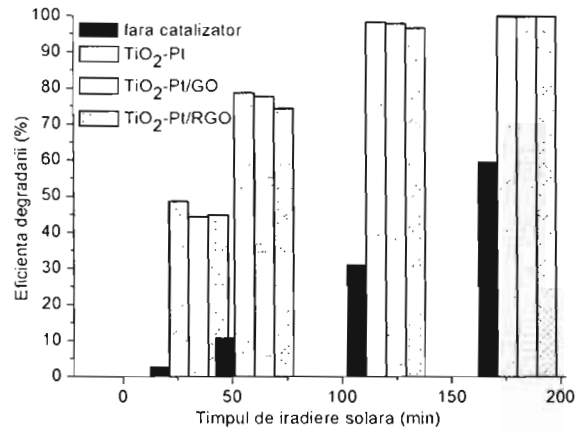
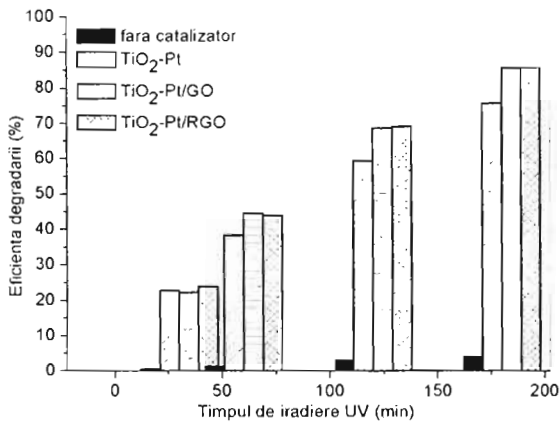
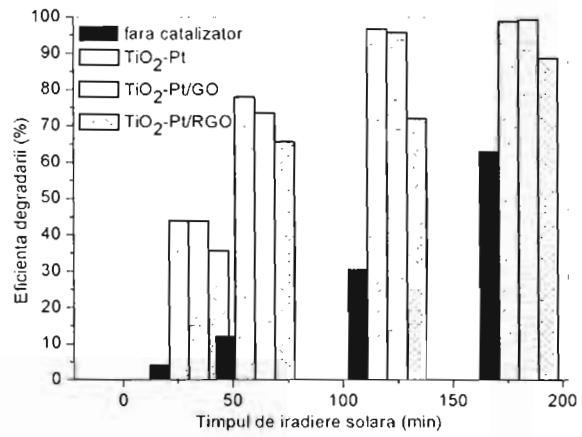
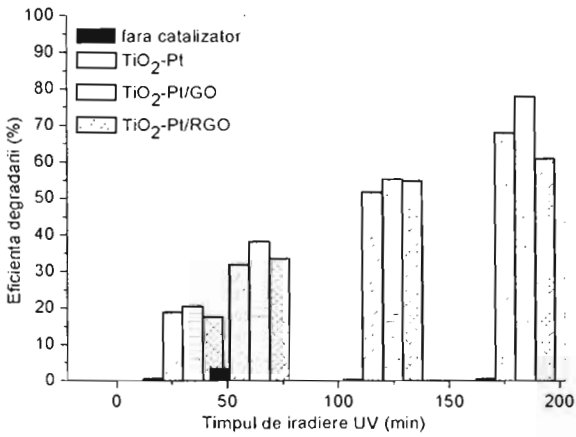


Fig. 2 Imagini TEM ale compozitelor obținute: $\text{TiO}_2\text{-Pt}$, $\text{TiO}_2\text{-Pt/GO}$ și $\text{TiO}_2\text{-Pt/RGO}$.

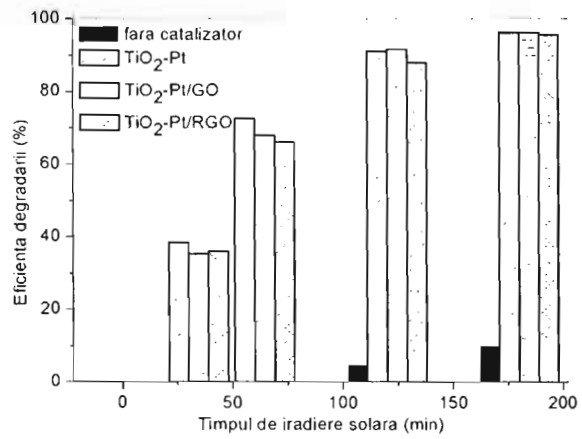
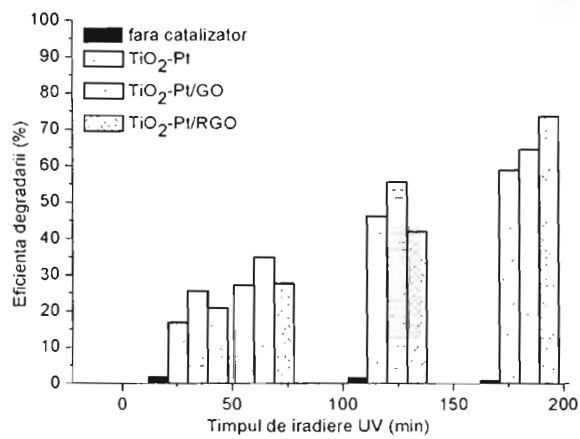




a) degradarea fotocatalitică a soluțiilor de amaranth



b) degradarea fotocatalitică a soluțiilor de sunset yellow



c) degradarea fotocatalitică a soluțiilor de tartrazină

Fig. 3 Eficiența fotocatalitică a compozitelor propuse în degradarea coloranților: a) amaranth, b) sunset yellow și c) tartrazină, sub iradiere cu lumină UV și lumină solară.