

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2023 00155

(22) Data de depozit: 31/03/2023

(41) Data publicării cererii:  
30/08/2023 BOPI nr. 8/2023

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN  
BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV,  
BV, RO

(72) Inventatori:  
• ENEȘCA IOAN ALEXANDRU,  
STR. VIILOR MARI, NR.771, SANPETRU,  
BV, RO;  
• ȘIȘMAN VIOREL, STR.SOARELUI, NR.15,  
BRAȘOV, BV, RO

(54) **HETEROSTRUCTURĂ PE BAZĂ DE OXID DE CUPRU (II)/SULFURĂ DE CUPRU (II)/TRIOXID DE WOLFRAM CU APLICAȚII ÎN DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A COMPUȘILOR FARMACEUTICI ACTIVI- MATERIAL FOTOCATALITIC ȘI PROCEDEUDE OBTINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o heterostructură de oxid de Cu (II)/sulfură de Cu (II)/trioxid de W sub formă de pulbere cu aplicații fotocatalitice în prezența radiației ultraviolet și vizibil, utilizată în procesul de eliminare a compușilor farmaceutici activi din apele uzate prin fotodegradare și la un procedeu de obținere a acestora. Heterostructura conform invenției se prezintă sub formă de pulbere de culoare gri - roșiatică și are o compoziție cristalină care conține trioxid de wolfram monoclinic în proporție de 30...35%, sulfură de Cu (II) hexagonală în proporție de 25...30%, oxid de Cu (II) cubic în proporție de 5...20%, având o suprafață specifică de 55...120m<sup>2</sup>/g, cristalite cu dimensiuni cuprinse între 60...100 Angstromi, morfologie granulară, uniformă și cu proprietăți fotocatalitice de eliminare a compușilor farmaceutici activi dizolvați în apă. Procedeul de obținere conform invenției are următoarele etape:

a) sinteza sol - gel a trioxidului de W, pornind de la hexaclorură de W dizolvat în amestec etanol/ 2- propanol și urmat de tratamentul termic al pulberii de trioxid de W la 400...500°C timp de 4 h pentru obținerea fazei cristaline,

b) sinteza sol - gel a sulfurii de Cu (II) pe suport de trioxid de W pornind de la precursorde azotat de Cu (II), tiosulfat de Na și apă deionizată, și urmat de tratamentul termic al pulberii la o temperatură cuprinsă între 130...150°C timp de 4...6 h în mediu de sulf și

c) sinteza sol - gel a oxidului de Cu (II) pe suport mixt de sulfură de Cu (II)/trioxid de W pornind de la precursor de acetat de Cu (II), apă deionizată, hidroxid de Na și glucoză, urmată de tratamentul termic a pulberilor la o temperatură cuprinsă între 80...120°C timp de 2 h.

Revendicări: 2  
Figuri: 5

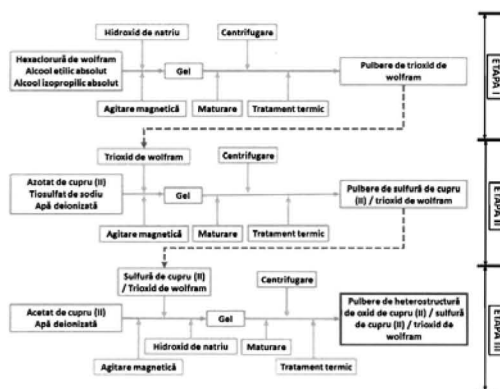


Fig. 1

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



OFICIUL DE STAT PENTRU BREVETE ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	a 2023 ca 155
Data depozit .....	31-03-2023

**HETEROSTRUCTURA PE BAZĂ DE OXID DE CUPRU (II) / SULFURA DE CUPRU (II) / TRIOXID DE WOLFRAM CU APLICAȚII ÎN DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A COMPUȘILOR FARMACEUTICI ACTIVI - MATERIAL FOTOCATALITIC ȘI PROCEDEU DE OBTINERE -**

Invenția se referă la heterostructura de oxid de cupru (II) / sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram sub formă de pulbere de culoare gri-roșiatic cu aplicații fotocatalitice în prezența radiației ultraviolet și vizibil, obținute prin metoda sol-gel în trei etape utilizând componentele heterostructurii ca suport de nucleație și cristalizare, care să fie utilizate în procesul de eliminare a compușilor farmaceutici activi din apele uzate prin fotodegradare, și la un procedeu de obținere a acestuia.

Prezenta invenție se referă la domeniul materialelor fotocatalitice și se referă la domeniul tehnic de tratare a apelor reziduale cu conținut de compuși farmaceutici, în special la un heterostructură fotocatalitică de oxid de cupru (II) / sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram de culoare gri-roșiatic și la metoda de preparare a acesteia. Materialul fotocatalitic poate fi utilizat pentru eliminarea compușilor farmaceutici activi din apele uzate prin fotodegradare.

Necesitatea acestui material este dată de creșterea cu peste 70% a conținutului de compuși farmaceutici activi din apele deversate din gospodăria. Metodele tradiționale utilizate în stațiile de epurare a apei nu reușesc să facă față concentrației și diversității de molecule de compuși farmaceutici astfel că metoda de eliminare a acestora prin utilizarea unor tehnologii curate bazate pe materiale fotocatalitice ce utilizează radiația solară poate reprezenta o alternativă la metodele tradiționale.

Este cunoscut că fotocatalizatorul monocomponent de dioxidul de titan este cel mai utilizat material pentru eliminarea fotocatalitică a compușilor farmaceutici activi din apele reziduale, deoarece are stabilitate chimică bună, are proprietăți fotosenzitive bune, costurile de producție sunt reduse și are capacitatea de a genera radicali oxidanți necesari eliminării poluanților de natură organică.

Este cunoscut un fotocatalizator monocomponent de dioxid de titan produs prin metode industriale, având dimensiunea particulelor de 19...30 nm, cu suprafața activă specifică de 50...65 m<sup>2</sup>/g și cu o compoziție cristalină de 80% anatas și 20% rutil. [1. D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>, Nat. Mater. 12 (2013) 798–801. <https://doi.org/10.1038/nmat3697>]

Dezavantajul acestui fotocatalizator monocomponent este că poate utiliza în timpul procesului de degradare fotocatalitică a poluantului doar radiația din domeniul ultraviolet (100...380 nm) adică 10% din spectrul electromagnetic deoarece este un semiconductor cu banda interzisă de 3.2 eV.

Un alt dezavantaj al dioxidului de titan este viteza mare de recombinare a purtătorilor de sarcină (electroni și goluri) care conduce la reducerea numărului de radicali oxidanți generați sub iradiere și care contribuie la fotodegradarea poluantului.

Este cunoscut că heterostructura fotocatalitică bi-component trioxid de wolfram / dioxid de titan este un material utilizat pentru eliminarea fotocatalitică a compușilor farmaceutici activi din apele reziduale, deoarece are proprietăți fotosenzitive bune, sursă dublă de generare a purtătorilor de sarcină, viteză mică de recombinare a purtătorilor de sarcină și are capacitatea de a fi utilizat în eliminarea fotocatalitică a poluanților de natură organică.

*Alexander*

*Sirana*



Este cunoscută o heterostructura fotocatalitică bi-component de trioxid de wolfram / dioxid de titan produsă prin pulverizare pirolitică, sub formă de strat subțire cu grosime de 20...60  $\mu\text{m}$ , cu suprafața specifică de 30...40  $\text{m}^2/\text{g}$  și compoziție cristalină de 40%  $\text{TiO}_2$  anatas, 20%  $\text{TiO}_2$  rutil și 40%  $\text{WO}_3$  hexagonal. [2. J. Liu, L. Yang, C. Li, Y. Chen, Z. Zhang, Optimal monolayer  $\text{WO}_3$  nanosheets/ $\text{TiO}_2$  heterostructure and its photocatalytic performance under solar light. Chem. Phys. Lett. 804 (2022) 139861. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139861>]

Dezavantajul acestei heterostructuri bi-component este că prezenta trioxidului de wolfram contribuie foarte puțin la creșterea radiației utilizate în procesul de fotodegradare (100...442 nm comparativ cu 100...380 nm pentru fotocatalizatorul monocomponent de dioxid de titan) deoarece dioxidul de titan este un semiconductor cu banda interzisă de 3.2 eV iar trioxidul de wolfram este un semiconductor cu banda interzisă de 2.8 eV.

Un alt dezavantaj al heterostructurii bi-component trioxid de wolfram / dioxid de titan sub formă de strat este suprafața specifică redusă care trebuie să asigure contactul cu apa reziduală precum și stabilitatea chimică redusă a stratului superior de trioxid de wolfram în prezența pH-ului acid.

Este cunoscut că heterostructurile fotocatalitice compuse din doi sau trei componenți de tip semiconductor se pot obține prin mai multe metode: (i) ultrasonicare pentru obținerea heterostructurii oxid de cupru (II) / dioxid de titan cu morfologie fibroasă [3. B. Çinar, I. Kerimoglu, B. Tonbül, A. Demirbüken, S. Dursun, I.C. Kaya, V. Kalem, H. Akyildiz, Hydrothermal/electrospinning synthesis of  $\text{CuO}$  plate-like particles/ $\text{TiO}_2$  fibers heterostructures for high-efficiency photocatalytic degradation of organic dyes and phenolic pollutants. Mater. Sci. Semic. Proces. 109 (2020) 104919. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.104919>], (ii) hidrotermal pentru obținerea heterostructurii de oxid de staniu (II) / sulfat de zinc cu morfologie laminară [4. M. Hojamberdiev, B. Czech, A.C. Goktas, K. Yubuta, Z.C. Kadirova,  $\text{SnO}_2@ZnS$  photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for the degradation of selected pharmaceuticals and personal care products in model wastewater. J. Alloy. Compd. 827 (2020) 154339. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154339>], (iii) impregnare pentru obținerea heterostructurii de dioxid de siliciu / dioxid de titan cu morfologie fibroasă. [5. F. Thevenet, O. Guaitell, E. Puzenat, J.M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard, Oxidation of acetylene by photocatalysis coupled with dielectric barrier discharge. Catal. Today 122 (2007) 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.057>]

Este cunoscută o metodă de sinteză hidrotermală a heterostructurii de trioxid de wolfram / dioxid de titan ce utilizează o autoclavă din teflon ce este încălzită la temperatura de 180°C timp de 12h pentru obținerea dioxidului de titan și timp de 24h pentru obținerea trioxidului de wolfram. [6. Q. Zhao, S. Chen, B. Ren, S. Liu, Y. Zhang, X. Luo, W. Feng, Y. Sun, Fabrication and photocatalytic performance of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  heterojunction composites. Optical Mater. 135 (2023) 113266. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113266>]

Dezavantajul acestei metode este obținerea separată a celor doi componenți ceea ce necesită utilizarea unui pas suplimentar și costisitor pentru asigurarea unei suprafețe extinse de contact precum și o aderență bună între componenții care vor forma heterostructura.

Este cunoscută, din invenția cu numărul CN115487810-A, o metodă de obținere a heterostructurii de oxid de ceriu / molibdat de argint preparată printr-o metodă hidrotermală ce utilizează azotat de ceriu și de argint într-un mediu cu pH foarte acid.

Dezavantajul acestei metode este mediul foarte acid necesar desfășurării reacțiilor chimice pentru formarea oxidului de ceriu și molibdatului de argint care contaminează mediul și necesită metode speciale de protecție.

Este cunoscută, din invenția cu numărul CN115463673-A, o metodă de obținere a heterostructurii de oxohalogenură de bismut / sulfat de cadmiu și zinc preparată printr-o metodă solvotermală în trei pași ce se desfășoară într-o autoclavă specială din politetrafluoroetilenă.

*Handwritten signature*

*Handwritten signature*



Dezavantajul acestei metode este că necesită dispozitive speciale pentru mentinerea sub control a reacțiilor ce conduc la obținerea componentelor din heterostructura.

Un alt dezavantaj este că heterostructura este compusă din materiale care au impact negativ asupra mediului, cum ar fi cadmiu, cunoscut pentru potențialul toxic asupra organismelor vii.

**Scopul invenției** este de a rezolva problemele tehnice de sinteză a heterostructurilor fotocatalitice și de a dezvolta o heterostructură de tip tri-component din precursori cu impact de mediu scăzut, stabilă din punct de vedere chimic, capabilă să absoarbă un domeniu extins de radiație luminoasă (ultraviolet și vizibil), să inhibe procesele de recombinare a purtătorilor de sarcină și să genereze un număr mare de radicali oxidanți implicați în degradarea compușilor farmaceutici activi din apele reziduale.

**Avantajul metodei de sinteză** pe care o propunem este că folosește componentii din heterostructură ca substrat de nucleere și cristalizare pentru următorul component astfel că asigură o interfață continuă între componenți, suprafață specifică mare, consum mic de substanțe și nu necesită echipamente speciale.

**Avantajul materialului fotocatalitic** pe care-l propunem este că utilizează trei compuși pentru a forma heterostructura, oxid de cupru (II) / sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram, capabilă să utilizeze simultan radiația ultraviolet (100...380 nm) și vizibilă (380...750 nm), să genereze simultan purtători de sarcină prin cei trei componenți și să dezvolte specii oxidante necesare fotodegradării compușilor farmaceutici activi din apele reziduale.

**Se dă în continuare un exemplu de realizare** a invenției în legătură cu Figura 1, Figura 2, Figura 3, Figura 4 și Figura 5, și care reprezintă:

- **Figura 1** prezintă o diagramă de flux reprezentând etapele implicate într-un proces de sinteză a heterostructurii de oxid de cupru (II) / sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram, în conformitate cu un exemplu de realizare a prezentei invenții
- **Figura 2** prezintă spectrele de difracție corespunzătoare etapelor de obținere a pulberii de trioxid de wolfram (a), a pulberii de sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram (b) și a pulberii de oxid de cupru (II) / sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram pulberilor (c). Linile de difracție sunt atribuite structurilor cristaline în care s-au format componenții heterostructurii.
- **Figura 3** prezintă imaginile MEB (microscopie electronică de baleiaj) a materialelor fotocatalitice de tipul pulberii de trioxid de wolfram (a), a pulberii de sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram (b) și a pulberii de oxid de cupru (II) / sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram pulberilor (c). Morfologia a fost investigată prin obținerea unor imagini de microscopie electronică de baleiaj (MEB) la rezoluție de 10 μm și o tensiune de accelerare a electronilor secundari de 10 kV. Adăugarea fiecărui component modifică morfologia probei iar heterostructura finală are o morfologie obținută prin contribuția celor trei componenți.
- **Figura 4** prezintă imaginile de distribuție a elementelor din heterostructura de oxid de cupru (II) / sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram, în conformitate cu un exemplu de realizare a prezentei invenții: cupru (a), wolfram (b), oxigen (c) și sulf (d) obținute prin spectroscopie de energie dispersivă cu raze X. Heterostructura prezintă o distribuție uniformă și omogenă a elementelor pe întreaga suprafață.
- **Figura 5** prezintă eficiența de eliminare prin fotodegradare a pellicinei G (a) și a amoxicilinei (b) în condiții de iradiere controlată cu radiație ultraviolet și vizibilă și în prezența pulberii de heterostructura de oxid de cupru (II) / sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram, în conformitate cu un exemplu de realizare a prezentei invenții.

*Stavru*

Pentru a clarifica avantajele prezentei invenții în continuare vom descrie o metodă de sinteză/procedeu de obtinere/ a heterostructurii de oxid de cupru (II) / sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram, printr-un procedeu bazat pe metoda sol-gel realizată în trei pași, ilustrată și în Figura 1, și care constă în parcurgerea următoarelor etape:

Etapa 1: Prepararea pulberii de trioxid de wolfram prin metoda sol-gel: un volum de 20...30 mL hexaclorură de wolfram având concentrația de 0.05 M s-a adăugat prin picurare într-un volum dublu de solvent alcătuit din părți egale de alcool etilic absolut și alcool izopropilic absolut și s-au agitat continuu timp de 240 de minute până la formarea unei soluții omogene de culoare galbenă; s-a adăugat prin picurare o 3...5 mL soluție de hidroxid de sodiu cu concentrație 0.01...0.03 M pînă la obținerea unui gel. Gelul se lasă la temperatura ambiantă timp de 12 de ore în întuneric, iar apoi precipitatul obținut este centrifugat. Trioxidul de wolfram obținut prin această metodă este o pulbere de culoare galbenă care este tratată termic în cuptor timp de 4h.

Etapa 2: Prepararea pulberii bicomponent de sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram prin metoda sol-gel: un volum de 25...35 mL azotat de cupru (II) având concentrația de 0.07 M s-a adăugat prin picurare într-o soluție heterogenă formată din: 3...5 g pulbere de trioxid de wolfram obținută în Etapa 1, 0.8...1 g tiosulfat de sodiu, și 20...25 mL apă deionizată, și s-au agitat continuu timp de 50 de minute până la formarea gelului. Gelul a fost menținut la temperatura ambiantă în întuneric până la finalizarea procesului de precipitare, iar apoi precipitatul obținut a fost centrifugat. Sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram obținut prin această metodă este o pulbere de culoare gri care a fost tratată termic într-o capsulă ceramică având conținut 35% de sulf timp de 3h.

Etapa 3: Prepararea pulberii de heterostructură de oxid de cupru (II) / sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram prin metoda sol-gel: un volum de 30...35 mL acetat de cupru (II) având concentrația de 0.05 M s-a adăugat prin picurare într-o soluție heterogenă formată din: 7...10 g pulbere de sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram obținută în Etapa II și 25...30 mL apă deionizată; s-a adăugat prin picurare 4...6 mL amestec format din părți egale de hidroxid de sodiu, glucoză și apă deionizată și s-a agitat continuu timp până la formarea precipitatului. Precipitatul a fost separat prin centrifugare. Heterostructura de oxid de cupru (II) / sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram obținută prin această metodă este o pulbere de culoare gri-roșiatic care a fost tratată termic(câte grade?) în atmosferă de argon timp de 4h.

În Etapa 1, amestecarea reactanților se realizează la o viteză constantă de 150 rpm iar temperatura care se alege pentru tratamentul termic este de 400...500°C, în aceste condiții se obține pulbere de trioxid de wolfram de culoare galben deschis cu structură cristalină de tip monoclinic în proporție de 70...80% și amorf în proporție de 20...30% așa cum se observă din analizele de difracție (Figura 2, graficul a). Dimensiunea cristalitelor pentru trioxidul de wolfram în structura monoclinică variază de la 70 la 85 Å, iar suprafața specifică este cuprinsă între 20 și 36 m<sup>2</sup>/g, cu diametrul total al porilor cuprins între 6 și 12 nm determinată prin măsurători de adsorbție/desorbție N<sub>2</sub>. Pulberea de trioxid de wolfram cu structură monoclinică are o morfologie caracterizată prin prezența de agregate de dimensiuni și forme variabile așa cum au fost observate prin analiza cu microscopul electronic de baleiaj (Figura 3a) iar domeniul de absorbție a radiației electromagnetice este în domeniul ultraviolet.

În Etapa 2, amestecarea reactanților se realizează la o viteză de 150...200 rpm iar temperatura de tratament termic nu trebuie să depășească valoarea de 150°C și se realizează în atmosferă de sulf pentru a evita oxidarea sulfura de cupru (II). În aceste condiții se obține pulbere de culoare gri de sulfură de cupru (II) cristalizată pe particulele de trioxid de wolfram ce conține structură cristalină hexagonală de sulfură de cupru (II) dezvoltată pe particulele de trioxid de wolfram cu structură cristalină monoclinică. Materialul conține 30% structură cristalină hexagonală de sulfură de cupru (II), 40% structură cristalină monoclinică de trioxid

graficul b). Dimensiunea cristalitelor pentru sulfura de cupru (II) variază între 60 și 70 Å, iar suprafața specifică a sulfurii de cupru (II) / trioxid de wolfram este cuprinsă între 70 și 95 m<sup>2</sup>/g, cu diametrul total al porilor cuprins între 6 și 28 nm determinată prin măsurători de adsorbție/desorbție N<sub>2</sub>. Pulberea de sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram are o morfologie de tip granular cu pori mari așa cum au fost observate prin analiza cu microscopul electronic de baleiaj (Figura 3b) iar domeniul de absorbție a radiației electromagnetice este în domeniul ultraviolet și vizibil.

În Etapa 3, amestecarea reactanților se realizează la o viteză de 200...230 rpm iar temperatura de tratament termic nu trebuie să depășească valoarea de 120°C. În aceste condiții se obține pulbere de culoare gri-roșiatică de heterostructură oxid de cupru (II) cristalizată pe particulele de sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram ce conține structură cristalină cubică de oxid de cupru (II) dezvoltată pe particulele sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram. Materialul conține 25...30% structură cristalină cubica de oxid de cupru (II), 25...30% structură cristalină hexagonală de sulfură ce cupru (II), 30...35% structură cristalină monoclinică de trioxid de wolfram și 5...20% material amorf așa cum se observă din analizele de difracție (Figura 2, graficul c). Dimensiunea cristalitelor pentru oxidul de cupru (II) variază între 80 și 100 Å, iar suprafața specifică a oxidului de cupru (II) / sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram este de 50...120 m<sup>2</sup>/g, cu diametrul total al porilor cuprins între 6 și 34 nm determinată prin măsurători de adsorbție/desorbție N<sub>2</sub>. Pulberea de oxid de cupru (II) / sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram are o morfologie de tip granular, cu particule de dimensiuni de 1...2,5 μm așa cum au fost observate prin analiza cu microscopul electronic de baleiaj (Figura 3c) iar domeniul de absorbție a radiației electromagnetice este în domeniul ultraviolet și vizibil. Heterostructura de oxidului de cupru (II) / sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram prezintă o distribuție elementară omogenă și uniformă pe toată suprafața ceea ce indică faptul că pulberea are o compoziție unitară ce cuprinde toate cele trei materiale așa cum au fost observate prin analiza de spectroscopie de energie dispersivă cu raze X (Figura 4).

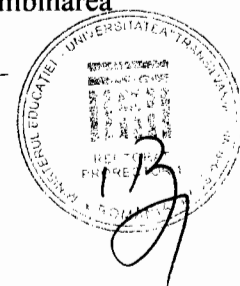
Heterostructura de oxid de cupru (II) / sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram și metoda de obținere, conform invenției, rezolvă următoarele probleme:

- posibilitatea de sinteză a heterostructurii utilizând proprii componenții din heterostructură ca substrat de nucleere și cristalizare pentru următorul component astfel că asigură o interfață continuă între componenți, suprafață specifică mare, consum mic de substanțe și nu necesită echipamente speciale.
- consum mic de substanțe și pierderi mici deoarece metoda de sinteză utilizează tehnica sol-gel în toate cele trei etape și este în flux continuu, astfel încât materialul obținut din Etapa 1 se utilizează în Etapa 2, iar cel din Etapa 2 în ultima etapă (Etapa 3).
- asigură un fotocatalizator de tip heterostructură, cu compoziție elementară omogenă și uniformă pe toată suprafața lui astfel încât metoda de sinteză este reproductibilă.
- asigură un fotocatalizator de tip heterostructură, cu absorbție a radiației atât în domeniul ultraviolet (100...380 nm) cât și în tot domeniul vizibil (380...750 nm).
- asigură un fotocatalizator de tip heterostructură, care conține trei componenți ce acționează simultan în timpul iradierii cu radiație luminoasă pentru a genera radicali oxidanți necesari eliminării fotocatalitice a poluanților de natură organică cum sunt compușii farmaceutici activi.

Materialul fotocatalitic sub formă de pulbere reprezentat de heterostructura compusă din oxid de cupru (II) / sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram prezintă cele mai bune eficiențe de eliminare fotocatalitică a pelicilinei G și amoxicilinei, datorită proprietăților ei: sursă triplă de generare a radicalilor oxidanți utilizați în degradarea poluanților, inhibă recombinarea

*AS*

*Sirina*



purtătorilor de sarcină, suprafață specifică mare, interfață continuă între componenți, distribuție elementară omogenă și uniformă la suprafață, morfologie poroasă.

Etapele degradării fotocatalitice sunt descrise în continuare: pulberea de heterostructură fotocatalitică a fost iradiată cu radiație ultraviolet și vizibilă timp de 30 de minute iar dispersată uniform într-o soluție de pelocilină G sau amoxicilină (de concentrație 40...60 ppm) prin agitare magnetică continuă la 240 rpm. Inițial suspensia s-a agitat la întuneric timp de 2 ore pentru asigurarea echilibrului adsorbție-desorbție. Apoi a fost pornită sursa de radiație ultraviolet (tuburi fluorescente negre, F18W/T8, UVA, 340–400 nm,  $\lambda_{\max} = 365$  nm, 3Lx) și vizibilă (tuburi fluorescente TL-D Super 80 18W/865, 400–700 nm, with  $\lambda_{\max} = 565$  nm, 28Lx) timp de 10 ore. Eficiențele de eliminare fotocatalitică a pelocilinei G (Figura 5, graficul a) și amoxicilinei (Figura 5, graficul b), în prezența heterostructurii de oxid de cupru (II) / sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram, au fost de 75,5% (reducerea carbonului organic total de la 30 mg/L la 7,3 mg/L) pentru pelocilina G și 78% pentru amoxicilină (reducerea carbonului organic total de la 25,4 mg/L la 5.5 mg/L). Aceste valori au fost măsurate prin analiza carbonului organic total (Figura 5) și reprezintă procentul de pelocilină G și amoxicilină din apă descompuse complet prin mineralizare.

*Alina*

*Sirina*



5

## BIBLIOGRAFIE

- [1] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>. *Nat. Mater.* 12 (2013) 798–801. <https://doi.org/10.1038/nmat3697>
- [2] J. Liu, L. Yang, C. Li, Y. Chen, Z. Zhang, Optimal monolayer WO<sub>3</sub> nanosheets/TiO<sub>2</sub> heterostructure and its photocatalytic performance under solar light. *Chem. Phys. Lett.* 804 (2022) 139861. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139861>
- [3] B. Çınar, I. Kerimoglu, B. Tonbül, A. Demirbüken, S. Dursun, I.C. Kaya, V. Kalem, H. Akyildiz, Hydrothermal/electrospinning synthesis of CuO plate-like particles/TiO<sub>2</sub> fibers heterostructures for high-efficiency photocatalytic degradation of organic dyes and phenolic pollutants. *Mater. Sci. Semic. Proces.* 109 (2020) 104919. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.104919>
- [4] M. Hojamberdiev, B. Czech, A.C. Goktas, K. Yubuta, Z.C. Kadirova, SnO<sub>2</sub>@ZnS photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for the degradation of selected pharmaceuticals and personal care products in model wastewater. *J. Alloy. Compd.* 827 (2020) 154339. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154339>
- [5] F. Thevenet, O. Guaitell, E. Puzenat, J.M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard, Oxidation of acetylene by photocatalysis coupled with dielectric barrier discharge. *Catal. Today* 122 (2007) 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.057>
- [6] Q. Zhao, S. Chen, B. Ren, S. Liu, Y. Zhang, X. Luo, W. Feng, Y. Sun, Fabrication and photocatalytic performance of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction composites. *Optical Mater.* 135 (2023) 113266. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113266>

AS

Sina





## REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere prin metoda sol-gel în trei trepte a heterostructurii pe bază de oxid de cupru (II) / sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram cu compoziția conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele etape:

- Sinteza sol-gel a trioxidului de wolfram, pornind de la hexaclorură de wolfram dizolvat în amestec etanol/2-propanol și urmat de tratamentul termic al pulberii de trioxid de wolfram la 400...500°C timp de 4h pentru a obține fază cristalină.
- Sinteza sol-gel a sulfurii de cupru (II) pe suport de trioxid de wolfram pornind de la precursor de azotat de cupru (II), tiosulfat de sodiu și apă deionizată și urmat de tratamentul termic al pulberii de sulfat de cupru / trioxid de wolfram la 130...150°C timp de 4...6h în mediu de sulf.
- Sinteza sol-gel a oxidului de cupru (II) pe suport mixt de sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram pornind de la precursor de acetat de cupru (II), apă deionizată, hidroxid de natriu și glucoză urmată de tratamentul termic al pulberilor la temperatura de 80...120°C, timp de 2h.
- Utilizarea ca suport de nucleație și cristalizare a pulberii de trioxid de wolfram pentru obținerea sulfurii de cupru (II).
- Utilizarea ca suport de nucleație și cristalizare a pulberii de sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram pentru obținerea oxidului de cupru (II).

2. Heterostructuri fotocatalitice active atât în domeniul ultraviolet cât și în cel vizibil, sub formă de pulbere de oxid de cupru (II) / sulfura de cupru (II) / trioxid de wolfram, obținute conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** au o compoziție cristalină ce conține trioxid de wolfram monoclinic în proporție de 30...35%, sulfura de cupru (II) hexagonală în proporție de 25...30%, oxid de cupru (II) cubic în proporție de 25...30% și material amorf în proporție de 5...20%, cu o suprafață specifică de 55...120 m<sup>2</sup>/g, cristalite cu dimensiuni între 60...100 Å, morfologie granulară, uniformă și cu proprietăți fotocatalitice de eliminare a compușilor farmaceutici activi dizolvați în apă.

*Alina*

*Sirina*



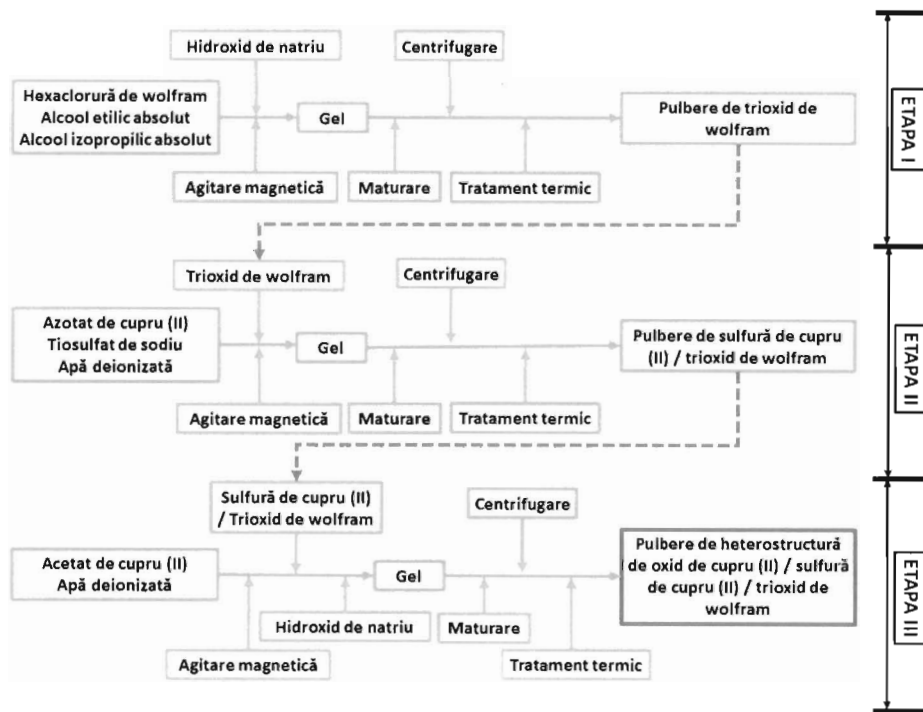


Figura 1 Etapele implicate într-un proces de sinteză a heterostructurii de oxid de cupru (II) / sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram.

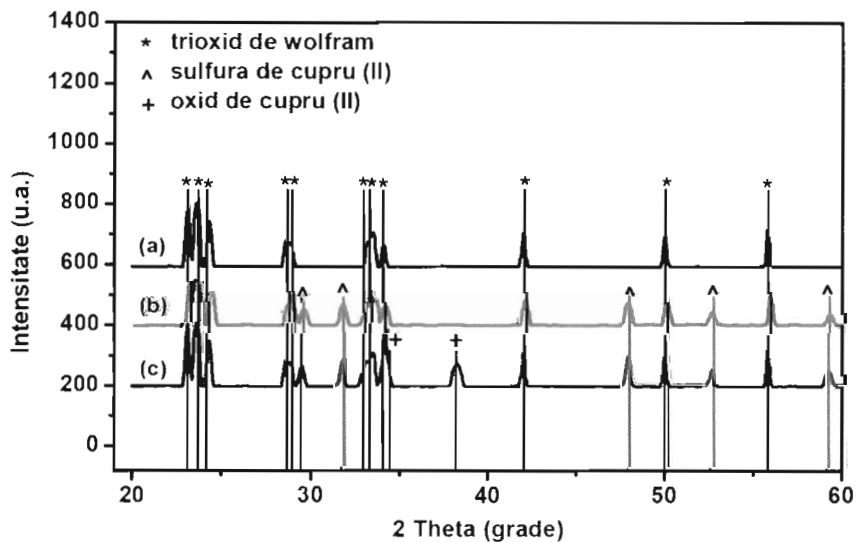


Figura 2 Spectrele de difracție corespunzătoare pulberilor de (a) trioxid de wolfram, (b) sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram și oxid de cupru (II) / sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram (în legendă simbolurile pentru liniile de difracție corespunzătoare (\*) trioxid de wolfram, (^) sulfură de cupru (II) și (+) oxid de cupru (II)).

*Alina*

*Siriana*



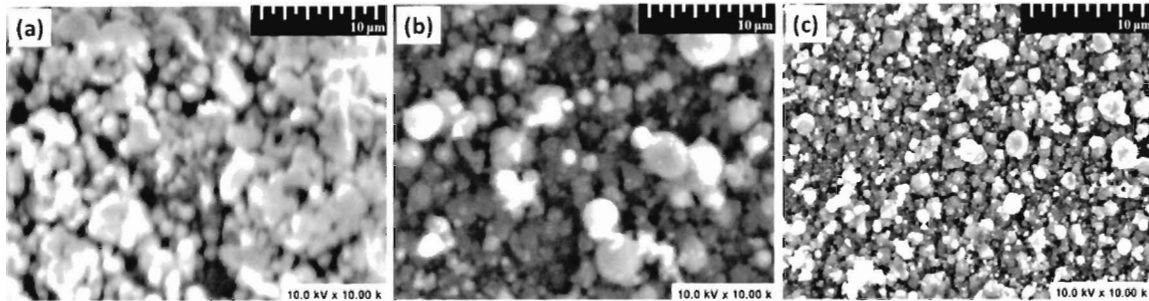


Figura 3 Imaginile de microscopie electronică de baleiaj corespunzătoare (a) trioxidului de wolfram, (b) sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram și (c) oxid de cupru (II) / sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram.

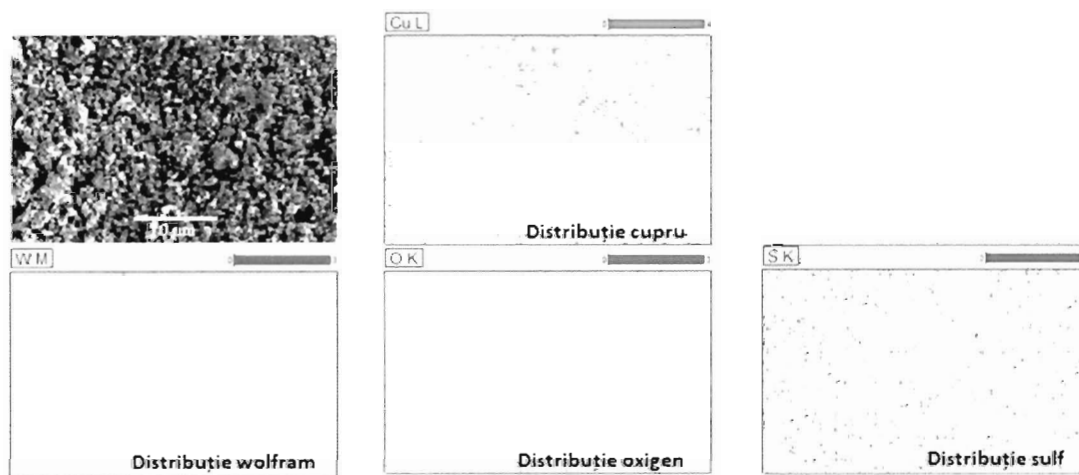


Figura 4 Distribuția elementară obținută prin spectroscopia dispersivă cu raze X corespunzătoare heterostructurii de oxid de cupru (II) / sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram.

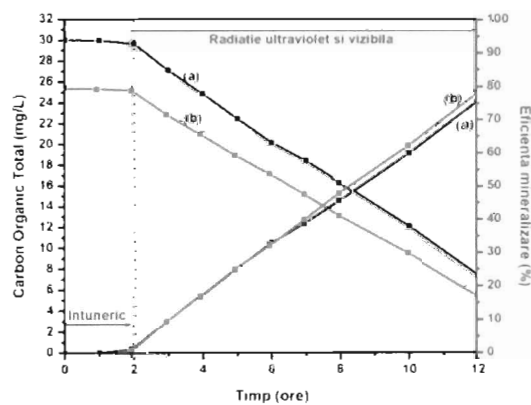


Figura 5 Reducerea carbonului organic total (TOC) în eliminarea fotocatalitică a penicilinei G (a) și amoxicilinei (b) sub iradiere cu radiație ultraviolet și vizibilă a heterostructurii de oxid de cupru (II) / sulfură de cupru (II) / trioxid de wolfram.

*Handwritten signature*

*Handwritten signature*