



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2023 00561

(22) Data de depozit: 06/10/2023

(41) Data publicării cererii:
29/03/2024 BOPI nr. 3/2024

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

(72) Inventatori:
• ANDRONIC LUMINIȚA CAMELIA,
CALEA HĂRMANULUI, NR.164,
SÂNPETRU, BV, RO

(54) **MATERIALE HIBRIDE PE BAZĂ DE DIOXID DE TITAN, OXID ȘI SULFURĂ DE CUPRU ȘI OXID DE GRAFENĂ REDUS CU PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE PENTRU REMEDIEREA APELOR UZATE ÎN PREZENȚA RADIAȚIEI SOLARE ȘI PROCEDURE DE OBTINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale hibride utilizate ca sisteme fotocatalitice în prezența radiației solare pentru tratarea apelor uzate. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: sinteza nanoparticulelor de TiO_2 prin amestecarea dioxidului de titan cu etanol sau propanol în apă ultrapură, realizarea dispersiei nanoparticulelor prin ultrasonare, încorporarea oxidului de grafenă redus (RGO) în suspensia de nanoparticule, formarea precursorilor $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$, combinarea suspensiei de nanoparticule de TiO_2 cu RGO și

amestecul de precursori, sinteza hidrotermală a amestecului rezultat la temperatura de $150...180^\circ\text{C}$, timp de $12...24$ h, purificarea și uscarea precipitatului la o temperatură de 60°C timp de 3 h, rezultând materiale hibride cu structuri de tip Z, $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Cu}_2\text{O-CuS}$, având proprietăți fotocatalitice superioare în prezența radiației solare.

Revendicări: 3

Figuri: 5



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2023 561
Data depozit	06-10-2023

Materiale hibride pe bază de dioxid de titan, oxid și sulfură de cupru și oxid de grafenă redus cu proprietăți fotocatalitice pentru remedierea apelor uzate în prezența radiației solare și procedeul de obținere

Descrierea invenției

Invenția se referă la un sistem fotocatalitic de tip Z inovator, $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$, conceput pentru a oferi o performanță fotocatalitică superioară în degradarea poluanților organici din apele reziduale. În acest sistem, dioxidul de titan (TiO_2) este utilizat ca baza fotocatalitică, datorită eficienței sale în eliminarea unei varietăți largi de poluanți organici. Sistemul se distinge prin modul în care exploatează radiația solară din domeniul vizibil pentru a activa $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$ de la suprafață, ceea ce duce la un transfer eficient de electroni și goluri, esențiali pentru procesul fotocatalitic. De asemenea, sistemul beneficiază de prezența oxidului de grafenă redus (RGO), care, datorită proprietăților sale de conducție electrică superioară, facilitează formarea sistemelor fotocatalitice de tip Z și îmbunătățește performanța sistemului fotocatalitic.

Invenția se încadrează în domeniul tehnic al ingineriei materialelor și al tehnologiei mediului, cu accent pe metodele avansate de oxidare (AOPs) utilizate pentru tratarea apelor reziduale. Mai specific, se concentrează pe dezvoltarea și optimizarea sistemelor fotocatalitice bazate pe materiale hibride, având scopul de a elimina în mod eficient și durabil poluanții persistenți, precum pesticidele, pentru a îmbunătăți calitatea apei.

Aceasta implică sinteza și caracterizarea materialelor hibride, precum și evaluarea performanței lor fotocatalitice în prezența radiației solare. Prin implementarea acestor materiale hibride și a procesului fotocatalitic dezvoltat, invenția are ca scop îmbunătățirea eficienței proceselor de tratare a apelor uzate, contribuind la protecția mediului și la utilizarea sustenabilă a resurselor de apă.

Aplicarea acestei tehnologii avansate permite eliminarea eficientă a poluanților persistenți și o reducere semnificativă a impactului negativ asupra mediului, contribuind astfel la îmbunătățirea calității apelor și la promovarea unei gestionări responsabile a resurselor de apă.

Se cunoaște că, odată cu dezvoltarea industrială și creșterea consumului uman, prezența poluanților organici nocivi în corpurile de apă s-a intensificat, ceea ce a accentuat necesitatea unor surse de apă curată și sigură. (Bahemann, Muneer, and Haque 2007; Mahlambi, Ngila, and Mamba 2015; Murgolo et al. 2019).

Este bine cunoscut faptul că poluanții organici - incluzând pesticide, produse farmaceutice și cosmetice, precum și compuși care interferează cu sistemul endocrin - constituie o amenințare majoră atât pentru sănătatea umană cât și pentru mediul înconjurător (conform studiilor lui Mumtaz et al. 2022; Okoye et al. 2022; Priya et al. 2022). De notat este faptul că pesticidele, în particular imidaclopridul, au fost studiate intensiv în contextul iradierii cu lumină UV și VIS, însă au fost mai puțin examinate în condițiile iradierii cu radiația solară, care include radiație UV, VIS și IR. Drept urmare, alegerea imidaclopridului ca poluant țintă în cadrul studiului nostru, efectuat sub radiație solară completă, oferă o contribuție semnificativă la înțelegerea procesului de degradare fotocatalitică a pesticidelor. Astfel, este esențială dezvoltarea unor metode eficiente și rentabile de eliminare a acestor poluanți din apă, după cum au subliniat și Alulema-Pullupaxi et al. 2021; Xia et al. 2023.

Se cunoaște că metodele tradiționale de tratare a apelor uzate, cum ar fi procesele cu nămol activat sau sedimentarea, sunt adesea inadecvate în eliminarea acestor compuși din cauza structurilor lor complexe, a proprietăților fizico-chimice diferite și a rezistenței la degradare. Acest lucru duce la necesitatea identificării unor tehnici de tratare avansate, cum ar fi procesele avansate de oxidare (AOPs).

Este recunoscut că dintre toate procesele de oxidare avansate (AOPs), fotocataliza heterogenă cu implicarea dioxidului de titan (TiO_2) a captat un interes semnificativ în domeniul eliminării poluanților organici din apele reziduale. Acest interes este alimentat de eficacitatea sa remarcabilă în eliminarea unei game variate de poluanți organici, chiar și în concentrații mici, de ordinul miligramelor pe litru (mg/L, sau ppm) - conform studiilor lui Perera et al. 2022. Acest proces constă în iluminarea unui semiconductor, cum ar fi TiO_2 , ce rezultă în generarea de perechi electron-gol. Acestea, la rândul lor, pot reacționa cu apa și oxigenul pentru a produce specii reactive de oxigen, capabile să oxideze poluanții organici.

Cu toate acestea, există un dezavantaj major asociat cu viteza rapidă de recombinare a perechilor electron-gol, ceea ce duce la o eficiență scăzută a proceselor fotocatalitice.

Un alt dezavantaj major al utilizării TiO_2 în procesele de fotocataliză, ar fi eficiența redusă în utilizarea radiației solare, datorită energiei benzii interzise de 3.2 eV pentru forma cristalină anatas și 3.0 eV pentru forma cristalină rutil, care limitează absorbția luminii doar la regiunea UV a spectrului solar, care reprezintă doar 4-5% din totalul radiației solare. Acest lucru înseamnă că eficiența fotocatalitică a TiO_2 este relativ mică în lumina solară ceea ce reduce semnificativ aplicabilitatea dioxidului de titan în condiții de lumina solară naturală. Prin urmare, există o nevoie de dezvoltare a materialelor hibride care să îmbunătățească performanța fotocatalitică, să utilizeze radiația solară vizibilă și să fie eficiente în eliminarea contaminanților persistenți în concentrație mică.

Se cunoaște că cercetarea asupra sistemelor fotocatalitice noi și eficiente a câștigat popularitate în ultimii ani, fiind văzută ca o alternativă promițătoare pentru degradarea diversilor poluanți. Sistemele fotocatalitice de tip Z, care includ doi sau mai mulți fotocatalizatori, au captat atenția datorită abilității lor de a degrada în mod eficient poluanții organici. Fotocatalizatorii de tip Z își datorează numele, aliniamentului în formă de Z al benzilor energetice ale materialelor componente, când sunt combinați doi fotocatalizatori diferiți. Această caracteristică permite transferul eficient și separarea sarcinilor electrice, îmbunătățind astfel performanța fotocatalitică.

Este un fapt recunoscut că dezvoltarea sistemelor fotocatalitice noi și performante a cunoscut o creștere considerabilă a interesului în ultimii ani, fiind percepută ca o soluție în devenire pentru degradarea unei varietăți de poluanți, conform studiilor lui Rizzo et al., 2019; Yentekakis & Dong, 2020. Sistemele fotocatalitice denumite "de tip Z" au stârnit un interes particular, datorită capacității lor dovedite de a degrada eficient poluanții organici - un aspect evidențiat de Shwetharani et al. în 2019. Denumirea "de tip Z" vine de la configurația în formă de Z a benzilor energetice ale materialelor componente, când sunt combinați doi fotocatalizatori diferiți. Această particularitate facilitează un transfer și o separare eficientă a sarcinilor electrice, conducând astfel la o îmbunătățire notabilă a performanței fotocatalitice, așa cum a fost demonstrat în studiul lui Zhang et al. 2018.

Se cunoaște din invenția CN106311208B, intitulată "*A kind of hybrid material graphene/ZnO of photocatalytic degradation mycotoxin and its preparation method and application*", un tip de material hibrid oxid de grafenă/ ZnO pentru degradarea fotocatalitică a micotoxinelor. Prin combinarea oxidului de grafenă și a nanoparticulelor de oxid de zinc, materialul hibrid prezintă o activitate fotocatalitică crescută și poate fi utilizat eficient în procesele de eliminare a micotoxinelor din mediu. Metoda de sinteză hidrotermală utilizată pentru obținerea materialului hibrid este simplă și prietenoasă cu mediul. Prin utilizarea acestui material, se urmărește obținerea unui proces de detoxificare eficient și ecologic, contribuind astfel la asigurarea siguranței alimentare și a sănătății umane.

Este cunoscută din invenția numărul US8878157B2, intitulată "*Fabricarea nanostructurilor hibride semiconductor-oxid de grafenă folosind creșterea în soluție*", o metodă nouă pentru fabricarea nanostructurilor hibride semiconductor-oxid de grafenă într-o

scară largă. Aceste nanostructuri pot fi obținute prin depunerea chimică a straturilor de oxid metalic semiconductor, cum ar fi oxidul de zinc sau oxidul de cupru, pe straturile de oxid de grafenă deja formate prin depunerea chimică în fază de vapori (CVD). Dezvoltarea sistemelor hibride semiconductor-oxid de grafenă descrise în acest brevet oferă numeroase avantaje, cum ar fi mobilitatea și conductivitatea electrică ridicate ale purtătorilor de sarcină (datorită oxidului de grafenă), depunerea stratului de oxid metalic se realizează pe un strat extrem de subțire de oxid de grafenă (un singur strat de atomi de carbon), flexibilitate (dacă oxidul de grafenă este depus pe un suport flexibil, cum ar fi polymethylmethacrylate-PMMA), cost redus și scalabilitate la scară largă.

Este cunoscută de asemenea, din invenția numărul US10745294B2, intitulată "*Graphene oxide/magnesium oxide nanocomposites as superior sorbents for methylene blue removal from aqueous solutions*", o metodă de sinteză a unui hybrid oxid de grafenă/oxid de zinc care implică re-suspendarea oxidului de grafenă în apă, amestecarea acestuia cu nanoparticule de oxid de magneziu, ultrasonarea suspensiei rezultate și apoi eliminarea apei. Prin această metodă simplă și eficientă, se obțin nanocompozitele de oxid de grafenă/oxid de magneziu utilizate ca sorbenți pentru îndepărtarea albastrului de metilen din soluții apoase.

Se cunoaște din invenția CN110013862B, intitulată "*Direct Z-scheme photocatalyst of iron oxyhydroxide/cadmium sulfide nanobelt and preparation method thereof*", și o metodă de sinteză a unui fotocatalizator direct de tip Z format oxihidroxid de fier și sulfură de cadmiu, care utilizează pentru sinteză o combinație de metode hidrotermale și coprecipitare pentru a construi fotocatalizatorul direct de tip Z. Acest fotocatalizator direct de tip Z, prezintă următoarele avantaje:

- ✓ are o suprafață specifică mare ceea ce facilitează reacțiile de oxido-reducere la suprafața fotocatalizatorului, conducând la separarea eficientă a purtătorilor de sarcină (perechi electroni-goluri) facilitând producerea hidrogenului prin descompunerea apei.
- ✓ metoda de preparare a fotocatalizatorului implică utilizarea metodei hidrotermale și a metodei de coprecipitare, care sunt procese simple și cu costuri reduse. Aceste metode nu necesită echipamente complexe sau costisitoare.

Se cunoaște din invenția CN116272997A, intitulată "*Z-type photocatalyst, preparation method and application*", o metodă de sinteză a fotocatalizatorului de tip Z, $\text{TiO}_2/\text{Fe}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sau $\text{TiO}_2/\text{Fe}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ti}$. Metoda de preparare utilizează minerale naturale ca materii prime, ceea ce conferă o sinteză durabilă și prietenoasă cu mediul înconjurător. Prin construirea unei structuri de tip Z, se facilitează separarea interfațială a purtătorilor de sarcină, ceea ce duce la îmbunătățirea performanței fotocatalitice. De asemenea, utilizarea unor materiale conductoare solide (fierul în cazul acesta) ca mediu de interfață în fotocatalizatorul de tip Z solid-state contribuie la obținerea unei activități catalitice mai ridicate în descompunerea totală a apei sub iradiere spectrală complete, cu aplicații practice în domeniul energiei și mediului.

Scopul prezentei invenții constă în dezvoltarea unui proces de tratare eficient și durabil pentru remedierea apelor uzate prin utilizarea materialelor hibride fotocatalitice pe bază de dioxid de titan, oxizi și sulfuri de cupru și oxid de grafenă redus. Scopul invenției este de a îmbunătăți performanța fotocatalitică în tratarea apelor uzate, inclusiv eliminarea poluanților persistenți și a substanțelor nocive, sub acțiunea radiației solare. Prin implementarea acestei invenții, se urmărește:

1. Sinteza unor materiale hibride fotocatalitice eficiente și stabile, care să ofere o suprafață mare de reacție și transfer eficient de sarcină.
2. Dezvoltarea unui proces de sinteză simplificat și eficient pentru obținerea materialelor hibride.

3. Îmbunătățirea eficienței de separare a sarcinilor electrice și a transferului de electroni, pentru a spori performanța fotocatalitică.
4. Eliminarea eficientă a poluanților persistenți și a substanțelor nocive din apele uzate, contribuind la protejarea mediului și la promovarea utilizării sustenabile a resurselor de apă.

Invenția propusă aduce soluții inovatoare în remedierea apelor uzate, abordând limitările actuale ale tehnologiei fotocatalitice și oferind noi perspective pentru utilizarea materialelor hibride în procesele de epurare a apelor reziduale și reducere fotocatalitică a CO_2 . Prin utilizarea materialului hibrid cu structură de tip Z, compus din dioxid de titan, oxizi și sulfuri de cupru și oxid de grafenă redus, se obțin următoarele avantaje:

1. **Eficiență îmbunătățită în utilizarea radiației solare vizibile:** Materialul hibrid permite captarea și utilizarea eficientă a radiației solare vizibile, care constituie majoritatea spectrului solar. Aceasta duce la o creștere semnificativă a eficienței procesului de fotocataliză, asigurând o descompunere mai rapidă și mai eficientă a contaminanților organici din apele uzate.
2. **Eliminarea eficientă a poluanților persistenți,** cum ar fi pesticidele: Materialul hibrid dezvoltat are proprietăți de adsorbție și degradare superioare, permițând eliminarea completă a contaminanților organici persistenți, cum ar fi pesticidele. Aceasta asigură o tratare mai eficientă și mai sigură a apelor uzate, contribuind la protejarea mediului și sănătății umane.
3. **Perspective promițătoare în reducerea fotocatalitică a CO_2 :** Materialul hibrid prezintă potențial în utilizarea sa în procesele de reducere fotocatalitică a CO_2 , oferind o cale sustenabilă și eficientă pentru transformarea CO_2 în combustibili valoroși. Acest lucru reprezintă o contribuție semnificativă în abordarea crizei energetice și a schimbărilor climatice.

Pentru a clarifica avantajele prezentei invenții în continuare vom descrie procedeul de sinteză pentru două materiale hibride nanocompozite cu structură de tip Z, definite ca $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$ și $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}/\text{RGO}/\text{TiO}_2$. Procesul de obținere a acestor nanocompozite este o metodă simplificată și eficientă de sinteză, ce implică combinarea succesivă a dioxidului de titan, oxidului de grafenă redus (RGO) și $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$.

Prima structură, $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$, este proiectată pentru a oferi o performanță fotocatalitică superioară, datorită modului în care radiația solară din domeniul vizibil activează $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$ aflat la suprafață. Această activare conduce la un transfer eficient de electroni și goluri, esențiali pentru procesul fotocatalitic. Oxidul de grafenă redus (RGO), datorită excelenței sale conductibilități electrice, joacă un rol cheie în această structură, facilitând construirea sistemelor fotocatalitice de tip Z-scheme și îmbunătățind astfel performanța heterojuncțiilor.

A doua structură, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}/\text{RGO}/\text{TiO}_2$, este utilizată într-un rol comparativ pentru a demonstra eficiența sporită a primei configurații în procesele fotocatalitice. Compararea directă a celor două structuri subliniază avantajele oferite de dispunerea straturilor în nanocompozitul $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$, în special în ceea ce privește utilizarea eficientă a radiației solare și performanța fotocatalitică.

În cadrul metodelor de sinteză propuse, se urmărește un proces simplificat și eficient, reducând complexitatea procesului de sinteză și economisind timp și resurse. Prin utilizarea tehnicii de depunere în straturi, se obține o interfață bine definită între materialele componente, care facilitează transferul eficient al electronilor și golurilor.

Această invenție, prin abordarea propusă, generează materiale cu o structură cristalină bine definită și cu o suprafață specifică semnificativă, ce le conferă proprietăți unice. Un aspect remarcabil al acestei metode este că nu necesită tratament termic, eliminând astfel necesitatea unei etape adiționale, costisitoare și consumatoare de timp. Aceasta aduce

beneficii semnificative în ceea ce privește eficiența procesului de producție, reducerea costurilor și a impactului asupra mediului.

Invenția deschide noi oportunități pentru dezvoltarea de materiale fotocatalitice inovatoare, cu potențial semnificativ pentru aplicarea în domenii precum purificarea apei și conversia fotocatalitică a CO₂ în combustibili. Acest nanocompozit cu structură de tip Z are potențialul de a juca un rol major în optimizarea și economisirea resurselor energetice.

Pentru a sublinia avantajele oferite de prezenta invenție, în cele ce urmează vom detalia o metodă de sinteză a structurii TiO₂/RGO/Cu₂O-CuS. Procesul integral de preparare este reprezentat în Figura 1, astfel:

Etapa 1 - Sinteza TiO₂: Se amestecă izopropoxidul de titan (TTIP, cu o puritate minimă de 97%) cu un solvent, de exemplu etanol sau propanol (cu o puritate minimă de 99.6%) într-un raport volumetric de 3:5, timp de 30 de minute, la temperatura ambientală. Apoi, dintr-o biuretă, se adaugă picătură cu picătură apă ultrapură într-un volum total cuprins între 30 și 130 mL. Volumul total al suspensiei este de 40-170 mL, cu un raport volumetric de TTIP:EtOH:H₂O=3:5:26.

Etapa 2 - Procesare ultrasonică pentru deaglomerare și dispersie: Suspensia obținută în Etapa 1 este supusă unui proces de ultrasonare pentru o perioadă de 30 minute, la o temperatură controlată de 50°C. Această etapă asigură o dispersie eficientă și deaglomerare a nanoparticulelor de TiO₂ în cadrul suspensiei.

Etapa 3 - Incorporarea oxidului de grafenă: La suspensia rezultată din Etapa 2 se adaugă 20 mL de suspensie GO (notată cu A), care conține oxid de grafenă în concentrație de 20 g/L. Suspensia GO a fost preparată anterior prin metoda Hummers deja cunoscută și revendicată conform invenției US UN 20180029887A1 (Classification 2018). Amestecul este agitat continuu timp de 30 de minute pentru a asigura o bună dispersie a particulelor de oxid de grafenă în cadrul suspensiei. Această etapă favorizează formarea intercalată a stratului de RGO în cadrul nanocompozitului.

Etapa 4 - Pregătirea precursorilor Cu₂O-CuS: O pulbere de azotat de cupru (II) este dizolvată într-un mediu de etilen glicol (EG) de 30-60mL. Sulfur sub formă de pulbere este apoi introdus în sistem într-un raport molar Cu:S de 1:2, 1:1 sau 1:3. Această soluție este supusă unui proces de homogenizare, realizat prin agitare mecanică timp de 30 de minute.

Etapa 5 - Combinarea suspensiilor: Suspensia rezultată în Etapa 3 este combinată cu amestecul de precursori preparat în Etapa 4. Această combinație se realizează prin adăugarea lentă și continuă a suspensiei din Etapa 4 peste suspensia din Etapa 3, în timpul unei agitări constante. Acest proces se efectuează timp de 30 de minute pentru a asigura o integrare optimă a componentelor.

Etapa 6 - Sinteza hidrotermală: La finalizarea Etapei 5, precipitatul rezultat este transferat într-un autoclav din oțel inoxidabil. Acesta este supus unui proces de sinteză hidrotermală, care presupune un tratament termic la o temperatură cuprinsă între 150-180°C pentru o perioadă variind între 12 și 24 de ore. După finalizarea tratamentului termic, autoclava este lăsată să se răcească până la temperatura ambientală. Acest proces facilitează transformarea precursorilor în faza dorită și formarea nanocompozitului TiO₂/RGO/Cu₂O-CuS.

Etapa 7 - Izolare și purificare: Precipitatul este apoi izolat prin centrifugare și spălat repetat cu apă distilată și etanol până când pH-ul ajunge la valoarea 6, indicând înlăturarea posibilelor impurități sau substanțe reziduale. După aceea, precipitatul este filtrat la vid și rezultă o pulbere. Această pulbere este ulterior uscată într-o etuvă cu vid la o temperatură de 60°C pentru o perioadă de 3 ore. Această etapă finală asigură obținerea unui produs pur, uscat și gata pentru caracterizarea și testarea ulterioară.

Soluția tehnică propusă în acest brevet descrie un proces inovator de sinteză a unui nanocompozit hibrid de tipul Z cu proprietăți fotocatalitice, care implică combinația dintre

TiO₂, oxid de grafenă redus (RGO) și hibridul Cu₂O-CuS. Procesul detaliat, constând în mai multe etape, permite obținerea unui material cu o conductivitate electrică superioară și o eficiență îmbunătățită în cadrul proceselor fotocatalitice.

Această soluție rezolvă problemele asociate cu metodele tradiționale de sinteză a nanocompozitelor, care pot fi ineficiente, costisitoare și pot produce materiale cu performanțe inferioare. Cu ajutorul acestei metode, se poate obține un nanocompozit cu structură optimizată pentru absorbția eficientă a radiației solare din domeniul vizibil, contribuind astfel la performanțe fotocatalitice superioare.

Conform Figurii 2, care prezintă spectrele de difracție a razelor X (XRD), compoziția chimică și structura cristalină a materialelor hibride au fost identificate cu succes. Spectrele de difracție au relevat prezența fazei anatase a TiO₂, a cupritului (Cu₂O), și a chalcocitei (Cu₂S). Aceste informații confirmă că acești compuși contribuie la compoziția finală a nanocompozitului.

Figura 3 prezintă imaginile obținute prin microscopie electronică de transmisie (TEM), unde se pot observa variații ale dimensiunilor particulelor, cu predominanța celor de 40 nm, dar și prezența unor particule mai mici de 20 nm și mai mari de 120 și 160 nm. Prezența tuturor compușilor (Cu₂O-CuS, RGO și TiO₂) în cadrul nanocompozitelor hibride, evidențiată în Figurile 3b și 3c, reprezintă o dovadă a succesului procedurii de sinteză a nanocompozitelor hibride.

În final, Figura 4 ilustrează rezultatele analizei prin spectroscopia fotoelectronilor generati de raze X (XPS), utilizată pentru a studia stările de oxidare ale diferitelor elemente și pentru a identifica grupările funcționale principale. Această analiză a evidențiat prezența Ti⁴⁺ în TiO₂, a carbonului în starea de hibridizare sp², caracteristic structurilor de tip grafen, precum și a cuprului în stările de oxidare +2 și +1.

Prin urmare, rezultatele obținute, ilustrate în Figurile 2, 3 și 4, validează metoda de sinteză și confirmă compoziția nanocompozitului. În plus, soluția propusă poate avea implicații semnificative în domeniul energiei regenerabile, întrucât materialul fotocatalitic poate fi folosit în procese precum descompunerea apei sau eliminarea poluanților, având astfel potențialul de a contribui la producerea de energie curată și la protejarea mediului înconjurător.

Un exemplu de utilizare a structurii TiO₂/RGO/Cu₂O-CuS este prezentat în continuare. Acest fotocatalizator, obținut conform procedurii descrise în invenție, este folosit pentru un experiment de fotodegradare a imidaclopidului (IMD). Experimentul se desfășoară într-un sistem închis, fabricat din inox, și echipat cu o fereastră de cuarț.

În cadrul experimentului, fotocatalizatorul, în formă de pulbere, este dispersat într-o soluție de IMD. Amestecul conține 1g/L de fotocatalizator și 100 mL de soluție de IMD cu o concentrație inițială de 20 mg/L. Acesta este agitat în întuneric timp de 30 de minute pentru a permite fotocatalizatorului să absoarbă și să ajungă la un echilibru cu moleculele de IMD. Scopul acestui pas este de a atinge capacitatea maximă de adsorbție a IMD pe suprafața fotocatalizatorului.

Pe parcursul experimentului, eșantioane de 500 μL sunt prelevate periodic din soluția de IMD. Acestea sunt apoi filtrate pentru a elimina particulele de fotocatalizator folosind un filtru Milex PES de 0,22 μm. Ulterior, eșantioanele sunt analizate prin cromatografie HPLC. Analiza datelor obținute este realizată folosind modelul de cinetică de ordinul I Langmuir-Hinshelwood, care este tipic pentru procesele de fotodegradare a poluanților organici (Figura 5a).

Sursa de iradiere folosită în acest experiment este o lampă de 160W care simulează radiația solară. Aceasta emite radiații în spectrul UVA, UVB, VIS și IR (Figura 5b), și este plasată la o distanță de 10 cm de fereastra de cuarț a sistemului.

Conform rezultatelor obținute în cadrul experimentelor descrise în prezenta invenție, structurile fotocatalitice de tip Z, $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$, au demonstrat o activitate fotocatalitică superioară atât dioxidului de titan, cât și structurilor $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}/\text{RGO}/\text{TiO}_2$. Evaluarea a fost efectuată prin măsurarea ratei de fotodegradare a imidaclopidului (IMD), un poluant organic, în condiții optimizate de iradiere și concentrație de catalizator și poluant.

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** ilustrează o schemă reprezentând etapele implicate într-un proces de sinteză a pulberilor fotocatalitice de tipul Z, în conformitate cu un exemplu de realizare a prezentei invenții

➤ **Figura 2** prezintă spectrele de difracție a razelor X (XRD) pentru materialele hibride nanocompozite $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$ și $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}/\text{RGO}/\text{TiO}_2$. Aceste spectre au permis identificarea compoziției chimice și a structurii cristaline a materialelor studiate. Conform analizei XRD, se observă prezența fazei anatase a TiO_2 , evidențiată prin picurile de difracție la valorile unghiului 2θ de 25.3° , 36.18° , 37.95° , 38.95° , 47.09° , 51.35° , 53.68° , 55.27° , 61.47° , 62.47° , 68.96° și 70.19° . Aceste vârfuri sunt în concordanță cu planurile cristalografice (101), (103), (004), (112), (200), (202), (105), (211), (213), (204), (116), și (220), conform Cardului JCPDS Nr. 96-500-0224. În ambele materiale fotocatalitice este prezent și cupritul (Cu_2O), cu vârfuri de difracție la 36.35° și 42.32° , corespunzător planurilor cristaline (111) și respectiv (020). Spectrele XRD dezvăluie, de asemenea, prezența a două vârfuri reprezentând CuS la unghiurile de 37-38 grade, indicând astfel contribuția acestui compus în compoziția finală a nanocompozitului.

➤ **Figura 3** prezintă imaginile TEM ale TiO_2 (Figura 3a) și ale nanocompozitului hibrid (Figurile 3b și 3c). În urma analizei, se observă că un nucleu de TiO_2 este de aproximativ 8 nm, în timp ce dimensiunea particulelor este de 1 μm datorită agregării acestor nuclee. Formarea acestor aglomerări poate fi atribuită prezenței TiO_2 amorf, care este o consecință a temperaturii relativ reduse de $150-180^\circ\text{C}$ la care are loc sinteza hidrotermală. Este bine cunoscut faptul că lanțurile Ti-O-Ti, formate în timpul reacției de hidroliză-condensare, joacă un rol esențial facilitând unirea nanocristalitelor și formarea aglomerărilor (Zhou et al. 2011). În Figurile 3b și 3c sunt prezente particule de diferite dimensiuni, predominante fiind cele cu dimensiunea de 40 nm. Însă, se pot observa și particule de 20 nm, în timp ce cele cu dimensiuni de 120 și 160 nm sunt mai rare. Importanța acestor imagini constă în faptul că, în cadrul nanocompozitelor hibride (Figurile 3b și 3c), se poate identifica prezența tuturor compușilor ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$, RGO și TiO_2), ceea ce demonstrează succesul procedurii de sinteză a nanocompozitelor hibride.

➤ **Figura 4** prezintă analiza XPS a nanocompozitului hibrid $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}/\text{RGO}/\text{TiO}_2$ (Figurile a, c, e, g și i) și a compozitului $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$ (Figurile b, d, f, h și j). Această analiză a fost efectuată pentru a studia stările de oxidare ale diferitelor elemente și pentru a identifica grupările funcționale principale formate. Energia de legătură în intervalul 458.82 eV pentru $\text{Ti } 2p^3$ este caracteristică pentru Ti în starea de oxidare +4, ceea ce indică prezența Ti^{4+} în TiO_2 , în ambele materiale hibride (Figura 4a și respectiv Figura 4b). În plus, energia de legătură pentru O 1s în intervalul 530.08-533.07 eV este în acord cu prezența oxigenului în legătura chimică Ti-O. Energia de legătură pentru C 1s în intervalul 284.56-288.93 eV este specifică carbonului în starea de hibridizare sp^2 , caracteristică pentru structuri similare cu grafena, cum este oxidul de grafenă redus (RGO). Energia de legătură pentru S 2p³ în intervalurile 160.96-162.76 eV și respectiv 168.68 eV, este caracteristică pentru sulf în starea de oxidare -2, indicând prezența legăturii chimice Cu-S. Energia de legătură pentru Cu 2p³ în intervalurile 932.3-935.68 eV și respectiv 941.18-944.4 eV, este specifică pentru cupru în stările de oxidare +2 și +1, ceea ce este în concordanță cu stările de oxidare ale cuprului în compuși. De asemenea, energia de legătură pentru O 1s în intervalul 530.08-533.07 eV pentru

Cu₂O este în acord cu prezența oxigenului în legătura chimică Cu-O. În ceea ce privește analiza XPS a nanocompozitului Cu₂O-CuS/RGO/TiO₂, deși s-a investigat energia de legătură pentru S 2p³, CuS nu a fost detectat la suprafața materialului ci mai degrabă este localizat în interior, ceea ce confirmă aranjarea succesivă a straturilor conform procedurii de sinteză descris. Figura 4e și Figura 4f ilustrează deconvoluția spectrelor C 1s, care arată energii de legătură de vârf de 284.76, 288.28, 289.50 și 291.28 eV, care corespund respectiv legăturilor C-C (11.73 at.%), C=O (1.16 at.%), O-C=O (1.16 at.%) și legăturilor satelit π - π^* .

➤ **Figura 5a** evidențiază cinetica de ordinul I Langmuir-Hinshelwood, ceea ce permite înțelegerea procesului de fotodegradare a imidaclopidului (IMD) în prezența structurilor de tipul Z și TiO₂, sub iradiere simulată solară. În același timp, **Figura 5b** oferă o înțelegere clară a iradianței spectrale, arătând intensitatea luminoasă emisă de sursa de iradiere la diferite lungimi de undă. Prin aceste figuri, se poate înțelege atât eficiența procesului de fotodegradare, cât și contextul de iradiere sub care a avut loc acest proces.

Materiale hibride pe bază de dioxid de titan, oxid și sulfură de cupru și oxid de grafenă redus cu proprietăți fotocatalitice pentru remedierea apelor uzate în prezența radiației solare și procedeul de obținere

BIBLIOGRAFIE

Alulema-Pullupaxi, Paulina, Patricio J. Espinoza-Montero, Carol Sigcha-Pallo, Ronald Vargas, Lenys Fernández, Juan M. Peralta-Hernández, and J. L. Paz. 2021. "Fundamentals and Applications of Photoelectrocatalysis as an Efficient Process to Remove Pollutants from Water: A Review." *Chemosphere* 281:130821. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130821>.

Bahnmann, W., M. Muneer, and M. M. Haque. 2007. "Titanium Dioxide-Mediated Photocatalysed Degradation of Few Selected Organic Pollutants in Aqueous Suspensions." *Catalysis Today* 124(3–4):133–48. doi: 10.1016/j.cattod.2007.03.031.

Mahlambi, Mphilisi M., Catherine J. Ngila, and Bhekile B. Mamba. 2015. "Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles—A Review." *Journal of Nanomaterials* 2015:1–29. doi: 10.1155/2015/790173.

Mumtaz, Nazish, Ayesha Javaid, Muhammad Imran, Shoomaila Latif, Nazim Hussain, Shahid Nawaz, and Muhammad Bilal. 2022. "Nanoengineered Metal-Organic Framework for Adsorptive and Photocatalytic Mitigation of Pharmaceuticals and Pesticide from Wastewater." *Environmental Pollution* 308:119690. doi: 10.1016/j.envpol.2022.119690.

Murgolo, S., S. Franz, H. Arab, M. Bestetti, E. Falletta, and G. Mascolo. 2019. "Degradation of Emerging Organic Pollutants in Wastewater Effluents by Electrochemical Photocatalysis on Nanostructured TiO₂ Meshes." *Water Research* 164:114920. doi: 10.1016/j.watres.2019.114920.

Okoye, Charles Obinwanne, Emmanuel Sunday Okeke, Kingsley Chukwuebuka Okoye, Daniel Echude, Felix Atawal Andong, Kingsley Ikechukwu Chukwudozie, Henrietta Ukamaka Okoye, and Chigozie Damian Ezeonyejiaku. 2022. "Occurrence and Fate of Pharmaceuticals, Personal Care Products (PPCPs) and Pesticides in African Water Systems: A Need for Timely Intervention." *Heliyon* 8(3):e09143. doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09143.

Perera, Ayomi S., Patrick M. Melia, Reece M. D. Bristow, James D. McGettrick, Richard J. Singer, Joseph C. Bear, and Rosa Busquets. 2022. "A Non-Doped Microporous Titanosilicate for Bimodal Adsorption-Photocatalysis Based Removal of Organic Water Pollutants." *Microporous and Mesoporous Materials* 345:112276. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112276>.

Priya, A. K., Lalitha Gnanasekaran, Saravanan Rajendran, Jiaqian Qin, and Yasser Vasseghian. 2022. "Occurrences and Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products from Aquatic Systems Using Advanced Treatment- A Review." *Environmental Research* 204:112298. doi: 10.1016/j.envres.2021.112298.

Rizzo, Luigi, Sixto Malato, Demet Antakyali, Vasiliki G. Beretsou, Maja B. Đolić, Wolfgang Gernjak, Ester Heath, Ivana Ivancev-Tumbas, Popi Karaolia, Ana R. Lado Ribeiro, Giuseppe Mascolo, Christa S. McArdeall, Heidemarie Schaar, Adrián M. T. Silva, and Despo Fatta-Kassinos. 2019. "Consolidated vs New Advanced Treatment Methods for the Removal of Contaminants of Emerging Concern from Urban Wastewater." *Science of The Total Environment* 655:986–1008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>.

Shwetharani, R., M. Sakar, C. A. N. Fernando, Vassilis Binas, and R. Geetha Balakrishna. 2019. "Recent Advances and Strategies to Tailor the Energy Levels, Active Sites and Electron Mobility in Titania and Its Doped/Composite Analogues for Hydrogen Evolution in Sunlight." *Catalysis Science and Technology* 9(1):12–46. doi: 10.1039/c8cy01395k.

Xia, Changlei, Xiang Li, Yingji Wu, Suharti Suharti, Yuwalee Unpaprom, and Arivalagan Pugazhendhi. 2023. "A Review on Pollutants Remediation Competence of Nanocomposites on Contaminated Water." *Environmental Research* 222:115318. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115318>.

Yentekakis, Ioannis V., and Fan Dong. 2020. "Grand Challenges for Catalytic Remediation in Environmental and Energy Applications Toward a Cleaner and Sustainable Future." *Frontiers in Environmental Chemistry* 1. doi: 10.3389/fenvc.2020.00005.

Zhang, Ruiqi, Lili Zhang, Qijing Zheng, Pengfei Gao, Jin Zhao, and Jinlong Yang. 2018. "Direct Z-Scheme Water Splitting Photocatalyst Based on Two-Dimensional Van Der Waals Heterostructures." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9(18):5419–24. doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b02369.

Zhou, Cong Hua, Sheng Xu, Ying Yang, Bing Chu Yang, Hao Hu, Zu Ci Quan, Bobby Sebo, Bo Lei Chen, Qi Dong Tai, Zhen Hua Sun, and Xing Zhong Zhao. 2011. "Titanium Dioxide Sols Synthesized by Hydrothermal Methods Using Tetraethyl Titanate as Starting Material and the Application in Dye Sensitized Solar Cells." *Electrochimica Acta* 56(11):4308–14. doi: 10.1016/j.electacta.2011.01.054.

Materiale hibride pe bază de dioxid de titan, oxid și sulfură de cupru și oxid de grafenă redus cu proprietăți fotocatalitice pentru remedierea apelor uzate în prezența radiației solare și procedeul de obținere

REVEDICĂRI

1. O metodă de preparare a unei structuri fotocatalitice $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$, metodă ce cuprinde următoarele etape:

- sintetizarea nanoparticulelor de TiO_2 prin amestecarea izopropoxidului de titan cu etanol sau propanol și apă ultrapură într-un raport volumetric specific;
- realizarea deaglomerării și dispersiei nanoparticulelor de TiO_2 prin ultrasonare;
- incorporarea oxidului de grafenă în suspensia de nanoparticule de TiO_2 ;
- pregătirea precursorilor pentru formarea compozitului $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$ prin dizolvarea unei pulberi de azotat de cupru (II) în etilen glicol și introducerea de sulf într-un raport molar specific;
- combinarea suspensiei de nanoparticule de TiO_2 și oxid de grafenă cu amestecul de precursori $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$;
- realizarea sintezei hidrotermale a amestecului rezultat la o temperatură și durată specifică;
- izolarea și purificarea precipitatului obținut prin centrifugare, spălare repetată cu apă distilată și etanol până la un pH specific, urmată de filtrare la vid și uscare într-o etuvă cu vid la o temperatură specifică pentru o durată specifică.

Metoda conform revendicării 1, în care raportul volumetric de izopropoxid de titan la etanol sau propanol la apă ultrapură este de 3:5:26.

Metoda conform revendicării 1, în care raportul molar între cupru și sulf este de 1:2, 1:1 sau 1:3.

Metoda conform revendicării 1, în care tratamentul termic în procesul de sinteză hidrotermală se realizează la o temperatură între 150-180°C pentru o perioadă între 12 și 24 de ore.

Metoda conform revendicării 1, în care uscarea în etuvă cu vid se realizează la o temperatură de 60°C pentru o durată de 3 ore.

2. Structurile fotocatalitice de tip Z, $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$, obținute prin metoda descrisă în revendicarea 1, caracterizate prin:

- ✓ Compoziția chimică și structura cristalină conform spectrelor de difracție a razelor X (XRD), cu fazele anatas a TiO_2 , cupritul (Cu_2O) and CuS prezente;
- ✓ Un nucleu de TiO_2 cu dimensiunea aproximativă de 8 nm și dimensiunea particulelor de 1 μm ca rezultat al agregării, conform imaginilor TEM;
- ✓ Prezența tuturor compușilor ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$, RGO și TiO_2) în cadrul nanocompozitelor hibride;
- ✓ Stările de oxidare ale diferitelor elemente și grupările funcționale principale identificate prin analiza XPS, inclusiv starea de oxidare +4 pentru Ti în TiO_2 , starea de hibridizare sp^3 pentru carbon în RGO, starea de oxidare -2 pentru sulf în legătura chimică Cu-S și stările de oxidare +2 și +1 pentru cupru în compuși.

3. Utilizarea fotocatalizatorului conform revendicărilor 1 și 2, în procesul de decontaminare a apelor reziduale care conțin pesticide, prin fotocataliză heterogenă simulată de radiația solară.

Materiale hibride pe bază de dioxid de titan, oxid și sulfură de cupru și oxid de grafenă redus cu proprietăți fotocatalitice pentru remedierea apelor uzate în prezența radiației solare și procedeele de obținere

DESENE

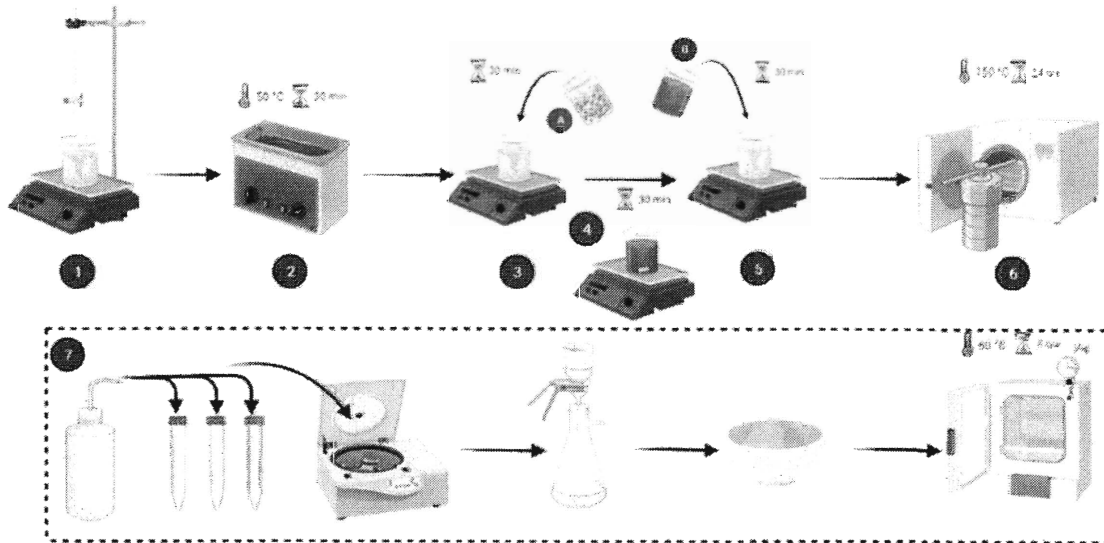


Figura 1 Schema procesului de sinteză a nanocompozitului $TiO_2/RGO/Cu_2O-CuS$

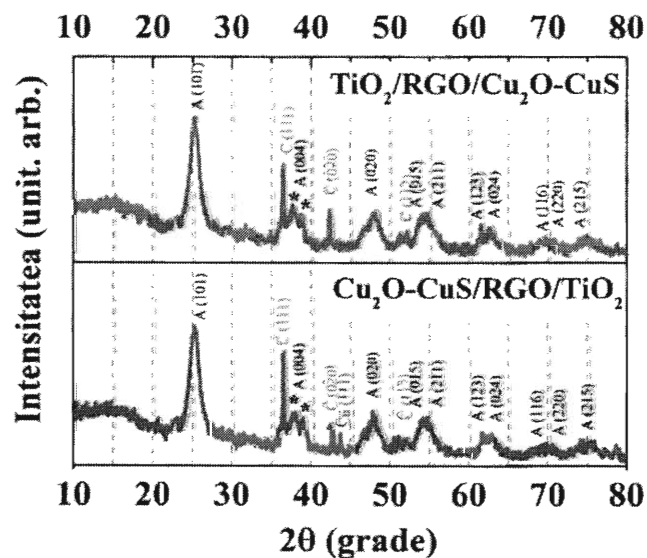


Figura 2 Spectrele XRD ale materialelor hibride. Simbolul "C" reprezintă cupritul (Cu_2O) (Card JCPDS Nr: 96-900-7498), "Cu" se referă la cupru metalic (Card JCPDS Nr: 96-710-1270), "A" reprezintă TiO_2 în faza anatase (Card JCPDS Nr: 96-500-0224), * reprezintă CuS .

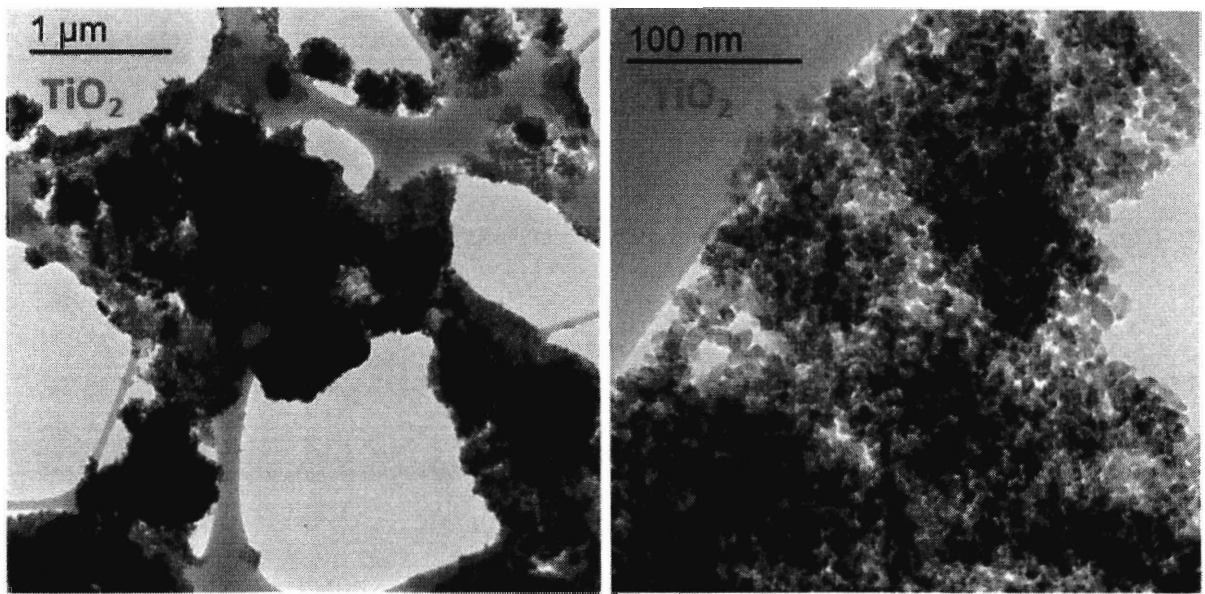
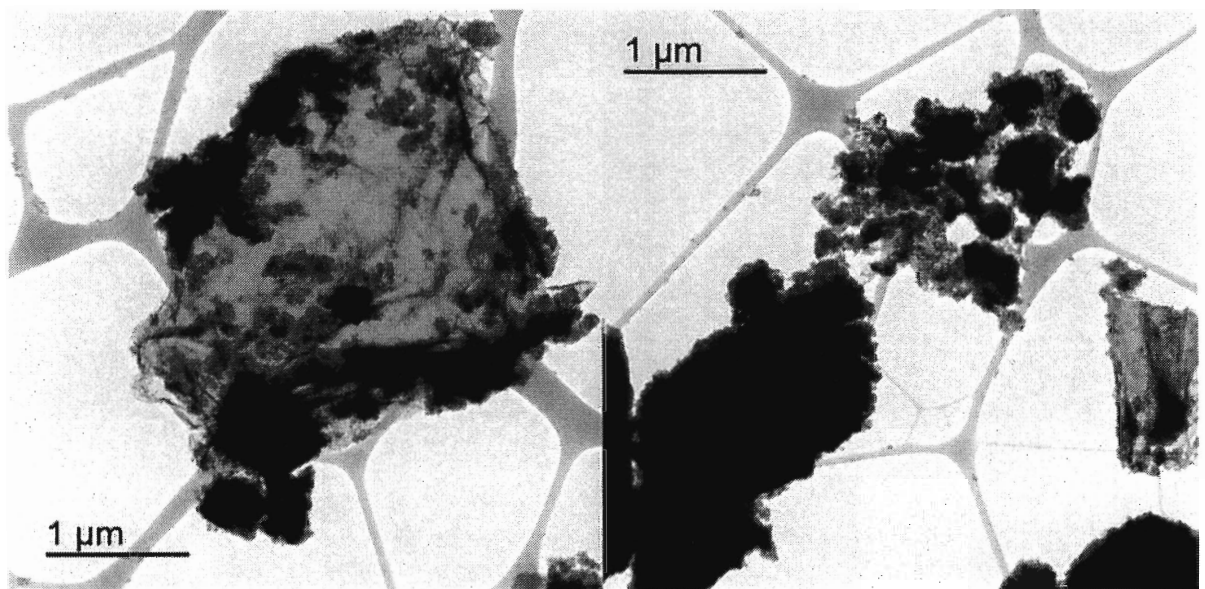
a. TiO_2 b. $\text{Cu}_2\text{O-CuS/RGO/TiO}_2$ c. $\text{TiO}_2/\text{RGO/Cu}_2\text{O-CuS}$

Figura 3 Imagini TEM ale TiO_2 (a) și ale nanocompozitelor hibride $\text{Cu}_2\text{O-CuS/RGO/TiO}_2$ (b) și $\text{TiO}_2/\text{RGO/Cu}_2\text{O-CuS}$ (c) ilustrând dimensiunile și structura nanocompozitelor.

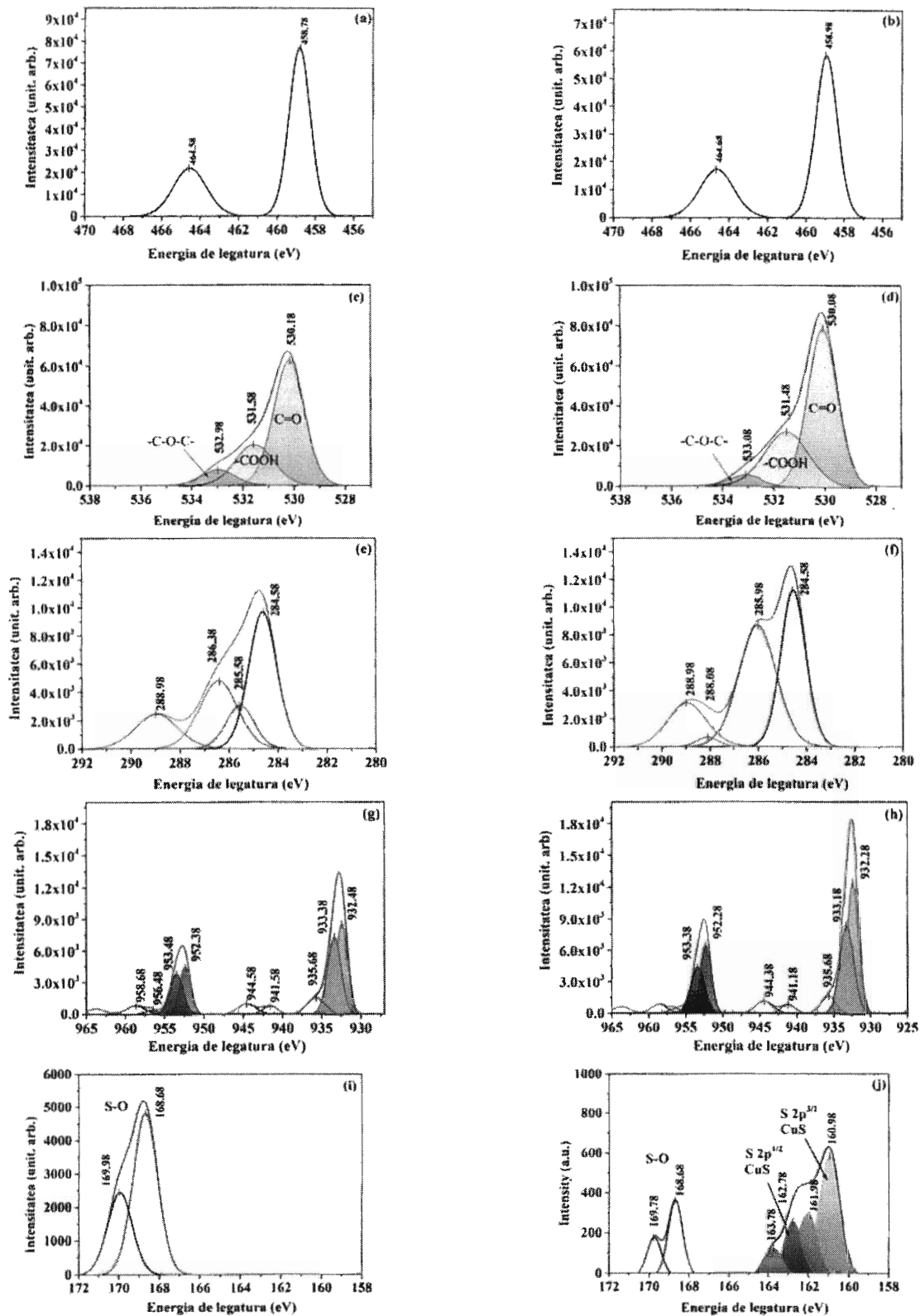


Figura 4 Analiza XPS pentru identificarea stărilor de oxidare și a grupărilor funcționale principale în nanocompozitul hibrid $\text{Cu}_2\text{O-CuS/RGO/TiO}_2$ și compozitul $\text{TiO}_2/\text{RGO/Cu}_2\text{O-CuS}$.

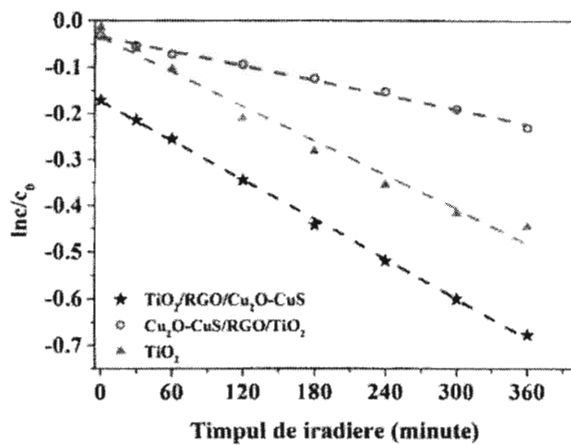


Figura 5a.

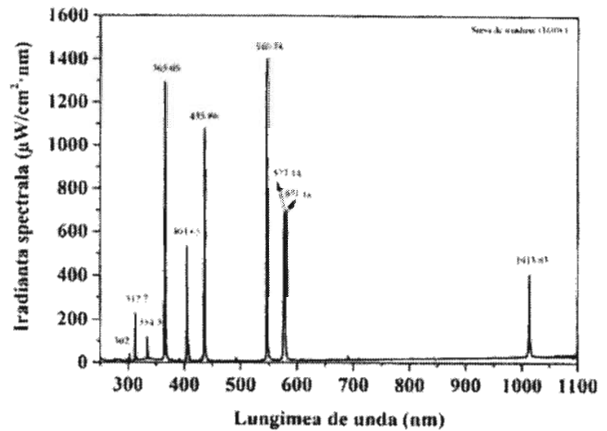


Figura 5b

Figura 5 (a) Cinetica de ordinul I Langmuir-Hinshelwood pentru fotodegradarea IMD în prezența structurilor de tipul Z, în comparație cu TiO₂, în condiții de iradiere simulată solară utilizând o sursă de iradiere de 160W. (b) Reprezentarea grafică a irradianței spectrale în funcție de lungimea de undă corespunzătoare sursei de iradiere care simulează radiația solară.