



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2024 00009

(22) Data de depozit: 19/01/2024

(41) Data publicării cererii:
28/06/2024 BOPI nr. 6/2024

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

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

(54) STRUCTURĂ TRI-COMPONENT PE BAZĂ DE SULFURĂ
DE CUPRU (I)/SULFURĂ DE BISMUT (III) TRIOXID
DE WOLFRAM PE SUPORT DE OXID DE GRAFENĂ
CU APLICAȚII ÎN DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ
A COMPUȘILOR FARMACEUTICI ACTIVI - MATERIAL
FOTOCATALITIC ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material fotocatalitic cu structură de tip tri-component utilizat pentru degradarea și eliminarea compușilor farmaceutici activi dizolvați în ape reziduale. Procedeu, conform invenției, constă în metoda sol-gel realizată în etapele:

1) preparare a pulberii de trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă care este tratată termic timp de 6 h într-un cuptor cu atmosferă controlată,

2) preparare a structurii bi-component formată din sulfură de bismut (III)/trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă,

3) preparare a structurii fotocatalitice de tip tri-component formată din sulfură de cupru (I)/sulfură de bismut (III)/trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă sub formă de pulbere de culoare negru-cenușiu care este tratată termic într-o capsulă din material ceramic și atmosferă de sulf timp de 8 h, rezultând un material fotocatalitic având compoziție elementară omogenă și uniformă în volum și suprafață, cu structură de tip tri-component activă în spectrul electromagnetic ultra-violet și vizibil.

Revendicări: 2
Figuri: 5



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2024 00009
Data depozit	11.9 -01- 2024

26

**STRUCTURĂ TRI-COMPONENT PE BAZĂ DE SULFURĂ DE CUPRU (I) /
SULFURĂ DE BISMUT (III) / TRIOXID DE WOLFRAM PE SUPORT DE OXID DE
GRAFENĂ CU APLICAȚII ÎN DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A
COMPUȘILOR FARMACEUTICI ACTIVI
- MATERIAL FOTOCATALITIC ȘI PROCEDEU DE OBTINERE -
DESCRIERE**

Invenția se referă la heterostructura de sulfură de cupru (I) / sulfura de bismut (III) / trioxid de wolfram dezvoltată pe suport de oxid de grafenă sub formă de pulbere de culoare gri având aplicabilitate în domeniul fotocatalitic în prezența radiației din domeniu spectral ultraviolet și vizibil, obținută prin metoda sol-gel structurată în trei etape ce utilizează oxidul de grafenă ca suport de nucleație și cristalizare pentru trioxidul de wolfram iar materialele obținute după fiecare etapa sunt apoi suport de nucleație/cristalizare pentru următoarea componentă a heterostructurii, utilizate în procesul de descompunere și 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 sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram de culoare gri dezvoltată pe suport de oxid de grafenă și la metoda de preparare a acesteia. Materialul fotocatalitic poate fi utilizat pentru degradarea și eliminarea compușilor farmaceutici activi din apele uzate.

Necesitatea acestui material este evidențiată de creșterea cu peste 75% a concentrației de compuși cu activitate terapeutică din apele deversate din gospodăria și unitățile spitalicești. Metodele convenționale utilizate în prezent de către stațiile de epurare a apei reușesc doar într-o mică măsură să acționeze eficient asupra concentrației și diversității de molecule noi de compuși farmaceutici. În acest fel utilizarea unor tehnologii și materiale moderne bazate pe activarea proprietăților fotocatalitice în prezența radiația solară poate reprezenta o alternativă viabilă la metodele convenționale.

Este cunoscut că fotocatalizatorul de trioxid de wolfram este unul din materialele cele mai uzuale pentru îndepărtarea poluanților organici din apele reziduale, deoarece are proprietăți fotosenzitive în domeniul ultraviolet tip C, costurile de producție sunt relativ reduse și are abilitate de a produce specile oxidante și supraoxidante necesare degradării poluanților organici.

Este cunoscut un fotocatalizator monocomponent de trioxid de wolfram obținut prin metoda solvothermală, având dimensiunea particulelor de 1.5...4.5 μm, cu o morfologie de tip floare, suprafața activă specifică de 50...65 m²/g și cu o structură cristalină de tip monoclinic. [1. L. Zhao, X. Xi, Y. Liu, L. Ma, Z. Nie, Growth mechanism and visible-light-driven photocatalysis of organic solvent dependent WO₃ and nonstoichiometric WO₃-x nanostructures, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 115 (2020) 339-347. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.031>]

Dezavantajul acestui fotocatalizator monocomponent de tip trioxid de wolfram este că poate utiliza doar radiation din domeniul ultraviolet (100—380 nm) în procesul de degradare fotocatalitică, ceea ce reprezintă mai puțin de 10% din spectrul electromagnetic pretabil unor astfel de aplicații.

Un alt dezavantaj al trioxidului de wolfram este legat de instabilitatea chimică în mediu acid, care conduce la deteriorarea materialului și scăderea eficienței acestuia în aplicațiile fotocatalitice pentru eliminarea poluanților de natura organică.

Este cunoscut că heterostructura de tip bi-component formată din dioxid de titan / trioxid de wolfram este un fotocatalizator utilizat frecvent pentru degradarea fotocatalitică a compușilor farmaceutici activi din apele reziduale, deoarece utilizează două surse de generare a purtătorilor de sarcini responsabil pentru formarea speciilor oxidante, poate fi activat în



prezența radiației luminoase și poate contribui la degradarea fotocatalitică a a poluanților de natura organică.

Este cunoscută o structura fotocatalitică de tip bi-component formată din dioxid de titan / trioxid de wolfram produsă prin metoda solvothermală, sub formă de granule cu particule de dimensiunea 100...120 nm, cu suprafața specifică de 7.8...52.1 m²/g și compoziție cristalină de TiO₂ anatas, TiO₂ rutil și WO₃ monoclinic. [2. Y. Zhang, D.L. Liu, B.Y. Xiong, J.L. Li, Y.T. Li, Y.L. Zhou, A.S. Yang, Q.P. Zhang, Constructing WO₃/TiO₂ heterojunction with solvothermal-sintering for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, Solid State Sciences 131 (2022) 106963. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106963>].

Dezavantajul acestei structuri fotocatalitice de tip bi-component este că adăugarea trioxidului de wolfram nu aduce o contribuție semnificativă în privința domeniului de radiație absorbită astfel încât structura în ansamblu utilizează majoritar doar radiație ultraviolet (100...442 nm comparativ cu 100...380 nm pentru fotocatalizatorul monocomponent de dioxid de titan) ceea ce conduce la randamente scăzute în eliminarea poluanților de natura farmaceutică.

Un alt dezavantaj al structurii fotocatalitice de tip bi-component formată din trioxid de wolfram / dioxid de titan sub formă de strat este stabilitatea chimică redusă a componentei de trioxid de wolfram în prezența pH-ului acid.

Este cunoscut că structurile fotocatalitice de tip bi- și tri-component formate din materiale de tip semiconductor se pot obține prin mai multe metode: (i) hidrotermală asistată de microunde pentru obținerea structurii din oxid de argint (Ag₂O) / oxid de bismut III (Bi₂O₃) cu morfologie fibroasă [3. S. Shivanna, D. Purushotham, A. Kodandaram, C.M. Nagabhushana, A.M. Ramesh, Microwave assisted hydrothermal synthesis of Ag₂O/ α -Bi₂O₃ heterostructures with highly enhanced photocatalysis and their environmental interest. Chemical Physics Impact 6 (2023) 100241. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100241>], (ii) pulverizare asistată de combustie pentru obținerea structurii de oxid de ceriu (CeO₂) / oxid de bismut III (Bi₂O₃) cu morfologie granulară [4. Z. Shang, T. Wang, A. Ren, Y. Yu, Y. Zheng, Y. Tao, P. Feng, Y. Xiao, X. Wang, Hollow macroporous CeO₂/ β -Bi₂O₃ heterostructure sphere via one-step spray solution combustion synthesis for efficient photocatalysis. Applied Surface Science 619 (2023) 156718. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156718>], (iii) precipitare chimică pentru obținerea structurii fotocatalitice tri-component de oxid de zinc (ZnO) / sulfură de cadmiu (CdS) / sulfură de cupru (CuS) cu morfologie hexagonală. [5. P. Nandi, D. Das, ZnO/CdS/CuS heterostructure: A suitable candidate for applications in visible-light photocatalysis. Journal of Physics and Chemistry of Solids 160 (2022) 110344. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110344>]

Este cunoscută o metodă de sinteză hidrotermală a structurii fotocatalitice de tip bi-component formată din oxid de molibden (MoO₃) / oxid de zinc (ZnO) ce implică utilizarea unei autoclave din material de teflon ce este pre-încălzită până la 150°C și menținută la această temperatură timp de 5h pentru obținerea oxidului de zinc și apoi re-încălzită până la temperatura de 210°C și menținută la această temperatură timp de 12h pentru obținerea oxidului de molibden. [6. Q. Zhao, S. Chen, B. Ren, S. Liu, Y. Zhang, X. Luo, W. Feng, Y. Sun, Fabrication and photocatalytic performance of WO₃/TiO₂ heterojunction composites. Optical Mater. 135 (2023) 113266. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113266>]

Dezavantajul acestei metode este necesitatea utilizării unor temperaturi ridicate pentru o perioadă lungă de timp precum și obținerea separată a celor doi componenți din structură ceea ce presupune utilizarea unui pas adițional și costisitor pentru a asigura conexiunea dintre cele două materiale care vor forma produsul final.

Este cunoscută, din invenția cu numărul US11446647B2, o metodă de obținere a structurilor fotocatalitice din dioxid de titan (TiO₂), oxid de zinc (ZnO), sulfură de cadmiu (CdS) și oxid feric (Fe₂O₃) preparată printr-o metodă plasmativă ce presupune utilizarea de liganzi, nanostructuri metalice plasmatice și apă deionizată.



Dezavantajul acestei metode este utilizarea de suporturi formați din nano-materiale metalice care au costuri economice ridicate și care au potențial de contaminare a mediului pentru care este necesară luarea unor metode specifice de protecție.

Este cunoscută, din invenția cu numărul US10105687B1, o metodă de obținere a structurii fotocatalitice formată din sulfură de bismut III (Bi₂S₃) / sulfură de zinc preparată printr-o metodă hidrotermală ce se desfășoară într-o autoclavă încălzită la temperatura de 180...220°C timp de 16-24h.

Dezavantajul acestei metode este că necesită un dispozitive speciale cu inerție chimică superioară pentru menținerea sub control a reacțiilor ce conduc la formarea materialelor ce intră în componența structurii fotocatalitice.

Un alt dezavantaj este că metoda presupune menținerea timp îndelungat a unei temperaturi ridicate în camera de reacție ceea ce crește semnificativ costurile de obținere a materialului final.

Scopul invenției este de a elimina problemele tehnice din etapa de sinteză a structurilor fotocatalitice și de a realiza o structură fotocatalitică de tip tri-component utilizând precursori de sinteză cu impact redus asupra mediului, stabilă chimic atât în mediu acid cât și bazic, capabilă să utilizeze un domeniu de radiație extins atât în zona ultraviolet cât și în vizibil, să reducă procesele parazite de recombinare a purtătorilor de sarcină și să genereze în prezența radiației luminoase un număr mare de radicali oxidanți și superoxidanți utilizați implicați în degradarea fotocatalitică a compușilor farmaceutici activi.

Avantajul metodei de sinteză pe care o propunem este că folosește oxidul de grafenă ca suport de cristalizare a primului component ceea ce mărește numărul centrilor de nucleere, iar materialul obținut după fiecare etapă devin substrat de formare a următorului component, astfel că asigură o interfață omogenă între componenți, consum mic de substanțe, suprafață specifică mare, consum mic de energie și nu necesită echipamente speciale.

Avantajul materialului fotocatalitic pe care-l propunem este că utilizează trei compuși pentru a formă de structură fotocatalitică de tip tri-component, sulfură de cupru (I) / sulfura de bismut (III) / trioxid de wolfram, are abilitatea de a absorbi radiația din domeniul ultraviolet (100...380 nm) și vizibilă (380...750 nm), să producă simultan sub iradiere purtători de sarcină prin cei trei componenți și să genereze specii oxidante și superoxidante necesare pentru degradarea fotocatalitică a compușilor farmaceutici activi.

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 structurii fotocatalitice de tip tri-component formată din de sulfură de cupru (I) / sulfura de bismut (III) / 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 / oxid de grafenă (a), a pulberii de sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram / oxid de grafenă (b) și a pulberii de sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram / oxid de grafenă (c). Linile de difracție sunt atribuite structurilor cristaline în care s-au format cei trei componenți ai structurii fotocatalitice.
- **Figura 3** prezintă imaginile MEB (microscopie electronică de baleiaj) a materialelor fotocatalitice de tipul pulberii de trioxid de wolfram / oxid de grafenă (a), a pulberii de sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram / oxid de grafenă (b) și a pulberii de sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram / oxid de grafenă (c). Morfologia a fost evaluată prin realizarea unor imagini de microscopie electronică de baleiaj (MEB) la 10 μm rezoluție și 10 kV tensiune de accelerare a electronilor secundari. Fiecare component din structura fotocatalitică final are o contribuție proprie și conduce la modifică morfologiei materialului.



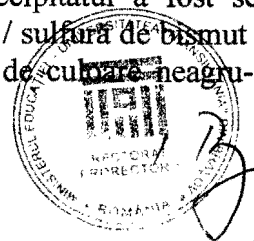
- **Figura 4** prezintă distribuția elementală a elementelor ce formează structura fotocatalitică de tip tri-component formată din sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram / oxid de grafenă, în conformitate cu un exemplu de realizare a prezentei invenții și cuprinde următoarele elemente: cupru, bismut, wolfram, oxigen, sulf și carbon. Metoda de spectroscopie de energie dispersivă cu raze X a fost utilizată pentru obținerea acestor imagini. Structura fotocatalitică de tip tri-component prezintă o distribuție uniformă și omogenă a elementelor pe întreaga suprafață.
- **Figura 5** prezintă eficiența de degradare prin fotocataliză a ampicilinei (a), amoxicilinei (b) și pellicilinei G în prezența radiației ultraviolet și vizibilă și în prezența structurii fotocatalitice de tip tri-component formată din sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram / oxid de grafenă, în conformitate cu un exemplu de realizare a prezentei invenții.

Pentru a clarifica avantajele prezentei invenții în continuare vom descrie o metodă de sinteză/procedeu de obtinere/ a structurii fotocatalitice de tip tri-component formată din sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă, printr-un procedeu bazat pe metoda sol-gel realizată în trei pași, ilustrată și în Figura 1, și care constă în parcurgerea următoarelor etape:

Etapă 1: Prepararea pulberii de trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă prin metoda sol-gel: un volum de hexaclorură de wolfram echivalent cu 15...25 mL și 0.2...0.35g oxid de grafenă s-a adăugat în cantități mici, prin picurare într-un volum triplu de solvent mixt alcătuit din părți similare de alcool metilic absolut și 2-propanol absolut și s-au amestecat continuu timp de 180 de minute până la formarea unei soluții omogene de culoare galben-cenușiu; în continuare s-a introdus în picături 1.5...2 mL soluție de hidroxid de sodiu până la formarea unui gel. Produsul sub formă de gel se menține la temperatura ambientală și în întuneric pentru o perioadă de 12 ore, iar separarea se realizează prin centrifugare. Produsul final obținut în această etapă este format din trioxidul de wolfram pe suport de oxid de grafenă și se prezintă sub formă de pulbere de culoare galben-cenușiu care este tratată termic timp de 6h într-un cuptor cu atmosferă controlată.

Etapă 2: Prepararea structurii bi-component formată din sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă: un volum de azotat de bismut echivalent cu 18...26 mL s-a introdus în fracții mici de volum, prin picurare, într-o soluție heterogenă compusă din: 2...3.5 g pulbere de trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă obținută în prima etapă, 15...24 mL apă deionizată, și 0.6...1.3 g tiosulfat de sodiu, și s-au amestecat continuu pentru o perioadă de 45 de minute până la formarea gelului. Produsul sub formă de gel a fost păstrat la temperatura ambientală și în întuneric până la finalizarea procesului de precipitare, urmând ca precipitatul final să fie separat prin procesul de centrifugare. Produsul final obținut în această etapă este format din sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă și se prezintă ca o pulbere de culoare gri închis ce urmează a fi tratată termic într-o capsulă din material ceramic și atmosferă de sulf pentru o perioadă de 5h.

Etapă 3: Prepararea structurii fotocatalitice de tip tri-component formată din sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă: un volum de azotat de cupru (I) echivalent cu 25...33 mL a fost adăugat în fracțiuni mici de volum, prin picurare, într-o soluție heterogenă compusă din: 6...9 g pulbere de sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă obținută în cea de-a doua etapă, 18...24 mL apă deionizată, și 0.8...1.6 g tiosulfat de sodiu, și s-au amestecat continuu pentru o perioadă de 80 de minute până la încorporarea completă a pulberii și formarea gelului. Precipiarea completă s-a realizat la temperatură ambientală și în întuneric, iar precipitatul a fost separat prin centrifugare. Produsul final este format din sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / oxid de wolfram pe suport de grafenă și se prezintă ca o pulbere de culoare neagră-cenușiu ce



urmează a fi tratată termic într-o capsulă din material ceramic și atmosferă de sulf pentru o perioadă de 8h.

În Etapa 1, reactanții sunt amestecați la o viteză constantă de 170 rpm iar tratamentul termic este realizat la 350...450°C, în aceste condiții se obține pulberea de trioxid de wolfram cristalizată pe suport de oxid de grafenă, de culoare galben cenușiu cu structură cristalină de tip monoclinic în proporție de 80...85% și amorf în proporție de 15...20% așa cum se observă din spectrul de difracție (Figura 2, graficul a). Trioxidul de wolfram prezintă cristale de dimensiunea situate între 65 la 89 Å, cu diametrul total al porilor cuprins între 8 și 15 nm iar suprafața specifică este cuprinsă între 450 și 480 m²/g, determinată prin măsurători de adsorbție/desorbție N₂. Pulberea formată din trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă are o morfologie caracterizată prin prezența unor structuri reticulare, interconectate și cu zone de goluri tip pori așa cum au fost observate prin analiza cu microscopul electronic de baleiaj (Figura 3a) iar domeniul de absorbție a radiației electromagnetice este situat preponderent în domeniul ultraviolet.

În Etapa 2, reactanții sunt amestecați la o viteză de 210...230 rpm iar tratamentul termic nu trebuie să depășească valoarea de 180°C și se realizează într-o atmosferă bogată în sulf pentru a evita oxidarea sulfurii de bismut (III). În această etapă se obține pulbere de culoare gri formată din sulfură de bismut (III) cristalizată pe particulele de trioxid de wolfram formate pe suportul de oxid de grafenă. Formarea de sulfură de bismut (III) direct pe suprafața de oxid de grafenă neacoperită de trioxid de wolfram nu poate fi exclusă. În această etapă s-a identificat structură cristalină ortorombică de sulfură de bismut (III) dezvoltată pe particulele de trioxid de wolfram cu structură cristalină monoclinică, așa cum se observă din analizele de difracție (Figura 1, graficul b). Materialul conține 25% structură cristalină ortorombică de sulfură de bismut (III), 35% structură cristalină monoclinică de trioxid de wolfram și 40% material amorf așa cum se observă din analizele de difracție (Figura 2, graficul b). Dimensiunea cristalitelor pentru sulfura de bismut (III) variază între 115 și 130 Å, cu diametrul total al porilor cuprins între 8 și 30 nm iar suprafața specifică a sulfurii de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă este cuprinsă între 460 și 500 m²/g, care a fost determinată prin măsurători de adsorbție/desorbție cu azot (N₂). Pulberea de sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă are o morfologie formată din structuri piramidale așa cum au fost observate prin analiza cu microscopul electronic de baleiaj (Figura 3b) iar domeniul de absorbție a radiației electromagnetice este extinsă atât în domeniul ultraviolet cât și în vizibil.

În Etapa 3, reactanții sunt amestecați cu o viteză de 140...180 rpm iar tratamentul termic se realizează într-o capsulă ceramică cu atmosferă bogată în sulf la temperaturi ce nu trebuie să depășească valoarea de 140°C pentru a evita oxidarea celor două sulfuri din structură. În această etapă se formează structura fotocatalitică de tip tri-component formată din sulfură de cupru (I) cristalizată pe sulfura de bismut (III) / oxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă, și se prezintă ca o pulbere de culoare neagra-cenușiu. Așa cum se observă din analizele de difracție (Figura 1, graficul c) se obține sulfură de cupru (I) cu structură cristalină hexagonală formată pe sulfura de bismut (III) cu structură ortorombică dezvoltată pe oxidul de wolfram pe suport de oxid de grafenă. Dezvoltarea sulfurii de cupru (I) direct pe oxidul de wolfram sau oxidul de grafenă nu poate fi exclusă. Materialul conține 22...28% structură cristalină hexagonală de sulfură de cupru (I), 22...28% structură cristalină ortorombică de sulfură de bismut (III), 28...33% structură cristalină monoclinică de trioxid de wolfram și 11...28% material amorf așa cum se observă din analizele de difracție (Figura 2, graficul c). Dimensiunea cristalitelor pentru sulfura de cupru (I) variază între 45 și 50 Å, cu diametrul total al porilor cuprins între 10 și 46 nm și suprafața specifică a sulfurii de cupru (I) / sulfurii de bismut (III) / trioxid de wolfram de 500...520 m²/g, determinată prin măsurători de adsorbție/desorbție cu azot (N₂) lichid. Pulberea de sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă



are o morfologie densă formată din particule și structuri cu granule de diferite dimensiuni și forme distribuite aleatoriu, așa cum au fost observate prin analiza cu microscopul electronic de baleiaj (Figura 3c) iar domeniul de absorbție a radiației electromagnetice cuprinde atât domeniul ultraviolet cât și cel vizibil. Structura fotocatalitică de tip tri-component formată din sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă 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).

Structura fotocatalitică de tip tri-component formată din sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă și metoda de obținere, conform invenției, rezolvă următoarele probleme:

- posibilitatea de sinteză a fiecărui material din componenții structurii fotocatalitice utilizând în primul pas oxidul de grafenă, iar în următorii doi pași produsul obținut anterior ca substrat de nucleere și cristalizare astfel că asigură o suprafață specifică mare de dezvoltare a cristalelor precum și o interfață continuă între componenți, fără a necesita echipamente speciale.
- consumul de substanțe este redus semnificativ, la fel și pierderile deoarece metoda de sinteză se bazează pe aceeași tehnică, și anume 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 formarea unei structuri fotocatalitice de tip tri-component, cu compoziție elementară omogenă și uniformă în volum și suprafață, astfel încât metoda de sinteză este ușor reproductibilă.
- asigură formarea unei structuri fotocatalitice de tip tri-component, cu absorbție a radiației extinse atât în domeniul ultraviolet (100...380 nm) cât și în domeniul vizibil (380...750 nm).
- asigură formarea unei structuri fotocatalitice de tip tri-component dezvoltată pe suport de oxid de grafenă, care are în componență trei materiale ce acționează simultan sub iradiere cu radiație luminoasă pentru a genera radicali oxidanți și superoxidanți, utilizați în degradarea fotocatalitică a poluanților de natură organică cum sunt compușii farmaceutici activi.

Materialul fotocatalitic sub formă de pulbere de culoare negru – cenușiu format din sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă prezintă cele mai bune eficiențe de degradare în prezența radiației ultraviolet și vizibilă a pelcilinei G, ampicilinei și amoxicilinei, datorită proprietăților ei: generarea radicalilor oxidanți și superoxidanți utilizați în degradarea poluanților prin cele trei componente ale structurii, reduce recombinarea purtătorilor de sarcină prin tranzițiile acestora între nivelele energetice ale celor trei componenți, suprafață specifică superioară prin utilizarea unui suport de oxid de grafenă, distribuție elementară omogenă la suprafață, morfologie poroasă și interfață continuă între componenți.

Etapele degradării fotocatalitice a celor trei compuși farmaceutici activi sunt descrise în continuare: pulberea de structură fotocatalitică de tip tri-component pe suport de oxid de grafenă a fost iradiată inițial cu radiație ultraviolet și vizibilă timp de 45 de minute iar apoi a fost dispersată uniform într-o soluție de ampicilină, pelcilină G și amoxicilină (de concentrație 45...55 ppm) prin agitare magnetică continuă la viteza constantă de 120 rpm. Pentru început amestecarea s-a realizat la întuneric pentru o perioadă de 3 ore ceea ce asigură atingerea echilibrului adsorbție-desorbție. După trecerea acestei perioade 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. Eficiența de degradare fotocatalitică a ampicilinei este de 95,12% (Figura 5, graficul a) iar carbonul organic total s-a diminuat de la 23,8 mg/L la 1,16 mg/L (Figura 5, graficul d). Eficiența de degradare fotocatalitică a pelocilinei G este de 91,7% (Figura 5, graficul b) iar carbonul organic total s-a redus de la 25,4 mg/L la 2,1 mg/L (Figura 5, graficul e). Eficiența de degradare fotocatalitică a amoxicilinei a fost de 88,26% (Figura 5, graficul c) iar carbonul organic total s-a diminuat de la 30 mg/L la 3,52 mg/L (Figura 5, graficul f). Aceste valori au fost măsurate prin analiza carbonului organic total (Figura 5) și reprezintă procentul de ampicilină, pelocilină G și amoxicilină din apă descompuse complet prin mineralizare.



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 TiO₂. *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 WO₃ nanosheets/TiO₂ 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. Çinar, I. Kerimoglu, B. Tonbül, A. Demirbüken, S. Dursun, I.C. Kaya, V. Kalem, H. Akyildiz, Hydrothermal/electrospinning synthesis of CuO plate-like particles/TiO₂ 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, SnO₂@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 WO₃/TiO₂ heterojunction composites. *Optical Mater.* 135 (2023) 113266. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113266>

REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere prin metoda sol-gel în trei trepte a structurii fotocatalitice de tip tri-component alcătuită din sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă cu compoziția conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că va cuprinde următoarele etape:**

- Sinteza prin metoda sol-gel a trioxidului de wolfram pe suport de oxid de grafenă, pornind de la hexaclorură de wolfram dizolvat în solvent mixt format din alcool metilic și 2-propanol și urmat de tratamentul termic la 350...450 °C a pulberii de trioxid de wolfram pentru o perioadă de 6h pentru a obține fază cristalină de tip monoclinic.

- Sinteza prin metoda sol-gel a sulfurii de bismut (III) pe trioxidul de wolfram obținut pe suport de oxid de grafenă utilizând un precursor de azotat de bismut (III), apă deionizată și tiosulfat de sodiu și urmat de tratament termic în mediu de sulf la temperatura de 150...180°C a pulberii de sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă pentru o perioadă de 3...5h.

- Sinteza prin metoda sol-gel a sulfurii de cupru (I) pe structura bi-component de sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă utilizând precursor format din azotat de cupru (I), apă deionizată și tiosulfat de sodiu și urmat de tratament termic în mediu de sulf la temperatura de 120...140°C a pulberii tricomponent formată din sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de grafenă pentru o perioadă de 8h.

- Utilizarea ca suport de nucleație și cristalizare a pulberii de oxid de grafenă pentru dezvoltarea trioxidului de wolfram.

- Utilizarea ca suport de nucleație și cristalizare a pulberii de trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă pentru obținerea sulfurii de bismut (III).

- Utilizarea ca suport de nucleație și cristalizare a pulberii de sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă pentru obținerea sulfurii de cupru (I).

2. Structură fotocatalitică de tip tricomponent activă în spectrul electromagnetic ultraviolet și vizibil, sub formă de pulbere ce conține sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă, obținută conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că are o compoziție cristalină ce conține 22...28% structură cristalină hexagonală de sulfură de cupru (I), 22...28% structură cristalină ortorombică de sulfură de bismut (III), 28...33% structură cristalină monoclinică de trioxid de wolfram și 11...28% material amorf, cristalite cu dimensiuni între 45...150 Å, cu o suprafață specifică de 500...520 m²/g, distribuție elementară uniformă, morfologie densă și cu proprietăți fotocatalitice de degradare a compușilor farmaceutici activi dizolvați în apă.**



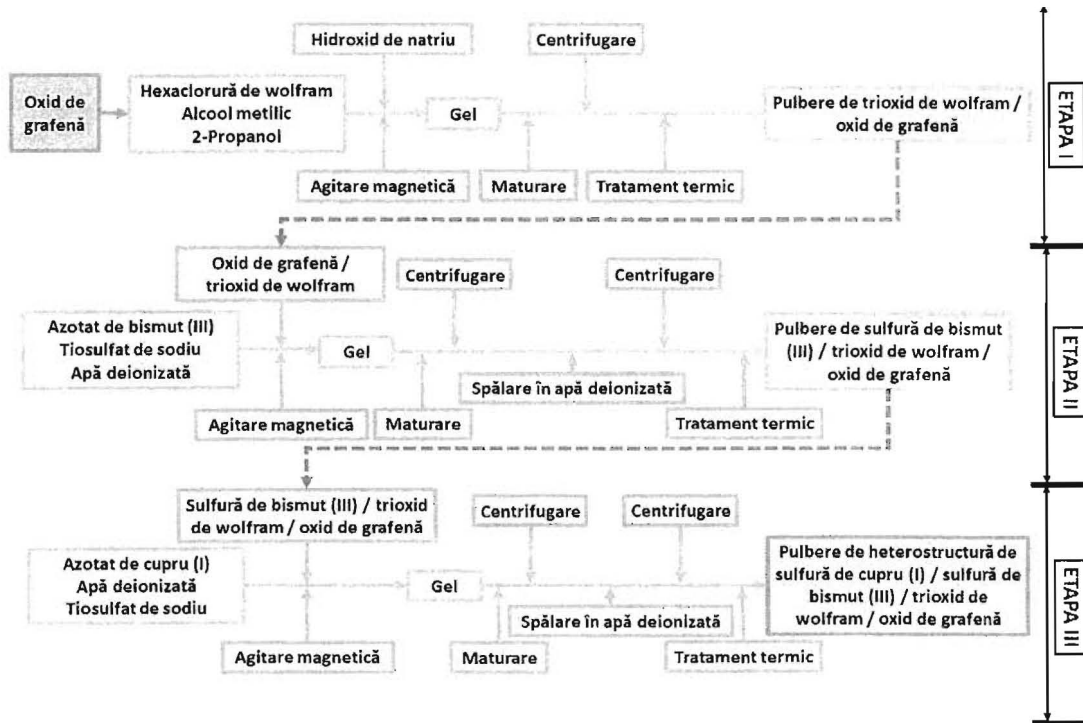


Figura 1 Etapele implicate într-un proces de sinteză a structurii fotocatalitice de tip tricomponent formată din sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă.

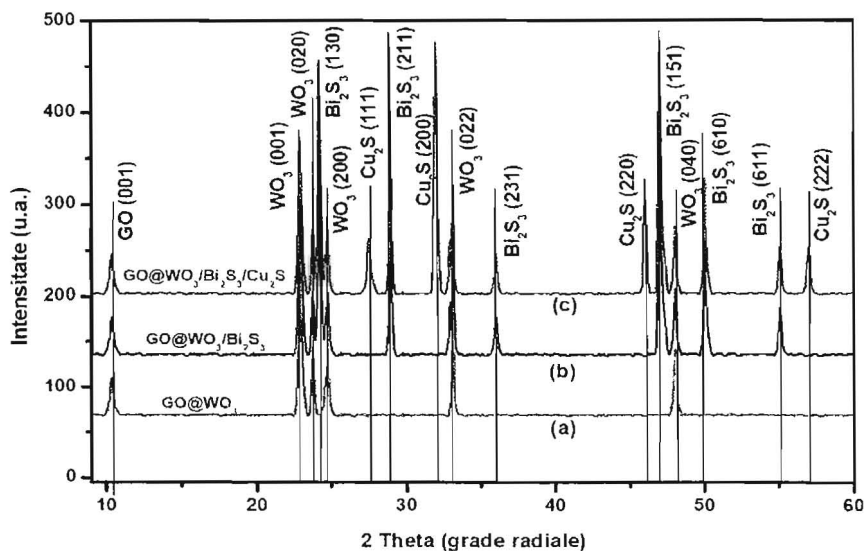


Figura 2 Spectrele de difracție corespunzătoare pulberilor de (a) trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă, (b) sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de grafenă și (c) sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de grafenă.

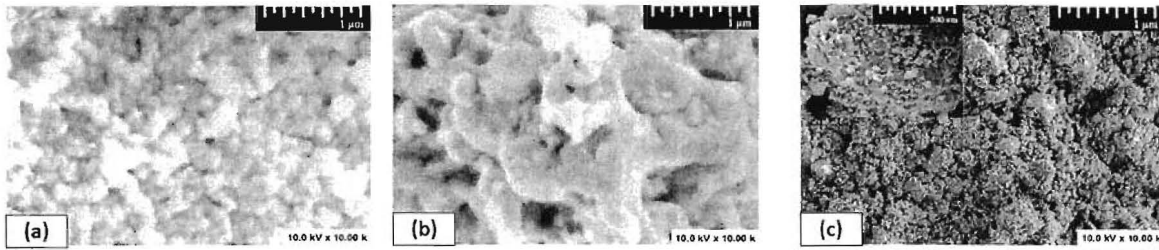


Figura 3 Imaginile de microscopie electronică de baleiaj corespunzătoare (a) trioxidului de wolfram pe suport de oxid de grafenă, (b) sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de grafenă și (c) sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de grafenă.

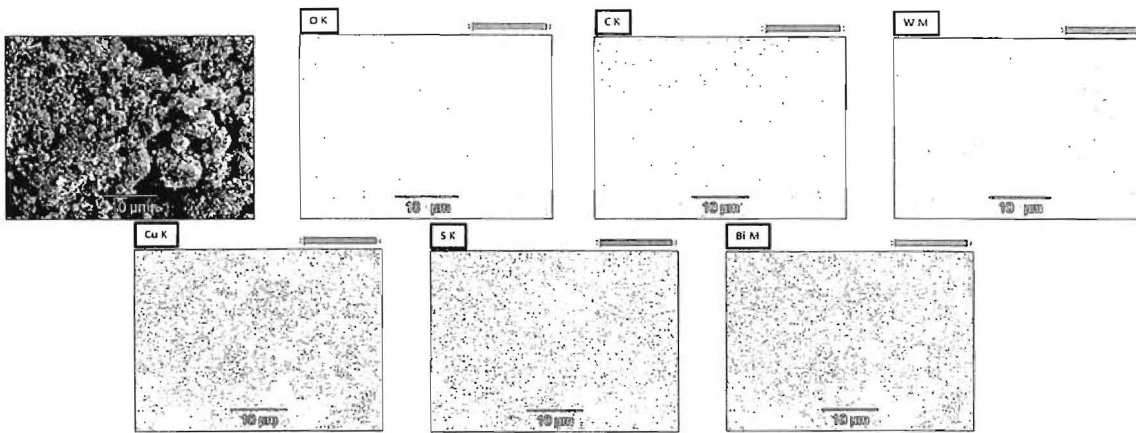


Figura 4 Distribuția elementară obținută prin spectroscopia dispersivă cu raze X corespunzătoare structurii fotocatalitice de tip tricomponent formată din sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă.

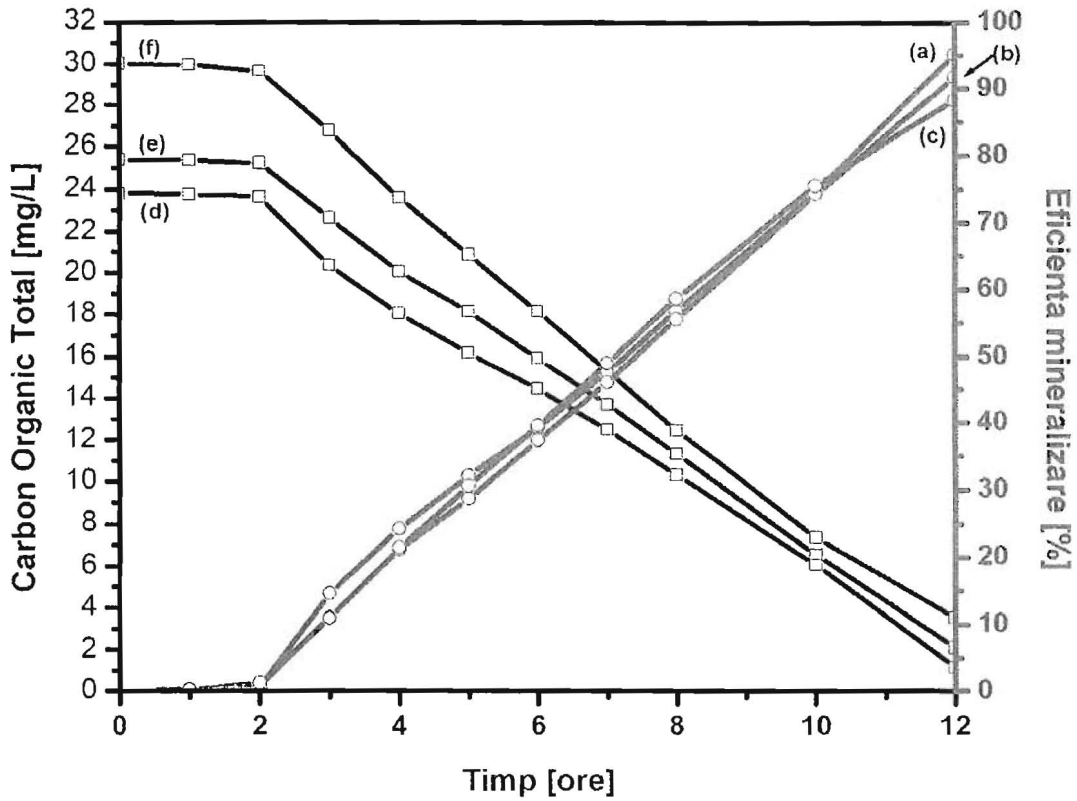


Figura 5 Reducerea carbonului organic total (TOC) și eficiența de mineralizare în eliminarea fotocatalitică a ampicilinei (a), pelcilinei G (b) și amoxicilinei (b) sub iradiere cu radiație ultraviolet și vizibilă a structurii fotocatalitice de tip tricomponent formată din sulfură de cupru (I) / sulfură de bismut (III) / trioxid de wolfram pe suport de oxid de grafenă.