



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2019** BOPI nr. **11/2019**

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

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

(72) Inventatori:
• **ROȘU MARCELA-CORINA,
CALEA DOROBANȚILOR NR. 109, BL.16,
AP. 60, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **COROȘ MARIA, STR. VIDRARU NR. 1,
BL. 98, AP. 4, ET.1, MEDIAȘ, SB, RO;**

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 104437475 A; KR 20140103205 A;
CN 103272588 (A)**

(54) **MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE TiO_2 -Pt/OXID
DE GRAFENĂ ȘI TiO_2 -Pt/OXID DE GRAFENĂ REDUS
PENTRU FOTODEGRADAREA COLORANȚILOR DE TIP
AZOIC DIN APE**



1 Prezenta invenție se referă la materiale compozite pe bază de dioxid de titan, platină
și oxid de grafenă, respectiv, dioxid de titan, platină și oxid de grafenă redus (RGO), care au
3 proprietăți fotocatalitice deosebite.

Materialele compozite preparate sub formă de pulberi ($\text{TiO}_2\text{-Pt/GO}$ și $\text{TiO}_2\text{-Pt/RGO}$)
5 au fost testate în procese de degradare a trei coloranți de tip azoic (amaranth, sunset yellow
și tartrazină), sub acțiunea luminii UV și a luminii solare, obținându-se rezultate remarcabile
7 în ceea ce privește eficiența fotocatalitică a acestora.

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

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

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

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

RO 131970 B1

Materialele pe bază de TiO_2 utilizate în procese fotocatalitice de degradare a compușilor organici fac obiectul unor brevete de invenție precum urmează:	1
- cererea de brevet CN 103272588 A (Recoverable float type Pt- TiO_2 /floating bead photocatalyst and preparation method thereof): fotocatalizatori pe bază de Pt- TiO_2 sub formă de bile, ca ansamble plutitoare, utilizate în degradarea fotocatalitică a poluanților cu ajutorul luminii solare;	3
- cererea de brevet CN 102531096 A (Method for degrading organic matters by photoelectrocatalysis): filme de grafenă/oxizi semiconductori (dioxid de titan, oxid de zinc, oxid de staniu) depuse pe sticlă conductoare de FTO utilizate ca electrozi în procese de degradare a materiei organice prin fotoelectrocataliză;	7
- cererea de brevet CN 101947441 A (Graphene composite photocatalyst, preparation method and application thereof): fotocatalizatori compozit pe bază de grafenă, cu proprietăți de absorbție și activitate fotocatalitică pentru controlul mediului și conversiei energiei solare;	11
- cererea de brevet CN 101658786 A (Method for preparing graphene-based titanium dioxide composite photocatalyst by radiation of electron beam): fotocatalizatori compozit pe bază de grafenă-dioxid de titan, testați în procese de degradare a colorantului metil orange;	15
- cererea de brevet CN 101773827 A (Preparation method of high-activity platinum-loaded TiO_2 nanotube photocatalyst): fotocatalizator pe bază de nanotuburi Pt- TiO_2 cu eficiență crescută, testat în degradarea colorantului Rhodamine B;	17
- brevetul RO 125151 B1 (Procedeu de obținere a unui fotocatalizator de dioxid de titan sub formă de film sau pulbere și catalizatorul astfel obținut): fotocatalizatori de dioxid de titan sub formă de filme subțiri, depuse pe suporturi de sticlă silico-calco-sodică și pulberi, utilizate la depoluarea fotocatalitică a apelor impurificate cu diverși poluanți organici clorurați;	19
- brevetul RO 125498 B1 (Compoziție dispersă, nanostructurată, cu acțiune fotocatalitică și antimicrobiană, și procedeu de obținere a acesteia): compoziție dispersă, nanostructurată din Ag/ TiO_2 și/sau Ag/N- TiO_2 cu randament ridicat de degradare fotocatalitică a compușilor organici/anorganici poluanți.	21
Mai recent, materialele nanostructurate pe bază de carbon (nanotuburi de carbon, fullerene, foi de grafene) prezintă un interes crescând datorită proprietăților speciale ale acestora, structurale și electronice, rezistenței chimice și suprafeței specifice mari. În particular, TiO_2 pe suport de grafene se prezintă ca unul dintre materialele cele mai promițătoare pentru următoarea generație de fotocatalizatori [15-17].	23
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor catalizatori sub formă de pulbere, cu activitate fotocatalitică ridicată, cu structură omogenă, care se pot utiliza în prezența luminii solare, la depoluarea apelor.	25
Materialele compozite pe bază de dioxid de titan conțin platină și oxid de grafenă, unde raportul molar Pt:Ti este 0,02, oxidul de grafenă este în proporție de 10 procente de masă; materialul compozit sub formă de pulbere are activitate fotocatalitică astfel încât se obține degradarea avansată a coloranților azoici din ape, cu o eficiență de 77,40...91,01% sub iradiere UV, și de 96,09....99,34% sub iradiere solară.	29
Invenția se referă la două materiale compozite pe bază de grafene și TiO_2 cu proprietăți fotocatalitice. Materialele compozite conform invenției au în compoziție dioxid de titan conținând platină în raport molar Pt:Ti = 0,02 și oxid de grafenă 10%, respectiv, dioxid de titan conținând platină în raport molar Pt:Ti = 0,02 și oxid de grafenă redus 10%.	31
Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției.	33

Exemplu

Procedura experimentală de obținere a compozitelor $\text{TiO}_2\text{-Pt/GO}$ și $\text{TiO}_2\text{-Pt/RGO}$ presupune în primă fază prepararea nanocompozitului $\text{TiO}_2\text{-Pt}$. Se dispersează 3 g pulbere de TiO_2 într-un amestec de apă bidistilată: Triton X-100:acetilacetona, în raport volumetric 5:1:1,5. În continuare, se adaugă în suspensia de TiO_2 (raport molar Pt:Ti = 0,02) acid hexacloroplatinic (H_2PtCl_6 , ca precursor al nanoparticulelor de Pt) și acid ascorbic (agent reducător al ionilor de Pt^{+}) în raport de masă H_2PtCl_6 :acid ascorbic = 1:2. Amestecul se agită magnetic la 80°C până la schimbarea culorii în gri închis (indicând reducerea chimică a H_2PtCl_6), apoi se usucă la 50°C și se tratează termic la 450°C , în aer, timp de 2 h. Ultima fază a procedurii experimentale implică prepararea compozitelor $\text{TiO}_2\text{-Pt/GO}$ și $\text{TiO}_2\text{-Pt/RGO}$. Oxidul de grafenă se obține din grafit prin metoda Hummers' modificată [18]. $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ și GO (3 mg GO/ml), în raport de masă 10:1, se dispersează în soluție de etanol 20%. Suspensia se amestecă prin ultrasonare, timp de 30 min, apoi se transferă pe un agitator magnetic, la 50°C , pentru uscare. Materialul rezultat este compozitul denumit $\text{TiO}_2\text{-Pt/GO}$. Ulterior, din acest compozit se obține $\text{TiO}_2\text{-Pt/RGO}$ prin tratarea termică a $\text{TiO}_2\text{-Pt/GO}$ la 300°C , timp de 15 min, în atmosferă controlată de argon.

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

Materialele compozite $\text{TiO}_2\text{-Pt/GO}$ și $\text{TiO}_2\text{-Pt/RGO}$, preparate conform invenției, sunt stabile, omogene, reproductibile din punct de vedere al proprietăților fizico-structurale, iar utilizarea lor ca fotocatalizatori asigură un grad ridicat de degradare oxidativă a poluanților organici din apă.

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

Difractogramele compozitelor $\text{TiO}_2\text{-Pt}$, $\text{TiO}_2\text{-Pt/GO}$ și $\text{TiO}_2\text{-Pt/RGO}$ (fig. 1) prezintă maxime de difracție caracteristice atât fazei cristaline TiO_2 anatas (fișa pdf 21-1272), cât și a fazei rutil (fișa pdf nr. 21-1276). În toate compozitele difracția de raze X evidențiază linii spectrale ce sunt atribuite structurii cristaline ale Pt (fișa pdf nr. 89-7382). Pentru compozitele care conțin specii de carbon ($\text{TiO}_2\text{-Pt/GO}$ și $\text{TiO}_2\text{-Pt/RGO}$) se observă linia de difracție caracteristică oxidului de grafenă GO (002) de la $2\theta \sim 11^\circ$, iar în cazul compozitului $\text{TiO}_2\text{-Pt/RGO}$ apare o bandă largă la $2\theta \sim 20^\circ$, specifică oxidului de grafenă redus.

Imaginile TEM ale compozitelor $\text{TiO}_2\text{-Pt/GO}$ și $\text{TiO}_2\text{-Pt/RGO}$ (fig. 2) confirmă prezența foilor de grafenă care acoperă uniform nanoparticulele de $\text{TiO}_2\text{-Pt}$. Caracteristicile morfologice pentru cele trei compozite sunt aproape similare, cu unele mici diferențe în modul de interconectare și aglomerare a nanoparticulelor.

Conform invenției, performanțele fotocatalitice ale compozitelor propuse $\text{TiO}_2\text{-Pt/GO}$ și $\text{TiO}_2\text{-Pt/RGO}$ au fost dovedite în procese de degradare a trei coloranți de tip azoic cu structuri chimice diferite (amaranth, sunset yellow și tartrazină), sub acțiunea luminii UV controlate și a luminii solare. Experimental, s-au utilizat câte 4 mg de pulbere catalizator ($\text{TiO}_2\text{-Pt/GO}$ și $\text{TiO}_2\text{-Pt/RGO}$) dispersat în câte 20 ml de soluție apoasă de colorant $2 \times 10^{-5}\text{M}$. În paralel, a fost efectuat un experiment de control prin iradierea soluțiilor de colorant în absența catalizatorilor.

Toate probele au fost expuse timp de 3 h în lumină UV (4 lămpi UV x 15 W, cu iradiere simultană la lungimile de undă 264 și 365 nm), precum și în lumină solară (în luna iulie, Cluj-Napoca, România, latitudine: 47°N; longitudine: 24°E; altitudine: 354 m, unde radiația solară totală pe suprafață orizontală în perioada iunie - august este de 537 kW·hm², iar radiația solară totală anuală pe suprafață orizontală este de 1307 kW·hm⁻²) [19].

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

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

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

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

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

Rezultatele obținute au evidențiat performanțe fotocatalitice excelente ale compozitelor propuse, acestea putând fi utilizate cu succes în procese de fotodegradare a coloranților azoici din ape, ca o alternativă ecologică și viabilă la procesele convenționale de tratare a apelor reziduale provenite din industrie.

Principalele avantaje ale acestei invenții sunt:

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

Bibliografie

- [1] A. Bafana, S. S. Devi, T. Chakrabarti, *Azo dyes: past, present and the future*, Environmental Reviews, 19, (2011), 350-371.
- [2] H. A. Erkurt, *Biodegradation of azo dyes*, Springer Science & Business Media, 2010, p. 75.
- [3] V. V. Panić, S. I. Šešlija, A. R. Nešić, S. J. Velićković, *Adsorption of azo dyes on polymer materials*, Hemijska industrija, 67, (6), (2013), 881-900.
- [4] A. Malik, E. Grohmann, *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, Springer Netherlands, (2012), p. 121.
- [5] Y. Deng, R. Zhao, *Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment*, Current Pollution Reports, 1, (2015), 167-176.

- [6] W. Przysaś, E. Zablocka-Godlewska, E. Grabińska-Sota, *Biological removal of azo and triphenyl-methane dyes and toxicity of process by-products*, Water air and soil pollution, 223 (4), (2012), 1581-1592.
- [7] M. A. Rauf, S. S. Ashraf, *Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution*, Chemical Engineering Journal, 151, (2009), 10-18.
- [8] F. Han, V. Subba, R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu, *Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review*, Applied Catalysis A: General, 359, (2009), 25-40.
- [9] K. Nakata, A. Fujishima, *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*, Journal of Photochemistry and Photobiology C, 13, (2012), 169-189.
- [10] S. Yamazaki, S. Matsunaga, K. Hori, *Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets*, Water Research, 35, (2001), 1022-1028.
- [11] S. Lathasree, R. Nageswara, B. Sivasankar, V. Sadasivam, K. Rengaraj, *Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 223, (2004), 101-105.
- [12] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry, 32, (2004), 33-177.
- [13] M. Pelaez, N.T. Noian, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari, D. D. Dionysiou, *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*, Applied Catalysis B: Environmental, 125, (2012), 331-349.
- [14] M.J. Wu, T. Bak, P.J. O'Doherty, M.C. Moffitt, J. Nowotny, T.D. Bailey, C. Kersaitis, *Photocatalysis of titanium dioxide for water disinfection: Challenges and future perspectives*, International Journal of Photochemistry, (2014), 1-9.
- [15] S.Y. Lee, S.J. Park, *TiO₂ photocatalyst for water treatment applications*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19, (2013), 1761-1769.
- [16] V. Štengl, S. Bakardjieva, T.M. Grygar, J. Bludská, M. Kormunda, *TiO₂-graphene oxide nanocomposite as advanced photocatalytic materials*, Chemical Central Journal, (2013), 7-41.
- [17] S. Morales-Torres, L. M. Pastrana-Martinez, *Nanostructured carbon-TiO₂ photocatalysts for water purification: an overview*, Boletín Grupo Español Carbon 32, (2014), 9-14.
- [18] F. Pogacean, C. Socaci, S. Pruneanu, A.R. Biris, M. Coros, L. Magerusan, G. Katona, R. Turcu, G. Borodi, *Graphene based nanomaterials as chemical sensors for hydrogen peroxide - A Comparison study of their intrinsic peroxidase catalytic behavior*, Sensors & Actuators, B: Chemical, 213, (2015), 474-483.
- [19] Y.G. Yohanis, O. Popel, S.E. Frid, B. Norton, *Geographic variation of solar water heater performance in Europe*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy, 220, (2006), 395-407.

- | | |
|--|-------------|
| | 1 |
| 1. Materiale compozite pe bază de dioxid de titan conținând platină și oxid de grafenă, caracterizate prin aceea că raportul molar Pt:Ti este 0,02, oxidul de grafenă este în proporție de 10 procente de masă; materialul compozit sub formă de pulbere are activitate fotocatalitică astfel încât se obține degradarea avansată a coloranților azoici din ape, cu o eficiență de 77,40...91,01% sub iradiere UV, și de 96,09....99,34% sub iradiere solară. | 3
5
7 |
| 2. Materiale compozite, conform revendicării 1, caracterizate prin aceea că în loc de oxid de grafenă se utilizează oxid de grafenă redus, iar raportul molar de Pt:Ti este 0,02, oxidul de grafenă redus este în proporție de 10%, materialul compozit sub formă de pulbere are activitate fotocatalitică, astfel încât se obține degradarea coloranților azoici din ape, cu o eficiență de 60,83...85,60% sub iradiere UV, și 88,57...99,52% sub iradiere solară. | 9
11 |

(51) Int.Cl.

C02F 1/30 (2006.01),

B01J 21/06 (2006.01)

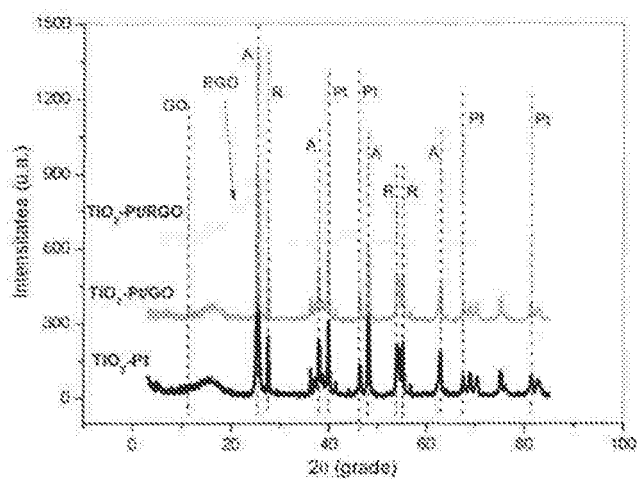


Fig. 1

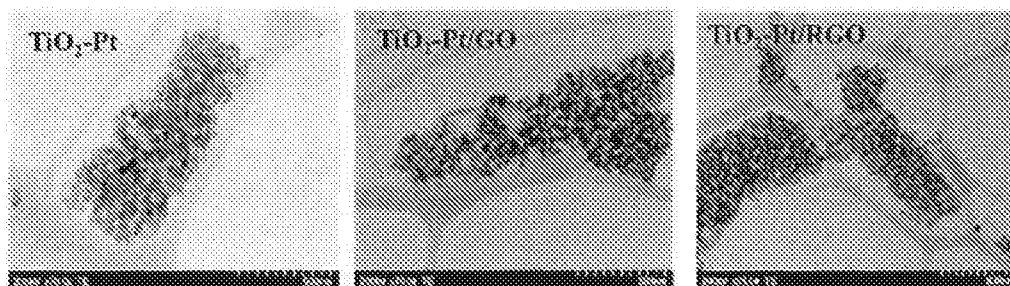


Fig. 2

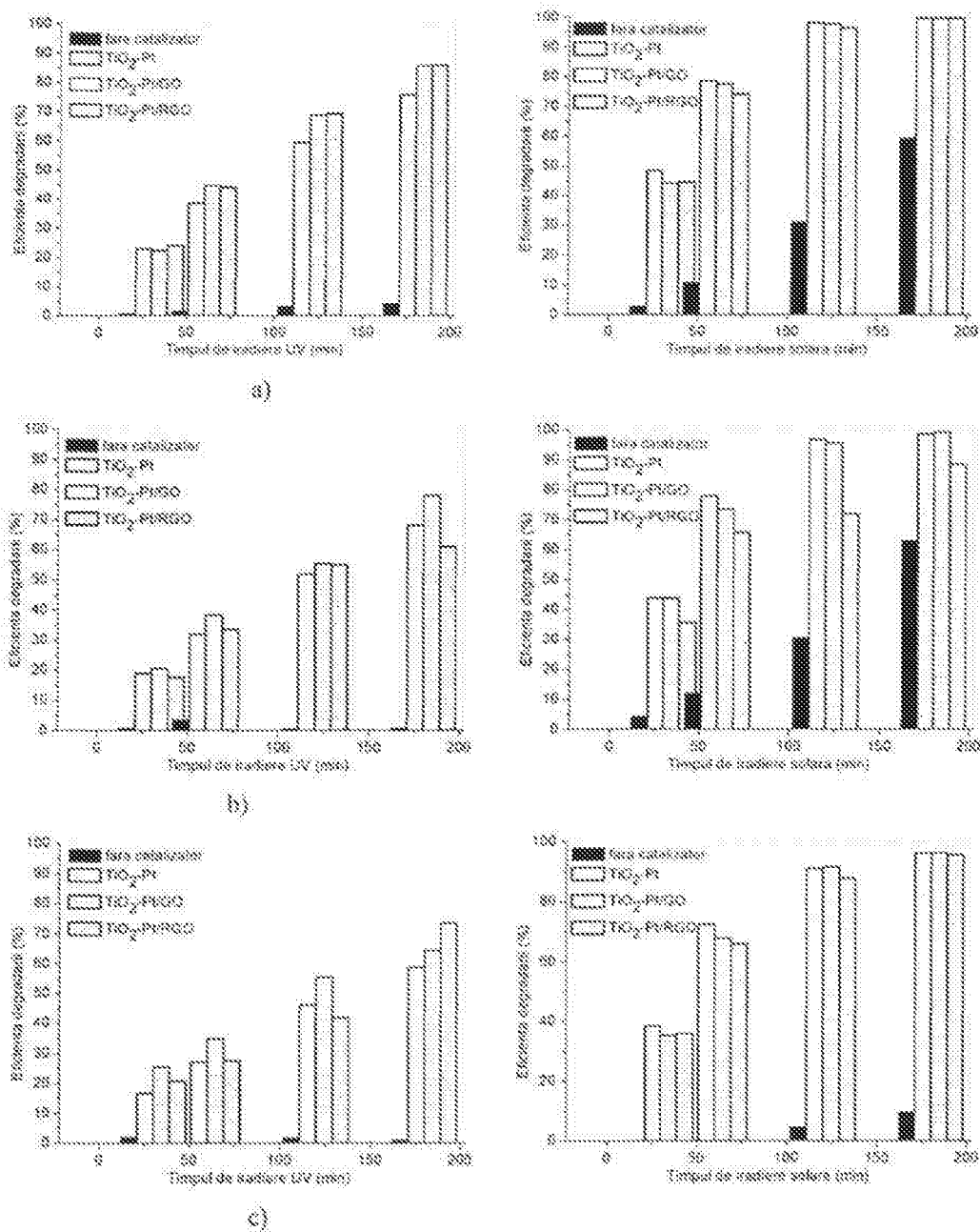


Fig. 3

