



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00707

(22) Data de depozit: 25/09/2017

(41) Data publicării cererii:
30/05/2018 BOPI nr. 5/2018

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

(72) Inventatori:
• PERNIU DANA, STR. DOBROGEA NR. 52,
AP. 11, BRAȘOV, BV, RO;
• BOGATU CRISTINA AURICA,
CALEA BUCUREȘTI NR.62, BL.A13, SC.B,
AP.9, BRAȘOV, BV, RO;

• DUȚĂ-CAPRĂ ANCA,
STR. ALBATROSULUI NR. 8, AP. 17,
BRAȘOV, BV, RO;
• ISAC LUMINIȚA-ANIȘOARA,
STR. PARCUL MIC NR. 14, BL. 13, SC. B,
AP. 7, BRAȘOV, BV, RO;
• COVEI MARIA, BD.VICTORIEI NR.13,
BL.34, SC.C, AP.3, BRAȘOV, BV, RO;
• VIȘA ION, STR.CLOȘCA NR.48, BRAȘOV,
BV, RO;
• NEAGOE MIRCEA, STR.MOLIDULUI
NR.103, SĂCELE, BV, RO

(54) DISPERSIE FOTOCATALITICĂ ACTIVĂ ÎN DOMENIUL
VIZIBIL AL RADIAȚIEI LUMINOASE ȘI METODĂ
DE OBȚINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o dispersie fotocatalitică pentru formarea de acoperiri cu proprietăți de autocurățare prin procese de fotocataliză, și la un procedeu de obținere a acesteia. Dispersia fotocatalitică, în conformitate cu invenția, este formată din 1 g/l...10 g/l o fază dispersată, compusă dintr-un amestec de TiO_2 și Cu_xS cu $x = 1...2$, într-un raport masic $TiO_2:Cu_xS$ de 10:1, $10^{-3}...10^{-2}$ g/l nanoparticule de Ag, 50...250 mg/l chitosan ca stabilizator, precum și o fază dispersantă constând din apă distilată. Metoda conform invenției constă în prepararea

fazei dispersate peste care se adaugă, în picătură, un amestec de stabilizator și apă distilată omogenizat, la temperatura camerei, după care se adaugă nanoparticule de argint preparate ca dispersie apoasă-stoc, rezultând o dispersie care se omogenizează prin agitare continuă viguroasă, la temperatura camerei, timp de 10...15 min, și în baia de ultrasonare, timp de 2 h.

Revendicări: 2
Figuri: 8



Nr. Inv. BSI 146/21.09.17

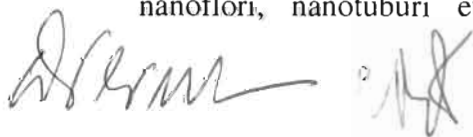
OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2017 00707
Data depozit .25.-09-2017

Dispersie fotocatalitică activă în domeniul vizibil al radiației luminoase și metodă de obținere

Invenția se referă la o dispersie apoasă constituită dintr-un amestec de materiale pulverulente cu proprietăți fotocatalitice sub iradiere cu radiație din domeniul vizibil dispersate în mediu continuu apos, destinată depunerilor pe diferite substraturi, precum materiale textile de tip hidrofil sau hidrofob/oleofob, pentru obținerea de acoperiri cu proprietăți de autocurățare prin procese de fotocataliză, precum și la o metodă de obținere a dispersiei pornind de la componentele individuale.

Sunt cunoscute dispersii VIS - fotoactive (manifestă activitate fotocatalitică sub iradiere cu radiație din domeniul vizibil al radiației luminoase) pe bază de compuși de cupru/staniu/vanadiu încorporați în nanoparticule de TiO_2 . Aceste dispersii au stabilitate pe perioade de timp îndelungat (6 luni), pot fi depuse pe substrat polimeric de tip PET ca straturi subțiri transparente, rezistente mecanic, termic și la acțiunea radiației UV (ultraviolet) (Visible light-responsive photocatalytic nanoparticle dispersion liquid, method for producing same, and member having photocatalytic thin film on surface, brevet nr. US9604198B2/2017). Dispersiile fotocatalitice propuse prezintă **dezavantajul** că sunt obținute prin tehnica hidrotermală, o tehnică laborioasă care presupune costuri relativ ridicate datorate condițiilor de lucru speciale: temperaturi mari ($T = 80\text{...}250^\circ\text{C}$) și presiuni ridicate ($p = 0,3\text{...}1,3 \text{ MPa}$), precum și timp îndelungat de proces (90...180 minute).

Mai este cunoscut că dioxidul de titan (TiO_2) este un material semiconductor versatil, cu cost economic acceptabil și cu aplicații multiple, ca de exemplu în purificarea aerului, a apei, în procese de autocurățare, în celulele fotovoltaice, în producția de hidrogen etc. (Nakata K., Fujishima A., TiO_2 photocatalysis: Design and applications, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 13 (2012) 169– 189). Limitările utilizării TiO_2 ca fotocatalizator sunt: (a) necesitatea utilizării radiației UV pentru fotoactivare (datorita energiei benzii interzise de 3,0...3,2 eV) și (b) recombinarea rapidă a purtătorilor de sarcină (electroni și goluri). Deși sunt cunoscute și alte materiale semiconductoare cu proprietăți fotocatalitice, precum SnO_2 , WO_3 , ZnO , totuși TiO_2 rămâne cel mai utilizat fotocatalizator, activ în domeniul UV al radiației luminoase. Ca alternative pentru înlocuirea TiO_2 sau pentru cuplarea cu acesta în sisteme de tip tandem sunt raportate materiale pe bază de sulfuri de cupru, Cu_xS ($x = 1\text{...}2$), deoarece acestea sunt activate fotochimic sub iradiere cu radiație din domeniul VIS, având energii ale benzii interzise $E_g = 1,45\text{...}2,5 \text{ eV}$, semnificativ mai mici decât energia benzii interzise a TiO_2 . Sulfurile de cupru pot fi obținute în diferite structuri polimorfe (CuS , Cu_2S , Cu_7S_4 , Cu_9S_5) și morfologii (microdiscuri, nanoparticule, nanofire, nanoflori, nanotuburi etc.) prin tehnici precum: sinteza hidrotermală, solvotermală,











fotochimică, din aerosol și din microemulsie (Shamraiz U., Hussain A.R., Badshah A., Fabrication and applications of copper sulfide (CuS) nanostructures, Journal of Solid state Chemistry 238 (2016) 25-41; Gupta V.K., Pathania D., Agarwal S., Adsorptional photocatalytic degradation of methylene blue onto pectin-CuS nanocomposite under solar light, Journal of Hazardous Materials 243 (2012) 179– 180; Santheep K., Mathew, N.P., Masaya R., Preparation and characterization of copper sulfide particles by photochemical method, Materials Letters 62 (2008) 591–593; Jiang D., Hu W., Wang H., Shen B, Deng Y., Microemulsion template synthesis of copper sulfide hollow spheres at room temperature, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 384 (2011) 228– 232). Sunt raportate sisteme tandem de tip Cu_xS/TiO_2 sau $TiO_2/CuO/Cu_xS/SnO_2$ care au dovedit activitate fotocatalitică în degradarea coloranților (albastru de metilen, metilorange) sub iradiere cu radiație VIS, respectiv UV-VIS (Andronic L., Isac L., Duta A., Photochemical synthesis of copper sulphide/titanium oxide photocatalyst, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 221 (2011) 30–37; Enesca A., Isac L., Duta A., Charge carriers injection in tandem semiconductors for dyes mineralization, Applied Catalysis B: Environmental 162 (2015) 352-363). **Dezavantajul** acestor materiale fotocatalitice de tip tandem, obținute sub formă de straturi subțiri, constă în tehnica de depunere în care se utilizează cantități mari de material, în cazul tehnicii „doctor blade”, sau în temperatura de lucru ridicată $T = 200...400^\circ C$ în cazul pulverizării cu piroliză.

Se mai cunoaște că pentru reducerea recombinării sarcinilor electrice fotogenerate (electroni și goluri), se poate utiliza TiO_2 cuplat cu un metal (Au, Ag, Pt, Al etc.) sub formă de nanoparticule, prezentând efect caracteristic de plasmon de suprafață datorat excitării electronilor sub radiația din domeniul spectral VIS. Dintre metalele nobile care favorizează acest proces, argintul prezintă **avantaje** precum prețul mai scăzut față de Au și, mai ales, efectul bactericid produs de structurile Ag/TiO_2 (Sreeja S., Vidya Shetty K., Photocatalytic water disinfection under solar irradiation by $Ag@TiO_2$ core-shell structured nanoparticles, Solar Energy 157 (2017) 236-243; Wang Y.W., Chen C.W., Hsieh J.H., Tseng W.J., Preparation of Ag/TiO_2 composites foams via Pickering emulsion for bactericide and photocatalysis, Ceramics International 43 (2017) S797-S801).

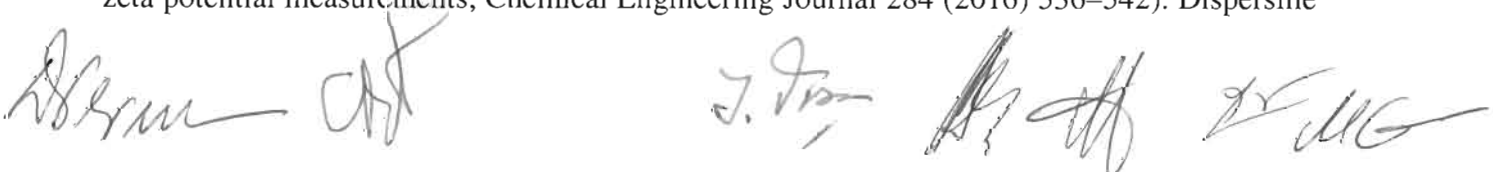
Se mai cunoaște că, datorită suprafeței specifice mai mari, materialele sub formă de pulbere prezintă o eficiență de degradare fotocatalitică mai ridicată decât materialele sub formă de strat subțire. Totuși, utilizarea pulberilor în procesele de fotodegradare și autocurățare prezintă unele **dezavantaje**, ca de exemplu: inducerea unui proces de difuzie și dispersie a luminii în mediul de reacție, necesitatea îndepărtării materialului fotoactiv la finalul procesului (cost ridicat și timp îndelungat) și probleme de sănătate datorate inhalării/ingestiei pulberii fine (Singh S., Mahalingam H., Singh P.K., Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review, 462-463 (2013)

178-195). Din aceste motive se recomandă utilizarea sistemelor disperse în aplicații de fotocataliză.

Mai este cunoscut că la introducerea particulelor solide în mediu continuu, acestea manifestă tendință de aglomerare/agregare ca rezultat al acțiunii forțelor atractive de tip London-van der Waals, astfel că stabilitatea reprezintă o cerință fundamentală pentru dispersii. Obținerea de dispersii stabile, omogene este condiționată de: (a) controlul dimensiunilor particulelor (preferabil în domeniul nanometric) și a încărcării superficiale a acestora și (b) controlul concentrației fazei pulverulente solide în dispersie, a tăriei ionice, a pH-ului, a aditivilor (electroliti, stabilizatori organici) etc. Stabilizarea dispersiilor constă în generarea de forțe de repulsie între particule prin: (a) utilizarea de electroliți (stabilizare electrostatică) sau prin utilizarea de agenți de stabilizare de tip surfactanți sau polimeri care asigură stabilizarea sterică prin adsorbția pe particulele dispersate. Combinarea celor două mecanisme prin adaos de polielectroliti este cunoscută ca stabilizare electrosterică (I. Fasaki, K. Siamos, M. Arin, P. Lommens, I.V Driessche, S.C. Hopkins, B. A. Glowacki, I. Arabatzis, Ultrasound assisted preparation of stable water – based nanocrystalline TiO₂ suspensions for photocatalytic applications of inkjet – printed films, Applied Catalysis A 411 – 412 (2012) 60-69; Farrokhpay S, A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment, Advanced Colloid Interface Science 151 (2009) 24–32; Bogatu C, Perniu D., Duta A., Challenges in developing photocatalytic inks, Powder Technology 287 (2016) 82–95).

Mai este cunoscut că adaosul de stabilizatori anorganici (electroliti) în dispersii de TiO₂ asigură omogenitate și stabilitate limitată în timp, comparativ cu utilizarea polimerilor sau a polielectrolitelor care sunt eficienți chiar și pe perioade lungi (Titanium oxide dispersion liquid, titanium oxide coating liquid, and photocatalyst coating film, brevet US9440221B2/2016; Bogatu C, Perniu D., Duta A., Challenges in developing photocatalytic inks, Powder Technology 287 (2016) 82–95). **Dezavantajul** utilizării polimerilor /polielectrolitelor este că pot bloca activitatea fotocatalitică a particulelor (în dispersie sau imobilizate pe substrat) sau pot fi degradați la iradiere, modificând eficiența procesului de fotodegradare a poluantului testat. Astfel, optimizarea cantității de stabilizator în dispersie ia în considerare stabilitatea dispersiei și menținerea activității fotocatalitice.

Mai este cunoscut că stabilizarea eficientă a dispersiilor de TiO₂ se poate realiza cu adaos de chitosan conform unui mecanism electrosteric (Goyal, N., Rastogi D., Manjeet, J., Agrawal, A. K., Chitosan as a potential stabilizing agent for titania nanoparticle dispersions for preparation of multifunctional cotton fabric, Carbohydrate Polymers 154 (2016) 167–175; Suarez Meraz K. A., Ponce Vargas, S., Trinidad Lopez Maldonado, J., Manuel Cornejo Bravo, J., Teresita Oropeza Guzman, M., Alberto Lopez Maldonadoelectro, E., Eco-friendly innovation for nejayote coagulation–flocculation process using chitosan: Evaluation through zeta potential measurements, Chemical Engineering Journal 284 (2016) 536–542). Dispersiile



astfel obținute sunt ușor de restabilizat prin agitare, iar straturile depuse din aceste dispersii pot fi utilizate ca materiale cu proprietăți de autocurățare.

S-au obținut dispersii apoase de dioxid de titan în care chitosanul poate avea rol de liant, asigurând aderența fotocatalizatorului la substrat (Titanium oxide dispersion liquid, titanium oxide coating liquid, and photocatalyst coating film, brevet US9440221B2/2016). **Dezavantajul** constă în utilizarea unor cantități mari de apă oxigenată pentru solubilizarea chitosanului la temperaturii ridicate.

Mai sunt cunoscute o serie de materiale textile multi-funcționalizate, în principal din fibre de bumbac acoperite cu TiO_2 . Pentru creșterea activității fotocatalitice, TiO_2 poate fi sensibilizat cu coloranți (Rahal R., Le Behec M., Guyoneaud R., Pigot, T., Paolacci H., Lacombe S., Bactericidal activity under UV and visible light of cotton fabrics coated with anthraquinone-sensitized TiO_2 , *Catalysis Today*, 209 (2013) 134–139) sau dopat cu ioni metalici (Liu Y, Yu H., Zhenning L.V., Zhan S., Yang J., Peng X., Ren Y., Wu, X., Simulated-sunlight-activated photocatalysis of Methylene Blue using cerium-doped $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanostructured fibers, *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2012) 1867–1875). Dacă depunerea TiO_2 pe bumbac (în general, pe fibre naturale) se realizează relativ ușor datorită suprafeței hidrofile a țesăturii textile, depunerea materialelor fotocatalitice pe suprafețe hidrofobe/oleofobe, așa cum sunt fibrele polimerice, reprezintă o problemă mult mai complexă, deoarece substraturile textile, naturale sau polimerice, prezintă rezistență termică scăzută, și, implicit, necesită metode de depunere la temperatură apropiată de temperatura mediului ambiant. Depunerea dispersiei la temperatura mediului ambiant prin metode fizice cunoscute are dezavantajul unui consum energetic ridicat necesar obținerii condițiilor de vid (Miao D., Hu H., Li A., Jiang S., Shang S., Fabrication of porous and amorphous TiO_2 thin films on flexible textile substrates, *Ceramics International* 41 (2015) 9177–9182; Twu M.J., Chiou A.H., Hu C.C., Hsu C.Y., Kuo C.G., Properties of TiO_2 films deposited on flexible substrates using direct current magnetron sputtering and using high power impulse magnetron sputtering, *Polymer Degradation and Stability* 117 (2015) 1–7), iar metodele chimice au cost ridicat sau, în general, conduc la obținerea de straturi subțiri predominant amorfe și/sau la emisii de compuși organici volatili (Fasaki I., Siamos K., Arin M., et al., Ultrasound assisted preparation of stable water – based nanocrystalline TiO_2 suspensions for photocatalytic applications of inkjet – printed films, *Applied Catalysis A: General* 411–412 (2012) 60–69).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este asigurarea simultană a stabilității dispersiei apoase la concentrații mici de fază dispersată și a eficienței fotocatalitice în domeniul VIS al radiației luminoase, în condițiile unei metode de obținere a dispersiei cu costuri reduse și a unui impact redus asupra mediului.

Dispersia fotocatalitică propusă *soluționează problema tehnică* prin utilizarea unui amestec de pulberi fotocatalitice format din TiO_2 , Cu_xS și nanoparticule de Ag, în care Cu_xS și Ag largesc activitatea fotocatalitică din domeniul UV specific TiO_2 la domeniul VIS.

Dispersia apoasă conține un biopolimer, chitosanul, cu rol de stabilizator. Componentele dispersiei nu au impact semnificativ asupra mediului și sănătății umane.

Metoda de obținere propusă *soluționează problema tehnică* prin utilizarea unei tehnici simple, cu costuri scăzute, fără impact semnificativ asupra mediului și sănătății umane. Aceasta se aplică la temperatura ambientală și nu necesită echipamente specializate sau condiții speciale de lucru.

Dispersia fotocatalitică propusă, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- Are stabilitate adecvată pentru obținerea straturilor subțiri active în procese de fotocataliză sub iradiere cu radiație din domeniul vizibil și ultraviolet;
- conține un stabilizator care nu afectează semnificativ activitatea fotocatalitică;
- poate fi depusă pe substraturi flexibile, cu rezistență termică redusă, cu încărcare superficială/polaritate diversă fără a utiliza aditivi de tip liant;
- poate fi depusă prin pulverizare la temperatură ambientală sau apropiată, rezultând straturi cu proprietăți de autocurățare prin procese de fotocataliză, cu aderență bună la diverse substraturi, precum materiale textile, sticlă, materiale având caracter hidrofob/oleofob.

Metoda de obținere a dispersiei fotocatalitice, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- are loc cu consum redus de materiale și energie;
- implică operații simple și nu necesită echipamente specializate;
- nu are impact semnificativ asupra mediului.

Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu figurile 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 și 8:

- *fig. 1*, Fluxul tehnologic de obținere și depunere a dispersiei fotocatalitice;
- *fig. 2*, Spectre de transmitanță pentru dispersia fotocatalitică;
- *fig. 3*, Imagine de microscopie electronica de baleiaj pentru stratul obținut prin pulverizarea dispersiei fotocatalitice pe material textil;
- *fig. 4*, Distribuția elementului titan (Ti) pe suprafața stratului obținut prin pulverizarea dispersiei fotocatalitice pe material textil (mapare EDX);
- *fig. 5*, Distribuția elementului oxigen (O) pe suprafața stratului obținut prin pulverizarea dispersiei fotocatalitice pe material textil (mapare EDX);
- *fig. 6*, Distribuția elementului cupru (Cu) pe suprafața stratului obținut prin pulverizarea dispersiei fotocatalitice pe material textil (mapare EDX);
- *fig. 7*, Distribuția elementului sulf (S) pe suprafața stratului obținut prin pulverizarea dispersiei fotocatalitice pe material textil (mapare EDX);
- *fig. 8* Distribuția elementului argint (Ag) pe suprafața stratului obținut prin pulverizarea dispersiei fotocatalitice pe material textil (mapare EDX).

Dispersia fotocatalitică activă în domeniul vizibil al radiației luminoase, *conform invenției*, este formată din:

- (1) *O pulbere fotocatalitică* ca fază dispersată, compusă dintr-un amestec de dioxid de titan (TiO_2) și sulfuri de cupru (Cu_xS , $x=1\dots 2$) în raport masic TiO_2 : $\text{Cu}_x\text{S}=10:1$. Concentrația de pulbere fotocatalitică în dispersia apoasă este cuprinsă între 1g/L...10g/L, preferabil între 3g/L...10g/L.
- (2) *Nanoparticule de argint (Ag_{NP})*, cu concentrația de $10^{-3}\dots 10^{-2}$ mol/L în dispersia apoasă finală.
- (3) *Un stabilizator* de tip biopolimer, chitosan (Q) de concentrație 50...250 mg/L în dispersia apoasă finală, preferabil 50...100 mg/L, fără a se limita strict la aceste valori.
- (4) *Un mediu continuu*, apă distilată.

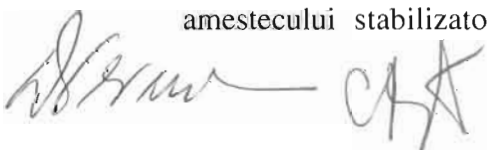
Pulberea de dioxid de titan (TiO_2) se poate obține prin metoda sol-gel cu ultrasonare (Bogatu C., Perniu D., Sau C., Iorga O., Cosnita M., Duta A., Ultrasound assisted sol-gel TiO_2 powders and thin films for photocatalytic removal of toxic pollutants, *Ceramics International* 43 (11) (2017) 7963-7969). Sulfura de cupru (Cu_xS) se poate obține prin precipitare termică (la 80°C) din soluție apoasă de precursori anorganici de tipul sulfat de cupru și tiosulfat de sodiu. Pentru obținerea de particule de dimensiuni cât mai mici și pentru compatibilizarea celor două materiale se recomandă mărunțirea componentelor TiO_2 și Cu_xS la temperatura ambientală, de exemplu în moara cu bile, timp de 48 h.

Nanoparticulele de argint (Ag_{NP}) se prepară ca dispersie apoasă – stoc în concentrație 0,1...10 mmol/L, printr-un procedeu de microemulsionare combinată cu fotoreducere, precum cel descris în (Mihaly, M., Fleancu, M.C., Olteanu, N.L., Bojin, D., Meghea, A., Enachescu, M., Synthesis of gold nanoparticles by microemulsion assisted photoreduction method, *Comptes Rendus Chimie*, 15 (2012) 1012–1021).

Chitosanul (Q) este un biopolimer care asigură stabilizarea dispersiei conform mecanismului de stabilizare electrosterică. Chitosanul este insolubil în apă dar este solubil în soluții de acid acetic; de aceea se prepară preliminar soluții stoc cu concentrația 0,5...1% (g chitosan/100mL soluție), obținute prin dizolvarea chitosanului pulbere într-un solvent mixt apă distilată–acid acetic, concentrația acidului acetic fiind de 1% (v/v).

Metoda de obținere a dispersiei fotocatalitice, *conform invenției*, în legătură cu fig. 1, constă în parcurgerea următoarelor etape:

- pregătirea pulberii fotocatalitice prin mărunțirea și amestecarea componentelor TiO_2 și Cu_xS la temperatura ambientală, de exemplu în moara cu bile, timp de 48 h;
- pregătirea amestecului stabilizator-mediului continuu prin adăugarea cantității necesare de soluție stoc de chitosan, urmată de agitare la temperatura camerei timp de 3-5 minute, pentru omogenizare;
- umectarea pulberii fotocatalitice prin adăugarea treptată, sub agitare, în picături, a amestecului stabilizator-mediului continuu (de exemplu, aproximativ 1...2 mL amestec



pentru prepararea a 50 mL dispersie având concentrația de 5g/L fază dispersată) peste pulberea fotocatalitică și agitare magnetică la temperatura ambientală timp de 5 minute; obținerea dispersiei fotocatalitice de concentrație stabilită (de exemplu, 3g/L...10g/L) prin adăugarea treptată, sub agitare la temperatură ambientală, a amestecului stabilizator–mediu continuu rămas din etapa anterioară;

- adăugarea nanoparticulelor de argint sub formă de dispersie apoasă – stoc (având concentrația $10^{-3}...10^{-2}$ mol/L), în cantitatea necesară pentru a obține concentrația în dispersia finală de $10^{-3}...10^{-2}$ g/L. Adăugarea se face sub agitare, la temperatura ambientală;
- omogenizarea dispersiei fotocatalitice prin agitare continuă viguroasă, la temperatura ambientală, timp de 10-15 minute, urmată de agitare în baia de ultrasunete timp de 2h.

Dispersia fotocatalitică, conform invenției, răspunde cerinței de stabilitate pe un interval de timp predefinit, adaptabil aplicației, de exemplu 30 minute. În fig. 2 sunt prezentate rezultatele evaluării stabilității pentru un exemplu de dispersii cu concentrații 1...10g/L în fază dispersată. Aprecierea cantitativă a stabilității s-a făcut prin:

(a) *măsurarea spectrelor de transmitanță* pe domeniul VIS ($\lambda=400...800\text{nm}$) la momente de timp fixate (imediat după preparare - inițial, 15 minute, 30 minute). Pe baza spectrelor de transmitanță s-a calculat creșterea de transmitanță (ΔT_λ), rel. (1), pentru două lungimi de undă prestabilite: $\lambda = 440 \text{ nm}$, $\lambda = 680 \text{ nm}$, după 15, respectiv, 30 de minute de la prepararea dispersiei, timp în care dispersia a fost păstrată la temperatura camerei.

$$\Delta T_\lambda = \frac{T_i - T_t}{T_i} \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

unde:

T_i – transmitanța inițială (imediat după preparare) a dispersiei [%].

T_t – transmitanța dispersiei după 15 minute, 30 minute [%].

(b) *măsurarea distribuției de particule în dispersie și evaluarea parametrilor statistici*, specifici Dv_{10} , Dv_{50} , Dv_{90} (<https://www.malvern.com/en/support/events-and-training/webinars/W160322DemoMastersizer3000.html>) imediat după prepararea dispersiei, respectiv după 15 și 30 minute de la prepararea dispersiei, timp în care dispersia a fost păstrată la temperatura camerei. S-a calculat variația în parametrul Dv pe intervalul studiat:

$$\Delta Dv = \frac{Dv_i - Dv_t}{Dv_i} \cdot 100 [\%] \quad (2)$$

unde:

Dv_i – valoarea Dv imediat după prepararea dispersiei [%].

Dv_t – valoarea Dv după 15 minute, 30 minute [%].

(c) *Încărcarea superficială a particulelor în dispersie* - evaluarea punctului izo-electric (PZC) prin titrare pH-metrică.

Dispersia fotocatalitică, conform invenției, în legătură cu Fig. 2 are următoarele caracteristici:

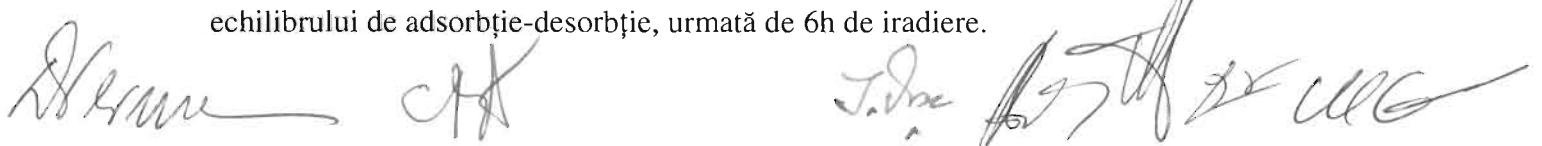
- Stabilitate adecvată aplicației pe un interval de 30 minute:

- Dispersie opacă ($T < 0,6\%$) cu o variație de transmitanță în timp ΔT_λ sub 20%;
 - Variația parametrilor specifici distribuției particulelor în dispersie $\Delta Dv < 15\%$.
- Încărcarea superficială a particulelor în dispersie: s-au identificat patru puncte izoelectrice în domeniul 3,7... 8,11, corespunzând sulfurilor de cupru (3,7; 4,1; 6,8) și TiO_2 (8,1); astfel încărcarea tuturor particulelor este pozitivă la $pH < 3,7$ și negativă la $pH > 8,11$. Datorită soluției de chitosan (preparată în acid acetic), valoarea corespunzătoare pH-ului dispersiei este 3,5...3,6 deci mecanismul de stabilizare este de tip electrosteric.

Dispersia fotocatalitică, conform invenției, poate fi depusă prin diferite tehnici de aplicare la temperatură ambientală (pulverizare, imersie, doctor blade, imprimare etc.) pe o gamă largă de substraturi diferite ca geometrie, compoziție, încărcare superficială/polaritate, inclusiv substraturi cu rezistență termică redusă.

Depunerea dispersiei se poate realiza (conform Bogatu C, Perniu D., Duta A., Challenges in developing photocatalytic inks, Powder Technology 287 (2016) 82–95), de exemplu prin tehnica pulverizării la temperatură ambientală, tehnică avantajoasă cu costuri reduse și impact redus asupra mediului. Tehnica se poate aplica, de exemplu, pentru depunerea dispersiei pe substraturi tip textil hidrofил, dar în egală măsură și pentru substraturi textile hidrofob-oleofobe. Pe substrat se formează straturi subțiri cu proprietăți de autocurățare prin fotocataliză. Depunerea constă în pulverizarea aerosolului care conține picături fine de dispersie fotocatalitică în gazul purtător (aer) pe substratul fix, care poate fi încălzit astfel încât să favorizeze evaporarea accelerată a mediului continuu și formarea unui strat subțire cu proprietăți fotocatalitice. Substratul este în prealabil condiționat astfel încât să favorizeze aderența materialului fotocatalitic depus din dispersia preparată. Instalația de depunere permite controlul următorilor parametri: temperatura de depunere, presiunea gazului purtător, numărul de secvențe de pulverizare, pauza între două pulverizări succesive, viteza de pulverizare. Condițiile pentru depunerea dispersiei fotocatalitice prin pulverizare la temperatura ambientală pe substrat textil sunt, de exemplu: presiunea gazului purtător 1,2...1,4 bar, temperatura substratului 40...50°C, numărul de secvențe de pulverizare: 20...30, pauza între secvențe: 300 s. Straturile fotocatalitice astfel obținute, în legătură cu fig. 3...8, se caracterizează prin:

- distribuție relativ uniformă a materialului fotocatalitic pe substrat (pe fibre/între fibre), după cum reiese din rezultatele analizelor de microscopie electronică de baleiaj și spectroscopie de raze X cu dispersie după energie (EDX) prezentate în fig. 3...8;
- eficiență de fotodegradare/îndepărtare a albastrului de metilen este de 70...80%, în condiții de testare: concentrația albastrului de metilen 4ppm (soluție apoasă), pH natural ($pH=7...7,3$), radiație combinată din domeniile spectrale ultraviolet (UV) și vizibil (VIS) simulând radiația solară (iradianță totală: $10W/m^2$), timp: 1h la întuneric pentru atingerea echilibrului de adsorbție-desorbție, urmată de 6h de iradiere.

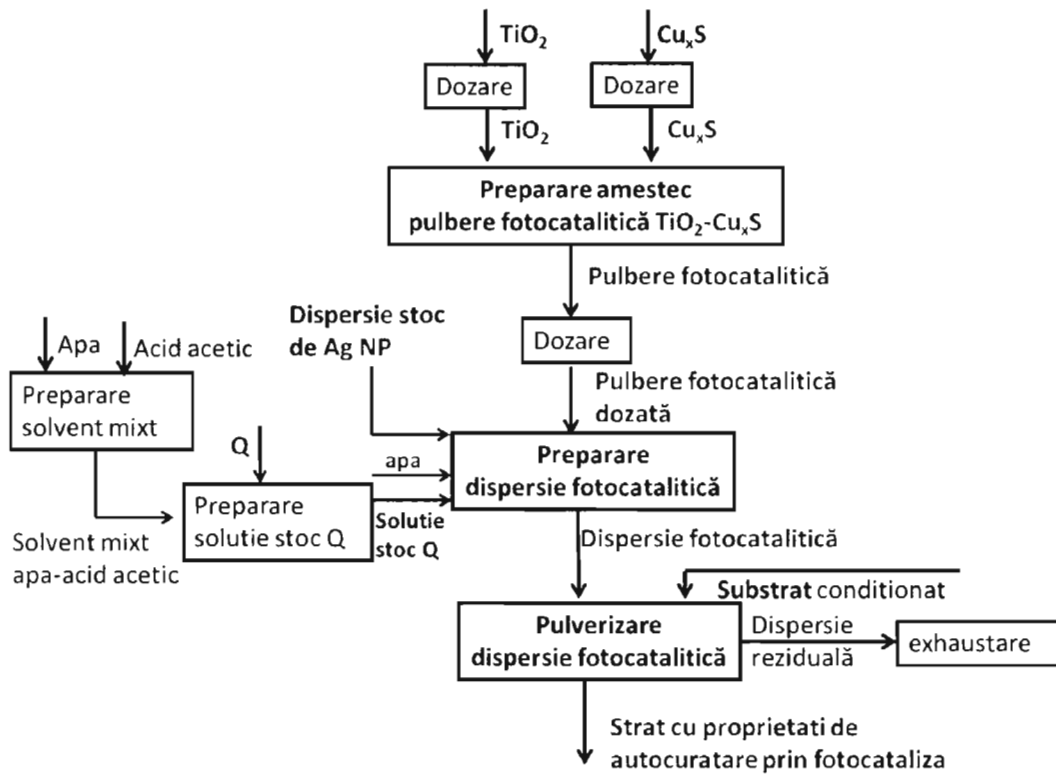


REVENDICĂRI

1. Dispersie fotocatalitică activă în domeniul vizibil al radiației luminoase, *conform invenției, caracterizată prin aceea că* este formată dintr-o pulbere fotocatalitică ca fază dispersată, compusă dintr-un amestec de dioxid de titan (TiO₂) și sulfuri de cupru (Cu_xS, x=1...2) în raport masic TiO₂ : Cu_xS = 10:1 și concentrație în dispersia apoasă finală cuprinsă între 1g/L...10g/L, preferabil între 3g/L...10g/L, *nanoparticule de argint (Ag_{NP})* cu concentrația de 10⁻³...10⁻² g/L în dispersia apoasă finală, *un stabilizator*, chitosan (Q) de concentrație 50...250 mg/L în dispersia apoasă finală, preferabil 50...100 mg/L și *un mediu continuu*, apă distilată.
2. Metodă de obținere a dispersiei fotocatalitice, *conform invenției, caracterizată prin aceea că* are următoarele etape: pregătirea pulberii fotocatalitice prin mărunțirea și amestecarea componentelor TiO₂ și Cu_xS la temperatura ambientală, urmată de pregătirea amestecului stabilizator-mediului continuu prin adăugarea cantității necesare de soluție stoc de chitosan, urmată de agitare la temperatura camerei pentru omogenizare, urmată de umectarea pulberii fotocatalitice prin adăugarea treptată, sub agitare, în picături, de amestec stabilizator-mediului continuu peste pulberea fotocatalitică și agitare la temperatura ambientală, urmată de obținerea dispersiei fotocatalitice de concentrație stabilită prin adăugarea treptată, sub agitare la temperatură ambientală, a amestecului stabilizator-mediului continuu rămas din etapa anterioară, urmată de adăugarea nanoparticulelor de argint sub formă de dispersie apoasă – stoc, sub agitare, la temperatura ambientală, urmată de omogenizarea dispersiei fotocatalitice prin agitare continuă, la temperatura ambientală, urmată de agitare în baia de ultrasunete.

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]



3.

Fig. 1

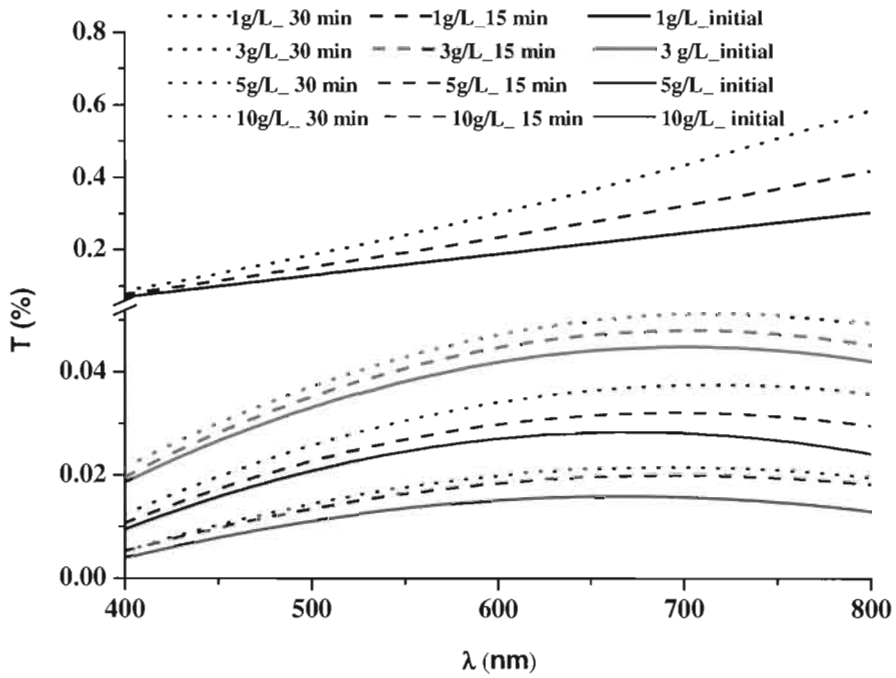


Fig. 2

Handwritten signature

Handwritten signature

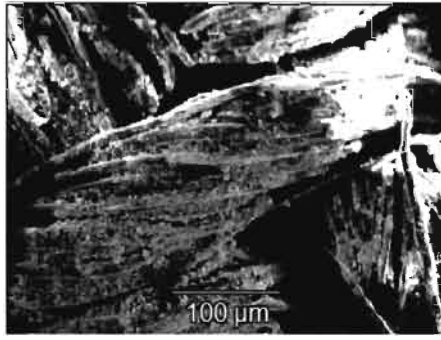


Fig. 3

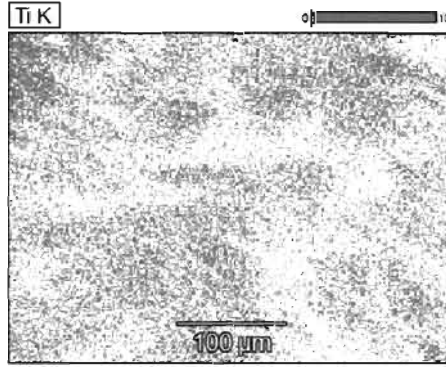


Fig. 4

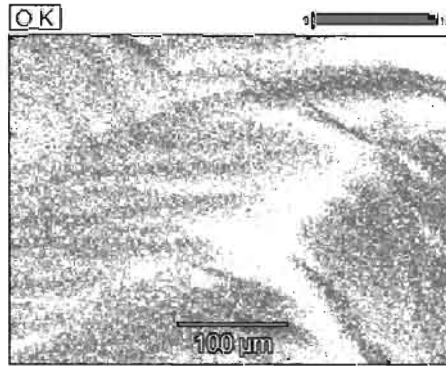


Fig. 5

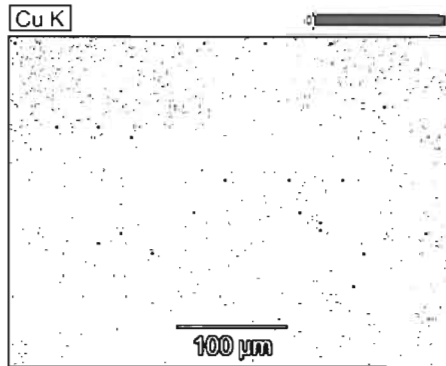


Fig. 6

Handwritten signature

Handwritten signature

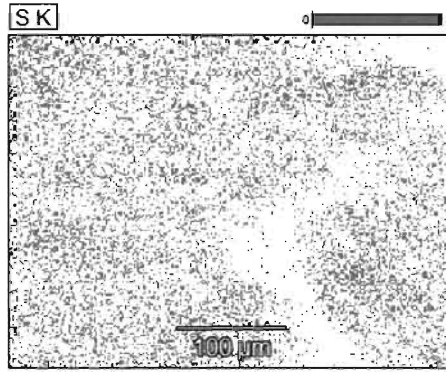


Fig. 7

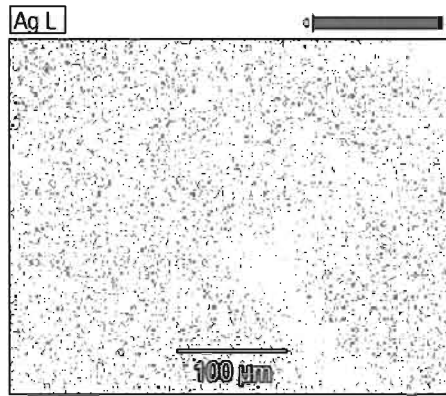


Fig. 8

Handwritten signature

Handwritten signature