



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2017 00707**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/07/2022** BOPI nr. **7/2022**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 9604198 B2; US 9440221 (B2);
MIHALY M., FLEANCU M. C., OLTEANU N.
L., BOJIN D., MEGHEA A., ENĂCHESCU
M., "SYNTHESIS OF GOLD
NANOPARTICLES BY MICROEMULSION
ASSISTED PHOTOREDUCTION METHOD",
COMPTE RENDUS CHIMIE, VOL. 15,
PP. 1012-1021, 2012**

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



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

7 Sunt cunoscute din brevetul **US 9604198 B2** dispersii VIS - fotoactive (manifestă
8 activitate fotocatalitică sub iradiere cu radiație din domeniul vizibil al radiației luminoase) pe
9 bază de compuși de cupru/staniu/vanadiu încorporați în nanoparticule de TiO₂. Aceste
10 dispersii au stabilitate pe perioade îndelungate de timp (6 luni), pot fi depuse pe substrat
11 polimeric de tip PET ca straturi subțiri transparente, rezistente mecanic, termic și la acțiunea
12 radiației UV (ultraviolet). Dispersiile fotocatalitice propuse prezintă dezavantajul că sunt
13 obținute prin tehnica hidrotermală, o tehnică laborioasă care presupune costuri relativ ridicate
14 datorate condițiilor de lucru speciale: temperaturi mari (T = 80...250°C) și presiuni ridicate
15 (p = 0,3...1,3 MPa), precum și timp îndelungat de proces (90...180 min).

16 Mai este cunoscut că dioxidul de titan (TiO₂) este un material semiconductor versatil,
17 cu cost economic acceptabil și cu aplicații multiple, ca de exemplu în purificarea aerului, a
18 apei, în procese de autocurățare, în celulele fotovoltaice, în producerea de hidrogen etc.
19 (**Nakata K., Fujishima A., TiO₂ photocatalysis: Design and applications, Journal of
20 Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, (2012), 169-189**).
21 Limitările utilizării TiO₂ ca fotocatalizator sunt: (a) necesitatea utilizării radiației UV pentru
22 fotoactivare (datorită energiei benzii interzise de 3,0...3,2 eV) și (b) recombinația rapidă a
23 purtătorilor de sarcină (electroni și goluri). Deși sunt cunoscute și alte materiale semiconduc-
24 toare cu proprietăți fotocatalitice, precum SnO₂, WO₃, ZnO, totuși TiO₂ rămâne cel mai utilizat
25 fotocatalizator, activ în domeniul UV al radiației luminoase. Ca alternative pentru înlocuirea
26 TiO₂ sau pentru cuplarea cu acesta în sisteme de tip tandem sunt raportate materiale pe
27 bază de sulfuri de cupru, Cu_xS (x = 1...2), deoarece acestea sunt activate fotochimic sub
28 iradiere cu radiație din domeniul VIS, având energii ale benzii interzise E_g = 1,45...2,5 eV,
29 semnificativ mai mici decât energia benzii interzise a TiO₂. Sulfurile de cupru pot fi obținute
30 în diferite structuri polimorfe (CuS, Cu₂S, Cu₇S₄, Cu₉S₅) și morfologii (microdiscuri, nanopar-
31 ticule, nanofire, nanoflori, nanotuburi etc.) prin tehnici precum: sinteza hidrotermală, solvo-
32 termală, fotochimică, din aerosol și din microemulsie (**Shamraiz U., Hussain A.R., Badshah
33 A., Fabrication and applications of copper sulfide (CuS) nanostructures, Journal of
34 Solid State Chemistry, 238, (2016), 25-41; Gupta V.K., Pathania D., Agarwal S.,
35 Adsorptional photocatalytic degradation of methylene blue onto pectin-CuS
36 nanocomposite under solar light, Journal of Hazardous Materials, 243, (2012), 179-180;
37 Santheep K., Mathew N.P., Masaya R., Preparation and characterization of copper
38 sulfide particles by photochemical method, Materials Letters, 62, (2008), 591-593;
39 Jiang D., Hu W., Wang H., Shen B, Deng Y., Microemulsion template synthesis of
40 copper sulfide hollow spheres at room temperature, Colloids and Surfaces A:
41 Physicochemical and Engineering Aspects, 384, (2011), 228- 232). Sunt raportate sis-
42 teme tandem de tip Cu_xS/TiO₂ sau TiO₂/CuO/Cu_xS/SnO₂ care au dovedit activitate fotocatali-
43 tică în degradarea coloranților (albastru de metilen, metilorange) sub iradiere cu radiație VIS,
44 respectiv UV-VIS (**Andronic L., Isac L., Duta A., Photochemical synthesis of copper
45 sulphide/titanium oxide photocatalyst, Journal of Photochemistry and Photobiology
46 A: Chemistry, 221, (2011), 30-37; Enesca A., Isac L., Duta A., Charge carriers injection
47 în 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 temperatura de lucru ridicată $T = 200...400^{\circ}\text{C}$, 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@TiO₂ 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/TiO₂ 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 atracție 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 electroliti (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 (Fasaki I., Siamos K., Arin M., Lommes P., Driessche L.V., Hopkins S.C., Glowacki B.A., Arabatzis I. *“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 TiO_2 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*, **US 9440221B2/2016**; Bogatu C., Perniu D., Duta A., *Challenges in developing photocatalytic inks*, *Powder Technology*, **287**, (2016), 82-95). Dezavantajul utilizării

1 polimerilor/polielectroliților este că pot bloca activitatea fotocatalitică a particulelor (în
2 dispersie sau imobilizate pe substrat) sau pot fi degradați la iradiere, modificând eficiența
3 procesului de fotodegradare a poluantului testat. Astfel, optimizarea cantității de stabilizator
în dispersie ia în considerare stabilitatea dispersiei și menținerea activității fotocatalitice.

5 Mai este cunoscut că stabilizarea eficientă a dispersiilor de TiO_2 se poate realiza cu
adaos de chitosan conform unui mecanism electrosteric (Suarez Meraz K.A., Ponce Vargas
7 S., Lopez Maldonado J.T., Cornejo Bravo J.M., Oropeza Guzman M.T., Lopez
Maldonadoelectro E.A, *Chitosan as a potential stabilizing agent for titania nanoparticle
9 dispersions for preparation of multifunctional cotton fabric*, Carbohydrate Polymers,
154, (2016),167-175; Suarez Meraz K.A., Ponce Vargas S., Lopez Maldonado J.T.,
11 Cornejo Bravo J.M., Oropeza Guzman M.T., Lopez Maldonadoelectro E.A., *Eco-friendly
innovation for nejayote coagulation-flocculation process using chitosan: Evaluation
13 through zeta potential measurements*, Chemical Engineering Journal, 284, (2016), 536-
542). Dispersiile astfel obținute sunt ușor de restabilizat prin agitare, iar straturile depuse din
15 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 și rol
17 de liant, asigurând aderența fotocatalizatorului la substrat (*Titanium oxide dispersion
liquid, titanium oxide coating liquid, and photocatalyst coating film*, US
19 9440221B2/2016). Dezavantajul constă în utilizarea unor cantități mari de apă oxigenată
pentru solubilizarea chitosanului la temperaturi ridicate.

21 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
23 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
25 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.,
27 *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-
29 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
31 suprafețe hidrofobe/oleofobe, așa cum sunt fibrele polimerice, reprezintă o problemă mult
mai complexă, deoarece substraturile textile, naturale sau polimerice, prezintă rezistență
33 termică scăzută, și, implicit, necesită metode de depunere la temperatură apropiată de
temperatura mediului ambiant. Depunerea dispersiei la temperatura mediului ambiant prin
35 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
37 amorphous TiO_2 thin films on flexible textile substrates*, Ceramics International 41,
(2015), 9177-9182; Twu M.J., Chiou A.H., Hu CC, Hsu C.Y., Kuo C.G., *Properties of TiO_2
39 films deposited on flexible substrates using direct current magnetron sputtering and
using high power impulse magnetron sputtering*, Polymer Degradation and Stability
41 117, (2015), 1-7), iar metodele chimice au cost ridicat sau, în general, conduc la obținerea
de straturi subțiri predominant amorse și/sau la emisii de compuși organici volatili (Fasaki I.,
43 Siamos K., Arin M., Lommens P., Van Driessche I., Hopkins S., Glowacki B.A.,
Arabatzis I., *Ultrasound assisted preparation of stable water - based nanocrystalline
45 TiO_2 suspensions for photocatalytic applications of inkjet-printed films*”, Applied
Catalysis A: General, 411-412, (2012), 60-69).

RO 132549 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în 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	1 3
Dispersia fotocatalitică conform invenției 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 extind 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.	5 7 9
Metoda de obținere conform invenției 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.	11 13
Dispersia fotocatalitică, 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;	15
- conține un stabilizator care nu afectează semnificativ activitatea fotocatalitică;	17
- poate fi depusă pe substraturi flexibile, cu rezistență termică redusă, cu încărcare superficială/polaritate diversă fără a utiliza aditivi de tip liant;	19
- 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.	21 23
Metoda de obținere a dispersiei fotocatalitice, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:	25
- are loc cu consum redus de materiale și energie;	
- implică operații simple și nu necesită echipamente specializate;	27
- nu are impact semnificativ asupra mediului.	
Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...8;	29
- fig. 1, fluxul tehnologic de obținere și depunere a dispersiei fotocatalitice;	31
- fig. 2, spectre de transmitanță pentru dispersia fotocatalitică;	
- fig. 3, imagine de microscopie electronică de baleiaj pentru stratul obținut prin pulverizarea dispersiei fotocatalitice pe material textil;	33
- fig. 4, distribuția elementului titan (Ti) pe suprafața stratului obținut prin pulverizarea dispersiei fotocatalitice pe material textil (mapare EDX);	35
- fig. 5, distribuția elementului oxigen (O) pe suprafața stratului obținut prin pulverizarea dispersiei fotocatalitice pe material textil (mapare EDX);	37
- fig. 6, distribuția elementului cupru (Cu) pe suprafața stratului obținut prin pulverizarea dispersiei fotocatalitice pe material textil (mapare EDX);	39
- fig. 7, distribuția elementului sulf (S) pe suprafața stratului obținut prin pulverizarea dispersiei fotocatalitice pe material textil (mapare EDX);	41
- fig. 8, distribuția elementului argint (Ag) pe suprafața stratului obținut prin pulverizarea dispersiei fotocatalitice pe material textil (mapare EDX).	43
Dispersia fotocatalitică activă în domeniul vizibil al radiației luminoase, conform invenției, este formată din:	45
1. O pulbere fotocatalitică ca fază dispersată, compusă dintr-un amestec de dioxid de titan (TiO_2) și sulfuri de cupru (Cu_xS , $x = 1..2$) în raport masic TiO_2 : $\text{Cu}_x\text{S} = 10:1$.	47

RO 132549 B1

- 1 Concentrația de pulbere fotocatalitică în dispersia apoasă este cuprinsă între 1...10 g/L,
preferabil între 3...10g/L.
- 3 2. Nanoparticule de argint (AgNP), cu concentrația de 10^{-3} ... 10^{-2} mol/L în dispersia
apoasă finală.
- 5 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.
- 7 4. Un mediu continuu, apă distilată.
- 9 Pulbera 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***
11 ***TiO₂ 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
13 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
15 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.
- 17 Nanoparticulele de argint (AgNP) se prepară ca dispersie apoasă - stoc în concen-
trație 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.,**
19 ***Enachescu M., *Synthesis of gold nanoparticles by microemulsion assisted****
photoreduction method, Comptes Rendus Chimie, 15, (2012), 1012-1021).
- 21 Chitosanul (Q) este un biopolimer care asigură stabilizarea dispersiei conform
mecanismului de stabilizare electrosterică. Chitosanul este insolubil în apă dar este solubil
23 în soluții de acid acetic; de aceea se prepară preliminar soluții stoc cu concentrația 0,5...1%
(g chitosan/100 mL soluție), obținute prin dizolvarea chitosanului pulbere într-un solvent mixt
25 apă distilată-acid acetic, concentrația acidului acetic fiind de 1% (v/v).
- 27 Metoda de obținere a dispersiei fotocatalitice, conform invenției, în legătură cu fig. 1,
constă în parcurgerea următoarelor etape:
- 29 - 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;
- 31 - pregătirea amestecului stabilizator-mediu continuu prin adăugarea cantității nece-
sare de soluție stoc de chitosan, urmată de agitare la temperatura camerei timp de 3-5 min,
pentru omogenizare;
- 33 - umectarea pulberii fotocatalitice prin adăugarea treptată, sub agitare, în picături, a
amestecului stabilizator-mediu continuu (de exemplu, aproximativ 1...2 mL amestec pentru
35 prepararea a 50 mL dispersie având concentrația de 5 g/L fază dispersată) peste pulbera
fotocatalitică și agitare magnetică la temperatura ambientală timp de 5 min;
- 37 - obținerea dispersiei fotocatalitice de concentrație stabilită (de exemplu, 3...10 g/L)
prin adăugarea treptată, sub agitare la temperatură ambientală, a amestecului stabilizator-
39 mediu continuu rămas din etapa anterioară;
- 41 - 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 disper-
sia finală de 10^{-3} ... 10^{-2} g/L. Adăugarea se face sub agitare, la temperatura ambientală;
- 43 - omogenizarea dispersiei fotocatalitice prin agitare continuă viguroasă, la
temperatura ambientală, timp de 10-15 min, urmată de agitare în baia cu ultrasonare timp
45 de 2 h.
- 47 Dispersia fotocatalitică, conform invenției, răspunde cerinței de stabilitate pe un inter-
val de timp predefinit, adaptabil aplicației, de exemplu 30 min. În fig. 2 sunt prezentate
rezultatele evaluării stabilității pentru un exemplu de dispersii cu concentrații 1...10 g/L în
49 fază dispersată. Aprecierea cantitativă a stabilității s-a făcut prin:

RO 132549 B1

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

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

unde:

T_i - transmitanță inițială (imediat după preparare) a dispersiei [%].

T_f - transmitanță dispersiei după 15 min, 30 min [%].

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 min de la prepararea dispersiei, timp în care dispersia a fost păstrată la temperatura camerei. S-a calculat variația în parametrul Dv pe intervalul studiat:

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

unde:

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

Dv_f - valoarea Dv după 15 min, 30 min [%].

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 min:

- 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 în 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 hidrofil, 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

RO 132549 B1

1 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
3 favorizeze aderența materialului fotocatalitic depus din dispersia preparată. Instalația de
depunere permite controlul următorilor parametri: temperatura de depunere, presiunea
5 gazului purtător, numărul de secvențe de pulverizare, pauza între două pulverizări succesive,
viteza de pulverizare. Condițiile pentru depunerea dispersiei fotocatalitice prin pulverizare
7 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:
9 20...30, pauza între secvențe: 300 sec. Straturile fotocatalitice astfel obținute, în legătură cu
fig. 3...8, se caracterizează prin:

11 - distribuție relativ uniformă a materialului fotocatalitic pe substrat (pe fibre/între fibre),
după cum reiese din rezultatele analizelor de microscopie electronică de baleiaj și
13 spectroscopie de raze X cu dispersie după energie (EDX) prezentate în fig. 3...8;

15 - eficiență de fotodegradare/îndepărtare a albastrului de metilen de 70...80%, în
condiții de testare: concentrația albastrului de metilen 4 ppm (soluție apoasă), pH natural (pH
= 7...7,3), radiație combinată din domeniile spectrale ultraviolet (UV) și vizibil (VIS) simulând
17 radiația solară (iradianța totală: 10 W/m²), timp: 1 h la întuneric pentru atingerea echilibrului
de adsorbție-desorbție, urmată de 6 h de iradiere.

RO 132549 B1

Revendicări

1. Dispersie fotocatalitică activă în domeniul vizibil al radiației luminoase pe bază de TiO_2 și Cu_xS , $x = 1...2$, **caracterizată prin aceea că**, este formată dintr-o pulbere fotocatalitică ca fază dispersată, compusă dintr-un amestec de TiO_2 și Cu_xS , $x = 1...2$ în raport masic $\text{TiO}_2:\text{Cu}_x\text{S} = 10:1$ și concentrație în dispersia apoasă finală cuprinsă între $1...10$ g/L, preferabil între $3...10$ g/L, nanoparticule de argint cu concentrația de $10^{-3}...10^{-2}$ g/L în dispersia apoasă finală, un stabilizator, chitosan de concentrație $50...250$ mg/L în dispersia apoasă finală, preferabil $50...100$ mg/L și un mediu continuu, apă distilată. 3 5 7 9
2. Metodă de obținere a dispersiei fotocatalitice, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde următoarele etape: 11
- pregătirea pulberii fotocatalitice prin mărunțirea și amestecarea componentelor TiO_2 și Cu_xS la temperatura ambientală, timp de 48 h; 13
 - pregătirea amestecului stabilizator-mediului continuu prin adăugarea de soluție de chitosan, urmată de agitare la temperatura camerei timp de $3...5$ min, pentru omogenizare; 15
 - umectarea pulberii fotocatalitice prin adăugarea treptată, sub agitare, în picături, a amestecului stabilizator-mediului continuu peste pulberea fotocatalitică și agitare magnetică la temperatura ambientală timp de 5 min când se obține dispersia fotocatalitică de concentrație stabilită de exemplu, $3...10$ g/L prin adăugarea treptată, sub agitare, la temperatură ambientală, a amestecului stabilizator-mediului continuu rămas din etapa anterioară; 17 19 21
 - adăugarea sub agitare, la temperatura ambientală a nanoparticulelor de argint sub formă de dispersie apoasă - stoc având concentrația $10^{-3}...10^{-2}$ mol/L, pentru a obține concentrația în dispersia finală de $10^{-3}...10^{-2}$ g/L; 23
 - omogenizarea dispersiei fotocatalitice prin agitare continuă viguroasă, la temperatura ambientală, timp de $10-15$ min, urmată de agitare în baia cu ultrasonare timp de 2 h. 25

(51) Int.Cl.

B01J 21/00 (2006.01);

B01J 21/06 (2006.01);

B01D 53/86 (2006.01)

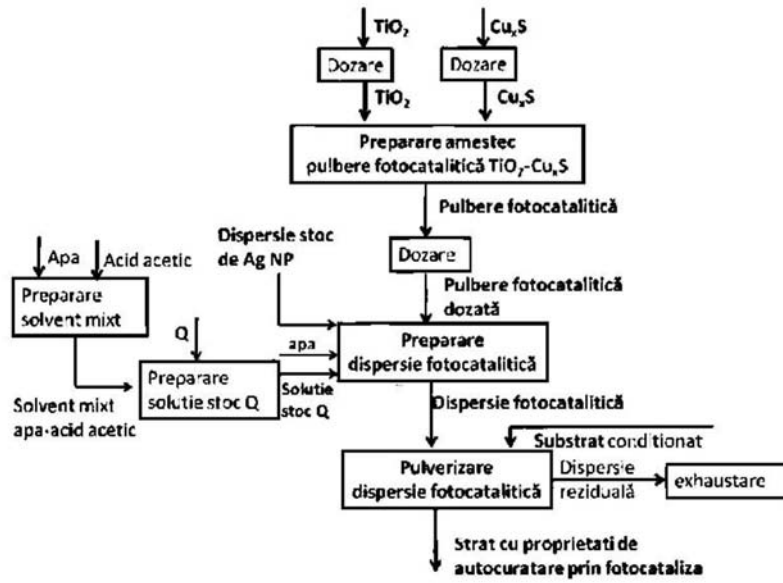


Fig. 1

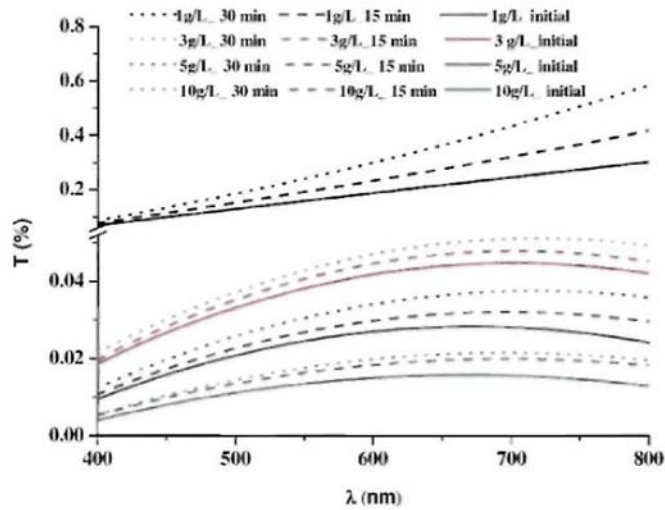


Fig. 2

(51) Int.Cl.

B01J 21/00 (2006.01);

B01J 21/06 (2006.01);

B01D 53/86 (2006.01)

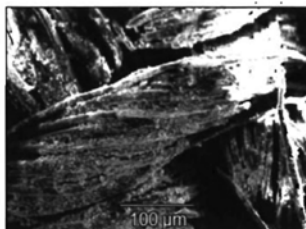


Fig. 3

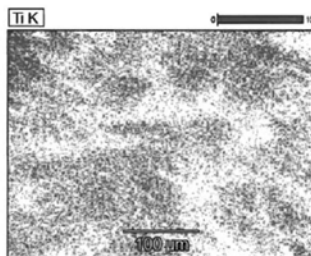


Fig. 4

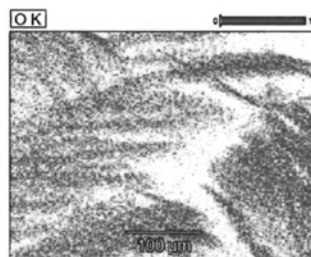


Fig. 5

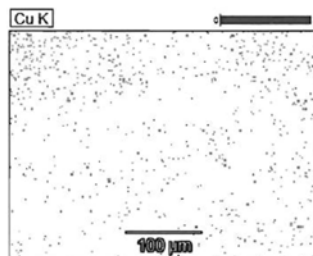


Fig. 6

(51) Int.Cl.

B01J 21/00 (2006.01);

B01J 21/06 (2006.01);

B01D 53/86 (2006.01)

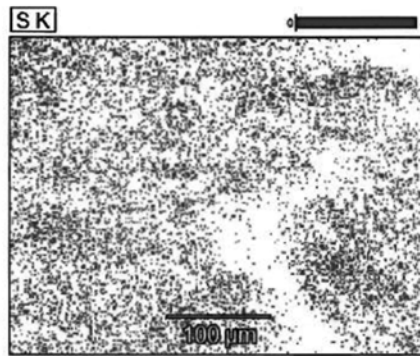


Fig. 7

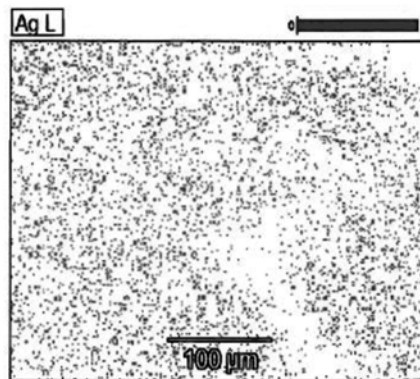


Fig. 8

