



(11) RO 134047 A2

(51) Int.Cl.

C04B 14/30 (2006.01),  
C04B 28/02 (2006.01),  
C04B 28/12 (2006.01),  
B01D 53/86 (2006.01),  
B01D 53/94 (2006.01),  
B01J 21/06 (2006.01)

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00793**

(22) Data de depozit: **11/10/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/04/2020** BOPI nr. **4/2020**

(71) Solicitant:  
• **BUCUREŞTEANU RĂZVAN CĂTĂLIN,**  
STR. PEŞTERA SCĂRIŞOARA NR.1A,  
BL.701A, SC.A, AP.26, SECTOR 6,  
BUCUREŞTI, B, RO

(72) Inventorii:  
• **BUCUREŞTEANU RĂZVAN CĂTĂLIN,**  
STR. PEŞTERA SCĂRIŞOARA NR.1A,  
BL.701A, SC.A, AP.26, SECTOR 6,  
BUCUREŞTI, B, RO

(74) Mandatar:  
**ROMINVENT S.A.,**  
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,  
SECTOR 1, BUCUREŞTI

(54) **COMPOZIȚIE DE GLAZURĂ CERAMICĂ FOTOCATALITICĂ BIOCIDĂ, ȘI METODĂ FOTOCATALITICĂ PENTRU DEZINFECȚIA SUPRAFEȚELOR PRODUSELOR CERAMICE, A OBIECTELOR DIN PORȚELAN SANITAR ȘI A CELOR ACOPERITE CU PLĂCI CERAMICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compozitie de glazură ceramică fotocatalitică, biocidă, și la o metodă fotocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar și a celor acoperite cu plăci ceramice, folosită la realizarea dezinfecției antimicrobiene din zonele în care există pericolul apariției și răspândirii germenilor microbieni. Compoziția conform inventiei acoperă prin glazurare suprafața produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar și suprafața plăcilor ceramice, fiind realizată din feldspat, nisip, dolomită, oxizi alcalini și alcalino-pământoși, borax, și se adaugă în proporție de masă, între 3% până la 20% părți de agent fotocatalitic biocid format din particule de oxizi metalici semiconductori, de tipul TiO<sub>2</sub> sau ZnO, dopați în proporție între 0,7% până la 4,5% cu ioni de Ag sau Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn, iar glazura ceramică preparată conform inventiei se aplică

pe suprafața obiectelor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar și suprafața plăcilor ceramice. Metoda catalitică, în conformitate cu inventia, activează acțiunea biocidă a agentului fotocatalitic prin iradierea glazurii ceramice cu radiație din domeniul vizibil, având lungimi de undă între 450 nm și 500 nm, determinând apariția speciilor reactive ale oxigenului singlet ROS (de tip O<sub>2</sub><sup>1</sup> Δ<sub>g</sub> sau O<sub>2</sub><sup>1</sup> Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>), specii care au o acțiune biocidă și dezinfecțantă, obținându-se în acest fel un proces de dezinfecție al suprafețelor interioare controlat, reglabil prin intensitatea luminoasă în funcție de necesitățile de dezinfecție, reproductibil, fără influența factorilor externi luminoși.

Revendicări: 8

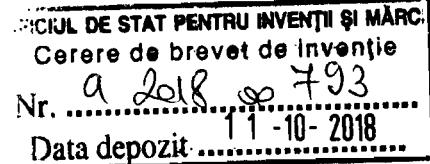
Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



RO 134047 A2

**COMPOZIȚIE DE GLAZURĂ CERAMICĂ FOTOCATALITICĂ BIOCIDĂ ȘI O  
METODĂ FOTOCATALITICĂ PENTRU DEZINFECTIA SUPRAFETELOR  
PRODUSELOR CERAMICE, A OBIECTELOR DIN PORȚELAN SANITAR ȘI A CELOR  
ACOPERITE CU PLĂCI CERAMICE**

DESCRIERE



Prezenta inventie se referă la o **Compoziție de glazură ceramică fotocatalitică biocidă și o Metodă fotocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar și a celor acoperite cu plăci ceramice**, compoziție de glazură ceramică fotocatalitică biocidă cu care se acoperă prin glazurare suprafața produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar și a plăcilor ceramice și care este realizată pe bază de feldspat, nisip, dolomită, oxizi alcalini și alcalino-pământoși, borax și la care se adaugă în proporție de masă, raportată la masa totală a compoziției, între **3% până la 20% părți** de agent fotocatalitic biocid format din particule de oxizi metalici semiconductori de tipul **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO**, dopați în structura lor cristalină cu ioni de metale tranziționale ca **Ag**, sau **Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn**. Ionii de metale tranziționale ca **Ag**, sau **Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn** sunt adăugați ca dopanți în structura cristalină a oxizilor metalici semiconductori de tipul **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO** în proporții cuprinse între **0.7% și până la 4,5% părți din masa oxidului metalic semiconductor**, părțile fiind exprimate în greutate de masă. Prin dopaj se modifică energia benzii interzise. În acest fel oxizii metalici semiconductori pot fi excitați de radiația luminoasă din spectrul vizibil și pot declanșa o serie de fenomene cu proprietăți fotocatalitice biocide dezinfecțante. Glazura ceramică fotocatalitică biocidă se aplică prin tehnologiile cunoscute pe suprafața produselor ceramice, a obiectelor de porțelan sanitar sau pe suprafața plăcilor ceramice. Se mai descrie și o **metodă fotocatalitică de activare** a fotosensibilizatorului de oxid metalic semiconductor dopat, dispersat în compoziția din glazura ceramică fotocatalitică biocidă descrisă mai sus, metodă ce folosește lămpile de iluminat interior cu LED, care emit și cuante din domeniul spectral vizibil cu lungimă de undă cuprinsă **între 450 și 550 nm** și cu care se iradiază glazura ceramică fotocatalitică biocidă ce este aplicată pe **suprafețele produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar sau pe plăcile ceramice**, conform descrierii din prezenta inventie. Prin această metodă, ce folosește iradierea permanentă, sau intermitentă, în funcție de necesități, se realizează activarea fotocatalitică a oxidului metalic semiconductor dopat și dispersat în compoziția din glazura ceramică. Lumina ce iradiază glazura ceramică generează la nivelul oxidului metalic semiconductor din glazură inițierea procesului chimic de fotocataliză. Procesul chimic de fotocataliză generat de fotosensibilizantul de tip oxid

metalic semiconductor dopat și dispersat în compoziția de glazură ceramică aplicată pe **suprafețele produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar sau pe suprafața plăcilor ceramice** are rol de a realiza fenomenul de dezinfecție biocidă asupra microorganismelor ce vin în contact cu glazura ceramică. Prin folosirea acestei compozitii de glazură ceramică și a metodei de activare, descrise în prezenta invenție, se realizează protecția și dezinfecția antimicrobiană și antifungică a **suprafețelor produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar sau a suprafeței plăcilor ceramice** din cabinele medicale, spitale, școli, industrie alimentară, în general în toate zonele în care există pericolul apariției și răspândirii germenilor microbieni.

Oxizii metalici semiconductori au rol de fotosensibilizator în reacțiile fotocatalitice. Efectul fotocatalitic este determinat de energia benzii interzise. Pentru oxizii metalici semiconductori de tipul **TiO<sub>2</sub>** sau de **ZnO** energia benzii interzise este de **3.2 eV - 3.3 eV**, și corespunde domeniului spectral ultraviolet apropiat, cu lungimi de unde de **360 nm – 380 nm**. Generarea reacțiilor chimice fotocatalitice se obține când oxidul metalic semiconductor de tip **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO**, este excitat de energia luminoasă egală sau mai mare decât lărgimea benzii interzise. Se cunoaște efectul și modul de acțiune în terapia fotodinamică a fotosensibilizatorilor ce se bazează pe reacții fotochimice. Aceste reacții sunt declanșate de interacțiunea unei substanțe fotosensibile cu lumina cu o anumită lungime de undă, și formează specii reactive ale oxigenului singlet de tip **ROS** (de tip  $O_2 ^1\Delta_g$  sau  $O_2 ^1\Sigma_g^+$ ). Acțiunea dezinfectantă a fotosensibilizatorilor de oxizi metalici semiconductori de tipul **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO** se realizează prin apariția acestui mecanism fotocatalitic, declanșat de interacțiunea agentului fotosensibilizant, ce conține oxizi metalici semiconductori de tipul **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO**, cu lumina cu o anumită lungime de undă, în urma căreia apar speciile reactive de oxigen – oxigen singlet **ROS**, specii reactive cu rol determinant în distrugerea microorganismelor, și care conferă acestor specii reactive rol bactericid și antifungic.

Prin **ROS (Reactive oxygen species)** se înțeleg speciile de radicali oxigen reactiv apărute ca urmare a transferului de electroni de la substratul semiconductor la moleculele libere de oxigen, mult mai reactive față de moleculele organice din structura peretelui celular al microorganismelor, decât oxigenul molecular în sine.

Se obține în acest fel un proces de dezinfecție al suprafețelor interioare controlat, reglabil prin intensitatea luminoasă, în funcție de necesitățile de dezinfecție și reproductibil, fără a fi influențat de variația factorilor externi luminoși.

La oxizii metalici semiconductori se poate modifica energia benzii interzise printr-un procedeu chimic de impurificare cu ioni metalici, procedeu denumit **dopare chimică a cristalelor de oxid metalic semiconductor**. Prin procedeu chimic de dopare se introduce în structura cristalului de oxid metalic semiconductor de tip **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO** atomi de metale tranziționale de



tipul Ag, sau Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn. Aceste impurități, sub formă de ioni metalici, introduși în structura cristalului de oxid metalic prin dopare chimică, modifică energia benzii interzise și deplasează către spectrul vizibil lungimea de undă a radiației electromagnetice necesară activării photocatalitice a oxizilor metalici semiconductori dopați. Mai exact, radiațiile electromagnetice din **domeniul spectral vizibil cu lungimi de unde cuprinse între 450 și 500 nm** declanșează procesele chimice photocatalitice la nivelul oxizilor metalici semiconductori de tipul TiO<sub>2</sub> sau ZnO, ce au fost dopați chimic cu ioni de metale tranziționale de tipul Ag, sau Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn

**Unul dintre primele exemple de aplicare a photocatalizei semiconductoare ca metodă de dezinfecție a fost lucrarea lui Matsunaga și colab. [T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, N. Nakarnura, T. Komine, f~Q1 Appl. Environ. Microbiol. 54 (1988) pag 1330].** Ei au reușit să demonstreze că particulele de TiO<sub>2</sub> prin iradierea lor cu lumină în spectrul ultraviolet au fost eficiente în foto-distrugerea bacteriilor, cum ar fi *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* și *Escherichia coli*, și că acțiunea de foto-distrugere a fost asociată cu reducerea nivelului CoA intracelular prin fotooxidare. **In alt studiu Cushnie și colab. [T. P. T. Cushnie, P. K. J. Robertson, S. Officer, P. M. Pollard, R. Prabhu, C. McCullagh, J. M. C. Robertson Photobactericidal effects of TiO<sub>2</sub> thin films at low temperatures – A preliminary study J. Photoch. Photobio. A, 216 (2010), pp. 290-294]** au demonstrat și evaluat eficacitatea antibacteriană foarte bună a TiO<sub>2</sub> anatasat, activat de UV asupra *Staphylococcus aureus* inclusiv în experimente efectuate la temperaturi joase. In alt studiu U. Joost și colab. [U. Joost, K. Juganson, M. Visnapuu, M. Mortimer, A. Kahru, E. Nõmmiste, U. Joost, V. Kisand, A. Ivask, Photocatalytic antibacterial activity of nano-TiO<sub>2</sub> (anatase)-based thin films: effects on *Escherichia coli* cells and fatty acids, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology (2014)] au demonstrat eficacitatea deosebită a TiO<sub>2</sub> activat photocatalitizat de UV ca agent bactericid asupra *Escherichia coli*. In alt studiu din 2015 Fagan arată că TiO<sub>2</sub> simplu sau dopat cu Ag, sau Au, Cu, Ni are excelente proprietăți bactericide photocatalitice și explică mecanismul de acțiune photocatalitic biocid al TiO<sub>2</sub> [Fagan, R. et al.,(2015) A review of solar and visible light active TiO<sub>2</sub> photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern, Materials Science in Semiconductor Processing, vol.42, pp. 2-14]

În brevetul : **DE202015000762U** se descrie un model de panou universal pentru lămpi acoperit cu TiO<sub>2</sub> și care are funcție de neutralizare a mirosurilor și funcție de igienizare. În brevetul **WO2011/113692A1** se descrie un procedeu de producere a panourilor de plastic acoperite cu TiO<sub>2</sub> photocatalitic cu proprietăți biocide. În Brevetul **US 20140205546A1** se descrie realizarea unui film polimeric subțire cu TiO<sub>2</sub> dopat cu argint

Dezavantajul major al acestor aplicații de dezinfecții photocatalitice este dat de faptul că



folosesc pentru activare fotocatalitică fie **radiația UV** – care este periculoasă pentru om – fie radiația naturală dată de **lumina solară** cu un randament cuantic foarte mic. Din această cauză, fotodezinfecția cu TiO<sub>2</sub> are numai aplicații care pot fi tolerate în perioade de contact lungi și unde există lumină solară abundantă, dar randamentele cuantice, ca și eficacitatea procesului de dezinfecție, înregistrează fluctuații date de intensitatea radiației solare.

În brevetul **WO9805601** se descrie un liant hidraulic, o compoziție de ciment, un amestec uscat de beton arhitectural care conține particule fotocatalizate care sunt capabile să oxideze substanțe poluante în prezența umidității ușoare a aerului și a mediului, adăugate în cea mai mare parte a materialului. Un photocatalizator preferat este dioxidul de titan. Aceste produse sunt preparate prin simpla adăugare a photocatalizatorului la formularea dorită și apoi amestecarea conform oricărei tehnici cunoscute în domeniu prin utilizarea atât a unui mixer automat, cât și manual. Pe măsură ce se adaugă TiO<sub>2</sub> la formula reală a betonului, inclusiv apa adăugată, timpul de amestecare necesar pentru a obține orice dispersie rezonabilă trebuie să fie lung. Dezavantajul major al acestei tehnici este dat de faptul că pentru activarea fotosensibilizantului este necesară iradierea lui cu lumină din domeniul UV-A, ce se află în cantități mici în radiația luminoasă.

În brevetul **EP0633064B1** se descrie un compozit photocatalizator cuprinzând un substrat având particule fotocatalizatoare cum ar fi oxidul de titan aderent pe acesta printr-un adeziv mai puțin degradant și un procedeu de producere a acestui compozit. Adezivul mai puțin degradant este un compus de siliciu sau ciment. Substraturile care urmează a fi utilizate includ ceramică, pahare, materiale plastice, elastomer, lemn, hârtie și articole metalice. Mai mult, acest brevet oferă o compoziție de acoperire cuprinzând și o dispersie de particule de catalizator foto și un adeziv într-un solvent. Dezavantajul major al acestei tehnici este dat de faptul că pentru activarea fotosensibilizantului este necesar să se iradieze cu lumină din domeniul UV-A, ce se află în cantități mici în radiația luminoasă.

În brevetul **US2006/01 16279** se dezvăluie o metodă de preparare a unui compozit pe bază de oxizi metalici semiconductori precum dioxidul de titan care se mixează cu un material anorganic cum ar fi silice sau o sare de acid Bronsted, de preferință fosfat. Particulele composite sunt produse prin amestecare uscată în condiții specifice determinate prin selectarea unor parametri adecvați. Dezavantajul major al acestei tehnici este dat de faptul că pentru activarea fotosensibilizantului este necesar să se iradieze cu lumină din domeniul UV-A, ce se află în cantități mici în radiația luminoasă.

Dezavantajul major al acestor aplicații de dezinfecții fotocatalitice este dat de faptul că folosesc pentru activare fotocatalitică fie **radiația UV** – care este periculoasă pentru om – fie radiația naturală dată de **lumina solară** și din această cauză are un randament cuantic foarte mic,

având în vedere faptul că radiația solară conține mai puțin de 5% fotoni cu lungimi de undă specifice ce activează fotosensibilizatorii cu TiO<sub>2</sub>. Din această cauză, fotodezinfecția cu TiO<sub>2</sub> are numai aplicații care pot fi tolerate în perioade de contact lungi și unde există lumină solară abundantă, dar randamentele cunatice, ca și eficacitatea procesului de dezinfecție, înregistrează fluctuații date de intensitatea radiației solare.

În cererea de brevet A2017 00801 se descrie o compoziție de vopsea lavabilă ce conține ca pigment oxid metalic semiconductor de tipul TiO<sub>2</sub> sau ZnO dopat cu metale tranzitionale precum Ag, Cu, Co, Cr, Mn, Ni, Fe obținându-se o compoziție de vopsea lavabilă cu proprietăți photocatalitice, precum și o metodă photocatalitică de activare a compozitiei photocatalitice. Această compozitie are o foarte bună activitate photocatalitică biocidă și dezinfectantă. Dezavantajul acestei metode și compozitiei este dat de faptul ca vopseau – compozitia lavabilă nu este aderenta pe obiectele ceramice și plăcile ceramice.

Prezenta invenție **Compoziție de glazură ceramică photocatalitică biocidă și o Metodă photocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar și a celor acoperite cu plăci ceramice** rezolvă aceste probleme tehnice prin realizarea unei compozitii de glazură ceramică photocatalitică biocidă aplicată pe suprafețele **produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar sau pe suprafețele plăcilor ceramice**, glazură ceramică care conține în compozitie ei pigmenti cu acțiune photocatalitică bactericidă realizată pe bază de oxizi metalici semiconductori de tipul **TiO<sub>2</sub>** dopat sau **ZnO** dopat cu metale tranzitionale de tipul **Ag** sau **Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn**. Folosind radiația luminoasă din spectrul vizibil, se descrie și o **metodă photocatalitică de activare** a particulelor fotosensibilizante din compozitia glazurii ceramice care a fost aplicată pe suprafața **produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar sau pe suprafața plăcilor ceramice**. În metoda de activare photocatalitică din prezenta invenție, lumina folosită este emisă în domeniul spectral vizibil, având lungimi de undă cuprinse între 450 nm și 500 nm. Această radiație luminoasă este emisă de lămpile de iluminare din încăperile respective și iradiază glazura ceramică depusă pe suprafețele **produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar sau pe suprafețele plăcilor ceramice**. Prin iradierea glazurii ceramice se activează photocatalitic oxizii metalici semiconductori de **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO**, dopați cu **Ag** sau **Au, Cu, Ni, Fe, Cr, Co, Mn**. Radiația electromagnetică, emisă prin metoda descrisă din prezenta invenție, inițiază procesul chimic photocatalitic generat de fotosensibilizatori din oxid metalic semiconductor dispersați în compozitia de glazură ceramică. Procesul chimic photocatalitic, declanșat prin metoda descrisă în prezenta invenție, apare la suprafața glazurii ceramice și are funcție de dezinfecție biocidă a suprafețelor **produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar sau a suprafețelor plăcilor ceramice**, suprafețe ce au fost acoperite cu glazura ceramică preparată conform descrierii

din prezenta invenție.

**Prima problemă tehnică** pe care o rezolvă prezenta invenție constă în obținerea unei compozitii de glazură ceramică cu funcție fotocatalitică biocidă și care este compusă din ingredienți pe bază de feldspat, nisip, dolomită, oxizi alcalini și alcalino-pământoși, borax, plastificanți, pigmenti de culoare și la care se adaugă în proporție de masă, raportată la masa totală a compozitiei, între 3% până la 20% părți de pigment sub formă de agent fotocatalitic biocid, părți formate din particule de oxizi metalici semiconductori de tipul **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO**, dopați în structura lor cristală cu ioni de metale tranziționale ca **Ag**, sau **Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn**. Ionii de metale tranziționale ca **Ag**, sau **Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn** sunt adăugați ca dopant în structura cristalină a oxizilor metalici semiconductori de tipul **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO** în proporții cuprinse între 0.7% și până la 4,5% părți din masa oxidului metalic semiconductor, părțile fiind exprimate în greutate de masă. Oxizi metalici semiconductori dopați se încorporează în masa de glazură prin mixare și măcinare în morile cu bile și apoi se aplică, prin tehnica și tehnologiile cunoscute și folosite în prezent în industria ceramicii, pe suprafețele **produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar sau pe plăcile ceramice**. În reacțiile fotocatalitice, oxizii metalici semiconductori de tipul **TiO<sub>2</sub>** sau de **ZnO** au rol de fotosensibilizator. Glazura ceramică în care s-a dispersat oxid metalic semiconductor de **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO** dopat capătă funcție fotocatalitică. Lungimea de undă a radiației electromagnetice, care declanșează reacții chimice fotocatalitice la iradierea oxizilor metalici semiconductori din compozitia glazurii ceramice, este dată de energia benzii interzise. În cazul **TiO<sub>2</sub>** și **ZnO** energia benzii interzise este echivalentă cu iradierea acestor oxizi cu radiațiile electromagnetice emise în domeniul spectral ultraviolet cu lungimile de 360 nm – 380 nm. Pentru a activa fotocatalitic oxizii metalici semiconductori de tipul **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO** cu radiație electromagnetică ce are lungimea de undă din domeniul spectral vizibil, este necesar să se modifice energia benzii interzise a acestor oxizi semiconductori. Modificarea energiei benzii interzise a oxizilor semiconductori se obține prin introducerea în structura cristalului de oxid metalic semiconductor de tip **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO** a unor atomi de metale tranziționale de tipul **Ag**, sau **Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn**. Procedeu este cunoscut sub numele de dopare chimică cu impurități metalice a oxizilor metalici semiconductori. Procedeul de dopare chimică realizează deplasarea **în domeniul spectral cuprins între 450 nm și 500 nm** a lungimii de undă a radiației electromagnetice folosite la activării procesului chimic fotocatalitic generat de oxizii metalici semiconductori de tipul **TiO<sub>2</sub>** dopat sau **ZnO** dopat. Prin dispersia de oxizi metalici semiconductori dopați în compozitia ei, glazura ceramică are proprietăți fotocatalitice. Mai exact, la iradierea glazurii ceramice cu radiație din domeniul spectral vizibil cu lungimea de undă cuprinsă între 450 nm și 500 nm, se inițiază de către fotosensibilizatorii din compozitia glazurii, o serie de procese chimice



**fotocatalitice cu acțiune dezinfectantă biocidă la suprafața produselor ceramice, ale obiectelor din porțelan sanitar sau suprafața plăcilor ceramice, glazura ceramică care le acoperă fiind preparată conform descrierii din prezenta inventie.** La iluminarea cu lumină vizibilă, oxizii metalici semiconductori de tipul TiO<sub>2</sub> dopat sau ZnO dopat sunt excitați cu energie egală sau mai mare decât energia benzii interzise și apar reacții chimice fotocatalitice la nivelul fotosensibilizantului. Reacțile chimice fotocatalitice generate astfel, au ca rezultat formarea speciilor reactive ale oxigenului de tip singlet, denumite și **ROS (Reactive oxygen species de tip O<sub>2</sub><sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> sau O<sub>2</sub><sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)**. Speciile de radicali oxigen reactiv O<sub>2</sub><sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> sau O<sub>2</sub><sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> apar în urma transferului de electroni de la substratul oxid metalic semiconductor la moleculele libere de oxigen atmosferic, proces mediat de transfer energetic declanșat la iradierea cu lumină vizibilă. Excitarea fotochimică a moleculelor neutre de oxigen are ca rezultat transformarea lor în specii de tip **ROS (Reactive oxygen species de tip O<sub>2</sub><sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> sau O<sub>2</sub><sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)**. Speciile de radicali oxigen reactiv O<sub>2</sub><sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> sau O<sub>2</sub><sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> au afinitate chimică față de microorganismelor bacteriene sau fungice prezente pe glazura ceramică a **suprafațelor produselor ceramice, ale obiectelor din porțelan sanitar sau suprafațele plăcilor ceramice**, și distrug microorganismele prezente pe aceste suprafețe. Prin iradierea cu radiație electromagnetică din domeniul vizibil, se obține un fenomen de dezinfecție biocidă fotocatalitică a suprafețelor ceramice ce au fost acoperite cu glazură ceramică preparată și aplicată conform descrierii din prezenta inventie. Realizarea aceastei invenții asigură în mod continu o protecție și dezinfecții antimicrobiană și antifungică pe **suprafața produselor ceramice, ale obiectelor din porțelan sanitar sau pe suprafața plăcilor ceramice** din cabinete medicale, spitale, școli, industrie alimentară, spații din industria alimentară sau, în general, în toate zonele și spațiile ce prezintă risc de apariție și transmitere a infecțiilor și răspândirii germenilor micobiieni.

**A doua problemă tehnică** pe care o rezolvă prezenta inventie este o **Metoda fotocatalitică de activare** a fotosensibilizantului realizat din de oxid metalic semiconductor de tip **TiO<sub>2</sub> dopat** sau **ZnO dopat** și care sunt dispersați în compoziția de glazură ceramică fotocatalitică biocidă, glazură ceramică aplicată pe suprafața **produselor ceramice, ale obiectelor din porțelan sanitar sau suprafața plăcilor ceramice**. Metoda de activare fotocatalitică, descrisă în prezenta inventie, are rolul de a activa și iniția funcția de dezinfecție a glazurii ceramice fotocatalitice biocide prin iradierea acestei glazurii ceramice fotocatalitice biocide cu fotoni emiși de lămpile de iluminare a spațiilor interioare. Lămpi conțin și surse de iradiere care emit lumină continuă, pulsatorie sau intermitentă în **domeniul spectral cuprins între 450 nm si 500 nm**, iar radiația electromagnetică are rol de a excita fotocatalitic oxizii metalici semiconductori dispersați în compoziția de glazură ceramică aplicată pe suprafețele produselor ceramice, ale obiectelor din porțelan sanitar sau pe suprafața plăcilor ceramice. Oxizii metalici semiconductori de tip **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO** au fost dopați în



structura lor cristală cu metale tranzitionale ca **Ag**, sau **Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn**, conform descrierii din prezenta inventie. Metoda de activare photocatalitică, descrisă în prezenta inventie, prin iradierea glazurii cu radiație luminoasă din domeniul vizibil generează declanșarea fenomenelor de formare a speciilor reactive de oxigen singlet cu rol dezinfecțant pe suprafața glazurii ceramice a produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar sau pe suprafața plăcilor ceramice. Lămpile folosite în realizarea metodei de activare photocatalitică din prezenta inventie pot fi fixate pe plafonul încăperilor sau pe pereții lateral ai incintelor, sau sunt sub formă de benzi cu leduri aplicate pe pereții încăperilor, sau sunt lămpi mobile ce iluminează în funcție de cerințele de dezinfecție și au diferite forme, în funcție de necesități.

Prin aplicarea prezentei invenții **Compoziție de glazură ceramică photocatalitică biocidă și o Metodă photocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor produselor ceramice și ale celor acoperite cu plăci ceramice** se obțin următoarele avantaje:

- Prin doparea oxizilor metalici semiconductori cu ioni de metale tranzitionale ca **Ag** sau **Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn** se deplasează spectrul de activare al fotosensibilizatorului realizat din oxizi metalici semiconductori de tipul **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO** spre unde luminoase emise în domeniul spectral vizibil,
- Realizarea unei acoperiri totale cu un material de protecție antibacterian a pereților interiori acoperiți cu plăci ceramice și a produselor ceramice sau a obiectelor din porțelan sanitar, eliminând transmiterea de infecții nozocomiale,
- Prin aplicarea prezentei invenții, folosind radiația luminoasă din domeniul vizibil, se obține un fenomen de dezinfecție bactericidă continuă a incintelor în care există pericolul apariției și răspândirii germanilor microbieni cu potențial nozocomial
- Se elimină astfel necesitatea utilizării pentru activarea fotosensibilizatorului de unde din domeniul UV, periculoase pentru om.
- Ușurință în procesul de fabricație a compoziției, deoarece fotosensibilizatorii oxizi metalici semiconductori dopați folosiți sunt total compatibil cu tehnologiile existente în prezent

#### EXEMPLE DE REALIZARE A INVENTIEI

##### **Exemplul 1 - Compoziție de glazură ceramică photocatalitică biocidă**

Se prezinta un exemplu de realizare a plăcilor de faianță sau gresie. Se realizează mai întâi doparea oxidului metalic semiconductor de ZnO cu ioni de metale tranzitionale printr-un procedeu umed sau sol-gel. Se pot folosi ioni de **Ag**, sau **Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn**. Datorită potențialelor electrochimice a ionilor de Zn și Cu, se preferă însă folosirea pentru doparea oxidului metalic semiconductor de ZnO cu **oxid de Cu( I )– Cu<sub>2</sub>O oxid cupros monovalent**. Într-un reactor

prevăzut cu agitator se adaugă 500 litri de soluție de NaOH 1M în care se dizolvă 200 kg de ZnO. Se agită soluția timp de 15 -30 minute. Se adaugă lent **oxid de cupru (I) - Cu<sub>2</sub>O** - astfel încât masa de **ioni de cupru (I) - Cu<sup>+</sup>** - să fie în proporție cuprinsă între 2.5 % și până la 4,5% părți din masa de ZnO. Se corectează pH soluției finale până la minim 8.5 – 9 prin adăugare de soluție de NaOH 1M. Se continuă agitarea timp de 1 oră. Se decantează de surplusul de apă, se usucă și apoi se calcinează la o temperatură de 450 grade Celsius. Apoi se răcește lent și masa calcinată se aduce la granulația corespunzătoare prin măcinare în moară cu bile. După ce se aduce pigmentul photocatalitic la granulația corespunzătoare, se stochează în tancuri de stocaj din care se va introduce în procesul de fabricație al suspensiei de glazură. Separat se prepară mai întâi plăcile de ceramică crudă pe care se va aplica glazura, conform tehnologiilor actuale. Plăcile ceramice se prepară din materialul plastic argilo-silicate: cuarț sau nisip cuarțos, silicați, alumosilicați (argile și feldspați), dolomită și calcar și din care se modeleză corpul ceramic al plăcilor reprezentând astfel majoritatea materialului ce compun placa ceramică. După recepția, mărunțirea, omogenizarea și stocarea materiilor prime, urmează măcimarea materiilor prime, procedeu prin care se formează barbotina. Urmează atomizarea barbotinei și formarea pudrei ceramice plastice din care se formează prin presare „placa ceramică”, în formatele solicitate și posibile de produs, urmând uscarea acestora în uscatoare rapide, devenind „plăcile crude”. „Plăcile crude” sunt fie arse înainte de glazurare (faianța suferă o dublă ardere), fie glazurate și apoi arse (gresia este realizată doar printr-un proces de monoardere). Plăcile crude se trimit pe benzi către glazurare, unde se aplică glazura. După formarea plăcilor crude se trece apoi la prepararea masei de glazură ceramică. Se cântăresc materiile prime pe bază de feldspat, nisip, dolomită, oxizi alcalini și alcalino-pământoși, borax, plastificanți, pigmenti de culoare, la care, din tancurile unde au fost stocate după prepararea descrisă mai sus, se adaugă agentul photocatalitic biocid într-o cantitate raportată la masa totală a compozиției de 3% până la 20% părți de pigment photocatalitic de oxid metalic semiconductor de ZnO dopat cu ioni de Cu monovalent preparat ca mai sus. În aceasta fază, compoziția de glazură astfel formată se amestecă în mori cu bile pentru omogenizare, apoi se face un control al fineții de măcinare și un control al șarpei respective față de un standard de fabricație. După măcinare și control, glazurile sunt sitate cu site vibratoare, curățate cu deferizatoare magnetice și apoi depozitate și omogenizate în tancuri subterane prevăzute cu agitatoare lente. Din tancurile de stocaj, cu ajutorul pompelor cu membrană, glazurile sunt pompeate în rezervoare mai mici de transfer către benzile de glazurare și decorare. Benzile de glazurare sunt alimentate cu plăci crude de ceramică, tip faianță sau gresie, și se face aplicarea glazurii cu diverse mașini, în funcție de caracteristicile suprafeței plăcii, estetica și textura finală planificate. Echipamentele existente pentru aplicarea glazurile sunt: sisteme de aplicație sub presiune cu diuze (airless), clopote, filiere sub presiune, discuri rotative.

**Exemplul 2 - Compoziție de glazură ceramică fotocatalitică biocidă**

Se prezinta un exemplu de realizarea a plăcilor de faianță sau gresie. Se prepară mai întâi plăcile de ceramică crudă pe care se va aplica glazura, conform tehnologiilor actuale, din materiale argilo-silicate: cuarț sau nisip cuarțos, silicați, alumosilicați (argile și feldspați), dolomită și calcar și din care se modelează corpul ceramic al plăcilor și care reprezintă majoritatea materialului ce compun placă ceramică. Se formează „plăcile crude” care sunt fie arse înainte de glazurare (faianța suferă o dublă ardere), fie glazurate și apoi arse (gresia este realizată doar printr-un proces de monoardere). „Plăcile crude” se trimit pe benzi către glazurare, unde se aplică glazura. După formarea plăcilor crude se trece apoi la prepararea masei de glazură ceramică. . Se realizează mai întâi doparea **oxidului metalic semiconductor de TiO<sub>2</sub>** cu ioni de metale tranziționale printr-un procedeu umed sau sol-gel. Se pot folosi ioni de **Ag**, sau **Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn**. Într-un reactor prevăzut cu agitator se adaugă 500 litri de soluție de NaOH 1M în care se dizolvă 200 kg de TiO<sub>2</sub>. Se agită soluția timp de 15 -30 minute. Se adaugă lent **azotat de Ag AgNO<sub>3</sub>** astfel încât masa de **ioni de argint -Ag-** să fie în proporție cuprinsă între **0.7 % și până la 1,5%** părți din masa de TiO<sub>2</sub>. Se corectează pH soluției finale până la minim 8.5 – 9 prin adăugare de soluție de NaOH 1M. Se continuă agitarea timp de 3 ore. Se decantează surplusul de apă, se usucă și apoi se calcinează la o temperatură de 180 grade Celsius. Apoi se răcește lent și masa calcinată se aduce la granulația corespunzătoare prin măcinare în moară cu bile. Se cântăresc materiile prime pe bază de feldspat, nisip, dolomită, oxizi alcalini și alcalino-pământoși, borax, plastificanți, pigmenti de culoare, la care, din tancurile unde a fost stocat după prepararea descrisă mai sus, se adaugă agentul fotocatalitic biocid într-o cantitate raportată la masa totală a compozitiei **de 3% până la 20% părți de pigment fotocatalitic de oxid metalic semiconductor de TiO<sub>2</sub> dopat cu ioni de Ag** preparat ca mai sus. În această fază, compozitia de glazură astfel formată, se amestecă în mori cu bile pentru omogenizare, apoi se face un control al fineții de măcinare și un control al șarpei respective față de un standard de fabricație. După măcinare și control, glazurile sunt sitate cu site vibratoare, curățate cu deferizatoare magnetice și apoi depozitate și omogenenizate în tancuri subterane prevăzute cu agitatoare lente. Din tancurile de stocaj, cu ajutorul pompelor cu membrană, glazurile sunt pompeate în rezervoare mai mici de transfer către benzile de glazurare și decorare. Benzile de glazurare sunt alimentate cu plăci crude de ceramică, tip faianță sau gresie, și se face aplicarea glazurii cu diverse mașini, în funcție de caracteristicile suprafeței plăcii, estetica și textura finală planificată. Echipamentele existente pentru aplicarea glazurilor sunt: sisteme de aplicare sub presiune cu diuze (airless), clopote, filiere sub presiune, discuri rotative.



### Exemplul 3 - Compoziție de glazură ceramică fotocatalitică biocidă

Se prezintă un exemplu de realizarea a produselor de ceramică, inclusiv obiecte ceramice sanitare porțelanate. Din punct de vedere al compoziției, obiectele de ceramică, inclusiv cele din porțelan sanitar sunt formate din două părți: baza – masa ceramică care formează corpul produsului și glazura – stratul superficial cu rol decorativ, ce acoperă baza ceramică și conferă proprietățile specifice obiectelor ceramice ca rezistență mecanică, impermeabilizare, strălucire. Aceste două părți se unesc prin procesul de ardere.. De asemenea, se mai adaugă diferenți fondanți pentru îmbunătățirea proprietăților reologice ale ceramicii. Se usucă și se realizează etapele de vitrifiere a porțelanului neglazurat, operațiuni premergătoare procesului de glazurare. Separat se pregătește suspensia de glazură în care se adaugă pigmentul fotocatalitic dopat. Se realizează mai întâi doparea oxidului metalic semiconductor de ZnO cu ioni de metale tranziționale printr-un procedeu umed sau sol-gel. Se pot folosi ioni de **Ag**, sau **Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn**. Datorită potențialelor electrochimice a ionilor de Zn și Cu, se preferă însă folosirea pentru doparea oxidului metalic semiconductor de ZnO cu **oxid de Cu( I )– Cu<sub>2</sub>O oxid cupros monovalent**. Într-un reactor prevăzut cu agitator se adaugă 500 litri de soluție de NaOH 1M în care se dizolvă 200 kg de ZnO. Se agită soluția timp de 15 -30 minute. Se adaugă lent **oxid de cupru ( I ) - Cu<sub>2</sub>O** - astfel încât masa de **ioni de cupru ( I ) - Cu<sup>+</sup>** să fie în proporție cuprinsă între 2.5 % și până la 4,5% părți din masa de ZnO. Se corectează pH soluției finale până la minim 8.5 – 9 prin adăugare de soluție de NaOH 1M. Se continuă agitarea timp de 1 oră. Se decantează de surplusul de apă, se usucă și apoi se calcinează la o temperatură de 450 grade Celsius. Apoi se răcește lent și masa calcinată se aduce la granulația corespunzătoare prin măcinare în moară cu bile. Se cântăresc materiile prime pe bază de feldspat, nisip, dolomită, oxizi alcalini și alcalino-pământoși, borax, plastificanți, pigmenti de culoare, la care, din tancurile unde a fost stocat după prepararea descrisă mai sus, se adaugă agentul fotocatalitic biocid într-o cantitate raportată la masa totală a compoziției de 3% până la 20% părți de pigment fotocatalitic de oxid metalic semiconductor de **ZnO dopat cu ioni de Cu monovalent preparat ca mai sus**. În aceasta fază, compozitia de glazură, astfel formată, se amestecă în mori cu bile pentru omogenizare, apoi se face un control al fineții de măcinare și un control al șarpei respective față de un standard de fabricație. După măcinare și control, glazurile sunt sitate cu site vibratoare, curățate cu deferizatoare magnetice și apoi depozitate și omogenizate în tancuri subterane prevăzute cu agitatoare lente. Din tancurile de stocaj, cu ajutorul pompelor cu membrană, glazurile sunt pompeate în rezervoare mai mici de transfer către benzile de glazurare și decorare. Urmează etapa de acoperire cu glazură a produselor ceramice – baza corpului. Echipamentele existente pentru aplicarea glazurilor sunt: sisteme de aplicatie sub presiune cu diuze (airless), clopote, filiere sub presiune, discuri rotative.



După glazurare urmează etapa finală de ardere a produselor ceramice, inclusiv cele din porțelan sanitar. Portelanul se arde în cuptor de 2 ori, cea de a doua ardere fiind mai putrenică, la aproximativ 1350 – 1450 grade Celsius. În glazura ce acoperă produsele de porțelan sanitar se poate adăuga și dolomit, acest element conferind strălucirea binecunoscută a porțelanului.

### **EXEMPLUL 1 DE REALIZARE A METODĂ FOTOCATALITICĂ PENTRU DEZINFECȚIA SUPRAFĂTELOR PRODUSELOR CERAMICE ȘI ALE CELOR ACOPERITE CU PLĂCI CERAMICE**

Se prepară după una din metodele descrise mai sus plăci ceramice ce au fost acoperite cu glazură ce conține pigment photocatalitic din oxid metalic semiconductor de tip TiO<sub>2</sub> sau ZnO dopat cu ioni de metale tranziționale precum Ag, sau Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn. Plăcile ceramice se montează prin tehnici cunoscute pe peretii sau podealele încăperilor. După realizarea montajului plăcilor ceramice, se montează pe tâvane sau pe peretii lateralii lămpi de iluminat cu LED-uri. Lămpile conțin și surse ce emit și radiație electromagnetică sub formă de cuante de lumină din domeniul spectral cuprins între lungimile de undă de 450 nm până la 500 nm. Aceste lămpi de iluminat cu LED-uri iluminează peretii interiori și podealele incintelor ce au fost acoperite cu plăci ceramice photocatalitice pregătite conform exemplelor de mai sus. Radiația electromagnetică emisă de aceste corpuri sub formă de radiație electromagnetică din domeniul spectral cuprins între lungimile de undă de 450 nm până la 500 nm cade incident pe glazura plăcilor ceramice. În acest mod, se activează funcția bactericidă și antifungică prin declanșarea proceselor photocatalitice de la nivelul pigmentilor de oxizi metalici semiconductori de tip TiO<sub>2</sub> sau ZnO dopați din structura glazurii ceramice. Aceste procese photocatalitice determină apariția speciilor de oxigen reactiv de tip *oxigen singlet ROS* la suprafața plăcilor ceramice, specii ce distrug microorganismele. Prin iradierea continuă, pulsatorie sau intermitentă cu lumină din domeniul spectral vizibil având lungimea de undă între 450 nm până la 500 nm, lumină ce este emisă de lămpile montate pe tavan sau pe perete, se realizează o metodă de activare photocatalitică a plăcilor ceramice de faianță și gresie acoperite cu glazură ceramică pregătită conform descrierii din prezenta invenție și care asigură dezinfecția peretilor interiori ai încăperilor supuse riscului apariției și răspândirii infecțiilor nozocomioale.

### **EXEMPLUL 2 DE REALIZARE A METODĂ FOTOCATALITICĂ PENTRU DEZINFECȚIA SUPRAFĂTELOR PRODUSELOR CERAMICE ȘI A CELOR ACOPERITE CU PLĂCI CERAMICE**

Se prepară după metodele descrise mai sus produse ceramice, inclusiv obiecte ceramice de porțelan sanitar, ce au fost acoperite cu glazură ce conține pigment photocatalitic din oxid metalic

semiconductor de tip TiO<sub>2</sub> sau ZnO dopat cu ioni de metale tranzitionale precum Ag, sau Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn. După realizarea montajului prin tehnici cunoscute, a produselor ceramice și a obiectelor de porțelan sanitar, ce au fost acoperite cu glazuri ceramice aşa cum au fost descrise în exemplele de mai sus, se montează lămpi de iluminat tip LED ce conțin și surse care emit și radiație electromagnetică sub formă de radiație electromagnetică din domeniul spectral cuprins între lungimile de undă de 450 nm până la 500 nm. Aceste lămpi de tip LED, descrise mai sus, se pot monta și în încăperile în care se folosesc produse ceramice sau obiecte din porțelan sanitar. Aceste lămpi de iluminat cu LED-uri iluminează produsele ceramice sau obiectele de porțelan sanitar, acoperite cu glazuri ceramice ce conțin agent fotocatalitic biocid conform exemplelor de mai sus. Radiația electromagnetică emisă de aceste corpuri sub formă de radiație electromagnetică din domeniul spectral cuprins între lungimile de undă de 450 nm până la 500 nm cade incident pe glazura plăcilor ceramice declanșând procesele fotocatalitice la nivelul pigmentilor de oxizi metalici semiconductori de tip TiO<sub>2</sub> sau ZnO dopați, conținuți în glazura ceramică ce acoperă produsele ceramice și obiectele de porțelan sanitar. Aceste procese fotocatalitice declanșează la suprafața plăcilor apariția speciilor de oxigen reactiv de tip **oxigen singlet ROS**, specii ce distrug microorganismele de la suprafața glazurii ceramice descrise în prezenta invenție și depusă prin glazurare pe produsele ceramice sau obiectele de porțelan sanitar, activând în acest sens funcția bactericidă și antifungică. Prin iradierea continuă, pulsatorie sau intermitentă cu radiație electromagnetică din domeniul spectral vizibil cu lungimea de undă între 450 nm până la 500 nm, lumină emisă de lămpile montate pe tavan sau perete se realizează o metodă de activare fotocatalitică a glazurii ceramice ce acoperă produsele ceramice sau obiectele de porțelan sanitar și care au fost preparate conform descrierii din prezenta invenție. Se asigură astfel dezinfecția produselor ceramice sau obiectelor de porțelan sanitar supuse riscului apariției și răspândirii infecțiilor nozocomiale. Aceste procese fotocatalitice declanșează la suprafața produselor ceramice și a obiectelor de porțelan sanitar apariția speciilor de oxigen reactiv de tip **oxigen singlet ROS**, specii ce distrug microorganismele de la suprafața produselor ceramice sau obiectelor de porțelan sanitar. Se activează prin această metodă funcția bactericidă și antifungică a glazurii ceramice în care s-au dispersat oxizi metalici semiconductori de tipul TiO<sub>2</sub> sau ZnO dopați. Prin iradierea continuă, pulsatorie sau intermitentă cu radiație electromagnetică din domeniul spectral vizibil cuprins între 450 nm și până la 500 nm de către lămpile cu LED din incintele respective, se realizează o metodă de activare fotocatalitică a produselor ceramice sau obiectelor de porțelan sanitar acoperite cu glazură ceramică pregătite conform descrierii din prezenta invenție și care asigură dezinfecția produselor ceramice sau obiectelor de porțelan sanitar supuse riscului apariției și răspândirii infecțiilor nozocomiale.

Evaluarea cantitativă a efectului antimicrobian al invenției **Compoziție de glazură ceramică fotocatalitică biocidă și o Metodă fotocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor produselor ceramice și a celor acoperite cu plăci ceramice s-a facut prin compararea acțiunii de activare fotocatalitică generată de iradierea cu lungimea de undă din domeniul spectral vizibil cuprins între 450 nm și până la 500 nm a compoziției fotocatalitice preparată după exemplul de mai sus și pe care s-au dispersat la suprafața peliculei ori s-au înglobat în masa de ceramică celule bacteriene viabile.**

S-au realizat teste de laborator pentru evaluarea cantitativă a efectului antimicrobian al invenției **Compoziție de glazură ceramică fotocatalitică biocidă și o Metodă fotocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor produselor ceramice și a celor acoperite cu plăci ceramice**. S-au preparat mai întâi loturi identice de probe biologice cu celule bacteriene viabile, selectate din mai multe tipuri de tulpini microbiologice, care au fost dispersate pe suprafețe de glazuri ceramice ori înglobate în masa de ceramică glazurată, masă de ceramică pregatită prin măcinare pentru experimente, glazură ceramică preparată după exemplele din prezenta invenție și care conține agent fotocatalitic biocid compus din oxizi metalici semiconductori de tipul TiO<sub>2</sub> sau ZnO ce au fost dopați cu ioni de metale tranziționale precum Ag, sau Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn. Un lot de probe biologice a fost expus la întuneric, altul la lumină solară, iar la altul s-a realizat activarea fotocatalitică a compoziției prin iradierea cu lumină din domeniul spectral vizibil cu lungimile de undă între 450 nm și până la 500 nm. Evaluarea cantitativă a efectului antimicrobian al compoziției de glazură ceramică biocidă, activată prin metode fotocatalitice de iradiere cu lumină din domeniul spectral vizibil cu lungimile de undă între 450 nm și până la 500 nm, s-a făcut prin compararea cu efectul radiațiilor luminii vizibile asupra celulelor bacteriene viabile înglobate în masa de vopsea sau dispersate la suprafața peliculei și s-a realizat prin determinarea valorilor UFC/ml (conform metodei standard ISO 22196:2007 adaptată), exprimate logaritmic. Rezultatele au evidențiat o reducere logaritmică a valorilor UFC/ml de peste 3 unități în cazul probelor ce au fost în contact cu masa de glazură ceramică expuse la lumină din domeniul spectral vizibil cu lungimile de undă între 450 nm și până la 500 nm comparativ cu valorile obținute pentru aceleași probe expuse la lumină naturală, în aceleași condiții.



**REVENDICĂRI**

1. **Compoziție de glazură ceramică fotocatalitică biocidă și o Metodă fotocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar și a celor acoperite cu plăci ceramice caracterizată prin aceea că compozitia de glazură ceramică fotocatalitică biocidă care este realizată conform invenției pe bază de feldspat, nisip, dolomită, oxizi alcalini și alcalino-pământosi, borax, plastificanți, pigmenti de culoare și la care se adaugă, între 3% până la 20% părți, raportat la masa totală a compozitionei de glazură, agent fotocatalitic biocid format din particule de oxizi metalici semiconductori de tipul **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO**, dopați în structura lor cristalină cu ioni de **Ag**, sau **Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn** în proporții cuprinse între **0.7% și până la 4,5% părți** din masa oxidului metalic semiconductor, părțile fiind exprimate în greutate de masă.**
2. **Compoziție de glazură ceramică fotocatalitică biocidă și o Metodă fotocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar și a celor acoperite cu plăci ceramice caracterizată conform revendicări 1 agentul fotocatalitic biocid este format din cristale de oxizi metalici semiconductori de **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO** care sunt dopați în structura lor cristalină cu ioni de **Ag**, sau **Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn**. în proporții cuprinse între **0.7% și până la 4,5%, părți din masa de oxid metalic semiconductor dopat** și ce se încorporează în formula de compozitione de glazură ceramică ce acoperă suprafața produselor ceramice și a plăcilor ceramice, **realizată**,**
3. **Compoziție de glazură ceramică fotocatalitică biocidă și o Metodă fotocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar și a celor acoperite cu plăci ceramice caracterizată prin aceea că** conform metodei din prezenta invenției, mai întâi se montează pe peretei și pardoseala încăperilor plăci ceramice de faianță și gresie, pe care a fost aplicat un strat de glazură ceramică, având o compozitione aşa cum a fost definită la **revendicarea 1**, și apoi se face activarea agentului fotocatalitic biocid descris la **revendicarea 2**, din compozitiona glazurii de ceramică aplicată pe plăcile de ceramică, prin iradiere continuă, pulsatorie sau intermitentă a acestei glazuri ceramice, cu lumină cuprinsă în domeniul spectral vizibil între 450 și 500 nm, lumină emisă de lămpile de iluminare cu LED amplasate în incintele respective în care s-au montat plăcile ceramice, lămpi ce asigură prin fluxul luminos emis de ele atât fotoactivarea agentului fotocatalitic biocid cât și necesarul de lumină pentru desfășurarea în bune condiții a activității din

incintele în care s-au montat pe peretii și pardoseala încăperilor plăci ceramice de faianță și gresie ca în prezenta inventie.

4. **Compoziție de glazură ceramică fotocatalitică biocidă și o Metodă fotocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar și a celor acoperite cu plăci ceramice caracterizată prin aceea că** în conformitate cu metoda din prezenta inventie în încăperile în care s-au montat sau se folosesc produse ceramice sau obiecte de porțelan sanitar pe care a fost aplicat un strat de glazură ceramică, având o compoziție aşa cum a fost definită la **revendicarea 1**, se montează lămpi de iluminat cu LED-uri ce iluminează produsele ceramice sau obiectele de porțelan sanitar, acoperite cu glazuri ceramice ce conțin agent fotocatalitic biocid descris la **revendicarea 2**, cu radiație luminoasă cuprinsă în domeniul spectral vizibil între 450 și 500 nm și se obține atât fotoactivarea agentului fotocatalitic biocid cât și necesarul de lumină pentru desfășurarea în bune condiții a activității din incintele respective.
5. **Compoziție de glazură ceramică fotocatalitică biocidă și o Metodă fotocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar și a celor acoperite cu plăci ceramice caracterizată prin aceea că** agentul fotocatalitic biocid compus din oxid metalic semiconductor de TiO<sub>2</sub> sau ZnO realizat, aşa cum a fost descris în **revendicarea 2**, prin doparea cristalelor de **TiO<sub>2</sub>** sau **ZnO** cu ioni de **Ag**, sau **Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn**, în proporții cuprinse între **0.7% și până la 4,5%**, își modifică prin dopare cu ioni de metale tranziționale lărgimea benzii interzise (energia de excitare a benzii interzise) și în acest fel se modifică și lungimea de undă a radiației electromagnetice de excitare fotochimică a acestor oxizi semiconductori prin deplasarea lungimii de undă spre domeniul spectral vizibil cuprins între 450 și 500 nm având rol de fotosensibilizator în reacțiile fotocatalitice generate de excitarea lor la radiația electromagnetică.
6. **Compoziție de glazură ceramică fotocatalitică biocidă și o Metodă fotocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar și a celor acoperite cu plăci ceramice caracterizată prin aceea că** agentul fotocatalitic biocid din oxid metalic semiconductor de TiO<sub>2</sub> sau ZnO realizat, aşa cum a fost descris în **revendicarea 2**, prin doparea cristalelor de TiO<sub>2</sub> sau ZnO cu ioni de Ag, sau Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co, Mn, efectul fotocatalitic biocid generat de acești oxizi metalici semiconductori de tipul TiO<sub>2</sub> sau ZnO dopați apare la iradierea lor cu lumină vizibilă din **domeniul spectral vizibil cuprins între 450 și 500 nm, în funcție de dopantul ales.**



7. **Compoziție de glazură ceramică fotocatalitică biocidă și o Metodă fotocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar și a celor acoperite cu plăci ceramice caracterizată prin aceea că prin iradierea continuă, pulsatorie sau intermitentă cu lumină din domeniul spectral vizibil cuprins între 450 nm și până la 500 nm datează de lămpile cu LED din incintele respective se realizează o metodă de activare fotocatalitică a plăcilor ceramice, a produsele ceramice sau a obiectelor de porțelan sanitar acoperite cu glazură ceramică pregătită conform descrierii din prezenta invenție și se asigură astfel o funcție de dezinfecție plăcilor ceramice, produselor ceramice sau obiectelor de porțelan sanitar și care pot fi folosite în zonele supuse riscului apariției și răspândirii infecțiilor nozocomioale.**
  
8. **Compoziție de glazură ceramică fotocatalitică biocidă și o Metodă fotocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor produselor ceramice, a obiectelor din porțelan sanitar și a celor acoperite cu plăci ceramice caracterizată prin aceea că prin iradierea continuă, pulsatorie sau intermitentă cu lumină din domeniul spectral vizibil cuprins între 450 nm și până la 500 nm de către lămpile cu LED din incintele respective se realizează o metodă de activare fotocatalitică a plăcilor ceramice, a produsele ceramice sau a obiectelor de porțelan sanitar acoperite cu glazură ceramică pregătită conform descrierii din prezenta invenție și se obține în acest fel un proces de dezinfecție al suprafețelor interioare controlat, reglabil prin intensitatea luminoasă în funcție de necesitățile de dezinfecție, reproductibil, fără influența factorilor externi luminoși.**

A handwritten signature in black ink, appearing to read "P. M. O. A.", is placed over the bottom right portion of the list.