

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00176**

(22) Data de depozit: **15/04/2021**

(41) Data publicării cererii:
28/10/2022 BOPI nr. **10/2022**

(71) Solicitant:
• **BUCUREȘTEANU RĂZVAN CĂTĂLIN,**
STR. PEȘTERA SCĂRIȘOARA NR.1A,
BL.701A, SC.A, AP.26, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **BUCUREȘTEANU RĂZVAN CĂTĂLIN,**
STR. PEȘTERA SCĂRIȘOARA NR.1A,
BL.701A, SC.A, AP.26, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(74) Mandatar:
ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,
SECTOR 1, 011882, BUCUREȘTI

Data publicării raportului de documentare:
28.10.2022

(54) PIGMENT ANORGANIC CU FUNCȚIA DE CATALIZATOR ACTIVAT DE LUMINĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un pigment anorganic cu funcția de catalizator care poate fi activat de lumina din întreg spectrul vizibil dar și în absența luminii și la un procedeu de obținere al acestuia, pigmentul fiind utilizat pentru activitatea lui catalitică, bactericidă și virucidă în absența luminii. Pigmentul conform invenției este constituit din trei straturi:

a) un strat cu grosimea cuprinsă între 4 μm și 220 nm alcătuit dintr-un oxid metalic semiconductor selectat din TiO₂, rutil sau anatas cu constantă dielectrică mare și o permitivitate relativă cuprinsă între 60...100,

b) un al doilea strat pseudo - perovskit bidimensional format din structuri anorganice feroelectrice de forma ABO₃ sau A₂B₂O₆ conținând Ti, rutil, Ca sau B ca și cation de tip A iar anionul "O" este oxigenul, și

c) al treilea strat este format din clustere nanometrice de Cu, Ag sau Au depuse pe structura celui de-al doilea strat. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

1) la o soluție bazică de NaOH 1M se adaugă o cantitate de oxid metalic semiconductor din TiO₂, anatas sau rutil, preferabil rutil, unde raportul dintre masa NaOH și masa de oxid metalic semiconductor este cuprins în intervalul de 1 la 8 părți până la 1 la 10 părți în greutate, agitându-se bine minim 30 minute la temperatura camerei pentru decontaminarea suprafeței oxidului metalic,

2) în soluția rezultată se adaugă o cantitate de M(OH)₂ cu raportul M(OH)₂/oxid metalic semiconductor este cuprins între 1:5...1:10 părți în greutate, cu agitare continuă minim 30 minute,

3) se adaugă în soluție o cantitate de M'X unde raportul M'X/oxid metalic conductor este cuprins între 1:8...1:25 părți în greutate,

4) se agită soluția timp de încă 15 minute la temperatura camerei apoi se crește temperatura sub agitare continuă până la temperatura de fierbere a apei până când volumul soluției scade la jumătate și soluția devine o cremă consistentă și se lasă produsul în repaus 24 ore pentru maturare.

Revendicări: 12
Figuri: 12

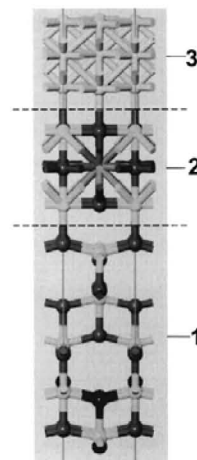


Fig. 1



PIGMENT ANORGANIC CU FUNCȚIA DE CATALIZATOR ACTIVAT DE LUMINĂ

DESCRIERE

Prezenta invenție se referă la un pigment anorganic cu funcția de catalizator ce poate fi activat și de lumina din întreg spectrul vizibil dar și în absența luminii, la un procedeu de obtinere al acestuia, la diferite formulări care contin acest pigment anorganic și la utilizarea acestuia. De asemenea, prezenta invenție furnizează o metoda de distrugere a factorilor patogeni care cuprinde iradierea cu radiația electromagnetică din întreg spectrul vizibil (400nm-700nm) a suprafețelor pe care au fost aplicate - formulări care contin pigmentul anorganic. Suplimentar, invenția furnizează utilizarea pigmentului dezvăluit aici pentru activitatea sa catalitică, bactericidă și virucidă în absența luminii.

STADIUL TEHNICII

Se cunoaște de mult timp faptul că fotocatalizatori de oxid metalic semiconductor au rol de fotosensibilizatori (FS) în reacțiile fotochimice. Principala problemă la folosirea acestor fotocatalizatori este că ei pot fi activați numai de radiația electromagnetică din domeniul UV-A, radiație periculoasă pentru om. De aceea, acești fotocatalizatori de oxizi metalici semiconductor nu pot fi folosiți în aplicațiile fotocatalitice în prezența omului.

Se cunosc tehnici de laborator sau industriale prin care se obțin fotocatalizatori de oxid metalic semiconductor dopat și care sunt activați de radiația electromagnetică din domeniul vizibil. Prin aceste procedee se obțin fotocatalizatori dopați anorganici sau organo-metalici care sunt sub formă de nanoparticule, așa cum sunt definiți în standardul ISO/TS80004-2: 2015 *Nanotehnologii - Vocabular - Partea 2: Nano-obiecte* având dimensiunile în intervalul de lungime de aproximativ de la 1 nm la 100 nm. Nanomaterialele nu sunt acceptate industrial ca pigmenți funcționali deoarece absența posibilității de a detecta nanomaterialele eliberate în mediu, a impus prin legislația în vigoare restricții de folosire tehnologice, de mediu și de securitatea muncii. Organizația Mondială a Sănătății (OMS) recomandă din 2017 reducerea expunerii și protejarea lucrătorilor împotriva riscului potențial al nanomaterialelor fabricate.

Toate procedeele cunoscute pentru obținerea fotocatalizatorilor dopați în lumină vizibilă au randamentul general al reacțiilor raportat la produsul util (masă produs util/masă produși de reacție) foarte mic de aproximativ 5-10%, fiind nefezabile economic. Aceste procedee cunoscute generează mari cantități de deșeuri chimice, iar pentru neutralizarea lor sunt necesare instalații speciale care generează costuri de neutralizare extrem de mari.

Brevetul **US7449245B2** descrie o metodă de producere a unui substrat fotocatalitic

pe bază de TiO_2 care se prepară pornind de la un solvent organic sau amestecuri de solvenți anorganici, în care se dizolvă un compus de titan hidrolizabil de forma TiX_4 în care grupările X hidrolizabile care pot fi alcoxizi, ariloxizi, aciloxizi sau alchilcarbonil. În această soluție se mai adaugă oxid sau o sare complexă de metal de tipul carboxilaților de exemplu, acetat sau acetilacetonat. Dezavantajul major al acestei metode este ca randamentul reacției este foarte scăzut de aproximativ 5-10% în produs util și generează foarte mulți compuși secundari, deșeuri chimice greu de inactivat.

Cererea de brevet **WO9805601** 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 unde fotocatalizatorul preferat este dioxidul de titan. 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.

Brevetul **EP0633064B1** descrie un compozit fotocatalizator 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. 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.

De aceea, este nevoie de metode și tehnologii performante, economice și ecologice de fabricarea a unor fotocatalizatori care să fie activați de radiația din spectrul vizibil, care să respecte normele de certificare internațională și normele de poluare, care să se obțină cu randamente mai mari, fără a genera deșeuri toxice greu de neutralizat și cu costuri de producere relativi mici.

SCOPUL INVENȚIEI

Scopul prezentei invenții este de a furniza un pigment anorganic **cu funcția de catalizator** activat atât în prezența lumina din întreg spectrul vizibil (rol de fotocatalizator) dar și în absența luminii (rol de catalizator).

Un alt scop al prezentei invenții este de furniza un procedeu de obținere al pigmentului anorganic cu funcția de catalizator ce poate fi activat de lumina din întreg spectrul vizibil) dar și în absența luminii.

Un alt obiectiv este de a furniza diferite formulări care cuprind ca ingredient activ pigmentul anorganic cu funcția de catalizator ce poate fi activat de lumina din întreg spectrul vizibil dar și în absența luminii selectate din orice formulări potrivite pentru

acoperirea suprafețelor cu rol decorativ sau de protecție.

Încă un alt scop este acela de a furniza materiale de construcții care cuprind ca ingredient activ pigmentul anorganic cu funcția de catalizator ce poate fi activat de lumina din întreg spectrul vizibil dar și în absența luminii, materiale de construcții selectate din gleturi, betoane, mortare, ciment, hartie sau cartoane plastificate sau neplastificate, membrane de protecție polimerice și bituminoase, membrane de acoperire cu rol de autocurățare, asfalt sau mixturi asfaltice sau bituminoase, dale de construcție cu rol de autocurățare sau material de umplură, pulberi de adaos cărora le conferă proprietăți catalitice.

Un alt scop al invenției este de a furniza produse cosmetice care cuprind ca ingredient activ pigmentul anorganic cu funcția de catalizator ce poate fi activat și de lumina din întreg spectrul vizibil dar și în absența luminii, produse cosmetice selectate din clasa de produse dermatologice cu efect antibactericid prin aplicare pe piele.

Un ultim scop al prezentei invenții este de furniza o metodă de distrugere a factorilor patogeni care cuprinde aplicarea de diferite formulări care contin ca ingredient activ pigmentul cu rol de catalizator ce poate fi activat și de lumina din întreg spectrul vizibil (light-activated inorganic agents-LAIAs) pe suprafața care se dorește a fi igienizată.

DESCRIEREA PE SCURT A INVENȚIEI

Prezenta invenție elimină dezavantajele din stadiul tehnicii menționate anterior precum și alte dezavantaje dezvăluite în stadiul tehnicii.

Un **prim obiect** al prezentei invenții se referă la un pigment anorganic cu funcția de catalizator ce poate fi activat și de lumina din întreg spectrul vizibil dar și în absența luminii, care cuprinde un prim strat alcătuit dintr-un oxid metal semiconductor, un al doilea strat care este format din structuri anorganice feroelectrice de perovskit sau pseudo-perovskit de tipul ABO_3 sau $A_2B_2O_6$ și un al treilea strat format din clustere nanometrice metalice.

Un **alt obiect** al prezentei invenții se referă la un procedeu de obținere al pigmentului anorganic cu funcția de catalizator ce poate fi activat și de lumina din întreg spectrul vizibil dar și în absența luminii

Un **alt obiect** al invenției se referă la diferite formulări care contin ca ingredient activ acest pigment cu funcția de catalizator ce poate fi activat și de lumina din întreg spectrul vizibil dar și în absența luminii selectate din orice formulări potrivite pentru acoperirea suprafețelor cu rol decorativ sau de protecție.

Un **obiect suplimentar** al invenției se referă la materiale de construcții care cuprind

ca ingredient activ pigmentul anorganic cu funcția de catalizator ce poate fi activat și de lumina din întreg spectrul vizibil dar și în absența luminii selectate din gleturi, betoane, mortare, ciment, hartie sau cartoane plastificate sau neplastificate, membrane de protecție polimerice și bituminoase, mernbrane de acoperire cu rol de autocurațare, asfalt sau mixturi asfaltice sau bituminoase, dale de construcție cu rol de autocurațare sau material de umplutură, pulberi de adaos cărora le conferă proprietăți catalitice.

Într-un **alt obiectiv**, invenția se referă la produse cosmetice care cuprind ca ingredient activ pigmentul anorganic cu funcția de catalizator ce poate fi activat și de lumina din întreg spectrul vizibil dar și în absența luminii selectate din clasa de produse dermatologice cu efect antibactericid prin aplicare pe piele.

Într-un **ultim obiectiv**, invenția furnizează o metodă de distrugere a factorilor patogeni care cuprinde aplicarea de diferite formulări care contin ca ingredient activ acest pigment cu funcția de catalizator ce poate fi activat și de lumina din întreg spectrul vizibil (**light-activated inorganic agents-LAIAs**) dar și în absența luminii pe suprafata care se dorește a fi igienizată.

DEFINIREA TERMENILOR SI DESCRIEREA FIGURILOR

Termenul pigment anorganic cu funcția de catalizator ce poate fi activat și de lumina din spectrul vizibil (**light-activated inorganic agents-LAIAs**) definește un compus ce este încadrat în clasa „**pigmenților funcționali**” (ISO 18451-1:2019 - **pigmenți, coloranți și diluanți**) care atunci când este aplicat în mediul de aplicare, are funcții specifice datorită proprietăților sale fizice sau chimice unice în plus față de cele de colorare.

Termenul nanomateriale se referă la dimensiunea situate în nanoscală – 1nm până la 100nm.

Termenul de materiale vrac se referă la materiale micronizate cu dimensiuni de peste 100 nm, în general mai mari de 500 nm.

Termenul Clustere nanometrice metalice (de Cu, Ag sau Au) depuse pe structura celui de-al doilea strat se refera la stratul format la suprafața celui de-al doilea strat cu grosimea de la 1 (unu) până la 5 (cinci) atomi de Cu, Ag sau Au, dar nu mai mult de 1nm grosime a stratului, și care au o lungime variabilă de la 1 nm până la 50nm.

Pentru referințele tehnice industriale din domeniul de aplicare „nanotehnologii” și „nanomateriale”, Organizația Internațională pentru Standardizare ISO a introdus standardul de referință tehnică **ISO / TS 80004-2: 2015 Nanotehnologii - Vocabular - Partea 2: Nano-obiecte**. Aceast document enumeră termenii și definițiile legate de specificațiile tehnice ale particulele din domeniul nanotehnologiilor, particule ce au

dimensiunile cuprinse în „nanoscală” de la 1nm la 100nm. Materialele nanostructurate au dimensiunea particulelor sub 100 nm și posedă proprietăți.

De aceea, pentru toți agenții economici, dar și pentru toți utilizatorii, s-au formulat dispoziții care se aplică la utilizarea substanțelor chimice pulvurente, în funcție de dimensiunea lor, în special în cazul „nanomaterialelor”. În „Recomandarea Comisiei din 18 octombrie 2011 privind definiția nanomaterialelor Text cu relevanță pentru SEE publicat în JO L 275, 20.10.2011, p. 38-40” s-a formulat recomandarea utilizare ca referință în Uniune a termenilor de „nanomaterial” în scopuri economice, științifice și de politici economice. Definiția care facilitează în legislație o interpretare uniformă se bazează numai pe dimensiunea particulelor care intră în componența unui material, ea fiind cea mai potrivită mărime supusă măsurării. Pentru a defini ca interval de mărime „nanomaterialele” ca fiind particule distincte de „materiale vrac micronizate” s-a aprobat prin Recomandarea Comisiei din 18 octombrie 2011 ca limita inferioară să fie de 1 nm și să se folosească o limită superioară de 100 nm în privința căreia există un consens general. În această definiție, bazată numai pe dimensiunea unui material, sunt incluse materialele naturale, secundare sau fabricate.

Referința industrială pentru definirea termenilor de „pigmenți” este standardul **ISO 18451-1:2019 - Pigmenți, coloranți și diluanți**. Terminologie. Partea 1: Termeni generali. Acest standard se referă la dimensiunilor medii liniare ale particulelor prezente în dispersiile polimerice și definește semnificația termenilor specifici de „pigment”, „pigment funcțional”, care sunt de dimensiuni „micronizate” și îi separă de termenii funcționali „nanomateriale” sau „nanoparticule”. Care sunt definiți ca material cu dimensiuni externe în nanoscală, „nanoscala” fiind termen definit ca orice dimensiune ce este situată în domeniul de la 1 nm la 100 nm.

Prezentarea figurilor

Fig 1 – prezintă o secțiune longitudinală în structura pigmentului anorganic cu funcția de catalizator. Se observă la 1) pigmentul anorganic cu funcția de catalizator activat și de lumină **LAIAs** este format din octaedre moleculare de TiO_2 , anatas sau rutil, strat care formează suportul co-activat al pigmentului, la 2) al doilea strat, numit și strat pseudo-perovskit bidimensional, este format din structuri anorganice feroelectrice reprezentate de octaedre moleculare de TiO_2 între care se intercalează cationi de calciu Ca^{2+} sau de bariu Ba^{2+} , cationi ce sunt legați coordinativ de atomii de oxigen din vârfurile octaedrelor moleculare de TiO_2 și 3) al treilea strat format din clustere nanometrice metalice selectate din Cu, Ag și Au depuse între straturile pseudo-perovskite

bidimensionale.

Fig 2 - prezintă o structură *ortorombică* de tip perovskit ABO_3 , cu o formulă de tipul $(X^{II}A^{2+} VI B^{4+} O^{2-}_3)$; unde cationul „A” este un metal alcalin sau alcalino-pământos, cationul „B” este un metal tranzițional, „A” și „B” sunt doi cationi de dimensiuni foarte diferite, atomii „A” sunt mai mari decât atomii „B”, iar „O” este un anion care se leagă la amândoi cationii. În structura standart ortorombică de perovskit cationul „B” în coordonare de 6(VI) ori, înconjurat de un octaedru ce are în centru cationul „A” în coordonare octaedrică de 12(XII) ori.

Fig 3 - reprezintă diagrama energiei libere Gibbs pentru forma polimorfă de TiO_2 rutil în vrac (linia continuă) și pentru forma polimorfă de TiO_2 (linia punctată);

Fig 4 - reprezintă diagrama Poubouix pentru TiO_2 ;

Fig 5 – ilustrează formarea la interfața pigmentului de TiO_2 a unui strat dublu electric (prescurtat SDE) sub forma unei interfețe electrochimice datorită formării de legături de hidrogen între anionii grupării hidroxil OH^- ; anioni ce formează primul strat electric iar al doilea strat este dat de cationii de Na^+ .

Fig 6 – reprezintă modul în care cationii de calciu din stratul dublu electric de la suprafața interfața pigmentului de TiO_2 ; după pierdea grupării $-HO$ la temperatură, se întrepătrund între octaedrele moleculare de TiO_2 și realizează legături coordinative cu atomii de oxigen din octaedrele moleculare care compun interfata pigmentului. In acest mod se compune o structura anorganica de tip perovskit de $CaTiO_3$

Fig 7 - reprezintă diagrama Poubouix pentru Cu;

Fig 8 - ilustrează imagini SEM de pe suprafața pigmentului în care se observă la 1) clusterelor de Cu nanometrice depuse pe suprafața pigmentului;

Fig 9 - prezintă rezultatul înregistrării absorbției luminii în funcție de reflectanța înregistrată pentru o mostra de pigment LAIAs (agent anorganic activat de lumină - light-activated inorganic agents-LAIAs) comparativ cu o mostră de TiO_2 anatas și una de TiO_2 rutil, ambele de proveniență industrială. Pentru măsurători s-a folosit un spectrofotometru SPECORD 250 - 222P108. Noul pigment prezintă activitate fotocatalitică pe întreg spectrul vizibil 400nm-700nm.

Fig 10 reprezintă măsurătorile spectrale ale activității fotocatalitice;

Fig 11 reprezintă spectrele XPS obținute pentru o mostra de pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină, spectre care sunt caracteristice unei structuri de perovskit de $CaTiO_3$;

Fig 12 reprezintă structura de legătură moleculară-orbitală pentru molecula de TiO_2 ;

(a) niveluri atomice, (b) nivelurile divizate ale câmpului de cristal și (c) stări finale de interacțiune

DESCRIEREA INVENȚIEI

Invenția va fi descrisă în cele ce urmează în amănunt.

Într-un prim exemplu, invenția se referă la un pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină care cuprinde:

-un **prim strat** alcătuit dintr-un oxid metalic semiconductor selectat din TiO_2 , rutil sau anatas, preferabil rutil, cu constantă dielectrică mare caracterizat de o permitivitate relativă ϵ_r cuprinsă în intervalul 60-100, de folosință industrială cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 220 nm până la 4 μm , preferabil în intervalul 220 nm până la 40 μm ,

-un al **doilea strat**, care este numit fază de pseudo-perovskit bidimensională, format din structuri anorganice feroelectrice de tip perovskit sau pseudo-perovskit de forma ABO_3 sau $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$, și

-un al **treilea strat** format din cluster nanometrice metalice care sunt depuse pe structura celui de-al doilea strat.

Într-un exemplu de realizare și mai preferat, primul strat este format din particule de oxid metalic semiconductor TiO_2 rutil. Se preferă folosirea particulelor vrac de TiO_2 rutil de folosință industrială deoarece performanța fotocatalitică a formei polimorfe de cristal de TiO_2 rutil vrac este mai bună decât a formei polimorfe de TiO_2 anatas. Decalajul de bandă experimental al formei polimorfă de TiO_2 rutil vrac este de $\sim 3,0$ eV care este mult mai mică decât a formei polimorfe de TiO_2 anatas ce are un decalaj de bandă experimental de $\sim 3,2$ eV. În cazul nanoparticulelor (în special al celor cu dimensiuni cuprinse între 1 nm și 50 nm) cristalul de TiO_2 anatas este mai activ fotocatalitic decât cristalul de TiO_2 rutil din cauza energie de suprafață [conform cu: *Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. J Mater Sci 46, 855–874 (2011)77, doi:10.1007/s10853-010-5113-0*]. Așa cum se observa în diagrama energiei libere GIBBS din figura 3, forma polimorfă de rutil în vrac este mai stabilă termodinamic, decât forma polimorfă de anatas la toate temperaturile și presiunile [vezi *Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. J Mater Sci 46, 855–874 (2011)77, doi:10.1007/s10853-010-5113-0*].

De asemenea, primul strat al pigmentului anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină (light-activated inorganic agents-LAIAs) este din TiO_2 rutil sau anatas, de preferat forma polimorfă de rutil, deoarece ceilalți oxizi metalici semiconductori nu pot participa la aceste reacții. ZnO este amfoter și în prezența unor soluții puternic bazice –

etapă obligatorie pentru formarea de centri activi – se transformă în zinați solubili de Zn, iar SiO_2 , sau WO_3 ori Al_2O_3 sau alți oxizi metalici semiconductori nu prezintă centri activi de oxigen pe suprafața lor. Reacțiile descrise în prezenta invenție sunt specifice numai moleculei de TiO_2 , care are o anumită specificitate proprie în formarea orbitalilor moleculari și permit desfășurarea reacțiilor descrise.

Primul strat reprezintă suportul co-activat al pigmentului anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină.

Într-un alt exemplu de realizare preferat din invenție, al doilea strat, care este numit fază de pseudo-perovskit bidimensională, este format la interfața moleculară a primului strat unde se inserează cationi de metale alcalino-pământoase, preferabil Ca^{2+} sau Ba^{2+} , între octaedrele moleculare de TiO_2 ce compun planul superficial al interfeței primului strat. Acești cationi de metale alcalino-pământoase împreună cu octaedrele moleculare de TiO_2 între care sunt inserați vor realiza o structură anorganică feroelectrică de tip perovskit sau pseudo-perovskit de tip ABO_3 sau $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ unde anionul de tip „O” și cationul de tip „B” sunt reprezentate de anionii de oxigen și cationii de titan ai octaedrelor moleculare de TiO_2 din compunerea planului superficial al interfeței primului strat, iar cationul de tip „A” este reprezentat de intruziunile de metale alcalino-pământoase, preferabil Ca^{2+} sau Ba^{2+} , ce sunt coordinați la anionii „O” ai octaedrelor moleculare de TiO_2 din compunerea planului superficial al interfeței primului strat.

La structurile de TiO_2 , rutil sau anatas, indiferent că sunt nanometrice sau vrac, doar metalele alcalino-pământoase de tip Ca^{2+} sau Ba^{2+} se pot insera între octaedrele de TiO_2 deoarece factorul de toleranță GOLDSCHMIDT, care este un indicator pentru stabilitatea și distorsiunea structurilor cristaline, este aproximativ 1 pentru BaTiO_3 și de aproximativ 0,9 pentru CaTiO_3 . În mod natural cationii Ca^{2+} sau Ba^{2+} pot migra între octaedrele de TiO_2 și unde vor forma legături coordinative cu anionii de oxigen ai acestor octaedre de TiO_2 . Intruziunea cationilor de Ca^{2+} sau Ba^{2+} , din cauza forțelor de repulsie electrostatică, se poate realiza doar pe 1 maxim 2 straturi de TiO_2 și vor forma cu aceste octaedre de TiO_2 straturi bidimensionale de tip fază de pseudo-perovskit bidimensională, așa cum se vede în figura 6, care arată că au o structură apropiată de structura perovskitului.

Literatura de specialitate nu descrie faze bidimensionale formate la interfețele cristalelor de TiO_2 unde între octaedre moleculare de TiO_2 se intercalează în același plan cationi de metale alcalino-pământoase de Ca^{2+} sau Ba^{2+} . Această descriere reprezintă un nou model de strat de fază bidimensională de perovskit.

Se cunoaște din literatura de specialitate că perovskitele pot fi structurate în straturi, formând structuri de tip ABO_3 separate prin straturi subțiri de material intruziv. Aceste structuri sunt definite în literatura de specialitate astfel:

1. Faza AURIVILLIUS - stratul de intrare este compus dintr-un ion de bismut tip $[Bi_2O_2]^{2+}$ care apare la fiecare n ABO_3 straturi;
2. Faza DION – JACOBSON - stratul de intrare este compus dintr-un metal alcalin (M) la fiecare n ABO_3 straturi, dând formula generală ca $M^+A_{(n-1)}B_nO_{(3n+1)}$, M fiind un cation diferit de B,
3. Faza RUDDLESDEN-POPPER - cea mai simplă dintre faze, stratul de intrare are loc între fiecare ($n = 1$) sau mai multe ($n > 1$) straturi ale ABO_3 .

În încă un exemplu de realizare preferat din invenție, al doilea strat este format din structuri anorganice feroelectrice de tip perovskit sau pseudo-perovskit de forma ABO_3 sau $A_2B_2O_6$ unde între stratul superficial de octaederele moleculare de TiO_2 sunt intercalați cationi de metale alcalino-pământoase, cationi ce sunt legați coordinativ de atomii de oxigen din vârfurile cristalelor octaedrice de TiO_2 și care formează un strat cu o grosime de unu sau două cristale ortorombice sau pseudo-ortorombice, strat ce este numit fază de pseudo-perovskit bidimensională $A_2B_2O_6$, asemănătoare perovskitului ABO_3 unde anionul de tip „O” este dat de atomii de oxigen de la interfața nucleului de TiO_2 , iar cationiul de metal tranzițional tip „B” este reprezentat de atomii de titan de la interfața primul strat.

Într-un exemplu de realizare și mai preferat, al doilea strat al pigmentului este format din structuri anorganice feroelectrice reprezentate de plăci bidimensionale de cristale moleculare octaedrice de TiO_2 între care sunt intercalați cationi Ca^{2+} sau Ba^{2+} , cationi ce sunt legați coordinativ de atomii de oxigen din vârfurile cristalelor octaedrice de TiO_2 , și care formează un strat cu grosime de unu sau două octaedre moleculare, strat numit fază de pseudo-perovskit bidimensională, puternic aderent de suprafața primului strat și care este asemănător cu un perovskit sau pseudo-perovskit de forma ABO_3 sau $A_2B_2O_6$ unde anionul de tip „O” este dat de atomii de oxigen de la interfața primului strat de TiO_2 , iar cationiul de metal tranzițional tip „B” este reprezentat de atomii de titan de la interfața dintre primul și al doilea strat (interfața TiO_2 -perovskit sau pseudo-perovskit). Cationul de tip „A” este reprezentat din atomi de Calciu Ca^{2+} sau de Bariu Ba^{2+} , care sunt legați coordinativ de atomii de oxigen din vârfurile cristalelor moleculare octaedrice de TiO_2 .

În încă un exemplu de realizare și mai preferat cationii metalelor alcalino-pământoase sunt cationii de Ca^{2+} pentru că reacția este mai ușor de controlat decât în

cazul Ba. Se preferă folosirea cationilor de calciu deoarece hidroxidul de calciu are o constantă de bazicitate pK_b mai mare decât a hidroxidului de bariu și de aceea hidroxidul de calciu disociază în ioni mult mai ușor decât hidroxidul de bariu. Pentru $\text{Ca}(\text{OH})_2$ constanta de bazicitate pK_b este de 1,37 (primul OH), 2,43 (al doilea OH), iar pentru hidroxidul de bariu constanta de bazicitate pK_b este de 0,15 (primul OH), 0,64 (al doilea OH).

În încă un exemplu de realizare preferat, invenția se referă la un pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină unde structurile anorganice feroelectrice de tip perovskit sau pseudo-perovskit de tipul ABO_3 sau $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ conțin titan ca metal tranzițional de tip „B”, preferabil Titan rutil, și Calciu sau Bariu ca metal alcalino-pământos, preferabil Calciu, ca și cation de tip „A” și anionul „O” este Oxigenul.

Într-un alt exemplu de realizare preferat din invenție, al treilea strat este format din clusterelor nanometrice metalice unde metalul este selectat din Cu, Ag sau Au depuse pe structura celui de-al doilea strat.

Într-un exemplu de realizare preferat în mod particular, clusterelor metalice sunt formate din Cu deoarece reacția este extrem de ușor de controlat și este eficient din punct de vedere economic.

Într-un exemplu de realizare preferat în mod particular, clusterelor metalice unde metalul este selectat din Cu, Ag sau Au depuse pe structura celui de-al doilea strat au grosimea de la 1 (unu) până la 5 (cinci) atomi metalici dar nu mai mult de 1 nm grosime cu o lungime cuprinsă în intervalul de la 1 nm până la 50 nm. Grosimea de 1 (unu) până la 5 (cinci) atomi metalici dar nu mai mult de 1 nm este cea care face ca electronii clusterului să fie localizați doar la suprafața lui ceea ce face ca pigmentul anorganic din prezenta invenție să funcționeze ca și catalizator în absența luminii. Aceste clusterelor metalice sunt depuse pe faza de pseudoperovskit bidimensională care formează al doilea strat al pigmentului.

Pigmentul anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină (**light-activated inorganic agents-LAIAs**), descris în prezenta invenție, are formă „micronizată” și nu este încadrat în clasa nanomaterialelor deoarece dimensiunile medii ale particulei micronizate sunt de ordinul dimensiunilor particulei de oxid metaloc semiconductor de TiO_2 , adică mai mici de 4 μm dar mai mari de 220 nm. Astfel, compozit sub formă pigment anorganic respectă normele internaționale care limitează folosirea compușilor cu dimensiuni nanometrice.

Substanțele solide de tipul pigmentilor cristalini sunt molecule ordonate sub formă

de cristal cu structură tridimensională de corp omogen, anizotrop, structură organizată prin aranjarea unităților structurale ale solidului (ioni, atomi, molecule) într-o ordine bine definită în trei dimensiuni. Această așezare ordonată are loc atât în cadrul unui grup limitat de unități structurale (ordine locală), cât și pe domenii întinse (ordine depărtată). Pentru aceeași formulă chimică, proprietățile caracteristice speciale precum lărgimea benzii interzise, efectele cuantice, suprafața specifică mare, reactivitate chimică, variază foarte mult cu dimensiunea particulelor. Din această cauză, în funcție de dimensiunea particulelor cristaline, substanțele solide pulverulente sunt împărțite în două mari categorii ce au proprietăți chimice diferite total diferite:

- nanomateriale – cu dimensiunea situate în nanoscală – 1nm până la 100nm;
- materiale vrac, micronizate cu dimensiuni de peste 100 nm, în general mai mari de 500 nm.

Proprietăților chimice ale materialelor pulverulente variază foarte mult în funcție de dimensiunile particulelor. Distribuția dimensională a unui material pulverulent trebuie să fie prezentată ca fiind distribuția dimensională în funcție de concentrația numărului de particule (adică numărul particulelor dintr-un anumit interval de mărime împărțit la numărul total al particulelor), nu în funcție de procentul masic al particulelor la scală nanometrică, ținând cont de faptul că un procent masic mic poate conține cel mai mare număr de particule.

Pigmentul anorganic cu funcția de catalizator activat de lumina (**light-activated inorganic agents-LAIAs**) din prezenta invenție este caracterizat prin aceea că proprietățile fizice și chimice ale acestuia generează, în mod surprinzător, o activitate fotocatalitică atunci când este iradiat cu radiație electromagnetică din întreg spectrul vizibil (400nm-700nm), dar are și activitate catalitică, bactericidă și virucidă la întuneric, în absența luminii. Pigmentul anorganic cu funcție de catalizator activat de lumină (**light-activated inorganic agents-LAIAs**), descris de prezenta invenție, are formă „micronizată” și nu este încadrat în clasa „nanomaterialelor” deoarece dimensiunile medii ale particulei „micronizate” sunt de ordinul dimensiunilor particulei de TiO₂, adică mai mici de 4 μm dar mai mari de 220 nm.

Prezenta invenție folosește o structura de oxizi metalici de tip perovskit ABO₃, cu o formulă de tipul (^{XII}A²⁺ ^{VI}B⁴⁺ O²⁻₃), unde cationul „A” este un metal alcalin sau alcalino-pământos, cationul „B” este un metal tranzițional, „A” și „B” sunt doi cationi de dimensiuni diferite, atomii „A” sunt mai mari decât atomii „B”, așa cum se observă în figura 2:

- „O” este un anion care se leagă la amândoi cationii, anume este anionul de

oxigen,

- **cationul „B”** în coordonare de 6(VI) ori, înconjurat de un octaedru de anioni, anume cationul de titan al primului strat,
- **cationul „A”** în coordonare cu octaedrică de 12(XII) ori.

Din punct de vedere al procesului fotocatalitic, compușii cu structură de perovskit oferă avantaje semnificative față de oxizii binari corespunzători, deoarece perovskitele oferă potențiale de margine de bandă favorabile, care să permită diverse reacții fotoinduse. În același timp, structurile de tip perovskit sau pseudo-perovskit sunt recunoscute ca având proprietăți *feroelectrice*.

Un efect sinergic al pigmentului anorganic din prezenta invenție rezultă din combinarea efectului feroelectric al perovskitelor cu efectul fotocatalitic al oxidului de metal semiconductor care duce la o creștere surprinzătoare a activității fotocatalitice.

Însă, în cazul fotocatalizatorilor de oxid metalitic de tip perovskit sau pseudo-perovskit, capacitatea de a utiliza lumina vizibilă este restricționată intrinsec de spațiile largi de bandă, care sunt cauzate de benzile cu valență scăzută care constau din orbitali „2p” ai oxigenului.

Prezenta invenție rezolvă această problemă prin depunerea pe suprafața unui prim strat de TiO_2 , rutil sau anatas, a unor structuri de tip perovskit sau structuri de tip pseudo-perovskit de forma ABO_3 sau $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$. În aceste structuri, anionul de tip „O” este dat de atomii de oxigen de la interfața primului strat de TiO_2 , iar cationul de metal tranzițional tip „B” este reprezentat de atomii de titan de la interfața primului strat. Cationul de tip alcalino-pământos de tip „A” este reprezentat din cationii de Calciu sau de Bariu ce se depun pe suprafața primului strat. În structura de perovskit/pseudo-perovskit descrisă în prezenta invenție, cationii metalici „B” - reprezentați de titan - sunt puternic legați de anionii de oxigen ai structurii perovskite/pseudo-perovskite. Cationul de metal tranzițional „B”, respectiv titanul, este responsabil pentru activitatea catalitică a perovskitei, iar rolul cationul de tip „A”, reprezentat de un metal alcalino-pământos, este de a stabiliza stările de oxidare neobișnuite ale cationilor B prin formarea controlată a posturilor libere de rețea cristalină, care duc la diferite performanțe catalitice surprinzătoare. Acest fenomen se mai poate defini și ca o co-activare a suportului de TiO_2 . Pe suprafața structurilor de tip perovskite sau pseudo-perovskite ABO_3 sau $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ sunt depuse cluster metalice nanometrice de cupru, cluster ce induce un câmp electric în perovskite/pseudo-perovskite ce influențează stările electronice ale benzilor HOMO de valență perovskitice de ABO_3 , benzi de valență HOMO formate prin combinarea orbitalilor electronici ale atomilor de

oxigen și de calciu din perovskit. Sub influența câmpului indus de clustererele metalice de cupru se obține ridicarea nivelului energiei electronilor din banda (**HOMO**) de valență 2p a atomilor de oxigen spre bandă de conducție (**LUMO**), reprezentă de orbitalii „d” liberi din atomii de titan. Influența câmpului electric indus de clusterul metalic cuplat cu perovskitul de ABO_3 va avea ca rezultat scăderea diferenței energetice dintre cele două benzi (**HOMO**) și (**LUMO**) și se va putea realiza polarizarea pigmentului din prezența invenție de către câmpul electric al radiației electromagnetice din întreg spectrul vizibil urmat de fotoactivarea catalizatorului în tot spectrul vizibil.

Prezența cationilor metalelor alcalino-pământoase de Ca^{2+} sau Ba^{2+} între octaedrele de TiO_2 și formarea de legături coordinative între anionii de oxigen ai TiO_2 și aceste metale alcalino pământoase de Ca^{2+} sau Ba^{2+} va conduce la degenerarea electronilor din orbitalii moleculari 2p ce formează orbitalii **HOMO** al moleculei de TiO_2 . Câmpul electric generat de dipolii formați de clustererele nanometrice metalice va influența și mai mult delocalizarea acestor electroni de valență **HOMO**.

Atunci când pigmentul descris în această invenție este iradiat cu cuante de lumină din întreg spectrul vizibil, electronii delocalizați, sub influența modificării câmpului electric al dipolilor permanenți din clusterere metalice vor fi expulzați și vor iniția o reacție catalitică sub influența luminii – reacție fotocatalitică.

Atunci când la suprafața pigmentului descris în prezenta invenție se adsoarbe o moleculă cu deficit de electroni, fenomen ce apare sub influența câmpului electric generat de dipolii formați de clustererele nanometrice metalice, electronii **HOMO** degenerați ce sunt delocalizați de câmpul electric generat de dipolii formați de clustererele nanometrice metalice, vor satisface deficitul de electroni ai moleculei adsorbite la suprafața pigmentului, inițiind o reacție chimică fără să fie iradiat de lumină – aici pigmentul are rol de catalizator, adică are efect catalitic în absența luminii.

Într-un alt exemplu, invenția se referă la un **procedeu** de obținere al pigmentului anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină care cuprinde următoarele etape:

- a) la o soluție bazică de NaOH 1M se adaugă o cantitate de oxid metalic semiconductor selectat din TiO_2 , anatas sau rutil, preferabil rutil, unde raportul dintre masa de NaOH și masa de oxid metalic semiconductor este cuprins în intervalul de 1 la 8 părți până la 1 parte la 10 părți în greutate și se agită bine, cel puțin 30 de minute, la temperatura camerei pentru decontaminarea suprafeței oxidului metalic semiconductor de eventualele impurități și pentru activarea centrilor de oxigen de la suprafața acestuia;

- b) la soluția agitată de la punctul (a) se adaugă o cantitate de $M(OH)_2$ unde raportul dintre masa de $M(OH)_2$ și oxid metalic semiconductor adăugat în etapa a) este cuprins în intervalul 1:5 părți în greutate până la 1:10 părți în greutate, preferabil 1:5 părți în greutate, și agitarea se continuă pentru cel puțin 30 de minute;
- c) se adaugă la soluția din etapa anterioară o cantitate de $M'X$ unde raportul dintre masa de $M'X$ și oxid metalic semiconductor adăugat în etapa b) este cuprins în intervalul 1 la 8 părți în greutate până la 1 la 25 părți în greutate, preferabil 1 la 12 părți în greutate.
- d) se continuă agitarea soluției pentru cel puțin 15 minute la temperatura camerei, apoi se crește temperatura, sub agitare continuă, până la temperatura de fierbere a apei cu continuarea fierberii sub agitare până când volumul soluției scade la jumătate și soluția capătă structura unei creme consistente.
- e) se lasă produsul obținut în etapa anterioară în repaus pentru 24 de ore pentru maturare.

Într-un exemplu de realizare în mod particular, în procedeul de obținere al pigmentului din prezenta invenție:

- oxidul metalic semiconductor este TiO_2 , rutil sau anatas, preferabil rutil, cu constantă dielectrică mare caracterizat de o permitivitate relativă ϵ_r cuprinsă în intervalul 60-100, de folosință industrială cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 220 nm până la 4 μm , preferabil în intervalul 220 nm până la 40 μm ;
- $M(OH)_2$ unde M este ales dintre Ca și Ba, preferabil Ca, și
- $M'X$ unde selectat din $CuSO_4$, $AgNO_3$ sau $AuNO_3$, preferabil $CuSO_4$

Într-un exemplu de realizare preferat în mod particular, se folosește $AgNO_3$.

Într-un alt exemplu de realizare și mai preferat, se folosește $CuSO_4$ pentahidratat.

Într-un exemplu de realizare preferat, clusterelor nanometrice metalice depuse pe structura celui de-al doilea strat au grosimea de la 1 (unu) până la 5 (cinci) atomi metalici dar nu mai mult de 1 nm grosime cu o lungime cuprinsă în intervalul de la 1 nm până la 50 nm, grosime care este responsabilă de activitatea catalitică în absența luminii, adică la întuneric

Într-un alt exemplu de realizare preferat în mod particular, invenția se referă la un procedeu de obținere al pigmentului anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină din prezenta invenție care cuprinde următoarele etape:

- a) la o soluție bazică de NaOH 1M se adaugă o cantitate de TiO_2 , rutil sau anatas, unde raportul dintre masa de NaOH și masa de TiO_2 este cuprins în intervalul de 1

- la 8 părți până la 1 parte la 10 părți în greutate și se agită bine, cel puțin 30 de minute, la temperatura camerei pentru decontaminarea suprafeței de TiO_2 de eventualele impurități și pentru activarea centrilor de oxigen de la suprafața TiO_2 ;
- b) la soluția agitată de la punctul (a) se adaugă o cantitate de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unde raportul dintre masa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și TiO_2 adăugat în etapa a) este cuprins în intervalul 1:5 până la 1:10 părți în greutate, preferabil 1:5 părți în greutate, și agitarea se continuă pentru cel puțin 30 de minute;
- c) se adaugă la soluția din etapa anterioară o cantitate de CuSO_4 pentahidratat unde raportul dintre masa de CuSO_4 și TiO_2 adăugat în etapa b) este cuprins în intervalul 1 la 8 părți în greutate până la 1 la 25 părți în greutate, preferabil 1 la 12 părți în greutate.
- d) se continuă agitarea soluției pentru cel puțin 15 minute la temperatura camerei, apoi se crește temperatura, sub agitare continuă, până la temperatura de fierbere a apei cu continuarea fierberii sub agitare până când volumul soluției scade la jumătate și soluția capătă structura unei creme consistente.
- e) se lasă produsul obținut în etapa anterioară în repaus pentru 24 de ore pentru maturare.

Procedeu de obținere conform invenției este o tehnologie prietenoasă pentru mediu care nu generează deșeuri periculoase pentru mediu, este ușor de realizat cu costuri de producere scăzute.

Stratul de perovskit/pseudo-perovskit se formează folosind un procedeu de impregnare umedă și o reacție de schimb electrochimic, prin care se realizează depunerea de cationi de metale alcalino - pământoase, în special de Ca^{2+} . Dintre metalele alcaline de grupă principală II se poate folosi și Ba^{2+} , dar se preferă folosirea calciului pentru că reacția este mai ușor de controlat. Acest procedeu se realizează în trei etape.

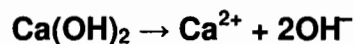
ETAPA I – Pregătirea suprafeței - În această etapă se amestecă masa de reacție de oxid metalic semiconductor selectat din TiO_2 rutil sau anatas, de preferat rutil, cu o soluție bazică de NaOH 1 M cu pH 14. Raportul raportul dintre masa de NaOH și masa de TiO_2 este cuprins în intervalul de 1 la 8 părți până la 1 parte la 10 părți în greutate. Soluția de NaOH are un dublu rol anume, decontaminează și curăță de impurități suprafața de cristal de TiO_2 și activează centrii de oxigen de pe suprafața cristalului de TiO_2 .

Figura 4 arată diagrama Pourbaix pentru o soluție apoasă de titan, la un pH puternic bazic oxidul de titan are tendința de a forma combinații complexe de hidroxititanați. Atomii de oxigen de la suprafața cristalului de TiO_2 au afinitate chimică față de

grupările hidroxil OH^- cu care formează legături de hidrogen. Grupările de OH^- se atașează prin legături de hidrogen de centrul de oxigen de pe suprafața cristalului de TiO_2 . Ca atare, pe suprafața cristalului de TiO_2 apare o interfață electrochimică de tip strat dublu electric (prescurtat SDE) la limita de separare dintre suprafața cristalului de TiO_2 (care este similară unui electrod) și un electrolit care în acest caz este soluția bazică de NaOH formată din cationi de Na^+ și anioni de OH^- . Primul strat ionic este încărcat negativ și este format de anioni de OH^- care aderă puternic la suprafața de TiO_2 prin legăturile de hidrogen realizate cu atomii de oxigen. Acest strat determină prin efect Columbian apariția celui de al doilea strat încărcat pozitiv de cationii de Na^+ , strat ce are polaritate opusă în zona adiacentă primului strat de OH^- , conform principiilor electrochimiei de compensare a sarcinilor, așa cum se vede în figura 5.

ETAPA II – Realizarea structurilor de tip perovskit/pseudo-perovskit - În această etapă, pe suprafața primului strat de TiO_2 are loc formarea de structuri de perovskit de tip ABO_3 . În structurile perovskite cele mai simple, de tip ABO_3 , cationul „B” este un metal tranzițional, în acest caz titanul, iar cationul „A” este un metal alcalino-pământos, Ca sau Ba, preferabil Ca. Prezenta invenție descrie și un procedeu prin care se depune pe suprafața cristalului de TiO_2 un cation alcalino-pământos și care va forma o structura simplă de perovskit de tip ABO_3 cu atomii de titan și oxigen de la suprafața cristalului de TiO_2 .

Procesul de formare a structurilor de tip perovskit/pseudo-perovskit pe suprafața cristalului de TiO_2 se derulează astfel. Se adaugă în soluția din etapa a) o soluție de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, unde raportul între masa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și masa de TiO_2 introdus în reacție este de 1:5 părți în greutate până la 1:10 părți în greutate. Deși hidroxidul de calciu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ este relativ insolubil în apă, fiind considerat un electrolit greu solubil, având un produs de solubilitate (sau constantă de echilibru de solubilitate) de K_{sp} de $5,5 \times 10^{-6}$, este de preferat să se lucreze cu o soluție de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ deoarece constanta de disociere acidă este suficient de mare încât soluțiile de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avem reacția de disociere acido-bazică:



constituie o clasificare a metalelor din punct de vedere a activității electrochimice. Conform seriei de activitate a metalelor Beketov-Volta, cationii de Ca^{2+} și de Ba^{2+} sunt mai reactivi decât cationii de Na^+ și au capacitatea de a substitui cationul de Na^+ din soluții prin reacții de schimb ioni. Ca atare în stratul dublu electric de la suprafața particulelor de TiO_2 cationii de Na^+ vor fi înlocuiți cu cationi de Ca^{2+} (sau de Ba^{2+} dacă se lucrează cu bariu), cationi Ca^{2+} și de Ba^{2+} având un caracter electropozitiv mai accentuat decât sodiul.

Urmează apoi o reacție de deshidratare termică. Sub influența temperaturii are loc eliminarea apei, iar cationii de calciu din stratul dublu electric de la suprafața particulei de TiO_2 se leagă coordinativ cu atomii de oxigen și de titan de la suprafața cristalului și se formează o celulă elementară de perovskit de CaTiO_3 așa cum se vede în figura 6 (vezi figura din anexă).

Factorii care favorizează formarea de structuri elementare de perovskit de CaTiO_3 sau pseudo-perovskit de tip $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ pe suprafața primului strat sunt:

- în cazul materialelor în vrac, la interfața suprafeței reale are loc schimbarea structurii benzii electronice de la materialul vrac la vid fapt ce implică formarea de noi stări electronice care sunt numite stări de suprafață, stări ce sunt caracterizate de apariția dipolilor de suprafață. În acest caz, din punct de vedere termodinamic precursorul poate avea un grad de libertate mai redus și va fi reținut pe suportul cristalin și transformat în particula metalică în urma unor tratamente termochimice.

- calciul are un puternic caracter electropozitiv și afinitate pentru orbitali ce conțin electroni neparticipanți, va atrage electronii neparticipanți $2d$ de la atomii de oxigen de pe suprafața cristalului de TiO_2 de care se va lega coordinativ

- dimensiunea celulei elementare de CaTiO_3 care are o constantă de rețea aproape identică cu cea de TiO_2 . De asemenea factorul de toleranță Goldschmidt în cazul în care se folosește calciu are valoare de aproape 0,9, ideal în cazul structurilor de perovskit.

Prin eliminarea termică a apei, cationul de calciu, legat prin atracție columbiană? de grupările hidroxil de pe suprafața cristalului de TiO_2 , pierde grupările hidroxil și se coordonează cu atomii de oxigen. Creșterea temperaturii determină creșterea entalpiei sistemului și va conduce la ruperea legăturilor de hidrogen dintre grupările hidroxil din stratul de la interfață și atomii de oxigen de pe suprafața cristalului de TiO_2 ; iar atomii de oxigen se leagă coordinativ cu cationii de calciu. Calciu are un puternic caracter electropozitiv și afinitate pentru orbitali ce conțin electroni neparticipanți, va atrage electronii neparticipanți $2d$ de la atomii de oxigen de pe suprafața cristalului de TiO_2 , se va lega coordinativ cu acești atomii de oxigen și astfel va forma cu atomii de titan și de oxigen o celulă elementară de perovskit tip CaTiO_3 . Acest tip de aranjament este un material bidimensional (2D), iar sistemul este cuantic limitat în direcția perpendiculară pe planul materialului și prezintă un moment dipol electric static, proprietate piezoelectrică care implică orbitalii de $3d$ ai metalului de tranziție dar și orbitalii $2p$ ai atomului de oxigen care se coordonează cu cationii de calciu. Ca aranjament se formează structuri de straturi cu grosime de unu sau două cristale octaedre anorganice feroelectrice, straturi ce apar ca

plăci bidimensionale de cristale moleculare octaedrice de TiO_2 între care sunt intercalați cu cationi calciu Ca^{2+} , cationi de Ca^{2+} legați coordinativ de atomii de oxigen din vârful cristalelor ortorombice de TiO_2 . Acest strat este numit fază de pseudoperovskit, fiind puternic aderentă de suprafața primului strat și este asemănător cu un perovskit tip ABO_3 unde anionul de tip „O” este dat de atomii de oxigen de la interfața primului strat format din TiO_2 , iar cationul de metal tranzițional tip „B” este reprezentat de atomii de titan de la interfața primului strat-al doilea strat. Cationul de tip „A” este format din atomi de Calciu Ca^{2+} care sunt legați coordinativ de atomii de oxigen din vârful cristalelor moleculare octaedrice de TiO_2 .

ETAPA III - formarea stratului de clustere nanometrice metalice unde metalul este selectat din Cu, Ag și Au, preferabil Cu, depuse pe stratul bidimensional de perovskit/pseudo-perovskit. Acest ultim strat are rolul de a genera un câmp plasmonic de suprafață. Aceste clustere nanometrice metalice, formează o joncțiune de tip metal-dielectric semiconductor cu suprafața cristalelor de perovskit/pseudo-perovskit de tip joncțiunea Schottky. Această joncțiune tip Schottky are rolul de a forma un dipol electric, dipol electric ce va genera atât un câmp electric ce degenează electronii legăturii coordinative de Calciu și oxigen din perovskit, cât și polaritonii plasmonici de suprafață (SPP) sub forma de unde electromagnetice care se deplasează de-a lungul interfeței metal – dielectric perovskit/pseudo-perovskit.

Această joncțiune se caracterizează prin generarea la nivelul ei a perechilor de electron-goluri, unde golurile sunt sarcini pozitive, sub formă de cationi metalici de forma M^{2+} imobili în structura de cluster, iar sarcina negativă este dată de electronii liberi delocalizați sub formă de nor electronic la suprafața clusterului. Deci joncțiunea Schottky va polariza interfața cluster-perovskit și va genera un moment de dipol electric al interfeței, moment de dipol însoțit atât de apariția unui câmp electric permanent localizat la nivelul interfeței joncțiunii Schottky cât și de apariția fenomenului de rezonanță plasmonică de suprafață sub influența unui câmp electric extern, respectiv sub influența câmpului electric al radiației electromagnetice din domeniul vizibil. Câmpul electric caracterizat de existența unor perechi de electron-goluri se poate deplasa numai de-a lungul suprafeței clusterului și formează benzile de absorbție polarizate de-a lungul axelor de simetrie ale cristalului. De aceea, aceste perechi de electroni goluri pot funcționa ca o suprafață catalitică pentru reacțiile chimice, unde se pot adsorbi specii chimice cu electroni liberi la golurile din cluster, se activează aceste specii chimice și se pot realiza reacții catalizate de aceste interfețe cluster – perovskit.

Câmpul electric generat de dipolul format la interfața joncțiunea Schottky dintre cluster și perovskit va degenera electronii din orbitalii 2p ce formează legătura coordinativă calciu – oxigen a structurii de perovskit. De aceea oscilațiile electromagnetice generate de fenomenului de rezonanță plasmonică de pe suprafața clusterului, fenomen ce apare sub incidența câmpului electric al radiațiilor luminoase din domeniul vizibil, va conduce la excitarea electronilor degenerați 2p ai oxigenului din legătura coordinativă perovskit calciu-oxigen și să migreze din banda de valență în banda de conducție LUMO reprezentată de orbitali liberi 3d ai atomilor de titan, generând un răspuns fotocatalitic sub acțiunea luminii din domeniul vizibil.

Este preferată folosirea cuprului datorită faptului că acesta este un bun conducător de electricitate, are stabilitate chimică și este ușor de polarizat. În figura 7 ce reprezintă diagrama Pouboix pentru cupru se observă că în soluții foarte bazice cupru se poate depune sub formă de metal. Se folosește un procedeu de depunere sol gel, folosindu-se o bază insolubilă de cupru – hidroxidul de cupru – ce se prepară *in situ*. Ionii de cupru sunt atrași de dipolii de la suprafața oxidului, iar la temperatură $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se descompune și formează straturi nanometrice de cupru pe suprafața structurilor bidimensionale de perovskit de CaTiO_3 . Depunerea clusterelor de cupru se poate evidenția în figura 8. S-a făcut analiza unei probe de pigment cu un un microscop electronic de baleiaj Hitachi SU 8230 echipat cu detector EDX Oxford. În imaginea a) și b) se evidențiază clusterul de cupru depus pe straturile bidimensionale de perovskit/pseudo-perovskit.

Se formează astfel o structură cu trei straturi: primul strat de TiO_2 , al doilea strat - stratul bidimensional de perovskit/pseudo-perovskit CaTiO_3 și al treilea strat clusterelor nanometrice metalice (vezi figura 1).

Prin procedeul descris în prezenta invenție se obține un pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină (**light-activated inorganic agents-LAIAs**), cu funcția de fotocatalizator și catalizator (în absența luminii) format dintr-un suport co-activat relativ inert (particulele de TiO_2), particule care asigură suportul pentru structuri nanometrice perovskite/pseudo-perovskite pe care sunt depuși clusterelor nanometrice metalice.

În joncțiunea Schottky metal-semiconductor, formată de către structura perovskită cu nanoparticulele metalice, are loc de fapt interacțiunea dintre semiconductor și câmpurile electrice induse de rezonanță plasmonică de suprafață localizată puternică (LSPR), cauzată de fenomenele electromagnetice în câmpul apropiat la nanostructura metalică. După ce foto-excită nanostructurile plasmonice, câmpul electromagnetic este

amplificat de mai multe ordine de mărime în nanostructuri. Aceste câmpuri create sunt eterogene spațial; iar la suprafața nanostructurii, intensitatea câmpului este cea mai mare. La 20-30 nm de la suprafață, intensitatea câmpului experimentează o scădere exponențială cu distanța. Dincolo de 30 nm, intensitatea câmpului scade liniar cu distanța. Astfel, un semiconductor ar putea interacționa cu un câmp electric puternic suficient la câțiva nanometri distanță de nanostructurile plasmonice foto-excite. De aceea, aceste câmpuri electrice plasmonice care apar la nivelul acestor situsuri perovskite pot influența și genera perechi electro-goluri și în masa de cristal pur de TiO_2 , amplificând procesul de fotocataliză.

Soluția concentrată de pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină (**light-activated inorganic agents-LAIAs**) obținut prin procedeul descris de prezenta invenție poate fi folosită ca atare și adăugată în diferite compoziții cu un domeniu larg de aplicabilitate industrială.

Soluția concentrată de pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină (**light-activated inorganic agents-LAIAs**) obținut prin procedeul descris de prezenta invenție poate fi uscată și calcinată în cuptoare de calcinare la o temperatură de 200°C - 300°C timp de 3-4 ore. Masa de substanță uscată obținută după calcinare este măcinată până la granulația dorită în mori cu bile. Această etapă de calcinare este folosită atunci când se dorește obținerea unei pulberi pentru a fi introduse în diferite materiale de construcții sau pentru obținerea de compuși polimerici cu proprietăți fotocatalitice realizați pe bază de rășini organice dizolvate în solvenți organici.

Pulberea obținută după etapa de măcinare poate fi folosită la fel ca și soluția în diferite compoziții pentru a le îmbunătăți efectul bactericid.

Acest procedeu de obținere este foarte avantajos pentru ca materia prima este ieftină și este ușor de procurat.

Un alt avantaj al procedurii este acela că se obțin randamente foarte bune de aproximativ 40% de pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină (**light-activated inorganic agents-LAIAs**) comparativ cu procedeele folosite în stadiul tehnicii care pleacă de la precursori sau care duc la obținerea de nanoparticule cu randamente foarte scăzute, de aproximativ 5-10%.

Încă un avantaj al procedurii este acela că nu rezultă compuși toxici, astfel că acest procedeu de obținere poate fi considerat ca făcând parte din chimia verde.

Încă un avantaj al procedurii este acela că se obține un pigment anorganic industrial cu funcția de catalizator activat de lumină (**light-activated inorganic agents-**

LAIAs) pe bază de TiO_2 rutil care este un compus ieftin și ușor de procurat în industrie. Aproximativ 80% din consumul mondial de TiO_2 este TiO_2 forma rutil.

Este un procedeu simplu care duce la obținerea produsului util cu randament mare (aproximativ 40%). De asemenea, un alt avantaj important este acela că reacția este ușor de controlat. Se pot folosi pentru al treilea strat și ionii de Au, Ag, dar Cu este preferat deoarece este ieftin și are un caracter electropozitiv mai accentuat decât Au și Ag. Nu se recomandă folosirea altor cationi de metale tranziționale de tip Ni, Fe, V, Cr, Co, metale tranziționale care și ele au orbitale d neocupate, dar aceste metale sunt în seria de activitate a metalelor Beketov-Volta înainte hidrogenului, și nu pot forma clustere pe suprafața straturilor de perovskit.

Se recomandă ca raportul dintre masa de metal depusă sub formă de clustere nanometrice și masa de oxid metalic semiconductor să fie 1:8 până la 1:25 părți în greutate, preferabil 1:12 părți în greutate.

Într-un alt exemplu, invenția se referă la diferite formulări care contin ca ingredient activ pigmentul conform invenției selectate din orice compoziție potrivita pentru acoperirea suprafețelor cu rol decorativ sau de protecție. Într-un exemplu de realizare preferat în mod particular, formulările sunt selectate din vopseluri, rășină, mase plastice polimerice, glazuri ceramice sau ceramice industriale.

Un alt obiect al prezentei invenții este furnizarea unor formulări de care să cuprind ca ingredient activ pigmentul cu funcția de catalizator de tip agent anorganic activat de lumină (**light-activated inorganic agents-LAIAs**) conform invenției. Aceste formulări se obțin prin adăugarea soluțiilor de pigment descris de invenție în aceste diverse formulări.

Într-un exemplu de realizare preferat, pulberea de pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină (**light-activated inorganic agents-LAIAs**) dar și în absența luminii poate fi înglobată în diverse compoziții ca, dar fără a fi limitate la, vopseluri, sau orice compoziție de acoperire a suprafețelor cu rol decorativ sau de protecție, rășină, mase plastice polimerice, glazuri ceramice, sau ceramice industriale.

Într-un alt exemplu, invenția se referă la materiale de construcții care cuprind ca ingredient activ pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumina dar și în absența luminii descris de invenție, materiale de construcții selectate din gleturi, betoane, mortare, ciment, hartie sau cartoane plastificate sau neplastificate, membrane de protecție polimerice și bituminoase, membrane de acoperire cu rol de autocurățare, asfalt sau mixturi asfaltice sau bituminoase, dale de construcție cu rol de autocurățare sau material de umplutură, unde compozitul de pigment descris în prezenta invenție este folosit ca

ingredient sub forma de pulberi de adaos în aceste materiale și cărora le conferă proprietăți catalitice datorită funcției catalitice specifice acestui compozit de pigment descris în prezenta invenție. Avantajul acestor noi materiale de construcții este acela că acestea au proprietăți catalitice în întreg domeniul spectral vizibil datorită funcției catalitice specifice, ele fiind active fotocatalitic sub influența luminii din întreg spectrul vizibil.

Într-un alt exemplu, invenția se referă la produse cosmetice care cuprind ca ingredient activ pigmentul anorganic cu funcția de catalizator activat de lumina dar și în absența luminii descris de prezenta invenție selectate din clasa de produse dermatologice cu efect antibactericid prin aplicare pe piele. Într-un exemplu de realizare preferat în mod particular, produsele cosmetice sunt selectate din creme, unguente, suspensii, solutii apoase unde compozitul de pigment descris în prezenta invenție este folosit ca ingredient în aceste produse cosmetice. Avantajul acestor noi produse cosmetice este acela că acestea au proprietăți catalitice în întreg domeniul spectral vizibil dar și în absența luminii.

Într-un alt exemplu de realizare preferat, soluția concentrată de pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină (**light-activated inorganic agents-LAIAs**) dar și în absența luminii conform invenției poate fi incorporată în produse cosmetice cu efect bactericid sau cosmetice, inclusiv cele pentru protecție solară.

Un alt obiect al prezentei invenții se referă la o metodă de distrugere a factorilor patogeni care cuprinde aplicarea unei formulări care conține ca ingredient activ pigmentul descris de prezenta invenție pe suprafața care se dorește a fi igienizată. Această metodă este extrem de ușor de aplicat, ea cuprinzând următoarele etape:

- aplicarea pe suprafața care se dorește a fi igienizată, și
- opțional, expunerea acesteia la radiația luminoasă din domeniul vizibil sau la întuneric.

TESTE SI DETERMINARI

Teste pentru determinarea eficienței fotocatalice

Pentru a se dovedi eficacitatea noului pigment anorganic cu funcția de catalizator, așa cum este descris în prezenta invenție, s-au făcut teste de eficiență fotocatalitică. O mostră de pigment preparat conform invenției a fost supusă unor teste pentru determinarea activității fotocatalitice utilizând o metoda interna dezvoltată pe baza standardului DIN 52980:2008-10 "*Photocatalytic activity of surfaces – Determination of photocatalytic activity by degradation of methylene blue*", respectiv ISO 10678 - 2010 "*The determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue*". Datele experimentale au demonstrat că mostra analizată prezintă activitate fotocatalitică atât la iradiere exclusiv cu lumină din domeniul UV apropiat, cât și

la iradiere exclusiv cu lumină din domeniul vizibil, după cum urmează:

- la iradiere cu lumina din domeniul ultraviolet apropiat (300-400 nm), manifestată prin decolorarea unei soluții apoase de Albastru Metilen de concentrație 20 mg/L, cu o activitate fotocatalitică specifică medie $P_{MB} = 3,15 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2\text{h}$;
- la iradiere cu lumina din domeniul vizibil (400-800 nm), manifestată prin decolorarea unei soluții apoase de Albastru de Metilen de concentrație 20 mg/L, cu o activitate fotocatalitică specifică medie $P_{MB} = 0,46 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2\text{h}$;
- la iradiere cu lumina arc-xenon, manifestată prin decolorarea unei soluții apoase de Albastru de Metilen de concentrație 20 mg/L, cu o activitate fotocatalitică specifică medie $P_{MB} = 0,64 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2\text{h}$

Sursele de iluminare folosite la fotoexcitare au fost: A) pentru domeniul ultraviolet : lampa UV OSRAM HQE 40 (spectru de emisie în domeniul $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 420 \text{ nm}$, cu o iradianță $E = (20 \pm 0,5) \text{ W / m}^2$ (măsurată la nivelul probei testate); B) pentru domeniul vizibil : proiectoare LED (spectru de emisie exclusiv în domeniul $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$, cu o iradianță $E = (15 \pm 0,5) \text{ W / m}^2$ (măsurată la nivelul probei testate) și C) pentru domeniul UV-Vis (lumina solară simulată): lampa cu arc-xenon ATLAS NXe 2000 HE (spectru de emisie exclusiv în domeniul $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$, cu o iradianță $E = (42 \pm 0,5) \text{ W / m}^2$ (măsurată la nivelul probei testate). S-a folosit o soluție de albastru de metilen 10ppm.

După iradierea mostrei cu lumina din domeniul vizibil, s-au recoltat 1 mL de soluție de albastru de metilen și s-a măsurat absorbanta soluției. Măsurătorile s-au făcut în etape de 30 de minute. În anexa se prezintă graficul absorbantei soluției de albastru de metilen începând cu momentul $t = 0$ până la decolorarea completă a soluției, respectiv timp de 180 minute. Momentul $t=0$ prezintă absorbția maximă a soluției de albastru de metilen de concentrație de 20 ppm la începutul experimentului. Pe măsura ce se derulează experimentul, are loc o reacție fotocatalitică la iradierea mostrei cu lumină vizibilă. Reacția fotocatalitică generează specii reactive ce acționează asupra moleculelor de metilen și ca urmare a acestor reacții scade concentrația soluției de albastru de metilen. Măsurătorile efectuate din 30 în 30 de minute ne arată cum scade concentrația soluției de albastru de metilen și ne permit să evaluăm viteza reacțiilor fotocatalitice inițiate la suprafața pigmentului. În figura 10 se redau rezultatele măsurătorii spectrale a activității fotocatalitice și se prezintă rezultatele înregistrate pentru absorbanta soluției de albastru de metilen. Se observa că după 210 minute soluția de albastru de metilen s-a decolorat complet ca urmare a reacțiilor fotocatalitice.

Pigmentul descris de prezenta invenție prezintă un efect fotocatalitic îmbunătățit,

având activitate fotocatalitică pe întreg spectrul vizibil 400nm-700nm. Fotoexcitarea se face pe întreg spectrul vizibil. În figura 9 se prezintă rezultatul înregistrării absorbției luminii în funcție de reflectanța înregistrată pentru o mostră de pigment LAIAs comparativ cu o mostră de TiO₂ anatas și una de TiO₂ rutil, ambele de proveniență industrială. Pentru măsurători s-a folosit un spectrofotometru SPECORD 250 - 222P108.

Teste de spectroscopie XPS

Pe o mostră de pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumina, descris în prezenta invenție, s-au făcut teste de spectroscopie de fotoelectroni de raze X (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) pentru a se confirma structura pigmentului obținut. În figura 11 se prezintă spectre XPS obținute pentru o mostră de agent anorganic activat de lumină unde în caseta A este prezentat spectrul pentru Ca2p, în caseta B este prezentat spectrul pentru Cu 2p, în caseta C este prezentat spectrul pentru O 1s și în caseta D este prezentat spectrul pentru Ti2p. Din analiza spectrului pentru Cu 2p se observa picurile Cu 2p_{3/2}, satelitul Cu 2+ (picurile la ~ 940eV și 942 eV) și Cu 2p_{1/2}. La Cu_{2p3/2} peak-ul cel mai intens de la 931.99eV indică prezenta cuprului metalic, iar din amplitudini reiese că este o componentă metalică de cupru, depusă la suprafața mostrei. O1s are o componentă principală la 529.22 eV dar și una mai mică la 530.49 eV, și coroborat cu picurile de Ti2p și de Ca2p deducem că pe suprafața pigmentului sunt formațiuni de CaTiO₃ de perovskit.

Exemplu de realizare specific

Pigmentul sub formă de pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină (**light-activated inorganic agents-LAIAs**) obținut prin această procedeu este un pigment anorganic industrializabil de tip vrac (bulk), de folosință industrială așa cum este definit în conformitate cu **ISO 591-1: 2000**, cu activitate fotocatalitică în întreg domeniul spectral vizibil, dar și activitate catalitică în lipsa luminii, datorită fenomenului de polarizare la suprafață. El poate fi încorporat în diferite formulări pentru a produce diferite produse ce primesc astfel activitate fotocatalitică în domeniul vizibil. Pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină (**light-activated inorganic agents-LAIAs**) poate fi introdus prin tehnologiile clasice în vopseluri, diferite compoziții de rășini, ceramice, polimeri de acoperire, diferite materiale de construcție precum mortare, ciment, chituri, gleduri, asfalt, produse cosmetice sau de îngrijire a pielii, în general în orice produs în care se adaugă oxizi metalici semiconductori de tip TiO₂ ca agent de umplură sau pigment de umplură. Într-un exemplu de realizare specific, care este redat doar ilustrativ fără a limita în niciun fel prezenta invenție, procedeul de obținere al pigmentului anorganic cu funcția de

catalizator activat de lumina dar și în absența luminii cuprinde următoarele etape:

1. se prepară o soluție de soluție bazică de NaOH 1M prin adăugarea de 60kg de NaOH la 1500 litri de apă distilată.
2. În soluția de la punctul 1 se adaugă 500 kg de TiO₂ rutil, Pigment alb 6 (PW6) industrial, produs comercial TYTANPOL® - Titanium dioxide.
3. Soluția se agită bine, cel puțin 30 de minute, la temperatura camerei pentru a se obține decontaminarea suprafeței de TiO₂ de eventualele impurități și de a activa centii de oxigen de la suprafața TiO₂.
4. După 30 de minute de agitare se adaugă 100 kg Ca(OH)₂ și se continuă agitarea timp de minim 30 de minute.
5. După minim 30 de minute de agitare, se adaugă în soluția de la punctul (3) o masă 40 de kg de sulfat de cupru pentahidrat industrial CuSO₄*5H₂O. Soluția astfel formată se agită timp de cel puțin 15 minute și apoi se crește temperatura, sub agitare continuă, până la temperatura de fierbere a apei de 100 de grade Celsius.
6. Se continuă fierberea sub agitare până când volumul soluției scade la jumătate, iar soluția capătă structura unei creme consistente. După fierbere soluția se lasă timp de 24 de ore să se matureze, se fac verificările de calitate ale produsului (activitate fotocatalitică, pH, vâscozitate, granulație) și apoi se introduce în procesul de fabricație.

Într-un alt exemplu de realizare specific, care este redat doar ilustrativ fără a limita în niciun fel prezenta invenției, procedeul de obținere al pigmentului anorganic cu funcția de catalizator activat de lumina se poate realiza folosind săruri de argint sau aur.

Procedeul de obținere al pigmentului anorganic cu funcția de catalizator activat de lumina cuprinde următoarele etape:

1. se prepară o soluție de soluție bazică de NaOH 1M prin adăugarea de 60kg de NaOH la 1500 litri de apă distilată.
2. În soluția de la punctul 1 se adaugă 500 kg de TiO₂ rutil, Pigment alb 6 (PW6) industrial, produs comercial TYTANPOL® - Titanium dioxide.
3. Soluția se agită bine, cel puțin 30 de minute, la temperatura camerei pentru a se obține decontaminarea suprafeței de TiO₂ de eventualele impurități și de a activa centii de oxigen de la suprafața TiO₂.
4. După 30 de minute de agitare se adaugă 100 kg Ca(OH)₂ și se continuă agitarea timp de minim 30 de minute.
5. După minim 30 de minute de agitare, se adaugă în soluția de la punctul (3) o masă

17

17 de kg de azotat de argint AgNO_3 . Soluția astfel formată se agită timp de 15 minute și apoi se crește temperatura, sub agitare continuă, până la temperatura de fierbere a apei de 100 de grade Celsius.

6. Se continuă fierberea sub agitare până când volumul soluției scade la jumătate, iar soluția capătă structura unei creme consistente. După fierbere soluția se lasă timp de 24 de ore să se matureze, se fac verificările de calitate ale produsului (activitate fotocatalitică, pH, vâscozitate, granulație) și apoi se introduce în procesul de fabricație.

Revendicări

1. Un pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină dar și în absența luminii care cuprinde:

-un **prim strat** alcătuit dintr-un oxid metalic semiconductor selectat din TiO_2 , rutil sau anatas, preferabil rutil, cu constantă dielectrică mare caracterizat de o permitivitate relativă ϵ_r cuprinsa în intervalul 60-100, de folosință industrială cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 220 nm până la 4 μm , preferabil în intervalul 220 nm până la 40 μm ,

-un al **doilea strat** numit strat pseudo-perovskit bidimensional care este format din structuri anorganice feroelectrice de tip perovskit sau pseudo-perovskit de forma ABO_3 sau $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$, și

-un al **treilea strat** format din clustere nanometrice metalice care sunt depuse pe structura celui de-al doilea strat.

2. Pigmentul anorganic conform revendicării 1 unde

al doilea strat numit strat fază de pseudo-perovskit bidimensională, este format din octaedre moleculare de TiO_2 , ce compun planul superficial al interfeței primului strat, între care se inserează cationi de metale alcalino-pământoase, preferabil Ca^{2+} sau Ba^{2+} , care formează structură anorganică feroelectrică de tip perovskit sau pseudo-perovskit de tip ABO_3 sau $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ unde anionul de tip „O” și cationul de tip „B” sunt reprezentate de anionii de oxigen și cationii de titan ai octaedrelor moleculare de TiO_2 din compunerea planului superficial al interfeței primului strat, iar cationul de tip „A” este reprezentat de intruziunile metalelor alcalino-pământoase, preferabil Ca^{2+} sau Ba^{2+} , care sunt coordinați la anionii „O” ai octaedrelor moleculare de TiO_2 din compunerea planului superficial al interfeței primului strat.

3. Pigmentul anorganic conform oricăreia dintre revendicările precedente unde

structurile anorganice feroelectrice de tip perovskit sau pseudo-perovskit de tipul ABO_3 sau $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ conțin Titan ca metal tranzițional de tip „B”, preferabil Titan rutil, Calciu sau Bariu ca metale alcalino-pământoase, preferabil Calciu, ca și cation de tip „A” și anionul „O” este Oxigenul.

4. Pigment anorganic conform oricăreia dintre revendicările precedente unde al treilea strat este format din clustere nanometrice metalice de Cu, Ag sau Au, preferabil Cu, care sunt

depuse pe structura celui de-al doilea strat.

5. Pigment anorganic conform revendicării 4 unde clusterelor metalice depuse pe structura celui de-al doilea strat au grosimea de la 1 (unu) până la 5 (cinci) atomi metalici dar nu mai mult de 1 nm grosime cu o lungime cuprinsă în intervalul de la 1 nm până la 50 nm.

6. Un procedeu de obținere al pigmentului anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină dar și în absența luminii din revendicările 1-5 care cuprinde următoarele etape:

- a) la o soluție bazică de NaOH 1M se adaugă o cantitate de oxid metalic semiconductor selectată din TiO₂, anatas sau rutil, preferabil rutil, unde raportul dintre masa de NaOH și masa de oxid metalic semiconductor este cuprins în intervalul de 1 la 8 părți până la 1 parte la 10 părți în greutate și se agită bine, cel puțin 30 de minute, la temperatura camerei pentru decontaminarea suprafeței oxidului metalic semiconductor de eventualele impurități și pentru activarea centrilor de oxigen de la suprafața acestuia;
- b) la soluția agitată de la punctul (a) se adaugă o cantitate de M(OH)₂ unde raportul dintre masa de M(OH)₂ și oxid metalic semiconductor adăugat în etapa a) este cuprins în intervalul 1:5 părți în greutate până la 1:10 părți în greutate, preferabil 1:5 părți în greutate, și agitarea se continuă pentru cel puțin 30 de minute;
- c) se adaugă la soluția din etapa anterioară o cantitate de M'X unde raportul dintre masa de M'X și oxid metalic semiconductor adăugat în etapa b) este cuprins în intervalul 1 la 8 părți în greutate până la 1 la 25 părți în greutate, preferabil 1 la 12 părți în greutate.
- d) se continuă agitarea soluției pentru cel puțin 15 minute la temperatura camerei, apoi se crește temperatura, sub agitare continuă, până la temperatura de fierbere a apei cu continuarea fierberii sub agitare până când volumul soluției scade la jumătate și soluția capătă structura unei creme consistente.
- e) se lasă produsul obținut în etapa anterioară în repaus pentru 24 de ore pentru maturare.

7. Procedeu de obținere al pigmentului anorganic din revendicarea 6 unde:

- oxidul metalic semiconductor este TiO₂, rutil sau anatas, preferabil rutil, cu constantă dielectrică mare caracterizat de o permitivitate relativă ϵ_r cuprinsă în intervalul 60-100, de folosință industrială cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 220 nm până la 4 μm , preferabil

in intervalul 220 nm până la 40 μm ;

- M este ales dintre Ca si Ba, preferabil Ca, și

- M'X unde selectat dintre CuSO_4^{2-} , Ag NO_3^- sau Au NO_3^- , preferabil CuSO_4^2 .

8.Procedeul de obținere al pigmentului anorganic din revendicările 6-7 unde clusterelor nanometrice metalice depuse pe structura celui de-al doilea strat au grosimea de la 1 (unu) până la 5 (cinci) atomi metalici dar nu mai mult de 1 nm grosime cu o lungime cuprinsă în intervalul de la 1 nm până la 50nm.

9.Formulări care cuprind pigmentul anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină dar și în absența luminii conform oricăreia dintre revendicările precedente selectate din orice formulare potrivită pentru acoperirea suprafețelor cu rol decorativ sau de protecție, preferabil din vopseluri, rășină, mase plastice polimerice, glazuri ceramice, sau ceramice industriale.

10.Materiale de constructii care cuprind pigmentul anorganic cu funcția de catalizator activat de lumina dar și în absența luminii conform oricareia dintre revendicarile precedente selectate din gleturi, betoane, mortare, ciment, hartie sau cartoane plastificate sau neplastificate, membrane de protecție polimerice și bituminoase, membrane de acoperire cu rol de autocurațare, asfalt sau mixturi asfaltice sau bituminoase, dale de construcție cu rol de autocurațare sau material de umplutură, pulberi de adaos cărora le conferă proprietăți catalitice.

11.Produse cosmetice care cuprind pigmentul anorganic cu funcția de catalizator activat de lumina dar și în absența luminii conform oricareia dintre revendicarile precedente selectate din clasa de produse dermatologice cu efect antibactericid prin aplicare pe piele, preferabil creme, unguente, suspensii, solutii apoase.

12. O metoda distrugere a factorilor patogeni care cuprinde aplicarea unei formulări care conține ca ingredient activ pigmentul din oricare din revendicarile 1-6 care cuprinde următoarele etape:

- aplicarea formularii pe suprafata care se dorește a fi igienizată

- și opțional, expunerea acesteia la radiația luminoasă din domeniul vizibil sau în absența luminii.

Desene

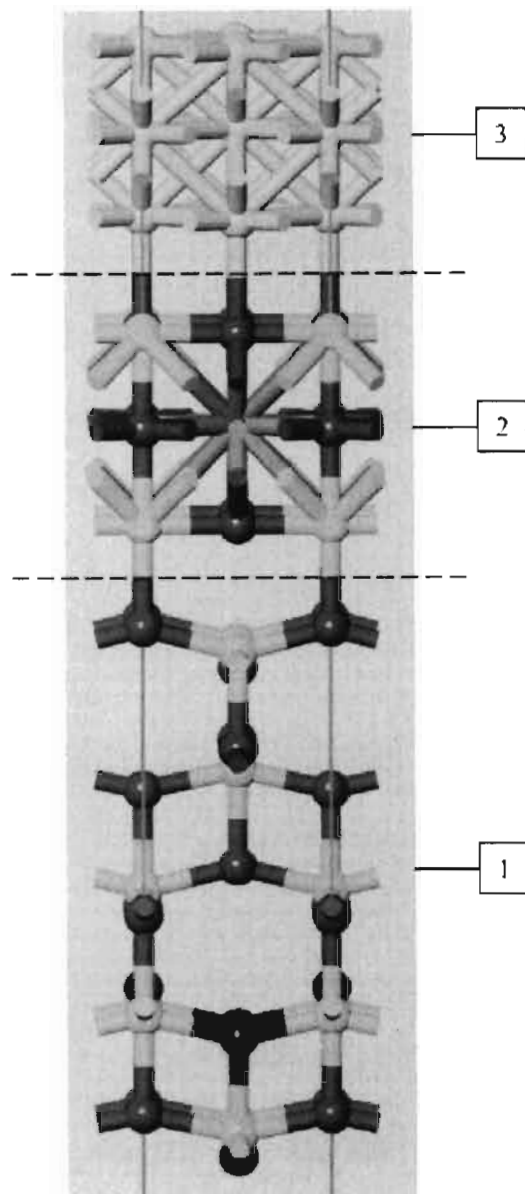


Figura 1

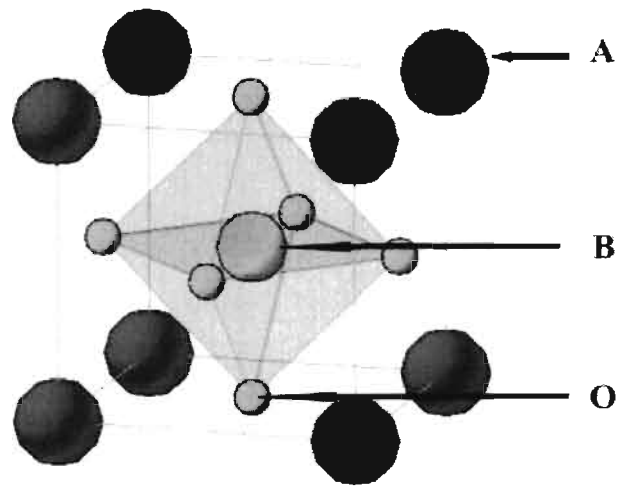


Figura 2

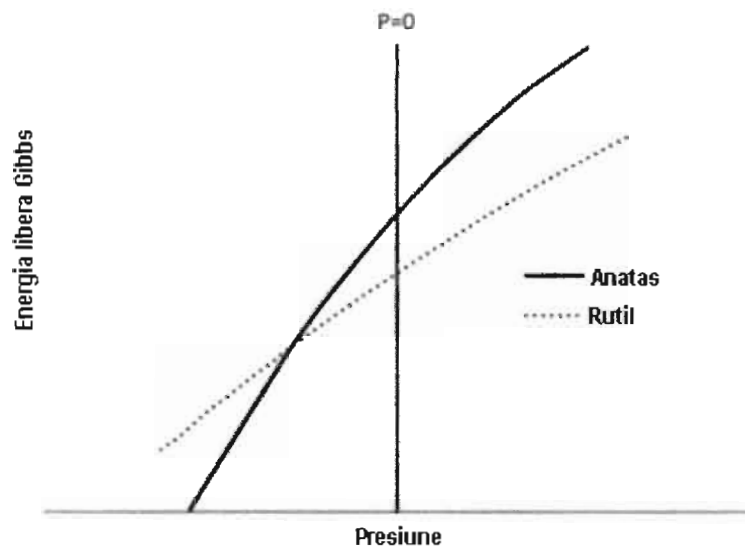


Figura 3

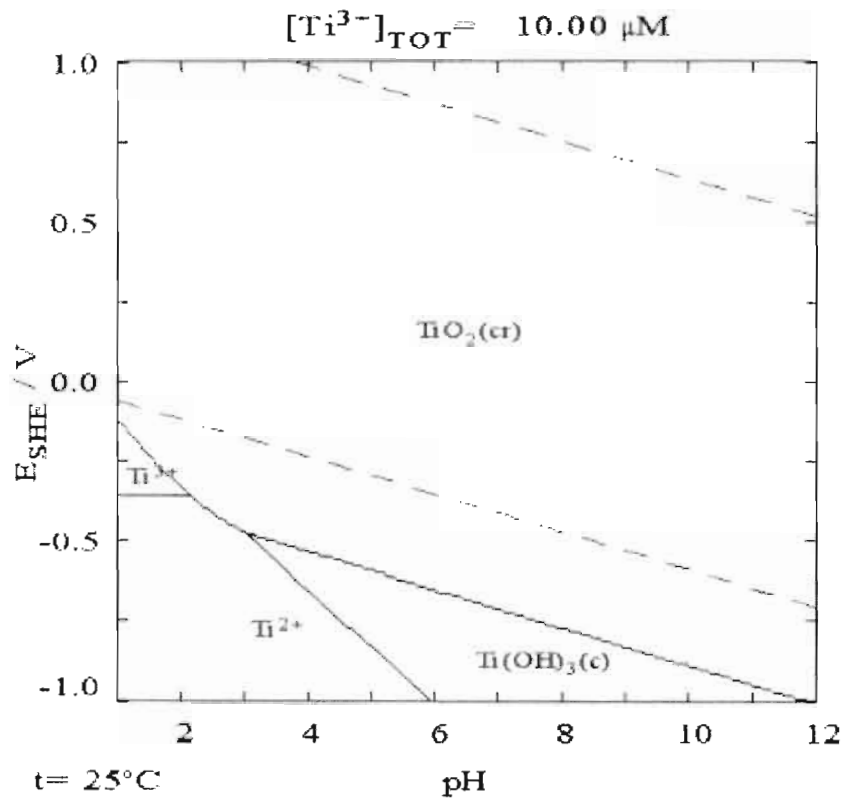


Figura 4

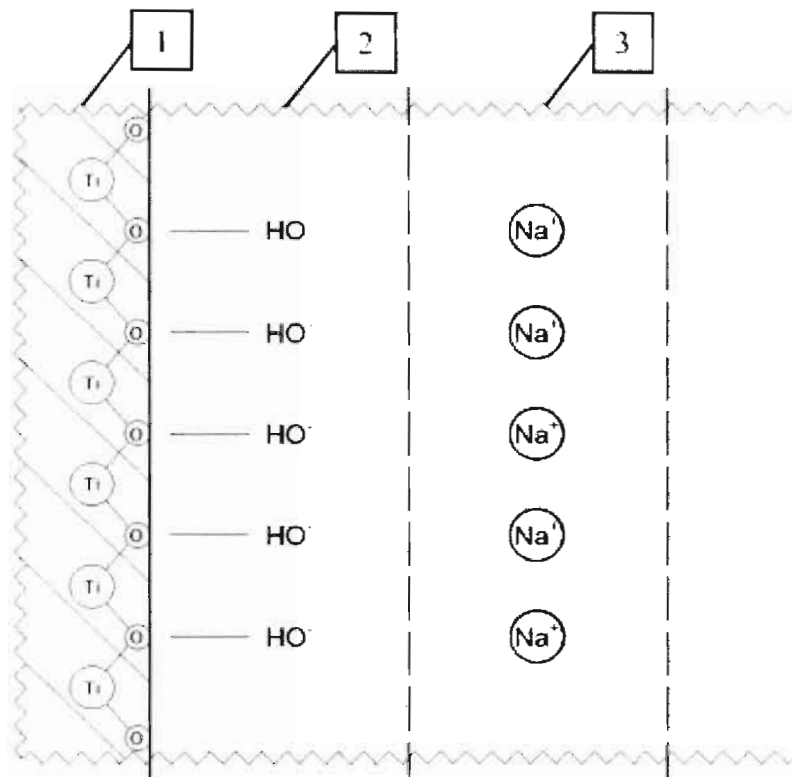


Figura 5

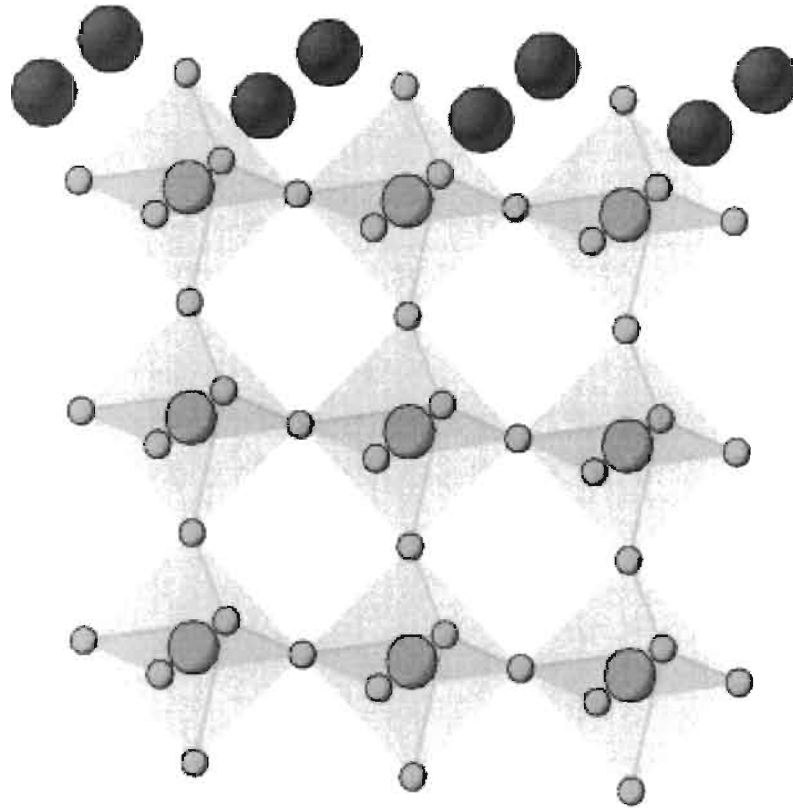


Figura 6

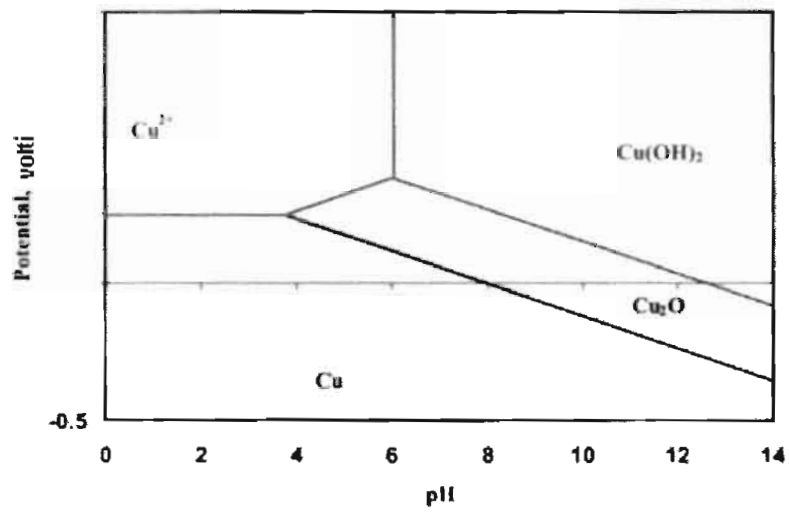
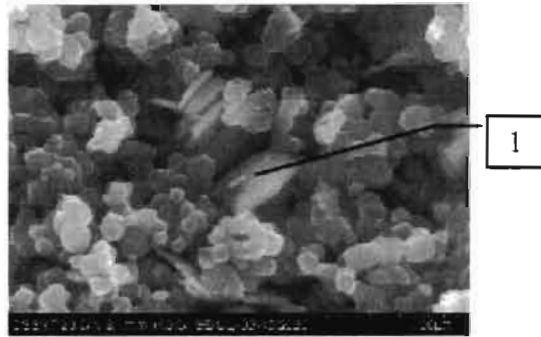
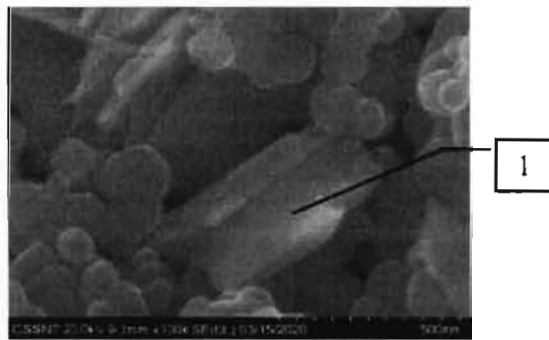


Figura 7



a)



b)

Figura 8

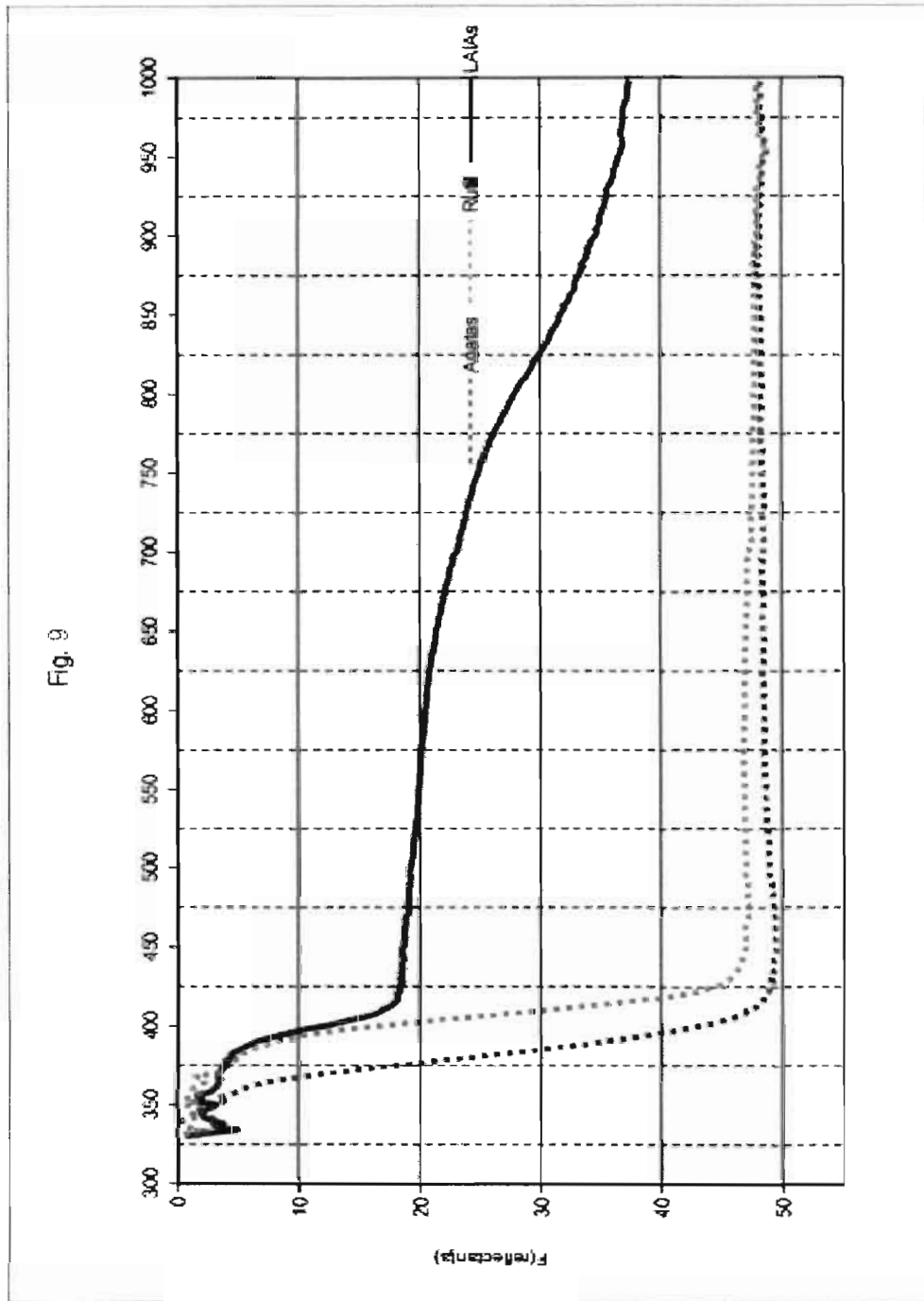


Fig. 9

Figura 9

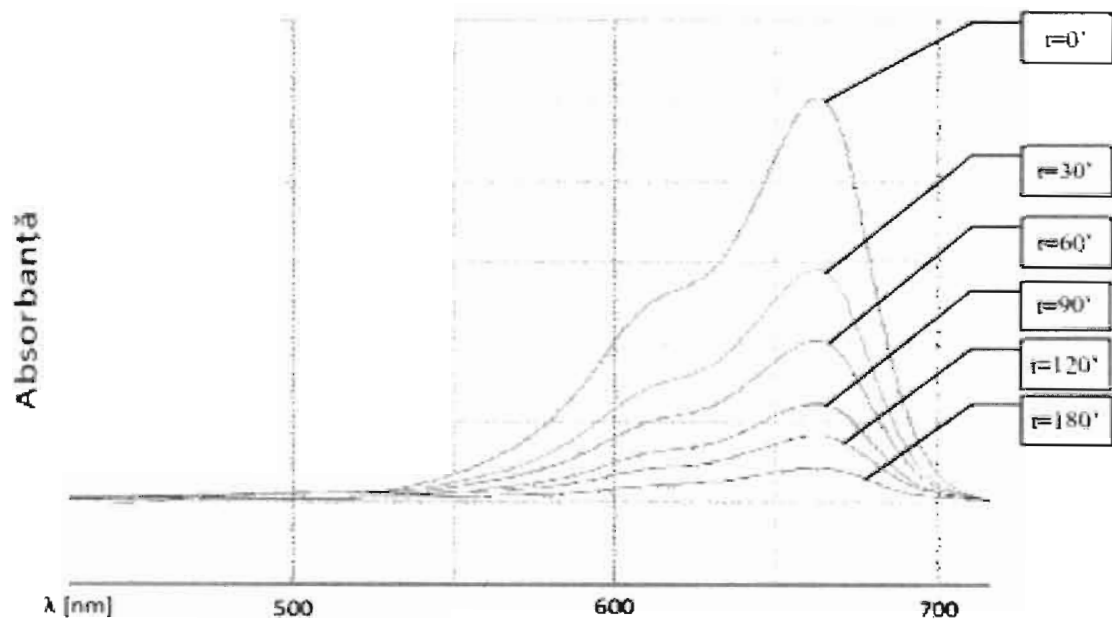


Figura 10

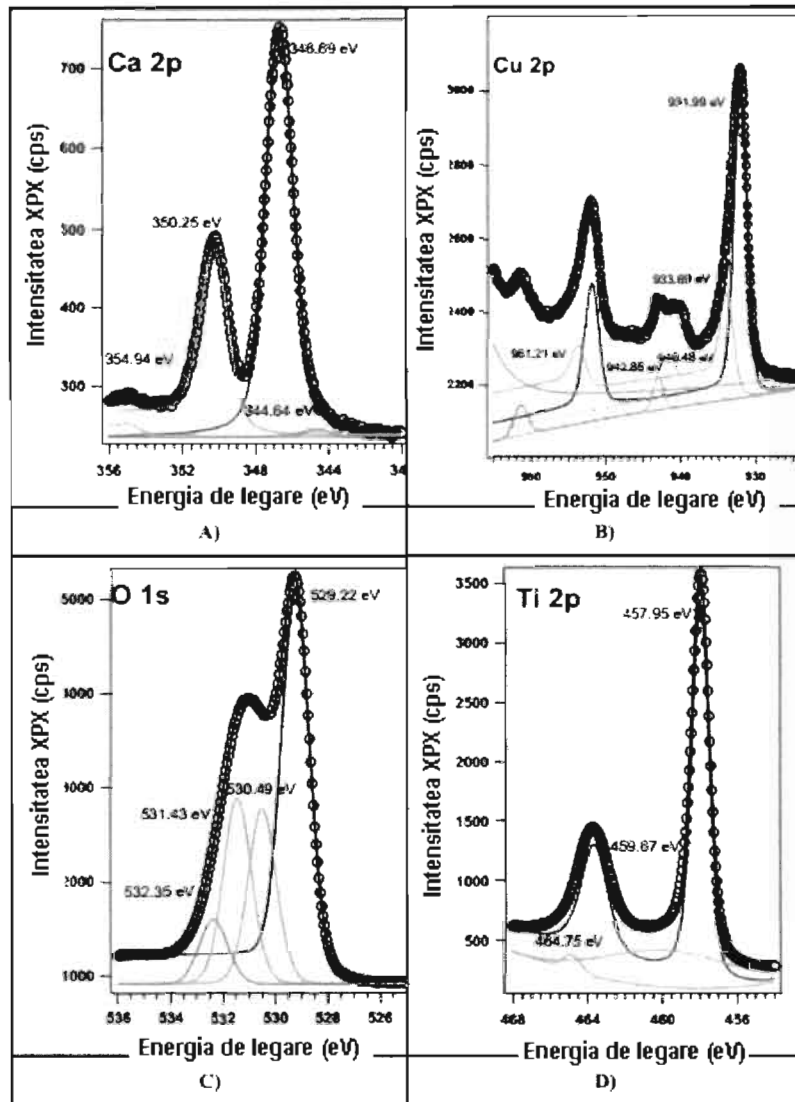


Figura 11

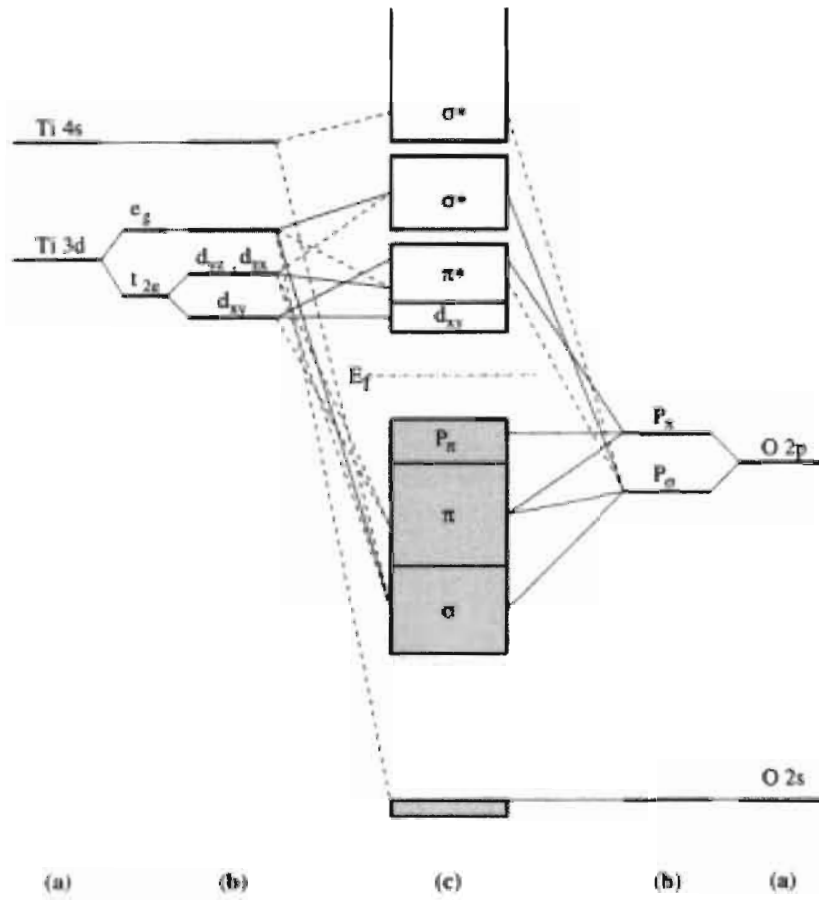


Figura 12



Cont IBAN: RO05 TREZ 7032 0F33 5000 XXXX
Trezoreria Sector 3, București
Cod fiscal: 4266081

Serviciul Examinare de Fond: Chimie - Farmacie

RAPORT DE DOCUMENTARE

CBI nr. a 2021 00176	Data de depozit: 15/04/2021	Data de prioritate
----------------------	-----------------------------	--------------------

Titlul invenției	PIGMENT ANORGANIC CU FUNCȚIA DE CATALIZATOR ACTIVAT DE LUMINĂ
------------------	---

Solicitant	BUCUREȘTEANU RĂZVAN CĂTĂLIN, STR. PEȘTERA SCĂRIȘOARA NR.1A, BL.701A, SC.A, AP.26, SECTOR 6, BUCUREȘTI, RO
------------	---

Clasificarea cererii (Int.Cl.)	B01J 21/06; B01J 37/04; C09C 1/36; A61L 2/16; A61L 101/02 [2006.01]
--------------------------------	--

Domenii tehnice cercetate (Int.Cl.)	B01J, C09C, A 61L
-------------------------------------	-------------------

Colecții de documente de brevet cercetate	RO, US, WO, EP, DE, FR, GB, SI, CH, JP, KR etc
Baze de date electronice cercetate	RoPatentSearch, EPOQUE, esp@cenet
Literatură non-brevet cercetată	www.scholar.google.com

Documente considerate a fi relevante

Categoria	Date de identificare a documentelor citate și, unde este cazul, indicarea pasajelor relevante	Relevant față de revendicarea nr.
A	US7449245 B2 [Leibniz-Institut Fuer Neue Materialien Gemeinnuetzige GmbH., DE, 11 noiembrie 2008, rev. 1, 8 și 39-42]	1-12
A	EP0633064 B1 [INSHIHARA SANGYO KAISHA Ltd., JP, 23 decembrie 1998, rev. 1, 7 și 8]	1-12
A	RO125498 B1 [PSV Company S.A., INC DIE ICPE-CA, RO, 30 mai 2012, rev 1 și 3]	1-12

Strada Ion Ghica nr. 5, Sector 3, Cod 030044, București, România

Telefon centrală: +40-21-306.08.00/01/02/.../28/29

Fax: +40-21-312.38.19

E-mail: office@osim.ro

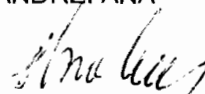
www.osim.ro



Documente considerate a fi relevante - continuare		
Categoria	Date de identificare a documentelor și, unde este cazul, indicarea pasajelor relevante	Relevant față de revendicarea nr.
Unitatea invenției (art.18)		
Observații:		

Data redactării: 21.02.2022

Examinator,
ANDREI ANA



Litere sau semne, conform ST.14, asociate categoriilor de documente citate	
<p>A - Document care definește stadiul general al tehnicii și care nu este considerat de relevanță particulară;</p> <p>D - Document menționat deja în descrierea cererii de brevet de invenție pentru care este efectuată cercetarea documentară;</p> <p>E - Document de brevet de invenție având o dată de depozit sau de prioritate anterioară datei de depozit a cererii în curs de documentare, dar care a fost publicat la sau după data de depozit a acestei cereri, document al cărui conținut ar constitui un stadiu al tehnicii relevant;</p> <p>L - Document care poate pune în discuție data priorității/lor invocată/e sau care este citat pentru stabilirea datei de publicare a altui document citat sau pentru un motiv special (se va indica motivul);</p> <p>O - Document care se referă la o dezvăluire orală, utilizare, expunere, etc;</p>	<p>P - Document publicat la o dată aflată între data de depozit a cererii și data de prioritate invocată;</p> <p>T - Document publicat ulterior datei de depozit sau datei de prioritate a cererii și care nu este în contradicție cu aceasta, citat pentru mai bună înțelegere a principiului sau teoriei care fundamentează invenția;</p> <p>X - document de relevanță particulară; invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau nu poate fi considerată ca implicând o activitate inventivă, când documentul este luat în considerare singur;</p> <p>Y - document de relevanță particulară; invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând o activitate inventivă, când documentul este combinat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași categorie, o astfel de combinație fiind evidentă unei persoane de specialitate;</p> <p>& - document care face parte din aceeași familie de brevete de invenție.</p>