



(11) **RO 136026 B1**

(51) **Int.Cl.**

B01J 21/06 (2006.01),

B01J 37/04 (2006.01),

C09C 1/36 (2006.01),

A61L 2/16 (2006.01),

A61L 101/02 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/04/2024** BOPI nr. **4/2024**

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

(73) Titular:
• **SPECTRUM BLUE AS, GRENSEVEIEN**
21, SANDNES, NO

(72) Inventatori:
• **BUCUREȘTEANU RĂZVAN-CĂTĂLIN,**
STR. CHILIA VECHĂ NR.6, BL.A8, SC.6,
AP.78, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 7449245 B2; EP 0633064;
RO 125498 B1

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



RO 136026 B1

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

9 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
11 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
13 semiconductori nu pot fi folosiți în aplicațiile fotocatalitice în prezența omului.

15 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
17 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
19 ISO/TS80004-2: 2015 Nanotehnologii - Vocabular - Partea 2: Nano-obiecte având dimen-
siunile în intervalul de lungime de aproximativ de la 1 nm la 100 nm. Nanomaterialele nu sunt
21 acceptate industrial ca pigmenți funcționali deoarece absența posibilității de a detecta nano-
materialele eliberate în mediu, a impus prin legislația în vigoare restricții de folosire tehnolo-
23 gice, 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.

25 Toate procedeele cunoscute pentru obținerea fotocatalizatorilor dopați în lumină
vizibilă au randamentul general al reacțiilor raportat la produsul util (masă produs util/masă
27 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
29 sunt necesare instalații speciale care generează costuri de neutralizare extrem de mari.

31 Brevetul **US 7449245 B2** 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
33 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
35 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,
37 deșeuri chimice greu de inactivat.

39 Cererea de brevet **WO 9805601** descrie un liant hidraulic, o compoziție de ciment,
un amestec uscat de beton arhitectural care conține particule fotocatalizate care sunt
41 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
43 lumină din domeniul UV-A, ce se află în cantități mici în radiația luminoasă.

45 Brevetul **EP 0633064 B1** descrie un compozit fotocatalizator cuprinzând un substrat
având particule fotocatalizatoare cum ar fi oxidul de titan aderent pe acesta printr-un adeziv
47 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
49 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.

RO 136026 B1

Brevetul **US 7449245 B2** care se referă la substraturi care cuprind un strat care conține TiO_2 care sunt obținute utilizând particule de TiO_2 care pot fi opțional dopate cu elemente sau compuși metalici sau nemetalici. De asemenea, este descris un procedeu de obținere a acestor substraturi care cuprinde amestecarea particulelor de TiO_2 cu un modificador de suprafață, adăugarea cel puțin a unui material care formează matricea anorganică modificată organic pentru a forma o dispersie, aplicarea dispersiei pe un substrat, înărire dispersiei aplicate pe suprafața stratului fotocatalitic care are pe suprafața sa particulele de TiO_2 și descompunerea fotocatalitică a grupărilor organice ale particulelor de TiO_2 cu suprafața modificată. D1 se mai referă la utilizarea substratului menționat, care se curăță singur sau prin iradiere, pentru articole medicare sau pentru igienă.

Brevetul **EP0633064** se referă la un compozit fotocatalitic care cuprinde un substrat care are particule fotocatalitice care aderă la acesta și la un procedeu de obținere a acestuia. Particulele fotocatalitice includ una sau mai multe combinații de doi sau mai mulți compuși ai metalelor semiconductoare în care este inclus și dioxidul de titan care este preferat. Aceste particule au în interior cel puțin un metal sau un compus al acestuia selectat dintre V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt și Au.

Brevetul **RO125498 B1** care se referă la o compoziție dispersă nanostructurată din Ag/TiO_2 și/sau Ag/N-TiO_2 cu activitate fotocatalitică extinsă către domeniul vizibil și cu un randament ridicat de degradare fotocatalitică a compușilor organici/anorganici poluanți (rev. 1) și la un procedeu electrochimic de dizolvare a anozilor de Ag într-o dispersie care conține nanopulberi de TiO_2 anatas sau TiO_2/N .

Brevetul **EP 0633064 B1** 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 prezentei invenții este de a furniza un pigment anorganic cu funcția de catalizator activat atât în prezența luminii 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 lumină 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 lumină din întreg spectrul vizibil dar și în absența luminii, materiale de construcții selectate din gleturi, betoane, mortare, ciment, hârtie 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, pulberi de adaos cărora le conferă proprietăți catalitice.

RO 136026 B1

1 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
3 spectrul vizibil dar și în absența luminii, produse cosmetice selectate din clasa de produse
dermatologice cu efect antibactericid prin aplicare pe piele.

5 Un ultim scop al prezentei invenții este de furniza o metodă de distrugere a factorilor
patogeni care cuprinde aplicarea de diferite formulări care conțin ca ingredient activ
7 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.

9 Descrierea pe scurt a invenției

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

13 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
15 este format din structuri anorganice feroelectrice de perovskit sau pseudo-perovskit de tipul
ABO₃ sau A₂B₂O₆ și un al treilea strat format din clustere nanometrice metalice.

17 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
19 dar și în absența luminii.

21 Un alt obiect al invenției se referă la diferite formulări care conțin 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
23 suprafețelor cu rol decorativ sau de protecție.

25 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,
27 mortare, ciment, hârtie sau cartoane plastificate sau neplastificate, membrane de protecție
polimerice și bituminoase, membrane de acoperire cu rol de autocurățare, asfalt sau mixturi
29 asfaltice sau bituminoase, dale de construcție cu rol de autocurățare sau material de
umplutură, pulberi de adaos cărora le conferă proprietăți catalitice.

31 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
33 spectrul vizibil dar și în absența luminii selectate din clasa de produse dermatologice cu efect
antibactericid prin aplicare pe piele.

35 Într-un ultim obiectiv, invenția furnizează o metodă de distrugere a factorilor patogeni
care cuprinde aplicarea de diferite formulări care conțin ca ingredient activ acest pigment cu
37 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 suprafața care se dorește a fi igienizată.

39 Definierea termenilor și descrierea figurilor

41 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)
43 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.

45 Termenul nanomateriale se referă la dimensiunea situată în nanoscală - 1 nm până
la 100 nm.

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

RO 136026 B1

Termenul Clustere nanometrice metalice (de Cu, Ag sau Au) depuse pe structura celui de-al doilea strat se referă 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 1 nm grosime a stratului, și care au o lungime variabilă de la 1 nm până la 50 nm.

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. Acest document enumeră termenii și definițiile legate de specificațiile tehnice ale particulele din domeniul nanotehnologiilor, particule ce au dimensiunile cuprinse în „nanoscală” de la 1 nm la 100 nm. 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 L275, 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, „nanoscală” 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.

RO 136026 B1

1 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).

3 Fig. 4, reprezintă diagrama Pouboix pentru TiO_2 .

5 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
7 doilea strat este dat de cationii de Na^+ .

9 Fig. 6, reprezintă modul în care cationii de calciu din stratul dublu electric de la
suprafața interfața pigmentului de TiO_2 ; după pierdea grupării $-\text{HO}$ la temperatură, se
întrepătrund între octaedrele moleculare de TiO_2 și realizează legături coordinative cu atomii
11 de oxigen din octaedrele moleculare care compun interfața pigmentului. În acest mod se
compune o structură anorganică de tip perovskit de CaTiO_3 .

13 Fig. 7, reprezintă diagrama Pouboix pentru Cu.

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

17 Fig. 9, prezintă rezultatul înregistrării absorbției luminii în funcție de reflectanta
înregistrată pentru o mostră 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,
19 ambele de proveniență industrială. Pentru măsurători s-a folosit un spectrofotometru
SPECORD 250 - 222P108. Noul pigment prezintă activitate fotocatalitică pe întreg spectrul
21 vizibil 400-700 nm.

23 Fig. 10, reprezintă măsurătorile spectrale ale activității fotocatalitice.

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

27 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.

29 Invenția va fi descrisă în cele ce urmează în amănunt.

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

33 - 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
și cuprinsă în intervalul 60-100, de folosință industrială cu dimensiunea cuprinsă în intervalul
35 220 nm până la 4 μm , preferabil în intervalul 220 nm până la 40 μm ;

37 - 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

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

41 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
43 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
45 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 $\sim 3,2$
47 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 CC *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 observă în diagrama energiei libere GIBBS din fig. 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 CC. *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 TiO₂ 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 SiO₂, sau WO₃ ori Al₂O₃ sau alți oxizi metalici semiconductori nu prezintă centri activi de oxigen pe suprafața lor. Reacțiile descrise în prezenta invenție sunt specifice numai moleculei de TiO₂, 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 Ca²⁺ sau Ba²⁺, între octaedrele moleculare de TiO₂ ce compun planul superficial al interfeței primului strat. Acești cationi de metale alcalino-pământoase împreună cu octaedrele moleculare de TiO₂ între care sunt inserați vor realiza o structură anorganică feroelectrică de tip perovskit sau pseudo-perovskit de tip ABO₃ sau A₂B₂O₆ unde anionul de tip „O” și cationul de tip „B” sunt reprezentate de anionii de oxigen și cationii de titan ai octaedrelor moleculare de TiO₂ din compunerea planului superficial al interfeței primului strat, iar cationul de tip „A” este reprezentat de intruziunile de metale alcalino-pământoase, preferabil Ca²⁺ sau Ba²⁺, ce sunt coordinați la anionii „O” ai octaedrelor moleculare de TiO₂ din compunerea planului superficial al interfeței primului strat.

La structurile de TiO₂, rutil sau anatas, indiferent că sunt nanometrice sau vrac, doar metalele alcalino-pământoase de tip Ca²⁺ sau Ba²⁺ se pot insera între octaederele de TiO₂ deoarece factorul de toleranță GOLDSCHMIDT, care este un indicator pentru stabilitatea și distorsiunea structurilor cristaline, este aproximativ 1 pentru BaTiO₃ și de aproximativ 0,9 pentru CaTiO₃. În mod natural cationii Ca²⁺ sau Ba²⁺ pot migra între octaedrele de TiO₂ și unde vor forma legături coordinative cu anionii de oxigen ai acestor octaedre de TiO₂. Intruziunea cationilor de Ca²⁺ sau Ba²⁺, din cauza forțelor de repulsie electrostatică, se poate realiza doar pe 1 maximum 2 straturi de TiO₂ și vor forma cu aceste octaedre de TiO₂ straturi bidimensionale de tip fază de pseudo-perovskit bidimensională, așa cum se vede în fig. 6, care arată că au o structură apropiată de structura perovskitului.

Literatura de specialitate nu descrie faze bidimensionale formate la interfețele cristalelor de TiO₂ unde între octaedre moleculare de TiO₂ se intercalează în același plan cationi de metale alcalino-pământoase de Ca²⁺ sau Ba²⁺. 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 ABO₃ 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 [Bi₂O₂]²⁺ care apare la fiecare n ABO straturi;

RO 136026 B1

1 2. Faza DION - JACOBSON - stratul de intrare este compus dintr-un metal alcalin (M)
la fiecare n ABO_3 straturi, dând formula generală ca $M^+A_{(n-1)}BnO(3_{n+1})$, M fiind un cation
3 diferit de B.

5 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 .

7 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
9 $A_2B_2O_6$ 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
11 vârfulurile 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-
13 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
15 tranzițional tip „B” este reprezentat de atomii de titan de la interfața primul strat.

17 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
19 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 vârfulurile cristalelor octaedrice de TiO_2 , și care
21 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
23 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
25 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
27 reprezentat din atomi de Calciu Ca^{2+} sau de Bariu Ba^{2+} , care sunt legați coordinativ de atomii
de oxigen din vârfulurile cristalelor moleculare octaedrice de TiO_2 .

29 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
31 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
33 disociază în ioni mult mai ușor decât hidroxidul de bariu. Pentru $Ca(OH)_2$ 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).

35 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
37 perovskit sau pseudo-perovskit de tipul ABO_3 sau $A_2B_2O_6$ conțin titan ca metal tranzițional
de tip „B”, preferabil Titan rutil, și Calciu sau Bariu ca metal alcalino-pământos, preferabil
Calciu, ca si cation de tip „A” și anionul „O” este Oxigenul.

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

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

45 Într-un exemplu de realizare preferat în mod particular, clusteretele metalice unde
metalul este selectat din Cu, Ag sau Au depuse pe structura celui de-al doilea strat au
47 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

RO 136026 B1

(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 clustere 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 metalic 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 pigmenților 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 - 1 nm până la 100 nm;
- 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 (400-700 nm), 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 TiO_2 , adică mai mici de 4 μm dar mai mari de 220 nm.

Prezenta invenție folosește o structură de oxizi metalici de tip perovskit ABO_3 , cu o formulă de tipul ($^{\text{XII}}\text{A}^{2+} \text{ } ^{\text{VI}}\text{B}^{4+} \text{ O}^{2-}_3$), unde cationul „A” este un metal alcalin sau alcalinopământos, 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 fig. 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.

RO 136026 B1

1 Din punct de vedere al procesului fotocatalitic, compușii cu structură de perovskit
oferește avantaje semnificative față de oxizii binari corespunzători, deoarece perovskitele oferă
3 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
5 proprietăți feroelectrice.

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

9 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
11 de bandă, care sunt cauzate de benzile cu valență scăzută care constau din orbitali „2p” ai
oxigenului.

13 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-
15 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
17 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
19 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
21 structurii perovskite/pseudo-perovskite. Cationul de metal tranzițional „B”, respectiv titanul,
este responsabil pentru activitatea catalitică a perovskitei, iar rolul cationul de tip „A”,
23 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
25 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-
27 perovskite ABO_3 sau $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ sunt depuse clustere metalice nanometrice de cupru, clustere
ce induc un câmp electric în perovskite/pseudo-perovskite ce influențează stările electronice
29 ale benziilor 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
31 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
33 conducție (LUMO), reprezentată 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
35 diferenței energetice dintre cele două benzi (HOMO) și (LUMO) și se va putea realiza polari-
zarea pigmentului din prezența invenției de către câmpul electric al radiației electromagnetice
37 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
39 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
41 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
43 acestor electroni de valență HOMO.

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

RO 136026 B1

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 clusterelor nanometrice metalice, electronii HOMO degenerați ce sunt delocalizați de câmpul electric generat de dipolii formați de clusterelor 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 min, 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 $\text{M}(\text{OH})_2$ unde raportul dintre masa de $\text{M}(\text{OH})_2$ 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 min;

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 min 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 h 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 ;

- $\text{M}(\text{OH})_2$ 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 min, la temperatura camerei pentru decontaminarea suprafeței de TiO_2 de eventualele impurități și pentru activarea centrilor de oxigen de la suprafața TiO_2 ;

RO 136026 B1

1 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 părți în
3 greutate până la 1:10 părți în greutate, preferabil 1:5 părți în greutate, și agitarea se continuă
pentru cel puțin 30 de min;

5 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
7 părți în greutate până la 1 la 25 părți în greutate, preferabil 1 la 12 părți în greutate.

9 d) se continuă agitarea soluției pentru cel puțin 15 min 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
11 capătă structura unei creme consistente.

13 e) se lasă produsul obținut în etapa anterioară în repaus pentru 24 h pentru maturare.

15 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.

17 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
19 grupa principală II se poate folosi și Ba^{2+} , dar se preferă folosirea calciului pentru că este
reacția este mai ușor de controlat. Aceste procedeu se realizează în trei etape.

21 ETAPA I - Pregătirea suprafeței - în această etapă se amestecă masa de reacție de
oxid metallic semiconductor selectat din TiO_2 rutil sau anatas, de preferat rutil, cu o soluție
23 bazică de NaOH 1 M cu pH 14. 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
25 dublu rol anume, decontaminează și curăță de impurități suprafața de cristal de TiO_2 și
activează centrul de oxigen de pe suprafața cristalului de TiO_2 .

27 Fig. 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 hidroxi-titanați. Atomii
29 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
31 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)
33 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
35 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.
37 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
39 principiilor electrochimiei de compensare a sarcinilor, așa cum se vede în fig. 5.

ETAPA II - Realizarea structurilor de tip perovskit/pseudo-perovskit

41 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
43 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
45 suprafața cristalului de TiO_2 un cation alcalino-pământos și care va forma o structură simplă
de perovskit de tip ABO_3 cu atomii de titan și oxigen de la suprafața cristalului de TiO_2 .

RO 136026 B1

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 fig. 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 coordinează 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 piroelectrică care implică orbitalii de 3d ai metalului de tranziție dar și orbitalii 2p ai atomului de oxigen care se coordinează cu cationii de calciu. Ca aranjament

RO 136026 B1

1 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
3 TiO_2 între care sunt intercalați cu cationi calciu Ca^{2+} , cationi de Ca^{2+} legați coordinativ de
atomii de oxigen din vârfulurile cristalelor ortorombice de TiO_2 . Acest strat este numit fază de
5 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
7 primului strat format din TiO_2 , iar cationiul 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
9 atomi de Calciu Ca^{2+} care sunt legați coordinativ de atomii de oxigen din vârfulurile cristalelor
moleculare octaedrice de TiO_2 .

11 *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/
13 *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 semicon-
15 ductor 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 ge-
17 nera atât un câmp electric ce degenează electronii legăturii coordinative de calciu și oxigen
din perovskit, cât și polaritonii plasmonici de suprafață (SPP) sub formă de unde electro-
19 magnetice care se deplasează de-a lungul interfeței metal - dielectric perovskit/pseudo-
perovskit.

21 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+}
23 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
25 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
27 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
29 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
31 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
33 chimice, unde se pot adsorbi specii chimice cu electroni liberi la golurile din cluster, se acti-
vează aceste specii chimice și se pot realiza reacții catalizate de aceste interfețe cluster-
35 perovskit.

Câmpul electric generat de dipolul format la interfața joncțiunea Schottky dintre
37 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
39 fenomenului de rezonanță plasmonică de pe suprafața clusterului, fenomen ce apare sub
incidența câmpului electric al radiațiilor luminoase din domeniul vizibil, va conduce la
41 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
43 orbitali liberi 3d ai atomilor de titan, generând un răspuns fotocatalitic sub acțiunea luminii
din domeniul vizibil.

45 Este preferată folosirea cuprului datorită faptului că acesta este un bun conducător
de electricitate, are stabilitate chimică și este ușor de polarizat. În fig. 7 ce reprezintă
47 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

RO 136026 B1

insolubilă de cupru - hidroxidul de cupru - ce se prepară *in situ*. Ioni 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 fig. 8. S-a făcut analiza unei probe de pigment cu 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 fig. 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 clusteri 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 200-300°C timp de 3-4 h. 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%.

RO 136026 B1

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

3 Încă un avantaj al procedeuului este acela că se obține un pigment anorganic industrial
cu funcția de catalizator activat de lumină (light-activated inorganic agents-
5 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.

7 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
9 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
11 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
13 a metalelor Beketov-Volta înaintea hidrogenului, și nu pot forma clustere pe suprafața
straturilor de perovskit.

15 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,
17 preferabil 1:12 părți în greutate.

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

23 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
25 lumină (light-activated inorganic agents-LAIAs) conform invenției. Aceste formulări se obțin
prin adăugarea soluțiilor de pigment descris de invenție în aceste diverse formulări.

27 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
29 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
31 plastice polimerice, glazuri ceramice, sau ceramice industriale.

33 Într-un alt exemplu, invenția se referă la materiale de construcții care cuprind ca
ingredient activ pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină dar și în
absența luminii descris de invenție, materiale de construcții selectate din gleturi, betoane,
35 mortare, ciment, hârtie sau cartoane plastificate sau neplastificate, membrane de protecție
polimerice și bituminoase, membrane de acoperire cu rol de autocurățare, asfalt sau mixturi
37 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
39 sub formă 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.
41 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
43 fotocatalitic sub influența luminii din întreg spectrul vizibil.

45 Într-un alt exemplu, invenția se referă la produse cosmetice care cuprind ca
ingredient activ pigmentul anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină dar și în
absența luminii descris de prezenta invenție selectate din clasa de produse dermatologice
47 cu efect antibactericid prin aplicare pe piele. Într-un exemplu de realizare preferat în mod
particular, produsele cosmetice sunt selectate din creme, unguente, suspensii, soluții apoase

RO 136026 B1

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.	1 3
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 încorporată în produse cosmetice cu efect bactericid sau cosmetice, inclusiv cele pentru protecție solară.	5 7
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.	9
Acestă metodă este extrem de ușor de aplicat, ea cuprinzând următoarele etape:	11
- aplicarea pe suprafața care se dorește a fi igienizată, și	
- opțional, expunerea acesteia la radiația luminoasă din domeniul vizibil sau la întuneric.	13
<i>Teste și determinări</i>	15
<i>Teste pentru determinarea eficienței fotocatalice</i>	
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 metodă internă dezvoltată pe baza standardului DIN 52980:2008-10 " <i>Photocatalytic activity of surfaces - Determination of photocatalytic activity by degradation of methylene blue</i> ", respectiv ISO 10678 - 2010, " <i>The determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue</i> ".	17 19 21
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:	23 25
- 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 $P_{MB} = 3,15 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2\text{h}$;	27 29
- 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 $P_{MB} = 0,46 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2\text{h}$;	31
- 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 $P_{MB} = 0,64 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2\text{h}$.	33 35
Sursele de iluminare folosite la fotoexcitare au fost: A) pentru domeniul ultraviolet: lampa UV OSRAM HQE 40 (spectru de emisie în domeniul 300 nm < A < 420 nm, cu o iradiantă $E = (20 \pm 0,5) \text{ W/m}^2$ (măsurată la nivelul probei testate); B) pentru domeniul vizibil: proiectoare LED (spectru de emisie exclusiv în domeniul 400 nm < A < 800 nm, cu o iradiantă $E = (15 \pm 0,5) \text{ W/m}^2$ (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 nm < A < 800 nm, cu o iradiantă $E = (42 \pm 0,5) \text{ W/m}^2$ (măsurată la nivelul probei testate). S-a folosit o soluție de albastru de metilen 10 ppm.	37 39 41 43
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 min. 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 min.	45 47

RO 136026 B1

1 Momentul $t = 0$ prezintă absorbția maximă a soluției de albastru de metilen de concentrație
2 de 20 ppm la începutul experimentului. Pe măsură ce se derulează experimentul, are loc o
3 reacție fotocatalitică la iradiere a mostrei cu lumină vizibilă. Reacția fotocatalitică generează
4 specii reactive ce acționează asupra moleculelor de metilen și ca urmare a acestor reacții
5 scade concentrația soluției de albastru de metilen. Măsurătorile efectuate din 30 în 30 de
6 minute ne arată cum scade concentrația soluției de albastru de metilen și ne permit să
7 evaluăm viteza reacțiilor fotocatalitice inițiate la suprafața pigmentului. În fig. 10 se redau
8 rezultatele măsurătorii spectrale a activității fotocatalitice și se prezintă rezultatele înregistra-
9 te pentru absorbanta soluției de albastru de metilen. Se observă că după 210 min soluția
10 de albastru de metilen s-a decolorat complet ca urmare a reacțiilor fotocatalitice.

11 Pigmentul descris de prezenta invenție prezintă un efect fotocatalitic îmbunătățit,
12 având activitate fotocatalitică pe întreg spectrul vizibil 400-700 nm. Fotoexcitarea se face pe
13 întreg spectrul vizibil. În fig. 9 se prezintă rezultatul înregistrării absorbției luminii în funcție
14 de reflectanta înregistrată pentru o mostră de pigment LAIAs comparativ cu o mostră de TiO_2
15 anatas și una de TiO_2 rutil, ambele de proveniență industrială. Pentru măsurători s-a folosit
16 un spectrofotometru SPECORD 250 - 222P108.

17 *Teste de spectroscopie XPS*

18 Pe o mostră de pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină, descris
19 în prezenta invenție, s-au făcut teste de spectroscopie de fotoelectroni de raze X (X-ray
20 Photoelectron Spectroscopy - XPS) pentru a se confirma structura pigmentului obținut. În fig.
21 11 se prezintă spectre XPS obținute pentru o mostră de agent anorganic activat de lumină
22 unde în caseta A este prezentat spectrul pentru Ca2p, în caseta B este prezentat spectrul
23 pentru Cu 2p, în caseta C este prezentat spectrul pentru O 1s și în caseta D este prezentat
24 spectrul pentru Ti2p. Din analiza spectrului pentru Cu 2p se observă picurile Cu 2p_{3/2},
25 sateliții Cu 2+ (picurile la ~ 940 eV și 942 eV) și Cu 2p_{1/2}. La Cu2p_{3/2} peak-ul cel mai intens
26 de la 931.99 eV indică prezența cuprului metalic, iar din amplitudini reiese că este o
27 componentă metalică de cupru, depusă la suprafața mostrei. O 1s are o componentă
28 principală la 529.22 eV dar și una mai mică la 530.49 eV, și coroborat cu picurile de Ti2p și
29 de Ca2p deducem că pe suprafața pigmentului sunt formațiuni de CaTiO_3 de perovskit.

30 *Exemplu de realizare specific*

31 Pigmentul sub formă de pigment anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină
32 (light-activated inorganic agents-LAIAs) obținut prin această procedeu este un pigment
33 anorganic industrializabil de tip vrac (bulk), de folosință industrială așa cum este definit în
34 conformitate cu ISO 591-1: 2000, cu activitate fotocatalitică în întreg domeniul spectral vizibil,
35 dar și activitate catalitică în lipsa luminii, datorită fenomenului de polarizare la suprafață. El
36 poate fi încorporat în diferite formulări pentru a produce diferite produse ce primesc astfel
37 activitate fotocatalitică în domeniul vizibil. Pigment anorganic cu funcția de catalizator activat
38 de lumină (light-activated inorganic agents-LAIAs) poate fi introdus prin tehnologiile clasice
39 în vopseluri, diferite compoziții de rășini, ceramice, polimeri de acoperire, diferite materiale
40 de construcție precum mortare, ciment, chituri, gleduri, asfalt, produse cosmetice sau de
41 îngrijire a pielii, în general în orice produs în care se adaugă oxizi metalici semiconductori de
42 tip TiO_2 ca agent de umplură sau pigment de umplură, într-un exemplu de realizare
43 specific, care este redat doar ilustrativ fără a limita în niciun fel prezenta invenție, procedeul
44 de obținere al pigmentului anorganic cu funcția de catalizator activat de lumina dar și în
45 absența luminii cuprinde următoarele etape:

46 1. Se prepară o soluție de soluție bazică de NaOH 1M prin adăugarea de 60 kg de
47 NaOH la 1500 L de apă distilată.

RO 136026 B1

2. În soluția de la punctul 1 se adaugă 500 kg de TiO_2 rutil, Pigment alb 6 (PW6) industrial, produs comercial TYTANPOL® - Titanium dioxide. 1
3. Soluția se agită bine, cel puțin 30 min, la temperatura camerei pentru a se obține decontaminarea suprafeței de TiO_2 de eventualele impurități și de a activa cenții de oxigen de la suprafața TiO_2 . 3
5
4. După 30 min de agitare se adaugă 100 kg Ca(OH)_2 și se continuă agitarea timp de minimum 30 min. 7
5. După minimum 30 min de agitare, se adaugă în soluția de la punctul (3) o masă 40 de kg de sulfat de cupru pentahidrat industrial $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Soluția astfel formată se agită timp de cel puțin 15 min și apoi se crește temperatura, sub agitare continuă, până la temperatura de fierbere a apei de 100°C . 9
11
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 h să se matureze, se fac verificările de calitate ale produsului (activitate fotocatalitică, pH, vâscozitate, granulație) și apoi se introduce în procesul de fabricație. 13
15
- 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 lumină se poate realiza folosind săruri de argint sau aur. 17
- Procedeul de obținere al pigmentului anorganic cu funcția de catalizator activat de lumină cuprinde următoarele etape: 19
1. Se prepară o soluție de soluție bazică de NaOH 1M prin adăugarea de 60 kg de NaOH la 1500 L de apă distilată. 21
2. În soluția de la punctul 1 se adaugă 500 kg de TiO_2 rutil, Pigment alb 6 (PW6) industrial, produs comercial TYTANPOL® - Titanium dioxide. 23
3. Soluția se agită bine, cel puțin 30 min, la temperatura camerei pentru a se obține decontaminarea suprafeței de TiO_2 de eventualele impurități și de a activa cenții de oxigen de la suprafața TiO_2 . 25
27
4. După 30 min de agitare se adaugă 100 kg Ca(OH)_2 și se continuă agitarea timp de minimum 30 min. 29
5. După minimum 30 min de agitare, se adaugă în soluția de la punctul (3) o masă 17 de kg de azotat de argint AgNO_3 . Soluția astfel formată se agită timp de 15 min și apoi se crește temperatura, sub agitare continuă, până la temperatura de fierbere a apei de 100°C . 31
33
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 h să se matureze, se fac verificările de calitate ale produsului (activitate fotocatalitică, pH, vâscozitate, granulație) și apoi se introduce în procesul de fabricație. 35
37

RO 136026 B1

Revendicări

1
3
5
7
9
11
13
15
17
19
21
23
25
27
29
31
33
35
37
39
41
43
45
47
49

1. Pigment anorganic pe bază de TiO_2 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 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 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 unu până la 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. Procedeu de obținere al pigmentului anorganic definit în revendicările 1 până la 5, care cuprinde următoarele etape:

a) la o soluție bazică de NaOH 1M se adaugă o cantitate de oxid metalic semiconductor selectată 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 min, 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 $\text{M}(\text{OH})_2$ unde raportul dintre masa de $\text{M}(\text{OH})_2$ 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 min;

c) se adaugă la soluția din etapa anterioară o cantitate de $\text{M}'\text{X}$ unde raportul dintre masa de $\text{M}'\text{X}$ 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.

RO 136026 B1

d) se continuă agitarea soluției pentru cel puțin 15 min 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.	1 3
e) se lasă produsul obținut în etapa anterioară în repaus pentru 24 h pentru maturare.	5
7. Procedeu de obținere al pigmentului anorganic conform revendicării 6 unde:	
- 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 ;	7 9
- M este ales dintre Ca și Ba, preferabil Ca, și	11
- M'X unde selectat dintre $CuSO_4^{2-}$, $AgNO_3^-$ sau $AuNO_3^-$, preferabil $CuSO_4^{2-}$.	
8. Procedeu de obținere al pigmentului anorganic conform revendicărilor 6 și 7 unde clusterelor nanometrice metalice depuse pe structura celui de-al doilea strat au grosimea de la unu până la 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.	13 15
9. Formulări care cuprind pigmentul anorganic conform oricăreia dintre revendicările 1 până la 5 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.	17 19
10. Materiale de construcții care cuprind pigmentul anorganic conform oricăreia dintre revendicările 1 până la 5 selectate din gleturi, betoane, mortare, ciment, hârtie 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, pulberi de adaos cărora le conferă proprietăți catalitice.	21 23 25
11. Produse cosmetice care cuprind pigmentul anorganic conform oricăreia dintre revendicările 1 până la 5 selectate din clasa de produse dermatologice cu efect antibactericid prin aplicare pe piele, preferabil creme, unguente, suspensii, soluții apoase.	27 29
12. Metodă de distrugere a factorilor patogeni care cuprinde aplicarea unei formulări care conține ca ingredient activ pigmentul anorganic conform oricăreia dintre revendicările 1 până la 5 care cuprinde următoarele etape:	31
- aplicarea formulării pe suprafața care se dorește a fi igienizată;	33
- și, opțional, expunerea acesteia la radiația luminoasă din domeniul vizibil sau în absența luminii.	35

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 ^(2006.01);
B01J 37/04 ^(2006.01);
C09C 1/36 ^(2006.01);
A61L 2/16 ^(2006.01);
A61L 101/02 ^(2006.01)

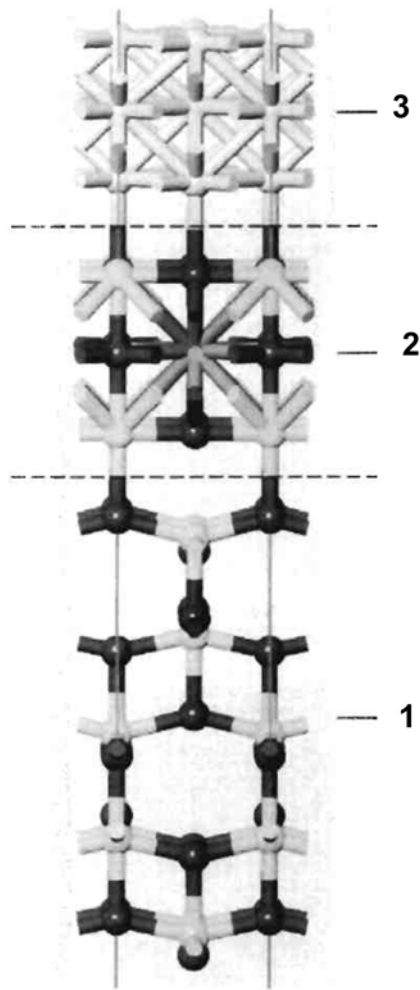


Fig. 1

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 (2006.01);

B01J 37/04 (2006.01);

C09C 1/36 (2006.01);

A61L 2/16 (2006.01);

A61L 101/02 (2006.01)

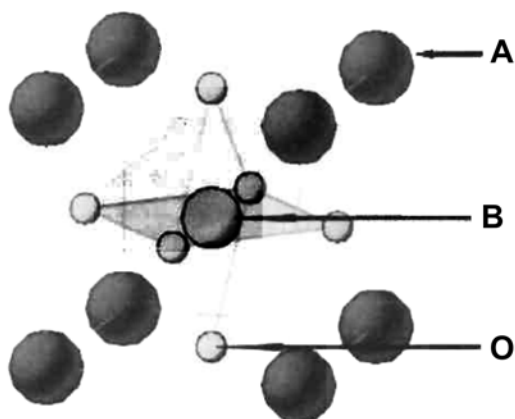


Fig. 2

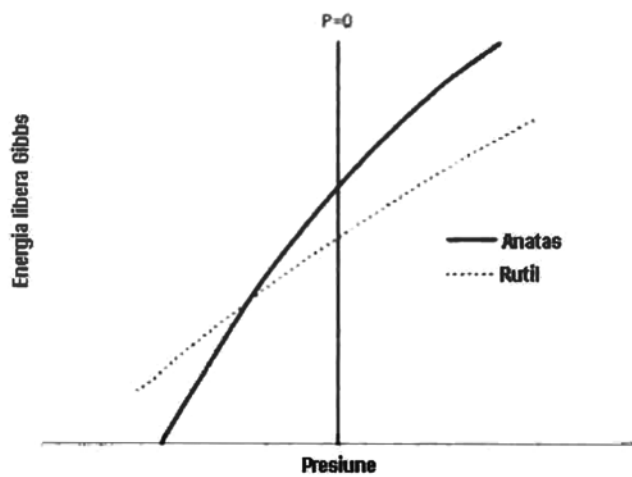


Fig. 3

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 (2006.01);

B01J 37/04 (2006.01);

C09C 1/36 (2006.01);

A61L 2/16 (2006.01);

A61L 101/02 (2006.01)

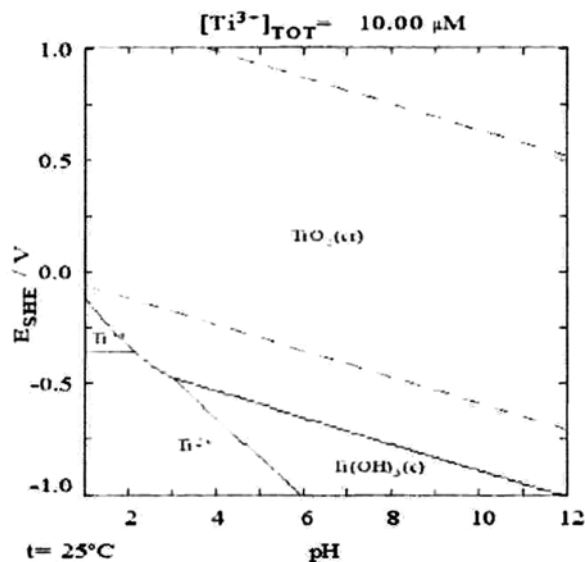


Fig. 4

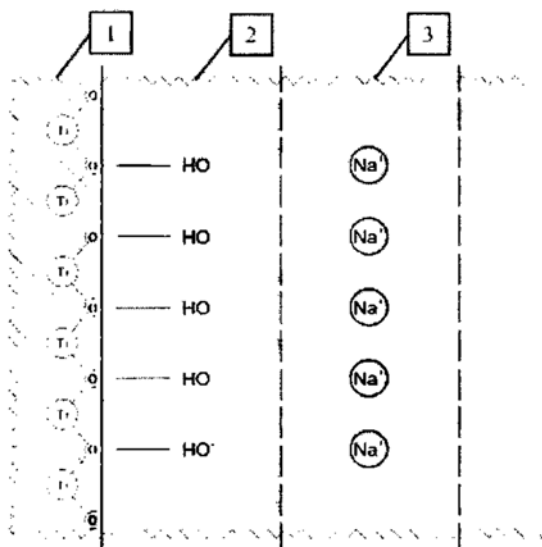


Fig. 5

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 (2006.01);

B01J 37/04 (2006.01);

C09C 1/36 (2006.01);

A61L 2/16 (2006.01);

A61L 101/02 (2006.01)

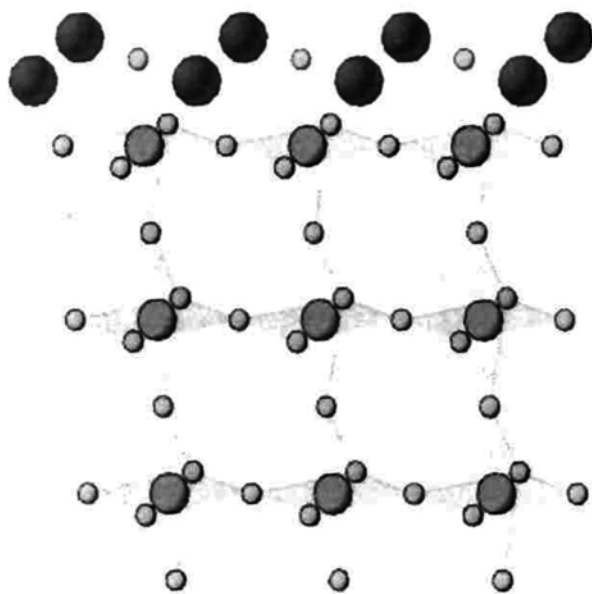


Fig. 6

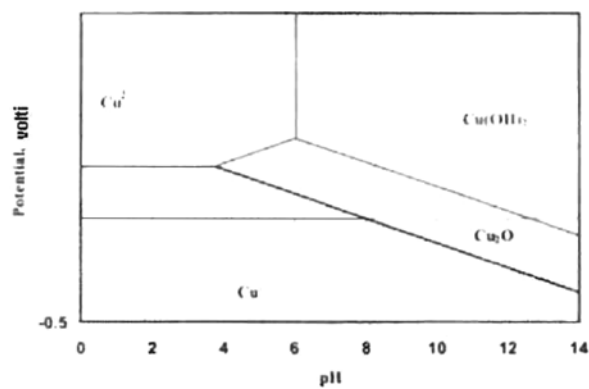
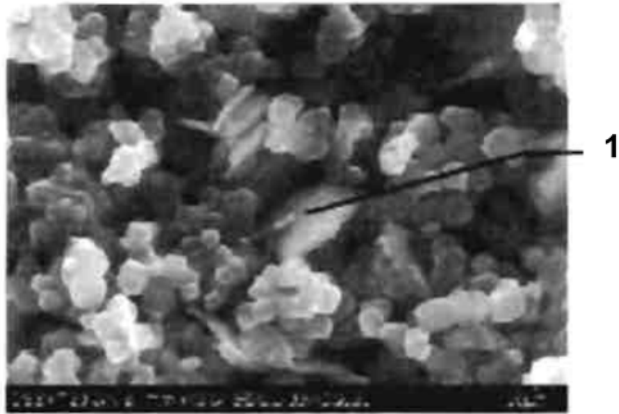


Fig. 7

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 (2006.01);
B01J 37/04 (2006.01);
C09C 1/36 (2006.01);
A61L 2/16 (2006.01);
A61L 101/02 (2006.01)



a)



b)

Fig. 8

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 (2006.01);
B01J 37/04 (2006.01);
C09C 1/36 (2006.01);
A61L 2/16 (2006.01);
A61L 101/02 (2006.01)

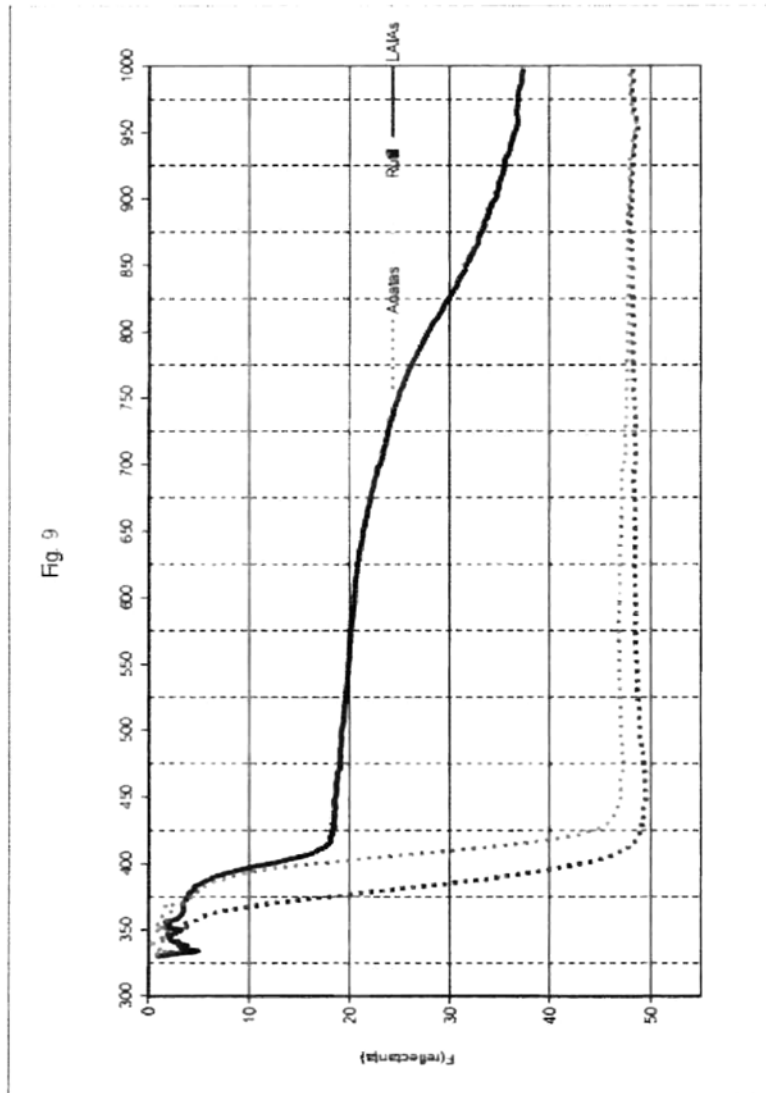


Fig. 9

RO 136026 B1

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 (2006.01);

B01J 37/04 (2006.01);

C09C 1/36 (2006.01);

A61L 2/16 (2006.01);

A61L 101/02 (2006.01)

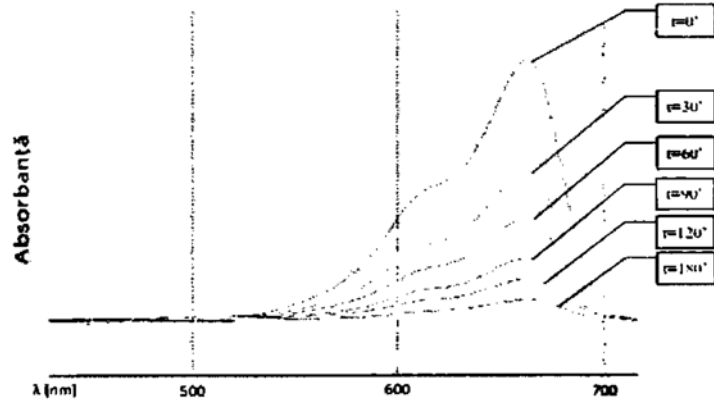


Fig. 10

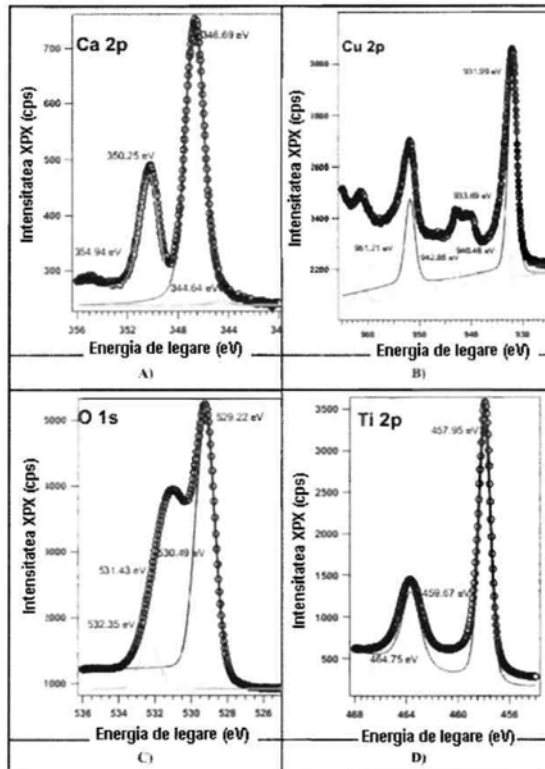


Fig. 11

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 (2006.01);

B01J 37/04 (2006.01);

C09C 1/36 (2006.01);

A61L 2/16 (2006.01);

A61L 101/02 (2006.01)

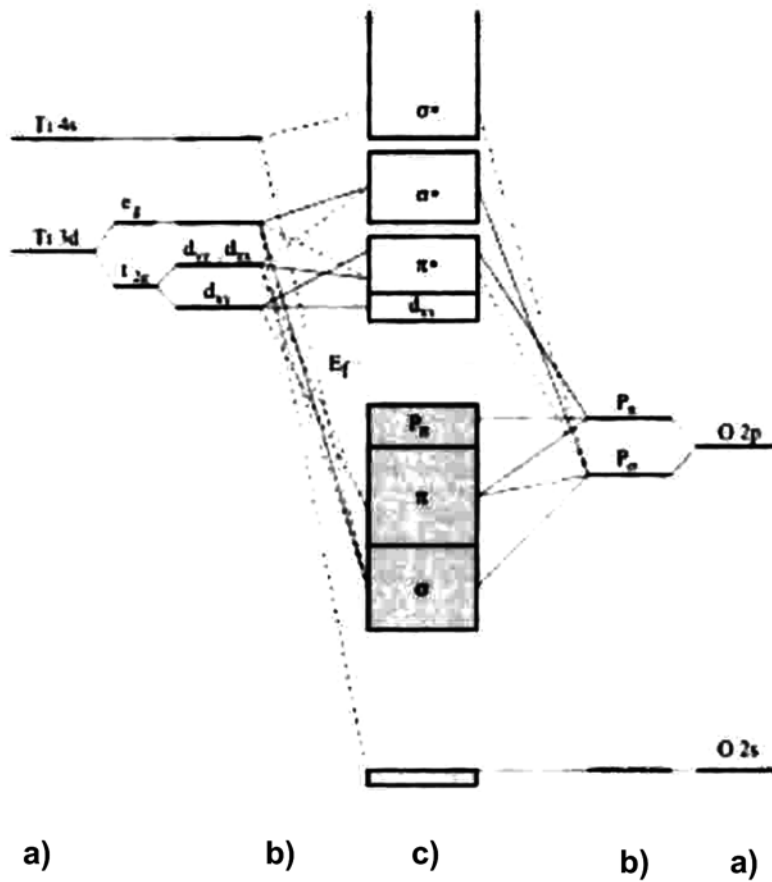


Fig. 12



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 152/2024