

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00430

(22) Data de depozit: 20/07/2022

(41) Data publicării cererii:  
29/11/2022 BOPI nr. 11/2022

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,  
ȘOS.PANDURI NR.90, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• CHIMITAN S.R.L., BD.BASARABIA,  
NR.248A, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• BUCUREȘTEANU RĂZVAN CĂTĂLIN,  
STR.PEȘTERA SCĂRIȘOARA, NR.1A,  
BL.701A, ET.7, AP.26, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• IONITA MONICA NICOLETA,  
STR.VICTORIEI, NR.81,  
COMUNA DASCĂLU, IF, RO;  
• DITU LIA-MARA, BD.REPUBLICII, NR.81,  
BL.8C1, ET.8, AP.31, PLOIEȘTI, PH, RO;  
• HOLBAN ALINA-MARIA,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI, NR.313B,  
CORP C7, ET.11, AP.115, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• MIHAESCU GRIGORE,  
ALEEA LUNCA CERNEI, NR.2, BL.D48,  
SC.C, AP.39, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• CURUTIU CARMEN,  
STR.DRUMUL FERMEI, NR.73, C25,  
POPEȘTI-LEORDENI, IF, RO;  
• HUSCH MIHAI, ALEEA TANDALA,  
NR.17A, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• DURUS VALER DAN,  
ALEEA BARAJUL DUNĂRII, NR.12, BL.M8,  
SC.3, AP.94, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• UDREA RADU MIHAIL,  
STR.VINTILĂ MIHĂILESCU, NR.15, BL.60,  
SC.1, AP.12, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• ENACHE ALEXANDRU ALIN,  
STR.TOCILEI, NR.25, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) DISPOZITIV ȘI PROCEDEU DE EVALUARE A ACTIVITĂȚII  
PRODUSELOR FOTOCATALITICE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un dispozitiv și un procedeu de evaluare a activității produselor fotocatalitice prin măsurarea în timp real a ratei de degradare a unei soluții de colorant. Dispozitivul, conform invenției, este format dintr-o incintă în care sunt introduse două sisteme de cuve iluminate la partea superioară de câte o sursă LED (1) cu radiații electromagnetice în domeniul spectral UV-A sau vizibil, în cuve fiind introduse soluția de colorant (3) și, respectiv, proba de testat (6), iar la 1/3 din înălțimea cuvelor, pe unul din pereți, este montată o diodă laser (7) îndreptată către o fotodiodă (5) poziționată pe un perete opus, care recepționează unda luminoasă emisă de diodă (7) după ce a trecut prin soluția de colorant, fotodioda (5) generând un semnal care este preluat de un sistem (4) de amplificare, prelucrare și înregistrare a semnalului în timp real, incinta fiind închisă ermetic pentru a nu pătrunde lumina ambientală.

Revendicări: 5  
Figuri: 4

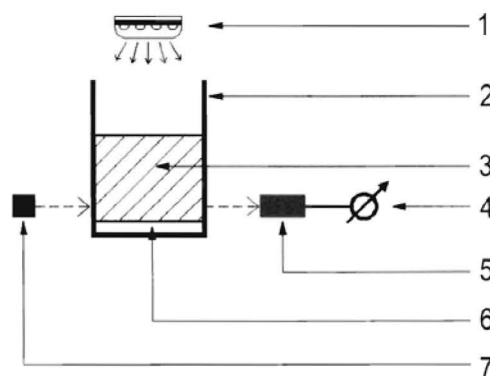


Fig. 1

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



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	a 2022 oc 430
Data depozit .....	2.0.07.2022

## DESCRIERE

Prezenta invenție descrie un dispozitiv și un procedeu folosit la evaluarea activității produselor fotocatalitice prin măsurarea în timp real a ratei de degradare a unei soluții de colorant. Procedeu și dispozitivul descris în prezenta invenție aduc avantajul obținerii unor rezultate în timp foarte scurt, fiind ideale pentru urmărirea controlului de calitate de pe liniile de producție, iar ca metoda de evaluare se poate aplica pentru orice tip de produs fotocatalitic, inclusiv vopsele fotocatalitice, tesaturi fotocatalitice, unguente cu efect fotocatalitic, nu numai pentru ceramicile din oxizi metalici semiconductori. În prezent, se face doar evaluarea activității fotocatalitice a ceramicilor din oxizi metalici semiconductori în conformitate cu procedurile descrise și detaliate în standardul DIN 52980:2008-10 "*Photocatalytic activity of surfaces – Determination of photocatalytic activity by degradation of methylene blue*", și respectiv ISO 10678 - 2010 "*The determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue*".

Dezavantajul procedurii descrise în standardele de mai sus este că necesită un personal ultracalificat și se poate efectua doar în laboratoare specializate de chimie analitică nu și în laboratoarele de control al calității din fabrici, fiind extrem de laborioasă și necesită un timp foarte mare pentru obținerea și prelucrarea datelor ceea ce conduce la multiple erori de operator sau de aparat ce influențează acuratetea rezultatului final. De asemenea, procedeu din aceste standarde permite evaluarea doar a ceramicilor din oxid metalic semiconductor sub formă de plăci de diferite dimensiuni și nu permite evaluarea altor produse fotocatalitice sub formă de pulberi sau lichide. Procedeu detaliat în aceste standarde este o metodă analitică spectrofotometrică de măsurare a gradului de decolorare a unui colorant la contactul cu placa de oxid metalic semiconductor ce este iradiată cu radiații electromagnetice din domeniul spectral UV-A. La intervale regulate de timp, de obicei 30 min sau 60 min, se oprește iradierea și se măsoară absorbanta soluției prin recoltarea unui volum determinat de soluție pentru a măsura absorbanta cu ajutorul unui spectrofotometru. Această procedură folosită în prezent este o metodă discontinuă și presupune folosirea secvențială de mai multe echipamente astfel: încălțarea închisă de reacție fotocatalitică, pipete calibrate și spectrofotometre UV-VIS. Marele dezavantaj al procedurii descrise în standardele de mai sus este că folosește secvențial mai multe aparate, fiecare aparat având constructiv un grad de eroare de măsură, erori de aparat care însumate vor conduce în final la o eroare finală ce depășește abaterea acceptabilă a rezultatelor finale. Aceste



echipamente necesita pentru operarea lor un personal cu inalta specializare pentru a reduce cat mai mult erorile cauzate de manipulare. Al doilea mare dezavantaj al acestei proceduri este ca se pot masura numai probe ceramice sub forma de placi si nu se pot evalua produse sub forma de pulberi fine, nanometrice, sau lichide. Un alt dezavantaj al procedurii descrise in standardele de mai sus este ca modul de folosire a incintei de reactive poate genera erori mari in masurare. Incinta de reactie fotocatalitica, descrisa in standardele de mai sus, trebuie sa blocheze intrarea de lumina ambientala parazitara in interiorul incintei pe toata durata de desfasurare a experimentului de masurare. Orice radiatie suplimentara poate supraevalua efectul fotocatalitic al probei. Ori procedura din metoda descrisa in standardele de mai sus prevede ca activarea probei sa se faca cu o sursa de iluminat calibrata situata in interiorul incintei, iar la intervale regulate de timp se inchide sursa de iluminat si se deschide incinta pentru recoltarea de volume de solutie de colorant in scopul analizei ei. Deschiderea incintei de reactie fotocatalitica va conduce inevitabil la iradierea probei cu lumina ambientala si care va avea ca rezultat supraevaluarea efectului fotocatalitic si compromiterea rezultatului. De asemenea recoltarea de probe de volum pentru masuratorile spectrofotometrice va conduce la modificarea concentratiei de colorant din solutie si vicierea rezultatelor masuratorii.

Dezvoltarea nanomaterialelor cu proprietati fotocatalitice a condus la fabricarea pe scara industrială a unei game largi de produse fotocatalitice sub forma de placi solide, de pulberi sau lichide fotocatalitice si care sunt activate atat de radiatia UV-A cat si de lumina vizibila. Industria solicita o procedura simplificata si dispozitive de control calitativ a produselor, sa fie aplicabila atat pentru produse sub forma de placi solide dar sa poata testa si evalua si produse sub forma lichida, gel sau pulberi umede sau uscate, care sa fie usor de implementat, iar dispozitivele folosite sa poata fi operate de personal mediu calificat, sa genereze rezultate reproductibile intr-un timp foarte scurt si sa nu permita aparitia de erori de manipulare sau de aparat. In prezent nu am identificat proceduri sau aparate care sa ofere o solutie diferita de cele descrise in metoda din standardele de mai sus.

Pentru a elimina dezavantajele metodei actuale si a raspunde cerintelor industriei, prezenta inventie dezvaluie un dispozitiv pentru determinarea activitatii produselor fotocatalitice la iradierea in UV-A cat si in vizibil, putandu-se evalua atat produse sub forma de placi dar si sub forma lichida sau sub forma de pulberi de diferite dimensiuni ale particulelor. Folosirea



dispozitivului descris in prezenta inventie in scopul determinarii activitatii produselor fotocatalitice aduce ca avantaj principal simplitate in operarea procesului de masurare si eliminarea erorilor de aparat deoarece se foloseste un singur aparat si nu mai multe ca in procedura actuala. De asemenea se elimina riscul de supraevaluarea efectului fotocatalitic deoarece intre inceputul operatiei de masurare si pana la finalul ei nu se deschide incinta si ca atare dispare riscul de patrunderea accidentala de lumina de activare in incinta. Procesul de masurare si interpretare a rezultatelor este complet automatizat, masurarea ratei de activare se face in timp real, si ca atare folosirea acestui dispozitiv descris in prezenta inventie aduce avantajul ca se reduce timpul de lucru foarte mult, rezultatele fiind disponibile in circa o ora fata de 24 - 48 de ore in prezent. Ca atare simplitatea operationala il face ideal de folosit in zona de control al activitatii industriale, el putand fi operat de personal cu calificare medie precum tehnicieni sau laboranti chimisti.

Functionarea dispozitivului descris in prezenta inventie se bazeaza pe un procedeu turbidimetric de evaluare a activitatilor fotocatalitice ale particulelor fine în suspensie ce masoara variatia transmisivitatii optice a unei solutii de colorant ce este supusa actiunii unui produs fotocatalitic. Elementul principal al dispozitivului este o cuva speciala cu pereti din sticla borosilicata, de forma paralelipipedica si care indeplineste doua functii. Prima functie este cea de vas de reactie fotocatalitic, in el se adauga solutia de colorant si produsul fotocatalitic, produs care este activat prin iluminare deoarece la partea superioara a vasului el este iluminat cu radiatii electromagnetice ce pot fi atat din domeniul vizibil cat si din domeniul UV-A. A doua functie a cuvei este cea de spetrofotometru pentru masurarea transmisivitatii solutiei de colorant. Pe partile laterale ale cuvei se monteaza o dioda laser, ce emite un semnal luminos de o anumita lungime de unda, iar in partea opusa o fotodioda ce masoara variatia semnalului luminos emis de dioda la trecerea prin solutia de colorant. Semnalul luminos receptionat de fotodioda este trimis spre un modul electronic ce il amplifica si de aici spre un modul de calcul care inregistreaza si prelucreaza semnalul. Variatia transmisivitatii la trecerea prin solutia de colorant este o functie de ordinul întâi iar semnalul primit de modulul de calcul de la fotodioda este prelucrat si afisat sub forma unui grafic ce are urmatoarea functie:

$$\ln[(T_t - T_s)/(T_0 - T_s)] = kt \quad (I)$$



unde  $t$  = timpul (min),  $k$  = constanta de reactie ( $\text{min}^{-1}$ ),  $T_0$  = absorbanța inițială,  $T_t$  = absorbanța la momentul  $t$  și  $T_s$  = absorbanța la sfârșitul procesului. Valoarea lui  $k$ , care este exprimat sub forma unei constante de reactie, reprezinta factorul de activitatea a produsului fotocatalitic. Interpretarea fenomenului fotocatalitic printr-o ecuatie cinetica de ordinul intai, prin relatia de mai sus, permite si pentru produsele fotocatalitice sub forma de pulbere sau lichid sa se exprime evaluarea cantitativa a activitatii fotocatalitice pe baza constantei vitezei de reacție  $k$ .

Procedeul ce sta la baza functionarii cuvei permite sa se obțină citiri stabile de transmisivitatii chiar și pentru particule fine eterogene cu greutate specifică mare, prezente sub forma de pulberi sau picături de lichide coloidale cum sunt vopselurile, suspendate in solutii cu sau fără albastru de metilen, solutii ce pot fi iradiate sau nu cu radiatii electromagnetice atat din spectrul UV-A cat si din spectrul vizibil. Viteza reactiei de degradare a albastrului de metilen sub actiunea efectului fotocatalitic exercitat de produsele fotocatalitice MB, exprimata ca o avansare de reactive sub forma unei constante de reactie  $k$ , fiind o constanta adimensionala este ideala pentru a raporta si evalua cantitativ activitatea produselor fotocatalitice.

In figura 1 este prezentata schema unei cuve ce sta la baza functionarii dispozitivului de evaluarea a activitatii fotocatalitice. Cuva paralelipipedica (2) este iluminata la partea superioara de o sursa LED (1) cu radiatii electromagnetice ce pot fi din domeniul spectral UV-A sau vizibil. In cuva se introduce solutia de colorant (3) care trebuie sa acopere circa 2/3 din volumul cuvei. In solutie se introduce proba de testat (6) ce poate fi sub forma de placi ceramice fotocatalitice, pulberi fotocatalitice sau lichide coloidale (vopsea) fotocatalitice. Aceste produse au densitatea mai mare decat a solutiei si se vor depune pe fundul cuvei. Ele trebuie sa acopere complet fundul cuvei. La o circa 1/3 din inaltimea cuvei se monteaza pe o parte o dioda laser (7) ce emite o unda a carei lungime de unda corespunde cu maximul de absorbtie al solutiei de colorant. In caz in care se foloseste albastru de metilen lungimea de unda este de 664 nm. Fasciculul laser emis de catre dioda laser (7) este directionat catre o fotodioda (5), pozitionata pe peretele opus, care receptioneaza unda luminoasa emisa de dioda (7) dupa ce a trecut prin solutia de colorant. Fotodioda (5) genereaza un semnal care este preluat de un sistem (4) de amplificare, prelucrare si inregistrare a semnalului in timp real. Intreaga cuva cu anexele sale este inchisa intr-o incinta ermetica in care nu poate patrunde lumina ambientala.

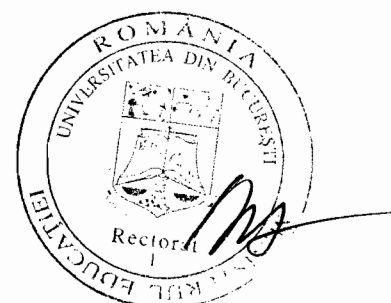
Exemplu de realizare a inventiei.



Intr-o incinta prevazuta cu capac se aseaza doua sisteme de cuve prevazute cu anexele din figura 1. Una din cuva va fi folosita pentru masurarea activitatii produselor fotocatalitice si cea de-a doua cuva este cuva martor pentru a evalua si elimina eventualele supraestimari datorate de degradari ale colorantului sub actiunea luminii. Pe capacul cutiei se monteaza deasupra celor doua cuve sursele de lumina LED. Schema logica de montaj este prezentata in figura 2. Cuvă 1 este cuva de masurare a activitatii produselor fotocatalitice, iar cuva 2 este cuva martor pentru solutia de colorant. Ambele cuve sunt prevazute cu diode laser (3) ce emit un fascicul de lumina ce trece prin cuva si este receptionat de fotodioda (4) care genereaza un semnal electric pe care il trimite catre sistem (5) de amplificare, prelucrare si inregistrare a semnalului in timp real. De aici semnalul prelucrat conform ecuatiei (I) este preluat si afisat comparativ pe ecranul unui calculator (6).

In figura 3 este reprezentata graficul variatiei transmisivitatii calculat conform ecuatiei I.

In figura 4 se prezinta o imagine vazuta de sus a dispozitivului in care se observa modul de montaj al celor doua cuve, montajul fata in fata al diodei laser si al fotodiodei precum si sistemul electronic de masura



**REVEDICARI**

1. Dispozitiv si procedeu de evaluare a activitatii produselor fotocatalitice caracterizat prin aceea ca este alcatuit dintr-o cuva special care indeplineste doua functii:
  - a) prima functie de spectrofotometru de masurare a activitatii fotocatalitice
  - b) a doua functie de vas de reactie pentru masurarea functiei fotocatalitice
2. Dispozitiv si procedeu de evaluare a activitatii produselor fotocatalitice prin masurarea in timp real a ratei de degradarea unei solutii de colorant atunci cand este pusa in contact cu un produs fotocatalitic ce poate fi sub forma de placi ceramice, pulberi nanometrice sau lichide coloidale sub forma de vopsea.
3. Dispozitiv si procedeu de evaluare a activitatii produselor fotocatalitice caracterizat prin aceea ca masurarea in timp real se realizeaza inregistrarea variatia transmitivitatii unui fascicol laser care trece prin solutia de colorant care se afla in contact direct cu produsul fotocatalitic.
4. Dispozitiv si procedeu de evaluare a activitatii produselor fotocatalitice caracterizat prin aceea ca fascicolul laser folosit la masurarea transmitivitatii este emis de o dioda laser la care lungimea de unda este egala cu lungimea maxima de absorbtie al colorantului din solutie.
5. Dispozitiv si procedeu de evaluare a activitatii produselor fotocatalitice caracterizat prin aceea ca fascicolul laser folosit la masurarea transmitivitatii este receptionat de o fotodioda, amplificat de un sistem electronic si reprezentat grafic sub forma unei ecuatii cinetice de grad 1.



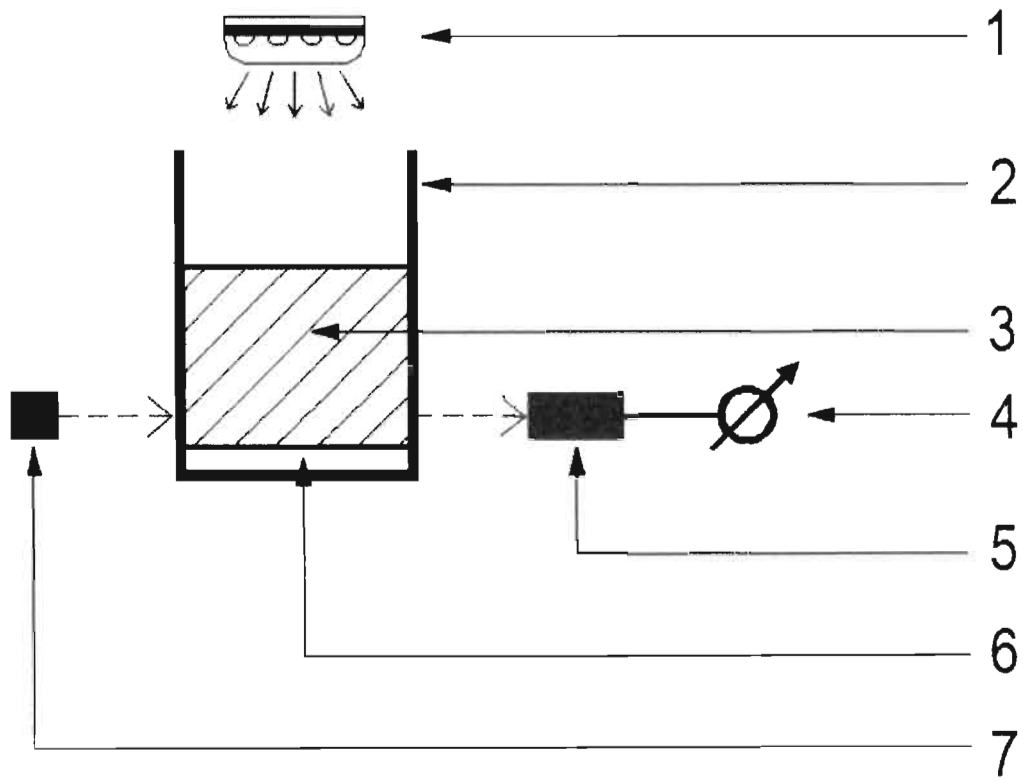


Fig. 1





25

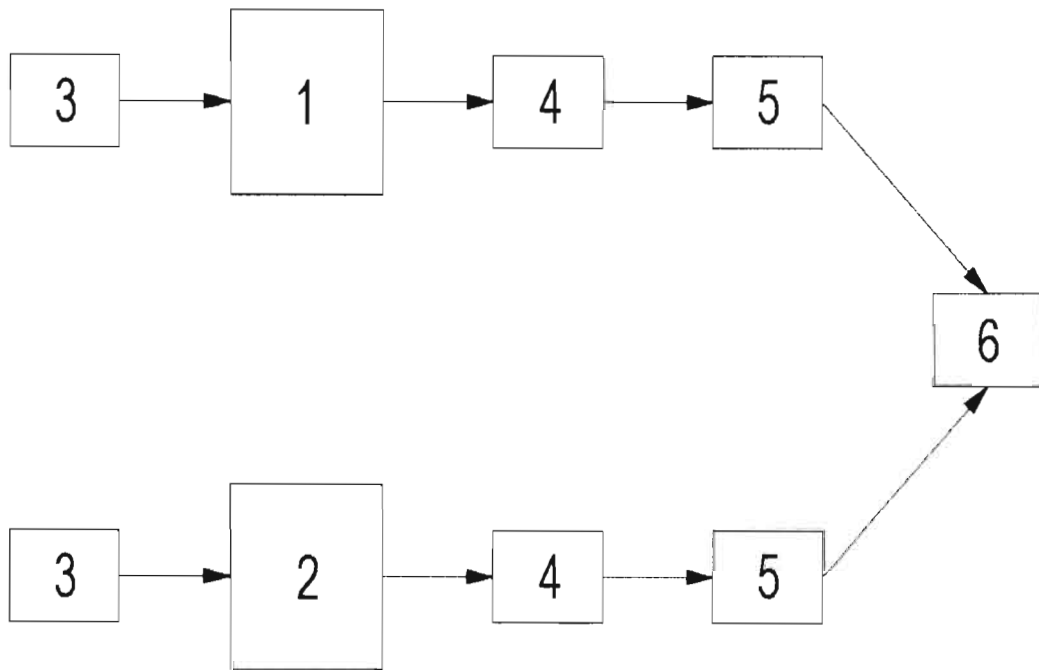


Fig. 2



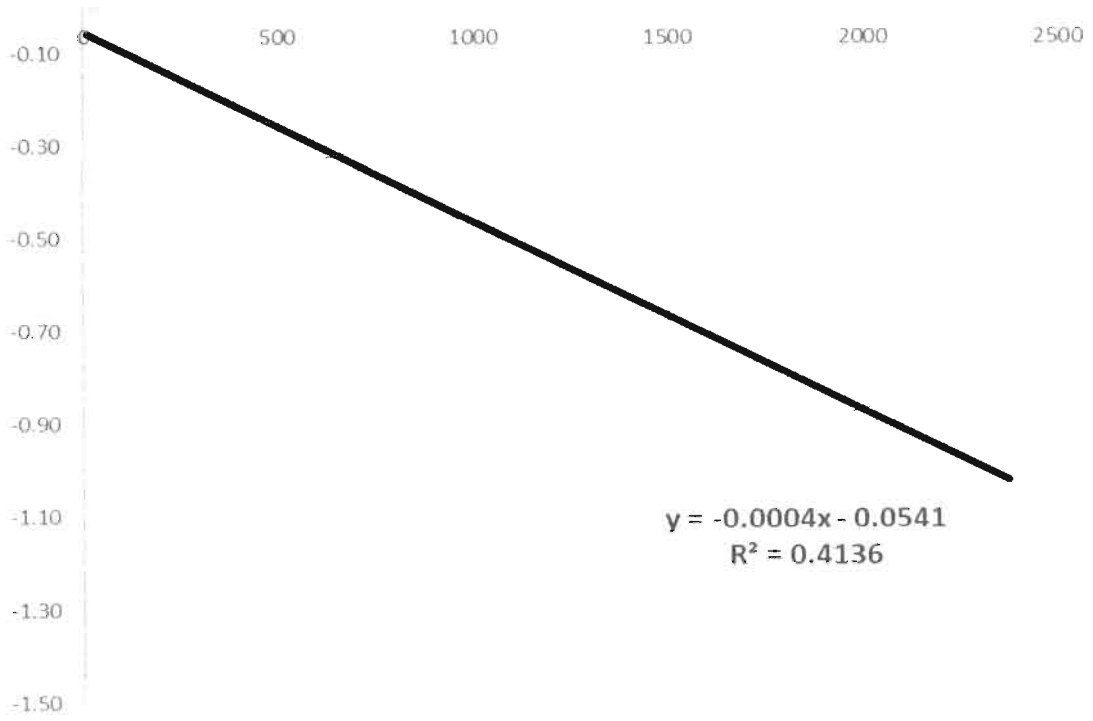


Fig 3



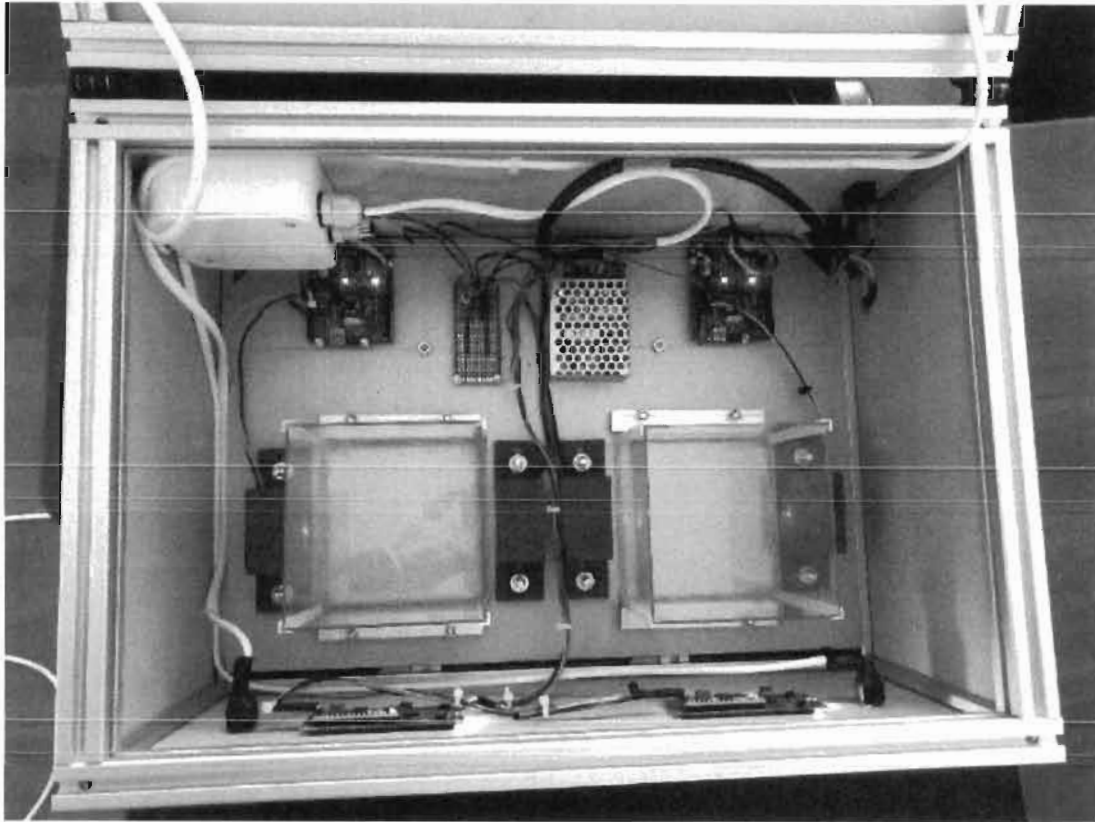


Fig.4

