



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2008 00304

(22) Data de depozit: 18.04.2008

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: 30.10.2013 BOPI nr. 10/2013

(41) Data publicării cererii:  
30.10.2009 BOPI nr. 10/2009

(73) Titular:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,  
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• PETICA AURORA, STR.VALEA BUZĂULUI  
NR.5, BL.G12, SC.D, AP.38, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• GAVRILIU ȘTEFANIA MARIA,  
ALEEA TIMIȘUL DE JOS NR.7, BL.A26,  
SC.C, ET.2, AP.37, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• BURUNTIA NICOLETA,  
STR.ION ȚUCULESCU NR.42 A, BL.PM 40,  
SC.A, ET.2, AP.13, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
CN 1433776 A; CN 101113046 A;  
US 6224739 B1

## (54) PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR SOLUȚII COLOIDALE DE ARGINT

(57) Rezumat:

Prezenta invenție se referă la un procedeu ecologic de obținere a unor soluții coloidale de argint, cu aplicabilitate în medicină, cosmetică, industria textilă, industria pielăriei, industria bunurilor de larg consum și industria alimentară. Procedeu conform invenției presupune dizolvarea electrochimică a unor electrozi de argint de puritate 99,999%, care sunt imersați într-un mediu de dispersie obținut din apă deionizată ultrapură, cu o rezistență  $C < 1 \mu S$ , în care s-au dizolvat 3...10 g/l polivinil pirolidonă cu greutatea moleculară  $GM = 10.000$  sau 25.000, cu rol de stabilizator steric, și LSS

sau naftalen sulfonat de sodiu în raport de 1/10...1/5 față de polivinil pirolidonă; electrosinteza se realizează pe o durată de timp de 3...6 h, la temperaturi cuprinse între 15...25°C și cu agitare 200...1000 rot/min, utilizând un generator de curent constant în intervalul 1...5 mA, în impulsuri, cu schimbarea polarității și prevăzut cu agitator mecanic.

Revendicări: 1  
Figuri: 4



# RO 123565 B1

1           Invenția se referă la un procedeu ecologic de obținere a unor soluții coloidale de argint,  
pe cale electrochimică, pentru aplicații în medicină, cosmetică, industria textilă, industria  
3           pielăriei, industria bunurilor de larg consum și industria alimentară.

5           Condițiile cunoscute, care se impun solilor de Ag pentru aceste aplicații, se referă la  
realizarea simultană a unor caracteristici superioare în privința purității, stabilității, concentrației,  
activități antimicrobiene și biocompatibilității agenților folosiți la stabilizare.

7           Procedeele cunoscute pentru obținerea pe cale electrochimică a solilor de Ag coloidal  
se bazează pe:

9           - formarea în c.c. a nanoparticulelor de Ag pe un catod de Pt, prin reducerea ionilor de  
Ag din soluții de AgNO<sub>3</sub> [**Brevet USA nr. 6224739 BI, M. T. Reetz, G. Lohmer, Process for  
11           preparing solvent-stabilized metal colloids and substrate-immobilized metal clusters,  
May 1, 2001, Brevet EU nr. 0672765, M. Reetz, W. Helbig, S. Quaiser, Electrochemical  
13           reduction of metal salts as a method of preparing highly dispersed metal colloids and  
substrate fixed metal clusters by electrochemical reduction of metal salts, June 30, 1999**].  
15           Dezavantajul acestei metode constă în faptul că soluțiile coloidale de Ag rămân impurificate cu  
sărurile precursore, iar procesele sunt dificil de controlat din punct de vedere al sfârșitului  
17           reacției de reducere;

19           - dizolvarea anodică a Ag în apă deionizată, în curent constant sau la tensiune constantă  
[**Brevet USA nr. 0190851, J. Yan, J. Cheng, Antimicrobial yarn having nanosilver particles  
and methods for manufacturing the same, Oct. 9, 2003, Brevet USA nr. 0278534, Ki Y.  
21           Hwang, Method for producing nanosilver on a large scale, method for manufacturing  
nanosilver-adsorbed fiber, and antibacterial fiber thereby, Dec. 14, 2006, și Brevet USA  
23           nr. 0137213, J. S. Kim, Refrigerator with a finish material containing nanosilver particles,  
July 15, 2004**]. În general, soluțiile coloidale de argint realizate prin această metodă sunt pure  
25           și compatibile aplicațiilor biomedicale, dar caracteristicile de stabilitate, acțiune antimicrobiană  
și randamentul procesului sunt puternic influențate de procedeu de lucru folosit și de natura  
27           agenților de stabilizare. Astfel, este descris un procedeu [**Brevet USA nr. 6214299, R. J.  
Holladay, H. Christensen, W. D. Moeller, Apparatus and method for producing antimicrobial  
29           silver solutions, Apr. 10, 2001**] care constă în aplicarea unei tensiuni foarte mari (10-300 kW)  
între electrozii de argint, generată de surse de mare putere, care prezintă, la utilizare, un grad  
31           ridicat de risc. De asemenea, a fost propusă o metodă de electrosinteză în curent alternativ,  
folosind un transformator de putere, unde, pentru obținerea unei soluții coloidale de 32 ppm Ag,  
33           este necesară o durată a procesului de 6 zile [**Brevet USA nr. 7135195, R. J. Holladay, H.  
Christensen, W. D. Moeller, Treatment of humans with colloidal silver composition, Nov.  
35           14, 2006**]. Metoda prezintă dezavantajul unor consumuri energetice mari.

37           Este menționată și folosirea unor curenți mici și temperaturi scăzute în procesul de  
electroformare, fără să se specifice tipul sau valoarea acestor curenți și modalitățile de lucru  
[**Brevet USA nr. 0137213, J. S. Kim, Refrigerator with a finish material containing  
39           nanosilver particles, July 15, 2004, Brevet USA nr. 7135195, R. J. Holladay, H. Christensen,  
W. D. Moeller, Treatment of humans with colloidal silver composition, Nov. 14, 2006**].

41           De asemenea, în ceea ce privește efectul antibacterian și antifungic, se cunosc brevete  
care descriu aceste proprietăți fără a prezenta metoda de sinteză, iar valorile măsurate indică  
43           activități antibacteriene scăzute [**Brevet USA nr. 0190851, J. Yan, J. Cheng, Antimicrobial  
yarn having nanosilver particles and methods for manufacturing the same, Oct. 9, 2003,  
45           Brevet USA nr. 7135195, R. J. Holladay, H. Christensen, W. D. Moeller, Treatment of humans  
with colloidal silver composition, Nov. 14, 2006, Brevet USA nr. 0272542, C. J. Horner  
47           Jr., A. Kumar, K. R. Nieradka, Nanosilver as a biocide in building materials, Dec. 7, 2006**].

# RO 123565 B1

Se mai cunosc:	1
- un procedeu de obținere electrochimică a coloizilor metalelor tranzitionale [US 6224739, <b>Process for preparing solvent-stabilized metal colloids and substrate-immobilized metal clusters, May 01, 2001</b> ];	3
- un procedeu de obținere a soluțiilor nanocoloidale de argint pe cale electrochimică, cu electrod de argint, în apă deionizată, care se utilizează ca sterilizant, bacteriostatic și astringent pe suprafața rănilor [CN 1433776, <b>Process for preparing colloidal silver solution, Univ. Wuhan, June 08, 2003</b> ]; și	5
- un procedeu de obținere a soluțiilor nanocoloidale de argint, prin electroliză în apă pură sau distilată, utilizând doi electrozi de argint de puritate 99,99% [CN 101113046, <b>Zhengwu An, January 30, 2008</b> ].	7
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în găsirea unui procedeu care folosește un amestec de agenți tensioactivi ecologici și biocompatibili, cu rol de stabilizator/ costabilizator, într-un raport gravimetric cuprins între 1/10...1/5, și care conduce la obținerea de soluții pure, stabile, cu concentrații ridicate în nanoparticule de argint, și activitate antibacteriană și antifungică ridicată.	9
Procedeu ecologic de obținere a unor soluții coloidale de argint, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că, în scopul obținerii unor soluții coloidale de Ag stabile, biocompatibile, cu puritate avansată și concentrate, realizează dizolvarea electrochimică a unor electrozi de Ag de puritate 99,999%, care sunt imersați într-un mediu de dispersie obținut din apa deionizată ultrapură, cu o rezistență $C < 1 \mu S$ , în care s-au dizolvat 3...10 g/l polivinil pirolidonă cu greutatea moleculară G.M. = 10.000 sau 25.000, cu rol de stabilizator steric, și lauril sulfat de sodiu sau naftalen sulfonat de sodiu aflați într-un raport de 1/10...1/5 față de polivinil pirolidonă, cu rol de costabilizatori electrostatici; ca sursă de curent, se utilizează un generator de curent constant în intervalul 1...5 mA, în impulsuri, cu schimbarea polarității și prevăzut cu agitator mecanic; procesul de electrosinteză se realizează pe o durată de timp de 3...6 h, la o temperatură de 15...25°C și cu agitare de 200...1000 rot/min; soluțiile coloidale astfel obținute au o stabilitate de minimum 6 luni, concentrații de maximum 35 ppm Ag și diametre medii ale nanoparticulelor de maximum 20 nm; concentrația minimă inhibitoare față de bacteriile <i>Staphilococcus aureus</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Acinetobacter</i> și <i>E. coli</i> este cuprinsă între 0,42...2,8 ppm, iar acțiunea antifungică față de un spectru larg de germeni din speciile: <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Aspergillus terreus</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Myrothecium verrucaria</i> , <i>Paecilomyces varioti</i> , <i>Penicillium glaucum</i> , <i>Penicillium cyclopium</i> , <i>Stachybotris atra</i> , <i>Trichoderma viride</i> și <i>Scopulariopsis brevicaulis</i> se manifestă de la concentrații de minimum 15 ppm.	11
Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje:	13
- permite obținerea unor soluții coloidale de argint electrochimic, stabile, biocompatibile, cu concentrații până la 35 ppm Ag și diametre medii ale nanoparticulelor aflate în suspensie $d_{med} = 5...20 \text{ nm}$ ;	15
- metoda este ușor de aplicat și nu prezintă dezavantajele existente în cazul utilizării unor tensiunii foarte ridicate;	17
- asigură reproductibilitatea concentrației și a caracteristicilor soluțiilor;	19
- soluțiile astfel obținute au puternic efect antibacterian și antifungic pentru un domeniu larg de aplicații.	21
În cele ce urmează se prezintă două exemple, nelimitative, de realizare a soluțiilor coloidale de argint, conform procedeuului descris în invenție, în legătură și cu fig. 1...4, ce reprezintă:	23
- fig. 1 - micrografia TEM (microscopie electronică de transmisie) a nanoparticulelor de Ag dintr-o soluție coloidală cu o concentrație de 34 ppm, obținută conform exemplului 1, la o durată a procesului de 6 h, într-o soluție de 5 g/l polivinil pirolidonă și 0,5 g/l lauril sulfat de sodiu;	25

# RO 123565 B1

1 - fig. 2 - efectul fungicid al soluției obținute conform exemplului 1, evaluat prin mărirea  
zonei de inhibare măsurată după 7 zile, respectiv, 14 zile de la însămânțare.

3 Pentru realizarea procedurii, se utilizează un generator de curent constant în impulsuri  
și schimbarea polarității cu agitare, electrozi de argint de puritate 99,999% și apă deionizată  
5 ultrapură, cu conductibilitate,  $C < 1 \mu\text{S}$ . Pentru a asigura dimensiunea scăzută a particulelor,  
generatorul utilizează unde în impulsuri de înaltă frecvență; frecvențele ridicate și scăderea  
7 bruscă a formei undelor favorizează detașarea și separarea atomilor înainte ca aceștia să se  
aglomereze în clustere mari. Rolul impulsurilor este de a obține dimensiuni apropiate de dimen-  
9 siunea atomică a argintului. Alternarea polarității este o funcție de autocurățare ce asigură o  
comportare egală a fiecărui electrod de argint (fiecare electrod este, alternativ, anod și catod),  
11 și o pasivizare mai redusă a acestora. Electrosinteza are loc cu agitare energetică a soluției, care  
este esențială pentru o bună omogenizare a acesteia în timpul procesului. Păstrarea constantă  
13 a curentului în domeniul 1...5 mA este asigurată de un dispozitiv de feedback, ce menține curen-  
tul constant chiar când conductibilitatea soluției crește, pe măsură ce procesul de electroformare  
15 avansează.

17 Soluțiile astfel obținute au fost testate din punct de vedere al caracteristicilor antimicro-  
biene și antifungice. Proprietățile antimicrobiene s-au evidențiat prin determinarea concentrației  
minime inhibitorii (CMI), respectiv, cantitatea cea mai mică de probă care inhibă multiplicarea  
19 bacteriilor prin tehnica diluțiilor în agar, conform schemei recomandate de H. M. Ericsson și J.  
C. Sherris [H. M. Ericsson and J. C. Sherris, *Acta Pathol. Microbiol. Scand. Suppl.*,  
21 **217B 64(1971)**].

23 Caracteristicile antifungice au fost determinate cu metoda antibiogramelor, prin determi-  
narea prezenței și mărimii suprafeței zonei de inhibare din jurul unei runde de hârtie de filtru  
îmbibată în soluții coloidale de argint. Fungii testați se prezintă sub forma unui amestec de  
25 germeni.

27 **Exemplul 1.** Pentru obținerea unei soluții coloidale de Ag stabilizată cu amestecul  
polivinilpirolidonă/lauril sulfat de sodiu, se dizolvă 5 g/l polivinilpirolidonă și 0,5 g/l lauril sulfat  
de sodiu în apa deionizată, se introduc electrozii de argint în vasul de electrosinteză, și se  
29 pornește sursa de curent constant în impulsuri, cu funcțiile de schimbare a polarității și de  
agitare cu o viteză de 300 rot/min. Durata procesului de electrosinteză este de 6 h, iar concen-  
trația soluției coloidale de argint obținută este de 34 ppm. Soluția astfel obținută conține un  
31 procent mai mic de 3% particule și aglomerate de particule mai mari de 100 nm, care se separă  
prin centrifugare timp de 10...15 min la o viteză de 6000...9000 rot/min.

33 Soluțiile coloidale de Ag astfel obținute sunt stabile pe o perioadă de minimum șase luni,  
35 prezentând un potențial zeta cuprins în domeniul  $\zeta = -50...-35$  mV. Spectrele de absorbție  
înregistrate în UV-VIS prezintă maxime ale absorbției la lungimi de undă  $\lambda = 410...420$  nm.  
37 Diametrele medii ale nanoparticulelor, determinate prin metodele de microscopie electronică de  
transmisie (TEM) (fig. 1) și de dispersie dinamică a unui fascicul laser, sunt cuprinse în intervalul  
39  $d_{\text{med}} = 5...15$  nm. Concentrația minimă inhibitorie pentru germenii gram-pozitivi *Staphylococcus*  
*aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* și *Acinetobacter* este de 0,7 ppm, iar pentru germenii gram  
41 negativi *E. coli*, aceasta este de 1,4 ppm. De asemenea, solii coloidali obținuți au acțiune anti-  
fungică asupra următoarelor specii: *Aspergillus niger*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus flavus*,  
43 *Aspergillus terreus*, *Chaetomium globosum*, *Myrothecium verrucaria*, *Paecilomyces varioti*,  
*Penicillium glaucum*, *Penicillium cyclopium*, *Stachybotris atra*, *Trichoderma viride* și  
45 *Scopulariopsis brevicaulis* (fig. 2).

47 **Exemplul 2.** Pentru obținerea unei soluții coloidale de Ag stabilizată cu amestecul  
polivinilpirolidonă/naftalen sulfonat de sodiu, se dizolvă 3 g/l polivinilpirolidonă și 0,3 g/l naftalen  
sulfonat de sodiu în apă deionizată, se introduc electrozii de argint în vasul de electrosinteză,

## RO 123565 B1

și se pornește sursa de curent constant în impulsuri, cu funcțiile de schimbare a polarității și de agitare cu o viteză de 500 rot/min. Durata procesului de electrosinteză este de 6 h. Soluția astfel obținută conține un procent mai mic de 5% particule și aglomerate de particule mai mari de 100 nm, care se separă prin centrifugare timp de 10...15 min, la o viteză de 6000...9000 rot/min. Soluția coloidală de Ag astfel obținută are o concentrație de 28 ppm, este stabilă pe o perioadă de minimum șase luni, prezentând un potențial zeta cuprins în domeniul  $\zeta = -40...-33$  mV. Spectrele de absorbție înregistrate în UV-VIS prezintă maxime ale absorbției la lungimi de undă  $\lambda = 410...420$  nm. Diametrele medii ale nanoparticulelor, determinate prin metodele de microscopie electronică de transmisie (TEM) (fig. 3) și de dispersie dinamică a unui fascicul laser, sunt cuprinse în intervalul  $d = 5...20$  nm. Concentrația minimă inhibitorie pentru germeii gram-pozitivi *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* și *Acinetobacter* este de 2,8 ppm, iar pentru germeii gram negativi *E. coli*, aceasta este de 1,4 ppm. De asemenea, solii coloidali obținuți au acțiune antifungică asupra următoarelor specii: *Aspergillus niger*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus terreus*, *Chaetomium globosum*, *Myrothecium verrucaria*, *Paecilomyces varioti*, *Penicillium glaucum*, *Penicillium cyclopium*, *Stachybotris atra*, *Trichoderma viride* și *Scopulariopsis brevicaulis* (fig. 4).

# RO 123565 B1

## Revendicare

1  
3  
5  
7  
9  
11  
13  
15  
17

Procedeu de obținere a unor soluții coloidale de argint pe cale electrolitică, cu anod solubil și sursă de curent constant în impulsuri, cu schimbarea polarității și agitare, **caracterizat prin aceea că**, prin dizolvarea electrochimică a unor electrozi de argint de puritate 99,999% imersați într-un mediu de dispersie constituit din apă deionizată ultrapură, în care se adaugă 3...10 g/l polivinil pirolidonă cu greutatea moleculară G.M. = 10.000 sau 25.000, ca stabilizator steric, și lauril sulfat de sodiu sau naftalen sulfonat de sodiu într-un raport de 1:10...1:5 față de polivinil pirolidonă cu rol de costabilizator electrostatic, timp de 3...6 h, la o temperatură cuprinsă între 15...25°C, sub agitare, la o densitate de curent cuprinsă între 1...5 mA, sub impulsuri de înaltă frecvență și alternarea polarității electrozilor, se obține o soluție coloidală de argint cu o concentrație de maximum 35 ppm Ag, o dimensiune medie a nanoparticulelor de maximum 20 nm, care prezintă acțiune inhibitoare față de bacteriile *Staphilococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Acinetobacter* și *E. Coli* la o concentrație de minimum 0,42...2,8 ppm, și o acțiune antifungică pentru germeni din speciile *Aspergillus niger*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus terreus*, *Chaetomium globosum*, *Myrothecium verrucaria*, *Paecilomyces varioti*, *Penicillium glaucum*, *Penicillium cyclopium*, *Stachybotris atra*, *Trichoderma viride* și *Scopulariopsis brevicaulis* la o concentrație de minimum 15 ppm.

(51) Int.Cl.

**B01J 13/00** (2006.01),

**C02F 1/46** (2006.01)

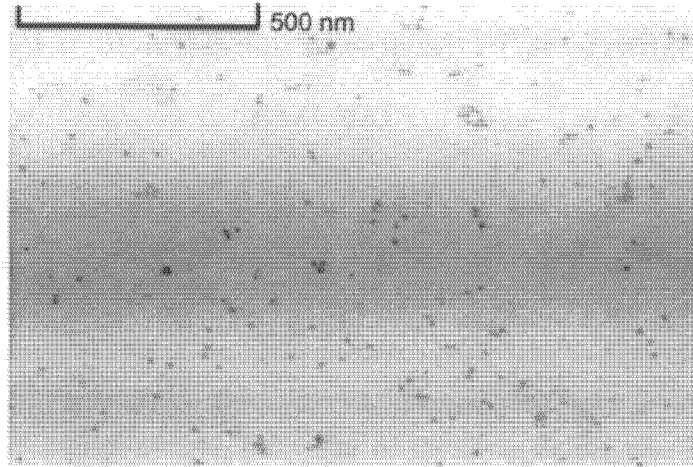
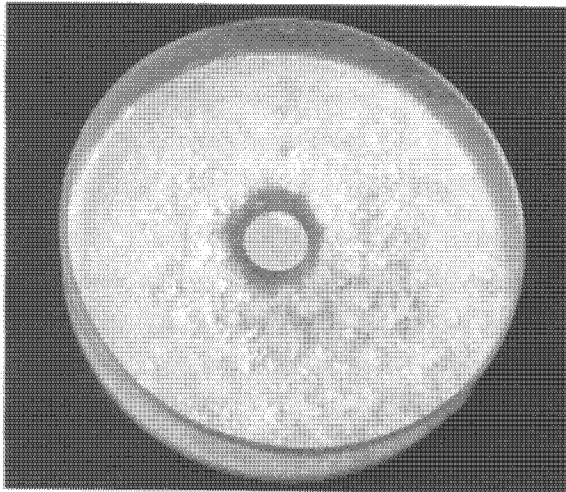
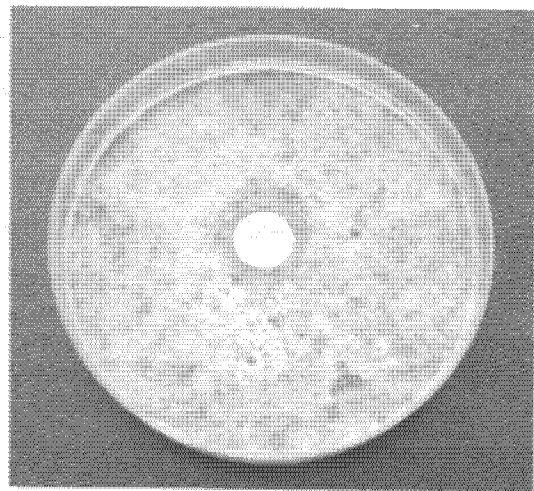


Fig. 1



a)



b)

Fig. 2

(51) Int.Cl.

**B01J 13/00** (2006.01),

**C02F 1/46** (2006.01)

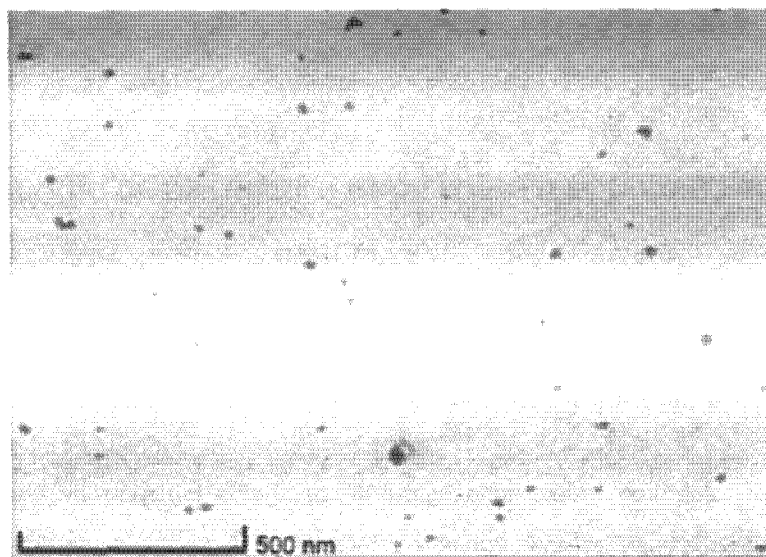


Fig. 3

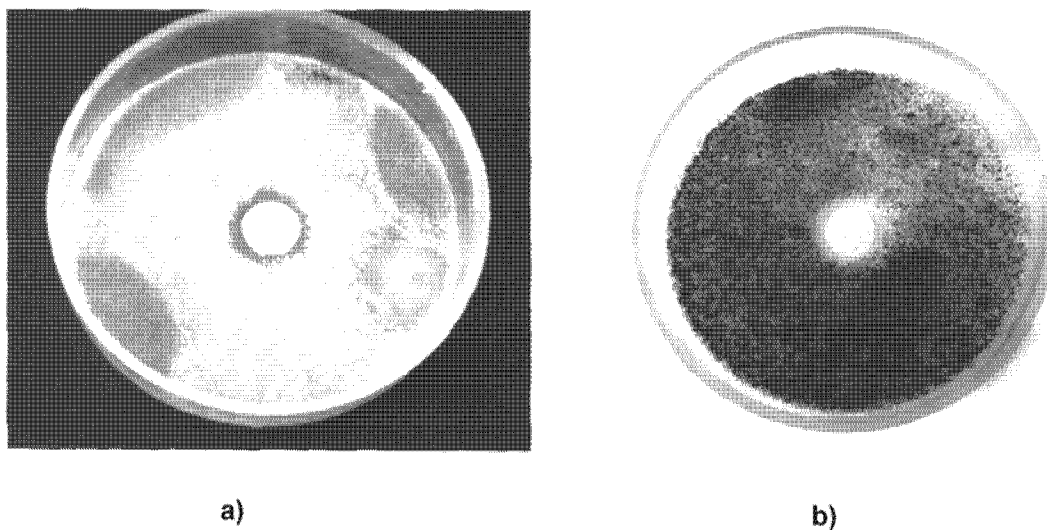


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 946/2013