



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 01079

(22) Data de depozit: 23.12.2009

(41) Data publicării cererii:  
30.06.2011 BOPI nr. 6/2011

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
- DEZVOLTARE PENTRU INGINERIE  
ELECTRICĂ ICPE-C.A., SPLAIUL UNIRII  
NR. 313, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• GAVRILIU ȘTEFANIA MARIA,  
ALEEA TIMIȘUL DE JOS NR. 7, BL. A26,  
SC. C, AP. 37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• LUNGU MAGDALENA VALENTINA,  
BD. IULIU MANIU NR. 65 BL. 7P, SC. 7,  
ET. 2, AP. 211, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• ENESCU ELENA, STR. DRUMUL  
TABEREI NR. 64, BL. F4, SC. 5, ET. 1,  
AP. 80, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) NANOSTRUCTURI COMPOZITE DE TIP ARGINT - OXID  
METALIC CU ACTIVITATE ANTIMICROBIANĂ ȘI PROCEDEU  
DE OBTINERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit cu activitate antimicrobiană și la un procedeu pentru obținerea acestuia. Materialul conform invenției constă din nanoparticule de argint depuse pe un substratul oxidic și dispersate sub formă de suspensii coloidale apoase, cu un conținut gravimetric de MeO de 2...10% și de Ag de minimum 0,1%, raportat la masa suspensiei, și maximum 5%, raportat la MeO, conținând, ca agenți de dispersare și stabilizare, substanțe cu proprietăți antimicrobiene. Procedeu conform invenției constă din aceea că se dispersează nanopulberi de  $TiO_2$  sau ZnO timp de 3...10 min, prin ultrasonare într-o soluție apoasă 0,75...1, 5% de poliacrilat de sodiu sau dodecil sulfat de

sodiu, la care se adaugă un agent de protecție până la o concentrație de 5...10 g/l, cu agitare la 1200...1500 rpm și încălzire la o temperatură de 70...80°C, și o soluție apoasă de  $AgNO_3$  2...40 mM, sub agitare și încălzire timp de 1...2 h, apoi suspensia se răcește rapid la 4°C, se menține timp de 12...15 h la întuneric, se adaugă o soluție 0,05...0,5% de  $NaBH_4$  în raport molar de 1:1...1:2  $AgNO_3$ : $NaBH_4$ , după care produsul se decantează, se centrifughează, se spală și se usucă.

Revendicări: 3



## NANOSTRUCTURI COMPOZITE DE TIP ARGINT - OXID METALIC CU ACTIVITATE ANTIMICROBIANA SI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

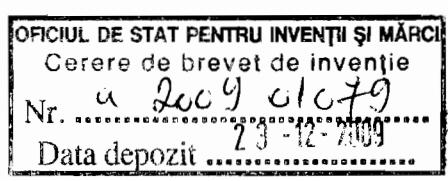
Inventia se refera la un procedeu chimic eficient de obtinere a unor sisteme disperse nanostructurate ecologice de tip argint oxid metalic, Ag-MeO (MeO = TiO<sub>2</sub> sau ZnO), sub forma de suspensii apoase, slamuri sau pulberi, care prezinta activitate antibacteriana si antifungica, atat la intuneric, cat si sub actiunea luminii din domeniul UV si vizibil. Aceste noi materiale au aplicatii la functionalizarea antimicrobiana a unei game largi de produse medicale sau bunuri de larg consum: articole, aparatura sau instrumente medicale, geluri, creme, cosmetice, detergenti, lacuri, vopsele, adezivi si acoperiri pentru constructii, etc.

Efectul antimicrobian al argintului cunoscut de secole, poate fi foarte mult imbunatatit prin realizarea acestuia sub forma de nanoparticule care prezinta avantajul ca nu creaza usor germeni rezistenti ca antibioticele, actioneaza oligodinamic prin inactivarea gruparilor tiol din structura unor proteine importante pentru functiile vitale ale celulelor bacteriene si au toxicitate redusa fata de organismul uman si mediul inconjurator. Distrugerea celulelor bacteriene este realizata de ionii de argint, (Ag<sup>+</sup>), care sunt eliberati din nanoparticulele de argint, (Ag<sup>0</sup>), in mediul de actiune. De aceea, cheia succesului folosirii eficiente a nanoparticulelor de argint este eliberarea controlata a unor cantitati pe cat posibil mai mari de ioni Ag<sup>+</sup>. Aceasta se poate realiza prin sinteza unor nanoparticule stabile, cu dimensiuni foarte mici si care dezvolta suprafate specifice mari raportate la masa acestora. Indicele de eficienta antimicrobiana, exprimat prin raportul dintre suprafata si volumul nanoparticulelor, creste cu scaderea diametrului mediu, prezentand valori foarte mari sub 10 nm [1...4].

Nanoparticulele de Ag, precum si tehnologiile de procesare ale acestora, reprezinta un domeniu de cercetare nou, cu un potential aplicativ enorm (cataliza, fotonica, biosenzori, biocizi etc). Comercializarea acestora la scara mare nu a fost posibila pana in prezent din cauza preturilor mari ale nanoparticulelor de Ag sintetizate initial prin metode fizice, care permit obtinerea nanoparticulelor de Ag de inalta puritate, dar in cantitati extrem de mici si cu eficienta economica scazuta. In ultimii ani, situatia s-a schimbat radical datorita abordarii unor noi metode chimice de sinteza a nanoparticulelor de Ag, care permit controlul lor dimensional la nivel de precizie de ordin nanometric.

Nanoparticulele de oxizi metalici semiconductori de TiO<sub>2</sub> si de ZnO, obtinute in prezent la nivel industrial pentru multiple aplicatii in diferite domenii ale tehnicii, prezinta printre alte proprietati exceptionale, si proprietati antimicrobiene. TiO<sub>2</sub> manifesta activitatea antimicrobiana preponderent prin fotocataliza in domeniul UV, avand un maxim sub actiunea radiatiei fotonice cu lungimea de unda λ = 388 nm, iar ZnO, preponderent prin activitatea chimica a ionilor de Zn<sup>2+</sup> si partial prin fotocataliza, cu un maxim λ = 380 nm.

TiO<sub>2</sub> sub forma de micro/nanoparticule este cel mai utilizat fotocatalizator pentru descompunerea unor substante organice sau anorganice toxice, ca pigment alb datorita capacitatii mari de imprastiere a luminii, la obtinerea acoperirilor optice de protectie contra radiatiilor UV, la obtinerea acoperirilor antireflex, la obtinerea acoperirilor rezistente cu proprietati de autocuratare datorita stabilitatii ridicate in acizi sau baze tari, la obtinerea senzorilor de umiditate si a senzorilor de oxigen precum si ca excipient in compozitia unor medicamente obtinute sub forma de pulberi comprimate in pastile [5, 6].



ZnO sub forma de micro/nanoparticule este utilizat in electronica ca semiconductor in dispozitive optice si piezoelectrice, in ecrane ca absorbant al radiatiilor UV, la obtinerea celulelor solare si in medicina in compozitia unor creme sau geluri, cu rol de agent antimicrobian [7, 8].

Din pacate, benzile interzisea largi ale  $TiO_2$ , cu o energie de 3,2 eV si ZnO, cu o energie de 3,3 eV, limiteaza exploatarea proprietatilor fotocatalitice ale acestora la lumina din domeniul UV, care reprezinta doar 8 % din spectrul solar. Desi ZnO absoarbe fractiuni mai largi si energie mai multa din spectrul solar fata de  $TiO_2$ , activitatea fotocatalitica a acestuia a fost mult mai putin studiata decat cea a  $TiO_2$ .

Deplasarea raspunsului optic in domeniul vizibil, care reprezinta 45 % din energia luminii solare, poate creste foarte mult randamentul fotocatalitic a acestor semiconductori.

Eficientizarea activitatii antimicrobiene a  $TiO_2$  prin extinderea activitatii fotocatalitice in domeniul vizibil, se poate realiza prin dopare cu nemetale (N, B, C, Ge, As, S, Se, Te, F, Cl, Br, I) [9], preferential azot [10] sau prin dopare cu ioni ai metalelor tranzitionale [11, 12].

Doparea de tip „p” cu ioni ai metalelor tranzitionale se realizeaza prin introducerea in retea  $TiO_2$  a cationilor  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $La^{3+}$  cu valenta mai mica decat cea a cationului  $Ti^{4+}$ . Dopantii de tip „p” se comporta ca centre acceptoare care capteaza fotoelectroni, care, odata incarcati negativ acestia atrag vacante formand centre de recombinare.

Doparea de tip „n” se realizeaza cu cationii  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$  care au valenta mai mare decat cea a cationului  $Ti^{4+}$ . Contrar dopantilor de tip „p”, acestia se comporta ca centre donatoare.

$Fe^{3+}$ ,  $Ru^{3+}$ ,  $Os^{3+}$  si  $Gd^{3+}$  reprezinta o clasa de dopanti aparte care datorita configuratiei electronice  $d^5$ , respectiv  $d^7$ , sunt mult mai stabili. Cand acestia capteaza electroni, configuratia lor completata electronic pe jumătate este distrusa si devin instabili. Electronii captati sunt transferati cu usurinta la oxigenul adsorbit pe suprafata catalizatorului, iar ionii metalici revin la structura electronica originala stabila.

Procesarile de imbunatatire a proprietatilor fotocatalitice ale  $TiO_2$  prin dopare cu nemetale sau ionii metalici prezentati anterior, sunt conduse pe durate lungi si temperaturi ridicate, in autoclave [13], sau in instalatii speciale de implantare ionica [14]. Aplicarea metodei sol-gel de dopare a  $TiO_2$  cu Ag conduce la filme compozite antimicrobiene constand din  $Ag_2O$  sau  $AgO$  si  $TiO_2$  cu aplicatii practice reduse [15, 16]. De asemenea, toate aceste metode nu sunt aplicabile la nivel industrial, fiind ineficiente din punct de vedere al consumurilor energetice si de materiale. Pe de alta parte, continutul de ioni dopanti este greu de controlat. Acesta este un parametru critic datorita faptului ca ionii metalici in concentratii care depasesc anumite limite conduc la cresterea vitezei de recombinare electron – vacanta, fapt care scade eficienta fotocatalitica a suportului de  $TiO_2$ .

Depunerea nanoparticulelor de Ag pe oxizii metalici semiconductori de tip  $TiO_2$  si ZnO creste viteza de transfer a electronilor de la nanoparticulele oxidice spre particulele metalice, ceea ce conduce la formarea unei bariere Shotky in fiecare regiune metal-semiconductor. Acest fapt duce la un numar redus de recombinari electron-vacanta si deci la o eficienta crescuta a activitatii fotocatalitice a sistemului.

S-a demonstrat faptul ca nanoparticulele de Ag imbunatatesc substantial eficienta antimicrobiana a nanoparticulelor de  $TiO_2$  si ZnO, prin crearea unor mini celule electrochimice in care electrozi opusi metal-semimetal initiaza activitati chimice si electrochimice in mediile apoase sau cel putin umede. In plus, nanoparticulele de Ag conductoare actioneaza ca separatori de sarcini, impiedicand recombinarea electronilor din benzile de conductie cu vacantele din benzile de valenta ale fotocatalizatorilor [17].

Procedeele de obtinere a nanocompozitelor de tip Ag-MeO pentru aplicatii biocidale sunt urmatoarele:

- metode fizice si fizico-chimice: ablatie laser, magnetron sputtering, depunere chimica din faza de vapori, iradiere cu raze gama sau cu UV, depunere electrochimica, etc.;
- metode chimice: sol-gel si reducerea unor precursori de Ag si MeO in mediu apos sau organic.

Amestecarea mecanica, pe cale uscata sau umeda a componentelor nanostructurilor compozite conduce la materiale deficitare in privinta realizarii unor dispersii de ordin nanoscalar, precum si a activitatii antimicrobiene.

Metode fizice si fizico-chimice permit obtinerea unor materiale de inalta puritate, dar folosesc instalatii speciale cu productivitate si eficienta foarte scazuta.

Metoda chimica sol-gel permite realizarea doar de nanostructuri compozite de tip  $Ag_2O-MeO$  sau  $AgO-MeO$  care sunt mai putin eficiente din punct de vedere biocidal ca nanoparticulele de Ag depuse pe substratul oxidic, si nu este aplicabila la nivel industrial.

Metodele chimice de reducere in medii apoase sau organice, abordate tot mai mult in cercetarile din ultima perioada, par a fi cele mai potrivite pentru sinteza nanocompozitelor de tip Ag-MeO datorita folosirii unor agenti de stabilizare si dispersie polimerici eficienti, care permit controlul dimensional al particulelor la nivel de precizie de ordin nanometric [18].

Realizarea unor compozite nanostructurate de tip nanoparticule de  $TiO_2$  forma cristalina anatas dopate cu nanoparticule de Ag, respectiv nanoparticule de ZnO forma cristalina würtzita, dopate cu nanoparticule de Ag, permite obtinerea unor noi produse antimicrobiene cu valoare adaugata, alternative biocizilor chimici, care in marea lor majoritate sunt toxici.

Sinteza acestor materiale nanocompozite cu activitate antimicrobiana (sau bioactive) impune realizarea unor produse bine definite din punct de vedere al concentratiei, formei si dimensiunilor nanoparticulelor, stabilitatii, puritatii, biocompatibilitatii si functionalizarii prin modificarea chimiei suprafetei acestora.

Forma de prezentare in care se obtin acestea (suspensii, slamuri sau pulberi), este de o mare importanta in procesarile de functionalizare antimicrobiana a produselor. Forma cea mai convenabila pentru prelucrari o reprezinta cea de suspensie, si mai mult, suspensii in mediu apos, deoarece acestea sunt ecologice si mentin nanoparticulele separate.

Coloizii isi pastreaza starea lor caracteristica de dispersie omogena intr-un mediu suport datorita respingerii electrostatice dintre straturile dublu electrice prezente la fiecare particula. Cand stabilizarea electrostatica este insuficienta pentru a preveni agregarea nanoparticulelor coloidale, respectiv depunerea acestora ca precipitate, este necesara si o stabilizare sterica cu ajutorul unor polimeri specifici, (surfactanti sau agenti tensioactivi) pentru a evita aparitia contactelor directe intre nanoparticule. Aceasta inseamna ca macromoleculele de polimeri sau surfactanti adsorbiti pe suprafata nanoparticulelor formeaza un strat protector. De aceea, de cele mai multe ori, acesti polimeri sunt denumiti si „agenti de protectie”. O categorie de astfel de agenti de protectie foarte eficienti, cu o interactie de tip metal – polimer puternica, o reprezinta polielectrolitii anionici si sarurile compusilor organici cu lant lung, care prin structurile lor moleculare actioneaza ca niste nanoreactoare in care care ionii metalici chelatati prin forte de atractie electrostatice puternice, sunt redusi sub forma de nanoparticule cu dimensiuni foarte mici si controlabile in intervale inguste, iar lantul polimeric le protejaza fata de floclare.

Printre acestia se afla si polielectrolitii cu grupari sulfat sau carboxilice legate de catene organice lungi si polielectrolitii cu grupari sulfonice legate de copolimeri bloc.

Acizii sulfonici sunt tipic mai tari decat acizii carboxilici echivalenti si au tendinta de a se lega puternic de proteine si carbohidrati. Din acest motiv, majoritatea vopselelor lavabile sunt acizi sulfonici sau compusi care au grupari functionale sulfonil. Acizii sulfonici si sarurile lor sunt folositi intensiv intr-o gama larga de produse cum ar fi detergentii, medicamentele antibacteriene din clasa sulfonamidelor, rasinile schimbatoare de ioni pentru purificarea apei si vopselele.

Ca urmare, in cazul folosirii acestora ca "agenti de protectie" este de asteptat realizarea unei actiuni antimicrobiene cumulate cu cea a nanoparticulelor pe care le protejaza.

Sunt cunoscute procedee de obtinere chimica a unor compozite micro, respectiv nanostructurate de tip Ag-MeO, cu activitate antimicrobiana, descrise intr-o serie de brevete si lucrari stiintifice.

Doparea TiO<sub>2</sub> cat si a ZnO se poate realiza pornind fie direct de la pulbere, fie de la precursori.

Astfel, in brevetul [19] este descrisa o metoda de obtinere a unor pulberi din Ag depuse pe TiO<sub>2</sub>, care consta intr-o prima etapa in prepararea complexului diaminoargentic din solutii de AgNO<sub>3</sub> si NH<sub>3</sub>, care se adauga la o pulbere de TiO<sub>2</sub>. Amestecul se disperseaza prin ultrasonare si apoi ionii de Ag<sup>+</sup> se reduc cu o solutie de glucoza la 40...60 °C timp de o ora.

Dezavantajele metodei constau in faptul ca aceasta foloseste un produs toxic, si anume, amoniacul, precum si in faptul ca argintul este obtinut sub forma microcristalina, care prezinta activitate bactericidală mult mai scazuta comparativ cu nanoparticulele de Ag. De asemenea, un alt dezavantaj consta in faptul ca materialul are un continut ridicat de metal pretios, care ii ridica pretul, iar Ag microcristalin depus pe nanopulberea de TiO<sub>2</sub> nu imbunatateste proprietatile fotocatalitice ale TiO<sub>2</sub>.

In brevetul [20] este descrisa o metoda de obtinere a unor compozitii antimicrobiene Ag-TiO<sub>2</sub> cu 2,5...20 % Ag (% gravimetrice) prin reducere cu formaldehida a oxidului de argint, preparat in prealabil intr-un slam alcalin de nitrura de argint si TiO<sub>2</sub>.

Dezavantajele acestui procedeu constau in utilizarea unor reactivi toxici (formaldehida) si explozibili (nitrura de argint), care necesita masuri speciale de manipulare, precum si obtinerea unor pulberi microcristaline cu eficienta antimicrobiana scazuta.

In brevetul [21] este descrisa o metoda chimica de obtinere a unor pulberi compozite antimicrobiene tip „core-shell”, cu un continut gravimetric de 0,22...1,1 % Ag, 0,27...0,45 % CuO, 1...5 % SiO<sub>2</sub>, 2...2,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si 0,85...1,5 % ZnSiO<sub>3</sub>, restul % TiO<sub>2</sub> cu dimensiuni cuprinse in intervalul 0,1...5 μm. Acoperirea TiO<sub>2</sub> s-a realizat succesiv, incepand cu depunerea Ag, care s-a redus in solutie amoniacala cu hidrazina la 75 °C. Dupa uscare pulberile se disperseaza cu dioctil azelat in vederea folosirii lor la obtinerea unor materiale plastice folosite la fabricarea fibrelor pentru filtre sterile, aparate medicale si alte bunuri de larg consum.

Dezavantajele metodei constau in faptul ca produsul realizat nu este ecologic prin prezenta CuO in cantitate mare, iar sinteza pulberilor de acoperire se face fara agenti de dispersie si stabilizare, ceea ce conduce la structuri microcristaline cu eficienta antibacteriana scazuta.

In brevetul [22] este descrisa o metoda chimica de obtinere a unor compozite antimicrobiene tip „core-shell”, constand din acoperiri succesive a pulberilor de TiO<sub>2</sub> si BaSO<sub>4</sub> avand dimensiuni cuprinse in intervalul 0,005...3 μm, cu 0,2...1 % Ag, 0,4 % CuO, 2 % SiO<sub>2</sub> si 2,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% gravimetrice). Acoperirea cu Ag s-a realizat prin reducere cu NaNO<sub>2</sub> a ionilor de Ag<sup>+</sup> dintr-o solutie de AgNO<sub>3</sub>, in prezenta NaOH.

Dezavantajul metodei consta in faptul ca Ag nu se depune sub forma nanocristalina, fapt care conduce la obtinerea unor produse cu eficienta antimicrobiana scazuta.

In brevetul [6] autorii descriu obtinerea unor nanofibre compozite de tip Ag-Ti-O-N printr-o metoda solvotermala. Aceasta consta in incalzirea amestecului de reactanti si anume etilen-glicol uscat in prealabil in atmosfera de  $N_2$  la  $140\text{ }^\circ\text{C}$  sub agitare continua, etilen-diamina deshidratata cu  $MgSO_4$ , tetraisopropoxid de titan si azotat de argint intr-o autoclava speciala din otel inox acoperit cu teflon, la o temperatura de  $205\text{...}250\text{ }^\circ\text{C}$  timp de  $5\text{...}12$  ore. Apoi amestecul se raceste la temperatura camerei, iar precipitatul se filtreaza si se spala de trei ori cu etanol. Brevetul descrie activitatea bactericidală doar a nanoparticulelor de  $TiO_2$  nedopat, fara a mentiona rolul depunerii de argint.

Dezavantajul metodei consta in folosirea unor reactivi scumpi, a unor conditii de sinteza complexe si cu consumuri mari de energie si de materiale.

In brevetul [23] este descrisa o metoda chimica de obtinere a unui deodorant antibacterian sub forma unei nanodispersii cu un continut de  $10\%$  solid, constand din oxizi ( $66,2\text{...}84,3\%$   $TiO_2$ ,  $10,1\text{...}18,8\%$   $SiO_2$  si/sau  $10,1\text{...}11,2\%$   $ZrO_2$ ) si o componenta metalica ( $5\text{...}12,6\%$  Ag sau  $13,5\%$  Cu sau  $19,8\%$  Zn). Metoda consta in obtinerea initiala a unui gel de acid ortotitanic, din sulfat de titanil la un pH de 7 ajustat cu amoniac. Gelul se spala, se disperseaza in apa si se incalzeste la  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Apoi se adauga peroxid de hidrogen cu concentratia de  $35\%$ , se agita 10 minute si se incalzeste la  $90\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 2 ore pana la obtinerea unei suspensii de acid peroxotitanic (cu un continut de  $1,2\%$   $TiO_2$ ). Separat se prepara solutiile apoase de precursori de metale cu concentratii de  $0,5\%$ . Solutia apoasa de acid peroxotitanic se incalzeste la  $50\text{ }^\circ\text{C}$  sub agitare continua, iar pH-ul se ajusteaza la 7,9. Solutiile de precursori metalici se adauga cu o viteza de  $10\text{ g/min}$  la solutia de acid peroxotitanic in care s-a adaugat o rasina schimbatoare de ioni. Dupa ce pH-ul ajunge la 8,1, amestecul se incalzeste o ora la  $95\text{ }^\circ\text{C}$ , pentru a obtine precursorul particulelor oxidice. Apoi solutia apoasa de acid peroxotitanic se purifica cu apa printr-o membrana si se adauga solul de  $SiO_2$  sau  $ZrO_2$  si se proceseaza hidrotermal la  $155\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 16 ore.

Dezavantajul metodei consta in folosirea unor precursori scumpi, a unor conditii de sinteza complexe si cu consum energetic mare.

In brevetul [24] sunt descrise trei procedee de obtinere a unor pulberi nanocompozite antimicrobiene de tip Ag-ZnO cu un continut minim de  $25\%$  Ag. Primul procedeu consta in obtinerea nanopulberii de ZnO, dispersarea acesteia in apa la care se adauga  $AgNO_3$  si doua picaturi de BYK022, se amesteca 15 minute, se adauga formaldehida, iar precipitatul se filtreaza si se usuca la  $110\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 30 minute. Al doilea procedeu consta in obtinerea nanopulberii de ZnO, dispersarea acesteia in apa la care se adauga  $AgNO_3$ , se amesteca 12 ore, iar precipitatul se filtreaza si se usuca la  $110\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 45 minute, cand se obtine un amestec compozit  $Ag_2O$ -ZnO. Acesta se calcineaza intai la  $200\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 90 minute si apoi la  $300\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 60 minute cand se obtine produsul final Ag-ZnO. Al treilea procedeu consta in dispersarea nanopulberii de ZnO in glicerol la care se adauga  $AgNO_3$ . Amestecul se trateaza la cald o ora la  $250\text{ }^\circ\text{C}$  pentru evaporarea solventului si topirea  $AgNO_3$ . Produsul obtinut se raceste, se mojareaza si se calcineaza la  $500\text{ }^\circ\text{C}$  cand se obtine produsul final Ag-ZnO.

Dezavantajul compozitiei brevetate consta in continutul ridicat de argint care conduce la un raport calitate/preț foarte scazut.

Dezavantajele primului procedeu constau in folosirea formaldehidei ca agent de reducere, care este un produs toxic, si obtinerea unor particule de Ag preponderent microcristaline, ca urmare a folosirii unor solutii mult prea concentrate de  $AgNO_3$  pentru realizarea Ag sub forma de nanoparticule.

Dezavantajele celui de al doilea procedeu constau in faptul ca in conditiile de sinteza descrise, randamentul de reducere a ionilor de  $Ag^+$  la  $Ag^0$  sau de precipitare a acestora sub forma de  $Ag_2O$  este foarte scazut, conducand la pierderi mari de metal pretios in urma filtrarii precipitatului, iar conditiile de calcinare descrise nu conduc la obtinerea de nanoparticule de Ag.

Dezavantajele celui de al treilea procedeu constau in faptul ca reducerea ionilor  $Ag^+$  se realizeaza cu consumuri energetice si de materiale mari (de exemplu evaporarea mediului de dispersie) si degajarea de noxe toxice de NO si  $NO_2$ . De asemenea, procedeuul nu permite obtinerea particulelor cu dimensiuni controlabile si cu atat mai putin a celor de ordin nanometric.

Problema pe care o rezolva inventia consta in elaborarea unor nanostructuri compozite ecologice, cu activitate biocidală ridicată, constand din nanoparticule de argint bioactive depuse intim pe un substrat oxidic, Ag-MeO, (MeO =  $TiO_2$  sau ZnO), sub forma unor suspensii coloidale apoase cu un continut gravimetric in MeO de 2...10 % si in Ag de minim 0,1 % raportat la masa suspensiei si de maxim 5 % raportat la MeO, precum si a unui procedeu chimic eficient de obtinere a acestora.

Procedeuul conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate la procedeele prezentate anterior, prin aceea ca, in scopul obtinerii unor nanostructuri compozite de tip Ag-MeO (MeO =  $TiO_2$  sau ZnO) cu activitate antibacteriana si antifungica ridicata, porneste de la nanopulberi oxidice comerciale cu diametrul mediu de 5...20 nm si suprafata specifica de 60...115  $m^2/g$ , care se disperseaza 3...10 minute prin ultrasonare intr-o solutie apoasa de 0,75...1,5 % poliacrilat de sodiu sau dodecil sulfat de sodiu, iar in suspensia mentinuta sub agitare cu o viteza de 1200...1500 rot/min si incalzire la 70...80 °C, se adauga treptat o solutie apoasa de dodecil sulfat de sodiu, copolimer bloc al anhidridei maleice cu stirensulfonatul de sodiu sau poliacrilat de sodiu, intr-o cantitate corespunzatoare obtinerii unei concentratii finale de agent de protectie de 5...10 g/l si o solutie apoasa de  $AgNO_3$  cu o concentratie cuprinsa in intervalul 2...40 mM. Se continua agitarea si incalzirea timp de 1...2 ore. Suspensia se raceste rapid la 4 °C si se mentine la rece si intuneric timp de 12...15 ore. In final, se adauga sub agitare energica, in picatura, o solutie 0,05...0,5 % borohidrua de sodiu ( $NaBH_4$ ) in raport molar  $AgNO_3:NaBH_4$  de 1:1...1:2.

Nanocompozitul solid se poate separa prin centrifugare, spala cu apa si usca in vid la 70...80 °C timp de 1...4 ore, iar pulberile nanocompozite realizate se pot redispersa in solutiile apoase ale agentilor de protectie, obtinandu-se slamuri sau suspensii cu continutul in solid dorit, in functie de domeniul de utilizare.

Materialele obtinute prezinta dispersii uniforme la nivel nanoscalar, cu diametre medii ale nanoparticulelor de Ag de maxim 10 nm si distributii granulometrice cuprinse intre 1 si 20 nm. Nanoparticulele de Ag depuse pe oxizii metalici au forma sferica.

Suspensiile Ag- $TiO_2$  absorb in UV-Vis, cu un maxim la  $\lambda = 432$  nm si  $\lambda = 452$  nm, si puternic in vizibil, cu un maxim la  $\lambda = 686$  nm, ceea ce nu se constata separat, nici pentru nanoparticulele de Ag, nici pentru nanoparticulele de  $TiO_2$ . Aceasta demonstreaza realizarea in compozitul nanostructurat a unei puternice interactiuni de plasmon de suprafata.

Nanopulberile compozite Ag- $TiO_2$  prezinta o reflectanta in UV-Vis minima la  $\lambda = 437$  nm care se extinde larg, fara alte picuri, pe tot domeniul vizibil, ceea ce demonstreaza, in plus fata de spectrele de absorbanta ale suspensiilor, existenta unei interactiuni de plasmon intre nanoparticulele de Ag si cele de  $TiO_2$ .

In aceeasi maniera, dar mai putin marcant, se comporta nanocompozitele Ag-ZnO.

Testele de verificare a actiunii antibacteriene a noilor tipuri de biocizi, efectuate conform SR EN 1040/2006, au aratat o activitate intensa, extinsa pentru o gama larga de bacterii: Staphylococcus aureus meticilino-rezistent (MRSA), Staphylococcus aureus ATCC 25923, Escherichia coli ATCC 25922, Enterobacter cloacae ATCC 13047, Acinetobacter baumannii ATCC 17978, Candida albicans ATCC 10231, Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853, Dephia acidophora si Stenotrophomonas maltophilia. Concentratiile minime inhibitorii raportate la Ag sunt cuprinse in intervalul 2...16 ppm la expunerea in domeniul vizibil al spectrului solar, si in intervalul 35...375 ppm la intuneric, diferind functie de specia de germen testat si de concentratia si compozitia suspensiei.

Testele de verificare a actiunii fungicide, efectuate conform SR EN 1275/2006, au aratat o activitate intensa, fata de o gama larga de fungii: Aspergillus niger, Aspergillus fumigatus, Aspergillus flavus, Aspergillus versicolor, Aspergillus terreus, Paecilomyces varioti, Aureobasidium pullulans, Penicillium glaucum, Penicillium citricum, Stachybotrys atra, Trichoderma viride si Scopulariopsis brevicaulis.

Materialele obtinute conform procedului descris anterior pot fi folosite ca agenti antibacterieni si antifungici pentru functionalizarea antimicrobiana a unei game largi de produse medicale sau bunuri de larg consum prin tehnicile cunoscute de incorporare in volum sau superficial: amestecare, impregnare, etc.

Procedeul conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- permite obtinerea unor noi nanostructuri compozite de tip Ag-MeO (MeO =  $TiO_2$  sau  $ZnO$ ), sub diferite forme: suspensii, slamuri sau pulberi ecologie, biocompatibile si cu activitate antibacteriana si antifungica foarte puternica atat la intuneric, cat si sub actiunea luminii din domeniul ultraviolet si vizibil, pentru un domeniu larg de aplicatii;
- permite obtinerea unor produse a caror activitate biocidala, fotocatalitica si de autocuratie este superioara atat fata de cea a nanoparticulelor de Ag, cat si fata de cea a nanoparticulelor de MeO, demonstrand astfel realizarea unui efect sinergistic intre cele doua tipuri de componente;
- este ecologic si simplu, cu putine operatii tehnologice, folosind tehnici si instalatii comune din sinteza chimica anorganica, fara posibilitati de contaminare a produselor;
- este usor aplicabil la scara industriala;
- permite un control dimensional riguros al particulelor, intr-un domeniu la nivel nanoscalar restrans, specific nanoparticulelor cu bioactivitate ridicata;
- are o mare eficienta, deoarece foloseste materii prime ieftine, nu are pierderi de materiale in fazele tehnologice de procesare si are consumuri energetice reduse;
- prezinta reproductibilitate din punct de vedere al compozitiei chimice si a caracteristicilor fizice si functionale a produselor realizate.



Se prezinta in continuare patru exemple de realizare a inventiei.

### Exemplul Nr. 1

Pentru obtinerea a 4,5 l de suspensie de nanopulberi compozite Ag-TiO<sub>2</sub> cu compozitia 5 % TiO<sub>2</sub> si 0,1 % Ag, o cantitate de 225 g de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, forma cristalografica anatas, cu diametrul mediu de 8 nm si suprafata specifica de 110 m<sup>2</sup>/g, se disperseaza timp de 5 minute prin ultrasonare in 1,6 l solutie apoasa de 1 % poli-acrilat de sodiu. In suspensia incalzita la 70...80 °C si agitata cu o viteza de 1500 rot/min se adauga se adauga 0,5 l solutie apoasa de 1,8 % dodecil sulfat de sodiu si apoi in picatura 1,7 l solutie apoasa de 25 mM AgNO<sub>3</sub>. Se continua agitarea si incalzirea timp de 2 ore. Suspensia se raceste rapid la 4 °C si se mentine la rece timp de 12 ore. Dupa aceea se adauga sub agitare energica, in picatura 0,7 l solutie 0,23 % NaBH<sub>4</sub>.

Suspensia se poate concentra prin decantare si centrifugare pana la un continut in solid solicitat de domeniul de utilizare.

Slamurile obtinute prin decantare si centrifugare se pot spala cu apa si usca in vid la 60 °C timp de 4 ore.

Pulberea nanocompozita Ag-TiO<sub>2</sub> are un continut maxim de 1,9 % Ag.

### Exemplul Nr. 2

Pentru obtinerea a 4,5 l de suspensie de nanopulberi compozite Ag-TiO<sub>2</sub> cu compozitia 3 % TiO<sub>2</sub> si 0,15 % Ag, o cantitate de 135 g de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, forma cristalografica anatas, cu diametrul mediu de 8 nm si suprafata specifica de 110 m<sup>2</sup>/g, se disperseaza timp de 5 minute prin ultrasonare in 0,9 l solutie apoasa de 1 % poli-acrilat de sodiu. In suspensia incalzita la 70...80 °C si agitata cu o viteza de 1400 rot/min se adauga 1,1 l solutie apoasa de 2 % copolimer bloc al anhidridei maleice cu stirensulfonatul de sodiu si apoi in picatura 2 l solutie apoasa de 30 mM AgNO<sub>3</sub>. Se continua agitarea si incalzirea timp de 2 ore. Suspensia se raceste rapid la 4 °C si se mentine la rece timp de 12 ore. Dupa aceea se adauga 0,5 l solutie 0,47 % NaBH<sub>4</sub>.

Suspensia se poate concentra prin decantare si centrifugare pana la un continut in solid solicitat de domeniul de utilizare.

Slamurile obtinute prin decantare si centrifugare se pot spala cu apa si usca in vid la 60 °C timp de 4 ore.

Pulberea nanocompozita Ag-TiO<sub>2</sub> are un continut maxim de 4,5 % Ag.

### Exemplul Nr. 3

Pentru obtinerea a 4,5 l de suspensie de nanopulberi compozite Ag-ZnO cu compozitia 4 % ZnO si 0,16 % Ag, o cantitate de 180 g de nanoparticule de ZnO, forma cristalografica würtzita, cu diametrul mediu de 20 nm si suprafata specifica de 60 m<sup>2</sup>/g, se disperseaza timp de 5 minute prin ultrasonare in 1,2 l solutie apoasa de 0,75 % dodecil sulfat de sodiu. In suspensia incalzita la 70...80 °C si agitata cu o viteza de 1500 rot/min se adauga 0,6 l solutie apoasa de 4,5 % poli-acrilat de sodiu si apoi in picatura 1,7 l solutie apoasa de 40 mM AgNO<sub>3</sub>. Se continua agitarea si incalzirea timp de 2 ore. Suspensia se raceste rapid la 4 °C si se mentine la rece timp de 12 ore. Dupa aceea se adauga sub agitare energica, in picatura 1 l solutie 0,38 % NaBH<sub>4</sub>.

Suspensia se poate concentra prin decantare si centrifugare pana la un continut in solid solicitat de domeniul de utilizare.

Slamurile obtinute prin decantare si centrifugare se pot spala cu apa si usca in vid la 60 °C timp de 4 ore.

Pulberea nanocompozita Ag-ZnO are un continut maxim de 3,7 % Ag.

#### Exemplul Nr. 4

Pentru obtinerea a 4,5 l de suspensie de nanopulberi compozite Ag-ZnO cu compozitia 2 % ZnO si 0,1 % Ag, o cantitate de 90 g de nanoparticule de ZnO, forma cristalografica würtzita, cu diametrul mediu de 20 nm si suprafata specifica de 60 m<sup>2</sup>/g, se disperseaza timp de 5 minute prin ultrasonare in 0,6 l solutie apoasa de 1,5 % dodecil sulfat de sodiu. In suspensia incalzita la 70...80 °C si agitata cu o viteza de 1300 rot/min se adauga 1,3 l solutie apoasa de 2 % copolimer bloc al anhidridei maleice cu stirensulfonatul de sodiu si apoi in picatura 2 l solutie apoasa de 20 mM AgNO<sub>3</sub>. Se continua agitarea si incalzirea timp de 2 ore. Suspensia se raceste rapid la 4 °C si se mentine la rece timp de 12 ore. Dupa aceea se adauga sub agitare energica, in picatura 0,6 l solutie 0,26 % NaBH<sub>4</sub>.

Suspensia se poate concentra prin decantare si centrifugare pana la un continut in solid solicitat de domeniul de utilizare.

Slamurile obtinute prin decantare si centrifugare se pot spala cu apa si usca in vid la 60 °C timp de 4 ore.

Pulberea nanocompozita Ag-ZnO are un continut maxim de 4,5 % Ag.

## Revedicari

1. Materiale biocidale ecologice sub forma de nanopulberi compozite de tip Ag-MeO in care MeO =  $TiO_2$  sau ZnO, caracterizat prin aceea ca, in scopul obtinerii unei imbunatatiri a activitatii antimicrobiene in orice conditii de iluminare prin extinderea si cresterea activitatii fotocatalitice a semiconductorului in domeniul vizibil care are la baza realizarea unor interactiuni de plasmon puternice in sistemul nanoaprticula de argint (metal) – oxid metalic (semiconductor), acestea sunt proiectate sub forma de nanostructuri compozite constand din nanoparticule de argint bioactive depuse intim pe substratul oxidic si dispersate sub forma unor suspensii coloidale apoase cu un continut gravimetric in MeO de 2...10 % si in Ag de minim 0,1 % raportat la masa suspensiei si maxim de 5 % raportat la MeO.
2. Materiale biocidale ca la revendicarea 1, caracterizate prin aceea ca in scopul cresterii activitatii antibacteriene si antifungice contine ca agenti de dispersie si stabilizare substante cu proprietati antimicrobiene.
3. Procedeu de obtinere a materialelor biocidale ca la revendicarea 1 si revendicarea 2, caracterizat prin aceea ca in scopul realizarii cu eficienta ridicata a nanostructurilor compozite Ag-MeO in care MeO =  $TiO_2$  sau ZnO, porneste de la nanopulberi oxidice comerciale cu diametrul mediu de 5...20 nm si suprafata specifica de 60...115  $m^2/g$ , care se disperseaza 3...10 minute prin ultrasonare intr-o solutie apoasa de 0,75...1,5 % poliacrilat de sodiu sau dodecil sulfat de sodiu, la care sub agitare cu o viteza de 1200...1500 rot/min si incalzire la 70...80 °C, se adauga treptat, la inceput o solutie apoasa de dodecil sulfat de sodiu, copolimer bloc al anhidridei maleice cu stirensulfonatul de sodiu sau poliacrilat de sodiu, intr-o cantitate corespunzatoare obtinerii unei concentratii finale de agent de protectie de de 5...10 g/l, si apoi o solutie apoasa de  $AgNO_3$  cu o concentratie cuprinsa in intervalul 2...40 mM si se continua agitarea si incalzirea timp de 1...2 ore, iar in final, suspensia se raceste rapid la 4 °C si se mentine la rece si intuneric timp de 12...15 ore dupa care se adauga sub agitare energica, in picatura o solutie 0,05...0,5 %  $NaBH_4$  in raport molar  $AgNO_3:NaBH_4$  de 1:1...1:2.