



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 01079**

(22) Data de depozit: **23.12.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.01.2016** BOPI nr. 1/2016

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

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

(72) Inventatori:
• **GAVRILIU ȘTEFANIA-MARIA,
ALEEA TIMIȘUL DE JOS NR.7, BL.A 26,
SC.C, ET.2, AP.37, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **LUNGU MAGDALENA-VALENTINA,
BD.IULIU MANIU NR.65, BL.7 P, SC.7, ET.2,
AP.211, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ENESCU ELENA, DRUMUL TABEREI
NR.64, BL.F 4, SC.5, ET.1, AP.80,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 1918999 (A); EP 0937398 A1;
V.PACHAURI, C. SUBRAMANIAM,
T.PRADEEP, "NOVEL ZNO
NANOSTRUCTURES OVER GOLD AND
SILVER NANOPARTICLE ASSEMBLIES",
CHEMICAL PHYSICS LETTERS 423,
PP.240-246, 2006**

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



1 Inventția se referă la un procedeu chimic eficient de obținere a unor sisteme disperse
2 nanostructurate ecologice, de tip argint oxid metalic, Ag-MeO (MeO = TiO₂ sau ZnO), sub
3 formă de suspensii apoase, șlamuri sau pulberi, care prezintă activitate antibacteriană și
4 antifungică, atât la întuneric, cât și sub acțiunea luminii din domeniul UV și vizibil. Aceste noi
5 materiale au aplicații la funcționalizarea antimicrobiană a unei game largi de produse
6 medicale sau bunuri de larg consum: articole, aparatură sau instrumente medicale, geluri,
7 creme, cosmetice, detergenți, lacuri, vopsele, adezivi și acoperiri pentru construcții etc.

8 Efectul antimicrobian al argintului, cunoscut de secole, poate fi foarte mult îmbunătățit
9 prin realizarea acestuia sub formă de nanoparticule care prezintă avantajul că nu creează
10 ușor germeni rezistenți ca antibioticele, acționează oligodinamic prin inactivarea grupărilor
11 tiol din structura unor proteine importante pentru funcțiile vitale ale celulelor bacteriene, și
12 au toxicitate redusă față de organismul uman și mediul înconjurător. Distrugerea celulelor
13 bacteriene este realizată de ionii de argint (Ag⁺), care sunt eliberați din nanoparticulele de
14 argint (Ag⁰) în mediul de acțiune. De aceea, cheia succesului folosirii eficiente a nanopar-
15 ticulelor de argint este eliberarea controlată a unor cantități pe cât posibil mai mari de ioni
16 Ag⁺. Aceasta se poate realiza prin sinteza unor nanoparticule stabile, cu dimensiuni foarte
17 mici și care dezvoltă suprafețe specifice mari raportate la masa acestora. Indicele de
18 eficiență antimicrobiană, exprimat prin raportul dintre suprafața și volumul nanoparticulelor,
19 crește cu scăderea diametrului mediu, prezentând valori foarte mari sub 10 nm [S. Pal, Y.
20 Kyung Tak, J. Myong Song: *Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles*
21 *Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium*
22 *Escherichia coli*, Applied and Environmental Microbiology (2007), Vol. 73, No. 6, p.
23 1712-1720; G. A. Martinez-Castan, N. Nino-Martinez, F. Martinez-Gutierrez, J. R.
24 Martinez-Mendoza, Facundo Ruiz: *Synthesis and antibacterial activity of silver*
25 *nanoparticles with different sizes*, J. Nanopart Res. (2008) No. 10, p. 1343-1348; R. J.
26 Holladay, H. Christensen, W. D. Moeller: *Treatment of humans with colloidal silver*
27 *composition*, US 7135195 B2 (2006); K. - H. Choa, J. - E. Park, T. Osaka, S. - G. Park:
28 *The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient*,
29 *Electrochimica Acta* (2005), Vol. 51, p. 956-960].

30 Nanoparticulele de Ag, precum și tehnologiile de procesare ale acestora, reprezintă
31 un domeniu de cercetare nou, cu un potențial aplicativ enorm (cataliza, fotonica, biosenzori,
32 biocizi etc.). Comercializarea acestora la scară mare nu a fost posibilă până în prezent din
33 cauza prețurilor mari ale nanoparticulelor de Ag sintetizate inițial prin metode fizice, care
34 permit obținerea nanoparticulelor de Ag de înaltă puritate, dar în cantități extrem de mici și
35 cu eficiență economică scăzută. În ultimii ani, situația s-a schimbat radical datorită abordării
36 unor noi metode chimice de sinteză a nanoparticulelor de Ag, care permit controlul lor
37 dimensional la nivel de precizie de ordin nanometric.

38 Nanoparticulele de oxizi metalici semiconductori de TiO₂ și de ZnO, obținute în
39 prezent la nivel industrial pentru multiple aplicații în diferite domenii ale tehnicii, prezintă,
40 printre alte proprietăți excepționale, și proprietăți antimicrobiene. TiO₂ manifestă activitate
41 antimicrobiană preponderent prin fotocataliză în domeniul UV, având un maximum sub
42 acțiunea radiației fotonice cu lungimea de undă $\lambda = 388$ nm, iar ZnO, preponderent prin
43 activitatea chimică a ionilor de Zn²⁺ și parțial prin fotocataliză, cu un maximum $\lambda = 380$ nm.

44 TiO₂ sub formă de micro/nanoparticule este cel mai utilizat fotocatalizator pentru
45 descompunerea unor substanțe organice sau anorganice toxice, ca pigment alb, datorită
46 capacității mari de împrăștiere a luminii, la obținerea acoperirilor optice de protecție contra
47 radiațiilor UV, la obținerea acoperirilor antireflex, la obținerea acoperirilor rezistente cu

proprietăți de autocurățare datorită stabilității ridicate în acizi sau baze tari, la obținerea
senzorilor de umiditate și a senzorilor de oxigen, precum și ca excipient în compoziția unor
medicamente obținute sub formă de pulberi comprimate în pastile [B. Zhou, S. Parasher,
Z. Wu, Z. Zhou: *Titanium dioxide nanoparticles and nanoparticle suspensions and
methods of making the same*, US 7326399 B2 (2008); R.-C. Xie, J.-K. Shang, P. Wu:
Nanoparticles containing titanium oxide, US 7521394 B2 (2009)].

ZnO sub formă de micro/nanoparticule este utilizat în electronică drept semiconductor
în dispozitive optice și piezoelectrice, în ecrane, ca absorbant al radiațiilor UV, la obținerea
celulelor solare, și în medicină, în compoziția unor creme sau geluri, cu rol de agent
antimicrobian [N. Miyatake, H.-J. Sue, Y. Li, K. Yamaguchi: *Stabilization of polymers
with zinc oxide nanoparticles*, US 0194910 A1 (2006); R. Y. Hong, J. H. Li, L. L. Chen,
D. Q. Liu, H. Z. Li, Y. Zheng, J. Ding; *Synthesis, surface modification and
photocatalytic property of ZnO nanoparticles*, Powder Technology (2009), Vol. 189, p.
426-432].

Din păcate, benzile interzise largi ale TiO_2 , cu o energie de 3,2 eV, și ZnO, cu o
energie de 3,3 eV, limitează exploatarea proprietăților fotocatalitice ale acestora la lumina
din domeniul UV, ce reprezintă doar 8% din spectrul solar. Deși ZnO absoarbe fracțiuni mai
largi și energie mai multă din spectrul solar față de TiO_2 , activitatea fotocatalitică a acestuia
a fost mult mai puțin studiată decât cea a TiO_2 .

Deplasarea răspunsului optic în domeniul vizibil, ce reprezintă 45% din energia
luminii solare, poate crește foarte mult randamentul fotocatalitic a acestor semiconductori.

Eficientizarea activității antimicrobiene a TiO_2 , prin extinderea activității fotocatalitice
în domeniul vizibil, se poate realiza prin dopare cu nemetale (N, B, C, Ge, As, S, Se, Te, F,
Cl, Br, I)[C. Burda: *Doped metal oxide nanoparticles and methods for making and
using same*, US 0210798 A1, (2006)], preferențial azot [C. Di Valentin, E. Finazzi, G.
Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello: *N-doped TiO_2 : Theory
and experiment*, Chemical Physics (2007), Vol. 339, p. 44-56], sau prin dopare cu ioni ai
metalelor tranziționale [O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller: *Photoinduced reactivity
of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry, (2004), Vol. 32, p. 33-177; A.
Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk: *TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena*,
Surface Science Reports, (2008), Vol. 63, Issue 12, p. 515-582].

Doparea de tip "p" cu ioni ai metalelor tranziționale se realizează prin introducerea
în rețeaua TiO_2 a cationilor Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , La^{3+} cu valența mai mică decât cea a cationului
 Ti^{4+} . Dopanții de tip "p" se comportă ca centre acceptoare care captează fotoelectroni, care,
odată încărcăți negativ, atrag vacanțe, formând centre de recombinare.

Doparea de tip "n" se realizează cu cationii Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} care au valența mai mare
decât cea a cationului Ti^{4+} . Contrar dopanților de tip "p", aceștia se comportă ca centre
donatoare.

Fe^{3+} , Ru^{3+} , Os^{3+} și Gd^{3+} reprezintă o clasă de dopanți aparte, care, datorită confi-
gurației electronice d^5 , respectiv, d^7 , sunt mult mai stabili. Când aceștia captează electroni,
configurația lor completată electronic pe jumătate este distrusă și devin instabili. Electronii
captați sunt transferați cu ușurință la oxigenul adsorbit pe suprafața catalizatorului, iar ionii
metalici revin la structura electronică originală stabilă.

Procesările de îmbunătățire a proprietăților fotocatalitice ale TiO_2 , prin dopare cu
nemetale sau ionii metalici prezentați anterior, sunt conduse, pe durate lungi și temperaturi
ridicate, în autoclave [R.-C. Xie, J.-K. Shang, P. Wu: *Nanoparticles containing titanium
oxide*, US 0202334 A1 (2007)] sau în instalații speciale de implantare ionică (S. K. Zheng,

1 T. M. Wang, W. C. Hao, R. Shen: Improvement of photocatalytic activity of TiO₂ thin
film by Sn ion implantation, *J. Vacuum*, (2002), Vol. 65: p. 155-159]. Aplicarea metodei
3 sol-gel de dopare a TiO₂ cu Ag conduce la filme compozite antimicrobiene constând din
Ag₂O sau AgO și TiO₂, cu aplicații practice reduse [I. P. Parkin, M. Wilson, K. Page:
5 *Antimicrobial films*, US 0220600 A1, (2009); K. Page, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, M.
Wilson, S. L. P. Savin, A. V. Chadwick: Titania and silver - titania composite films on
7 glass - potent antimicrobial coatings, *J. Mater. Chem.* (2007), Vol. 17, p. 95-104]. De
asemenea, toate aceste metode nu sunt aplicabile la nivel industrial, fiind ineficiente din
9 punct de vedere al consumurilor energetice și de materiale. Pe de altă parte, conținutul de
ioni dopanți este greu de controlat. Acesta este un parametru critic datorită faptului că ionii
11 metalici, în concentrații care depășesc anumite limite, conduc la creșterea vitezei de
recombinare electron-vacanță, fapt care scade eficiența fotocatalitică a suportului de TiO₂.

13 Depunerea nanoparticulelor de Ag pe oxizii metalici semiconductori de tip TiO₂ și ZnO
crește viteza de transfer a electronilor de la nanoparticulele oxidice spre particulele metalice,
15 ceea ce conduce la formarea unei bariere Shotky în fiecare regiune metal-semiconductor.
Acest fapt duce la un număr redus de recombinații electron-vacanță și, deci, la o eficiență
17 crescută a activității fotocatalitice a sistemului.

S-a demonstrat faptul că nanoparticulele de Ag îmbunătățesc substanțial eficiența
19 antimicrobiană a nanoparticulelor de TiO₂ și ZnO, prin crearea unor micelule electrochimice
în care electrozi opuși metal-semimetal inițiază activități chimice și electrochimice în mediile
21 apoase sau cel puțin umede. În plus, nanoparticulele de Ag conductoare acționează ca
separatori de sarcini, împiedicând recombinația electronilor din benzile de conducție cu
23 vacanțele din benzile de valență ale fotocatalizatorilor [J. Rojas-Chapana, H. Tributsch, D.
Fink, A. Petrov: *Colloidal Assembly and Functionalization of Pore Channels in Polymer*
25 *Foils*, *J. of Porous Materials*, Vol. 12, No. 3, (2005), p. 215-224].

Procedeele de obținere a nanocompozitelor de tip Ag-MeO pentru aplicații biocidale
27 sunt următoarele:

- 29 - metode fizice și fizico-chimice: ablație laser, magnetron sputtering, depunere
chimică din faza de vapori, iradiere cu raze gama sau cu UV, depunere electrochimică etc.;
- 31 - metode chimice: sol-gel și reducerea unor precursori de Ag și MeO în mediu apos
sau organic.

Amestecarea mecanică, pe cale uscată sau umedă, a componentelor nanostructurilor
33 compozite conduce la materiale deficitare în privința realizării unor dispersii de ordin
nanoscalar, precum și a activității antimicrobiene.

35 Metode fizice și fizico-chimice permit obținerea unor materiale de înaltă puritate, dar
folosesc instalații speciale, cu productivitate și eficiență foarte scăzute.

37 Metoda chimică sol-gel permite realizarea doar de nanostructuri compozite de tip
Ag₂O-MeO sau AgO-MeO care sunt mai puțin eficiente, din punct de vedere biocidal, ca
39 nanoparticulele de Ag depuse pe substratul oxidic, și nu este aplicabilă la nivel industrial.

41 Metodele chimice de reducere în medii apoase sau organice, abordate tot mai mult
în cercetările din ultima perioadă, par a fi cele mai potrivite pentru sinteza nanocompozitelor
de tip Ag-MeO, datorită folosirii unor agenți de stabilizare și dispersie polimerici eficienți, care
43 permit controlul dimensional al particulelor la nivel de precizie de ordin nanometric [J. J. Lin,
W. C. Tsai, Y. C. Hsu, W. H. Chang: *Polymeric polyamines and method for stabilizing*
45 *silver nanoparticle by employing the same*, US 014955583 A1,(2009)].

RO 126368 B1

Realizarea unor compozite nanostructurate, de tip nanoparticule de TiO_2 formă cristalină anatas, dopate cu nanoparticule de Ag, respectiv, nanoparticule de ZnO formă cristalină würtzita, dopate cu nanoparticule de Ag, permite obținerea unor noi produse antimicrobiene cu valoare adăugată, alternative biocizilor chimici, care, în marea lor majoritate, sunt toxici.

Sinteza acestor materiale nanocompozite cu activitate antimicrobiană (sau bioactive) impune realizarea unor produse bine definite din punct de vedere al concentrației, formei și dimensiunilor nanoparticulelor, stabilității, purității, biocompatibilității și funcționalizării prin modificarea chimiei suprafeței acestora.

Forma de prezentare în care se obțin acestea (suspensii, șlamuri sau pulberi) este de o mare importanță în procesările de funcționalizare antimicrobiană a produselor. Forma cea mai convenabilă pentru prelucrări o reprezintă cea de suspensie și, mai mult, suspensii în mediu apos, deoarece acestea sunt ecologice și mențin nanoparticulele separate.

Coloizii își păstrează starea lor caracteristică de dispersie omogenă într-un mediu suport datorită respingerii electrostatice dintre straturile dublu electrice prezente la fiecare particulă. Când stabilizarea electrostatică este insuficientă pentru a preveni agregarea nanoparticulelor coloidale, respectiv, depunerea acestora ca precipitate, este necesară și o stabilizare sterică cu ajutorul unor polimeri specifici (surfactanți sau agenți tensioactivi), pentru a evita apariția contactelor directe între nanoparticule. Aceasta înseamnă că macromoleculele de polimeri sau surfactanți adsorbiți pe suprafața nanoparticulelor formează un strat protector. De aceea, de cele mai multe ori, acești polimeri sunt denumiți și „agenți de protecție”. O categorie de astfel de agenți de protecție foarte eficienți, cu o interacțiune de tip metal-polimer puternică, o reprezintă polielectrolizii anionici și sărurile compușilor organici cu lanț lung, care, prin structurile lor moleculare, acționează ca niște nanoreactoare în care ionii metalici chelatați prin forțe de atracție electrostatice puternice sunt reduși sub formă de nanoparticule cu dimensiuni foarte mici și controlabile în intervale înguste, iar lanțul polimeric le protejează față de floclare.

Printre aceștia se află și polielectrolizii cu grupări sulfat sau carboxilice legate de catene organice lungi, și polielectrolizii cu grupări sulfonice legate de copolimeri bloc.

Acizii sulfonici sunt tipic mai tari decât acizii carboxilici echivalenți, și au tendința de a se lega puternic de proteine și carbohidrați. Din acest motiv, majoritatea vopselelor lavabile sunt acizi sulfonici sau compuși care au grupări funcționale sulfonil. Acizii sulfonici și sărurile lor sunt folosiți intensiv într-o gamă largă de produse, cum ar fi detergenții, medicamentele antibacteriene din clasa sulfonamidelor, rășinile schimbătoare de ioni pentru purificarea apei și vopselele.

Ca urmare, în cazul folosirii acestora ca "agenți de protecție", este de așteptat realizarea unei acțiuni antimicrobiene cumulate cu cea a nanoparticulelor pe care le protejează.

Sunt cunoscute procedee de obținere chimică a unor compozite micro, respectiv, nanostructurate de tip Ag-MeO, cu activitate antimicrobiană, descrise într-o serie de brevete și lucrări științifice.

Doparea TiO_2 , cât și a ZnO se poate realiza pornind fie direct de la pulbere, fie de la precursori.

Astfel, în brevetul **US 5824267 B2** este descrisă o metodă de obținere a unor pulberi din Ag depuse pe TiO_2 , care constă, într-o primă etapă, în prepararea complexului diaminoargentic din soluții de AgNO_3 și NH_3 , care se adaugă la o pulbere de TiO_2 . Amestecul se dispersează prin ultrasonare și apoi ionii de Ag^+ se reduc cu o soluție de glucoză la $40\text{...}60^\circ\text{C}$, timp de 1 h.

RO 126368 B1

1 Dezavantajele metodei constau în faptul că aceasta folosește un produs toxic, și
2 anume, amoniacul, precum și în faptul că argintul este obținut sub formă microcristalină, ce
3 prezintă activitate bactericidală mult mai scăzută, comparativ cu nanoparticulele de Ag. De
4 asemenea, un alt dezavantaj constă în faptul că materialul are un conținut ridicat de metal
5 prețios, care îi ridică prețul, iar Ag microcristalin depus pe nanopulberea de TiO_2 nu
6 îmbunătățește proprietățile fotocatalitice ale TiO_2 .

7 În brevetul **US 4849223 B2 [A. S. Pratt, P. R. Smith: Antimicrobial compositions**
8 **consisting of metallic silver combined with titanium oxide ortantalum oxide (1989)]**
9 este descrisă o metodă de obținere a unor compoziții antimicrobiene Ag- TiO_2 cu 2,5...20%
10 Ag (% gravimetrice), prin reducere cu formaldehidă a oxidului de argint, preparat în prealabil
11 într-un șlam alcalin de nitrură de argint și TiO_2 .

12 Dezavantajele acestui procedeu constau în utilizarea unor reactivi toxici
13 (formaldehidă) și explozibili (nitrură de argint), care necesită măsuri speciale de manipulare,
14 precum și obținerea unor pulberi microcristaline cu eficiență antimicrobiană scăzută.

15 În brevetul **US 5180585** este descrisă o metodă chimică de obținere a unor pulberi
16 compozite antimicrobiene tip „core-shell”, cu un conținut gravimetric de 0,22...1,1% Ag,
17 0,27...0,45% CuO, 1...5% SiO_2 , 2...2,2% Al_2O_3 și 0,85...1,5% ZnSiO_3 , restul % TiO_2 cu
18 dimensiuni cuprinse în intervalul 0,1...5 μm . Acoperirea TiO_2 s-a realizat succesiv, începând
19 cu depunerea Ag, care s-a redus în soluție amoniacală cu hidrazină la 75°C. După uscare,
20 pulberile se dispersează cu dioctil azelat, în vederea folosirii lor la obținerea unor materiale
21 plastice utilizate la fabricarea fibrelor pentru filtre sterile, aparate medicale și alte bunuri de
22 larg consum.

23 Dezavantajele metodei constau în faptul că produsul realizat nu este ecologic prin
24 prezența CuO în cantitate mare, iar sinteza pulberilor de acoperire se face fără agenți de
25 dispersie și stabilizare, ceea ce conduce la structuri microcristaline cu eficiență
26 antibacteriană scăzută.

27 În brevetul **US 5503840 B2** este descrisă o metodă chimică de obținere a unor
28 compozite antimicrobiene tip „core-shell”, constând din acoperiri succesive ale pulberilor de
29 TiO_2 și BaSO_4 având dimensiuni cuprinse în intervalul 0,005...3 μm , cu 0,2...1% Ag, 0,4%
30 CuO, 2% SiO_2 și 2,2 % Al_2O_3 (% gravimetrice). Acoperirea cu Ag s-a realizat prin reducerea
31 cu NaNO_2 a ionilor de Ag^+ dintr-o soluție de AgNO_3 , în prezența NaOH.

32 Dezavantajul metodei constă în faptul că Ag nu se depune sub formă nanocristalină,
33 fapt care conduce la obținerea unor produse cu eficiență antimicrobiană scăzută.

34 În brevetul **US 7521394 B2** autorii descriu obținerea unor nanofibre compozite de tip
35 Ag-Ti-O-N printr-o metodă solvotermală. Aceasta constă în încălzirea amestecului de
36 reactanți, și anume, etilen-glicol uscat în prealabil în atmosferă de N_2 la 140°C, sub agitare
37 continuă, etilen-diamină deshidratată cu MgSO_4 , tetraizopropoxid de titan și azotat de argint,
38 într-o autoclavă specială, din oțel inox acoperit cu teflon, la o temperatură de 205...250°C,
39 timp de 5...12 h. Apoi amestecul se răcește la temperatura camerei, iar precipitatul se
40 filtrează și se spală de trei ori cu etanol. Brevetul descrie activitatea bactericidală doar a
41 nanoparticulelor de TiO_2 nedopat, fără a menționa rolul depunerii de argint.

42 Dezavantajul metodei constă în folosirea unor reactivi scumpi, a unor condiții de
43 sinteză complexe și cu consumuri mari de energie și de materiale.

44 În brevetul **US 2006286051 (A1)** este descrisă o metodă chimică de obținere a unui
45 deodorant antibacterian sub forma unei nanodispersii cu un conținut de 10% solid, constând
46 din oxizi (66,2...84,3% TiO_2 , 10,1...18,8% SiO_2 și/sau 10,1...11,2% ZrO_2) și o componentă
47 metalică (5...12,6% Ag sau 13,5% Cu sau 19,8% Zn). Metoda constă în obținerea inițială a
unui gel de acid ortotitanic, din sulfat de titanil la un pH de 7 ajustat cu amoniac.

RO 126368 B1

Gelul se spală, se dispersează în apă și se încălzește la 50°C. Apoi se adaugă peroxid de hidrogen cu concentrația de 35%, se agită 10 min și se încălzește la 90°C timp de 2 h, până la obținerea unei suspensii de acid peroxotitanic (cu un conținut de 1,2% TiO₂). Separat se prepară soluțiile apoase de precursori de metale cu concentrații de 0,5%. Soluția apoasă de acid peroxotitanic se încălzește la 50°C sub agitare continuă, iar pH-ul se ajustează la 7,9. Soluțiile de precursori metalici se adaugă cu o viteză de 10 g/min la soluția de acid peroxotitanic în care s-a adăugat o rășină schimbătoare de ioni. După ce pH-ul ajunge la 8,1, amestecul se încălzește 1 h la 95°C, pentru a obține precursorul particulelor oxidice. Apoi se purifică soluția apoasă de acid peroxotitanic cu apă, printr-o membrană, și se adaugă solul de SiO₂ sau ZrO₂, și se procesează hidrotermal la 155°C, timp de 16 h.

Dezavantajul metodei constă în folosirea unor precursori scumpi, a unor condiții de sinteză complexe și cu consum energetic mare.

În brevetul **US 2005008861 A1** sunt descrise trei procedee de obținere a unor pulberi nanocompozite antimicrobiene, de tip Ag-ZnO, cu un conținut minim de 25% Ag. Primul procedeu constă în obținerea nanopulberii de ZnO, dispersarea acesteia în apă la care se adaugă AgNO₃ și două picături de BYK022, se amestecă 15 min, se adaugă formaldehidă, iar precipitatul se filtrează și se usucă la 110°C, timp de 30 min. Al doilea procedeu constă în obținerea nanopulberii de ZnO, dispersarea acesteia în apă la care se adaugă AgNO₃, se amestecă 12 h, iar precipitatul se filtrează și se usucă la 110°C, timp de 45 min, când se obține un amestec compozit Ag₂O-ZnO. Acesta se calcinează întâi la 200°C, timp de 90 min, și apoi la 300°C, timp de 60 min, când se obține produsul final Ag-ZnO. Al treilea procedeu constă în dispersarea nanopulberii de ZnO în glicerol la care se adaugă AgNO₃. Amestecul se tratează la cald 1 h, la 250°C, pentru evaporarea solventului și topirea AgNO₃. Produsul obținut se răcește, se mojarează și se calcinează la 500°C, când se obține produsul final Ag-ZnO.

Dezavantajul compoziției brevetate constă în conținutul ridicat de argint care conduce la un raport calitate/preț foarte scăzut.

Dezavantajele primului procedeu constau în folosirea formaldehidei ca agent de reducere, care este un produs toxic, și obținerea unor particule de Ag preponderent microcristaline, ca urmare a folosirii unor soluții mult prea concentrate de AgNO₃ pentru realizarea Ag sub formă de nanoparticule.

Dezavantajele celui de-al doilea procedeu constau în faptul că, în condițiile de sinteză descrise, randamentul de reducere a ionilor de Ag⁺ la Ag⁰, sau de precipitare a acestora sub formă de Ag₂O este foarte scăzut, conducând la pierderi mari de metal prețios în urma filtrării precipitatului, iar condițiile de calcinare descrise nu conduc la obținerea de nanoparticule de Ag.

Dezavantajele celui de-al treilea procedeu constau în faptul că reducerea ionilor Ag⁺ se realizează cu consumuri energetice și de materiale mari (de exemplu, evaporarea mediului de dispersie), și degajarea de noxe toxice de NO și NO₂. De asemenea, procedeu nu permite obținerea particulelor cu dimensiuni controlabile, și cu atât mai puțin a celor de ordin nanometric.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unor nanostructuri compozite ecologice, cu activitate biocidală ridicată, constând din nanoparticule de argint bioactive, depuse intim pe un substrat oxidic Ag-MeO (MeO = TiO₂ sau ZnO), sub forma unor suspensii coloidale apoase cu un conținut gravimetric în MeO de 2...10% și în Ag de minimum 0,1%, raportat la masa suspensiei, și de maximum 5% raportat la MeO, precum și a unui procedeu chimic eficient de obținere a acestora.

RO 126368 B1

1 Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate la procedeele
2 prezentate anterior, prin aceea că, în scopul obținerii unor nanostructuri compozite de tip
3 Ag-MeO (MeO = TiO₂ sau ZnO) cu activitate antibacteriană și antifungică ridicată, pornește
4 de la nanopulberi oxidice comerciale cu diametrul mediu de 5...20 nm și suprafața specifică
5 de 60...115 m²/g, care se dispersează 3...10 min prin ultrasonare într-o soluție apoasă de
6 0,75...1,5% poliacrilat de sodiu sau dodecil sulfat de sodiu, iar în suspensia menținută sub
7 agitare cu o viteză de 1200...1500 rot/min, și încălzire la 70...80°C, se adaugă treptat o
8 soluție apoasă de dodecil sulfat de sodiu, copolimer bloc al anhidridei maleice cu
9 stirensulfonatul de sodiu sau poliacrilat de sodiu, într-o cantitate corespunzătoare obținerii
10 unei concentrații finale de agent de protecție de 5...10 g/l, și o soluție apoasă de AgNO₃, cu
11 o concentrație cuprinsă în intervalul 2...40 mM. Se continuă agitarea și încălzirea timp de
12 1...2 h. Suspensia se răcește rapid la 4°C, și se menține la rece și întuneric timp de 12...15 h.
13 În final, se adaugă, sub agitare energetică, în picătură, o soluție 0,05...0,5% borohidruă de
14 sodiu (NaBH₄) în raport molar AgNO₃:NaBH₄ de 1:1...1:2.

15 Nanocompozitul solid se poate separa prin centrifugare, spăla cu apă și usca în vid
16 la 70...80°C, timp de 1...4 h, iar pulberile nanocompozite realizate se pot redispersa în
17 soluțiile apoase ale agenților de protecție, obținându-se șlamuri sau suspensii cu conținutul
18 în solid dorit, în funcție de domeniul de utilizare.

19 Materialele obținute prezintă dispersii uniforme la nivel nanoscalar, cu diametre medii
20 ale nanoparticulelor de Ag de maximum 10 nm, și distribuții granulometrice cuprinse între
21 1 și 20 nm. Nanoparticulele de Ag depuse pe oxizii metalici au formă sferică.

22 Suspensiile Ag-TiO₂ absorb în UV-Vis, cu un maxim la $\lambda = 432$ nm și $\lambda = 452$ nm, și
23 puternic în vizibil, cu un maxim la $\lambda = 686$ nm, ceea ce nu se constată separat nici pentru
24 nanoparticulele de Ag, nici pentru nanoparticulele de TiO₂. Aceasta demonstrează realizarea
25 în compozitul nanostructurat a unei puternice interacțiuni de plasmon de suprafață.

26 Nanopulberile compozite Ag-TiO₂ prezintă o reflectantă în UV-Vis minimă la
27 $\lambda = 437$ nm care se extinde larg, fără alte picuri, pe tot domeniul vizibil, ceea ce demon-
28 strează, în plus față de spectrele de absorbantă ale suspensiilor, existența unei interacțiuni
29 de plasmon între nanoparticulele de Ag și cele de TiO₂.

30 În aceeași manieră, dar mai puțin marcant, se comportă nanocompozitele Ag-ZnO.

31 Testele de verificare a acțiunii antibacteriene a noilor tipuri de biocizi, efectuate
32 conform SR EN 1040/2006, au arătat o activitate intensă, extinsă pentru o gamă largă de
33 bacterii: *Staphylococcus aureus* metilino-rezistent (MRSA), *Staphylococcus aureus* ATCC
34 25923, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Enterobacter cloacae* ATCC 13047, *Acinetobacter*
35 *baumannii* ATCC 17978, *Candida albicans* ATCC 10231, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC
36 27853, *Dehpia acidophora* și *Stenotrophomonas maltophilia*. Concentrațiile minime inhibitorii
37 raportate la Ag sunt cuprinse în intervalul 2...16 ppm la expunerea în domeniul vizibil al
38 spectrului solar, și în intervalul 35...375 ppm la întuneric, diferind în funcție de specia de
39 germen testat și de concentrația și compoziția suspensiei.

40 Testele de verificare a acțiunii fungicide, efectuate conform SR EN 1275/2006, au
41 arătat o activitate intensă, față de o gamă largă de fungi: *Aspergillus niger*, *Aspergillus*
42 *fumigatus*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus terreus*, *Paecilomyces*
43 *varioti*, *Aureobasidium pullulans*, *Penicillium glaucum*, *Penicillium citricum*, *Stachybotrys atra*,
44 *Trichoderma viride* și *Scopulariopsis brevicaulis*.

45 Materialele obținute conform procedurii descris anterior pot fi folosite ca agenți
46 antibacterieni și antifungici, pentru funcționalizarea antimicrobiană a unei game largi de
47 produse medicale sau bunuri de larg consum, prin tehnicile cunoscute de încorporare în
48 volum sau superficial: amestecare, impregnare etc.

RO 126368 B1

Procedeeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:	1
- permite obținerea unor noi nanostructuri compozite de tip Ag-MeO (MeO = TiO ₂ sau ZnO), sub diferite forme: suspensii, șlamuri sau pulberi ecologice, biocompatibile și cu activitate antibacteriană și antifungică foarte puternică atât la întuneric, cât și sub acțiunea luminii din domeniul ultraviolet și vizibil, pentru un domeniu larg de aplicații;	3
- permite obținerea unor produse a căror activitate biocidală, fotocatalitică și de autocurățare este superioară atât față de cea a nanoparticulelor de Ag, cât și față de cea a nanoparticulelor de MeO, demonstrând astfel realizarea unui efect sinergetic între cele două tipuri de componente;	5
- este ecologic și simplu, cu puține operații tehnologice, folosind tehnici și instalații comune din sinteza chimică anorganică, fără posibilități de contaminare a produselor;	7
- este ușor aplicabil la scară industrială;	9
- permite un control dimensional riguros al particulelor, într-un domeniu la nivel nanoscalar restrâns, specific nanoparticulelor cu bioactivitate ridicată;	11
- are o mare eficiență, deoarece folosește materii prime ieftine, nu are pierderi de materiale în fazele tehnologice de procesare, și are consumuri energetice reduse;	13
- prezintă reproductibilitate, din punct de vedere al compoziției chimice și al caracteristicilor fizice și funcționale, a produselor realizate.	15
Se prezintă în continuare patru exemple de realizare a invenției.	17
Exemplul 1	19
Pentru obținerea a 4,5 l de suspensie de nanopulberi compozite Ag-TiO ₂ cu compoziția 5% TiO ₂ și 0,1% Ag, o cantitate de 225 g de nanoparticule de TiO ₂ , forma cristalografică anatas, cu diametrul mediu de 8 nm și suprafața specifică de 110 m ² /g, se dispersează timp de 5 min prin ultrasonare în 1,6 l soluție apoasă de 1% poli-acrilat de sodiu. În suspensia încălzită la 70...80°C și agitată cu o viteză de 1500 rot/min se adaugă se adaugă 0,5 l soluție apoasă de 1,8% dodecil sulfat de sodiu, și apoi în picătură 1,7 l soluție apoasă de 25 mM AgNO ₃ . Se continuă agitarea și încălzirea timp de 2 h. Suspensia se răcește rapid la 4°C, și se menține la rece timp de 12 h. După aceea se adaugă, sub agitare energetică, în picătură, 0,7 l soluție 0,23% NaBH ₄ .	21
Suspensia se poate concentra prin decantare și centrifugare până la un conținut în solid solicitat de domeniul de utilizare.	23
Șlamurile obținute prin decantare și centrifugare se pot spăla cu apă și usca în vid la 60°C, timp de 4 h.	25
Pulberea nanocompozită Ag-TiO ₂ are un conținut maxim de 1,9% Ag.	27
Exemplul 2	29
Pentru obținerea a 4,5 l de suspensie de nanopulberi compozite Ag-TiO ₂ cu compoziția 3% TiO ₂ și 0,15% Ag, o cantitate de 135 g de nanoparticule de TiO ₂ , formă cristalografică anatas, cu diametrul mediu de 8 nm și suprafața specifică de 110 m ² /g, se dispersează timp de 5 min, prin ultrasonare în 0,9 l soluție apoasă de 1% poli-acrilat de sodiu. În suspensia încălzită la 70...80°C și agitată cu o viteză de 1400 rot/min se adaugă 1,1 l soluție apoasă de 2% copolimer bloc al anhidridei maleice cu stirensulfonatul de sodiu, și apoi în picătură 2 l soluție apoasă de 30 mM AgNO ₃ . Se continuă agitarea și încălzirea timp de 2 h. Suspensia se răcește rapid la 4°C și se menține la rece timp de 12 h. După aceea se adaugă 0,5 l soluție 0,47% NaBH ₄ .	31
Suspensia se poate concentra prin decantare și centrifugare până la un conținut în solid solicitat de domeniul de utilizare.	33
Șlamurile obținute prin decantare și centrifugare se pot spăla cu apă și usca în vid la 60°C, timp de 4 h.	35

RO 126368 B1

1 Pulberea nanocompozită Ag-TiO₂ are un conținut maxim de 4,5% Ag.

Exemplul 3

3 Pentru obținerea a 4,5 l de suspensie de nanopulberi compozite Ag-ZnO, cu
5 compoziția 4% ZnO și 0,16% Ag, o cantitate de 180 g de nanoparticule de ZnO, forma
7 cristalografică würtzită, cu diametrul mediu de 20 nm și suprafața specifică de 60 m²/g, se
9 dispersează timp de 5 min prin ultrasonare în 1,2 l soluție apoasă de 0,75% dodecil sulfat
11 de sodiu. În suspensia încălzită la 70...80°C și agitată cu o viteză de 1500 rot/min se adaugă
13 0,6 l soluție apoasă de 4,5% poliacrilat de sodiu, și apoi în picătură 1,7 l soluție apoasă de
15 40 mM AgNO₃. Se continuă agitarea și încălzirea timp de 2 h. Suspensia se răcește rapid
17 la 4°C și se menține la rece timp de 12 h. După aceea se adaugă sub agitare energetică, în
19 picătură 1 l soluție 0,38% NaBH₄.

21 Suspensia se poate concentra prin decantare și centrifugare până la un conținut în
23 solid solicitat de domeniul de utilizare.

25 Șlamurile obținute prin decantare și centrifugare se pot spăla cu apă și usca în vid
27 la 60°C, timp de 4 h.

29 Pulberea nanocompozită Ag-ZnO are un conținut maxim de 3,7% Ag.

Exemplul 4

31 Pentru obținerea a 4,5 l de suspensie de nanopulberi compozite Ag-ZnO cu
33 compoziția 2% ZnO și 0,1% Ag, o cantitate de 90 g de nanoparticule de ZnO, formă
35 cristalografică würtzită, cu diametrul mediu de 20 nm și suprafața specifică de 60 m²/g, se
37 dispersează timp de 5 min prin ultrasonare în 0,6 l soluție apoasă de 1,5% dodecil sulfat de
39 sodiu. În suspensia încălzită la 70...80°C și agitată cu o viteză de 1300 rot/min se adaugă
41 1,3 l soluție apoasă de 2% copolimer bloc al anhidridei maleice cu stirensulfonatul de sodiu,
43 și apoi în picătură 2 l soluție apoasă de 20 mM AgNO₃. Se continuă agitarea și încălzirea
45 timp de 2 h. Suspensia se răcește rapid la 4°C, și se menține la rece timp de 12 h. După
47 aceea se adaugă, sub agitare energetică, în picătură, 0,6 l soluție 0,26% NaBH₄.

49 Suspensia se poate concentra prin decantare și centrifugare până la un conținut în
51 solid solicitat de domeniul de utilizare.

53 Șlamurile obținute prin decantare și centrifugare se pot spăla cu apă și usca în vid
55 la 60°C, timp de 4 h.

57 Pulberea nanocompozită Ag-ZnO are un conținut maxim de 4,5% Ag.

RO 126368 B1

Revendicări

1

1. Nanostructuri compozite biocide de tip Ag-MeO, **caracterizate prin aceea că** MeO este TiO_2 sau ZnO , având diametre medii ale MeO de 5...20 nm, și ale Ag de maximum 10 nm, cu o distribuție granulometrică de 1...20 nm și conținut gravimetric de MeO de 2...10% în greutate, și de Ag de minimum 0,1% în greutate, raportat la masa suspensiei, și de maximum 5% în greutate, raportat la MeO.

2. Procedeu de obținere a unor nanostructuri compozite biocide de tip Ag-MeO, **caracterizat prin aceea că** acesta constă în următoarele etape: dispersia nanopulberilor oxidice comerciale cu diametru mediu de 5...20 nm, și suprafață specifică de 60...115 m^2/g , timp de 3...10 min, prin ultrasonare într-o soluție apoasă de 0,75...1,5% poliacrilat de sodiu sau dodecilsulfat de sodiu, peste care se adaugă, treptat, mai întâi o soluție apoasă de dodecilsulfat de sodiu, copolimer bloc al anhidridei maleice cu stirensulfonat de sodiu sau poliacrilat de sodiu, într-o cantitate corespunzătoare pentru obținerea unei concentrații finale de agent de protecție de 5...10 g/l, și apoi o soluție apoasă de AgNO_3 , cu o concentrație de 2...40 mM, agitare și încălzire timp de 1...2 h, răcirea suspensie rezultate rapid la 4°C, menținere la rece și întuneric timp de 12...15 h, adăugare, sub agitare energetică, în picătură, a unei soluții 0,05...0,5% de NaBH_4 , în raport molar $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4$ de 1:1...1:2.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 6/2016