



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00974**

(22) Data de depozit: **09/12/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/05/2020** BOPI nr. **5/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2014 BOPI nr. **5/2014**

(73) Titular:
• **PROCHIRAL S.R.L.**,
STR. GHEORGHE MARINESCU NR. 66,
AP. 16, TÂRGU-MUREȘ, MS, RO

(72) Inventatori:
• **BACĂREA VLADIMIR-CONSTANTIN**,
STR. GH. MARINESCU NR. 66, AP. 18,
TÂRGU-MUREȘ, MS, RO;
• **BACĂREA ANCA**, STR. GH. MARINESCU
NR. 66, AP. 16, TÂRGU-MUREȘ, MS, RO;
• **BACĂREA PETRUȘ FĂNEL**,
STR. GHEORGHE MARINESCU NR. 66,
AP. 16, TÂRGU-MUREȘ, MS, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
HAN ZHOU Ș.A., "BACTERIA-DIRECTED
CONSTRUCTION OF HOLLOW TiO₂
MICRO/NANOSTRUCTURES WITH
ENHANCED PHOTOCATALYTIC
HYDROGEN EVOLUTION ACTIVITY",
OPTICS EXPRESS, NO. S2, VOL. 20, 2012;
CN 103120921; **DA-PENG YANG Ș.A.**,
"BACTERIA-TEMPLATE SYNTHESIZED
SILVER MICROSPHERE WITH HOLLOW
AND POROUS STRUCTURES AS
EXCELLENT SERS SUBSTRATE",
GREEN CHEMISTRY ISSUE 11, 2010

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A MICROPARTICULELOR
METALICE GOALE LA INTERIOR**



RO 129437 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a microparticulelor metalice goale la
interior care, datorită densității reduse și a suprafeței specifice mari, au numeroase aplicații
3 în realizarea unor vopsele și paste electro- și termoconductive, acoperiri de protecție contra
câmpurilor electromagnetice, pulberi pentru realizarea de piese ușoare prin metodele meta-
5 lurgiei pulberilor, pastă de modelat pentru producerea de bijuterii mai ieftine, „micro-
containere” pentru substanțe biologice active, catalizatori, umpluturi cromatografice și altele.

7 În scopul obținerii de microparticule metalice goale la interior sunt cunoscute mai
multe categorii de metode. În **US 4021167** și **4133854** se prezintă o metodă de obținere a
9 microparticulelor metalice goale prin suflare cu un gaz, printr-un sistem special de ștuțuri, a
unui metal topit, și antrenarea concomitentă cu alt jet a micropicăturilor formate (care înglo-
11 bează în interior gazul de suflare), și răcirea acestora sub formă de microsferă goale. Metoda
presupune utilizarea unui echipament complex și a unor parametri dificil de controlat, rezul-
13 tând microsferă având distribuția granulometrică largă și grosimea peretelui neuniformă, iar
multe micropicături produc sfere pline. Altă categorie de brevete (de exemplu:
15 **US 3528809/1965** și **CA 1243908/1988**) revendică obținerea de microparticule metalice
goale, prin aderarea pulberii metalice măcinate sub formă de „fulgi” la suprafața unor micro-
17 granule tratate cu un adeziv. Dezavantajele sunt: necesitatea măcinării foarte avansate a
pulberii metalice și rezistența mecanică slabă a microparticulelor rezultate după îndepărtarea
19 suportului. În brevetul **USP 3264073/1966** se prezintă o metodă de obținere a microparti-
culelor metalice goale, printr-o succesiune de operații implicând producerea de microsferă
21 de polimer, carbonizarea la microsferă de carbon, depunerea pe acestea a metalului rezultat
prin descompunerea la temperatură ridicată a unui compus al acestuia, și îndepărtarea
23 miezului de carbon prin hidrogenare la temperatură ridicată. Metoda este complexă, pre-
supune condiții de lucru greu de realizat și controlat industrial, iar microparticulele obținute
25 au o mare tendință de aglomerare și sinterizare. În lucrarea „**Silver Hollow Microparticles:
LargeScale Synthesis, Characterization and Electromagnetic Shielding Property**”
27 (**Chinese J. Struct. Chem. Vol. 29, No. 4, pp. 555-564**), Wang Yi-Long și alții prezintă o
metodă de obținere a microparticulelor metalice goale prin depunerea neelectrolitică a Ag
29 pe suprafața tratată cu 3-mercapto-propil-trimetoxi-silan a microsferelor de sticlă, urmată de
dizolvarea sticlei în acid fluorhidric. Metoda prezintă dezavantajul complexității și utilizării de
31 reactivi scumpi, toxici și agresivi pentru mediu. În brevetul **CN 103120921/2013** se prezintă
utilizarea celulelor de drojdie de bere ca suport pentru formarea de granule de fosfat de
33 calciu goale la interior, prin metoda straturilor succesive. Metoda, ca atare, nu este aplicabilă
pentru granule metalice.

35 **Han Zhou ș.a., “Bacteria-directed construction of hollow TiO₂
micro/nanostructures with enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity”**
37 **OPTICS EXPRESS, 12 Martie 2012, vol. 20, no. S2**, se referă la o metodă generală pentru
sinteza diferitelor micro/nanostructuri goale de TiO₂ cu bacterii ca tipar. Există o abordare
39 pentru generarea sferelor sau a tuburilor goale de TiO₂ utilizând două specii de bacterii.
Mecanismele de formare implică un proces de suprafață sol-gel. Procesul se bazează pe
41 absorbția chimică a alcoxidului de titan din soluție pe peretele celular funcționalizat, pentru
a forma un strat legat covalent, urmată de hidroliză, pentru a da un strat de gel. Straturile de
43 gel pot fi depuse pe suprafața bacteriei prin repetarea ciclului de depunere sol-gel. Grosimea
stratului poate fi controlată prin controlul concentrației soluției de precursor (aloxid metalic)
45 și de numărul de repetări. În final micro/nanostructurile se obțin prin calcinare. În acest docu-
ment nu se menționează etapa de activare a suprafeței celulare, iar metoda de obținere este
47 o metodă iterativă de creștere a grosimii peretelui, care nu permite un control exact al
grosimii peretelui.

RO 129437 B1

De asemenea, **Da-peng Yang ș.a.**, “**Bacteria-template syntethized silver microsphere with hollow and porous structures as excellent SERS substrate**”, **Green Chemistry Issue 11, 2010**, se referă la obținerea microsferelor de argint, utilizând ca model bacterii, care au o distribuție îngustă a dimensiunilor și o structură goală și poroasă. Dezavantajul acestui procedeu este acela că respectiva cantitate de argint este limitată la cea pe care o pot absorbi celulele, deci concentrația argintului nu este foarte mare.

Scopul prezentei invenții este realizarea unui procedeu simplu, eficient economic, reproductibil și ușor de aplicat industrial, care să asigure obținerea unor microparticule metalice goale la interior, având forma, granulația, distribuția granulometrică și grosimea peretelui controlabile, pentru a răspunde optim cerințelor de aplicare.

Problema pe care o rezolvă invenția este atingerea scopului enunțat mai sus prin realizarea unui procedeu de depunere prin reducere chimică, în mediu apos, la temperatura și presiunea normale, a unor metale (de exemplu: Ag, Pd, Cu, Au, Rh, Pt și altele) pe suprafața membranei celulare a unor microorganisme (de exemplu: bacterii sau fungi) sau altor celule, sau formațiuni adecvate ca formă și dimensiuni, de origine biogenă (de exemplu: hematii, polen, spori etc.).

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele altor metode prin aceea că utilizează ca „tipar” o suspensie apoasă de celule individuale aparținând unei anumite specii, tratată, sub agitare, la lumină solară sau ultraviolet, temperatura și presiunea normală a mediului, la pH în jurul valorii neutre (4,5...8,5), cu o soluție a unui compus stabil și solubil al metalului dorit, până la modificarea culorii suspensiei la negru-brun (când pe suprafața membranei celulare s-au format germeii de depunere a metalului redus), urmată de faza de creștere la valoarea necesară a grosimii stratului depus, prin dozarea concomitentă sau alternativă a cantității necesare de soluție de compus al metalului, și de soluție a reducătorului adecvat (de exemplu: acid ascorbic, hidrazină, hidroxilamină, formaldehidă, borohidruă de sodiu etc.), separarea prin filtrare și spălare pe filtru a impurităților; miezul biogen al microparticulelor se elimină prin hidroliza alcalină (refluxare 4...6 h cu soluție apoasă 2...25% NaOH), spălare repetată cu apă până la pH neutru, spălare cu acetonă sau etanol, apoi cu cloroform sau diclormetan până la filtrat incolor, și uscare, sau, în altă variantă, prin amestecare în fază umedă cu o cantitate de 2...4 ori mai mare de carbonat de sodiu pulbere, uscarea și calcinarea pastei rezultate la 400...650°C, spălarea cu apă până la pH neutru și uscare.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că, prin alegerea adecvată a „tiparului” celular de origine biogenă, se asigură forma și dimensiunea medie controlată ale microparticulelor, iar, datorită formării preferențiale a germeilor de nucleere și creștere a depunerii de metal redus numai pe suprafața membranei celulare, se asigură o distribuție granulometrică îngustă (nu apare renucleerea în spațiul intercelular). Prin alegerea adecvată a concentrației compusului metalului și a timpului de agitare la lumină la faza de nucleere, se pot influența porozitatea și suprafața specifică a microparticulelor, iar prin alegerea adecvată a agentului reducător și a cantității de compus al metalului se poate controla grosimea peretelui particulelor.

Se dau, în continuare, exemple de realizare practică a invenției, fără ca aria de extindere a acesteia să se limiteze la ele.

Exemplul 1

Microparticule de Ag pe drojdie de bere

30 g drojdie de bere presată, utilizată la prepararea aluaturilor, se dispersează în 200 ml apă prin agitare energetică, timp de 30 min. Se adaugă 6 g azotat de argint și se agită 2 h la lumină solară și temperatura ambiantă. Suspensia se colorează în brun-negru. Se adaugă prin picurare în 3 min, sub agitare, 40 ml soluție de acid ascorbic 10%. 30 g azotat

RO 129437 B1

1 de argint se dizolvă în 100 ml apă. 20 g acid ascorbic se dizolvă în 100 ml apă, iar soluția
rezultată se neutralizează la pH de 6,5...8 cu apă amoniacală de 25%. Cele două soluții se
3 picură pe parcurs de 50...60 min, în dublu-jet, peste suspensia aflată sub agitare. Pe parcurs
se verifică prin probe să fie în exces ionul de argint. (Pe hârtie de filtru se pune o picătură
5 prelevată din suspensie, iar la marginea cercului de difuzie a lichidului limpede se pune câte
o picătură de soluție de azotat de argint și de acid ascorbic; dacă argintul este în exces, se
7 va înnegri numai cu acidul ascorbic.) După terminarea picurării, probele din suspensie,
examine la microscop, arată că argintul s-a depus numai pe celulele de drojdie, și nu sunt
9 aglomerări. Se verifică, în final, ca suspensia să nu mai conțină ioni de argint. Suspensia se
filtrează și se spală pe filtru de 3 ori cu câte 100 ml apă. Pentru eliminarea totală a mate-
11 rialului biogen care a servit ca tipar, precipitatul umed se ampastează cu o cantitate de trei
ori mai mare de carbonat de sodiu anhidru, pulbere, se usucă și se calcinează timp de
13 30 min la temperatura de 450...500°C. Solidul galben rezultat se introduce în 1000 ml apă
și se agită energic, pentru dizolvarea compușilor solubili, iar microparticulele de argint goale
15 la interior se separă prin filtrare, după care se spală pe filtru, cu apă, până la reacție neutră,
și se usucă la 110...120°C. Dacă se urmărește obținerea microparticulelor cu suprafața
17 specifică mai mare, este preferabil să se evite tratamentul termic, iar eliminarea tiparului
biogen să se facă prin hidroliza alcalină, chiar dacă această metodă nu asigură eliminarea
19 certă a unor polizaharide. În acest scop, precipitatul se adaugă peste 100 ml soluție 10%
hidroxid de sodiu, și se refluxează, sub agitare, timp de 5 h. Se filtrează, se spală cu apă
21 până la reacție neutră a filtratului, apoi se spală de două ori cu câte 50 ml acetonă, și de trei
ori cu câte 40 ml cloroform (sau diclormetan), și încă o dată cu 40 ml acetonă. Se usucă la
23 aer, apoi la 100...110°C. Dacă se evită pierderile de manipulare, randamentul față de
azotatul de argint este practic cantitativ.

25 Exemplul 2

26 Microparticule goale de argint pe eritrocite

27 Se prepară o soluție din 25 g azotat de argint și 75 ml apă, și alta din 18 g acid
ascorbic și 60 ml apă. Soluția de acid ascorbic se neutralizează cu apă amoniacală de 25%.
29 Peste 20 ml sânge stabilizat cu citrat, sub agitare, la lumină solară și temperatura
camerei, se picură 2 ml din soluția de azotat de argint. După 2 h de agitare, suspensia se
31 colorează în negru-brun. Din acest moment se picură cele două soluții preparate, în dublu-
jet, sub agitare, timp de 60 min. Se verifică periodic să fie exces de ioni de argint. După ter-
33 minarea picurării rezultă o suspensie gri-închis, fără aglomerări sau particule intercelulare,
care se filtrează și se spală pe filtru cu 2 x 100 ml apă. Pentru eliminarea materialului biogen
35 care a constituit tiparul se procedează ca la exemplul 1.

36 Exemplul 3

37 Microparticule goale din Pd pe drojdie de bere

38 0,5 g clorură de sodiu se dizolvă în 6 ml apă. Se adaugă 0,4 g clorură de paladiu,
39 apoi se aduce pH-ul la aproximativ 0 cu câteva picături de acid clorhidric concentrat, pentru
dizolvarea totală a clorurii de paladiu. Se readuce pH-ul la 4,5...5 cu soluție de hidroxid de
41 sodiu. 0,2 g drojdie de bere se dispersează prin agitare energică în 4 ml apă. Se amestecă
cele două soluții și se mențin sub agitare, la lumină solară și temperatura camerei, timp de
43 3 h. Culoarea suspensiei se schimbă în brun închis. 0,4 g de acid ascorbic se dizolvă în 2 ml
apă, soluția se neutralizează cu hidroxid de sodiu 10%, apoi se picură pe parcurs de 30 min
45 peste suspensia de celule de drojdie, sub agitare, la temperatura camerei. Se verifică pH-ul
și se corectează, dacă este cazul, la neutru cu hidroxid de sodiu. După încă 30 min, suspen-
47 sia se filtrează, se spală cu apă pe filtru și se prelucrează pentru îndepărtarea miezului bio-
gen, ca la exemplul 1.

RO 129437 B1

Exemplul 4

Microparticule din Cu pe drojdie de bere

10 g drojdie de bere presată se dispersează prin agitare energetică în 100 ml apă. Se adaugă 2 g azotat de argint și se agită la lumină solară directă, la temperatura camerei 2 h, până când suspensia se închide la culoare (brun închis). Se adaugă prin picurare 10 ml soluție 10% acid ascorbic. 25 g azotat de cupru hidratat se dizolvă în 40 ml de apă, și se transformă în azotat de cupru amoniacal prin adăugarea cantității strict necesare de apă amoniacală. În 40 ml apă se adaugă 2 ml soluție 10% hidroxid de sodiu, apoi se dizolvă 10 g borohidruță de sodiu. Cele două soluții se picură în dublu-jet în 60 min peste suspensia de drojdie activată, sub agitare, la temperatura camerei. După terminarea picurării, suspensia se filtrează. Precipitatul se refluxează 5 h cu soluție 10% hidroxid de sodiu, pentru hidrolizarea materialului biogen, se filtrează și se spală pe filtru cu soluție foarte diluată (0,05%) de borohidruță de sodiu, până la filtrat incolor, apoi se spală de două ori cu câte 30 ml acetonă, de două ori cu câte 30 ml cloroform și o dată cu 30 ml etanol, apoi se usucă la maximum 100°C. Produsul se păstrează în recipiente închise etanș, sau sub gaz inert, pentru a-l feri de oxidare.

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a microparticulelor metalice goale la interior, utilizând un tipar celular de origine biogenă, pe a cărui membrană se depune stratul metalic, **caracterizat prin aceea că** include următoarele etape:

5

- obținerea unei suspensii apoase de microorganisme monocelulare, cum ar fi drojdiile sau bacteriile, sau alte formațiuni biogene monocelulare, cum ar fi eritrocitele, polenul, sporii, care constituie tiparul celular de origine biogenă care asigură forma și dimensiunea controlată a microparticulelor;

7

- tratarea suspensiei astfel obținute la lumină solară sau ultravioletă, la temperatura mediului ambiant, la presiune atmosferică și la un pH de 4,5...8,5, cu un compus metalic, pentru activarea suprafeței prin formarea, pe suprafața membranei celulare, a unor germeni de nucleere care vor cataliza depunerea ulterioară și creșterea stratului metalic prin reducerea compusului metalic;

11

13

15

17

- separarea microparticulelor formate prin filtrare, și spălarea impurităților;
- eliminarea miezului biogen prin hidroliză alcalină;
- spălarea și uscarea microparticulelor goale la interior.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 198/2020