



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00319

(22) Data de depozit: 05/05/2016

(41) Data publicării cererii:
29/11/2017 BOPI nr. 11/2017

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ
"ILIE MURGULESCU" AL ACADEMIEI
ROMÂNE, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• VASILESCU CORA, STR. LOTRIOARA
NR. 5, BL. V31, SC. C, AP. 113, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;

• DROB SILVIU IULIAN,
STR. RĂUL DOAMNEI NR.5, BL.C4, SC.D,
AP.140, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• STOIAN ANDREI BOGDAN,
ALEEA ELIE RADU NR. 1, BL. A2, SC. A,
AP. 5, PITEȘTI, AG, RO;
• IONIȚĂ MIOARA DANIELA, STR. JIULUI
NR. 6, BL. 6, SC. B, AP. 2, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• PIRVU VALERIU CRISTIAN,
STR. CĂRĂBUȘULUI NR. 28, BL. 145,
SC. C, AP. 107, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) METODĂ DE DEPUNERE A NANOPARTICULELOR
DE ARGINIT PE SUPRAFAȚA UNUI NOU ALIAJ
60Co-26,5Cr-4,5Mo-0,8Mn-6Nb-0,8Zr

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de depunere a nanoparticulelor de Ag pe suprafața unui aliaj, utilizată pentru obținerea unui implant cu activitate antimicrobiană. Metoda conform invenției constă în acoperirea unui aliaj de tip 60Co-26,5Cr-4,5Mo-0,8Mn-6Nb-0,8Zr, supus în prealabil unui tratament de suprafață cu 2,5% nanosfere de polistiren cu un strat de nanoparticule de argint

obținut din soluții de săruri de argint prin metoda electrochimică a potențialului pulsat, rezultând un strat uniform de particule de argint de dimensiuni controlabile și distribuție dimensională relativ îngustă.

Revendicări: 1





DESCRIERE

Metoda de depunere a nanoparticulelor de argint pe suprafata unui nou aliaj 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr

Domeniul tehnic la care se referă invenția

Invenția aparține domeniului tehnic al implanturilor metalice și anume se referă la creșterea activității antibacteriene a acestora. Invenția se referă la obținerea unui strat de nanoparticule de argint depus pe un strat matrice autoorganizat de nanosfere de polistiren pe suprafața unui nou aliaj 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr.

Prezentarea stadiului cunoscut al tehnicii din domeniu

Sunt cunoscute mai multe procedee electrochimice de depunere a nanoparticulelor de argint pe diferite suprafețe: **a)** Golsheikh, A.M., Huang, N.M., Lim, H.N., Zakaria, R., Yin, C.-Y., One-step electrodeposition synthesis of silver-nanoparticle-decorated graphene on indium-tin-oxide for enzymeless hydrogen peroxide detection. Carbon, 2013 62 405 folosesc voltametria ciclica pentru a depune nanoparticule de argint pe electrozi de ITO folosind nanofasii de oxid de grafena pentru dispersia particulelor de argint; dimensiunea particulelor de argint este controlată prin numărul de cicluri; conform autorilor, au fost întâmpinate probleme la dispersia și densitatea nanoparticulelor de argint. **b)** Liu, X., Liu, Z., Hao, S., Chu, W., Facile fabrication of well-dispersed silver nanoparticles loading on TiO₂ nanotube arrays by electrodeposition. Mater. Letters, 2012. 80 66 au aplicat metoda potențialostatică pentru a obține nanoparticule de argint pe suprafețe metalice acoperite cu nanotuburi obținute în urma anodizării; această metodă nu poate fi folosită pe metale care nu formează pe suprafața structuri ordonate de oxizi. **c)** Casella, I.G., Ritorti, M., Electrodeposition of silver particles from alkaline aqueous solutions and their electrocatalytic activity for the reduction of nitrate, bromate and chlorite ions. Electrochim. Acta, 2010 55 6462 au utilizat metoda potențialului pulsant; prin această metodă, folosită singură, nu se pot controla dispersia și forma particulelor de argint, fapt reieșit din experimentele noastre (Fig.2). **d)** Piwoński, I., Spilarewicz-Stanek, K., Kisielewska, A., Kądzioła, K., Cichomski, M., Ginter, J., Examination of Ostwald ripening in the photocatalytic growth of silver nanoparticles on titanium dioxide coatings. Appl. Surf. Sci. doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.131 au folosit metoda creșterii fotocatalitice combinată cu depunerea sol-gel și fenomenul de maturare Oswald pentru a obține nanoparticule mici (diametre 1-3 nm); această metodă prezintă probleme la reproductibilitate deoarece fenomenul de maturare Oswald afectează numărul și dimensiunea particulelor în timpul expunerii la UV.

e) Ionita, D., Dilea, M., Titorencu., C., Demetrescu, I., Merit and demerit effects of silver nanoparticles in the bioperformance of an electrodeposited hydroxyapatite: nanosilver composite coating, J. Nanoparticle Res. 2012. 14 10 prin metoda reducerii chimice au obtinut nanoparticule de argint pe suprafete acoperite cu hidroxiapatita; aceasta metoda nu ofera nici un control asupra dispersiei sau a dimensiunilor particulelor de argint.

Originalitatea procedurii conform inventiei duce la formarea pe suprafata electrodului de lucru, aliaj 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr a unui strat uniform de particule de argint de dimensiuni controlabile si distributie dimensionala relativ ingusta si proprietati electrochimice si antibacteriene imbunatatite fata de aliajul netratat.

Expunerea invenției

Prezentarea problemei tehnice pe care o rezolvă invenția

Scopul invenției este de a obtine un strat de nanoparticule de argint pe suprafata unui implant in vederea obtinerii de implanturi metalice cu activitate antimicrobiana, inlocuind cu succes administrarea de antibiotice post operatoriu. Aceasta inventie are avantajul ca nanoparticule de argint nu au efecte secundare, asa cum se intampla in cazul antibioticelor, nu creeaza rezistenta si nu au doar proprietati bactericide, ci si antivirale.

Aceasta inventie rezolva problema infectiilor post-implantare si reduce durata tratamentului postoperator.

Prezentarea soluției tehnice

Solutia tehnica consta in acoperirea suprafetei unui nou aliaj 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr cu un strat de nanoparticule de argint obtinut din solutii de saruri de argint prin metoda electrochimica si folosirea unui strat autoorganizat de nanosfere de polistiren ca matrice. Se utilizeaza metoda potentialului pulsat concomitent cu tratamentul si acoperirea suprafetei electrodului cu un strat de nanosfere de polistiren.

Prezentarea avantajelor invenției în raport cu stadiul tehnicii

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- metodele de depunere au un cost redus;
- aceasta depunere creste rezistenta la corozione a suprafetei aliajului;
- creșterea nivelului bunăstării și a confortului membrilor societății prin scăderea riscului îmbolnăvirilor și evitarea cheltuielilor aferente tratamentelor medicamentoase cu antibiotice;
- evitarea infecțiilor recidivante cu germeni mutați, rezistenți la antibioticele curente;

- metoda foloseste substante ecologice deci este nepoluanta.

Prezentarea in detaliu a unui mod de realizare a invenției revendicate

- Discurile metalice (electrozii de aliaj 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr) au fost smirgheluite cu hartie abraziva cu granulatie crescatoare (800, 1200, 2400, 4000) pana cand a fost obtinuta o suprafata lucioasa (Fig.1a, topografie AFM). Discurile smirgheluite au fost apoi curatate cu apa, etanol si acetona timp de 10 minute fiecare, in baia de ultrasonicare.

- Discurile au fost supuse unui tratament de suprafata prin imersie intr-o solutie de 10^{-1} M Triton X-100.

- Fara a permite uscarea discurilor, o picatura de solutie apoasa cu un continut de 2,5% nanosfere de polistiren (diametru 100 nm) a fost asezata pe suprafata.

- Dupa imprastierea uniforma a solutiei de nanosfere de polistiren si indepartarea excesului, discurile astfel acoperite au fost lasate sa se usuce in atmosfera la temperatura camerei.

- Electrolitul din care au fost obtinute nanoparticulele de argint a fost preparat cu urmatoarea compozitie: 0.5mM AgNO₃ si 50mM KNO₃.

- Pentru depunerea electrochimica a fost utilizat un sistem de trei electrozi: electrodul de lucru-discurile metalice acoperite cu nanosfere de polistiren; electrodul de referinta –Ag/AgCl; electrodul auxiliar –electrod de platina.

- Metoda electrochimica folosita a fost depunerea prin potential pulsat, aplicand un potential de -350mV vs. Ag/AgCl, 100 de pulsuri, durata totala experimentală 4 secunde folosind un potentiostat Autolab 302N.

- Dupa depunerea electrochimica discurile metalice au fost imersate in toluen timp de doua ore pentru indepartarea nanosferelor de polistiren.

- Probele au fost in final spalate cu apa deionizata si lasate sa se usuce la temperatura camerei.

Caracterizarea depunerii de nanoparticule de argint

In Fig.1b (topografie AFM) este prezentata suprafata discului metalic de aliaj 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr acoperit cu nanoparticule de argint obtinute conform procedului descris in comparatie cu suprafata neacoperita, Fig. 1a. Se pot observa nanoparticulele de argint care au o dispersie uniforma si dimensiuni apropiate (~ 150 nm).

In absenta nanosferelor de polistiren s-a constatat formarea pe suprafata a unor particule de dimensiuni diferite, dar mari (0.5-2 μ m) evidentiate in Fig. 2 (topografie AFM).

Folosirea unei alte tehnici electrochimice (potentiostatica, aplicand -350V vs. Ag/AgCl) a dus la formarea nanoparticulelor de argint de marime satisfacatoare (150 nm) dar la o dispersie slaba evidentiata in Fig. 3 (topografie AFM).

Imaginile topografice AFM au fost analizate statistic, rezultatele fiind rezumate in Tabelul 1. Se pot observa diferente semnificative intre probe in ceea ce priveste rugozitatea medie. Pornind de la o rugozitate medie de 13 nm in cazul discului polisat (A), se poate observa o crestere pentru proba cu acoperire neuniforma (B) si o scadere a rugozitatii pentru proba cu acoperire uniforma (C). De asemenea au fost calculate suprafetele reale ale probelor, dar si procentul de marire a suprafetelor pentru toate probele analizate.

Tabelul 1 Marimi statistice calculate pentru probele de aliaj

60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr

Proba	Suprafata proiectata [μm^2]	Suprafata reala [μm^2]	Rugozitate medie [nm]	Marirea suprafetei (%)
A	100	100.264	13,0	0.26
B	100	125.774	42.2	25.78
C	100	100.684	7.3	0.69

Evaluarea metodei de depunere nanoparticule de Ag pe suprafata noului aliaj

60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr

Valorile medii ale unghiului de contact reprezinta media aritmetica a 3 masuratori separate si sunt prezentate in Tabelul 2. Valorile scazute ale unghiului de contact (C) pentru proba obtinuta prin metoda descrisa conform inventiei arata acoperirea omogena a suprafetei cu nanoparticule de argint.

Tabelul 2 Valorile medii ale unghiului de contact pentru aliajul

60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr

Proba	Unghi de contact ($^\circ$)
A	87.435
B	86.378
C	18.85

Rezistența la coroziune a fost determinată în salivă artificială Carter aplicând un potențial de ± 200 mV față de potențialul în circuit deschis. În Figura.4 sunt prezentate curbele Tafel pentru proba martor și pentru probele care au avut cele mai bune acoperiri. Cel mai bun potențial de coroziune a fost înregistrat pentru aliajul de 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr acoperit cu particule de Ag-metoda potențialului pulsat fără nanosfere de polistiren (curba B), dar cel mai bun curent de coroziune a fost înregistrat pentru aliajul de 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr acoperit cu particule de Ag-metoda descrisă (curba C).

Parametrii de coroziune (potențial de coroziune – E_{corr} , curent – I_{corr} și densitate de curent de coroziune – j_{corr} , viteza de coroziune și rezistența de polarizare) calculați (Tabelul 3) arată că proba obținută prin procedeul descris (C) are cea mai mică viteză de coroziune și cea mai mare rezistență la polarizare. Se poate trage concluzia că stratul de nanoparticule de argint creează un film uniform și protector pe suprafață.

Tabelul 3. Parametrii de coroziune pentru aliajul 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr neacoperit și acoperit cu particule de Ag conform Fig.4

Proba	E_{corr} (mV)	j_{corr} (nA/cm ²)	I_{corr} (nA)	Viteza de coroziune ($\mu\text{m/an}$)	Rezistența de polarizare (Ω)
A	-316	62	18.6	1.47	654×10^3
B	5.16	9.17	2.75	0.217	2.90×10^6
C	-51.6	5.17	1.55	0.122	5.37×10^6

REVEDICĂRI**Metoda de depunere a nanoparticulelor de argint pe suprafata unui nou aliaj****60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr**

Metoda de depunere a nanoparticulelor de argint pe suprafata unui nou aliaj
60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr.

Metoda de depunere nanoparticule de argint **caracterizata prin aceea ca** suprafata aliajului 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr este acoperita cu un strat de nanoparticule de argint obtinut din solutii de saruri de argint prin metoda electrochimica a potentialului pulsat si folosirea unui strat autoorganizat de nanosfere de polistiren ca matrice.

DESENELE EXPLICATIVE

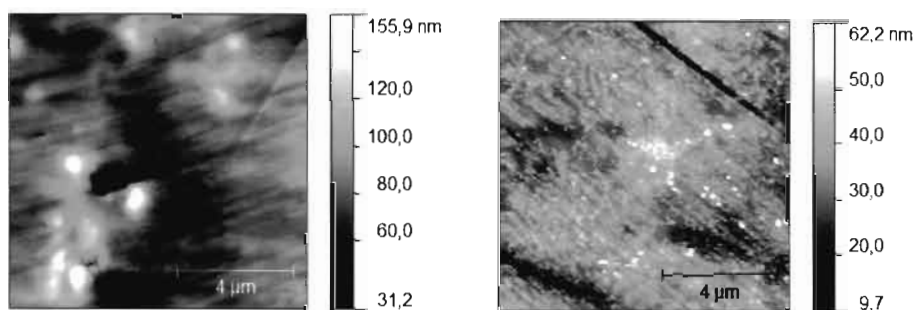


Fig. 1 – Suprafata discului metalic de aliaj 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr

(a) neacoperit si (b) acoperit cu nanoparticule de argint obtinute conform procedului descris

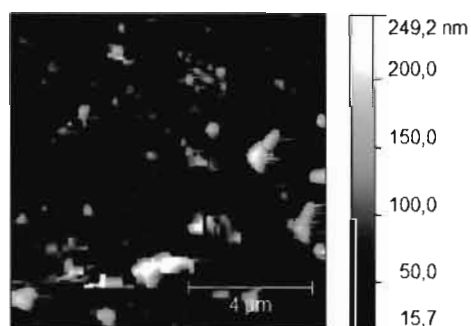


Fig. 2 – Suprafata discului metalic de aliaj 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr acoperit cu nanoparticule de argint obtinute prin metoda potentialului pulsant, fara folosirea nanosferelor de polistiren

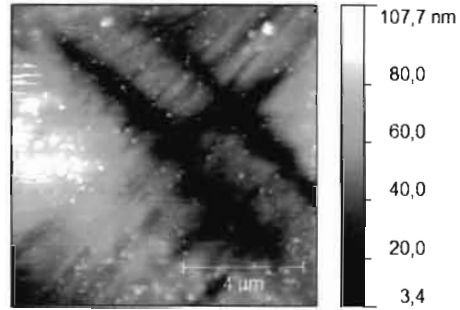


Fig. 3 – Suprafata discului metalic de aliaj 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr acoperit cu nanoparticule de argint obtinute prin metoda potentiostatice, cu folosirea nanosferelor de polistiren

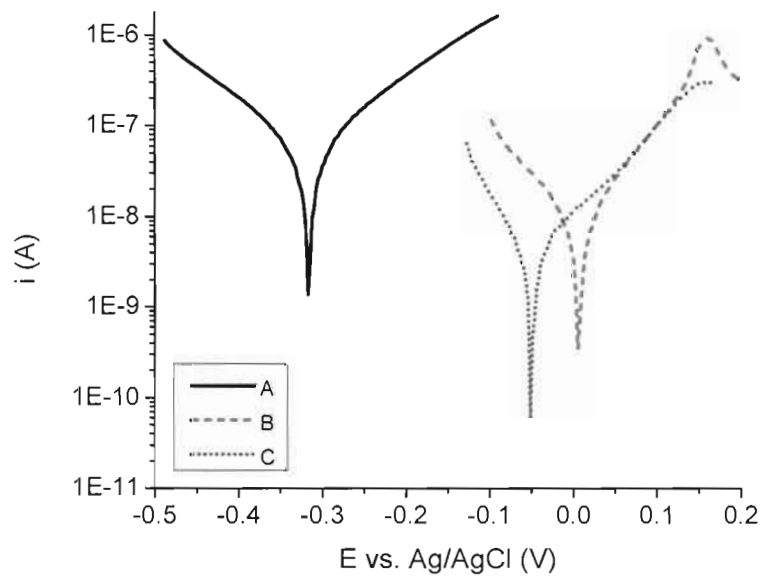


Fig. 4-Curbe Tafel pentru: aliajul de 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr neacoperit (A); aliajul 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr acoperit cu particule de Ag-metoda potentialului pulsat fara nanosfere de polistiren (B); aliajul 60Co-26.5Cr-4.5Mo-0.8Mn-6Nb-0.8Zr acoperit cu particule de Ag prin metoda descrisa (C)