



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00319**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2020** BOPI nr. 1/2020

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

(73) Titular:
• **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. RÂUL 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
A. MORADI GOLSHEIKH, N. M. HUANG, H. N. LIM, R. ZAKARIA, CHUN-YANG ZIN, "ONE-STEP ELECTRODEPOSITION SYNTHESIS OF SILVER-NANOPARTICLE-DECORATED GRAPHENE ON INDIUM-TIN-OXIDE FOR ENZYMELESS HYDROGEN PEROXIDE DETECTION", CARBON 62, PP. 405-412, 2013; CHAODONG HE, LANLAN LIU, ZEGUO FANG, JIA LI, JINBAO GUO, JIE WEI, "FORMATION AND CHARACTERIZATION OF SILVER NANOPARTICLES IN AQUEOUS SOLUTION VIA ULTRASONIC IRRADIATION", ULTRASONIC SONOCHEMISTRY, VOL. 21, PP. 542-548, 2014; CN 102001621 (A)

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



RO 132258 B1

1 Inventția 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
3 60Co-26,5Cr-4,5Mo-0,8Mn-6Nb-0,8Zr.

Este cunoscut din articolul **"One-step electrodeposition synthesis of
5 silver-nanoparticle-decorated graphene on indium-tin-oxide for enzymeless hydrogen
peroxide detection, A. Moradi Golsheikh, N.M. Huang, H.N. Lim, R. Zakaria, Chun-Yang
7 Yin, CARBON62 (2013), pp. 405-412**, un procedeu de depunere a nanoparticulelor de argint
pe electrozi de ITO folosind nanofâșii de oxid de grafenă pentru dispersia particulelor de
9 argint, iar dimensiunea particulelor este controlată prin numărul de cicluri.

De asemenea, este cunoscută din articolul **"Formation and characterization of
11 silver nanoparticles in aqueous solution via ultrasonic irradiation" Chaodong He,
Lanlan Liu, Zeguo Fang, JiaLi, Jinbao Guo, JieWei, Ultrasonics Sonochemistry, Volume
13 21, 2014, pp. 542-548**, sinteza nanoparticulelor antimicrobiene de Ag în soluție apoasă prin
iradierea ultrasonică.

Este cunoscută din cererea de brevet **CN 102001621 (A)** o metodă de preparare a
unei rețele de nanoparticule de argint cu o gamă largă de reglare a frecvenței de rezonanță.

17 Din articolul **"Electrodeposition of silver particles from alkaline aqueous
solutions and their electrocatalytic activity for the reduction of nitrate, bromate and
19 chlorite ions" Casella, I.G., Ritorti, M.,. Electrochim. Acta, 2010, 55, 6462**, este
cunoscută utilizarea metodei potențialului pulsant; dar prin această metodă, folosită singură,
21 nu se pot controla dispersia și forma particulelor de argint.

De asemenea, este cunoscută, din articolul **" Examination of Ostwald ripening în
23 the photocatalytic growth of silver nanoparticles on titanium dioxide coatings"-
Piwohski, I., Spilarewicz-Stanek, K., Kisielewska, A., Kaździola, K., Cichomski, M.,
25 Ginter, J., Appl. Surf. Sci. 2016**, metoda creșterii fotocatalitice, combinată cu depunerea
sol-gel și fenomenul de maturare Oswald, pentru a obține nanoparticule mici (diametre
27 1...3 nm); această metodă prezintă probleme la reproductibilitate deoarece fenomenul de
maturare Oswald afectează numărul și dimensiunea particulelor în timpul expunerii la UV.

29 **Ioniță, D., Dilea, M., Titorencu, C., Demetrescu, L., Merit and demerit effects of
silver nanoparticles in the bioperformance of an electrodeposited hydroxyapatite:
31 nanosilver composite coating, J. Nanoparticle Res., 2012, 14, 10**, prin metoda reducerii
chimice, au obținut nanoparticule de argint pe suprafețe acoperite cu hidroxiapatită; această
33 metodă nu oferă niciun control asupra dispersiei sau a dimensiunilor particulelor de argint.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui implant metalic
35 cu activitate antimicrobiană, rezistență ridicată la coroziune, cost redus.

Metoda conform invenției duce la formarea, pe suprafața electrodului de lucru din
37 aliajul 60Co-26,5Cr-4,5Mo-0,8Mn-6Nb-0,8Zr, a unui strat uniform de particule de argint de
dimensiuni controlabile și distribuție dimensională relativ îngustă, și proprietăți electrochimice
39 și antibacteriene îmbunătățite față de aliajul netratat.

Stratul de nanoparticule de argint pe suprafața unui implant are ca scop obținerea de
41 implanturi metalice cu activitate antimicrobiană, înlocuind cu succes administrarea de
antibiotice post operatoriu. Avantajul procedurii conform invenției este că nanoparticule de
43 argint nu au efecte secundare, așa cum se întâmplă în cazul antibioticelor, nu creează
rezistență și nu au doar proprietăți bactericide, ci și antivirale, rezolvă problema infecțiilor
45 post-implantare și reduc durata tratamentului postoperator.

RO 132258 B1

| | |
|--|----------------|
| Metoda constă în acoperirea suprafeței unui nou aliaj 60Co-26,5Cr-4,5Mo-0,8Mn-6Nb-0,8Zr cu un strat de nanoparticule de argint obținut din soluții de săruri de argint prin metoda electrochimică, și folosirea unui strat autoorganizat de nanosfere de polistiren ca matrice. Se utilizează metoda potențialului pulsant concomitent cu tratamentul și acoperirea suprafeței electrodului cu un strat de nanosfere de polistiren. | 1 3 5 |
| Metoda conform invenției prezintă următoarele avantaje: | |
| - metodele de depunere au un cost redus; | 7 |
| - această depunere crește rezistența la coroziune a suprafeței aliajului; | |
| - creșterea nivelului bunăstării și a confortului membrilor societății, prin scăderea riscului îmbolnăvirilor și evitarea cheltuielilor aferente tratamentelor medicamentoase cu antibiotice; | 9 11 |
| - evitarea infecțiilor recidivante cu germeni mutanți, rezistenți la antibioticele curente; | |
| - metoda folosește substanțe ecologice, deci este nepoluantă. | 13 |
| Discurile metalice (electrozii de aliaj 60Co-26,5Cr-4,5 Mo-0,8Mn-6Nb-0,8Zr) au fost șmirgheluite cu hârtie abrazivă cu granulație crescătoare (800, 1200, 2400, 4000) până când a fost obținută o suprafață lucioasă (fig. 1a, topografie AFM). Discurile șmirgheluite au fost apoi curățate cu apă, etanol și acetonă timp de 10 min fiecare, în baia de ultrasonicare. | 15 17 |
| Discurile au fost supuse unui tratament de suprafață prin imersie într-o soluție de 10^{-1} M Triton X-100. | 19 |
| Fără a permite uscarea discurilor, o picătură de soluție apoasă cu un conținut de 2,5% nanosfere de polistiren (diametru 100 nm) a fost așezată pe suprafață. | 21 |
| După împrăștierea uniformă a soluției de nanosfere de polistiren, și îndepărtarea excesului, discurile astfel acoperite au fost lăsate să se usuce în atmosferă la temperatura camerei. | 23 |
| Electrolitul din care au fost obținute nanoparticulele de argint a fost preparat cu următoarea compoziție: 0,5 mM AgNO_3 și 50 mM KNO_3 . | 25 |
| Pentru depunerea electrochimică a fost utilizat un sistem de trei electrozi: electrodul de lucru - discurile metalice acoperite cu nanosfere de polistiren; electrodul de referință - Ag/AgCl; electrodul auxiliar - electrod de platină. | 27 29 |
| Metoda electrochimică folosită a fost depunerea prin potențial pulsant, aplicând un potențial de -350 mV vs. Ag/AgCl, 100 de pulsuri, durata totală experimentală 4 s folosind un potențiostat Autolab 302N. | 31 |
| După depunerea electrochimică discurile metalice au fost imersate în toluen timp de 2 h, pentru îndepărtarea nanosferelor de polistiren. | 33 |
| Probele au fost în final spălate cu apă deionizată și lăsate să se usuce la temperatura camerei. | 35 |
| <i>Caracterizarea depunerii de nanoparticule de argint</i> | 37 |
| În fig. 1b (topografie AFM) este prezentată suprafața discului metalic de aliaj 60Co-26,5Cr-4,5Mo-0,8Mn-6Nb-0,8Zr acoperit cu nanoparticule de argint obținute conform procedurii descris, în comparație cu suprafața neacoperită, fig. 1a. Se pot observa nanoparticulele de argint care au o dispersie uniformă și dimensiuni apropiate (~150 nm). | 39 41 |
| În absența nanosferelor de polistiren s-a constatat formarea pe suprafață a unor particule de dimensiuni diferite, dar mari (0,5...2 μm), evidențiate în fig. 2 (topografie AFM). | 43 |
| Folosirea unei alte tehnici electrochimice (potențiostatică, aplicând -350 V vs. Ag/AgCl) a dus la formarea nanoparticulelor de argint de mărime satisfăcătoare (150 nm) dar la o dispersie slabă evidențiată în fig. 3 (topografie AFM). | 45 |
| Imaginile topografice AFM au fost analizate statistic, rezultatele fiind rezumate în tabelul 1. Se pot observa diferențe semnificative între probe în ceea ce privește rugozitatea medie. Pornind de la o rugozitate medie de 13 nm în cazul discului polisat (A), se poate observa o creștere pentru proba cu acoperire neuniformă (B), și o scădere a rugozității pentru proba cu acoperire uniformă (C). De asemenea, au fost calculate suprafețele reale ale probelor, dar și procentul de mărire a suprafețelor pentru toate probele analizate. | 47 49 51 |

Tabelul 1

*Mărimi statistice calculate pentru probele de aliaj
60Co-26,5Cr-4,5Mo-0,8Mn-6Nb-0,8Zr*

| Proba | Suprafața proiectată [μm ²] | Suprafața reală [μm ²] | Rugozitate medie [nm] | Mărirea suprafeței (%) |
|-------|---|------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 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 suprafața noului aliaj
60Co-26,5Cr-4,5Mo-0,8Mn-6Nb-0,8Zr*

Valorile medii ale unghiului de contact reprezintă media aritmetică a 3 măsurători separate, și sunt prezentate în tabelul 2. Valorile scăzute ale unghiului de contact (C) pentru proba obținută prin metoda descrisă conform invenției arată acoperirea omogenă a suprafeței 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 (°) |
|-------|----------------------|
| A | 87,435 |
| B | 86,378 |
| C | 18,85 |

Rezistența la coroziune a fost determinată în saliva artificială Carter aplicând un potențial de ±200 mV față de potențialul în circuit deschis. În fig. 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 (μm/an) | Rezistența de polarizare (Ω) |
|-------|-----------------|----------------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------|
| A | -316 | 62 | 18,6 | 1,47 | 654 x 10 ³ |
| B | 5,16 | 9,17 | 2,75 | 0,217 | 2,90 x 10 ⁶ |
| C | -51,6 | 5,17 | 1,55 | 0,122 | 5,37 x 10 ⁶ |

RO 132258 B1

Revendicare

1

Metodă de depunere a nanoparticulelor de Ag pe suprafața unui aliaj, **caracterizată prin aceea că** se acoperă suprafața 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 ca matrice, cu un strat de particule de Ag obținut din soluții de săruri de argint prin metoda electrochimică a potențialului pulsat, rezultând un strat uniform de particule de argint cu dimensiuni controlabile, distribuție dimensională îngustă și proprietăți antibacteriene.

3

5

7

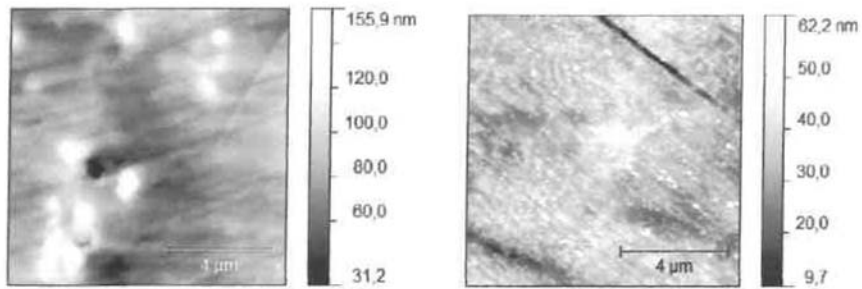


Fig. 1

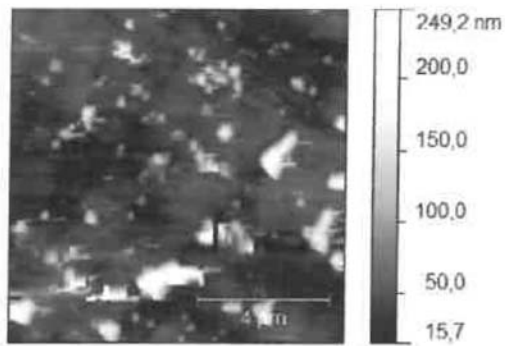


Fig. 2

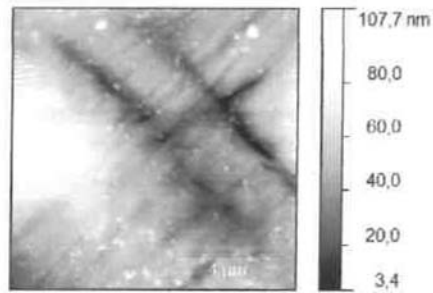


Fig. 3

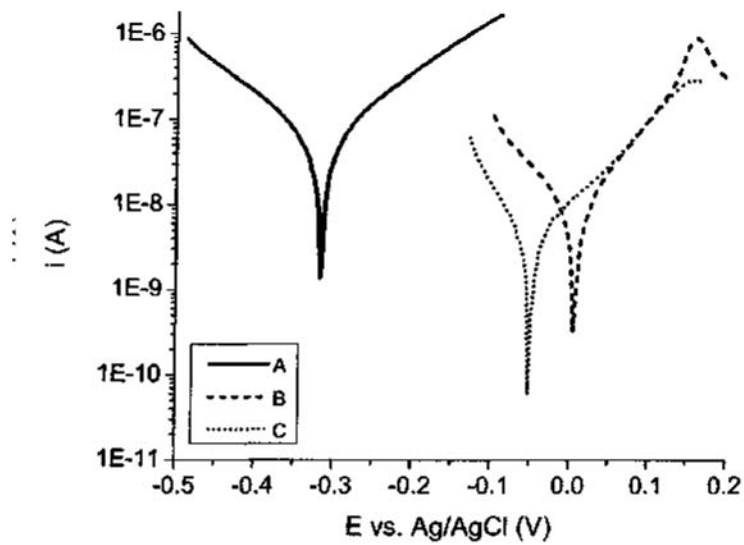


Fig. 4

