



(12)

BREVET DE INVENȚIE

- (21) Nr. cerere: **a 2018 00782**
- (22) Data de depozit: **08/10/2018**
- (45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2022** BOPI nr. **8/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2020 BOPI nr. **4/2020**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU",**
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **SOCOTEANU GRETA MIHAELA,**
ALEEA PLATANULUI NR.2, BL.A 29, SC.1,
AP.1, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• **VODĂ RALUCA DIANA,**
STR.BABA DOCHIA, BL.D1, SC.A, AP.15,
TIMIȘOARA, TM, RO;
• **VIȘINESCU DIANA BEATRICE,**
STR. RĂUL DOAMNEI NR. 4, BL. TD5,
SC. 1, AP. 20, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **CALDERON-MORENO JOSE-MARIA,**
STR. CRÎNGULUI NR. 9-11, AP. 2,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• **ATKINSON IRINA, BD.MIRCEA VODĂ**
NR.48, BL.M 21, SC.1, AP.12, ET.3,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• **CULIȚĂ DANIELA CRISTINA,**
ȘOS. PANTELIMON, NR.256, BL.53, SC.A,
AP.42, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;

• **POPA MARCELA, STR.VLADEASA NR.8,**
BL.C48, SC.A, AP.97, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **MĂRUTESCU LUMINIȚA GABRIELA,**
ALEEA GHE.STALPEANU NR.2, BL.2, SC.1,
ET.3, AP.8, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **CHIFIRIUC MARIANA CARMEN,**
STR. COSTACHE STAMATE NR. 5, BL. A8,
SC. 1, ET. 9, AP. 37, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **CARP OANA, STR.VIITORULUI NR.197,**
BL.42 B, ET.7, AP.28, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
MANJULA G. NAIR, M. NIRMALA, K.
REKHA, A. ANUKALIANI, "STRUCTURAL,
OPTICAL, PHOTO CATALYTIC AND
ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF ZnO AND
Co DOPED ZnO NANOPARTICLES",
MATERIAL LETTERSD, VOL. 65, PP.
1797-1800, 2011; CN 107746071 (A); NEHA
SHARMA, SAVITA JANDAIIKA, SANJEEV
KUMARB, MANSI CHITKARAC AND
INDERJIT SINGH SANDHU, "SYNTHESIS,
CHARACTERISATION AND
ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF
MANGANESE- AND IRON-DOPED ZINC
OXIDE NANOPARTICLE", JOURNAL OF
EXPERIMENTAL NANOSCIENCE, 2015

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR MATERIALE DE ZnO**
DOPATE CU METALE TRANZIȚIONALE ȘI LANTANIDE



RO 134046 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale pe bază de oxid de
zinc dopat cu diverse metale tranziționale și lantanide.

3 Apariția tulpinilor bacteriene și fungice rezistente la substanțele antimicrobiene con-
venționale a direcționat cercetarea spre dezvoltarea de agenți antimicrobieni noi și eficienți,
5 activi față de un spectru larg de agenți patogeni, prin mecanisme diferite de cele ale
antibioticelor.

7 Progresele din domeniul nanotehnologiei, în special posibilitatea de a obține
nanoparticule de diverse forme, organizate în structuri ierarhizate, au condus la dezvoltarea
9 unor noi agenți antimicrobieni, literatura menționând materiale precum ZnO [R. Brayner, R.
Ferrari-Iliou, N. Brivois, S. Djediat, M.F. Benedetti, F. Fievet, *Toxicological impact
11 studies based of Escherichia coli bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal
medium*, Nano Lett., 6, (2006), 866-870], TiO₂ [P.C. Maness, S. Smolinski, D.M. Blake,
13 Z. Huang, E.J. Wolfrum, W.A. Jacoby, *Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂
reaction: toward an understanding of its killing mechanism*, Appl. Environ. Microbiol.,
15 65, (1999), 4094-4098], MgO [T. Jin, Y. He, *Antibacterial activities of magnesium oxide
(MgO) nanoparticles against foodborne pathogens*, J. Nanopart. Res., 13, (2011), 6877-
17 6885], Fe₂O₃ [R.A. Ismail, G.M. Sulaiman, S.A. Abdulrahman, T.R. Marzooq,
19 *Antibacterial activity of magnetic iron oxide nanoparticles synthesized by laser
ablation in liquid*, Mater. Sci. Engin. C, 53, (2015), 286-297] și Ag₂O [A.M. Allahverdiyev,
21 E.S. Abamor, M. Bagirova, M. Rafailovich, *Antimicrobial effects of TiO₂ and Ag₂O
nanoparticles against drug-resistant bacteria and leishmania parasites*, Future
Microbiol., 6, (2011), 933-940].

23 Printre acestea, oxidul de zinc (ZnO), a fost explorat extensiv ca agent antimicrobian,
fiind biocompatibil, netoxic, stabil fotochimic, și nu în ultimul rând, ieftin. Acesta prezintă pro-
25 prietăți bactericide semnificative față de o gamă largă de bacterii gram-negative și gram-
pozitive, inclusiv bacterii sporulate, levuri, mucegaiuri, fiind deja valorificat în diferite aplicații
27 comerciale curente, cum ar fi suprafețe textile, produsele de îngrijire personală (creme,
loțiuni și unguente) și casnică (dezinfectanți).

29 Se cunoaște totodată faptul că, doparea materialelor de ZnO cu metale tranziționale
(Fe, Co, Mn) [R.K. Dutta, P.K. Sharma, R. Bhargava, N. Kumar, A.C. Pandey, *Differential
31 susceptibility of Escherichia coli cells toward transition metal-doped and matrix-
embedded ZnO nanoparticles*, J. Phys. Chem., B, 114, (2010), 5594-5599, G.N. Manjula,
33 M. Nirmala, K. Rekha, A. Anukaliani, *Structural, optical, photocatalytic and
antibacterial activity of ZnO and doped ZnO nanoparticles*, Mater Lett. 65 (2011) 1797-
35 1800, K. Rekha, M. Nirmala, G.N. Manjula, A. Anukaliani, *Structural, optical,
photocatalytic and antibacterial activity of zinc oxide and manganese doped zinc oxide
37 nanoparticles*, Physica B, 405, (2010), 3180-3185, M. Nirmala, A. Anukaliani,
*Characterization of undoped and Co doped ZnO nanoparticles synthesized by DC
39 thermal plasma method*, Physica B, 406, (2011), 911-915, M. Nirmala, A. Anukaliani,
Synthesis and characterization of undoped and TM (Co, Mn) doped ZnO nanoparticles,
41 Mater. Lett. 65 (2011) 2645-2648, M. Nirmala, A. Anukaliani, *Characterization of
undoped and Co doped ZnO nanoparticles synthesized by DC thermal plasma method*,
43 Phys B 406 (2011) 911-915, R.K. Dutta, P.K. Sharma, R. Bhargava, N. Kumar, A.C.
Pandey, *Differential Susceptibility of Escherichia coli Cells toward Transition Metal-
45 Doped and Matrix-Embedded ZnO Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B, 114, (2010), 5594-
5599, și lantanide (La, Er, Nd, Ta, Dy, Ce); [A. Manikandan, E. Manikandan, B.
47 Meenatchi, S. Vadivel, S.K. Jaganathan, R. Ladchumananandasivam, M. Henini, M.

Maaza, J.S. Aanand, Rare earth element (REE) lanthanum doped zinc oxide (La: ZnO) nanomaterials: Synthesis structural optical and antibacterial studies, J. Alloy Comp. 723, (2017), 1155-1161, W. Raza, S.M. Faisal, M. Owais, D. Bahnemann, M. Muneer, Facile fabrication of highly efficient modified ZnO photocatalyst with enhanced photocatalytic, antibacterial and anticancer activity, RSC Adv., 6, (2016), 78335-78350, B.-L. Guo, P. Han, L.-C. Guo, Y.-Q. Cao, A.-D. Li, J.-Z. Kong, H.-F. Zhai, D. Wu, The Antibacterial Activity of Ta-doped ZnO Nanoparticles, Nanoscale Res. Lett. 10 (2015), 336, (7pp), K.M. Kumar, J.G.A. Suganya, G. Tamilarasan, A. Sivasamy, J. Sridevi, Rare earth doped semiconductor nanomaterials and its photocatalytic and antimicrobial activities, J. Environ. Chem. Engin., 6, (2018), 3907-3917, C. Karunakaran, P. Gomathisankar, G. Manikandan, Preparation and characterization of antimicrobial Ce-doped ZnO nanoparticles for photocatalytic detoxification of cyanide, Mater. Chem. Phys., 123, (2010), 585-594]	1 3 5 7 9 11 13
poate conduce la materiale antimicrobiene mult mai eficiente în raport cu corespondenții lor nedopați.	
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, o reprezintă obținerea unor biofilme pe bază de oxid de zinc cu activitate bactericidă și bacteriostatică ridicată.	15
Procedeeul de obținere a unor materiale de ZnO dopate cu metale tranziționale Fe, Co, Mn și lantanide La, Er, Nd, Ta, Dy, Ce înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că are următoarele etape:	17 19
I) obținerea unei matrice oxalice de zinc prin sinteză in situ, în mediul de reacție a anionului oxalat, în prezența acidului azotic, la o temperatură de 90°C timp de maximum 1 h,	21
II) introducerea dopantului printr-o procesare post-sinteză de tipul descompunere hidrolitică, iradiere cu ultrasunete sau tratament hidrotermal, desfășurată la o temperatură cuprinsă în intervalul 60...120°C timp de maximum 192 h,	23
III) tratament termic la temperaturi mai mici sau egale cu 700°C timp de minimum 1 h, în care are loc obținerea oxidilor de zinc dopați cu metale tranziționale și lantanide cu dimensiunea cristalitelor de până la 300 Å.	25 27
Soluția propusă elimină dezavantajele folosirii unor materii prime, aditivi și solvenți scumpi, a unei aparaturi complexe, precum și a unor tratamente termice îndelungate, la temperaturi ridicate, fiind totodată simplă, rapidă, ieftină, reproductibilă și aplicabilă la scară industrială, permițând obținerea unei diversități compoziționale de materiale pe bază de oxid de zinc, atât din punct de vedere al naturii dopantului cât și al concentrației acestuia.	29 31
Prezentul procedeu de obținere al materialelor de oxid de zinc dopate cu metale tranziționale sau lantanice, propune folosirea sărurilor (acetat, azotat, sulfat, clorură, carbonat etc.) ca sursă de zinc, metale tranziționale și respectiv lantanide. Procedeeul implică obținerea unei matrice oxalice de zinc, introducerea dopanților printr-o procesare ulterioară post-sinteză a acesteia, urmată apoi de un tratament termic în vederea obținerii materialelor oxidice finale. Matricea de oxalat de zinc este realizată prin sinteza <i>in situ</i> , în mediul de reacție la temperatura de 90°C a anionului oxalat prin reacția de oxidare a 1,2-etandiolului cu acid azotic și/sau azotați metalici, în cazul în care s-au folosit azotați ca materii prime. Introducerea dopanților, metalelor tranziționale și lantanide, este realizată printr-o procesare post-sinteză de tipul descompunere hidrolitică, iradiere cu ultrasunete sau tratament hidrotermal, efectuată la temperaturi cuprinse în intervalul 60...120°C. Materialele de oxid de zinc dopat cu diverse metale tranziționale sau lantanide sunt obținute în urma unor calcinări ale precursorilor oxalici ce conțin atât zinc cât și cation dopant, la temperaturi mai mici sau egale cu 700°C. Oxizii rezultați sunt mezoporoși cu dimensiuni de cristalite până la 300 Å și	33 35 37 39 41 43 45

RO 134046 B1

1 prezintă activitate bacteriostatică și bactericidă ridicată față de tulpini bacteriene Gram-
negative și Gram-pozitive, sensibile și rezistente în fază de creștere planctonică și aderată,
3 dezvoltate sub formă de biofilme.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

5 - folosirea ca sursă de metal a sărurilor acestora de tipul acetat, azotat, sulfat,
clorură, carbonat, materii prime ieftine și netoxice;

7 - randamentul reacției redox de obținere a matricei oxalice de zinc este de peste
90%;

9 - metalele tranziționale și lantanidele sunt introduse în precursorii oxalici de zinc prin
procesări post-sinteză, de tip descompunere hidrolitică, iradiere cu ultrasunete, tratament
11 hidrotermal, la o temperatură cuprinsă în intervalul 60...120°C, durata de desfășurare a
acestor procesări fiind de la 30 min până la 192 h;

13 - tipul procesării post-sinteză cât și durata acesteia, permit diversificarea proprietăților
materialelor oxidice din punct de vedere al morfologiei, suprafață specifică/porozitate, și
15 caracteristici optice;

17 - tipul procesării post-sinteză cât și durata acesteia, permit variația cantității de
dopanți introdusă;

19 - obținerea oxizilor de zinc dopați cu metale tranziționale și lantanide la temperaturi
egale sau mai mici de 700°C, în timp de cel puțin o oră;

21 - obținerea de nanomateriale oxidice cu suprafețe mezoporoase;

23 - procedeul este simplu, rapid, versatil și reproductibil.

În continuare se prezintă 3 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

25 2,96 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 5,66 ml 1,2-etandiol soluție 3M și 8,86 ml soluție HNO_3
2M sunt introduse într-o capsulă de porțelan. Soluția se omogenizează prin agitare la rece
27 timp de 30 min, după care temperatura de reacție este ridicată la 90°C, timp de o oră pe o
baie de apă. Produsul solid obținut, de culoare albă, se purifică cu acetonă, apoi este uscat
în exicator timp de 24 h. Separat se solubilizează 0,4 g de $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ în 40 ml de apă
29 deionizată, se adaugă 1 g de produs solid alb și se omogenizează prin agitare timp de
jumătate de oră la temperatura camerei, după care soluția se supune unei ultrasonării efec-
31 tuată într-o baie de ultrasonare (35 kHz) timp de 15 minute. Produsul rezultat de culoare roz
deschis este spălat cu etanol și separat prin centrifugare, apoi calcinat la 500°C timp de oră,
33 obținându-se în final un compus de roz pal.

Exemplul 2

35 1,875 g de $ZnCO_3$, 8,55 ml 1,2-etandiol soluție 3M și 40 ml soluție HNO_3 2M sunt
introduse într-o capsulă de porțelan. Soluția se omogenizează prin agitare la rece timp de
37 jumătate de oră, după care temperatura de reacție este ridicată la 90°C, timp de o oră pe o
baie de apă. Produsul solid obținut, de culoare albă, se purifică cu acetonă, apoi este uscat
39 în exicator timp de 24 h. Separat se solubilizează 0,3 g de $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ în 40 ml de
apă deionizată, se adaugă 1 g de produs solid alb și se omogenizează prin agitare timp de
41 30 min la temperatura camerei, după care temperatura se ridică la 70°C, continuându-se
agitarea timp de 96 h. Produsul de culoare roz rezultat este spălat cu etanol și separat prin
43 centrifugare și apoi calcinat la 500°C timp de oră, obținându-se în final un compus de culoare
turcoaz.

Exemplul 3

45 1,875 g de $ZnCO_3$, 8,55 ml 1,2-etandiol soluție 3M și 40 ml soluție HNO_3 2M sunt
47 introduse într-o capsulă de porțelan. Soluția se omogenizează prin agitare la rece timp de
30 min, după care temperatura de reacție este ridicată la 90°C, timp de o oră pe o baie de

RO 134046 B1

apă. Produsul solid obținut, de culoare albă, se purifică cu acetonă, apoi este uscat în exicator timp de 24 h. Soluția apoasă (40 ml) de 0,05 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se introduce într-o incintă de sinteză hidrotermală, în care se adaugă 0,743 g din ZnO obținut anterior. Incinta de sinteză hidrotermală se plasează într-un cuptor și se menține la 150°C pentru 192 h. Produsul rezultat, de culoare portocalie, se spală cu apă și cu etanol și se separă prin centrifugare, apoi se calcinează la 500°C timp de o oră.

1
3
5
7

RO 134046 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a unor materiale de ZnO dopate cu metale tranziționale Fe, Co, Mn și lantanide La, Er, Nd, Ta, Dy, Ce, **caracterizat prin aceea că**, are următoarele etape:

5

I) obținerea unei matrice oxalice de zinc prin sinteză *in situ*, în mediul de reacție a anionului oxalat, în prezența acidului azotic, la o temperatură de 90°C timp de maximum 1 h,

7

II) introducerea dopantului printr-o procesare post-sinteză de tipul descompunere hidrolitică, iradiere cu ultrasunete sau tratament hidrotermal, desfășurată la o temperatură cuprinsă în intervalul 60...120°C timp de maximum 192 h,

9

11 III) tratament termic la temperaturi mai mici sau egale cu 700°C timp de minimum 1 h, în care are loc obținerea oxizilor de zinc dopați cu metale tranziționale și lantanide cu dimensiunea cristalitelor de până la 300 Å.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 392/2022