



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00971**

(22) Data de depozit: **27/11/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/07/2023** BOPI nr. **7/2023**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2020 BOPI nr. **5/2020**

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

(72) Inventatori:
• **LUNGULESCU EDUARD- MARIUS,
STR.PRELUNGIREA GHENCEA NR.285A,
AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SETNESCU RADU, STR.GÂRLENI NR.1,
BL.C 78, SC.1, AP.9, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **LUPU ANA-MARIA,
STR.VALEA CĂLUGĂREASCĂ NR.3, BL.D4,
SC.F, AP.59, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **NICULA NICOLETA OANA,
STR.NICOLAE BĂLCESCU, NR.26, BL.50,
SC.A, AP.2, MIZIL, PH, RO;**
• **MATEESCU CARMEN,
CALEA 13 SEPTEMBRIE NR.102, BL.48 A,
SC.1, ET.7, AP.26, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **UCU ROBERT, ALEEA TERASEI NR.3,
BL.E3, SC.2, AP.35, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ION IOANA, STR.LILIACULUI NR.7B,
SAT PRUNI, MĂGURELE, IF, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 2016289478 (A1); KAWASAKI H.,
"SURFACTANT-FREE SOLUTION-BASED
SYNTHESIS OF METALLIC
NANOPARTICLES TOWARD EFFICIENT
USE OF THE NANOPARTICLES
SURFACES AND THEIR APPLICATION IN
CATALYSIS AND CHEMO-/ BIOSENSING",
NANOTECHNOL. REV. VOL. 2, 2013;
GHAZI O. A., IBRAHIM M. M., ABOU
ELFADL F. I., HOSNI H. M., SHEHATA E.
M., DEGHIEDY N. M., BALBOUL M. R.,
"PEDOT:PSS INCORPORATED SILVER
NANOPARTICLES PREPARED BY GAMMA
RADIATION FOR THE APPLICATION IN
ORGANIC SOLAR CELLS", J. RADIAT.
RESEARCH. APPL. SCI. VOL. 8,
PP. 166-172, 2015; US 9216455 (B2)**

(54) **NANOPARTICULE DE ARGINT CU DISPERSIE
DIMENSIONALĂ ÎNGUSTĂ ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE
A ACESTORA**



RO 134104 B1

1 Invenția se referă la nanoparticule de Ag cu proprietăți controlabile (dimensiune,
dispersie dimensională îngustă și stabilitate ridicată) cu activitate antimicrobiană, precum și
3 la procedeul de obținere a acestora.

5 Astfel de materiale sunt utilizate în diferite aplicații, cum ar fi optoelectronică, senzori,
tehnologii de energii regenerabile și catalizatori, imagistică medicală, agenți biocizi sau
antimicrobieni etc.

7 Un aspect important în stabilirea proprietăților acestor nanomateriale îl reprezintă
controlul dimensiunii particulelor, distribuția particulelor și forma acestora. În consecință,
9 există un interes crescut în dezvoltarea de metode care să permită o sinteză controlată a
nanoparticulelor.

11 Este cunoscută din brevetul **US 9216455 (B2)** o metodă de producere a nano-
particulelor de argint când se prepară o soluție lichidă care conține acid fenazin-1-carboxilic,
13 o sare metalică de argint care are ca rezultat producerea de nanoparticule de argint multiple
atunci când este menținută la aproximativ 28°C, la întuneric.

15 De asemenea, sunt cunoscute din cererea de brevet **US 2016289478 (A1)** dispersii
pe bază de nanoparticule și cerneluri pe bază de dispersii, cu stabilitate și o concentrație
17 mare de nanoparticule de argint, cu o atenție deosebită nanocristalelor coloidale conduc-
toare iar datorită noilor lor proprietăți optoelectronice, fotovoltaice și catalitice, acest lucru le
19 face deosebit de avantajoase pentru aplicații viitoare în domeniul nanoelectronicii, al
celulelor solare, al senzorilor și în domeniul biomedical.

21 Este cunoscută din articolul “**Surfactant-free solution-based synthesis of metallic
nanoparticles toward efficient use of the nanoparticles' surfaces and their application
23 in catalysis and chemo-/biosensing**” - Kawasaki H., *Nanotechnol. Rev.*, **2 (2013)** sinteza
nanoparticulelor de metal când alegerea stabilizatorului și raportul molar al ionilor
25 stabilizator-precursor este foarte importantă pentru controlul formei, dimensiunii și stabili-
tea de dispersie a nanoparticulelor.

27 Este cunoscută de asemenea, din articolul “**Incorporated silver nanoparticles
prepared by gamma radiation for the application in organic solar cells**” - Ghazi O. A.,
29 Ibrahim M. M., Abou Elfadl F. I., Hosni H. M., Shehata E. M., Deghiedy N. M., Balboul
M. R., *PEDOT:PSS . J. Radiat. Research. Appl. Sci.* **8, 166-172, (2015)** o dispersie
31 compusă din poli(3,4-etilendioxitiofen): sulfonatul de polistiren (PEDOT:PSS), utilizată ca strat
tampon pe electrodul din celulele solare organice, iar nanoparticulele de argint (Ag NPs)
33 sunt încorporate în dispersie folosind două strategii diferite, prima este prin reducerea ionilor
de argint în dispersia PEDOT:PSS, iar reducerea chimică a ionilor de argint se realizează
35 folosind borohidru de sodiu. A doua strategie constă în prepararea Ag NP în soluție de
polivinil pirolidonă (PVP) folosind iradierea gamma, apoi adăugarea lor la dispersia
37 PEDOT:PSS.

39 Metalele tranziționale la nivel nano prezintă proprietăți fizice și chimice unice care le
deosebesc de omologii lor tradiționali microstructurați și fac posibile aplicații de tipul celor
mai sus menționate [Du C., Ao Q., Cao N., Yang L., Luo W., Cheng G., “**Facile synthesis
41 of monodisperse ruthenium nanoparticles supported on graphene for hydrogen
generation from hydrolysis of ammonia borane**”, *Int. J. Hydrog. Energy* **40, 6180-6187,**
43 **(2015)**, Kuila T., Bose S., Mishra, A. K. Khanra, P. Kim, N. H. Lee J. H., “**Chemical
functionalization of graphene and its applications**”, *Prog. Mater. Sci.* **57, 1061-1105**
45 **(2012)**; Marquardt D., Vollmer C., Thomann R., Steurer P. Mulhaupt R. Redel E. Janiak
C., “**The use of microwave irradiation for the easy synthesis of graphene-supported
47 transition metal nanoparticles in ionic liquids**”, *Carbon* **49, 1326-1332, (2011)**].

RO 134104 B1

Nanoparticulele metalice (Np) sunt caracterizate prin compoziție chimică, formă, dimensiune și monodispersie diferite. Pentru a modifica aceste caracteristici, sunt cunoscute trei tipuri de metode de sinteză: chimice, fizice și biologice [Yashiro K., “*Microbial Synthesis of Noble Metal Nanoparticles Using Metal Reducing Bacteria*”, *Journal of the Society of Powder Technology.*, 43 (7), 515-521, (2006)].

Nanoparticulele metalice pot fi obținute în fază gazoasă, solidă și lichidă [Madou M. J., “*Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology: From MEMS to Bio-MEMS and Bio-Nems: manufacturing techniques and applications*”, Boca Raton, FL: CRC Press. Inc. (2011)]. În fază lichidă, nanoparticulele sunt sintetizate chimic în soluții coloidale ce conțin precursori, agent de reducere, agent de acoperire și solvent [Abedini A., Daud A. R., Hamid M. A. A., Othman N. K., Saion E., “*A review on radiation-induced nucleation and growth of colloidal metallic nanoparticles*”, *Nanoscale Research Letters*, 8, 474-484, (2013)].

Coloizii sunt suspensii ale unei faze, solidă sau lichidă, într-o a doua fază lichidă. Majoritatea metodelor de obținere a coloizilor metalici sunt bazate pe reducerea unui precursor - ion metalic, în soluție în prezența unui agent de stabilizare. Dintre acestea, cele mai utilizate tehnici sunt: termoliza [Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J., “*Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles*”, *Chem Rev-Columbus*, 104, 3893-3946, (2004)], reducerea chimică [James C., “*The Preparation of Palladium Nanoparticles: Controlled particle sizes are key to producing more effective and efficient materials*”, *Platinum Metals Rev.* 56 (2), 83-98, (2012)], sinteză electrochimică [Starowicz M., Stypula B., Banas J., “*Electrochemical synthesis of silver nanoparticles*”, *Electrochemistry Communications.*, 8 (2), 227-230, (2006)], microemulsii [Hoefelmeyer J.D., Liu H., Somorjai G.A., Tilley T.D., “*Reverse micelle synthesis of rhodium nanoparticles.* *J. Colloid Interface Sci.* 309, 86-93 (2007)], ablație laser [Amendola V. Meneghetti M., “*Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles*”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 3805-3821 (2009)], microunde [Liu Z., Lee Y. Y., Chen W., Han M., Gan L.M., “*Physical and electrochemical characterizations of microwave-assisted polyol preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles*”. *Langmuir*, 20.1, 181-187, (2004)], sinteza biologică: bacterii, fungi, plante [K. B. Narayanan, N. Sakthivel, “*Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes*”, *Adv. Coli. Interf. Sci.* 156 1-13. (2010)], s.a. Toate aceste metode de sinteză prezintă dezavantajul că implică utilizarea de agenți de reducere toxici și/sau cu risc biologic ridicat pentru mediul înconjurător, iar pentru protejarea acestuia este necesară dezvoltarea de metode curate, prietenoase mediului de sinteză. Alt dezavantaj al sintezelor clasice este dat de dificultatea de a obține nanoparticule metalice cu proprietăți controlabile, reproductibile (dimensiune, dispersie îngustă și stabilitate ridicată), precum și obținerea unor cantități mici de nanoparticule, ceea ce conduce la costuri ridicate ale procesului de sinteză.

Sunt cunoscute, de asemenea, căi de sinteză în care se utilizează energia unor radiații electromagnetice din diferite domenii spectrale, cum ar fi radiația laser sau microundele, însă aceste căi fizice de sinteză prezintă dezavantaje cum sunt consumul mare de materii prime, pierderile mari, precum și temperaturile ridicate care le fac neatractive pentru multe aplicații.

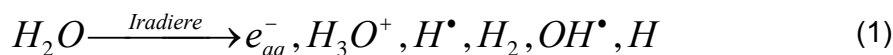
A fost propusă și o cale radiochimică de sinteză care implică utilizarea energiei radiațiilor ionizante. Astfel, Eghbalifam și colab. [Eghbalifam N., Frounchi M., Dadbin. “*Antibacterial silver nanoparticles in polyvinyl alcohol/sodium alginate blend*”

1 **produced by gamma irradiation**", *Int. J. Biol. Macromol.* **80**, 170-178, (2015)] au obținut
 2 nanoparticule de Ag prin iradierea unei soluții de AgNO₃ (diverse concentrații) la doze de
 3 iradiere cuprinse între 5-15 kGy, folosind ca agent de stabilizare PVA/alginat de sodiu. Acest
 4 procedeu prezintă însă dezavantajul că conduce la particule de dimensiuni mari cu un grad
 5 ridicat de polidispersie și stabilitate în timp scăzută.

6 Dezavantaje similare prezintă și procedeul propus în lucrarea [Siliman Y.S.,
 7 "**Gamma-radiation induced svththesis of silver nanoparticles in gelatin and its**
 8 **application for radiotherapy dose measurements**", *Radiat. Phys. Chem.* **102**, 60-67
 9 (2014)], în care au fost obținute nanoparticule de Ag pornind de la precursor de AgNO₃ și
 10 iradiere în prezența gelatinei.

11 Principiul metodei de sinteză propus se bazează pe radioliza soluțiilor apoase,
 12 radiațiile ionizante transferând către materialul iradiat o cantitate foarte mare de energie, cu
 13 câteva ordine de mărime mai mare decât energia medie necesară ruperii oricărei legături
 14 chimice, transferul fiind astfel neselectiv .

15 Interacția energiei radiației ionizante cu soluția apoasă a ionilor de Ag induce
 16 ionizarea și excitarea solventului și conduce la formarea de specii radiolitice, în special
 17 electronul hidratat și atomi de H[•].



21 Aceste specii sunt agenți de reducere puternici cu potențialele redox E₀ (H₂O/e_{aq}⁻)
 22 = -2,87 V_{NHE} și E₀ (H⁺/H[•]) = -2,3 V_{NHE} [Rojas J., Castano C., "**Production of palladium**
 23 **nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes by gamma irradiation**",
 24 *Radiat. Phys. Chem.* **81**, 16-21 (2012)] și pot reduce ionii de Ag din soluție la particule de
 25 Ag zero-valente.

26 Radicalii hidroxil (OH[•]), induși la radioliza apei, cu un potențial redox E₀ (OH[•]/H₂O)
 27 = +2,8 V_{NHE} pot oxida ionii sau atomii la stări de oxidare ridicate. Pentru a evita acest lucru
 28 este necesară introducerea în soluțiile de precursori a unor captori de radicali OH[•], precum
 29 alcoolii primari sau secundari.

30 Scopul invenției este de a înlătura dezavantajele mai sus menționate ale metodelor
 31 fizice și chimice, printr-un procedeu care să asigure un consum rezonabil de materii prime,
 32 pierderi scăzute, randament și selectivitate înaltă (nivel redus al deșeurilor și materiilor prime
 33 netransformate), în condițiile utilizării unor reactivi netoxici sau dăunători pentru mediu.

34 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a obține nanoparticule de argint
 35 cu dimensiuni mici, cu distribuție dimensională îngustă, stabilitate ridicată în soluție și
 36 activitate biocidă mare, cu consum eficient al materiilor prime, un randament mare și selec-
 37 tivitate ridicată în transformarea precursorului ionic.

38 Nanoparticulele de argint conform invenției sunt obținute prin iradierea cu radiații γ
 39 a unei soluții apoase a unui precursor (sare solubilă de argint), care conține un cuplu de
 40 agenți de acoperire și stabilizare a nanoparticulelor constituit dintr-un polimer solubil (cum
 41 ar fi PVA, PVP) și un compus de forma R-OH_x (unde R = alchil sau iso-alchil, fenil substituit,
 42 iar x = 1, 2) solubil sau parțial solubil în apă, cel din urmă jucând rolul de captor de radicali
 43 liberi prevenind oxidarea nanoparticulelor formate la ioni Ag⁺.

44 Invenția prezintă următoarele avantaje:

45 - metoda propusă de obținere a nanoparticulelor de Ag este simplă și rapidă și poate
 fi realizată la presiunea și temperatura ambiantă;

RO 134104 B1

- sinteza nanoparticulelor are loc în soluție apoasă, ceea ce permite controlul precis al parametrilor în orice punct al reactorului (concentrație, temperatură, doză), asigurând reproductibilitatea procesului;	1
- sinteza nu necesită utilizarea de agenți chimici de reducere toxici sau cu risc biologic ridicat, principalul agent reducător în absența oxigenului fiind electronul hidratat care prezintă un potențial de reducere foarte mare;	3
- Np Ag obținute prezintă o dispersie uniformă și stabilitate în timp ridicată (de ordinul anilor);	5
- procedeul de sinteză propus permite obținerea la un preț scăzut a unor cantități mari de Np Ag cu dimensiune și structură controlabilă, putând fi aplicat la scară industrială;	7
- dimensiunea medie a nanoparticulelor și distribuția dimensională depind în mod critic de un număr redus de parametri care pot fi controlați cu ușurință, anume doza de iradiere și concentrațiile agentului de stabilizare și a ionilor de Ag și raportul acestor concentrații.	9
Se dau mai jos 4 exemple de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1...7, care reprezintă:	11
- fig. 1, schema tehnologică a procesului de obținere a nanoparticulelor de argint;	13
- fig. 2, spectrele UV-Vis ale sistemelor Ag/PVP/BHT, Ag/PVP și Ag/BHT;	15
- fig. 3, spectrele UV-Vis înregistrate pe sistemul coloidal Ag/PVP/Aip în funcție de doza de iradiere;	17
- fig. 4, activitatea antimicrobiană a sistemului coloidal Ag/PVP/Aip în funcție de doza de iradiere;	19
- fig. 5, spectrele UV-Vis înregistrate pe sistemul coloidal Ag/PVA/Aip în funcție de doza de iradiere;	21
- fig. 6, activitatea antimicrobiană a sistemului coloidal Ag/PVA/Aip în funcție de doza de iradiere;	23
- fig. 7, stabilitatea în timp a sistemului coloidal Ag/PVA/Aip.	25
Exemplul 1	27
În scopul sintezei radiochimice conform invenției, se folosește următoarea succesiune de operații (fig. 1):	29
- prepararea soluției apoase a precursorului (soluția A), care implică dozarea precursorului; dizolvarea se execută cu agitator magnetic la temperatura ambiantă;	31
- prepararea soluției apoase a cuplului de agenți de acoperire și stabilizare (polimer solubil + compus $R(OH)_x$ (soluția B), care implică dozarea componentelor în corelație cu cantitatea de precursor; dizolvarea polimerului solubil se efectuează la 70°C cu agitator magnetic; dizolvarea compusului $R(OH)_x$ se face la temperatura ambiantă, după răcirea soluției de polimer, cu agitator magnetic; pentru substanțele $R(OH)_x$ care au solubilitate mică în apă, se prepară inițial o soluție alcoolică (în etanol) din care se preia o cantitate corespunzătoare realizării amestecului cu polimerul;	33
- prepararea amestecului de reacție (amestecarea soluțiilor A și B) care implică dozarea celor două soluții în raportul prestabilit și controlul și corecția pH (8-9) și dezaerarea sistemului (eliminarea oxigenului prin barbotare de N_2 sau Ar timp de 30 min); amestecarea se realizează la 50°C cu agitator magnetic, timp de 1 h;	35
- expunerea la iradiere (Doza debit: 1,1 kGy/h) a amestecului de reacție într-un recipient de sticlă închis ermetic, învelit în folie de aluminiu; implică stabilirea și controlul dozei de iradiere (calibrarea dozei de expunere se poate face periodic cu un dozimetru de tip Fricke, RTL, ECB, alanină ș.a.m.d);	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 134104 B1

1 - caracterizarea dimensională și a activității biocide a produsului obținut. Se
realizează prin măsurători specifice, cunoscute, cum sunt spectroscopie UV-vis, SEM, DLS,
3 precum și prin teste de activitate antimicrobiană.

Exemplul 2

5 Folosind procedura descrisă la exemplul 1, se prepară:
- 100 ml soluția (A) cu concentrația de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l AgNO₃ în apă deionizată;
7 - 1000 ml soluție (B) cu concentrația de 4% polivinilpirolidona (PVP) și 0,5% 2,6-
diterțbutil-4-metil-fenol (BHT); inițial, BHT a fost dizolvat în 4 mL de etanol;
9 - s-a obținut amestecul de reacție, folosind 10 mL soluție A și 14 ml soluție B, restul
soluțiilor preparate fiind stocate la întuneric și temperatură scăzută (5°C); pH-ul s-a reglat la
11 8,5 prin adăugare de soluție de NaOH (1%); dezaerarea s-a făcut cu Ar timp de 30 min la
un debit de 50 ml/min;

13 - expunerea la iradiere s-a făcut la o doză totală de 30 kGy.
După iradiere, s-a obținut un sistem coloidal, stabil de culoare galben-verzuie.
15 Proprietățile acestui material sunt ilustrate în fig. 1 cu ajutorul spectrului UV-vis din care
rezultă că maximul SPR (surface plasmon resonance) este situat la 400 nm, ceea ce cores-
17 punde unei dimensiuni medii de circa 20 nm, confirmată și prin măsurătorile DLS (dynamic
light scattering). Din semilățimea picului SPR, rezultă că dispersia dimensională este îngustă
19 (FWHM = 54,6 nm).

21 Activitatea antimicrobiană a acestui material a fost testată prin expunerea la
Staphylococcus sp. și *Pseudomona aeruginosa*, prezentând o zonă de inhibiție cuprinsă între
22-28 mm.

23 Pentru a ilustra rolul cuplului de stabilizatori, s-au realizat și caracterizat sisteme
similare, în care a fost prezent doar unul dintre agenți. Rezultatele obținute, arătate în tabelul
25 1 ilustrează edificator rolul cuplului de agenți propus conform invenției.

Caracteristicile nanoparticulelor de argint obținute conform exemplelor 1 și 2

Tabelul 1

Sistemul	Maximul SPR (nm)	FWHM (nm)	Diametru mediu din DLS (nm)
Ag/PVP/BHT	400	546	20
Ag/BHT	442	154	80
Ag/PVP	482	210	98

33 Se observă că valorile maximului SPR și ale semilățimii FWHM, precum și
35 caracteristicile dimensionale determinate prin DLS sunt considerabil mai mici pentru sistemul
Ag/PVP/BHT conform invenției.

Exemplul 3

37 Folosind procedura descrisă la exemplul 1 și 2 se prepară:
39 - 100 ml soluția (A) cu concentrația de $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L AgNO₃ în apă deionizată;
- 1000 ml soluție (B) cu concentrația de 4% polivinilpirolidona (PVP) și alcool
41 izopropilic în raport volumic de 1/5;
- s-a obținut amestecul de reacție, folosind 5 mL soluție A și 25 ml sol B, restul
43 soluțiilor preparate fiind stocate la întuneric și temperatură scăzută (5°C); pH-ul s-a reglat la
8,5 prin adăugare de soluție de NaOH (1%); dezaerarea s-a făcut cu Ar timp de 30 min la
45 un debit de 50 ml/min;

- expunerea la iradiere s-a făcut la diferite doze de iradiere: 5, 30, 60, 100 kGy.

RO 134104 B1

În urma iradierii sau obținut soluții de culoare galben-brun, iar caracteristicile nanoparticulelor de argint sunt prezentate în tabelul 2. Activitatea antimicrobiană a nanoparticulelor de argint a fost testată prin expunerea la o specie de *Staphylococcus Sp.*, obținându-se zone de inhibiție cuprinse între 18 și 31 mm (fig. 5). Diametrul zonei de inhibiție rezultat este comparabil ca activitate antimicrobiană [22] cu cel al antibioticelor de tip β -lactamice, precum penicilina (≥ 29 mm pentru 10 UI), oxacilinei (≥ 22 mm pentru 35 μ g); antibiotice de tip aminoglicozidice precum gentamicina (≥ 15 mm pentru 10 μ g), kanamicina (≥ 18 mm pentru 30 μ g), tobramicina (≥ 15 mm pentru 10 μ g); antibiotice de tip macrolide precum azitromicina (≥ 18 mm pentru 15 μ g), eritromicina (≥ 23 mm pentru 15 μ g).

Caracteristicile nanoparticulelor de argint obținute conform exemplelor 1 și 3

Tabelul 2

Doza de iradiere (kGy)	Maximul SPR (nm)	FWHM (nm)	Diametru mediu din DLS (nm)
5	406	67,3	42
30	398	86,5	4,7
60	399	88,1	2,3
100	397	90,0	3,5

Exemplul 4

Folosind procedura descrisă la exemplu 1 și 3 se prepară:

- 100 ml soluția (A) cu concentrația de $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l AgNO_3 în apă deionizată;
- 1000 ml soluție (B) cu concentrația de 6% alcool polivinilic (PVA) și alcool izopropilic în raport volumic de 1/5;
- s-a obținut amestecul de reacție, folosind 5 mL soluție A și 25 ml sol B, restul soluțiilor preparate fiind stocate la întuneric și temperatură scăzută (5°C); pH-ul s-a reglat la 8,5 prin adăugare de soluție de NaOH (1%); dezaerarea s-a făcut cu Ar timp de 30 min la un debit de 50 ml/min;
- expunerea la iradiere s-a făcut la diferite doze de iradiere: 5, 30, 60, 100 kGy.

În urma iradierii sau obținut soluții de culoare galben-brun, iar caracteristicile nanoparticulelor de argint sunt prezentate în tabelul 3. Activitatea antimicrobiană a nanoparticulelor de argint a fost testată prin expunerea la o specie de *Staphylococcus Sp.*, obținându-se zone de inhibiție cuprinse între 20-26 mm (fig. 6). Aceste nanoparticule au prezentat și activitate antifungică (la un amestec de fungi pe bază de *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aureobasidium pullulans*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium ochrochloron*, *Paecilomyces variotii*, *Scopulariopsis brevicaulis*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*).

Soluțiile prezintă stabilitate mare în soluție apoasă la un an de la obținere (fig. 7), similar sistemului din exemplul 3.

Caracteristicile nanoparticulelor de argint obținute conform exemplelor 1 și 4

Tabelul 3

Doza de iradiere (kGy)	Maximul SPR (nm)	FWHM (nm)	Diametru mediu din DLS (nm)
5	410	112,3	30
30	407	110,2	25
60	408	112,4	23
100	405	96,8	20

RO 134104 B1

Revendicări

1

3

1. Nanoparticule de Ag cu dispersie dimensională îngustă, **caracterizate prin aceea că**, sunt obținute prin expunerea la iradiere a unor sisteme formate din sare-precursor de ioni de Ag și un cuplu de agenți de acoperire și stabilizare pe bază de polimer solubil în apă (PVA, PVP) și un compus de forma $R(OH)_x$ (unde R = alchil sau iso-alchil, fenil substituit, iar $x = 1, 2$) solubil sau parțial solubil în apă, cel din urmă jucând rolul de captor de radicali liberi prevenind oxidarea nanoparticulelor formate la ioni Ag^+ , cu maxime de absorbție cuprinse între 390-482 nm, cu dimensiuni medii cuprinse între 2-90 nm, cu stabilitate ridicată în timp, cu dispersie îngustă și cu activitate antifungică (la un amestec de fungi pe bază de *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aureobasidium pullulans*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium ochrochloron*, *Paecilomyces variotii*, *Scopulariopsis brevicaulis*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum* și antibacteriană ridicată (*Staphylococcus Sp.*).

11

13

15

2. Procedeu de obținere prin sinteză radiochimică a nanoparticulelor de Ag, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, sisteme formate din sare-precursor de ioni de Ag se introduc într-o soluție apoasă formată din cuplu de agenți de acoperire și stabilizare pe bază de polimer solubil în apă (PVA, PVP) și un compus de forma $R(OH)_x$ (unde R = alchil sau iso-alchil, fenil substituit, iar $x = 1,2$ prin agitare magnetică la temperatura ambiantă obținându-se o soluție apoasă de ioni de Ag cu concentrații cuprinse între $0,5 \times 10^{-3}$ și 25×10^{-3} mol/L, omogenizarea soluției la 50°C, timp de 1 h, reglarea pH la 8-9 prin adăugare de soluție de NaOH, dezaerarea soluției cu N_2 sau Ar pentru eliminarea O_2 , timp de 30 min, urmată de iradierea la o doză debit de 1,1 kGy/h, la doze integrale cuprinse între 0...100 kGy rezultând nanoparticule de Ag.

17

19

21

23

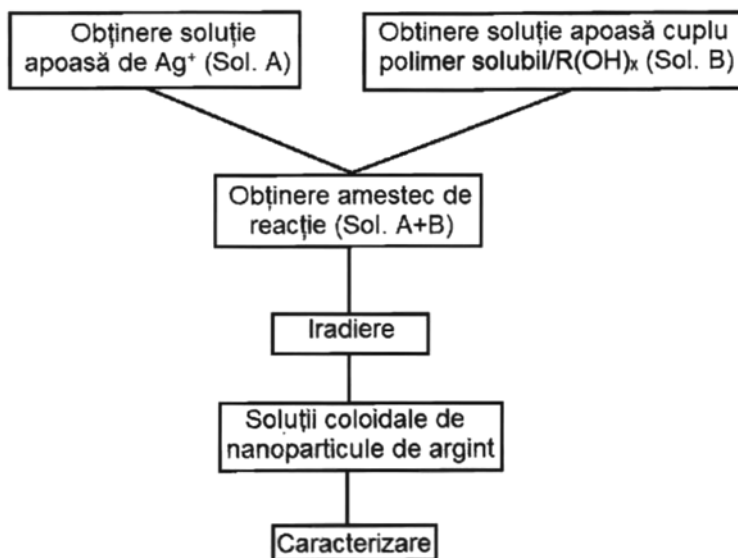


Fig. 1

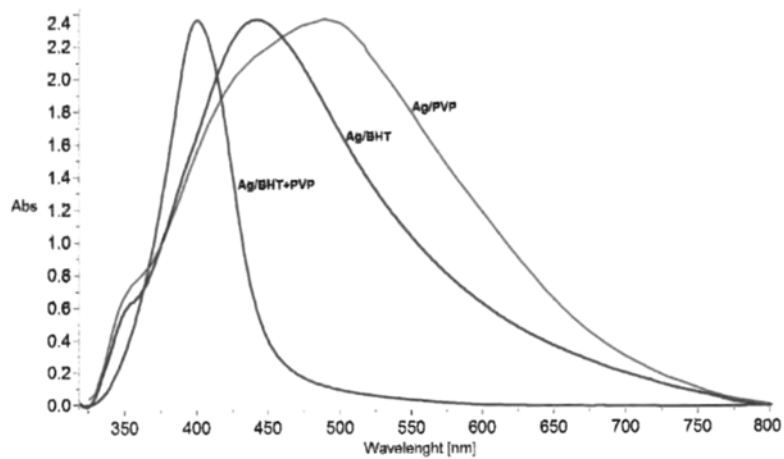


Fig. 2

(51) Int.Cl.

B22F 9/24 (2006.01),

C01G 5/00 (2006.01)

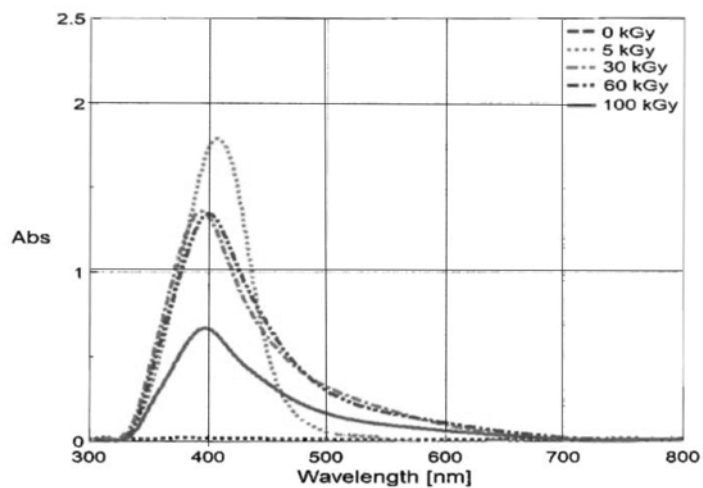


Fig. 3

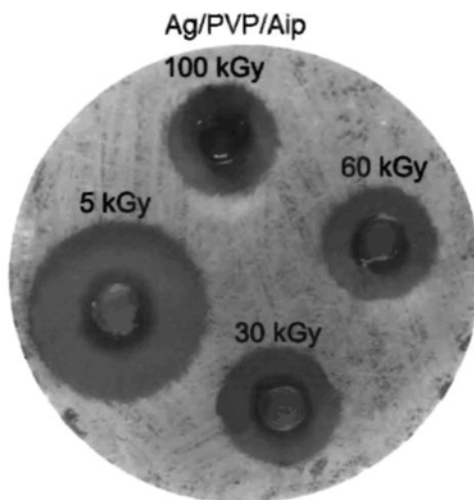


Fig. 4

(51) Int.Cl.

B22F 9/24 (2006.01);

C01G 5/00 (2006.01)

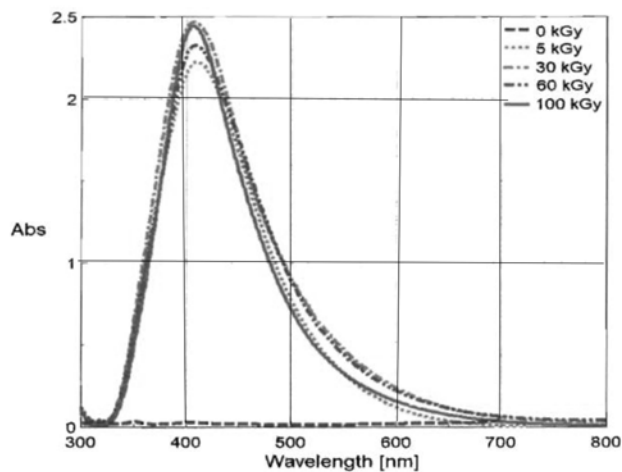


Fig. 5

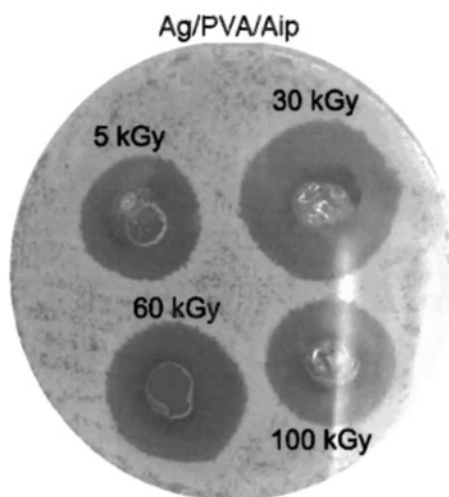


Fig. 6

(51) Int.Cl.

B22F 9/24 (2006.01);

C01G 5/00 (2006.01)

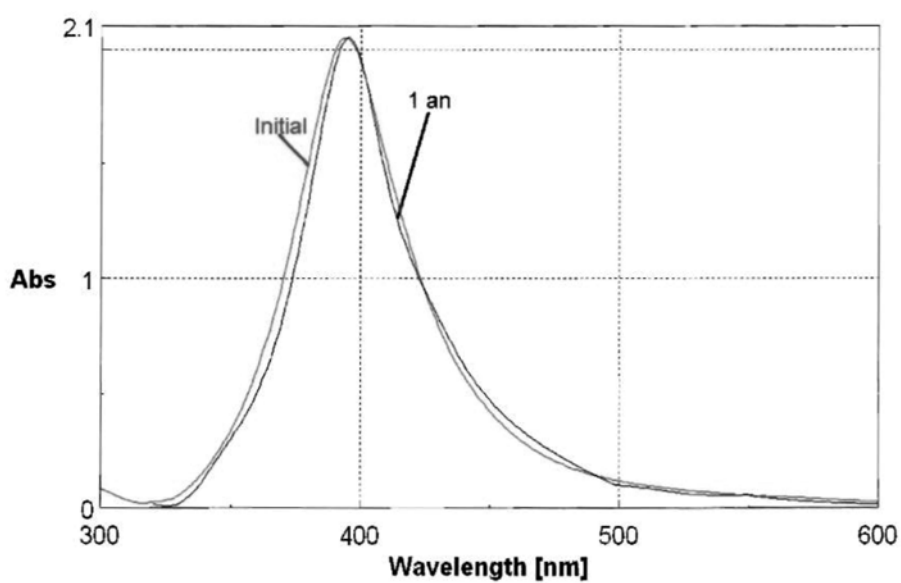


Fig. 7



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 283/2023