



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00391**

(22) Data de depozit: **08/07/2020**

(41) Data publicării cererii:
28/01/2022 BOPI nr. **1/2022**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR,
STR. ATOMIȘTILOR NR. 405A,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **PREDA NICOLETA ROXANA,
CALEA GRIVIȚEI, NR.152, ET.4, AP.18,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **COSTAS LILIANA-ANDREEA,
STR.VÎLCELE NR.9, AP.7, FOCȘANI, VN,
RO;**
• **BEREGOI MIHAELA, STR.NOVACI,
NR.12, BL.P61, SC.1, ET.2, AP.7,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ENCULESCU IONUȚ-MARIUS,
STR.DESPINA DOAMNA NR.20,
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO**

(54) **PROCEDEU DE FUNCȚIONALIZARE A UNOR MEMBRANE
NATURALE EXTRASE DIN COJI DE OU CU MATERIALE
ANORGANICE NANOSTRUCTURATE PRIN PULVERIZARE
CATODICĂ CU MAGNETRON ÎN RF**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de funcționalizare a unor membrane naturale extrase din coji de ou cu materiale anorganice nanostructurate prin pulverizare catodică cu magnetron în radiofrecvență RF, membranele astfel funcționalizate fiind utilizate pentru aplicații în biomedicină, fotocataliză și biosenzoristică. Procedeu conform invenției constă în extragerea membranelor din coji de ou prin exfoliere mecanică, spălarea și uscarea acestora prin fixare mecanică între două cadrane de inox, urmată de funcționalizarea membranelor cu materiale anorganice nanostructurate sub formă de filme de Ag, ZnO sau CuO sau cu filme decorate cu nanoparticule ZnO - Ag, CuO - Ag, ZnO - CuO sau CuO - ZnO prin pulverizare catodică cu magnetron în RF, procesul de depunere a filmelor realizându-se în atmosferă de Ar, cu puterea aplicată pe magnetron de 30 W (Ag) sau 100 W (ZnO, CuO), presiunea în camera de depunere de $4,6 \times 10^{-3}$ mbar (Ag) sau $5,4 \times 10^{-3}$ mbar (ZnO, CuO), timpul de depunere este de 1 oră

(Ag) sau 3 ore (ZnO, CuO), iar procesul de decorare a filmelor de oxizi metalici cu nanoparticule se realizează tot în atmosferă de Ar, cu puterea aplicată pe magnetron de 30 W (Ag) sau 100 W (ZnO, CuO), presiunea în camera de depunere fiind de $4,6 \times 10^{-3}$ mbar (Ag) sau $5,4 \times 10^{-3}$ mbar (ZnO, CuO) cu timpul de depunere de 4 minute (Ag) sau 6 minute (ZnO, CuO), în procesul de funcționalizarea membranelor naturale extrase din coji de ou putând fi utilizate și alte materiale anorganice nanostructurate sub formă de filme ca de exemplu TiO_2 , TiO_2 -Ag sau ZnO - TiO_2 , precum și alte materiale anorganice nanostructurate depuse simultan din două ținte comerciale sub formă de filme ca de exemplu ZnO - dopat cu Ag, Ti, CuO sau TiO_2 , CuO - dopat cu Ag, Ti, ZnO sau TiO_2 , și TiO_2 - dopat cu Ag, ZnO sau CuO.

Revendicări: 3
Figuri: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a 22	de 39/
Data depozit	08-07-2020

13

DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENȚIE

Titlu:

Procedeu de funcționalizare a unor membrane naturale extrase din coji de ou cu materiale anorganice nanostructurate prin pulverizare catodica cu magnetron in RF

Elaborat de:

Nicoleta Preda, Andreea Costas, Mihaela Beregoi, Ionut Enculescu

Invenția descrie un procedeu de funcționalizare a unor membrane naturale extrase din coji de ou cu materiale anorganice nanostructurate prin pulverizare catodica cu magnetron in radiofrecvența (RF) pentru aplicații în biomedicină, fotocataliză, biosenzoristică.

În ultimii ani, datorită intensificării interesului privind posibilitatea valorificării unor deseuri organice de origine vegetală sau animală (ex. coji de ou, coji de fructe, frunze de plante medicinale, reziduuri din boabe de cafea, etc.) sub forma "recuperării" acestora ca bio-platforme în generarea de nanomateriale au fost create premisele unei economii circulare. Astfel, pot fi aduse îmbunătățiri semnificative calității mediului și în același timp pot fi exploatare avantajele incontestabile ale utilizării nanomaterialelor în domenii precum fotocataliză, purificarea apelor reziduale, senzoristică, biomedicină, etc. [P. Samaddar, Y.S. Ok, K.-H. Kim, E.E. Kwon, D.C.W. Tsang, Synthesis of nanomaterials from various wastes and their new age applications, Journal of Cleaner Production 197 (2018) 1190].



Membranele naturale din cojile de ou (considerate unele dintre cele mai abundente deseuri in industria alimentara) sunt caracterizate de o structura fibroasa tridimensionala, fibrele fiind formate in proportie de 80 – 85 % din proteine, din aceste procente 10 % fiind de tip colagen (tip I, V, X) si 70 – 75 % alte tipuri de proteine si glicoproteine (acid hialuronic, glucozamina) [M. Balaz, Eggshell membrane biomaterial as a platform for applications in materials science, Acta Biomaterialia 10 (2014) 3827]. Datorita acestei structuri fibroase proteice, membranele prezinta caracteristici speciale precum biocompatibilitate, porozitate ridicata, suprafata specifica mare, capacitate mare de absorbtie, permeabilitate ridicata, rezistenta mecanica buna, stabilitate termica si flexibilitate ce le fac extrem de atragatoare pentru “recuperarea” ca bio-platfome in fabricarea unor materiale cu valoare adaugata ridicata. Trebuie mentionat faptul ca, biocompatibilitatea este principala proprietate responsabila de potentialul urias al acestor membrane naturale in biomedicina pentru aplicatii vizand schelete pentru regenerarea tisulara, suporturi pentru eliberarea controlata de medicamente, comprese hemostatice si pansamente pentru tratamentul ranilor cutanate, implanturi artificiale, etc. Progresele semnificative inregistrate recent in valorificarea acestor bio-deseuri, abundente la nivel industrial, sunt evidentiata de patente focalizate pe: i) procedeu de separare al membranelor din cojile de ou [V. Vlad, Eggshell membrane separation method, US 8056844 B2 (2011)]; ii) proprietatile antiinflamatoare ale membranelor [D.P. DeVore, F.D. Long, Anti-inflammatory activity of eggshell membrane and processed eggshell membrane preparations, US 8580315 B2 (2013)]; iii) utilizarea membranelor sub forma de micropulbere in pansamente pentru vindecarea ranilor [R. Schmidt, H.P. Suso, E. Kenny, Micronized eggshell membrane particles and the use thereof to promote the healing of wounds, EP 3212204 B1 (2019) si US 0319629 A1 (2017)].

Recent diferite studii academice au fost focalizate pe utilizarea membranelor naturale extrase din cojile de ou ca bio-platfome in procedee de functionalizare ce permit pastrarea structurii tridimensionale poroase a membranelor prin metode umede (solutii) si metode uscate (vid). De exemplu, membranele au fost acoperite cu nanostructuri anorganice de tip metal (Au, Ag, Cu, Ag-Cu), oxid metalic (ZnO) sau sistem oxid metalic-metal (ZnO-Ag). Uzual, functionalizarea membranelor cu nanostructuri metalice prin metode umede implica doua abordari: i) imersarea membranei intr-o solutie continand o sare metalica precursora (ex. HAuCl_4 , AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) si ulterior reducerea, spontana sau in prezenta unui agent reductor (ex. NaBH_4), a ionilor metalici adsorbiti pe suprafata membranei si ii) sinteza nanoparticulelor metalice prin metoda reducerii chimice a sarurilor metalice si ulterior adsorbtiia nanoparticulelor metalice pe suprafata membranei prin imersarea acesteia intr-o

suspensie continand nanoparticulele. De exemplu, functionalizarea membranelor cu nanoparticule de Ag a fost realizata prin ambele metode [M. Liu, G. Luo, Y. Wang, R. Xu, Y. Wang, W. He, J. Tan, M. Xing, J. Wu, Nano-silver-decorated microfibrillar eggshell membrane: processing, cytotoxicity assessment and optimization, antibacterial activity and wound healing, *Scientific Reports*, 7 (2017) 436; X. Li, Z. Cai, D.U. Ahn, X. Huang, Development of an antibacterial nanobiomaterial for wound-care based on the adsorption of AgNPs on the eggshell membrane, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 183 (2019) 110449], in timp ce a doua abordare a fost folosita in cazul functionalizarii membranelor cu nanoparticule de ZnO [B.N. Aini, S. Siddiquee, K. Ampon, K.F. Rodrigues, S. Suryani, Development of glucose biosensor based on ZnO nanoparticles film and glucose oxidase-immobilized eggshell membrane, *Sensing and Bio-Sensing Research* 4 (2015) 46]. Un studiu academic publicat recent a raportat functionalizarea membranelor cu nanostructuri ZnO-Ag prin metoda sonicarii. nanostructurile ZnO-Ag fiind sintetizate in prealabil prin reactii chimice desfasurate in mediu apos [P.G. Ray, S. Biswas, T. Roy, S. Ghosh, D. Majumder, P. Basak, S. Roy, S. Dhara, Sonication assisted hierarchical decoration of Ag-NP on zinc oxide nanoflower impregnated eggshell membrane: evaluation of antibacterial activity and in vitro cytocompatibility, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7 (2019), 13717]. Dezavantajele majore ale functionalizarii membranelor prin metode umede sunt urmatoarele: i) reactiile chimice pot implica reactanti (ex. NaBH_4) ce sunt toxici pentru organismul uman; ii) este dificila obtinerea de nanoparticule cu distributie dimensionala controlata, procesele de aglomerare alterand proprietatile specifice particulelor cu dimensiuni nanometrice; iii) pentru productia pe scara larga este ineficienta implicand cantitati mari de reactanti, solutiile reziduale rezultate in urma reactiilor chimice fiind poluante pentru mediul inconjurator.

In ceea ce priveste functionalizarea membranelor prin metode uscate, pana in prezent, un singur studiu academic a fost raportat privind acoperirea membranelor cu filme de oxizi metalici (ZnO , TiO_2) prin depunere de straturi atomice [S.M. Lee, G. Grass, G.M. Kim, C. Dresbach, L. Zhang, U. Gosele, M. Knez, Low-temperature ZnO atomic layer deposition on biotemplates: flexible photocatalytic ZnO structures from eggshell membranes, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 3608]. In acest caz, dezavantajele sunt urmatoarele: i) utilizarea unui precursor scump si periculos pentru organismul uman si mediul inconjurator (dietil zinc); ii) intregul proces de depunere implica o serie de cicluri puls / expunere / purjare pentru fiecare precursor avand ca rezultat timpi lungi de depunere (1 zi) si iii) implicarea unui echipament complex care genereaza un cost foarte ridicat. In plus, in acest tip de depunere, membrana este incalzita la temperaturi diferite intre 70° si 300°C si, prin urmare, pot avea loc

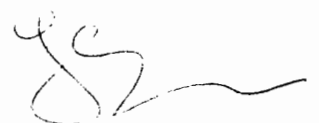


procese de descompunere (denaturare / degradare) termica a colagenului din structura acesteia [F.G. Torres, O.P. Troncoso, M.R. Montes, The effect of temperature on the mechanical properties of a protein-based biopolymer network: The eggshell membrane, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 111 (2013) 1921].

Spre deosebire de metodele umede de functionalizare a membranelor si de depunerea de straturi atomice, pulverizarea catodica cu magnetron in RF este o alta metoda uscata de depunere ce ar reprezenta o abordare viabila de functionalizare a membranelor naturale extrase din coji de ou, tehnica prezentand urmatoarele avantaje: i) nu dauneaza mediului inconjurator; ii) este relativ usor de manipulat deoarece nu necesita instrumente sofisticate; iii) permite obtinerea, la temperaturi scazute, de straturi uniforme si omogene prin alegerea corespunzatoare a parametrilor de depunere; iv) materialele depuse sub forma de filme sau particule au o aderenta buna la substrat; v) este scalabila permitand acoperirea uniforma a suprafatelor mari si astfel fiind fezabila pentru utilizarea in productie pe scara larga.

Dintre materialele anorganice nanostructurate, Ag, ZnO si CuO sunt materiale tehnologice cheie, nanostructurile cu morfologii extrem de variate ale acestora reprezentand o alegere interesanta pentru aplicatii in domenii vizand fabricarea dispozitivelor opto-electronice, fotocataliza, biosenzoristica, biomedicina, etc. ZnO are o banda interzisa directa larga de ~ 3.3 eV, avand purtatori de sarcina majoritari electronii, iar CuO are o banda interzisa ingusta de ~ 1.2 eV- 1.6 eV, avand purtatori de sarcina majoritari golurile. Astfel, combinarea celor doi oxizi metalici ar conduce la materiale cu proprietati imbunatatite. De exemplu, ZnO absoarbe energie din regiunea UV avand o activitate fotocatalitica redusa, dar prin combinarea acestuia cu CuO, intervalul de absorbtie poate fi extins la regiunea vizibila, in acest mod fiind obtinuta o eficienta fotocatalitica mai mare. In plus, una dintre cele mai interesante caracteristici prezentate de nanostructurile pe baza de Ag, ZnO si CuO o reprezinta activitatea antibacteriana. Astfel, materialele pe baza de combinatii de tip oxid metalic-metal sau oxid metalic-oxid metalic prezinta o amplificare a activitatii antibacteriene deoarece recombinarea purtatorilor de sarcina este impiedicata sub iradiere cu lumina vizibila.

Scopul inventiei din prezenta cerere este de a realiza un procedeu de functionalizare a membranelor naturale extrase din coji de ou cu materiale anorganice (metal, oxid metalic, sistem oxid metalic-metal, sistem oxid metalic-oxid metalic) nanostructurate (filme sau filme decorate cu nanoparticule) printr-o metoda uscata, pulverizarea catodica cu magnetron in RF, procedeu care sa permita imbinarea sinergetica a proprietatilor celor doua componente constituinte. Un alt avantaj al inventiei consta in faptul ca procedeu de functionalizare poate fi considerat o alternativa inteligenta pentru dezvoltarea unor materiale cu valoarea adaugata



ridicata prin asigurarea unei viabilitati economice si de mediu: nanomaterialele pe baza de membrane naturale extrase din coji de ou ar avea aplicatii in viata de zi cu zi cu impact minim asupra mediului.

In continuare este prezentat un exemplu ilustrativ pentru inventie. In figura 1 este redată o schema a procedului de functionalizare a unor membrane naturale extrase din coaja de ou cu materiale anorganice nanostructurate prin pulverizare catodica cu magnetron in RF. Astfel, intr-o prima etapa, membranele naturale au fost extrase din cojile de ou printr-un procedeu simplu si relativ usor de exfoliere mecanica. Pentru indepartarea urmelor de albus si galbenus, membranele naturale extrase au fost spalate din abundenta cu apa demineralizata. Ulterior, membranele naturale au fost fixate mecanic intre doua cadrane de inox si uscate in aer la temperatura camerei timp de 24 ore. Dupa procesul de uscare, membranele naturale au fost recuperate din cadranele de inox si au fost fixate pe suportul de probe al instalatiei de pulverizare catodica cu magnetron in RF. In procesul de depunere au fost utilizate tinte comerciale de Ag, ZnO sau CuO. In cazul depunerii de materiale anorganice nanostructurate sub forma de filme au fost utilizati urmasorii parametrii experimentali: i) pentru filmul de Ag: puterea aplicata pe magnetron = 30 W, presiunea in camera de depunere = 4.6×10^{-3} mbar intr-o atmosfera de Ar, timpul de depunere = 1 ora; ii) pentru filmele de ZnO sau CuO: puterea aplicata pe magnetron = 100 W, presiunea in camera de depunere = 5.4×10^{-3} mbar intr-o atmosfera de Ar, timpul de depunere = 3 ore. In cazul depunerii de materiale anorganice nanostructurate sub forma de filme decorate cu nanoparticule au fost utilizate filmele obtinute in conditiile mentionate anterior, procedeu de decorare implicand urmasorii parametrii experimentali: i) pentru nanoparticulele de Ag depuse pe filmele de oxizi metalici: puterea aplicata pe magnetron = 30 W, presiunea in camera de depunere = 4.6×10^{-3} mbar intr-o atmosfera de Ar, timpul de depunere = 4 minute; ii) pentru nanoparticulele de ZnO sau CuO depuse pe filmele de CuO si respectiv ZnO: puterea aplicata pe magnetron = 100 W, presiunea in camera de depunere = 5.4×10^{-3} mbar intr-o atmosfera de Ar, timpul de depunere = 6 minute. In figura 2 sunt prezentate imaginile fotografice ale unor astfel de membrane naturale din coji de ou inainte (a) si dupa functionalizarea cu materiale anorganice nanostructurate sub forma de filme (Ag (b), ZnO (c) si CuO (d)) si filme decorate cu nanoparticule in sistem oxid metalic-metal (ZnO-Ag (e), CuO-Ag (f)) sau oxid metalic-oxid metalic (ZnO-CuO (g), CuO-ZnO (h)). Imaginile fotografice ale probelor evidentiaza faptul ca membranele naturale extrase din cojile de ou sunt acoperite uniform prin pulverizarea catodica cu magnetron in RF, fara formarea de fisuri pe suprafata acestora. In figura 3 si figura 4 sunt ilustrate imaginile de microscopie electronica de baleiaj cu emisie in camp (in

plan si respectiv in sectiune) ale unor membrane naturale extrase din cojile de ou inainte (a) si dupa functionalizarea cu materiale anorganice nanostructurate sub forma de filme (Ag (b), ZnO (c) si CuO (d)) si filme decorate cu nanoparticule in sistem oxid metalic-metal (ZnO-Ag (e), CuO-Ag (f)) sau oxid metalic-oxid metalic (ZnO-CuO (g), CuO-ZnO (h)). Imaginile de microscopie electronica de baleiaj cu emisie in camp in plan releva faptul ca membranele naturale extrase din cojile de ou functionalizate cu materiale anorganice nanostructurate sub forma de filme sau filme decorate cu nanoparticule isi pastreaza structura tridimensionala poroasa. Trebuie mentionat faptul ca, prin alegerea optima a parametrilor experimentali de depunere a fost evitata pe de o parte, inglobarea fibrelor membranei naturale intr-un film anorganic gros (metalic sau de oxid metalic) si pe de alta parte, formarea unui al doilea film anorganic in cazul sistemelor oxid metalic-metal sau oxid metalic-oxid metalic. In acest mod a putut fi pastrata suprafata activa mare a membranei naturale si implicit proprietatile acesteia. Grosimea filmelor anorganice depuse pe suprafata membranelor naturale a putut fi estimata din imaginile de microscopie electronica de baleiaj cu emisie in camp in sectiune ale probelor, aceasta fiind de ~130 nm in cazul filmului de Ag si ~300 nm pentru filmele de ZnO si CuO. Filmele anorganice depuse releva o morfologie de tip granulata in cazul Ag si ZnO si plachetara in cazul CuO, fiind formate din nanoparticule avand dimensiuni de ~15 nm pentru Ag si ~20 nm pentru ZnO si CuO. Deoarece, in timpul procesului de decorare au fost mentinuti aceiasi parametrii experimentali de depunere cu exceptia timpului, nanoparticulele de Ag, ZnO sau CuO depuse in cele 4 min si respectiv 6 min au aceleasi dimensiuni cu cele din filmul corespunzator fiecarui material anorganic. Prin acoperirea membranelor naturale extrase din cojile de ou cu sisteme de tip oxid metalic-metal sau oxid metalic-oxid metalic se obtin materiale cu functionalitati noi. Astfel, prin combinarea celor doi oxizi metalici se formeaza jonctiuni de tip n (ZnO) - p (CuO) ce au ca rezultat cresterea eficientei efectului fotocatalitic si al activitatii antibacteriene. In plus, sub iradiere cu lumina vizibila, in sistemele de tip oxid metalic-metal (ZnO-Ag, CuO-Ag) sau oxid metalic-oxid metalic (ZnO-CuO, CuO-ZnO), activitatea antibacteriana, proprietate extrem de utila in biomedicina este imbunatatita deoarece recombinarea purtatorilor de sarcina este impiedicata si astfel este amplificata generarea de specii reactive de oxigen responsabile, prin diferite mecanisme de actiune, de moartea bacteriilor.

Un avantaj al acestui procedeu consta in faptul ca membranele naturale extrase din coji de ou pot fi functionalizate si cu alte materiale anorganice nanostructurate (ex. filme de TiO₂, filme de TiO₂ decorate cu nanoparticule de Ag, filme de TiO₂-dopat cu Ag depuse simultan din doua tinte comerciale de Ti si Ag).

Avantajul principal al procedului de functionalizare a membranelor naturale extrase din coji de ou cu materiale anorganice nanostructurate prin pulverizare catodica cu magnetron in RF consta in faptul ca prin modificarea parametrilor experimentali se poate obtine un control ridicat asupra straturilor de tip filme si filme decorate cu nanoparticule (straturile depuse fiind stabile si omogene din punct de vedere al grosimii si compozitiei, cu forma, dimensiune si distributie controlata a particulelor) si implicit o modelare a proprietatilor acestor nanomateriale pentru aplicatii in domenii precum fotocataliza, biosenzoristica sau biomedicina.

Revendicari

1. Procedeu de functionalizare a membranelor naturale extrase din coji de ou (membranele au fost extrase prin exfoliere mecanica, spalate si uscate prin fixare mecanica intre doua cadrane de inox) cu materiale anorganice nanostructurate sub forma de filme (Ag, ZnO sau CuO) sau filme decorate cu nanoparticule (ZnO-Ag, CuO-Ag, ZnO-CuO, CuO-ZnO) prin pulverizare catodica cu magnetron in RF, implicand urmatoorii parametrii experimentali: i) in procesul de depunere a filmelor: atmosfera de Ar, puterea aplicata pe magnetron = 30 W (Ag) sau 100 W (ZnO, CuO), presiunea in camera de depunere = 4.6×10^{-3} mbar (Ag) sau 5.4×10^{-3} mbar (ZnO, CuO), timpul de depunere = 1 ora (Ag) sau 3 ore (ZnO, CuO); ii) in procesul de decorare a filmelor de oxizi metalici cu nanoparticule: atmosfera de Ar, puterea aplicata pe magnetron = 30 W (Ag) sau 100 W (ZnO, CuO), presiunea in camera de depunere = 4.6×10^{-3} mbar (Ag) sau 5.4×10^{-3} mbar (ZnO, CuO), timpul de depunere = 4 minute (Ag) sau 6 minute (ZnO, CuO).

2. Procedeu de functionalizare a membranelor naturale extrase din coji de ou din revendicarea 1 caracterizat prin aceea ca pot fi utilizate si alte materiale anorganice nanostructurate sub forma de filme (ex. TiO_2) sau filme decorate cu nanoparticule in sisteme de tip oxid metalic-metal (ex. TiO_2 -Ag) sau oxid metalic-oxid metalic (ex. ZnO- TiO_2 , CuO- TiO_2 , TiO_2 -ZnO, TiO_2 -CuO).

3. Procedeu de functionalizare a membranelor naturale extrase din coji de ou din revendicarea 1 caracterizat prin aceea ca pot fi utilizate si alte materiale anorganice nanostructurate depuse simultan din doua tinte comerciale sub forma de filme (ex. ZnO-dopat cu Ag, ZnO-dopat cu Ti, ZnO-dopat cu CuO, ZnO-dopat cu TiO_2 , CuO-dopat cu Ag, CuO-dopat cu Ti, CuO-dopat cu ZnO, CuO-dopat cu TiO_2 , TiO_2 -dopat cu Ag, TiO_2 -dopat cu ZnO, TiO_2 -dopat cu CuO).

FIGURI EXPLICATIVE PENTRU INVENTIE:

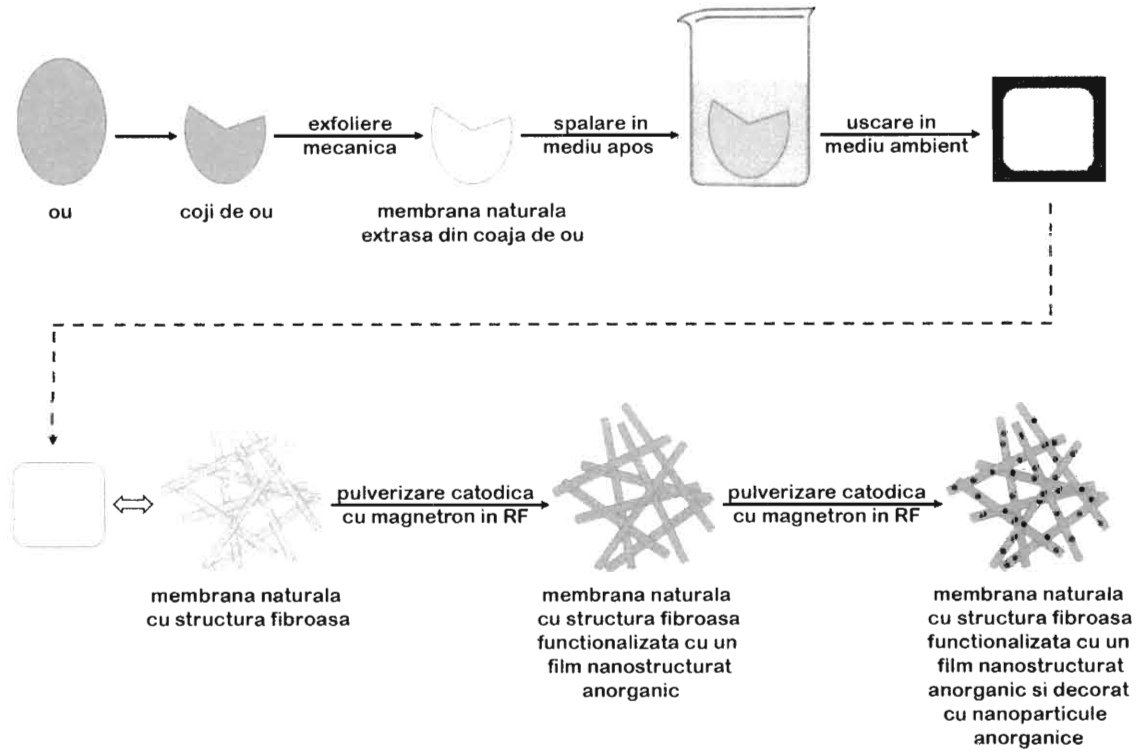


Figura 1. Schema procedului de functionalizare a unei membrane naturale extrasa din coji de ou cu materiale anorganice nanostructurate prin pulverizare catodica cu magnetron in RF

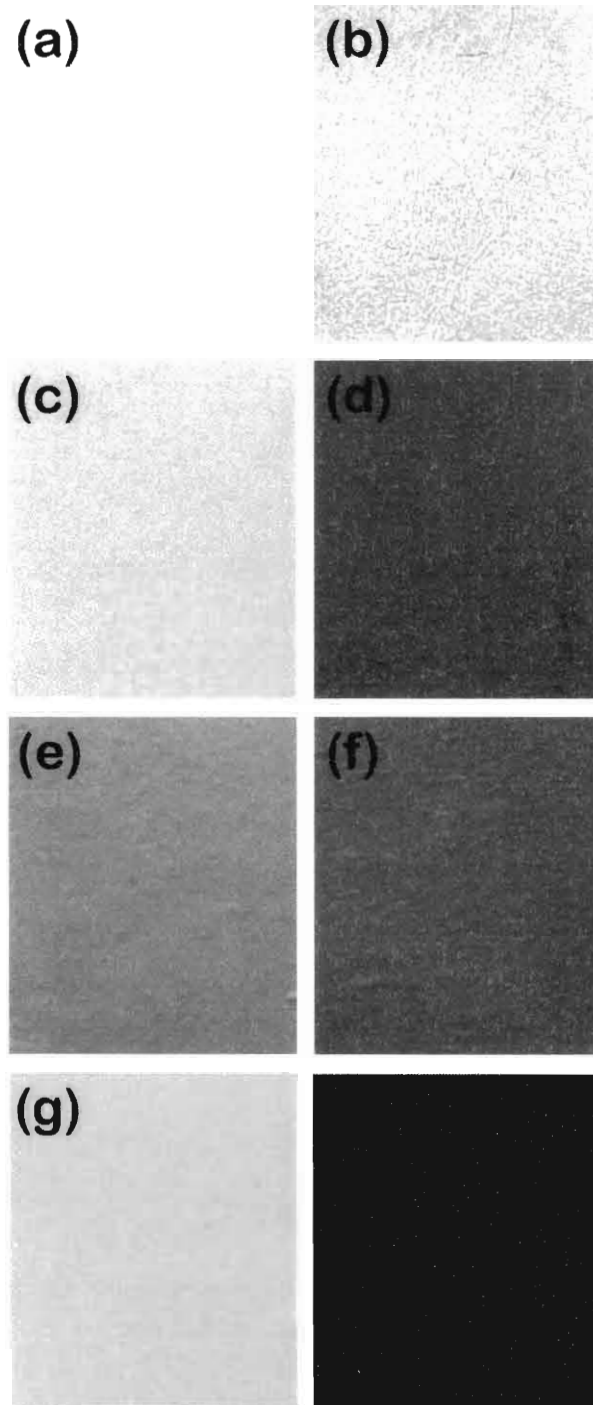


Figura 2. Imaginile fotografice ale unor membrane naturale extrase din coji de ou inainte (a) si dupa (b-h) functionalizarea cu materiale anorganice prin pulverizare catodica cu magnetron in RF.

Membrana acoperita cu un film de Ag (b), ZnO (c) sau CuO (d).

Membrana acoperita cu filmul de ZnO decorata cu nanoparticule de Ag (e) sau CuO (g).

Membrana acoperita cu filmul de CuO decorata cu nanoparticule de Ag (f) sau ZnO (h).

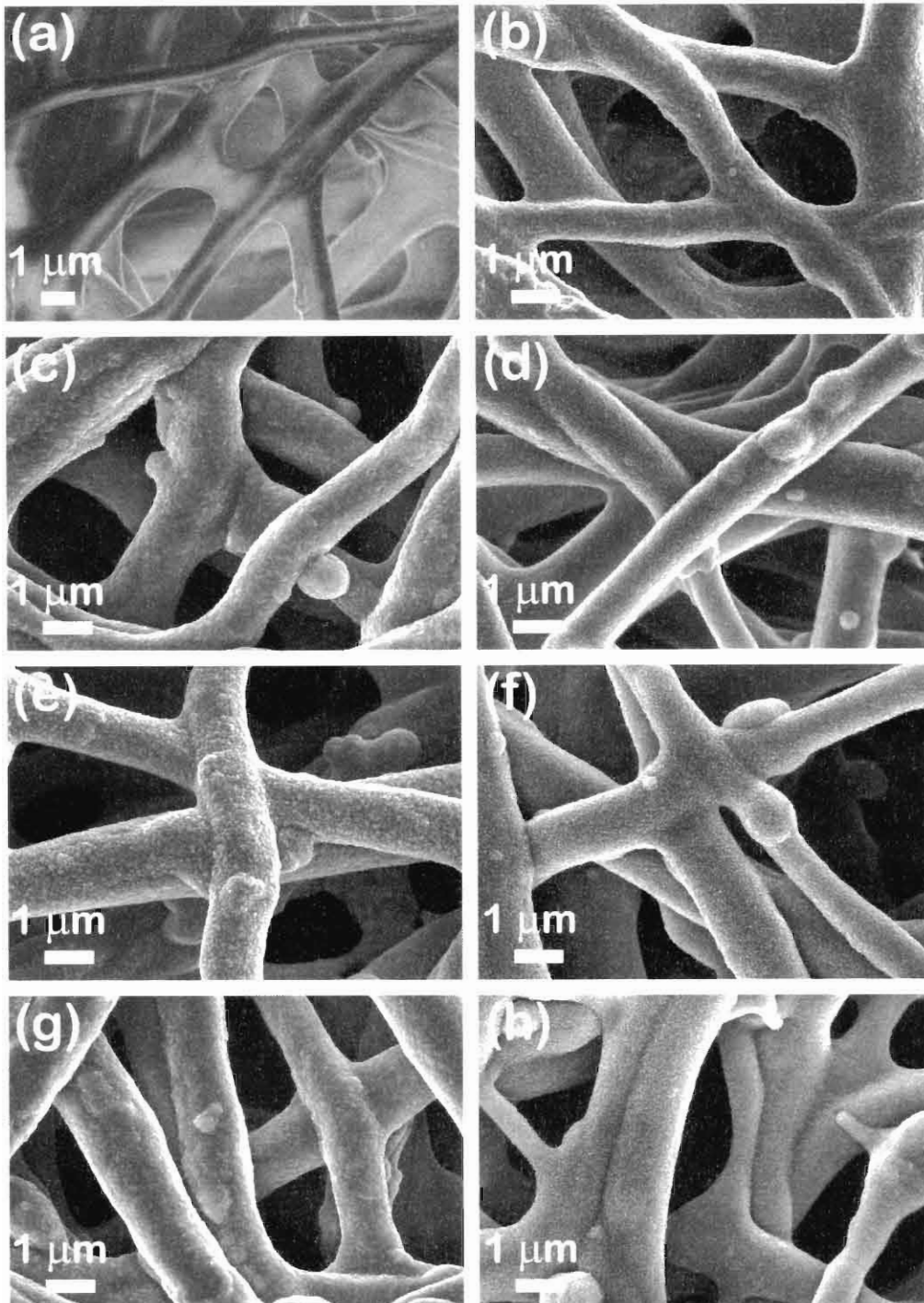


Figura 3. Imaginile de microscopie electronica de baleiaj cu emisie in camp (in plan) a unor membrane naturale extrase din coji de ou inainte (a) si dupa (b-h) functionalizarea cu materiale anorganice prin pulverizare catodica cu magnetron in RF. Membrana acoperita cu un film de Ag (b), ZnO (c) sau CuO (d). Membrana acoperita cu filmul de ZnO decorata cu nanoparticule de Ag (e) sau CuO (g). Membrana acoperita cu filmul de CuO decorata cu nanoparticule de Ag (f) sau ZnO (h).

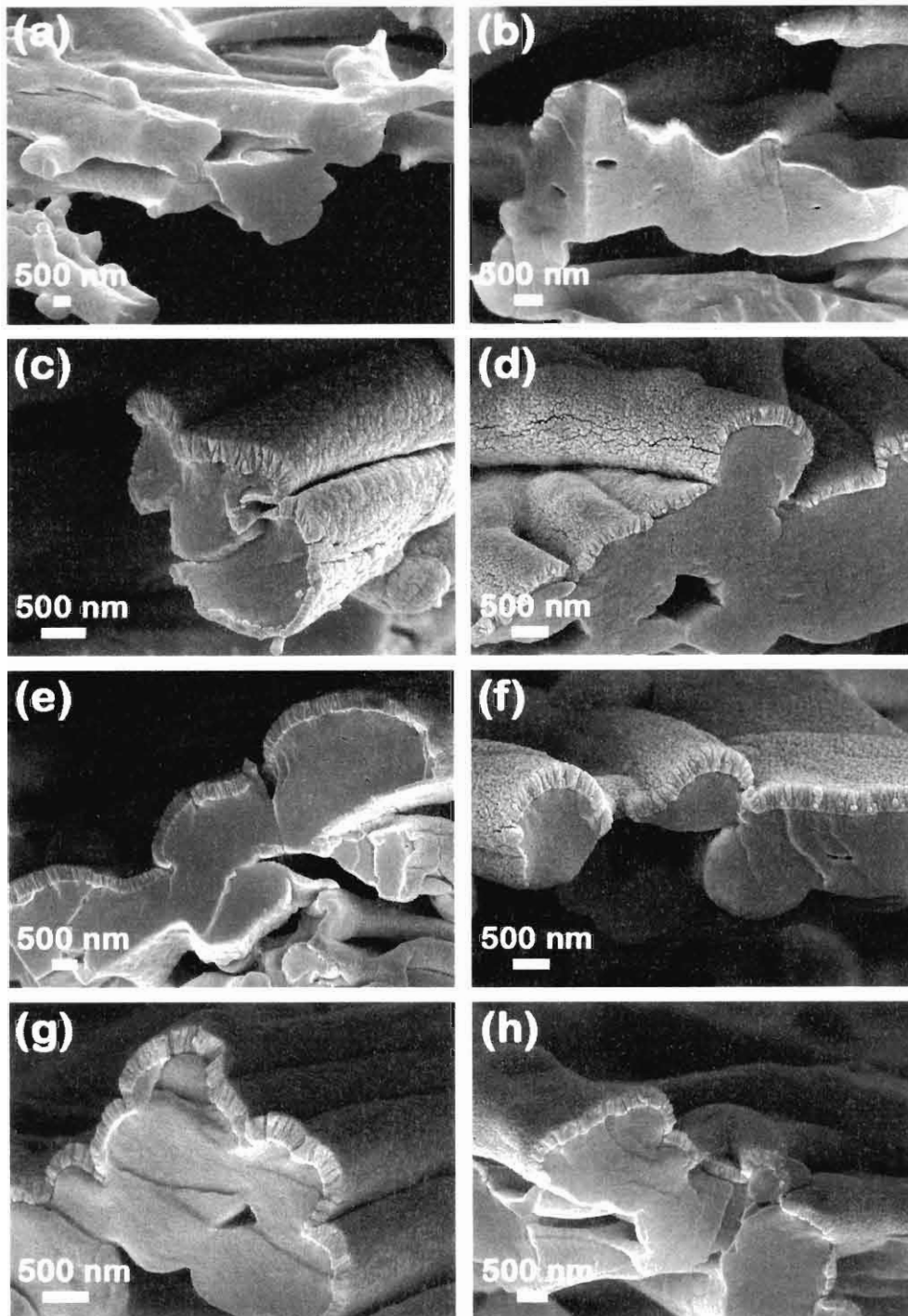


Figura 4. Imaginile de microscopie electronica de baleiaj cu emisie in camp (in sectiune) a unor membrane naturale extrase din coji de ou inainte (a) si dupa (b-h)

functionalizarea cu materiale anorganice prin pulverizare catodica cu magnetron in RF.

Membrana acoperita cu un film de Ag (b), ZnO (c) sau CuO (d).

Membrana acoperita cu filmul de ZnO decorata cu nanoparticule de Ag (e) sau CuO (g).

Membrana acoperita cu filmul de CuO decorata cu nanoparticule de Ag (f) sau ZnO (h).

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'G. Z.', is located in the bottom right corner of the page.