



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00961**

(22) Data de depozit: **23.11.2009**

(41) Data publicării cererii:
30.06.2010 BOPI nr. **6/2010**

(71) Solicitant:
• **PSV COMPANY SA BUCUREȘTI,**
STR. GENERAL BUDIȘTEANU, NR. 11BIS,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• **INCIE ICPE-CA BUCUREȘTI,**
SPLAIUL UNIRII, NR. 313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **ANICĂI LIANA JEANINA,**
STR. BRAȘOVENI, NR. 3, BL. 7, SC. 2,
AP. 59, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• **PETICA AURORA, STR. VALEA**
BUZĂULUI, NR. 5, BL. G12, SC. D, AP. 38,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• **GAVRILIU ȘTEFANIA MARIA,**
ALEEA TIMIȘUL DE JOS, NR. 7, BL. A26,
SC. C, AP. 37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) **PROCEDEU ELECTROCHIMIC DE OBTINERE A UNOR
SISTEME DISPERSE NANOSTRUCTURATE ECOLOGICE CU
ACTIVITATE FOTOCATALITICĂ ȘI ANTIMICROBIANĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui sistem dispers nanostucturat ecologic cu activitate fotocatalitică și antimicrobiană. Procedeu conform invenției constă dintr-o dizolvare electrochimică a unor anozii de Ag, sub acțiunea unui curent în domeniul 1...5 mA, la o temperatură de 15...25°C, timp de 2...8 h, într-un mediu apos format din apă deionizată ultrapură, nanopulbere de dioxid de titan anatas, într-o concentrație de 1...20g/l, într-un disper-

sant dispers nanostucturat ecologic cu activitate fotocatalitică și antimicrobiană, din care rezultă un sistem dispers nanostucturat în soluție apoasă cu o dimensiune a particulei de 20...50 nm și un conținut de Ag de 1...8% în greutate.

Revendicări: 2
Figuri: 6

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).



42

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2009 00 961
Data depozit ... 23-11-2009

. PROCEDEU ELECTROCHIMIC DE OBTINERE A UNOR SISTEME DISPERSE NANOSTRUCTURATE ECOLOGICE CU ACTIVITATE FOTOCATALITICA SI ANTIMICROBIANA

Inventia se refera la un procedeu electrochimic de obtinere a unor sisteme disperse nanostructurate ecologice de tip Ag/TiO₂ si/sau Ag/ N-TiO₂ sub forma de solutii apoase, slamuri sau pulberi solide, care prezinta activitate de auto-curatare si auto-sterilizare sub actiunea luminii inclusiv din spectrul vizibil, cu multiple aplicatii inclusiv ca straturi de acoperire pentru materiale de constructii exterioare si interioare, incluzand placi ceramice, tigle, aluminiu, otel zincat si alte substraturi metalice, filme plastice, materiale pentru corturi, sticla, elemente de zidarie din beton, ciment, lacuri si vopsele lavabile, materiale textile, pielarie etc.

Este cunoscut faptul ca efectul de auto-curatare si auto-sterilizare sub actiunea luminii se realizeaza prin depunerea argintului pe TiO₂, favorizand interactiuni metal-suport semiconductor care asigura deplasarea peakului de absorbtie de la 388 nm (domeniul UV) catre domeniul vizibil al luminii si furnizand o activitate antibacteriana si antifungica mult imbunatatita inclusiv in absenta luminii.

Depunerea nanoparticulelor de argint pe TiO₂ se realizeaza, de obicei, pe cale chimica prin reducerea argintului dintr-o solutie a unei saruri de azotat de argint cu agenti reductori de tipul citrat de sodiu si borohidrura de sodiu, in conditii speciale de lucru.

Conditiiile cunoscute care se impun acestor tipuri de sisteme nanostructurate cu activitate fotocatalitica se refera la realizarea unor caracteristici bine stabilite de concentratie, stabilitate, puritate, activitate fotocatalitica in domeniul vizibil si actiune antimicrobiana.

Procedeele cunoscute pentru obtinerea sistemelor cu actiune fotocatalitica si antimicrobiana pe baza de Ag/TiO₂ si/sau Ag/N-TiO₂ au la baza in principal metode chimice de formare, respectiv:

- in brevetul de inventie US 4,849,223 se reduce chimic oxidul de argint format la adaugarea nitrurii de argint la un slam alcalin de TiO₂ cu formaldehida diluata, cand se obtine un material cu circa 2,5-20% (procente de masa) Ag pe TiO₂; dezavantajul acestui procedeu consta in utilizarea unor reactivi toxici care necesita masuri speciale de manipulare;
- in brevetul de inventie US 4,906,466 se depune chimic o sare de argint, de preferinta AgCl pe un suport oxidic inert fiziologic, de preferinta TiO₂ sub forma de anatas, rutil sau brucit, rezultand o compozitie cu 1-75% compus cu Ag raportata la cantitatea de material suport; dezavantajul procedeeului il reprezinta prezenta ionilor de clor si concentratiile foarte ridicate in compus de Ag pentru asigurarea efectului antibacterian. Testele bacteriologice au indicat

dimensiuni ale zonei de eficienta de circa 10-15 mm pentru E.coli si S.aureus, la concentratii ridicate de compus pe baza de argint, in domeniul 30-50%;

- brevetul US 5,935,608 prezinta incorporarea chimica a unei sari a unui metal cu activitate antibacteriana, de preferinta Ag intr-un slam pe baza de acid metatitanic in prezenta de ioni de clor, astfel incat raportul molar Cl/Ag sa fie intre 2,8-7,2; dezavantajul procedurii il reprezinta utilizarea pe parcursul sintezei a unui numar destul de larg de reactivi chimici ca sursa de ioni de clor (de exemplu: $ZnCl_2$, $AlCl_3$) si pentru stabilirea pH-ului alcalin dorit (de exemplu: NH_4OH , $NaOH$), ca si necesitatea de a urma etape intermediare relativ indelungate de agitare, stabilizare, filtrare si uscare, compusul fiind ulterior utilizat doar ca pulbere solida;
- brevetul US 2007/0202334 A1 utilizeaza sinteza solvotermica a nanostructurilor de tip Ag-Ti-O-N, intr-un mediu organic continand etilen-glicol (in prealabil uscat la $140^\circ C$ sub agitare continua si in atmosfera de azot) si etilen-diamina (dehidratata cu $MgSO_4$), la care s-au adaugat tetraisopropoxid de titan si azotat de argint. Amestecul de reactie a fost incalzit la $205-250^\circ C$ timp de 5-12 ore, dupa care racit, filtrat, spalat cu etanol. Dezavantajul consta in complexitatea procedurii, asociat cu utilizarea unor reactivi organici care necesita manipulare specifica si cu o durata relativ mare de sinteza la temperatura ridicata, in reactoare speciale.

Procedee electrochimice cunoscute de obtinere a sistemelor disperse nanostructurate cu activitate fotocatalitica si antimicrobiana de tip Ag/TiO₂ au fost raportate in [V. Subramanian, E. Wolf, P.V. Kamat, *Semiconductor-Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO₂ Films?* in J. Phys. Chem. B 105 (2001), 11439; R.E.Davila-Martinez, L.F.Cueto, E.M.Sanchez, *Electrochemical deposition of silver nanoparticles on TiO₂/FTO thin films*, in Surface Science 600 (2006) 3427-3435], cand s-au utilizat fie electroforeza, fie tehnica dublului impuls de potential pentru durate de ordinul milisecundelor conducand la obtinerea unor particule cu diametre intre 100-300 nm. Dezavantajul tehnicilor de mai sus il reprezinta fie tensiunea foarte ridicata, in cazul procedurii electroforetice, fie dimensiunea relativ ridicata a nanoparticulelor obtinute.

Problema pe care o rezolva inventia este stabilirea conditiilor optime pentru desfasurarea procesului pentru realizarea unor sisteme disperse nanostructurate de tip Ag/TiO₂ si/sau Ag/N-TiO₂, cu activitate fotocatalitica si antimicrobiana.

Procedeeul, conform inventiei, elimina dezavantajele procedurilor cunoscute prin aceea ca se dizolva electrochimic anodi de Ag de puritate 99,999%, sub actiunea unui curent constant in domeniul 1...5 mA in impulsuri si cu schimbarea polaritatii, sub agitare mecanica

continua cu o viteza de 200...1000 rotatii/minut, la o temperatura de 15...25 °C, timp de 2...8 ore, intr-un mediu apos obtinut din apa deionizata ultrapura cu o rezistenta $C < 1 \mu S$, nanopulbere de TiO_2 anatas sau N- TiO_2 anatas in concentratie de 1...20 g/L, utilizand ca dispersant sarea de sodiu a acidului poliacrilic (Na-PAA) intr-o concentratie masica de 2-10% raportata la cantitatea de TiO_2 , conducand la formarea unor solutii apoase stabile de sisteme disperse nanostructurate cu dimensiunea medie a particulelor in domeniul 20..50 nm, in care continutul de Ag electrodepus se situeaza intre 1-8% (de procente de masa) raportat la cantitatea nano- TiO_2 sau nano-N- TiO_2 adaugata, cu activitate fotocatalitica superioara evaluata prin deplasarea picului de absorbtie de la 388 nm (domeniul UV) catre 475-525 nm, respectiv catre domeniul vizibil al luminii, determinand un randament mai ridicat de degradare fotocatalitica a compusilor organici/anorganici poluanti si cu activitate antifungica si antibacteriana imbunatatita fata de un spectru larg de germeni din speciile: *Aspergillus niger*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus terreus*, *Chaetomium globosum*, *Myrothecium verrucaria*, *Paecilomyces varioti*, *Penicillium glaucum*, *Penicillium cyclopium*, *Stachybotris atra*, *Trichoderma viride* si *Scopulariopsis brevicaulis*, respectiv fata de bacterii ca: *Staphilococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans* si *Escherichia Coli*.

Procedeeul conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- este usor de aplicat, in conditii tehnologice accesibile, cu utilaje simple si cu un consum energetic redus, fara necesitatea unui sistem complex de supraveghere a procesului;
- este un procedeu cu impact minim asupra mediului, ce utilizeaza reactivi chimici care nu necesita masuri speciale de manipulare;
- permite obtinerea unor sisteme disperse nanostructurate sub forma de solutii, slamuri sau pulberi solide in functie de domeniul de aplicatie selectionat;
- permite obtinerea unor sisteme disperse nanostructurate cu activitate fotocatalitica superioara in domeniul UV si vizibil al spectrului luminii comparativ cu TiO_2 pur;
- permite obtinerea unor sisteme disperse nanostructurate cu un puternic efect antibacterian si antifungic pentru un domeniu larg de aplicatii;
- asigura reproductibilitatea concentratiei si a caracteristicilor sistemelor nanostructurate rezultate.

Solutiile astfel obtinute au fost testate din punct de vedere al caracteristicilor antimicrobiene si antifungice. Proprietatile antimicrobiene s-au evidentiat prin determinarea concentratiei minime inhibitorii(CMI), respectiv cea mai mică cantitate de proba care inhibă multiplicarea bacteriilor prin tehnica dilutiilor in agar, conform schemei recomandata de

H.M.Ericsson și J.C.Sherris [H. M. Ericsson and J. C. Sherris, Acta Pathol. Microbiol. Scand. Suppl., 217B 64 (1971)].

Caracteristicile antifungice au fost determinate cu metoda antibiogramelor prin determinarea prezentei și marimii suprafeței zonei de inhibare din jurul unei runde de hartie de filtru imbibată în soluții coloidale de argint. Fungii testați se prezintă sub forma unui amestec de germeni [PI14-ed.4/10.2007; SR EN 60068-2-10/2006].

Se prezintă în continuare patru exemple nelimitative de realizare a procedurii conform invenției, în legătură cu Figurile 1-6 care reprezintă:

Figura 1 - Difractograme de raze X pentru sisteme nanostructurate pe baza de Ag-TiO₂ și Ag/N-TiO₂ comparativ cu TiO₂ pur, conform exemplurilor 1 și 2;

Figura 2 - Spectre de reflexie difuză cu evidențierea absorbției îmbunătățite către domeniul vizibil pentru sistemele nanostructurate Ag/TiO₂ și Ag/N-TiO₂, conform exemplurilor 1 și 2

Figura 3 - Micrografie TEM a sistemelor nanostructurate Ag/TiO₂, obținute conform exemplului 1

Figura 4 - Micrografie TEM a sistemelor nanostructurate Ag/N-TiO₂, obținute conform exemplului 2

Figura 5 - (a) Spectre de absorbție pentru evidențierea degradării fotocatalitice în cazul unei soluții de compus organic Orange II cu o concentrație de 20 ppm în prezența a 0,05 g % Ag/TiO₂ preparat conform procedurii invenției, sub acțiunea iradierii UV ($\lambda = 365$ nm), comparativ cu (b) - Spectre de absorbție pentru evidențierea degradării fotocatalitice în cazul unei soluții de compus organic Orange II cu o concentrație de 20 ppm în prezența a 0,05 g % TiO₂ pur sub acțiunea iradierii UV ($\lambda = 365$ nm) și (c) - Spectre de absorbție în cazul unei soluții de compus organic Orange II sub acțiunea iradierii UV ($\lambda = 365$ nm) în absența oricărui sistem fotocatalitic;

Figura 6 - Efectul fungitoxic al soluției Ag/N-TiO₂ obținute conform procedurii invenției evaluat prin mărimea zonei de inhibare după: (a) 7 zile de la însămânțare; (b) 14 zile de la însămânțare.

Exemplul 1

Se adaugă 2 g de nanopulbere de TiO₂ sub formă de anatas (diametrul particulelor situat între 10...30 nm) într-un volum de 1 L de apă deionizată sub agitare continuă timp de 15-30 minute, la temperatura camerei, în domeniul 20±5°C. Se adaugă la suspensia formată 0,1 g de Na-PAA (sarea de sodiu a acidului poli-acrilic) ca dispersant și se continuă agitarea

inca 30 minute, obtinandu-se o solutie nanodispersa apoasa. Se introduc cei doi electrozi de argint de puritate 99,999%, avand fiecare dimenisunile de 155 x 27 mm si se aplica un curent constant in impulsuri si cu schimbarea polaritatii in domeniul 1-5 mA, respectiv se asigura o densitate de curent intre $0,02 \text{ mA/cm}^2 - 0,06 \text{ mA/cm}^2$, timp de 4 ore, sub agitare continua la o viteza de 300 rotatii/minut. Produsul final obtinut, respectiv o solutie nanodispersa Ag/TiO₂ are o concentratie de argint de 30 ppm, respectiv 1, 33% Ag (procente de masa, raportate la cantitatea nano-TiO₂).

Analiza prin difractie de raze X a compozitului Ag/TiO₂ (Figura 1) evidentiaza obtinerea unui material cu un inalt grad de cristalinitate, ca si prezenta integrala a fazei anatase a TiO₂. Nu exista peak-uri clar definite caracteristice argintului, ceea ce constiue un indiciu ca acesta este omogen distribuit in matricea TiO₂. Aplicand formula lui Scherer ($d = 0,9\lambda/(\beta\cos\theta)$, unde λ este lungimea de unda a radiatiei X, θ este unghiul de difractie si β este latimea integrala a peakului) s-a determinat dimensiunea particulelor in domeniul 14-20 nm, confirmata si din analiza prin microscopie electronica de transmisie – TEM (Figura 3). Inregistrarea spectrelor de reflexie difuza a sistemului Ag/TiO₂ (Figura 2) evidentiaza o capacitate de absorbtie superioara in domeniul vizibil al luminii, cu un maxim catre 475-525 nm, comparativ cu TiO₂ pur. Prezenta unei benzi de absorbtie in domeniul 400-500 nm indica o crestere progresiva a benzii plasmonului de suprafata a argintului la 400-420 nm si formarea nanoparticulelor de Ag metalic cu dimensiuni de aproximativ 20 nm [M.K.Seery, R.George, P.Floris, S.C.Pillai, *Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis*, in J.Photochem. Photobiol. A 189 (2007) 258-263] care se disperseaza usor in retea TiO₂. La aceasta frecventa de rezonanta a benzii plasmonului se evidentiaza o absorbtie eficienta a luminii vizibile.

Solutia de Ag/TiO₂ prezinta urmatoarele valori ale CMI, exprimata in ppmAg:
Escherichia coli: 4,44 ppm, *Staphylococcus aureus*: 5ppm, *Candida albicans*: 5ppm,
Pseudomonas aeruginosa: 4,44ppm.

Exemplul 2

Se adauga 6 g de nanopulbere de N-TiO₂ sub forma de anatas (diametrul particulelor situat intre 10...30 nm) intr-un volum de 1 L de apa deionizata sub agitare continua timp de 15-30 minute, la temperatura camerei, in domeniul $20\pm 5^\circ\text{C}$. Se adauga la suspensia formata 0,3 g de Na-PAA (sarea de sodiu a acidului poliacrilic) ca dispersant si se continua agitarea inca 30 minute, obtinandu-se o solutie nanodispersa apoasa. Se introduc cei doi electrozi de argint de puritate 99,999%, avand fiecare dimenisunile de 155 x 27 mm si se aplica un curent

constant in impulsuri si cu schimbarea polaritatii in domeniul 1-5 mA, respectiv se asigura o densitate de curent intre $0,02 \text{ mA/cm}^2 - 0,06 \text{ mA/cm}^2$, timp de 6 ore, sub agitare continua la o viteza de 300 rotatii/minut. Produsul final obtinut, respectiv o solutie nanodispersa Ag/N-TiO₂ are o concentratie de argint de 60 ppm, respectiv 1% Ag (procente de masa, raportate la cantitatea nano-N-TiO₂).

Analiza prin difractie de raze X a compozitului Ag/N-TiO₂ (Figura 1) evidentiaza obtinerea unui material cu un inalt grad de cristalinitate, ca si prezenta integrala a fazei anatase a TiO₂. Nu exista peak-uri clar definite caracteristice argintului, acesta fiind omogen distribuit in matricea de TiO₂. Aplicand formula lui Scherer ($d = 0,9\lambda/(\beta\cos\theta)$), unde λ este lungimea de unda a radiatiei X, θ este unghiul de difractie si β este latimea integrala a peakului) s-a determinat dimensiunea particulelor in domeniul 17-20 nm, confirmata si din analiza prin microscopie electronica de transmisie – TEM (Figura 4). Inregistrarea spectrelor de reflexie difuza a sistemului Ag/N-TiO₂ (Figura 2) evidentiaza o capacitate de absorbtie mult superioara in domeniul vizibil al luminii, cu un maxim catre 475-525 nm, comparativ cu TiO₂ pur, datorata prezentei nanoparticulelor de Ag electrodepuse.

Exemplul 3

Se prepara 1 L solutie pe baza de sisteme disperse nanostructurate Ag/TiO₂ conform exemplului 2, avand o concentratie de 6 g/L N-TiO₂ si 60 ppm Ag. Se iau 100 ml din aceasta solutie si se centrifugheaza pentru separarea portiunii solide, dupa care se indeparteaza faza lichida. Faza solida se usuca pentru obtinerea nanopulberii de Ag/TiO₂. Pulberea astfel obtinuta se utilizeaza pentru determinarea activitatii fotocatalitice, prin urmarirea cineticii de degradare a compusului Orange II, sub actiunea iradierii UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$). Astfel, intr-un pahar Berzelius de 1L se introduc 25 ml solutie Orange II avand concentratia de 20 ppm peste care se adauga 0,0125 g nanopulbere de Ag/TiO₂ (proba a). Pentru comparatie, se prepara probe similare de solutie Orange II la care se adauga aceeasi cantitate de TiO₂ pur (proba b), respectiv solutie Orange II in absenta oricarui sistem fotocatalitic (proba c). Suspensiile au fost mai intai agitate la intuneric timp de 30min. pentru a se atinge echilibrul de sorbtie al compusului organic, apoi a fost pornita iradierea UV a probelor. La intervale de timp prestabilite au fost prelevate esantioane de 3ml solutie si filtrate prin membrane fie de $0,22\mu\text{m}$ fie de $0,1\mu\text{m}$ pentru a indeparta particulele de TiO₂. Schimbarea concentratiei fiecarei alicote a fost masurata spectrofotometric la valoarea maximului de absorbanta al compusului Orange II pentru care in prealabil a fost trasata curba de etalonare. Procesul de degradare s-a desfasurat la temperatura camerei. Cinetica degradarii fotocatalitice este

prezentata in Figura 5. Solutia pe baza sistemului Ag/TiO₂ preparat conform procedului inventiei asigura un randament de degradare fotocatalitica semnificativ superior, materializat prin reducerea duratei de fotodegradare cu peste 50%. Din determinarea concentratiei de Orange II initial si dupa 3 ore de iradiere, s-a determinat un randament de degradare fotocatalitica de 98,5%.

Exemplul 4

Se prepara 1 L solutie pe baza de sisteme disperse nanostructurate Ag/N-TiO₂ conform procedului inventiei, avand o concentratie de 5 g/L N- TiO₂ si 32 ppm Ag. Pentru determinarea efectului antifungic s-a utilizat metoda antibiogramelor cu evidentierea prezentei si marimii suprafetei zonei de inhibare in jurul unei rondele de hartie de filtru imbibata in solutia pe baza de sisteme disperse nanostructurate Ag/N-TiO₂ realizate conform procedului inventiei. Fungii testati, respectiv: *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium glaucum*, *P.funiculosum*, *Paecilomyces varioti*, *Chaetomium globosum*, *Myrothecium verrucaria*, *Scopulariopsis brevicaulis*, *Stachybotrys atra*, *Trichoderma viride*, se prezinta sub forma unui amestec de germeni.

In prezenta sistemelor nanostructurate Ag/N-TiO₂, probele au o actiune fungistatica foarte buna reprezentata prin zone de inhibare a cresterii mucegaiurilor in jurul rondelor de hartie de filtru de pana la 20 mm, zone care se mentin pana la sfarsitul incercarii, cu o durata de 14 zile (Figura 6).

REVENDICARE

1. Procedeu de obtinere a unor sisteme disperse nanostructurate ecologice de tip Ag/TiO₂ si/sau Ag/ N-TiO₂ **caracterizat prin aceea ca** se dizolva electrochimic anodi de Ag de puritate 99,999%, sub actiunea unui curent constant in domeniul 1...5 mA in impulsuri si cu schimbarea polaritatii, sub agitare mecanica continua cu o viteza de 200...1000 rotatii/minut, la o temperatura de 15...25 °C, timp de 2...8 ore, intr-un mediu apos obtinut din apa deionizata ultrapura cu o rezistenta $C < 1 \mu S$, nanopulbere de TiO₂ anatas sau N-TiO₂ anatas in concentratie de 1...20 g/L, utilizand ca dispersant sarea de sodiu a acidului poliactic (Na-PAA) intr-o concentratie masica de 2-10% raportata la cantitatea de TiO₂, conducand la formarea unor solutii apoase stabile de sisteme disperse nanostructurate.

2. Sisteme disperse nanostructurate obtinute conform procedurii de la revendicarea 1 **caracterizate prin aceea ca** sunt constituite din solutii fotocatalitice, apoase, stabile, cu concentratii de 1...20 g/L TiO₂ anatas sau N-TiO₂ anatas si 1-8% Ag electrodepus (d procente de masa) raportat la cantitatea nano-TiO₂ sau nano-N-TiO₂, cu dimensiunea medie a particulelor in domeniul 20..50 nm, cu activitate fotocatalitica superioara evaluata prin deplasarea picului de absorbtie de la 388 nm (domeniul UV) catre 475-525 nm, respectiv catre domeniul vizibil al luminii, determinand un randament mai ridicat de degradare fotocatalitica a compusilor organici/anorganici poluanti si cu activitate antifungica si antibacteriana imbunatatita fata de un spectru larg de germeni din speciile: *Aspergillus niger*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus terreus*, *Chaetomium globosum*, *Myrothecium verrucaria*, *Paecilomyces varioti*, *Penicillium glaucum*, *Penicillium cyclopium*, *Stachybotris atra*, *Trichoderma viride* si *Scopulariopsis brevicaulis*, respectiv fata de bacterii ca: *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans* si *Escherichia Coli*.

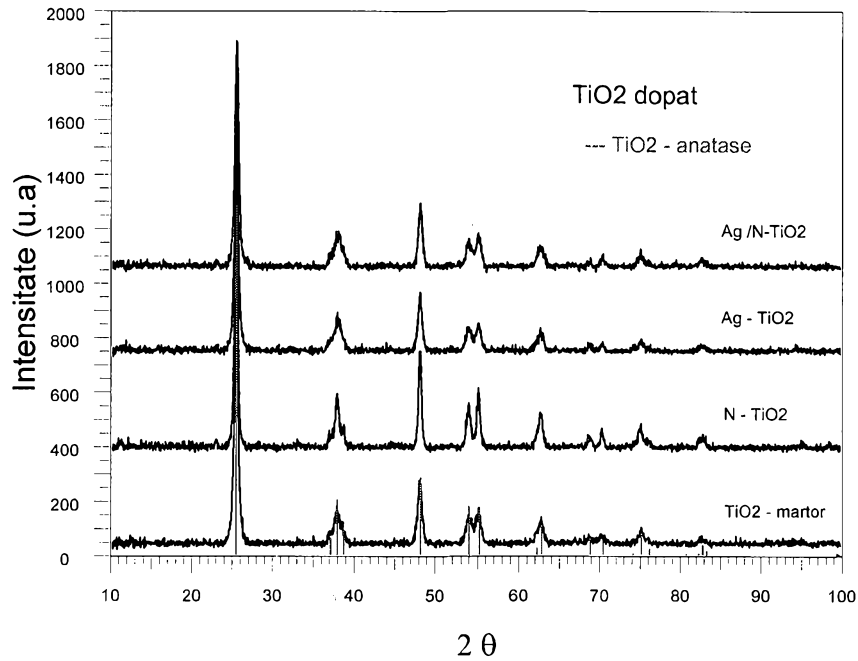


Figura 1 - Difractograme de raze X pentru sisteme nanostructurate pe baza de Ag-TiO₂ si Ag/N-TiO₂ comparativ cu TiO₂ pur

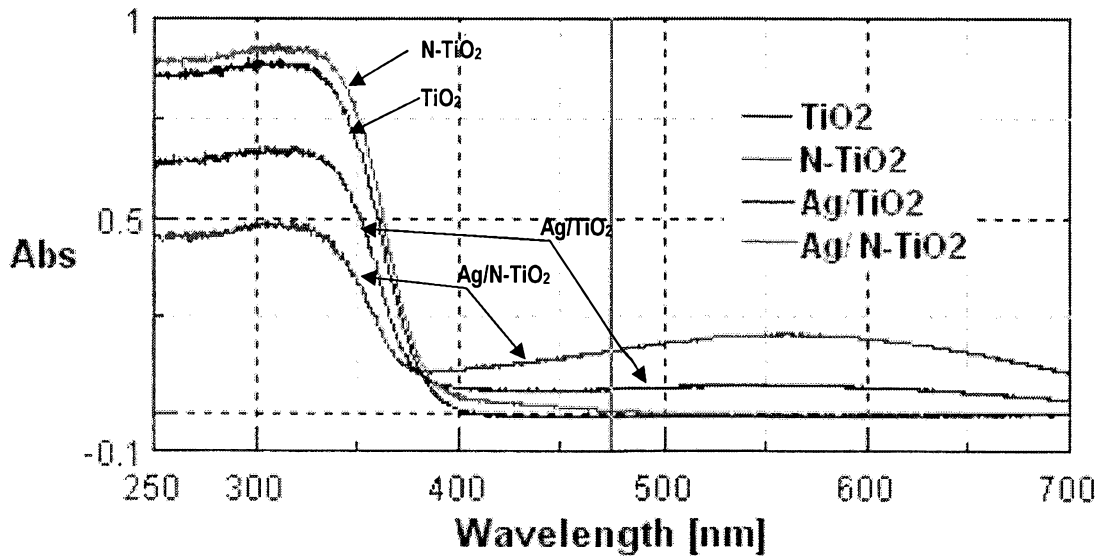


Figura 2 - Spectre de reflexie difuza cu evidentiarea absorbtiei imbunatatite catre domeniul vizibil pentru sistemele nanostructurate Ag/TiO₂ si Ag/N-TiO₂

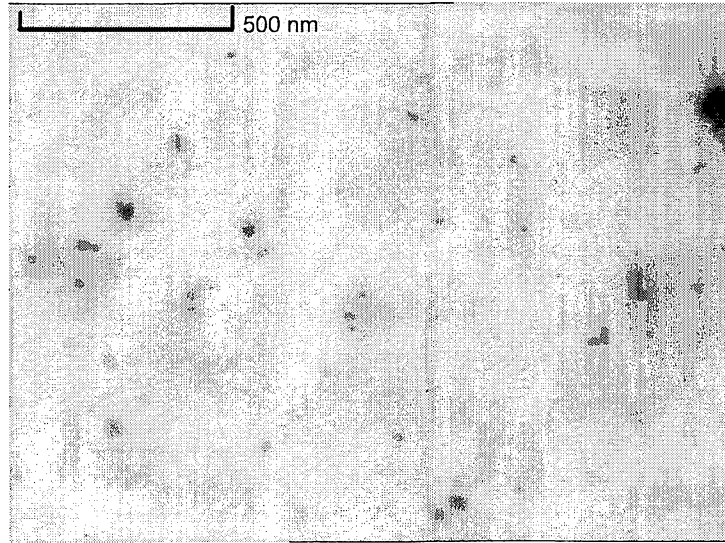


Figura 3 - Micrografie TEM a sistemelor nanostructurate Ag/TiO₂

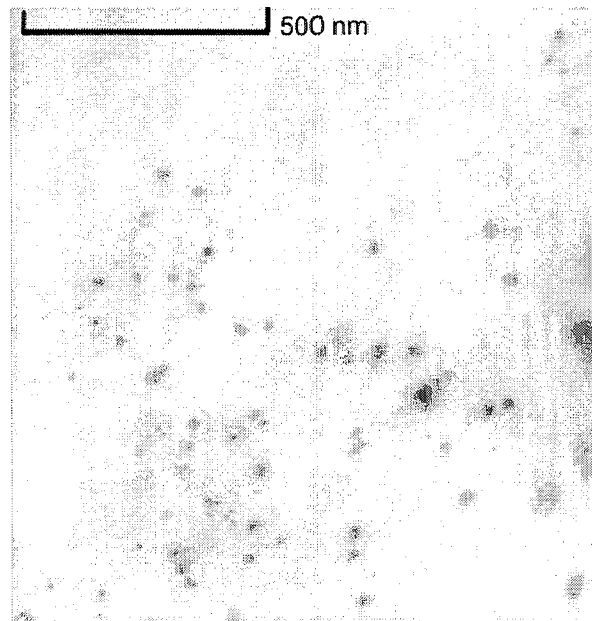
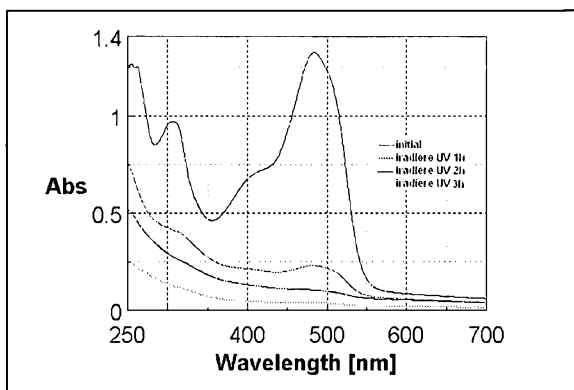
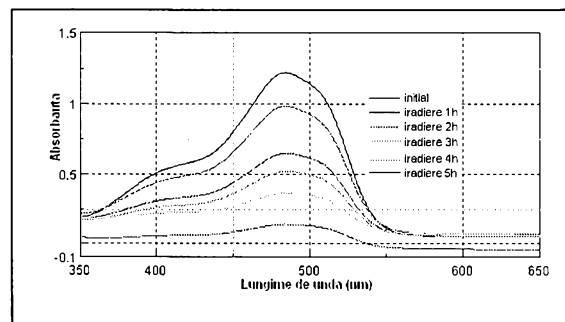


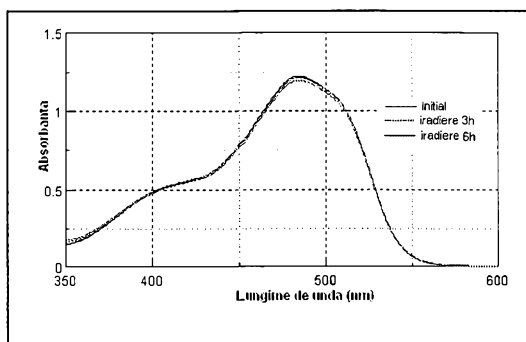
Figura 4 – Micrografie TEM a sistemelor nanostructurate Ag/N-TiO₂



(a)

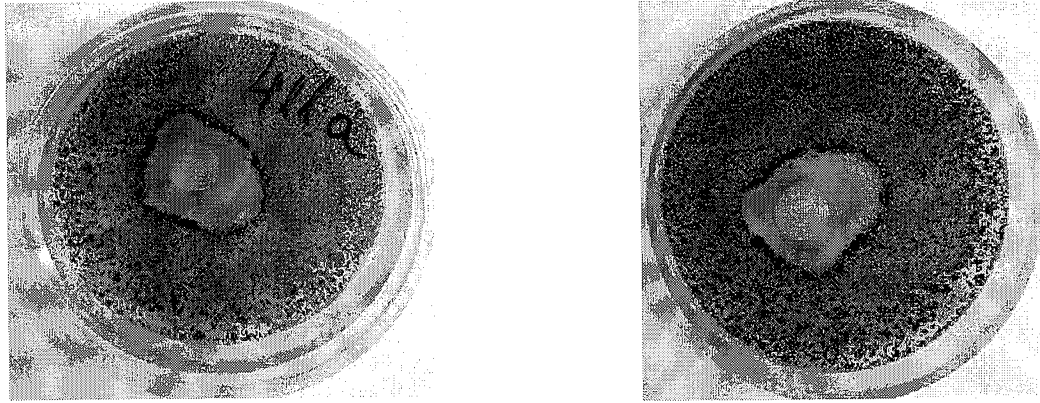


(b)



(c)

Figura 5 – (a) Spectre de absorbtie pentru evidentierea degradarii fotocatalitice in cazul unei solutii de compus organic Orange II cu o concentratie de 20 ppm sub actiunea iradierii UV ($\lambda = 365$ nm) in prezenta a 0,05 g % Ag/TiO₂ preparat conform procedului inventiei in exemplul 2, comparativ cu (b) - Spectre de absorbtie pentru evidentierea degradarii fotocatalitice in cazul unei solutii de compus organic Orange II cu o concentratie de 20 ppm in prezenta a 0,05 g % TiO₂ pur si (c) - Spectre de absorbtie in cazul unei solutii de compus organic Orange II in absenta oricarui sistem fotocatalitic



(a)

(b)

Figura 6 – Efectul fungitoxic al solutiei Ag/N-TiO₂ obtinute conform procedului inventiei evaluat prin marimea zonei de inhibare dupa: (a) 7 zile de la inoculare; (b) 14 zile de la inoculare