

NANOSTRUCTURI DE ARGINT: SINTEZĂ CHIMICĂ, CARACTERIZARE ȘI APLICAȚII

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul de doctorat INGINERIE CHIMICĂ

autor

ing. IOAN-BOGDAN PASCU

conducător științific

Prof.univ.dr.ing. ADINA-GEORGETA NEGREA

Iulie 2023

CUPRINS

NOTAȚII. ABREVIERI. ACRONIME

LISTA DE TABELE

LISTA DE FIGURI

INTRODUCERE

PARTEA I. STUDIU DE LITERATURĂ

CAPITOLUL 1. NANOPARTICULELE COLOIDALE DE ARGINT

1.1. Generalități

1.2. Nanotehnologia

1.3. Aplicații ale AgNPs

1.3.1. Aplicații ale AgNPs în domeniul biomedical

1.3.2. Aplicații ale AgNPs ca antivirale

1.3.3. Aplicații ale AgNPs pentru administrarea de medicamente în terapia împotriva cancerului

1.3.4. Aplicații industriale ale AgNPs

1.3.5. Aplicații ale AgNPs în protecția mediului

CAPITOLUL 2. METODE DE SINTEZĂ a AgNPs

2.1. Metode fizice de sinteză a AgNPs

2.1.1. Procedeele utilizând evaporarea-condensarea

2.1.2. Procedeele utilizând ablația laser

2.1.3. Procedeele utilizând descarcarea în arc electric

2.1.4. Sinteza utilizând pulverizarea magnetron în curent continuu (DC MAGNETRON SPUTTERING)

2.2. Metode chimice de sinteză a AgNPs

2.2.1. Procedeele hidrotermale

2.2.2. Procedeele electrochimice

2.2.3. Reducerea chimică

2.2.4. Procedeele obținerii/formării microemulsiei

2.2.5. Procedeele fotochimice

2.3. Metode biologice de sinteză a AgNPs

2.3.1. Procedeele utilizând fungi

2.3.2. Procedeele utilizând bacterii

2.3.3. Procedeele utilizând drojdii

2.3.4. Procedeele utilizând extractele din plante

2.3.5. Procedeele utilizând alge

CAPITOLUL 3. Metode de caracterizare fizico-chimică a AgNPs

3.1. Spectrometria de UV-Viz

3.2. Difuzia dinamică a luminii, DLS

3.3. Potențialul zeta

3.4. Microscopia electronică de baleiaj, SEM

3.5. Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX, EDS sau XEDS)

3.6. Microscopia electronică de transmisie, TEM

PARTEA A II-A. PARTEA EXPERIMENTALĂ. CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL 4. Sinteza sonochimică a AgNPs

4.1. Modul de lucru

4.2. Sinteza și caracterizarea AgNPs

4.2.1. Influența raportului masic AgNO_3 :agent reducător-stabilizator asupra sintezei AgNPs

4.2.2. Influența temperaturii în baie cu ultrasunete asupra sintezei AgNPs

4.2.3. Influența timpului de ultrasunete asupra sintezei AgNPs

4.2.4. Influența pH-ului asupra sintezei AgNPs

4.3. Studiu asupra stabilității AgNPs

4.4. Concluzii

CAPITOLUL 5. SINTEZA FOTOCHIMICĂ A AgNPs

5.1. Modul de lucru

5.2. Sinteza și caracterizarea AgNPs

5.2.1. Influența raportului masic AgNO_3 :TSC asupra sintezei AgNPs

5.2.2. Influența timpului de iradiere cu UV asupra sintezei AgNPs

5.2.3. Influența distanței dintre materialul sintetizat și sursa de iradiere cu UV

5.2.4. Influența pH-ului asupra sintezei AgNPs

5.2.5. Studiu asupra stabilității AgNPs

5.3. Concluzii

CAPITOLUL 6. SINTEZA NANOPRISMELOR COLOIDALE DE ARGINT PRIN REDUCERE CHIMICĂ CU NaBH_4

6.1. Modul de lucru

6.2. Sinteza și caracterizarea nanoprismelor coloidale de argint

6.2.1. Influența agentului reducător, NaBH_4 , asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint

6.2.2. Influența agentului stabilizator, citrat trisodic, TSC, asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint

6.2.3. Influența agentului oxidant, peroxid de hidrogen, H_2O_2 , asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint

6.2.4. Studiu asupra stabilității în timp a nanoprismelor coloidale de argint sintetizate

6.3. Concluzii

CAPITOLUL 7. ESTIMAREA TEORETICĂ A DIMENSIUNII NANOSFERELOR DE ARGINT PRIN TEORIA LUI MIE

7.1. Istoric

7.2. Teoria Mie. Generalități

7.3. Estimarea teoretică a diametrului AgNPs sferice obținute prin metoda sonochimică

7.4. Estimarea teoretică a diametrului AgNPs sferice obținute prin metoda fotochimică

7.5. Concluzii

CAPITOLUL 8. APLICAȚII ALE AgNPs

8.1. Aplicații microbiologice ale AgNPs

8.1.1. Testare microbiologică a AgNPs

8.2. Testarea microbiologică a materialului textil încărcat cu AgNPs

8.2.1. Sinteza și caracterizarea materialului textil (tifon de bumbac-TB) încărcat cu AgNPs

8.3. Sisteme fotocatalitice inovative bazate pe matrici de alumina și AgNPs utilizate pentru degradarea coloranților industriali

8.3.1. Sinteza matricii de alumina și AgNPs

8.3.2. Degradarea fotocatalitică a colorantului Roșu de Congo

8.4. Concluzii

CAPITOLUL 9. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE

BIBLIOGRAFIE

REZUMAT EXTINS AL TEZEI DE DOCTORAT

Știința modernă cunoaște o amplă dezvoltare în toate domeniile sale. Unul dintre dezideratele ultimelor două decenii este acela de a implementa soluții noi pornind de la cercetări științifice.

Nanotehnologia are succes atât în știință, cât și în inginerie, oferind soluții în diverse domenii precum medicina, cataliza, activitățile industriale, dar și activitățile agricole.

Nanomaterialele sunt „proiectate în mod deliberat” pentru a ghida îmbunătățirea proprietăților lor speciale, la scară nanometrică.

Sinteza și prelucrarea nanomaterialelor și nanostructurilor sunt aspecte esențiale ale nanotehnologiei. Studiile asupra noilor proprietăți fizice și aplicațiile acestora sunt posibile numai atunci când materialele nanostructurate au dimensiunea, morfologia cristalului, microstructura și compoziția chimică dorită. Totodată, este foarte important să se cunoască și înțeleagă proprietățile particulelor mici și potențialul acestora pentru știința materialelor.

Având în vedere aceste considerații, cercetătorii au început să abordeze nevoile de sinteză a particulelor metalice prin dezvoltarea chimiei sintetice a metalelor coloidale. Una dintre cele mai provocatoare probleme ale sintezei este generarea controlată a nanoparticulelor monodisperse cu variație a dimensiunilor atât de mică încât nu este necesară selecția mărimii.

Recent, nanoparticulele de argint, AgNPs, au trezit un interes deosebit datorită proprietăților fizice și chimice, care sunt superioare materialului brut, deoarece pot fi modificate funcție de scopul materialului final. AgNPs au devenit de interes pentru aplicabilitatea lor într-o varietate mare de domenii, cum ar fi: agenți antimicrobieni; tratarea apei; ca substanță de contrast pentru imagistică prin rezonanță magnetică; pentru imagistică RMN sau în tomografia computerizată (CT); ca și catalizatori; ca biosenzori; aplicații SERS (spectroscopie Raman cu suprafață îmbunătățită); pentru construcția celulelor fotovoltaice; detectori ADN; sensori pentru mercur, pentru umiditate sau pentru amoniac; fabricarea display-urilor cu diode organice emițătoare de lumină (OLED, organic light-emitting diodes) etc.

Studiul de literatură care face referire la identificarea stadiului actual al cercetării în tematica propusă este prezentat în **PARTEA I a tezei de doctorat**.

De decenii, în întreaga lume, nanotehnologia apare ca o zonă interdisciplinară extinsă de cercetare. O atenție deosebită s-a acordat proiectării, fabricării, caracterizării morfologice și aplicațiilor nanoparticulelor. Acest deziderat este pus pe seama proprietăților lor fizice și chimice unice. În general, nanoparticulele sunt particule extrem de mici, dimensiunea lor variind între 1 la 100 nm. Suprafața specifică mai mare a AgNPs este responsabilă pentru proprietățile lor catalitice și biologice/medicale incredibile.

Pornind de la aceste considerente, obiectivele acestei teze de doctorat s-au concentrat pe sinteza prin **metode chimice** a AgNPs, cu forme sferice și/sau prismatice. Astfel, o metodă studiată este **metoda sonochimică**, pornind de la azotatul de argint, ca precursor și a unui polimer, amidonul solubil care este în același timp agent reducător și agent stabilizator. Totodată s-a studiat **metoda fotochimică** de sinteză a AgNPs, utilizând citratul trisodic, TSC, ca agent reducător, dar și ca agent stabilizator, în prezența radiației UV. De asemenea, în vederea sintezei nanoprismelor coloidale de argint, s-a utilizat **reducerea chimică**, unde ca agent reducător, puternic, se utilizează borohidrua de sodiu, NaBH_4 , ca agent stabilizator se utilizează TSC, iar ca agent oxidant, peroxidul de hidrogen, H_2O_2 . Controlul dimensiunii, formei și structurii AgNPs sunt importante din punct de vedere tehnic datorită corelării dintre acești parametri, și proprietățile lor fizico-chimice și implicit aplicațiile acestora. Pentru a evidenția aceste proprietăți materialele sintetizate au fost caracterizate prin microscopie electronică de transmisie (TEM), microscopie electronică de scanning (SEM), analiza cu raze X cu dispersie de energie (EDX) spectroscopie în UV-Viz și spectroscopie în infraroșu cu

transformata Fourier (FT-IR).

Pentru evaluarea teoretică a dimensiunii AgNPs, sferice, se aplică teoria lui Mie, teorie care descrie „împrăștierea elastică”, -adică fără modificarea lungimii de undă- a unei unde electromagnetice plane de către o particulă sferică. Caracterizată prin diametrul său și indicele său complex de refracție. Soluția riguroasă a lui Mie pentru împrăștierea undelor plane de către sfere omogene a fost disponibilă încă din anul 1908, însă complexitatea acestui calcul reprezintă un impediment pentru punerea lui în practică. Însă datorită computerizării de astăzi și soluțiilor software, precum MiePlot v4.6., aceste calcule riguroase sunt realizabile. Așadar MiePlot v4.6. a fost utilizat pentru a efectua calculele necesare pentru nanosferele de argint sintetizate prin cele două metode: metoda sonochimică și metoda fotochimică.

În **PARTEA a II-a tezei de doctorat** sunt prezentate contribuțiile originale.

Obiectivul general al tezei de doctorat este de a sintetiza prin metode chimice AgNPs. Scopul sintezei este de a obține AgNPs de dimensiuni și forme diferite cu aplicații diferite.

În general, sinteza AgNPs se realizează utilizând trei abordări diferite și anume: metode fizice, metode chimice sau metode biologice. Fiecare metodă are avantajele și dezavantajele ei, principalele probleme fiind costurile, dimensiunea particulelor, dar și distribuția pe dimensiuni. Dintre metodele existente, metoda chimică este cea mai utilizată, deoarece oferă o cale mai ușoară de a sintetiza AgNPs în soluție. Metodele chimice utilizează apă sau solvenți organici pentru a prepara AgNPs. Acest proces utilizează de obicei trei componente principale, cum ar fi (1) precursorii metalului, (2) agenții reducători și (3) agenții de stabilizare.

Obiectivele specifice ale tezei sunt: (i) sinteza AgNPs sferice și prismatice prin metode sonochimice, fotochimice și reducere chimică; (ii) caracterizarea structurală și morfologică a AgNPs sintetizate; (iii) evaluarea teoretică a dimensiunii AgNPs sferice, utilizând teoria Mie; (iv) stabilirea activității antimicrobiene a AgNPs pentru culturi de bacterii heterotrofe, dar și pentru medii de culturi specifice precum: *Staphylococcus aureus*; *Escherichia coli*; *Pseudomonas aeruginosa*; *Shigella flexneri*; *Candida albicans*; (v) studiu comparativ din punct de vedere al răspunsului antimicrobian pentru diferitele tipuri de AgNPs sintetizate, realizându-se studii difuzimetrice și determinări ale concentrației minime inhibitorii/concentrația minimă fungicidă; (vi) obținerea unui material nou cu proprietăți catalitice, prin funcționalizarea prin impregnare a aluminei cu AgNPs, în vederea degradării fotochimice a colorantului Roșu de Congo, prezent în soluții apoase.

Activitățile care s-au întreprins pentru atingerea obiectivelor acestei teze de doctorat au fost:

- stabilirea condițiilor optime de sinteză a AgNPs sferice prin *metoda sonochimică* și anume: raportul precursor:agent reducător:agent stabilizator, pH-ul, timpul de ultrasonare, temperatura băii de ultrasonare, stabilitatea AgNPs;
- stabilirea condițiilor optime de sinteză a AgNPs sferice prin *metoda fotochimică* și anume: raportul precursor:agent reducător:agent stabilizator, pH-ul, timpul de iradiere cu UV, distanța față de sursa de iradiere cu radiație UV, stabilitatea AgNPs;
- stabilirea condițiilor optime de sinteză a nanoprismelor coloidale de AgNPs prin *reducere chimică* și anume: raportul precursor:agent reducător: agent stabilizator: agent oxidant , stabilitatea AgNPs;
- caracterizarea structurală și morfologică a AgNPs sintetizate prin metode chimice (sonochimic, fotochimic și reducere chimică);
- evaluarea teoretică a dimensiunii AgNPs sferice, utilizând teoria Mie;
- stabilirea condițiilor optime de încărcare a materialului textil din bumbac, tifon, cu AgNPs și anume: raport solid:lichid (S:L), pH, timp de contact, concentrația inițială de AgNPs;
- stabilirea mecanismului de adsorbție a AgNPs pe materialul textil din bumbac, tifon;

- studii privind activitatea antimicrobiană a materialului textil din bumbac, tifon, acoperit cu AgNPs, utilizând culturi de bacterii heterotrofe, dar și pe medii specifice precum: *Staphylococcus aureus*; *Escherichia coli*; *Pseudomonas aeruginosa*; *Shigella flexneri*; *Candida albicans*;
- studiu comparativ din punct de vedere al răspunsului antimicrobian pentru diferitele tipurile de AgNPs sintetizate prin metode chimice diferite (sonochimic, fotochimic și reducere chimică), realizându-se studii difuzimetrice și determinări ale concentrației minime inhibitorii;
- obținerea unui material nou cu proprietăți fotocatalitice, prin funcționalizarea prin impregnare a aluminei cu AgNPs pentru degradarea fotochimică a colorantului Roșu de Congo.

Multiple metode de sinteză a AgNPs vizează utilizarea moleculelor organice, deoarece în urma interacțiunii cu particulele de argint, le conferă stabilitate împotriva oxidării și aglomerării sau chiar pot acționa doar ca o matrice. În acest sens, moleculele de polimer au fost utilizate pe scară largă deoarece lanțul lor lung oferă multe locuri de legare în care nanoparticulele pot fi stabilizate.

Una dintre contribuțiile originale, prezentată în **Capitolul 4**, constă în **utilizarea amidonului solubil ca agent reducător și agent stabilizator pentru sinteza AgNPs prin metoda sonochimică**. Amidonul solubil este cunoscut și pentru faptul că este un agent reducător prietenos cu mediul și relativ ieftin.

S-au stabilit condițiile optime de sinteză și anume: raportul precursor: agent reducător-stabilizator, pH-ul masei de reacție, timpul de ultrasonare, temperatura băii cu ultrasunete, cât și stabilitatea AgNPs. Totodată s-a stabilit faptul că dimensiunea și forma AgNPs sintetizate depind foarte mult de etapa formării nucleelor și de etapa creșterii acestora.

Este important ca procesul de oxidare a grupărilor carbonil (specifice amidonului) să aibă loc la o viteză mai mare pentru a acoperi necesarul de electroni pentru a reduce ionii de argint. Așadar, creșterea pH-ului, duce la o creștere a solubilității amidonului, prin “ruperea” granulelor, urmată de degradarea macromoleculelor ducând la obținerea unor fragmente mici, crescându-i solubilitatea și capacitatea de reducere necesară pentru obținerea AgNPs.

Pentru a pune în evidență prezența AgNPs, dar și pentru a stabili condițiile optime de sinteză s-au înregistrat spectre UV-Viz în intervalul 300-700 nm. Funcție de pH s-a determinat, potențialul zeta al particulelor coloidale.

Importanța cantității de amidon solubil în procesul de sinteză a AgNPs prin metoda sonochimică, s-a pus în evidență prin înregistrarea spectrelor UV-Viz la diferite rapoarte masice AgNO₃: amidon solubil.

Conform rezonanței plasmonice de suprafață (SPR) existentă la lungimea de undă, $\lambda \sim 420$ nm, se confirmă prezența preponderentă a AgNPs sferice, fapt susținut și de culoarea brună, specifică excitării rezonanței plasmonice de suprafață a AgNPs sferice, care se intensifică odată cu creșterea concentrației de amidon, indicându-ne faptul că există o corelare între concentrația amidonului solubil și concentrația AgNPs sferice din soluție. Totodată putem afirma faptul că, odată cu creșterea raportului AgNO₃: amidon solubil, respectiv a creșterii cantității de amidon solubil, crește concentrația de AgNPs. Această concluzie este susținută de faptul că absorbanta crește, aceasta fiind direct proporțională cu concentrația de AgNPs prezente în soluție.

De asemenea, valoarea semi-lățimii picului (FWHM-full width at half maximum), obținută, utilizând fitări de tip Gaussian, indică faptul că, **materialul sintetizat utilizând raportul AgNO₃: amidon solubil= 1:4 prezintă cea mai mare monodispersitate a nanoparticulelor** (FWHM-134 nm), pe când în cazul materialului sintetizat la raportul AgNO₃: amidon solubil= 1:5, care are FWHM mai mare (FWHM-178 nm), o parte din amidon rămâne nereacționat după finalizarea sintezei, acesta fiind în exces.

În vederea stabilirii temperaturii optime de ultrasonare pentru sinteza AgNPs s-au înregistrat spectrele UV-Viz, variindu-se temperatura băii cu ultrasunete. S-a observat faptul că odată cu creșterea temperaturii băii cu ultrasunete, absorbanta specifică a AgNPs crește. De asemenea, putem afirma faptul că, odată cu creșterea absorbantei crește și concentrația de AgNPs. Totodată, FWHM scade odată cu creșterea temperaturii, constatându-se faptul că pentru materialul obținut la 80°C, R^2 este 0,99751, FWHM fiind cel mai mic (133 nm), ceea ce confirmă o creștere a monodispersității. Acest deziderat se datorează, atât faptului că, o temperatură mai mare facilitează hidroliza amidonului, cât și faptului că procesul de ultrasonare în sine facilitează hidroliza amidonului și intensifică depolimerizarea acestuia. **Temperatura optimă în baia cu ultrasunete aleasă este de 80°C.**

Din spectrele UV-Viz trasate la diferiți timpi de ultrasonare s-a constatat faptul că **timpul optim de ultrasonare este de 60 minute** pentru a obține un FWHM mai mic (133 nm) și o absorbanta mare, ceea ce corespunde unei concentrații mai mari de AgNPs, comparativ cu 30 minute sau 90 minute.

pH-ul joacă un rol important în timpul sintezei AgNPs. Funcție de valoarea pH-ului, AgNPs au dimensiuni diferite. Pentru a se urmări influența pH-ului asupra sintezei AgNPs s-au înregistrat spectre UV-Viz pentru probe sintetizate la pH-uri diferite. Banda de absorbție în domeniul vizibil prezent în intervalul 350 nm - 550 nm este specifică AgNPs, rezonanța plasmonică de suprafață, SPR-ul fiind la lungimi de undă diferite, funcție de pH, acesta ne indică formarea AgNPs. Se poate observa faptul că odată cu creșterea pH-ului (creșterea cantității de NaOH), crește intensitatea absorbantei, ceea ce indică o creștere a concentrației AgNPs. Întrucât vârfulurile au formă specifică curbei Gaussiene, începând cu $\text{pH} > 10$, se poate afirma faptul că dimensiunile particulelor sunt distribuite uniform.

De asemenea, se observă faptul că FWHM scade odată cu creșterea concentrației de NaOH, implicit creșterea pH-ului, având valorile de: 92 nm (în urma fitării Gaussiene) cu R^2 0,98358 pentru $\text{pH}=8$ și 63 nm (în urma fitării Gaussiene) cu $R^2=0,9964$ pentru $\text{pH}=13$. Acest lucru evidențiază că odată cu creșterea pH-ului, crește și monodispersitatea nanoparticulelor.

Totodată din spectrele trasate rezultă și faptul că proba sintetizată la $\text{pH}=12,5$ are rezonanță plasmonică de suprafață, SPR, la lungimea de undă, $\lambda=412$ nm, pe când proba sintetizată la $\text{pH}=13$ are SPR la $\lambda=401$ nm, indicându-ne faptul că proba sintetizată la $\text{pH}=13$ prezintă AgNPs cu dimensiuni mai mici.

Așadar, o concentrație mai mare de NaOH, respectiv un pH mai mare facilitează o reducere mai rapidă și completă a ionilor de argint, ducând la obținerea unei concentrații mai mari de AgNPs cu monodispersie mai mare, dar și la obținerea unor AgNPs cu dimensiuni mai mici. În concluzie **pH-ul optim pentru sinteza AgNPs este $\text{pH}=13$.**

S-a realizat evaluarea electrocinetică (potențial Zeta) a AgNPs funcție de valoarea pH-ului, respectiv a cantității de NaOH și efectul acestuia. Din rezultatele obținute rezultă faptul că, odată cu creșterea cantității NaOH, respectiv creșterea pH-ului, crește în valoare absolută potențialul Zeta și totodată și sarcina electrică a nanoparticulelor. Materialele care sunt sintetizate la pH-ul cuprins între 12 – 13 prezintă un potențial zeta < -30 mV, indicându-ne faptul că stabilitatea acestora este foarte bună, așadar prezintă un risc mult mai mic ca particulele să se aglomereze. Această creștere a stabilității odată cu creșterea pH-ului se poate datora faptului că mediul bazic care facilitează hidroliza amidonului, duce la apariția grupărilor C=O și $-\text{COO}^-$ care se fixează de suprafața AgNPs, dându-le o încărcare puternic negativă, realizându-se astfel respingerea electrostatică dintre nanoparticule, menținându-le în dispersie. La pH ridicat, are loc formarea AgOH și Ag₂O, aceștia reducându-se mai ușor, cu viteză mai mare, ceea ce determină o creștere a concentrației AgNPs și formarea particulelor cu dimensiuni mici.

Astfel, condițiile optime de sinteză sunt: raportul masic AgNO₃: amidon = 1:4; pH=13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C.

Din imaginile SEM s-a observat faptul că AgNPs sunt sferice dispersate sau aglomerate,

neomogen, dimensiunile lor variind între 20 nm și 40 nm.

În spectrul EDX s-a evidențiat prezența peak-ului specific argintului, care este specific AgNPs. Prezența C și O pot fi atribuite grupărilor carbonil și carboxil existente în masa de reacție.

În vederea caracterizării specifice/profunde a morfologiei materialului sintetizat în condiții optime, s-au realizat determinări utilizând microscopia electronică de transmisie convențională (TEM), cât și microscopia electronică de transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM), iar pentru analiză cristalografică a AgNPs s-a utilizat difracția de electroni pe arie selectată (SAED)

Din micrografiile TEM s-a observat faptul că forma geometrică a nanoparticulelor este cvasi-sferică. Din analiza SAED s-a observat faptul că cele mai intense puncte de difracție corespund planurilor cristalografice (111) și (200), care sunt specifice structurii cristaline cubice centrate a argintului.

Din rezultatele obținute s-a putut observa faptul că AgNPs predominante sunt particulele cu dimensiunea de 33 nm, dar și faptul că pe lângă acestea mai sunt prezente și altele particule cu dimensiuni mai grosiere, de 43 nm, cât și particule cu dimensiuni mai fine, de 23 nm.

Din spectrul FT-IR s-a observat faptul că se regăsește vibrația grupării carboxil, -COOH, și carbonil, C=O. Aceste vibrații se datorează prezenței acestor grupări pe suprafața AgNPs.

În urma spectrelor UV-Viz efectuate după 3 zile, 7 zile, 30 zile și 250 zile s-a observat faptul că deși apar modificări ale rezonanței plasmonice de suprafață (surface plasmon resonance-SPR) a materialului, ceea ce indică o schimbare în morfologia materialului, aceste modificări nu sunt semnificative, materialul sintetizat în condiții optime (raport AgNO_3 : amidon=1:4, pH=13, timp de ultrasonare 60 minute, temperatura în baia cu ultrasunete 80°C) fiind stabil și după 250 zile.

Utilizarea proceselor fotochimice pentru sinteza AgNPs a permis producerea ușoară, rapidă și eficientă a nanoparticulelor cu proprietăți controlate fără utilizarea de reactivi chimici toxici sau echipamente sofisticate. În **Capitolul 5** s-a prezentat efectul variației parametrilor experimentali, cum ar fi: pH-ul masei de reacție, timpul de expunere și distanța față de sursa de iradiere, natura și concentrația reducătorilor asupra sintezei de AgNPs, precum și asupra dimensiunii particulelor, formei și stabilității coloidale a acestora.

Procesul fotochimic începe cu reducerea precursorului argintului, de la valența +1 (Ag^+) la starea sa de valență zero (Ag^0) prin acțiunea fotocatalitică a agentului reducător, TSC. Ag^0 formează centre de nucleație sau nuclee care ulterior cresc și se agregă pentru a da naștere la AgNPs. Astfel, radiația UV s-a utilizat drept “activator” pentru TSC. Această “activare” s-a realizat prin livrarea “pachetelor de energie” sub formă de fotoni, mecanismul acestei sinteze putând fi exprimat prin următoarele reacții: primul proces este de descompunere a TSC sub influența radiației UV, rezultând acid dietil aceton-1,3-dicarboxilat, urmată de reducerea argintului la argint metalic, iar al doilea proces este un proces de complexare.

Pentru a pune în evidență prezența AgNPs, dar și pentru a stabili condițiile optime de sinteză în continuare se studiază influența unor parametri care influențează sinteza AgNPs și anume: raportul AgNO_3 :TSC, timpul de iradiere cu UV, distanța față de sursa de iradiere cu UV, pH-ul masei de reacție, stabilitatea AgNPs.

Pentru a stabili raportul optim AgNO_3 :TSC s-a variat cantitatea de TSC menținându-se constant cantitatea de AgNO_3 , timpul de iradiere cu UV, 60 minute, pH=8 și distanța dintre sursa de iradiere și probă, 3,5 cm și s-au înregistrat spectre UV-Viz în intervalul 300-700 nm.

Din spectrele UV-Viz înregistrate și din valorile semi-lățimii picului (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian se constată faptul că **raportul masic AgNO_3 : TSC = 1:7 este cel optim**, deoarece acesta ne indică faptul că materialul prezintă cea mai bună

monodispersitate, cât și faptul că AgNPs prezente în această soluție au diametrul cel mai mic.

Pentru a stabili timpul optim de iradiere cu UV asupra sintezei AgNPs s-a menținut constant raportul masic $\text{AgNO}_3:\text{TSC} = 1:7$, $\text{pH}=8$ și distanța dintre sursa de iradiere cu UV și probă, 3,5 cm, variind doar timpul de iradiere cu UV. Din spectrele UV-Viz obținute rezultă faptul că spectrul reprezentativ probei care a fost iradiată cu UV timp de 90 de minute are SPR-ul la $\lambda=405$ nm, ceea ce indică prezența unor AgNPs mai grosiere și care ar putea forma agregate. Spectrul UV-Viz al probei iradiate cu UV timp de 30 de minute prezintă o absorbantă relativ mică, ceea ce ne indică o concentrație destul de mică de AgNPs, comparativ cu proba care a fost iradiată cu UV timp de 60 de minute. Deși FWHM este mai mic pentru un timp de iradiere cu UV a probei de 90 minute, indicând o monodispersitate bună, prezența SPR-ului la lungimea de undă, $\lambda=405$ nm nu justifică utilizarea acestui timp de iradiere. Motiv pentru care în studiile ulterioare s-a ales **timpul de iradiere cu UV de 60 de minute ca fiind cel optim.**

Pentru a stabili efectul distanței sursei de iradiere cu UV asupra sintezei AgNPs s-au menținut constante: raportul $\text{AgNO}_3:\text{TSC}$, pH -ul masei de reacție și timpul de iradiere cu UV, variind distanța dintre sursa de iradiere cu UV și probă. Din spectrele obținute se observă faptul că, în cazul utilizării celei mai mici distanțe dintre sursa de iradiere cu UV și probă, 3,5 cm, spectrul UV-Viz obținut prezintă absorbanta cea mai mare, ceea ce implicit indică concentrația de AgNPs cea mai mare.

Astfel, distanța dintre sursa de iradiere cu UV și probă de 3,5 cm este considerată optimă.

Ecuția care permite stabilirea iradianței măsurate și a puterii de ieșire a unei lămpi fluorescente a fost stabilită de Keitz. Ecuția lui Keitz stă la baza unui studiu propus pentru cuantificarea fluxului total al unei lămpi cu ultraviolete. Ecuția lui Keitz este:

$$P = \frac{I2\pi DL}{2\alpha + \sin 2\alpha} \text{ de unde se poate determina iradianța "I":}$$

$$I = \frac{P(2\alpha + \sin 2\alpha)}{2\pi DL}$$

unde: P – puterea lămpii UV [W]

I – intensitatea radiației, iradianța [W/m^2]

L – lungimea tubului UV [m]

D – distanța [m]

$$\alpha = \text{ArcTan} \left[\frac{L}{2D} \right] \text{ rad}; \sin \alpha = \frac{L}{\sqrt{4D^2 + L^2}}; \cos \alpha = \frac{2D}{\sqrt{4D^2 + L^2}}; \sin 2\alpha = 2 \sin \alpha \cdot \cos \alpha.$$

Astfel, această ecuație s-a utilizat pentru determinarea intensității de radiație necesară pentru o sinteză optimă. Pentru calcul s-au avut în vedere: lungimea tubului (L) utilizat este de 40 cm; distanța parcursă de radiație (D) este de 3,5; 7, respectiv 10 cm până la proba iradiată (I); puterea tubului UV dată de producător este de 6 W. Din rezultatele obținute se poate observa faptul că există o corelare între spectrele UV-Viz și iradianța obținută prin calcul și anume, diferențele dintre proba aflată la 7 cm și cea aflată la 10 cm sunt foarte mici, comparativ cu diferența destul de mare dintre proba aflată la 3,5 cm și cea aflată la 7,5 cm, ceea ce reiese și din spectrele UV-Viz.

Pentru a stabili efectul pH -ului masei de reacție asupra sintezei AgNPs s-au menținut constante, raportul masic $\text{AgNO}_3:\text{TSC}$, timpul de iradiere cu UV și distanța dintre sursa de iradiere cu UV și probă, variindu-se pH -ul masei de reacție în intervalul 8-11.

Cu toate că proba cu $\text{pH}=8$ nu prezintă cea mai mică valoare a FWHM, proba deține cea mai mare absorbantă, care implicit este direct proporțională cu concentrația AgNPs prezente în soluție. Așadar **pH -ul optim specific acestei sinteze este considerat $\text{pH}=8$.**

În urma stabilirii parametrilor optimi de sinteză și știind iradianța necesară pentru o sinteză optimă, s-a determinat dozajul necesar de radiație UV pentru realizarea unei sinteze

optime, rezultând astfel dozajul de 770 kJ/m².

Astfel, condițiile optime de sinteză sunt: raportul masic AgNO₃: TSC = 1:7; pH=8; timpul de iradiere cu UV 60 minute și distanța dintre sursa de iradiere cu UV și probă de 3,5 cm.

Pentru a caracteriza morfologia AgNPs sintetizate în condiții optime s-a utilizat microscopia electronică de baleiaj, SEM observându-se faptul că AgNPs sunt sferice și polidisperse, dimensiunile particulelor fiind 24 și 55 nm.

Spectrul EDX confirmă prezența acestora. Elementele C, O, Na sunt elemente specifice citratului trisodic. Concentrația mare de carbon se datorează și metodei de pregătire a probei (depunerea soluției cu AgNPs pe banda de carbon).

În vederea caracterizării mai profunde a morfologiei AgNPs s-au realizat micrografiile TEM și microscopia electronică de transmisie de înaltă rezoluție, HRTEM, iar pentru analiza cristalografică a nanoparticulelor de argint s-a utilizat difracția de electroni pe arie selectată, SAED. Din micrografiile TEM rezultă faptul că particulele coloidale de argint prezintă o formă sferică/cvasi-sferică. Din analiza SAED reiese faptul că cele mai intense puncte de difracție corespund planurilor cristalografice (111), (200) și (220), care sunt specifice structurii cristaline cubice centrate a argintului. De asemenea din distribuția dimensiunii AgNPs, se poate constata faptul că diametrul mediu al nanosferelor este de 15 nm.

Din spectrul FT-IR realizat pentru proba de AgNPs sintetizată în condițiile optime se poate observa faptul că în intervalul numărului de undă 3000-3500 cm⁻¹ apare o vibrație specifică legăturii O-H, iar la numărul de undă ~1633 cm⁻¹ apare o vibrație specifică legăturii C=O.

După determinarea condițiilor optime de sinteză s-a realizat studiul asupra stabilității în timp a AgNPs, din care reiese faptul că nanoparticulele sunt stabile după 610 zile.

În **Capitolul 6** s-a prezentat o abordare originală în ceea ce privește sinteza nanoprismelor de argint, prin reducere chimică, utilizând ca agent reducător NaBH₄, iar ca agent de complexare/stabilizare citratul trisodic, TSC.

În vederea sintezei nanoprismelor de argint prin reducere chimică, s-au utilizat reactivii: (i) precursor: azotatul de argint, AgNO₃; (ii) agent reducător: borohidrua de sodiu, NaBH₄; (iii) agent stabilizator: citratul trisodic, TSC, (Na₃C₆H₅O₇) și (iv) agent oxidant: peroxidul de hidrogen, H₂O₂.

S-au stabilit *condițiile optime de sinteză* a particulelor coloidale nanoprismatice de AgNPs prin metoda reducerii chimice și anume: raportul precursor: agent reducător: agent stabilizator: agent oxidant și stabilitatea AgNPs.

Sinteza particulelor coloidale nanosferice de argint presupune reducerea AgNO₃ în prezența NaBH₄. Pe măsură ce ionii de argint sunt reduși, atomii de argint încep să formeze agregate, rezultând așadar primele AgNPs în prezența agentului stabilizator, TSC. Citratul trisodic acționează ca o soluție tampon pentru pH, menținând un pH neutru sau slab alcalin (pH 7-8), reacționând cu acidul azotic rezultat. În primul rând TSC complexează argintul, asociindu-se cu ionii de argint pe suprafața unei nanoparticule, oferind suprafeței nanoparticulei o sarcină electrică negativă, având loc respingere electrostatică între nanoparticule, fapt ce implicit duce la stabilizarea acestora. H₂O₂ are rol de agent oxidant, utilizată pentru a facilita formarea nanoprismelor de argint, fiind de fapt reactivul principal, implicat, în modificarea geometriei nanosferelor coloidale în nanoprisme coloidale.

Pentru a pune în evidență prezența nanoparticulelor coloidale prismatice de argint, dar și pentru a stabili condițiile optime de sinteză în continuare se studiază influența parametrilor care intervin în sinteza AgNPs și anume: cantitatea de agent reducător, cantitatea de agent stabilizator, cantitatea de agent oxidant, astfel încât să se obținută o serie de rapoarte masice AgNO₃:NaBH₄:TSC:H₂O₂ stabilite. Totodată se studiază și stabilitatea AgNPs.

Influența **cantității de NaBH₄** asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint și

respectiv evoluția morfologiei nanoparticulelor s-a urmărit trasând spectrele UV-Viz la diferite rapoarte $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2$ stabilindu-se faptul că spectrul specific raportului: $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:0,92:2,4:16,3$ prezintă rezonanța plasmonică de suprafață la $\lambda=435$ nm, rezonanță care este caracteristică nanosferelor de argint. Proba sintetizată la raportului $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,00:2,4:16,3$ prezintă o rezonanță plasmonică la $\lambda=480$ nm, ceea ce indică o schimbare în morfologia materialului. După finalizarea sintezei, la raportul $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,02:2,4:16,3$ culoarea soluției este roșie și prezintă o rezonanță plasmonică la $\lambda=514$ nm, fapt care indică de asemenea, faptul că a mai avut loc o schimbare în morfologia materialului, dar și faptul că absorbanta a crescut, lucru care de obicei descrie o creștere a concentrației AgNPs. Proba sintetizată la raportul $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,04:2,4:16,3$ prezintă o absorbantă mai mică comparativ cu raportul anterior, indicându-ne faptul că a scăzut concentrația AgNPs prezent în soluție. De asemenea, modificarea rezonanței plasmonice de suprafață la $\lambda=558$ nm dovedește faptul că a avut loc încă o modificare în morfologia AgNPs, modificare care se poate observa și din variația culorii de la roșu/roz la un albastru indigo. Ultima probă obținută la raportul $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$, prezintă o rezonanță plasmonică de suprafață la $\lambda=665$ nm ceea ce indică prezența nanoprismelor coloidale de argint.

Raportul în care se utilizează cantitatea optimă de NaBH_4 este $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$.

Influența cantității TSC asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint s-a realizat utilizând aceeași cantitate de AgNO_3 , NaBH_4 și H_2O_2 , variind doar cantitatea de TSC, înregistrându-se spectrele UV-Viz.

Din spectrele rezultate putem observa faptul că materialul sintetizat la raportul $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:1,6:16,3$ prezintă o absorbantă mai mică decât celelalte, indicându-ne prezența unei concentrații mai mici de AgNPs. Spectrul înregistrat pentru proba sintetizată la raportul $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$ prezintă o absorbantă mai mare, indicând faptul că există o concentrație mai mare de AgNPs, în timp ce spectrul specific materialului sintetizat la raportul $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:3,2:16,3$ prezintă o absorbantă mai mică. Acest lucru poate fi pus pe seama faptului că o concentrație mai mare de stabilizator, TSC nu permite o viteză de desfășurare a reacțiilor eficientă pentru a avea o sinteză optimă de nanoprisme coloidale de argint, fapt care duce și la apariția unor nanoparticule de dimensiuni mai mari.

Raportul în care se utilizează cantitatea optimă de TSC pentru sinteză este $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$.

După obținerea cantității optime de agent reducător, NaBH_4 și a cantității optime de agent stabilizator, TSC, s-a urmărit eficientizarea sintezei urmărind efectul cantității H_2O_2 și efectul acesteia asupra evoluției morfologice a AgNPs, înregistrându-se spectrele UV-Viz.

Conform rezultatelor, se poate observa faptul că materialul sintetizat la raportul $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:8,5$ prezintă rezonanță plasmonică de suprafață la $\lambda=408$ nm, indică prezența predominantă a AgNPs sferice, fapt care indică că n-a avut loc nici o modificare în ceea ce privește morfologia AgNPs, semnalând faptul că este necesară o cantitate mai mare de H_2O_2 . Spectrul reprezentativ materialului sintetizat la raportul $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:14,5$ prezintă rezonanța plasmonică de suprafață la $\lambda=552$ nm, dovedind faptul că a avut loc o schimbare morfologică, schimbare care a dus la modificarea culorii de la galben auriu în roșu, iar faptul că absorbanta a scăzut dovedește că a avut loc o scădere în concentrația de AgNPs. Spectrul specific materialului sintetizat la raportul $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:15,5$ are un SPR la $\lambda=620$ nm și prezintă și o schimbare de culoare în albastru indigo, indicând prezența unor nanoprisme de argint în soluție. În cazul materialului sintetizat la raportul $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$ s-a observat o trecere în albastru azur din galben auriu, fapt care indică prezența preponderentă a

nanoprismelor coloidale de argint, având SPR la $\lambda=665$ nm. În cazul materialului sintetizat la raportul $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:17,0$ s-a observat o revenire la culoarea roșiatică, spectrul având SPR la $\lambda=533$ nm, indicând faptul că o cantitate mai mare H_2O_2 nu favorizează obținerea nanoprismelor de argint, așadar **studiile următoare s-au realizat utilizând raportul $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$.**

Conform rezultatelor SEM, se poate observa faptul că nanoparticulele de argint prezente din materialul sintetizat inițial la raportul de $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:8,5$ ce are o culoare galben deschisă, sunt sferice, acest lucru fiind susținut și de analiza UV-Viz (având SPR la $\lambda=408$ nm). Următoarele trei materiale sintetizate la rapoartele:

$\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,00:2,4:16,3$;

$\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,02:2,4:16,3$ și

$\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,04:2,4:16,3$ reprezintă fazele intermediare, în care sunt prezente atât nanosfere de argint, nanofire, cât și nanoprisme coloidale de argint, iar în materialul sintetizat la raportul $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$, s-a observat faptul că predomină prezența nanoprismelor coloidale de argint, lucru, care de asemenea, este dovedit de spectrul UV-Viz (având SPR la $\lambda=665$ nm).

Din spectrul EDX, se poate observa faptul că prezența picurilor specifice C și O sunt specifice TSC. Prezența picului specific Na este specific borohidruirii de sodiu (NaBH_4) și citratului trisodic ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) pe când prezența picului specific Ag este asociat cu prezența nanoprismelor coloidale de argint.

Din distribuția dimensiunii nanoparticulelor coloidale prismatice de argint se poate observa faptul că dimensiunea medie a particulelor este de 57 nm.

Spectrul FT-IR pune în evidență grupările specifice agentului stabilizator utilizat, TSC, și anume grupările C=O, -COOH, grupări care se fixează pe suprafața nanoparticulelor coloidale prismatice de argint, realizând repulsia electrostatică, oferindu-le stabilitate coloidală.

Pentru a studia stabilitatea în timp a materialului sintetizat în condiții optime (raportul $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$; pH=7-8) s-au realizat spectrele UV-Viz la diverse intervale de timp (3, 7, 30 și respectiv 100 zile).

Din rezultatele obținute reiese faptul că nanoprismele coloidale de argint sunt stabile timp de 100 de zile. Acestea nu au suferit modificări majore în ceea ce privește FWHM și absorbanta pe durata monitorizării acestora.

În **Capitolul 7** al tezei de doctorat, s-a dorit estimarea teroretică a diametrului AgNPs sferice obținute prin metoda sonochimică și prin metoda fotochimică utilizând teoria lui Mie.

Ideal ar fi ca toate nanoparticulele să aibă același diametru (monodisperse), însă acest lucru nu este posibil. Monodispersitatea sistemului coloidal variază funcție de reducătorul utilizat și de parametri specifici sintezei. Pentru a obține rezultate cât mai precise și apropiate de valorile reale sunt necesare următoarele etape: (i) reducerea rapidă a AgNO_3 care v-a duce la obținerea unei soluții cu o monodispersitate mai mare și (ii) ultracentrifugarea sau nanofiltrarea în vederea îndepărtării coloizilor grosieri din soluția rezultată.

În vederea estimării teoretice a diametrul AgNPs sferice obținute în urma sintezei, prin **metoda sonochimică**, s-a utilizat proba care prezintă parametri de sinteză optimi, adică: raportul AgNO_3 : amidon = 1:4; pH=13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C. Diametrele teoretice selectate sunt în intervalul 30-36 cm.

În cazul AgNPs sferice obținute prin **metoda fotochimică** în condițiile optime de sinteză sunt: raportul AgNO_3 : TSC = 1:7; pH=8; timpul de iradiere cu UV 60 minute și distanța dintre sursa de iradiere cu UV și probă de 3,5 cm. Diametrele teoretice selectate sunt în intervalul 40-46 nm.

În urma calculelor realizate, utilizând soft-ul MiePlot, se poate concluziona:

- În cazul AgNPs sferice obținute în urma sintezelor, prin ambele metode, sonochimică sau fotochimică, absorbanta este direct proporțională cu concentrația AgNPs sferice din soluție, care la rândul ei scade o dată cu creșterea diametrului AgNPs sferice.
- există o strânsă corelare între morfologia AgNPs sferice și lungimea de undă a rezonanței plasmonice de suprafață localizată, SPR;
- Din spectrele obținute pentru AgNPs sferice sintetizate prin **metoda sonochimică** reiese faptul că SPR-ul AgNPs sferice sintetizate se află la $\lambda = 401$ nm, având absorbanta de 0.61; spectrul obținut pe baza datelor teoretice care se apropie cel mai mult de spectrul obținut pe baza datelor experimentale este cel specific AgNPs sferice cu diametrul de 34 nm (33 ± 3 nm), având SPR-ul la $\lambda = 397$ nm cu absorbanta de 0.60. Rezultatele sunt susținute și de imaginile TEM.
- Din spectrele obținute pentru AgNPs sferice sintetizate prin **metoda fotochimică** reiese faptul că: SPR-ul AgNPs sferice sintetizate se află la $\lambda = 404$ nm, având absorbanta de 0.66; spectrul obținut pe baza datelor teoretice similar cu spectrul obținut pe baza datelor experimentale este cel specific AgNPs sferice cu diametrul de 44 nm (44 ± 3 nm), având SPR-ul la $\lambda = 404,5$ nm cu absorbanta de 0.67.

Proprietățile fizice, chimice și mecanice ale AgNPs sunt bine cunoscute, fapt pentru care sunt cunoscute pentru aplicații în domenii cum ar fi: electronică, electrotehnică, biotehnologie și bioenergie, industria textilă, medicină, farmacie, optică, dar și protecția mediului.

În **Capitolul 8** s-a pus accent pe două dintre cele mai importante aplicații ale AgNPs și anume aplicații din domeniul medical și industrial.

S-au prezentat aplicații multifuncționale ale AgNPs; de exemplu, ca agenți antibacterieni, antifungici, antivirali, antiinflamatori, anti-angiogenici sau anti-cancer și mecanismul activității anticanceroase a AgNPs. În industria textilă, bumbacul este considerat un material tradițional, cu o multitudine de aplicații, fiind moale și cu proprietăți adsorbante ridicate. În domeniul medical, materialele textile, cum ar fi halatele chirurgicale, perdele, măștile chirurgicale, tifonul, fașele etc. sunt cele mai expuse bacteriilor și virusilor. Dacă stratul de protecție nu este rezistent la microorganisme, poate prezenta risc pentru sănătatea utilizatorului. Zilnic, microorganismele se pot multiplica ușor în condiții optime de umiditate și temperatură. Prin urmare, pentru a reduce populațiile bacteriene, în domeniul biomedical și pentru a minimiza infecțiile cu agenți patogeni, utilizarea unui material textil antimicrobian prezintă o atenție deosebită.

În domeniul industrial, pornind de la dezideratul că, în general, pentru a obține cele mai bune microstructuri și proprietăți, un material trebuie pregătit cu atenție încă din etapa de sinteză și ținând cont că sunt probleme în reproducerea proprietăților lor deosebite și în utilizarea lor de rutină în aplicații practice, s-a studiat obținerea unui material cu proprietăți dirijate pornind de la alumină hidratată și AgNPs. Acest material are proprietăți catalitice semnificative, evidențiate prin degradarea fotocatalitică a colorantului roșu de Congo, RC.

În vederea determinării celui mai eficient material din punct de vedere al capacității antimicrobiene, s-a realizat un studiu comparativ utilizând cele trei sinteze ale AgNPs prezentate în capitolele anterioare. Materialele luate în studiu sunt cele sintetizate în condițiile optime stabilite și anume: (i) **metoda sonochimică**: raportul AgNO_3 : amidon = 1:4; pH=13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperature în baia cu ultrasunete 80°C; (ii) **metoda fotochimică**: raportul AgNO_3 : TSC = 1:7; pH=8; timpul de iradiere cu UV 60 minute și distanța dintre sursa de iradiere cu UV și probă de 3,5 cm; (iii) **reducere chimică**: AgNO_3 : NaBH_4 : TSC: H_2O_2 =1:1,10:2,4:16,3; pH 7-8.

S-au realizat studii difuzimetrice, conform metodologiei CLSI 2020, cât și studii pentru a determina concentrația minimă inhibitorie (MIC- minimum inhibitory concentration).

Cinci microorganisme aparținând unor culturi de referință (ATCC, Microbiologics, Franța) au

fost utilizate pentru testarea sensibilității acestora sub acțiunea materialului sintetizat.

Conform rezultatelor obținute se poate afirma faptul că AgNPs sintetizate prin metoda sonochimică prezintă zone de inhibiție mult mai pronunțate comparativ cu particulele sintetizate prin celelalte două metode.

Acest deziderat se poate pune pe seama faptului că, raportul masic precursor: agent stabilizator utilizat în cazul sintezei AgNPs prin metoda sonochimică (raportul AgNO_3 : amidon = 1:4) este mult mai mare comparativ cu celelalte două metode de sinteză și datorită faptului că sinteza sonochimică prezintă cea mai bună monodispersitate dintre cele trei metode (metoda fotochimică, respectiv reducere chimică), având marea majoritate a nanoparticulelor de dimensiunea 33 nm, fapt care implicit duce la obținerea unei cantități/concentrații mult mai mari de AgNPs. Totodată, metoda sonochimică asigură dispersie mai bună a reactanților în sistem.

Acest fapt permite difuzia în mediul de cultură a unei concentrații mai mari de AgNPs.

Cu toate că, materialul sintetizat prin metoda sonochimică a prezentat o zona de inhibiție mai mare, din rezultatele obținute, s-a observat faptul că, în cazul materialului sintetizat prin metoda fotochimică, concentrația minimă inhibitorie este mult mai mică. Acest lucru se poate datora faptului că AgNPs rezultate în urma sintezei fotochimice prezintă și nanoparticule cu un diametru mult mai mic (15 nm) pe lângă cele grosiere, comparativ cu materialul sintetizat prin metoda sonochimică (33 nm) care este monodispers, fapt ce permite AgNPs să penetreze cu ușurință membrana microbiană astfel oferindu-i o capacitate antimicrobiană mult mai eficientă.

Materialul sintetizat prin reducere chimică (nanoprismele de argint) nu prezintă o activitate antimicrobiană foarte bună, lucru care se datorează în principal dimensiunii nanoparticulelor (55 nm).

În urma acestor concluzii, testele următoare s-au efectuat cu materialul sintetizat prin metoda sonochimică în condiții optime și anume: raportul AgNO_3 : amidon = 1:4; pH=13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C.

Pentru a se putea pune în evidență proprietățile antibacteriene a AgNPs sintetizate, în condiții optime (metoda de sinteză: metoda sonochimică, raportul AgNO_3 : amidon = 1:4; pH=13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C), acestea au fost depuse, prin adsorbție, pe suprafața unor bucăți de material textil - tifon din bumbac (TB).

Pentru aceasta s-au stabilit parametri specifici procesului de adsorbție și anume: raport absorbant: absorbit, timpul de contact, temperatura și concentrația inițială de argint coloidal, dar și influența acestora asupra capacității de adsorbție a tifonului. Astfel:

- odată cu creșterea raportului S:L, eficiența procesului de adsorbție crește, dar peste raportul S:L=0.3g:25mL, eficiența rămâne aproximativ constantă, în jurul valorii 70%. **Studiile ulterioare au fost efectuate cu 30 bucăți TB, echivalentul a 0,3 g TB o cantitate mai mare fiind inutilă.**
- odată cu creșterea timpului de contact și a temperaturii crește și capacitatea de adsorbție a TB. După 4 h, capacitatea de adsorbție a TB rămâne aproximativ constantă, 2 mg AgNPs/g TB. Temperatura influențează procesul de adsorbție, dar nu semnificativ, astfel încât nu este necesar să se lucreze la temperaturi mai mari de 298 K. Astfel, s-a constatat că **timpul de contact și temperatura optime sunt 4h și 298K.**
- odată cu creșterea concentrației inițiale a AgNPs, crește capacitatea de adsorbție a TB până la un moment dat, când indiferent ce cantitate de AgNPs se adaugă, capacitatea de adsorbție rămâne aproape constantă. Astfel, se poate afirma că materialul atinge **capacitatea maximă de adsorbție în jurul concentrației de 50 mg AgNPs/L, capacitatea maximă de adsorbție fiind 2,35 mg AgNPs/g TB.**

Totodată pentru a se stabili mecanismul de adsorbție al AgNPs pe TB s-au efectuat studii cinetice, termodinamice și de echilibru. Astfel:

- Analizând parametri cinetici, și mai exact valorile coeficientului de regresie, R^2 , care sunt foarte apropiate de 1 (între 0,98 și 0,99), se poate afirma că **modelul cinetic de pseudo-ordin-doi descrie foarte bine procesele de adsorbție a AgNPs pe materialul TB**. De asemenea, în sprijinul acestei afirmații vine și faptul că valorile obținute pentru capacitatea de adsorbție calculată ($q_{e\text{ calc}}$) sunt foarte apropiate de valorile capacității de adsorbție obținute experimental ($q_{e\text{ exp}}$).
- Pe baza formei liniarizate a modelului cinetic de pseudo-ordin-doi a fost calculată energia de activare asociată desfășurării procesului de adsorbție a AgNPs pe materialul TB, care este **$E_a=17,72\text{ kJ/mol}$** , $R^2 = 0,9871$.
- Independent de valoarea temperaturii de lucru, variația energiei libere Gibbs are valori negative. Aceasta confirmă faptul că procesul de adsorbție **este un proces spontan**. De asemenea, se mai observă faptul că, simultan cu creșterea temperaturii de lucru se produce o scădere a valorii energiei libere Gibbs, ceea ce confirmă faptul că **procesul de adsorbție este favorizat de temperatură**. Corelând ușoara creștere a capacității de adsorbție concomitent cu creșterea temperaturii și cu valorile pozitive ale entalpiei se poate afirma că **procesele de adsorbție studiate sunt endoterme**. Valoarea pozitivă a entropiei (ΔS^0) sugerează faptul că **procesul de adsorbție studiat prezintă o dezordine mai mare la interfața lichid/solid**. Totuși valoarea mică a variației entropiei, sugerează faptul că nu se produc schimbări majore ale gradului de dezordine la nivelul interfeței.
- Datorită faptului că valoarea parametrului $1/n_F$ ($1/n_F=0,29$) este subunitară se poate afirma că materialul textil studiat prezintă o afinitate ridicată pentru argintul coloidal, cât și faptul că procesul de adsorbție studiat este favorabil, obținându-se izoterme de adsorbție convexe. Ținând cont de faptul că valorile factorului de eterogenitate $1/n_s = 0,3$, aceasta reprezintă o deviație mare de la valoarea unitară, ce permite afirmația că **materialul studiat prezintă suprafață eterogenă**. De asemenea, se constată faptul că R^2 are cele mai mici valori în cazul izotermei Freundlich, ceea ce sugerează faptul că această izotermă prezintă cea mai mică acuratețe în ceea ce privește descrierea procesului de adsorbție studiat. De asemenea, se observă că dintre toate izotermele studiate, **izoterma Langmuir descrie cel mai bine procesul de adsorbție studiat**, deoarece valoarea coeficientului de corelare $R^2=0,95616$ este cea mai apropiată de valoarea unitară.
- Valoarea capacității maxime de adsorbție calculată ($q_L=2,30\text{ mg/g}$) se apropie cel mai bine de **valoarea capacității maxime de adsorbție obținută experimental ($q_{m,exp}=2,35\text{ mg/g}$)**.
- Deoarece mecanismul procesului de adsorbție a AgNPs pe materialul TB este descris cel mai bine de izoterma Langmuir, se poate afirma faptul că depunerea nanoparticulelor se realizează ca monostrat pe material.

După stabilirea condițiilor optime ale procesului de adsorbție al AgNPs pe materialul TB, a fost testat efectul bactericid al acestuia în vederea unor aplicații în scop medical.

O primă etapă a fost **determinarea concentrației minime inhibitorii (MIC)** de AgNPs asupra inoculului heterotrof, constatând faptul că, **concentrația minimă inhibitoare (MIC) de argint este de 50 mg AgNPs/L**.

Pentru a pune în evidență eficacitatea materialului obținut, sub aspectul capacității sale antimicrobiene, în cazul utilizării acestuia în spitale, s-au realizat studii microbiologice utilizând specii bacteriene și fungice standardizate, precum și izolate clinic. Pentru a evalua activitatea antimicrobiană a materialului de testat, s-au efectuat teste microbiologice, prin metoda difuzimetrică, utilizând 5 tulpini de referință și 5 tulpini microbiene izolate clinic. După pregătirea specifică a probelor și incubarea corespunzătoare a acestora, s-a măsurat diametrul zonei de inhibiție în mm și rezultate au fost exprimate ca o medie aritmetică. Ca și control pozitiv s-au utilizat discuri impregnate cu antibiotice precum: Ciprofloxacina (5 μg ; Oxoid),

Cefoxitină (30 µg; Oxoid), Eritromicină (15 µg; Oxoid) și Caspofungină (5 µg; Oxoid), iar ca și control negativ s-au utilizat discuri impregnate cu 20 mL de apa distilată. Astfel:

- Se poate observa faptul că indiferent de tipul de microorganism testat, diametrele de inhibiție corespunzătoare materialului sintetizat sunt mai mari comparativ cu cele aferente soluției de AgNO₃ (precursor). Este evident rolul deosebit de important în exercitarea funcției antimicrobiene pe care îl are dimensiunea AgNPs, care, în cazul acesta sunt de circa 33 nm.
- **Materialul sintetizat prin metoda sonochimică are proprietăți biocide semnificative.**
- Putem observa că tulpina izolată clinic are răspuns bactericid similar (*Staphylococcus aureus*) sau chiar mai bun (*Escherichia coli*) comparativ cu specia de referință. Aceasta deși în mod normal tulpinile bacteriene izolate clinic prezintă rezistență la antibioticele actuale, ar fi de așteptat ca zona de inhibiție să fie de diametru mai redus, dacă bacteria izolată clinic ar prezenta rezistență și la materialul sintetizat.
- Tulpinile bacteriene izolate clinic, utilizate în testele noastre au un potențial mai mic de rezistență la materialul analizat, ceea ce reprezintă un deziderat pentru a considera materialul ca având potențial de utilizare în domeniul medical.
- Materialul sintetizat a arătat o activitate antibacteriană atât asupra bacteriilor Gram pozitive, cât și asupra celor Gram negative, chiar dacă aceasta este ușor inferioară activității bactericide observate în cazul antibioticelor folosite drept control (considerate sensibile la antibiotic). O explicație ar fi interacțiunea AgNPs cu suprafața peretelui bacterian, respectiv cu grupările thiol enzimatică care se pare că este primul pas în degradarea celulelor bacteriene.
- În ceea ce privește efectul antifungic al materialului studiat, în cazul utilizării pe cultura de referință *Candida albicans* (ATCC 90028), diametrul de inhibiție de 21 mm este comparabil cu cel prezentat în protocolul de specialitate CLSI 2020 pentru antifungicul Caspofungin 5 µg (22mm), încadrându-se în intervalul de sensibilitate la antifungicul standardizat, ceea ce dovedește proprietăți antifungice foarte bune. În cazul testului asupra tulpinii de *Candida albicans* izolată clinic rezultatele nu sunt la fel se promițătoare, datorită faptului că tulpina acestei ciuperci prezintă rezistență deosebită la acțiunea agenților antifungici, datorită diformismului său structural, adaptării sale rapide la fluctuațiile pH-ului mediului, flexibilității sale metabolice, dar și a prezenței unor sisteme puternice de achiziție a nutrienților din mediul de creștere

Cunoscând și proprietățile catalitice ale argintului, materialul Al₂O₃-AgNPs (obținut prin funcționalizarea prin impregnare, prin ultrasonare cu AgNPs a Al₂O₃) a fost utilizat pentru degradarea/eliminarea coloranților din ape uzate. Pentru studiu a fost utilizat Roșu de Congo.

AgNPs au fost sintetizate prin metoda sonochimică astfel: raportul AgNO₃: amidon = 1:4; pH=13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C. Hidroxidul de aluminiu, furnizat de SC ALUM SA Tulcea (România) conține > 99,5% Al(OH)₃ și se caracterizează printr-o suprafață specifică de 4,6 m²/g și o densitate picnometrică de 2,41 g/cm, iar dimensiunea particulelor (D₅₀) de 0,94 µm. 15 g de Al(OH)₃ au fost supuse unui tratament termic la 1200°C timp de o oră. După care a fost imersată în apă distilată, cu scopul de a aplica un șoc termic, care ajută la obținerea unei porozități mai bune. Astfel după tratamentul termic, s-a constatat faptul că particulele de Al₂O₃ sunt mai poroase și cu dimensiuni mai reduse, < 10 µm. Acest fapt ne permite să afirmăm că Al₂O₃ i-a crescut suprafața specifică, deci implicit capacitatea de adsorbție. Astfel:

- Se observă faptul că AgNPs de pe suprafața Al₂O₃ au activitate fotocatalitică în prezența luminii datorită rezonanței plasmonice de pe suprafața AgNPs. Oscilațiile colective ale electronilor, datorită efectului rezonanței plasmonice la suprafață, de la banda exterioră la o stare de energie mai mare, are ca rezultat interacțiunea cu oxigenul și generarea radicalilor

liberi. În plus, „golurile” create datorită excitației electronice acceptă un electron din colorantul adsorbit, și prin urmare, colorantul este redus. Mai mult, procesul este urmat de oxidarea colorantului de către alți radicali liberi generați în timpul oxidării.

- S-a constatat, faptul că procesul de degradare fotochimică decurge cu randamente bune, demonstrând faptul că acest colorant poate fi îndepărtat din apele uzate utilizând materialul Al_2O_3 -AgNPs.

Astfel, metodele de sinteză a AgNPs s-au dezvoltat în ultimul deceniu în concordanță cu importanța proprietăților și aplicațiilor pe care le au aceste particule. În plus, materialele pe bază de AgNPs reprezintă, o clasă importantă de materiale cu aplicații în domenii pe larg interes.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. **Bogdan Pascu**, C. Ardean, C. M. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, N. Duteanu, P. Negrea, G. Rusu, Modified Chitosan for Silver Recovery—Kinetics, Thermodynamic, and Equilibrium Studies, *Materials*, 2020, 13(3), pp. 1-15, doi: 10.3390/ma13030657
2. J. Wehling, J. Koser, P. Lindner, C. Luder, S. Beutel, S. Kroll, K. Rezwan, Silver nanoparticle-doped zirconia capillaries for enhanced bacterial filtration, *Materials Science and Engineering:C*, 2015, 48, pp. 179-187
3. Y. H. Joe, D. H. Park, J. Hwang, Evaluation of Ag nanoparticle coated air filter against aerosolized virus: Anti-viral efficiency with dust loading, *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301, pp. 547-553
4. A. Cincinelli, T. Martellini, Indoor air quality and health, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(11), pp. 1-5
5. J.-W. Chen, G. W.-M. Lee, K.-J. Chen, S.-H. Yang, Control of Bioaerosols in Indoor Environment by Filter Coated with Nanosilicate Platelet Supported Silver Nanohybrid (AgNPs/NSP), *Aerosol and Air Quality Research*, 2016, 16(9), pp. 2198-2207, doi: 10.4209/aaqr.2016.06.0224
6. **Bogdan Pascu**, A. Negrea, M. Ciopec, N. Duteanu, P. Negrea, L. A. Bumm, O. Grad (m Buriac), N. S. Nemeș, C. Mihalcea, D. M. Duda-Seiman, Silver Nanoparticle Synthesis via Photochemical Reduction with Sodium Citrate, *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 24(1), pp. 1-17, doi: 10.3390/ijms24010255
7. I. De Leersnyder, L. De Gelder, I. Van Driessche, P. Vermeir, Revealing the Importance of Aging, Environment, Size and Stabilization Mechanisms on the Stability of Metal Nanoparticles: A Case Study for Silver Nanoparticles in a Minimally Defined and Complex Undefined Bacterial Growth Medium, *Nanomaterials*, 2019, 9(12), pp. 1-20, doi: 10.3390/nano9121684
8. ***, <https://www.jobilize.com/nanotechnology/course/2-7-silver-nanoparticles-a-case-study-in-cutting-edge-by-openstax?page=5> (Accesat în 05.28.2023)
9. M. Pris, Influence of different parameters on wet synthesis of silver nanoparticles, *Membrane Science & Technology Group*, University of Twente, 2014
10. S. Mourdikoudis, R. M. Pallares, N. T. K. Thanh, Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties, *Nanoscale*, 2018, 10(27), pp. 12871-12934
11. S. C. Singh, H. Zeng, C. Guo, W. Cai, *Nanomaterials: Processing and Characterization with Lasers*, Wiley-VCH, 2012, H. Kato, Chapter 8 - Size Determination of Nanoparticles by Dynamic Light Scattering, pp. 535-554
12. A. L. Da Roz, M. Ferreira, F. de Lima Leite, O. N. Oliveira Jr., *Nanocharacterization Techniques*, Elsevier, 2017

13. **Bogdan Pascu**, A. Negrea, M. Ciopec, C. M. Davidescu, P. Negrea, V. Gherman, N. Duteanu, New Generation of Antibacterial Products Based on Colloidal Silver, *Materials*, 13(7), pp. 1-22 , doi: 10.3390/ma13071578
14. J. Jung, G. M. Raghavendra, D. Kim, J. Seo, One-step synthesis of starch-silver nanoparticle solution and its application to antibacterial paper coating, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 107(Part B), pp. 2285-2290, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.108
15. R. K. Singh, B. Panigrahi, S. Mishra, B. Das, R. Jayabalan, P. K. Parhi, D. Mandal, pH triggered green synthesized silver nanoparticles toward selective colorimetric detection of kanamycin and hazardous sulfide ions, *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 269, pp. 269-277, doi: 10.1016/j.molliq.2018.08.056
16. B. Khodashenas, H. R. Ghorbani, Synthesis of silver nanoparticles with different shapes, *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(8), pp. 1823-1838, doi: 10.1016/j.arabjc.2014.12.014
17. L. Mikac, M. Ivanda, M. Gotic, T. Mihelj, L. Horvat, Synthesis and characterization of silver colloidal nanoparticles with different coatings for SERS application, *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(12), pp. 1-13, doi: 10.1007/s11051-014-2748-9
18. B. Kumar, K. Smita, L. Cumbal, A. Debut, R. N. Pathak, Sonochemical Synthesis of Silver Nanoparticles Using Starch: A Comparison, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2014, 2014, pp. 1-8, doi: 10.1155/2014/784268
19. **Bogdan Pascu**, A. Negrea, M. Ciopec, N. Duteanu, P. Negrea, N. S. Nemes, C. Seiman, E. Marian, O. Micle, A Green, Simple and Facile Way to Synthesize Silver Nanoparticles Using Soluble Starch. pH Studies and Antimicrobial Applications, *Materials*, 2021, 14(16), Pages 1–16, doi:10.3390/ma14164765
20. M. H. El-Rafie, H. B. Ahmed, M. K. Zahran, Facile Precursor for Synthesis of Silver Nanoparticles Using Alkali Treated Maize Starch, *International scholarly research notices*, 2014, 2014, pp. 1-12, doi: 10.1155/2014/702396
21. A. Chhatre, P. Solasa, S. Sakle, R. Thaokar, A. Mehra, Color and surface plasmon effects in nanoparticle systems: Case of silver nanoparticles prepared by microemulsion route, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 404, pp. 83-92, doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.04.016
22. P. Proposito, L. Burratti, I. Venditti, Silver Nanoparticles as Colorimetric Sensors for Water Pollutants, *Chemosensors*, 2020, 8(2), pp. 1-29, doi: 10.3390/chemosensors8020026
23. ***, <https://www.originlab.com/doc/origin-help/gaussian-function-fitfunc> (Accesat în 16.04.2023)
24. N. G. Mlalila, H. S. Swai, A. Hilonga, D. M. Kadam, Antimicrobial dependence of silver nanoparticles on surface plasmon resonance bands against *Escherichia coli*, *Nanotechnology, science and applications*, 2016, 10, pp. 1-9, doi: 10.2147/NSA.S123681
25. A. Gaquere-Parker, T. Taylor, R. Hutson, A. Rizzo, A. Folds, S. Crittenden, N. Zahoor, B. Hussein, A. Arruda, Low frequency ultrasonic-assisted hydrolysis of starch in the presence of α -amylase, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 41, pp. 404-409.