

Sposób wytwarzania zawiesiny nanocząstek srebra i zawiesina nanocząstek srebra

DZIEDZINA TECHNIKI

- 10 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zawiesiny nanocząstek srebra i zawiesina nanocząstek srebra. Zawiesina nanocząstek srebra według wynalazku może znaleźć zastosowanie w przemyśle medycznym oraz kosmetycznym, ze względu na silne właściwości antydrobnoustrojowe.

STAN TECHNIKI

- 15 Nanotechnologia - technologia działająca w skali nano - jest nową, interdyscyplinarną dziedziną nauki łączącą osiągnięcia m.in. chemii, biologii, fizyki, mechaniki, inżynierii oraz informatyki. Produkty nanotechnologii, np. nanocząstki wykazują unikatowe własności fizyczne, chemiczne oraz biologiczne, które uwarunkowane są ich nanometrycznymi
- 20 rozmiarami. Wykorzystanie tych wyjątkowych cech nanocząstek pozwala na kontrolę wielu procesów na poziomie atomowym i molekularnym, a także stwarza możliwości tworzenia nowych urządzeń o niespotykanych dotąd funkcjach ((1) Świdorski F., Waszkiewicz-Robak B., *Nanotechnologia - terażniejszość i przyszłość*, Postępy techniki
- 25 przetwórstwa spożywczego, 1, 2006, 55-57; (2) Zhang W., Qiao H., Chen J., *Review. Synthesis of silver nanoparticles. Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion*, Materials Science and Engineering B, 142, 2007, 1-15; (3) Panyala N.R., Peña-Méndez E.M., Havel J., *Silver or silver nanoparticles: a hazardous*
- 30 *threat to the environment and human health?*, Journal of Applied Biomedicine, 6, 2008, 117-129; (4) Bhushan B., *Handbook of Nanotechnology*, Springer, 2004).

- Od kilku lat uwaga wielu naukowców skupia się wokół nanocząstek metali szlachetnych, m.in. wokół nanocząstek srebra. Srebro jest jednym z
- 35 najwcześniej poznanych metali - najstarsze znane wykopaliska wskazują, że

już 4000 lat p.n.e. metal ten był wykorzystywany przez Egipcjan. Na początku srebro stosowano do wyrobu ozdób, lecz z czasem doceniono niezwykle właściwości tego szlachetnego metalu.

- 5 Zaczęto stosować srebro do konserwacji żywności, wody i mleka, stosowano srebrne folie na rany i oparzenia oraz różne roztwory srebra przeciwdziałające zakażeniom grzybiczym ((5) W z o r e k Z., K o n o p k a M., *Nanosrebro - nowy środek bakteriobójczy*, Czasopismo Techniczne z. 1-Ch 2007, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2007; (6) T i e n D-
10 C., T s e n g K-H., L i a o C-Y., H u a n g J-C., T s u n g T-T., *Discovery of ionic silver in silver nanoparticle suspension fabricated by arc discharge method*, Journal of Alloys and Compounds, 463, 2008, 408-411; (7) R a i M., Y a d a v A., G a d e A., *Research review paper, Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*, Biotechnology Advances, 27, 2009, 76-83).
- 15 Jednakże nanocząstki srebra stosowane są nie tylko do zwalczania mikroorganizmów, ale również w optyce, elektronice i chemii odgrywają znaczną rolę m.in. jako substraty do syntez, materiał katalityczny, sensory, przewodniki. Możliwa jest również nanomodifikacja materiałów i surowców przez osadzanie nanocząstek srebra na
20 nośnikach lub pokrywanie nimi różnych powierzchni, tak, aby wykazywały właściwości biobójcze, dezodorujące, antystatyczne i impregnujące ((2) Z h a n g W., Q i a o H., C h e n J., *Review. Synthesis of silver nanoparticles. Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion*, Materials Science and Engineering B, 142, 2007, 1-15; (8) C h e n D., Q i a o X., Q i u X., C h e n J., *Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications*, Journal of Material Science, 44, 2009, 1076-1081; (9) X u J., H a n X., L i u H., H u Y., *Synthesis and optical properties of silver nanoparticles stabilized by gemini surfactant*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 273, 2006, 179-
30 183).

Ze względu na duże zainteresowanie nanocząstkami, sposoby tworzenia, stabilizacji i charakterystyka nanometrycznych cząstek stały się w ostatnich latach przedmiotem wielu badań. Wyróżnia się trzy główne grupy metod syntezy nanocząstek metali. Najbardziej rozpowszechnione oraz
35 najliczniejsze są metody chemiczne. Drugą grupę stanowią metody fizykochemiczne wykorzystujące do otrzymania pożądanego produktu m.in. mikrofałe, ultradźwięki, naświetlanie, mechaniczne rozdrabnianie oraz różnego rodzaju matryce. Do trzeciej grupy zalicza się odkryte stosunkowo niedawno metody

biochemiczne, zwane także biologicznymi, w których do syntezy nanocząstek stosuje się naturalne wyciągi roślinne oraz grzybowe i bakteryjne ekstrakty. Metody chemiczne w porównaniu z innymi metodami syntezy są najbardziej wydajne, łatwe i wygodne, gdyż nie wymagają skomplikowanej aparatury, pozwalają na uzyskanie dużych ilości nanocząstek w stosunkowo krótkim czasie, reakcje prowadzi się w łagodnych warunkach, a otrzymane nanoprodukty mogą być przechowywane przez długi czas bez znaczących strat w stabilności.

Istnieje wiele metod produkcji nanocząstek srebra metodami chemicznymi, jednakże najczęściej stosuje się redukcję chemiczną w roztworach wodnych lub alkoholowych, systemy odwrotnej miceli, zwane też mikroemulsjami oraz metody elektrochemiczne ((10) Malina D., Sobczak – Kupiec A., Kowalski Z., *Nanocząstki srebra – przegląd chemicznych metod syntezy*, Czasopismo Techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 1-Ch/2010, zeszyt 10, rok 107).

Metoda chemicznej redukcji polega na redukcji soli srebra przez czynnik redukujący w obecności odpowiedniego stabilizatora, chroniącego nanocząstki srebra przed łączeniem się w większe agregaty ((11) Song J.Y., Kim B.S., *Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts*, Bioprocess and Biosystems Engineering, 32, 2009, 79-84). Rozmiar, kształt, stan agregacji oraz stabilność, czyli ogólnie morfologię nanocząstek można kontrolować przez dobór odpowiednich parametrów syntezy takich jak np. stężenie soli srebra, stężenie stabilizatora czy stosunek molowy reduktora i soli srebra ((2) Zhang W., Qiao H., Chen J., *Review. Synthesis of silver nanoparticles. Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion*, Materials Science and Engineering B, 142, 2007, 1-15; (12) Sun Y., Xia Y., *Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles*, Science, 298, 2002, 2176-2179). Typowa synteza na drodze redukcji chemicznej składa się z trzech etapów. W pierwszym etapie redukcja soli srebrowych prowadzi do utworzenia wolnych atomów srebra, co jest rezultatem reakcji redoks, w których elektrony pochodzące od reduktora są przekazywane atomom srebra. Po redukcji atomy zderzają się ze sobą i tworzą stabilne 1-2 nm jądra, proces ten zwany jest nukleacją. W drugim etapie ma miejsce wzrost nanocząstek polegający na dalszej redukcji jonów metalu na powierzchni powstałych jąder, która trwa do momentu skonsumowania wszystkich jonów. Ostatni etap obejmuje dodanie środków stabilizujących mających na celu zapobieganie agregacji nanocząstek ((13) Goia D.V., Matijević E., *Preparation of nanodispersed metal particles*, New Journal of Chemistry,

98, 1998, 1203-1215; (14) Nath N., Chilkoti A., *Label free calorimetric biosensing using nanoparticles*, Journal of Fluorescence 14, 2004, 377-389) .

Warunki reakcji - środowisko reakcji, temperatura, pH, mieszanie, czas syntezy - są uzależnione od stosowanych odczynników oraz pożądanych kształtów i rozmiarów nanocząstek.

Najczęściej stosowanym źródłem jonów srebra, we wszystkich metodach chemicznych, jest AgNO_3 , jednakże w niektórych metodykach jony srebra dostarczane są przez inne sole takie jak AgBF_4 , AgPF_6 lub AgClO_4 .

Powszechnie stosowanymi czynnikami redukującymi jony srebra są: kwas askorbinowy, etanol, borowodorek sodu, cytrynian sodu, hydrazyna, formaldehyd, kwas galusowy, glikol etylenowy, D-glukoza. Jednakże stosowane w procesach redukcji czynniki chemiczne nie pozostają obojętne dla środowiska naturalnego; przykładowo borowodorek sodu jest substancją żrącą i łatwopalną, a hydrazyna jest substancją żrącą, toksyczną, rakotwórczą i łatwopalną. Ponadto w trakcie wytwarzania nanosrebra, przy zastosowaniu klasycznych czynników redukujących, powstają dodatkowe produkty wskutek utleniania reduktora. Substancje te pozostając w roztworze są potencjalnie niebezpieczne bądź toksyczne. Z powyższych względów istnieje potrzeba opracowania środków redukujących, które byłyby pozbawione wymienionych wyżej mankamentów. Jednocześnie w związku z istniejącym trendem stosowania technologii proekologicznych byłoby pożądane opracowanie środka redukującego pochodzenia naturalnego.

Ze zgłoszenia patentowego (15) WO 2008034207 znany jest sposób wytwarzania nanocząstek srebra na drodze biosyntezy, z wykorzystaniem grzybów z gatunku *Fusarium oxysporum* lub innych gatunków.

Ujawniony sposób obejmuje kilka etapów:

- hodowlę grzybów w środowisku ciekłym (woda);
- filtrację biomasy;
- 30 - inkubację filtratu;
- oddzielenie grzybów;
- dodanie azotanu srebra.

W powyższym sposobie wykorzystuje się fakt, że pozakomórkowy ekstrakt z grzybów (filtrat) ma aktywność reduktazy azotanów jak również obecne są w nim pochodne antrachinonu. Opisany sposób pozwolił otrzymać nanocząstki o rozmiarach 3 nm – 20 nm. Nanocząstki otrzymane z ekstraktów z grzybów mają - po oddzieleniu grzybów - zapewnioną ochronę proteinową, która

stabilizuje zawiesinę koloidalną, którą można impregnować tkaniny celem nadania im właściwości biobójczych.

Wynalazek ujawniony w opisie patentowym (16) US 6537344 dotyczy sposobu otrzymywania roztworu koloidalnego nanocząstek srebra. Sposób ten polega na traktowaniu grzybni lub wodnego ekstraktu z grzybni *Fusarium oxysporum* wodnym roztworem jonów srebra w temperaturze w zakresie 15 - 40° C przez okres 2 – 120 godzin, z następnym oddzieleniem grzybni lub ekstraktu z grzybni od wodnego roztworu zawierającego cząstki koloidalne metalu. Sposobem tym otrzymano nanocząstki o wielkości 5 nm – 100 nm. Zaletą powyższego sposobu jest zastosowanie naturalnie występujących grzybów i wodnego środowiska procesu. Ponadto otrzymane nanocząstki były dostatecznie stabilne w środowisku wodnym. Redukcja przebiegała poza komórkami grzybów.

Z amerykańskiego opisu patentowego (17) US 2010055199 znany jest sposób syntezy nanocząstek srebra przy zastosowaniu ekstraktu z grzybów *Trichoderma reesei*. Sposób polega na poddaniu kultury komórek grzybów działaniu roztworu azotanu srebra w warunkach, w których komórki grzybów wytwarzają enzymy i metabolity, które redukują jony srebra do nanocząstek srebra. Nanocząstki srebra wytworzone tym sposobem miały rozmiary 5 nm – 50 nm i wykazywały tendencje do tworzenia aglomeratów. Zarówno hodowlę grzybów jak i proces redukcji prowadzono w środowisku wodnym.

Przyjazna środowisku, „zielona” synteza nanocząstek srebra opisana jest w meksykańskim opisie patentowym (18) MX 2012011861. Ujawniony w tym opisie proces obejmuje redukcję jonów srebra z wykorzystaniem ekstraktu wodno-alkoholowego z dzikiego rabarbaru – *Rumex hymenosepalus*, zawierającego taninę. Redukcję prowadzi się w wodzie i stosuje się wodny roztwór azotanu srebra. Badania wykazały, że uzyskane w tym procesie nanocząstki srebra mają działanie cytotoksyczne na niektóre typy komórek rakowych.

Wynalazek ujawniony w opisie patentowym (19) EP 2035567 dotyczy otrzymywania kompozycji zawierającej koloidalne nanocząstki srebra lub złota w procesie, w którym zastosowano do redukcji jonów metalu bakterie probiotyczne ze szczepów *Lactobacillus*. Hodowlę bakterii jak też samą redukcję jonów metalu prowadzi się w środowisku wodnym, przy czym pH ustala się przy użyciu zasady sodowej. Do roztworu azotanu srebra w wodzie korzystnie dodaje się amoniak, sól amoniową lub wodorotlenek metalu

alkalicznego. Nanosrebro lub nanozłoto otrzymane powyższym sposobem osadzone jest na biomacie, tj. na powierzchni komórek bakterii.

Z opisu polskiego zgłoszenia patentowego (20) P – 400963 znana jest zawiesina cząstek nanosrebra i sposób jej otrzymywania. Zawiesina

5 nanosrebra według powyższego zgłoszenia zawiera, oprócz srebra w stężeniu od 20 do 500 mg/dm³, roztwór wodny ekstraktu z owoców zawierających kwas elagowy albo roztwór wodny kwasu elagowego albo ich mieszaninę. Sposób otrzymywania zawiesiny nanosrebra według wynalazku, objętego powyższym zgłoszeniem, polega na tym, że roztwór wodny azotanu
10 srebra o stężeniu jonów srebra od 20 do 500 mg/dm³ miesza się z roztworem wodnym ekstraktu z owoców zawierających kwas elagowy albo z roztworem kwasu elagowego albo z ich mieszaniną, w stosunku objętościowym roztworu wodnego ekstraktu z owoców albo kwasu elagowego albo ich mieszaniny do roztworu wodnego azotanu srebra od 0,02:1 do 1:1, ustala się
15 pH roztworu od 7 do 12, a następnie otrzymaną zawiesinę inkubuje się w temperaturze od 5 °C do 90 °C. Kwas elagowy zarówno w formie czystego roztworu, jak i jeden ze składników ekstraktu z owoców, to substancja redukująca jony srebra i zarazem zapobiegająca aglomeracji powstających cząstek nanometrycznych.

20 Wyżej omówione sposoby wytwarzania nanocząstek srebra charakteryzuje zastosowanie środków pochodzenia naturalnego, służących do redukcji jonów srebra do srebra metalicznego. Z uwagi na fakt, że przywiązuje się coraz większą wagę do stosowania w przemyśle technologii proekologicznych, w dalszym ciągu istnieje potrzeba poszukiwania i
25 wdrażania nowych naturalnych środków redukujących jony srebra do srebra metalicznego.

Nieoczekiwanie okazało się, że jest możliwe opracowanie sposobu wytwarzania zawiesiny nanocząstek srebra, przy użyciu środka redukującego pochodzenia naturalnego, nie stanowiącego zagrożenia dla
30 środowiska naturalnego. Opracowano również zawiesinę otrzymaną tym sposobem.

ISTOTA WYNALAZKU

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zawiesiny nanocząstek srebra, poprzez redukcję soli srebra środkiem redukującym pochodzenia
35 naturalnego, w obecności stabilizatora, który to sposób charakteryzuje się tym, że jako środek redukujący stosuje się ekstrakt z bursztynu.

Korzystnie redukcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym lub w mieszaninie rozpuszczalnika organicznego i wody. Korzystnie jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się niższy alkohol lub keton.

- 5 Korzystnie jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się metanol.

Korzystnie jako mieszaninę rozpuszczalnika organicznego i wody stosuje się 96% - wy etanol.

Korzystnie sposób według wynalazku obejmuje następujące etapy:

- 10 a) sporządza się roztwór stabilizatora w rozpuszczalniku organicznym lub w mieszaninie rozpuszczalnika organicznego i wody, po czym w roztworze tym rozpuszcza się sól srebra (roztwór A);
- 15 b) sporządza się ekstrakt z bursztynu, korzystnie w tym samym rozpuszczalniku, w którym sporządza się roztwór A, przy czym stosunek wagowy bursztynu do rozpuszczalnika zawarty jest w granicach od 1 : 100 do 10 : 1 (roztwór B);
- 20 c) roztwór B dodaje się do roztworu A , przy ciągłym mieszaniu, w temperaturze utrzymującej stan ciekły rozpuszczalnika lub podwyższonej do temperatury wrzenia rozpuszczalnika, przy czym stosunek objętościowy roztworu A do roztworu B zawarty jest w granicach od 1 : 100 do 100 : 1.

Korzystnie w etapie a) jako stabilizator stosuje się polimer pochodzenia naturalnego albo syntetyczny albo ich mieszaninę.

Korzystnie jako stabilizator stosuje się PVP, a jego stężenie w roztworze A wynosi 0,01 – 15% wag.

- 25 Korzystnie jako sól srebra stosuje się AgNO_3 w ilości zapewniającej stężenie jonów srebra w mieszaninie reakcyjnej w granicach od 100 mg/dm^3 do 5000 mg/dm^3 .

Korzystnie proces redukcji prowadzi się przez okres od 0,5 do 48 godzin, najkorzystniej od 5 do 10 godzin.

- 30 Przedmiotem wynalazku jest także zawiesina nanocząstek srebra, zawierająca stabilizator, która charakteryzuje się tym, że zawiera ekstrakt z bursztynu.

Korzystnie zawiesina jest zawiesiną w rozpuszczalniku organicznym lub w mieszaninie rozpuszczalnika organicznego i wody.

Korzystnie zawiesina jest zawiesiną w rozpuszczalniku organicznym.

Korzystnie zawiesina jest zawiesiną w metanolu.

- 5 Korzystnie zawiesina jest zawiesiną w mieszaninie rozpuszczalnika organicznego i wody.

Korzystnie zawiesina jest zawiesiną w 96% - wym etanolu.

Korzystnie stężenie nanocząstek srebra zawarte jest w przedziale od 100 mg/dm³ do 5000 mg/dm³.

- 10 Korzystnie zawiesina zawiera roztwór stabilizatora o stężeniu od 0,01 – 15% wag. (roztwór A) i ekstrakt z bursztynu, korzystnie w tym samym rozpuszczalniku, w którym sporządzony jest roztwór A, przy czym stosunek wagowy bursztynu do rozpuszczalnika zawarty jest w granicach od 1 : 100 do 10 : 1 (roztwór B),
15 przy czym stosunek objętościowy roztworu A do roztworu B zawarty jest w granicach od 1 : 100 do 100 : 1.

Stężenie wagowe stabilizatora podane jest w stosunku do masy rozpuszczalnika, w którym sporządza się roztwór A.

- 20 Stosunek wagowy bursztynu do rozpuszczalnika odnosi się do masy rozpuszczalnika, w którym sporządza się roztwór B.

Korzystnie zawiesina jako stabilizator zawiera PVP.

Przedmiotem wynalazku jest także zawiesina nanocząstek srebra wytworzona sposobem według wynalazku.

- 25 Strukturę chemiczną bursztynu stanowią, według teorii supramolekularnej, dwie fazy: rozpuszczalna (molekularna) oraz nierozpuszczalna (makromolekularna). Fazę rozpuszczalną stanowią głównie mono- i seskwiterpeny, a fazę nierozpuszczalną układ złożony z polimerów kwasów żywiczych i diterpenów.

- 30 Rottländer ((21) R. C.A. Rottländer, Die Chemie des Bernsteins, Chemie in unserer Zeit 1974,3, 78–83) i Urbański ((22) T. Urbański, T. Glinka, E. Wesołowska, Bulletin de L'akademie Polonaise Des Sciences, Serie des sciences chimiques 1976, XXIV (8), 625–629) twierdzą, że podstawowym składnikiem bursztynu mogącym tworzyć fazę polimerową jest kwas

abietynowy i jego dimer, natomiast Beck ((33) C. W. Beck, The chemistry of amber, Est. Mus. Cienc. Nat. De Alva 1999, 2, 33–48) oraz Mills, i Gough ((24) L. J. Gough, J. S. Mills, Nature 1972, 239, 527–528) uważają, że składnikiem tym jest kopolimer kwasu kammunowego i kammunolu ((25) A. Matuszewska, Chemiczna budowa bursztynu (sukcynitu), AMBERIF 24 marca 2012 Gdańsk, 3–10).

Należy podkreślić, że w różnych publikacjach zidentyfikowano w bursztynie bardzo podobne lecz nie zawsze te same związki, co może wynikać z rozpadu związków bądź ich izomeryzacji podczas analizy. Brak jest pełnej identyfikacji składu bursztynu oraz jednoznacznego określenia jego struktury. Składnikami bursztynu są m.in. fenchon, fenchol, kamfora, izoborneol, borneol, mrówczanu bornyłu, kwas bursztynowy, a także bursztyniany metylowo-bornylowe oraz metylowo-izobornylowe i kwasy pimarowy, abietynowy i dihydroabietynowy oraz ich estry ((26) L. Synoradzki, J. Arct, H. Hajmowicz, S. Safarzyński, A. Sobiecka, E. Dankowska, Charakterystyka i zastosowanie bursztynu bałtyckiego w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym, Przem. Chem. 2012, 91, 1000–1005 ; (27) L. Synoradzki, H. Hajmowicz, A. Sobiecka, A. Jurek-Iwińska, M. Kazanecka, A. Jerzak, J. Arct, K. Pytkowska, S. Safarzyński, Sposób otrzymywania preparatu z bursztynu, preparat z bursztynu i jego zastosowanie, P-399888 (2012)).

Nieoczekiwanie stwierdzono, że ekstrakt z bursztynu sporządzony w rozpuszczalniku organicznym lub w mieszaninie rozpuszczalnika organicznego i wody wykazuje zdolność redukcji jonów srebra do srebra metalicznego.

Ekstrakcję przeprowadza się w aparacie Soxhleta lub w innym aparacie przeznaczonym do tego celu. Czas ekstrakcji zawiera się w przedziale od 0,5 do 10,0 godzin. Temperatura ekstrakcji uzależniona jest od temperatury wrzenia stosowanego rozpuszczalnika. Ekstrakcji poddaje się drobnoziarnisty proszek uzyskany w procesie mielenia kryształów bursztynu.

Sposób według wynalazku polega na chemicznej redukcji soli, będącej źródłem jonów srebra, przez czynnik redukujący w obecności odpowiedniego stabilizatora, który zapobiega aglomeracji nanocząstek i zapewnia zahamowanie ich rozrostu, tak aby przynajmniej jeden z ich rozmiarów był zawarty w przedziale od 1 nm do 100 nm.

W sposobie według wynalazku można stosować jako stabilizatory zarówno polimery pochodzenia naturalnego (guma arabska, guma ksantanowa, skrobia, żelatyna) jak i syntetycznego (poliwinylopirolidon - PVP, polialkohol winylowy - PVA) albo ich mieszaninę.

- 5 Źródłem atomów srebra w sposobie według wynalazku mogą być sole srebra takie jak: AgBF_4 , AgPF_6 lub AgClO_4 , jednakże najkorzystniej jest stosować AgNO_3 , ponieważ jest solą dobrze rozpuszczalną w wodzie i innych rozpuszczalnikach chemicznych.

- 10 Jako środowisko, w którym przeprowadza się redukcję soli srebra, stosuje się rozpuszczalniki organiczne, takie jak niższe alkohole lub ketony, albo mieszaniny rozpuszczalników organicznych z wodą. Jako niższe alkohole stosuje się metanol, etanol lub propanol, a jako keton preferowany jest aceton.

- 15 Substancją redukującą jony srebra w zaproponowanym wynalazku jest ekstrakt z bursztynu. Ekstrakt z bursztynu stanowi mieszaninę różnorodnych związków chemicznych, z których część posiada właściwości redukujące, dzięki czemu skutecznie redukuje jony srebra do srebra metalicznego. Bursztyn jako substancja naturalnie występująca w przyrodzie, nie wytwarzana syntetycznie stanowi nową i bezpieczną
20 alternatywę dla toksycznych substratów stosowanych w redukcji metali (np. borowodorek sodu).

Stabilizatorem chroniącym tworzące się cząstki srebra przed łączeniem się w większe agregaty jest nietoksyczny, liniowy polimer poliwinylpirolidon – PVP.

- 25 Suspensje nanocząstek srebra w proponowanej metodzie zostały otrzymane prostą i niskokosztową metodą redukcji chemicznej, polegającej na redukcji soli będącej źródłem jonów metalu przez czynnik redukujący w obecności odpowiedniego środka stabilizującego. Do syntezy zastosowano bezpieczne i nietoksyczne komponenty – ekstrakt z bursztynu oraz poliwinylpirolidon,
30 odpowiednio, jako reduktor oraz substancja stabilizująca.

- Wykorzystanie produktów nanotechnologii wydaje się być nieograniczone. W związku z powyższym uzyskane nanocząstki, otrzymane przy użyciu nietoksycznych i bezpiecznych komponentów mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, jednakże autorzy sugerują użycie otrzymanych
35 produktów w przemyśle medycznym oraz jako składnik receptur kosmetycznych ze względu na stosowanie nietoksycznych składników.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, które nie ograniczają zakresu jego ochrony.

PRZYKŁADY

5

Przykład 1.

Otrzymywanie zawiesiny nanocząstek srebra w układzie poliwinylpirolidon – ekstrakt z bursztynu

Odczynniki: AgNO_3 , poliwinylpirolidon, 96% - wy etanol, bursztyn,

10

Roztwór (A)

Sporządzono 95 ml roztworu poliwinylpirolidonu o stężeniu 3%, w którym podczas mieszania mieszadłem magnetycznym w temperaturze 25°C rozpuszczono 0,0397g AgNO_3 .

Roztwór (B)

15

Sporządzono ekstrakt z bursztynu w aparacie Soxhleta (10g bursztynu do 150 ml alkoholu etylowego), czas ekstrakcji 5 godzin.

W temperaturze 25°C do roztworu (A) podczas stałego mieszania dodano roztwór (B). Podczas mieszania srebro ulegało redukcji powodując zmianę zabarwienia mieszaniny reakcyjnej na pomarańczowo-brązową. Czas trwania reakcji 10 godzin.

20

Otrzymano zawiesinę nanocząstek srebra o średnich rozmiarach nanocząstek poniżej 20 nm. Rozkład wielkości nanocząstek srebra w zawieszynie, uzyskany techniką NIBS, przedstawiono na Rysunku 2, zamieszczonym w Przykładzie 4.

25

Przykład 2

Otrzymywanie zawiesiny nanocząstek srebra w układzie poliwinylpirolidon – ekstrakt z bursztynu

Odczynniki: AgNO_3 , poliwinylpirolidon, metanol, bursztyn

30

Roztwór (A)

Sporządzono 150 ml roztworu poliwinylpirolidonu o stężeniu 8%, w którym podczas mieszania mieszadłem magnetycznym w temperaturze 55°C rozpuszczono 0,1575 g AgNO₃.

5 Roztwór (B)

Sporządzono ekstrakt z bursztynu w aparacie Soxhleta (10g bursztynu do 100 ml alkoholu metylowego), czas ekstrakcji 3,5 godziny.

W temperaturze 55°C do roztworu (A) podczas stałego mieszania dodano roztwór (B). Podczas mieszania srebro ulegało redukcji powodując zmianę zabarwienia mieszaniny reakcyjnej na pomarańczowo-brązową. Czas trwania reakcji 8 godzin.

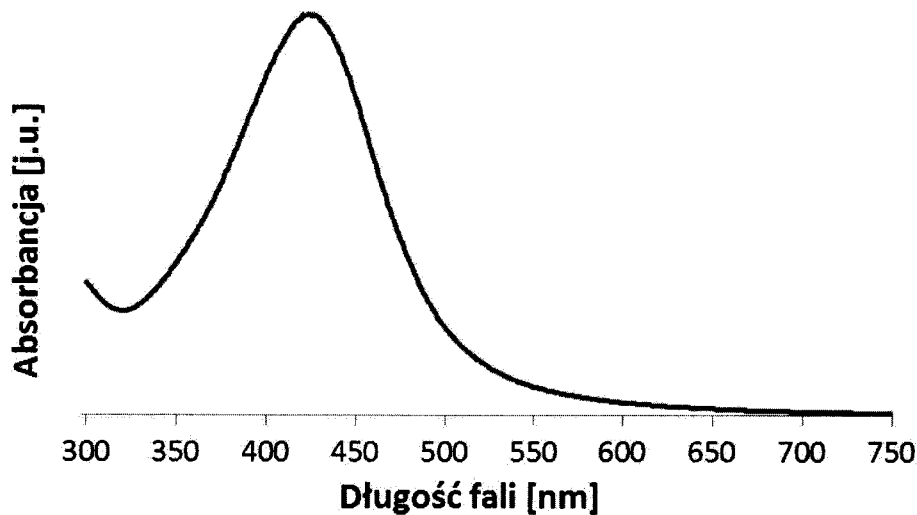
Otrzymano zawiesinę nanocząstek srebra o rozmiarach nanocząstek w zakresie 2-35 nm. Rozkład wielkości nanocząstek srebra w zawiesinie uzyskany techniką NIBS przedstawiono na Rysunku 3, zamieszczonym w Przykładzie 4.

Przykład 3

Badanie obecności nanocząstek srebra w uzyskanych zawiesinach

W celu potwierdzenia obecności nanocząstek w uzyskanych zawiesinach, przeprowadzono analizę w zakresie promieniowania UV-Vis. Miniaturyzacja rozmiarów metali do skali nanoskopowej skutkuje pojawieniem się intensywnych barw w roztworach ich koloidów, związanych ze zjawiskiem oscylacji plazmonów powierzchniowych. W efekcie nanocząstki metali szlachetnych charakteryzują się bardzo silną absorpcją optyczną promieniowania w zakresie promieniowania widzialnego i ultrafioletowego spowodowaną wzbudzeniem plazmonów powierzchniowych obecnych na ich powierzchni. Lokalizacja maksimum absorpcji (λ_{max}) zależy od rodzaju nanocząstek, ich wielkości oraz kształtu. Dla nanocząstek srebra λ_{max} mieści się w zakresie od 380 do 450 nm. Analiza w zakresie UV-Vis suspensji nanosrebra otrzymanych przy użyciu ekstraktu z bursztynu potwierdziła powyższe założenia teoretyczne. Na rysunku 1. przedstawiono widma UV-Vis zawiesiny nanocząstek srebra w układzie poliwinylpirolidon – ekstrakt z bursztynu otrzymanej w przykładzie 1. Zaobserwowano

wyraźne pasmo absorpcyjne świadczące o otrzymaniu nanocząstek. (Rysunek 1.).



5 Rysunek 1. Widmo UV-Vis zawiesiny nanocząstek srebra w układzie poliwinylpirolidon – ekstrakt z bursztynu, otrzymanej w przykładzie 1

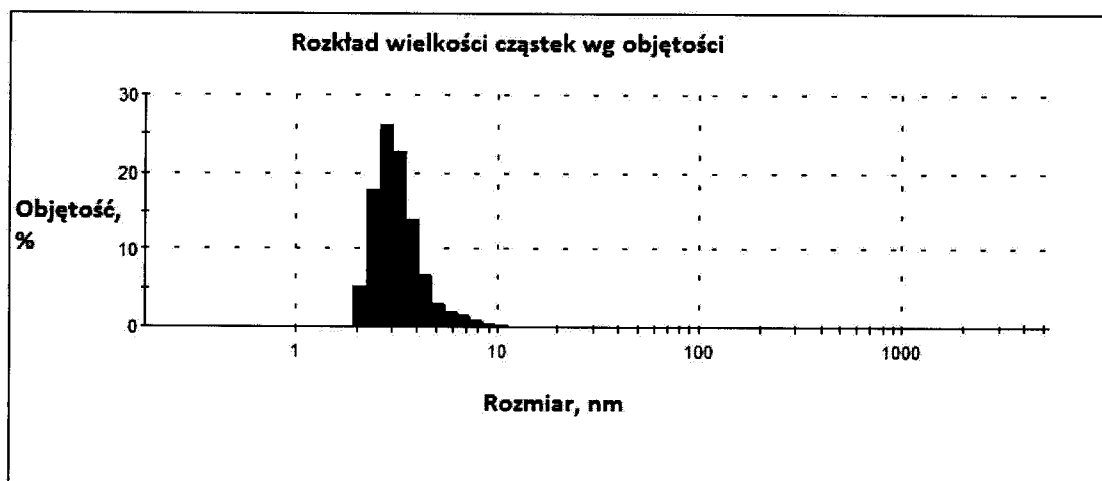
Przykład 4

Określanie rozmiaru nanocząstek, rozkładu ich wielkości oraz stabilności

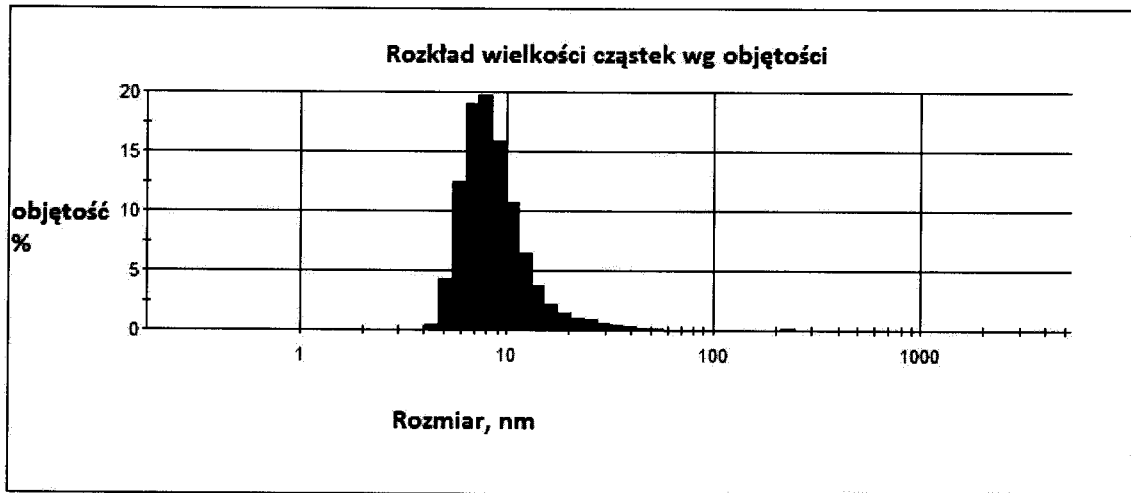
10 Z punktu widzenia możliwości aplikacyjnych, najważniejszą cechą nanocząstek jest stabilność, czyli zachowanie rozmiarów nanometrycznych przeciwdziałając agregacji w jak najdłuższym czasie ich użytkowania oraz niezależnie od środowiska, w którym są wykorzystywane. Do określenia rozmiaru nanocząstek srebra, rozkładu ich wielkości oraz stabilności w czasie wykorzystano aparat Zetasizer Nano ZS firmy Malvern Instruments,
 15 umożliwiający pomiar wielkości cząstek w zakresie od 0,6 nm do 6000 nm przy użyciu nowoczesnej technologii nieinwazyjnego pomiaru intensywności światła rozproszonego (NIBS, *ang. Non-Invasive Back Scatter*). Pomiar wielkości cząstek zawieszonych w ośrodku rozpraszającym a także innych parametrów jest możliwy
 20 ze względu na fakt, iż cząstki zawieszone w cieczy są w ciągłym ruchu w wyniku ruchów Brown'a, powstających na skutek przypadkowych zderzeń z cząsteczkami otaczającego je ośrodka. Cząstki znajdujące się w cieczy przemieszczają się w przypadkowy sposób

a prędkość, z jaką się poruszają wykorzystuje się do wyznaczania ich wielkości – mniejsze cząstki poruszają się szybciej, a większe wolniej.

- Pomiar polega na naświetleniu wiązką lasera próbki umieszczonej w kuwecie pomiarowej, a następnie na kilkukrotnym pomiarze intensywności światła rozproszonego przez cząstki obecne w naświetlanej próbce.
- 5 Zastosowanie odbicia wstecznego światła w technice NIBS pozwala na zmniejszenie odległości, którą musi pokonać światło przechodząc przez badaną próbkę w celu wykonania pomiaru. W przypadku małych cząstek lub rozcieńczonych roztworów pomiar odbywa się
- 10 blisko środka celki pomiarowej, tak aby zmaksymalizować objętość pomiarową i zminimalizować odbłysek od ścianki. Z kolei pomiar dużych cząstek lub stężonych roztworów ma miejsce blisko ścianki celki pomiarowej, aby zredukować drogę światła przechodzącego przez próbkę i tym samym zminimalizować rozpraszanie wielokrotne.
- 15 Rozkład wielkości nanocząstek srebra w zawiesinach z przykładów 1 i 2, uzyskany techniką NIBS, przedstawiono poniżej na Rysunkach 2 oraz 3.



Rysunek 2. Rozkład wielkości nanocząstek srebra w zawiesinie sporządzonej według przykładu 1, uzyskany techniką NIBS



Rysunek 3. Rozkład wielkości nanocząstek srebra w zawieszynie sporządzonej według przykładu 2, uzyskany techniką NIBS

5

Rzecznik Patentowy
mgr inż. Anna Doskoczyńska-Groyecka
Nr wpisu na listę rzeczników patentowych: 2706

Anna Doskoczyńska-Groyecka

10

15