

# **Nanostructuri de argint: sinteză chimică, caracterizare și aplicații**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor  
la  
Universitatea Politehnica Timișoara  
în domeniul Inginerie Chimică  
de către

**Ing. Ioan-Bogdan PASCU**

Președintele comisiei:	prof.univ.dr.ing. Francisc PETER
Conducător științific:	prof.univ.dr.ing. Adina-Georgeta NEGREA
Referenți științifici:	prof.univ.dr.ing. Gabriela VLASE C.S.I.dr.ing. Elisabeta-Ildyko SZERB conf.univ.dr.ing. Cornelia-Veronica MUNTEAN

Ziua susținerii tezei: 15.09.2023

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |   |   |
|---|---|
| 1. Automatică                               | 11. Știința și Ingineria Materialelor                                   |
| 2. Chimie                                   | 12. Ingineria Sistemelor  |
| 3. Energetică                               | 13. Inginerie Energetică  |
| 4. Inginerie Chimică                        | 14. Calculatoare și Tehnologia Informației                              |
| 5. Inginerie Civilă                         | 15. Ingineria Materialelor  |
| 6. Inginerie Electrică                      | 16. Inginerie și Management   |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 17. Arhitectură   |
| 8. Inginerie Industrială                    | 18. Inginerie Civilă și Instalații                                      |
| 9. Inginerie mecanică                       | 19. Inginerie Electronică, Telecomunicații și Tehnologii Informaționale |
| 10. Știința Calculatoarelor                 |   |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2021

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300223 Timișoara, Bd. Vasile Pârvan 2B  
Tel./fax 0256 404677  
e-mail: editura@upt.ro

## Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, din cadrul Universității Politehnica Timișoara.

Doresc să îi mulțumesc din suflet și să îi adresez toată recunoștința mea, conducătorului de doctorat, doamna **prof. univ. dr. ing. Adina-Georgeta Negrea** pentru faptul că a crezut în mine, pentru îndrumarea științifică, pentru răbdare, pentru sprijin și pentru sfaturile acordate pe parcursul perioadei de cercetare și elaborare a tezei de doctorat.

Totodată deosebite mulțumiri datorez distinșilor membri din cadrul Comisiei de îndrumare, domnul **prof. univ. dr. ing. Corneliu Mircea Davidescu**, doamna **conf. univ. dr. ing. Elvira-Mihaela Ciopec** și domnul **conf. univ. dr. ing. Narcis Duțeanu** pentru îndrumarea permanentă și pentru sfaturile constructive oferite pe parcursul elaborării acestei lucrări.

De asemenea, aduc sincere mulțumiri domnului **prof. univ. dr. ing. Petru Negrea**, domnului **șef lucrări univ. dr. Vasile-Daniel Gherman**, domnului **șef lucrări univ. dr. ing. Cosmin Nicolae Vancea**, doamnei **CS II dr. chim.-biol. Nicoleta Sorina Nemeș** pentru ajutorul și sugestiile științifice valoroase acordate.

Pe parcursul stagiului doctoral o colaborare foarte bună am avut-o cu, doamna **CS III dr. ing. Maria Mihăilescu**, domnul **CS II dr. ing. Iosif Hulka**, doamna **dr. ing. Oana Buriac**, doamna **ș.l. univ. dr. ing. Cristina Paul**, domnul **CS III dr. ing. Cătălin Ianăși**, doamna **drd. ing. Cătălina Gabriela Mihalcea**, domnul **Associate Professor dr. ing. Lloyd A. Bumm**, doamna **drd. ing. Diana Avram** și doamna **ing. Adriana Marian** cărora le mulțumesc pentru sprijinul acordat și pentru determinările analitice efectuate.

Nu în ultimul rând, vreau să mulțumesc părinților mei **Pascu Eugen** și **Pascu Olimpia** care m-au sprijinit și susținut din toate punctele de vedere.

Timișoara, Iunie 2023

**Pascu Ioan-Bogdan**

Dedic această lucrare părinților mei, **Pascu Eugen** și **Pascu Olimpia**.

PASCU, Ioan Bogdan

**Nanostructuri de argint: sinteză chimică, caracterizare și aplicații**

Teze de doctorat ale UPT, Seria X, Nr. YY, Editura Politehnica, 2023, 186 pagini, 86 figuri, 32 tabele.

ISSN:

ISBN:

Cuvinte cheie: argint, nanoparticule de argint coloidal, sinteza, teoria Mie, aplicații microbiologice, catalizator, degradarea coloranților

**Rezumat**

Nanoparticule coloidale 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.

Obiectivele acestei teze de doctorat s-au concentrat pe sinteza prin metode chimice a AgNPs, cu forme sferice/prismatice.

Dimensiunea, structura, proprietățile optice și distribuția compoziției nanostructurilor obținute au fost caracterizate prin TEM, SEM, EDX, UV-Viz și FT-IR. Pentru evaluarea teoretică a dimensiunii AgNPs, sferice, ale căror diametre nu sunt semnificativ mai mari decât lungimea de undă a luminii utilizate, se aplică teoria lui Mie.

Aplicațiile prezentate în teza de doctorat sunt: (i) încărcarea unui material textil de bumbac, tifon, cu un strat de AgNPs, prin adsorbție, pentru a crește efectul antimicrobian (culturi de bacterii heterotrofe și pe medii specifice), realizându-se studii difuzimetrice și determinări ale concentrației minime inhibitorii; (ii) obținerea unui material nou cu aplicații dirijate (funcționalizarea prin impregnare a aluminei cu AgNPs pentru degradarea fotochimică a colorantului Roșu de Congo).

## CUPRINS

<b>NOTAȚII. ABREVIERI. ACRONIME</b> .....	7
<b>LISTA DE TABELE</b> .....	9
<b>LISTA DE FIGURI</b> .....	10
<b>INTRODUCERE</b> .....	13
<b>PARTEA I. STUDIU DE LITERATURĂ</b> .....	15
<b>CAPITOLUL 1. NANOPARTICULELE COLOIDALE DE ARGINT</b> .....	15
1.1. Generalități .....	15
1.2. Nanotehnologia .....	16
1.3. Aplicații ale AgNPs .....	21
1.3.1. Aplicații ale AgNPs în domeniul biomedical .....	21
1.3.2. Aplicații ale AgNPs ca antivirale .....	22
1.3.3. Aplicații ale AgNPs pentru administrarea de medicamente în terapia împotriva cancerului .....	23
1.3.4. Aplicații industriale ale AgNPs .....	23
1.3.5. Aplicații ale AgNPs în protecția mediului .....	25
<b>CAPITOLUL 2. METODE DE SINTEZĂ a AgNPs</b> .....	28
2.1. Metode fizice de sinteză a AgNPs .....	29
2.1.1. Procedul utilizând evaporarea-condensarea .....	29
2.1.2. Procedul utilizând ablația laser .....	30
2.1.3. Procedul utilizând descărcarea în arc electric .....	32
2.1.4. Procedul utilizând pulverizarea magnetron în curent continuu (DC Magnetron Sputtering) .....	33
2.2. Metode chimice de sinteză a AgNPs .....	34
2.2.1. Procedul hidrotermal .....	34
2.2.2. Procedul electrochimic .....	34
2.2.3. Reducerea chimică .....	35
2.2.4. Procedul obținerii/formării microemulsiei .....	37
2.2.5. Procedul fotochimic .....	38
2.3. Metode biologice de sinteză a AgNPs .....	39
2.3.1. Procedul utilizând fungi .....	40
2.3.2. Procedul utilizând bacterii .....	41
2.3.3. Procedul utilizând drojdii .....	43
2.3.4. Procedul utilizând extracte din plante .....	43
2.3.5. Procedul utilizând alge .....	44
<b>CAPITOLUL 3. METODE DE CARACTERIZARE FIZICO-CHIMICĂ A AgNPs</b> .....	47
3.1. Spectrometria UV-Viz .....	47
3.2. Difuzia dinamică a luminii, DLS .....	48
3.3. Potențialul zeta .....	49
3.4. Microscopia electronică de baleiaj, SEM .....	50
3.5. Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX, EDS sau XEDS) .....	51
3.6. Microscopia electronică de transmisie, TEM .....	51
<b>PARTEA II. PARTEA EXPERIMENTALĂ. CONTRIBUȚII ORIGINALE</b> .....	52
<b>CAPITOLUL 4. SINTEZA SONOCHIMICĂ A AgNPs</b> .....	54
4.1. Modul de lucru .....	54
4.2. Sinteza și caracterizarea AgNPs .....	55
4.2.1. Influența raportului masic AgNO <sub>3</sub> :agent reducător-stabilizator asupra sintezei AgNPs .....	56
4.2.2. Influența temperaturii în baie cu ultrasunete asupra sintezei AgNPs .....	58
4.2.3. Influența timpului de ultrasonare asupra sintezei AgNPs .....	59

## 6 CUPRINS

---

4.2.4. Influența pH-ului asupra sintezei AgNPs .....	60
4.3. Studiu asupra stabilității AgNPs .....	66
4.4. Concluzii .....	68
<b>CAPITOLUL 5. SINTEZA FOTOCHIMICĂ A AgNPs .....</b>	<b>71</b>
5.1. Modul de lucru .....	71
5.2. Sinteza și caracterizarea AgNPs.....	72
5.2.1. Influența raportului masic AgNO <sub>3</sub> :TSC asupra sintezei AgNPs .....	73
5.2.2. Influența timpului de iradiere cu UV asupra sintezei AgNPs .....	75
5.2.3. Influența distanței dintre materialul sintetizat și sursa de iradiere cu UV... ..	76
5.2.4. Influența pH-ului asupra sintezei AgNPs .....	79
5.2.5. Studiu asupra stabilității AgNPs .....	84
5.3. Concluzii .....	86
<b>CAPITOLUL 6. SINTEZA NANOPRISMELOR COLOIDALE DE ARGINT PRIN REDUCERE CHIMICĂ CU NaBH<sub>4</sub> .....</b>	<b>89</b>
6.1. Modul de lucru .....	89
6.2. Sinteza și caracterizarea nanoprismelor coloidale de argint.....	90
6.2.1. Influența agentului reducător, NaBH <sub>4</sub> , asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint.....	91
6.2.2. Influența agentului stabilizator, citrat trisodic, TSC, asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint.....	93
6.2.3. Influența agentului oxidant, peroxid de hidrogen, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint.....	94
6.2.4. Studiu asupra stabilității în timp a nanoprismelor coloidale de argint sintetizate.....	98
6.3. Concluzii .....	99
<b>CAPITOLUL 7. ESTIMAREA TEORETICĂ A DIMENSIUNII NANOSFERELOR DE ARGINT PRIN TEORIA LUI MIE .....</b>	<b>102</b>
7.1. Istoric.....	102
7.2. Teoria lui Mie. Generalități.....	106
7.3. Estimarea teoretică a diametrului AgNPs sferice obținute prin metoda sonochimică.....	107
7.4. Estimarea teoretică a diametrului AgNPs sferice obținute prin metoda fotochimică .....	112
7.5. Concluzii .....	116
<b>CAPITOLUL 8. APLICAȚII ALE AgNPs .....</b>	<b>118</b>
8.1. Aplicații microbiologice ale AgNPs .....	118
8.1.1. Testare microbiologică a AgNPs .....	118
8.2. Testarea microbiologică a materialului textil încărcat cu AgNPs .....	122
8.2.1. Sinteza și caracterizarea materialului textil (tifon de bumbac-TB) încărcat cu AgNPs .....	122
8.3. Sisteme fotocatalitice inovative bazate pe matrici de alumină și AgNPs utilizate pentru degradarea coloranților industriali .....	136
8.3.1. Sinteza matricii de alumină și AgNPs .....	136
8.3.2. Degradarea fotocatalitică a colorantului Roșu de Congo .....	140
8.4. Concluzii .....	142
<b>CAPITOLUL 9. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE .....</b>	<b>147</b>
<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>161</b>

## NOTAȚII. ABREVIERI. ACRONIME

AgNPs – nanoparticule de argint  
 SERS – spectroscopie Raman cu suprafață îmbunătățită  
 OLED – diode organice emițătoare de lumină  
 TSC – citrat trisodic  
 TEM – microscopie electronică de transmisie  
 SEM – microscopie electronică de baleiaj  
 EDX, EDAX, EDS sau XEDS – spectroscopie de raze X cu dispersie de energie  
 FT-IR – spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier  
 CFC – rețea cristalină de formă cubică cu fețe centrate  
 SPR – rezonanță plasmonică de suprafață  
 GO – oxid de grafenă  
 CDs – nanoparticule de carbon (carbon dots)  
 QDs – nanoparticule cuantice de grafenă (graphene quantum dots)  
 PDs – nanoparticule polimerice (polymeric dots)  
 MCF-7 – Michigan Cancer Foundation-7  
 HEPA – filtru de aer cu particule de înaltă eficiență (high efficiency particulate air)  
 DMF – N,N-Dimetilformamidă  
 PEG – polietilenglicol  
 PVA – alcool polivinilic  
 PVP – polivinilpirolidonă  
 $\lambda$  – lungime de undă  
 A – absorbanță  
 $\epsilon$  – coeficient molar de absorbție  
 l – lungimea parcursă de fasciculul de lumină prin probă, cm  
 c – concentrația molară a probei analizate  
 FWHM – semi-lățimea benzii (full width at half maximum)  
 DLS – difuzia dinamică a luminii  
 FCS – spectroscopie de corelație fonică  
 HRTEM – microscopie electronică de transmisie de înaltă rezoluție  
 SAED – difracție de electroni pe arie selectată  
 $R^2$  – coeficient de determinare  
 P – puterea lămpii UV, W  
 I – intensitatea radiației, radianța, W/m<sup>2</sup>  
 L – lungimea tubului UV, m  
 D – distanța parcursă de radiație, m  
 $\Theta$  – unghiul de împrăștiere, grad  
 r – raza,  $\mu\text{m}$  sau nm  
 n – indice de refracție  
 $a_n, b_n$  – coeficient electric și magnetic (coeficienți Lorentz-Mie)  
 x – parametrul dimensiunii  
 $N_1, N$  – indicii de refracție ai particulei și mediului în care se află aceasta  
 k – numărul de undă, cm<sup>-1</sup>  
 $j_n$  – funcție sferică Bessel (first kind)  
 $h_n$  – funcție sferică Hankel, sau Bessel (third kind)  
 $\mu, \mu_1$  – coeficientul de permeabilitate al mediului și respectiv al particulei  
 $C_{\text{sca}}$  – secțiunea transversală a împrăștierii radiației electromagnetice  
 $C_{\text{ext}}$  – secțiunea transversală a extincției radiației electromagnetice

## 8 NOTAȚII. ABREVIERI. ACRONIME

---

$C_{abs}$  – secțiunea transversală a absorbției radiației electromagnetice  
 $I_i$  – radiația unei incidente  
 $W_s$  – rata la care energia este împrăștiată pe suprafața A  
 $W_{ext}$  – suma dintre rata energiei absorbite ( $W_a$ ) și rata la care energia este împrăștiată pe suprafață ( $W_s$ )  
 $N_A$  – numărul lui Avogadro,  $6,022 \cdot 10^{23}$ , mol<sup>-1</sup>  
 $C_{mAg\ stoc}$  – concentrația molară de argint, mol Ag/L  
 $C_{mAg\ final}$  – concentrația molară finală de argint, mol Ag/L  
 $m_{Ag\ final}$  – masa finală de argint, g  
 $V_{np}$  – volumul unei nanosfere, cm<sup>3</sup>  
 $m_{np}$  – masa nanosferei, g  
 $N_{rAgNPs}$  – numărul de nanoparticule de argint sferice din soluție  
 $n_{AgNPs}$  – numărul de moli de nanoparticule de argint sferice din soluție, mol  
 $C_{mAgNPs}$  – concentrația molară de nanoparticule de argint sferice din soluție, mol/L  
 $Q_{ext}$  – eficiența extincției  
 $Q_{sca}$  – eficiența împrăștierii  
 $Q_{abs}$  – eficiența absorbției  
MIC – concentrație minimă inhibitorie  
MBC/MFC – concentrația minimă bactericidă/fungicidă  
TB – tifon de bumbac  
 $\eta$  – eficiența procesului de adsorbție, %  
 $C_o$  – concentrația inițială de argint coloidal din soluție, mg/L  
 $C_{rez}$  – concentrația reziduală de argint coloidal din soluție, mg/L  
 $q$  – capacitatea de adsorbție a materialului, mg/g  
 $V$  – volumul soluției, L  
 $m$  – masa de material adsorbant, TB, g  
 $q_e, q_t$  – capacitățile de adsorbție a AgNPs la echilibru și timpul t, mg/g  
 $k_1$  – constanta specifică de viteză de pseudo-ordin-unu, min<sup>-1</sup>  
 $k_2$  – constanta de viteză de pseudo-ordin-doi, g/mg·min  
 $E_a$  – energia de activare asociată desfășurării procesului de adsorbție a AgNPs pe TB, kJ/mol  
 $\Delta G^\circ$  – variația standard a energiei libere Gibbs, kJ/mol  
 $\Delta H^\circ$  – variația standard a entalpiei kJ/mol  
 $\Delta S^\circ$  – variația standard a entropiei j/mol·K  
 $T$  – temperatura absolută, K  
 $K_d$  – constanta de echilibru  
 $R$  – constanta gazelor ideale, 8.314 J/ mol·K  
 $C_e$  – concentrația de echilibru  
 $q_L$  – capacitatea maximă de adsorbție Langmuir, mg/g  
 $K_L$  – constanta Langmuir  
 $R_L$  – factor de separare  
 $C_0$  – concentrația inițială a AgNPs, mg/L  
 $q_e$  – capacitatea de adsorbție la echilibru, mg/g  
 $K_F, n_F$  – constante Freundlich  
 $q_S$  – capacitatea maximă de adsorbție, Sips, mg/g  
 $K_S$  – constanta Sips  
 $n_S$  – factorul de eterogenitate  
 $R_S$  – factor de separare  
 $q_L$  – capacitatea maximă de adsorbție calculată, mg/g  
 $q_{m,exp}$  – capacitatea maximă de adsorbție obținută experimental, mg/g  
UFC – unități formatoare de colonii



**LISTA DE TABELE**

- Tabel 4.1. Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian pentru diferite rapoarte  $\text{AgNO}_3$ :amidon solubil utilizate în sinteza AgNPs
- Tabel 4.2. Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian pentru temperaturi diferite ale băii cu ultrasunete utilizate în sinteza AgNPs
- Tabel 4.3. Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian pentru timpi diferiți de ultrasonare utilizați în sinteza AgNPs
- Tabel 4.4. Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de pH de sinteză a AgNPs
- Tabel 4.5. Potențialul Zeta al AgNPs funcție de valoarea pH-ului, respectiv a cantității de NaOH
- Tabel 4.6. Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de stabilitatea AgNPs
- Tabel 5.1. Rezonanța plasmonică de suprafață localizată funcție de raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC
- Tabel 5.2. Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC utilizat pentru sinteza AgNPs
- Tabel 5.3. Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute, utilizând fitări de tip Gaussian funcție de timpul de iradiere de UV
- Tabel 5.4. Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute, utilizând fitări de tip Gaussian funcție de distanța dintre sursa de iradiere cu UV și probă
- Tabel 5.5. Rezultatele radianțelor calculate cu ecuația Keitz
- Tabel 5.6. Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de pH-ul masei de reacție
- Tabel 5.7. Dozajul radiației cu UV
- Tabel 5.8. Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de stabilitatea AgNPs
- Tabelul 6.1. Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de cantitatea de  $\text{NaBH}_4$
- Tabel 6.2. Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de cantitatea de TSC
- Tabel 6.3. Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de cantitatea de  $\text{H}_2\text{O}_2$
- Tabel 6.4. Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de stabilitatea nanoprismelor coloidale de argint
- Tabel 7.1. Coeficienții molari de absorbție ( $\epsilon$ )
- Tabel 7.2. Rezultatele calculelor specifice necesare pentru pentru determinarea teoretică a diametrului AgNPs sferice
- Tabel 7.3. Lungimea de undă a rezonanței plasmonice de suprafață localizată, LSPR funcție de diametrul AgNPs sferice
- Tabel 7.4. Coeficienții molari de absorbție ( $\epsilon$ )
- Tabel 7.6. Rezultatele calculelor specifice necesare pentru pentru determinarea teoretică a diametrului AgNPs sferice
- Tabel 7.7. Lungimea de undă a rezonanței plasmonice de suprafață localizată, LSPR, funcție de diametrul AgNPs sferice
- Tabel 8.1. Rezultatele acțiunii antimicrobiene a celor trei materiale sintetizate în condiții optime
- Tabel 8.2. Variația eficienței procesului de adsorbție funcție de raportul S:L
- Tabel 8.3. Dependența capacității de adsorbție de timpul de contact și temperatură
- Tabel 8.4. Influența concentrației inițiale de argint asupra capacității de adsorbție
- Tabel 8.5. Parametrii cinetici [288]
- Tabel 8.6. Parametrii termodinamici [288]
- Tabel 8.7. Parametrii izotermelor de adsorbție [288]
- Tabel 8.8. Diametrul de inhibiție a AgNPs asupra unor culturi de referință bacteriene / fungice

## LISTA DE FIGURI

- Figura 1.1. Argintul
- Figura 1.2. Pocalul lui Lycurgus (Stânga-cazul când lumina este reflectată și dreapta-cazul când lumina este transmisă)
- Figura 1.3. Variante de dendrimeri
- Figura 1.4. Structura lipozomilor (a) și a micelilor (b)
- Figura 1.5. Clasificarea schematică a nanosistemelor de particule
- Figura 1.6. Nanoparticule de carbon
- Figura 2.1. Reprezentarea schematică a metodelor de sinteză a AgNPs
- Figura 2.2. Reprezentarea schematică a instalației pentru sinteza AgNPs, utilizând evaporarea-condensarea
- Figura 2.3. Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs utilizând ablația laser în mediu apos
- Figura 2.4. Reprezentarea schematică a sintezei prin metoda hidrotermală a AgNPs
- Figura 2.5. Reprezentarea schematică a sintezei electrochimice
- Figura 2.6. Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs prin reducere chimică
- Figura 2.7. Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs prin metoda formării microemulsiei
- Figura 2.8. Reprezentarea schematică a sintezei fotochimice a AgNPs
- Figura 2.9. Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs utilizând fungi
- Figura 2.10. Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs utilizând bacterii
- Figura 2.11. Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs utilizând drojdiile
- Figura 2.12. Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs utilizând extracte din plante
- Figura 2.13. Sursă de caragenan
- Figura 2.14. Agar-agar
- Figura 2.15. Alginatul
- Figura 2.16. Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs, utilizând alge
- Figura 3.1. Reprezentarea schematică a semi-lățimii benzii (FWHM)
- Figura 3.2. Prezentarea schematică a metodei DLS
- Figura 4.1. Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs prin metoda sonochimică
- Figura 4.2. Influența raportului masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil asupra sintezei AgNPs ; timp 60 minute, temperatură în baia de ultrasonare  $80^\circ\text{C}$  și  $\text{pH}=5,2$
- Figura 4.3. Influența temperaturii în baia cu ultrasunete asupra sintezei AgNPs la raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil= 1:4; timp 60 minute și  $\text{pH}=5$
- Figura 4.4. Influența timpului de ultrasonare asupra sintezei AgNPs; raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil= 1:4; temperatura în baia cu ultrasunete  $80^\circ\text{C}$  și  $\text{pH}=5$
- Figura 4.5. Influența pH-ului asupra sintezei AgNPs raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil= 1:4; temperatura în baia cu ultrasunete  $80^\circ\text{C}$  și timpul de ultrasonare 60 minute
- Figura 4.6. Dependența potențialului Zeta de pH-ul masei de reacție
- Figura 4.7. Microscopie electronică de scanning, SEM, pentru materialul sintetizat în condiții optime (raport masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil=1:4,  $\text{pH}=13$ , timp de ultrasonare 60 minute, temperatura în baia cu ultrasunete  $80^\circ\text{C}$ )
- Figura 4.8. Spectrul de raze X cu dispersie de energie, EDX, pentru materialul sintetizat în condiții optime (raport masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil=1:4,  $\text{pH}=13$ , timp de ultrasonare 60 minute, temperatura în baia cu ultrasunete  $80^\circ\text{C}$ )
- Figura 4.9. Microscopie electronică de transmisie, TEM (a-c) și analiza SAED (d) pentru materialul sintetizat în condiții optime (raport masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil=1:4,  $\text{pH}=13$ , timp de ultrasonare 60 minute, temperatura în baia cu ultrasunete  $80^\circ\text{C}$ )
- Figura 4.10. Distribuția dimensiunii AgNPs pentru materialul sintetizat în condiții optime (raport masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil=1:4,  $\text{pH}=13$ , timp de ultrasonare 60 minute, temperatura în baia cu ultrasunete  $80^\circ\text{C}$ )
- Figura 4.11. Spectrul FT-IR pentru materialul sintetizat în condiții optime (raport masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon=1:4,  $\text{pH}=13$ , timp de ultrasonare 60 minute, temperatura în baia cu ultrasunete  $80^\circ\text{C}$ )
- Figura 4.12. Studiul asupra stabilității AgNPs pentru materialul sintetizat în condiții optime (raport masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil=1:4,  $\text{pH}=13$ , timp de ultrasonare 60 minute,

- temperatura în baia cu ultrasunete 80°C)
- Figura 5.1. Reprezentarea schematică a sintezei fotochimice a AgNPs
- Figura 5.2. Ilustrarea sintezei fotochimice a AgNPs
- Figura 5.3. Influența raportului masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC asupra sintezei AgNPs
- Figura 5.4. Efectul timpului de iradiere cu UV asupra sintezei AgNPs
- Figura 5.5. Efectul distanței sursei de iradiere cu UV de material asupra sintezei AgNPs
- Figura 5.6. Reprezentarea schematică pentru calculul radianței utilizând ecuația lui Keitz
- Figura 5.7. Influența pH-ului masei de reacție asupra sintezei AgNPs
- Figura 5.8. Microscopie electronică de scanning, SEM, pentru materialul sintetizat în condiții optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC=1:7, timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și pH=8)
- Figura 5.9. Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie, EDX, pentru materialul sintetizat în condiții optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC=1:7, timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și pH=8)
- Figura 5.10. Microscopie electronică de transmisie, TEM (a-d), pentru materialul sintetizat în condiții optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC=1:7, timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și pH=8)
- Figura 5.11. Analiza SAED pentru materialul sintetizat în condiții optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC=1:7, timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și pH=8)
- Figura 5.12. Distribuția dimensiunii AgNPs sintetizate în condiții optime (raport masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC=1:7, timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și pH=8)
- Figura 5.13. Spectrul FT-IR pentru materialul sintetizat în condiții optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC=1:7, timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și pH=8)
- Figura 5.14. Stabilitatea în timp AgNPs în condiții optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC=1:7, timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și pH=8)
- Figura 6.1. Reprezentarea schematică a sintezei nanoprismelor coloidale de argint
- Figura 6.2. Influența cantității de  $\text{NaBH}_4$  asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint
- Figura 6.3. Variația culorilor în timpul sintezei nanoprismelor coloidale de argint funcție de cantitatea de  $\text{NaBH}_4$
- Figura 6.4. Influența cantității de TSC asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint
- Figura 6.5. Influența cantității de  $\text{H}_2\text{O}_2$  asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint
- Figura 6.6. Microscopie electronică de scanning pentru nanoprismele coloidale de argint
- Figura 6.7. Spectre EDX pentru nanoprismele de argint sintetizate
- Figura 6.8. Distribuția dimensiunii nanoprismelor coloidale de argint
- Figura 6.9. Spectrul FT-IR pentru materialul sintetizat în condiții optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : $\text{NaBH}_4$ :TSC: $\text{H}_2\text{O}_2$ =1:1,10:2,4:16,3; pH=7-8)
- Figura 6.10. Stabilitatea nanoprismelor coloidale de argint
- Figura 7.1. Calculul Mie pentru împrăștierea unei lumini roșii ( $\lambda = 650 \text{ nm}$ ) monocromatice nepolarizate de către picături sferice de apă cu raze  $r$  începând de la  $0.1 \mu\text{m}$  până la  $1000 \mu\text{m}$ , pentru un indice de refracție  $n = 1.33257$
- Figura 7.2. Simularea curcubeelor cauzate de împrăștierea radiației solare de picături sferice de apă având  $r$ , a –  $200 \mu\text{m}$  și b –  $500 \mu\text{m}$
- Figura 7.3. Diagrama Lee prezentând variații în aspectul curcubeului primar și secundar datorită împrăștierei radiației solare
- Figura 7.4. Coroana (partea superioară) și gloria (partea inferioară) cauzate de împrăștierea radiației solare de către particule sferice de apă cu  $r$  de  $10 \mu\text{m}$
- Figura 7.5. Secțiunea transversală a extincției pentru AgNPs sferice monodisperse cu diametrele teoretice între 30-36 nm
- Figura 7.6. Spectrele UV-Viz teoretice pentru AgNPs sferice cu diametre cuprinse între 30-36 nm
- Figura 7.7. Spectrele UV-Viz teoretice pentru AgNPs sferice cu diametre de 30 – 36 nm și spectrul AgNPs sferice sintetizate în condiții optime raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :amidon=1:4; pH=13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C).
- Figura 7.8.  $Q_{\text{ext}}$ ,  $Q_{\text{sc}}$  și  $Q_{\text{abs}}$  în funcție de raza,  $r$ , a AgNPs sferice și lungimea de undă  $\lambda$

## 12 LISTA DE FIGURI

---

- Figura 7.9. Secțiunea transversală a extincției pentru AgNPs sferice monodisperse cu diametrele teoretice între 40-46 nm
- Figura 7.10. Spectrele UV-Viz teoretice pentru AgNPs sferice cu diametre cuprinse între 40-46 nm
- Figura 7.11. Spectrele teoretice pentru AgNPs sferice cu diametre între 40 – 46 nm și spectrul obținut din datele experimentale
- Figura 7.12.  $Q_{ext}$ ,  $Q_{sca}$  și  $Q_{abs}$  în funcție de raza  $r$  a AgNPs sferice și lungimea de undă  $\lambda$
- Figura 8.1. Schema principiului difuzimetric, sub acțiunea agentului antimicrobian, AgNPs
- Figura 8.2. Influența parametrilor specifici procesului de adsorbție: raport S:L, timp de contact, temperatură și concentrația inițială a AgNPs
- Figura 8.3. Parametrii specifici mecanismului procesului de adsorbție a AgNPs pe materialul TB (parametrii cinetici, termodinamici și de echilibru)
- Figura 8.4. (a-d) Caracterizarea materialului TB prin microscopie electronică de scanning, SEM și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie EDX înainte (a și b) și după adsorbție (c și d)
- Figura 8.5. Mecanismul procesului de adsorbție a AgNPs pe materialul TB
- Figura 8.6. Testarea efectului antibacterian
- Figura 8.7. Concentrația minimă inhibitorie (MIC)
- Figura 8.8. Caracterizarea fizico-chimică a aluminei anhidre înainte și după tratamentul termic
- Figura 8.9. Schema pentru obținerea matricii  $Al_2O_3$ -AgNPs
- Figura 8.10. Microscopie SEM pentru  $Al_2O_3$  și pentru materialul obținut prin funcționalizare cu AgNPs, sintetizat,  $Al_2O_3$ -AgNPs
- Figura 8.11. Schema creșterii dendritice a AgNPs pe suprafața  $Al_2O_3$
- Figura 8.12. Spectrul EDX pentru materialul  $Al_2O_3$ -AgNPs
- Figura 8.13. Degradarea fotocatalitică a colorantului Roșu de Congo, RC
- Figura 8.14. Spectrul UV-Viz pentru procesul de fotocataliză

## INTRODUCERE

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 problemelor apărute în diverse domenii de activitate precum: medicina, cataliza, activitățile industriale, dar și activitățile agricole.

Nanomaterialele sunt „proiectate în mod deliberat” pentru a ghida îmbunătățirea proprietăților materialelor de bază, dar și inducerea unor proprietăți speciale, la nivel nanometric.

Sinteza și prelucrarea nanomaterialelor și nanostructurilor sunt aspecte esențiale ale nanotehnologiei. Studiile asupra noilor proprietăți fizice, dar și aplicațiile acestora sunt posibile numai atunci când materialele nanostructurate au dimensiunea, morfologia, microstructura, dar și compoziția chimică dorită. Totodată, este foarte important să se cunoască și să se înțeleagă proprietățile particulelor cu dimensiuni nanometrice, dar 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 astfel încât să nu fie necesară selecția mărimii.

Utilizarea argintului și a sărurilor de argint este la fel de veche precum civilizația umană, dar sinteza și implicit aplicațiile AgNPs au primit recunoaștere recentă. Acest lucru se datorează proprietăților fizice și chimice, superioare materialului brut, deoarece pot fi modificate în funcție de scopul produsului final. AgNPs au devenit de interes pentru aplicabilitatea lor într-o varietate mare de domenii, cum ar fi: activitatea antimicrobiană; tratarea apei; ca substanță de contrast pentru imagistica RMN sau în tomografia computerizată; catalizatori; 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. Astfel, aceste AgNPs au fost menționate, în literatura de specialitate, ca fiind cu aplicații în agricultură și medicină, ca antibacterian, antifungic, dar și ca agent antioxidant. S-a demonstrat că AgNPs stopează creșterea și multiplicarea multor bacterii precum *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Citrobacter koseri*, *Salmonella typhii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Pneumonia Klebsiella*, *Vibrio parahaemolyticus*, dar și ciuperca *Candida albicans*, ca urmare a legături care se formează între Ag/Ag<sup>+</sup> și biomoleculele prezente în celulele microbiene. S-a sugerat, de asemenea, faptul că AgNPs produc specii reactive de oxigen și radicali liberi care provoacă moartea fiziologică a celulelor, împiedicând replicarea lor. Deoarece AgNPs sunt mai mici decât microorganismele, acestea difuzează în celulă și rup peretele celular. De asemenea, s-a demonstrat faptul că nanoparticulele mai mici sunt mai toxice decât cele mai mari. AgNPs sunt, de asemenea, utilizate în ambalaje pentru a preveni deteriorarea produselor alimentare de către agenți patogeni. Toxicitatea AgNPs depinde de mărimea, concentrația, pH-ul mediului și timpul de expunere la agenți patogeni.

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 a fost **metoda sonochimică**, pornind de la azotatul de argint (precursor) și a unui polimer natural (care este în același timp agent reducător și agent stabilizator, amidonul solubil). 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 de argint, s-a utilizat **reducerea chimică**, unde ca agent reducător s-a utilizat borohidru de sodiu,  $\text{NaBH}_4$ , ca agent stabilizator s-a utilizat TSC, iar ca agent oxidant, peroxidul de hidrogen,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Controlul dimensiunii, formei și structurii AgNPs sunt importante din punct de vedere tehnic datorită corelării dintre acești parametri, proprietățile lor fizico-chimice și implicit aplicațiile acestora.

Dimensiunea, structura, proprietățile optice și distribuția granulometrică a nanostructurilor obținute au fost evaluate prin microscopie electronică de transmisie (TEM), microscopie electronică de baleiaj (SEM), analiza cu raze X cu dispersie de energie (EDX), spectroscopie în UV-Viz și spectroscopie în infraroșu cu transformată 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. Pentru a utiliza distribuția de intensitate necesară pentru calcularea mărimii particulelor sferice, trebuie să se cunoscă indicele de refracție și indicele de absorbție al nanosferelor de argint. Software-ul MiePlot v4.6. are o astfel de bază de date, utilizându-l pentru a efectua calculele necesare pentru nanosferele de argint sintetizate prin cele două metode: metoda sonochimică și metoda fotochimică.

Una dintre aplicații constă în încărcarea unui material textil din bumbac, tifon, cu un strat de AgNPs, prin adsorbție, pentru a crește efectul antimicrobian. În acest context, s-a studiat activitatea antimicrobiană a AgNPs pe culturi de bacterii heterotrofe, dar și pe medii specifice precum: *Staphylococcus aureus*; *Escherichia coli*; *Pseudomonas aeruginosa*; *Shigella flexneri*; *Candida albicans*. S-a efectuat un studiu comparativ din punct de vedere al răspunsului antimicrobian pentru tipurile de AgNPs sintetizate, realizându-se studii difuzimetrice și determinări ale concentrației minime inhibitorii.

O altă aplicație constă în obținerea unui material nou cu aplicații dirijate. Astfel, prin funcționalizarea prin impregnare a aluminei cu AgNPs s-a obținut un material cu proprietăți catalitice. Această proprietate este evidențiată prin degradarea fotochimică a colorantului Roșu de Congo.

Teza de doctorat este structurată în 2 părți și 9 capitole, cuprinzând 32 tabele 86 figuri și 395 referințe bibliografice.

## PARTEA I. STUDIU DE LITERATURĂ

### CAPITOLUL 1. NANOPARTICULELE COLOIDALE DE ARGINT

#### 1.1. Generalități

„Agintul coloidal” este o noțiune utilizată pentru a descrie particulele de argint cu dimensiuni nanometrice dispersate uniform într-un mediu lichid de dispersie. Dimensiunile particulelor variază, fiind în general mai mici de 100 nm, invizibile ochiului liber, denumite și nanoparticule de argint, AgNPs.

Istoric vorbind, argintul împreună cu aurul și metalele din grupul platinei (ruteniu, rodiu, paladiu, osmiu, iridiu și platină) este unul dintre așa-numitele metale prețioase [1]. Argintul a fost un metal cunoscut de toate civilizațiile antice, însă spre deosebire de aur, este găsit foarte rar în stare naturală [2]. În Sistemul periodic este poziționat în grupa 11 (IB) perioada 5, între cupru (perioada 4) și aur (perioada 6) [1]. Este un metal tranzițional alb-cenușiu, argintiu, are numărul atomic 47, masa atomică este 107,8 u.a.m., densitatea 10,49 g/cm<sup>3</sup>, punctul de topire 1234,8 K (961,8°C), punct de fierbere 2435 K (2162°C) și stări de oxidare: +1, +2, +3 (Figura 1.1.) [1].

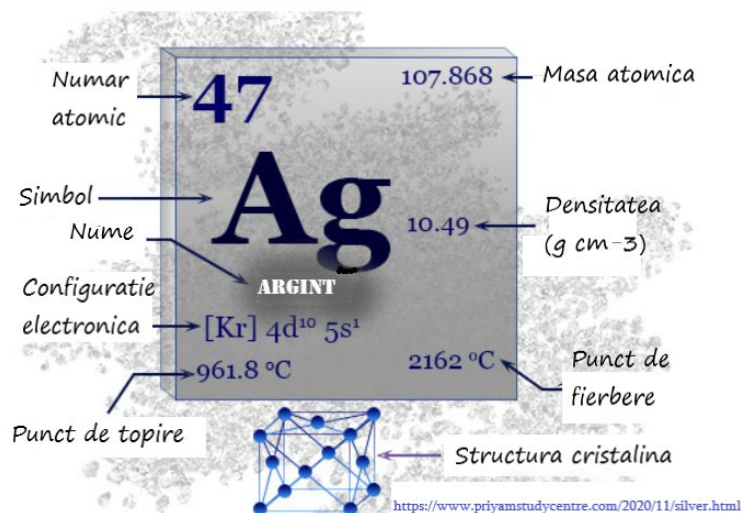


Figura 1.1. Argintul [3]

Numele de „argint” provine de la „Assyrian serpu” (una dintre cele mai vechi civilizații din lume, din Mesopotamia Antică, anul 2500 î.Hr.) sau „Gothic silbur” care înseamnă alb, dar și de la numele latin, „Argentum”, care înseamnă alb strălucitor (mai târziu grecescul „Argos”). Formează o rețea cristalină de formă cubică cu fețe centrate (CFC) [3].

Ca și aurul, argintul are un rol important din cele mai străvechi timpuri. Acesta a fost utilizat la fabricarea bijuteriilor, a monedelor sau pentru troc. Unele piese decorate cu argint descoperite în mormintele din Egiptul Antic datează încă din anul 4000 î.Hr. [4] Argintul este cunoscut pentru activitatea sa bactericidă încă din Grecia Antică. Cercetările privind efectul său bactericid prezintă o importanță deosebită în prezent datorită creșterii rezistenței bacteriilor la antibiotice, fenomen cauzat de utilizarea acestor preparate în exces [5]. După aur, argintul este cel mai ductil dintre metale. Argintul este mai moale decât cuprul, dar mai dur decât aurul. Prezintă cea mai mare conductibilitate termică și electrică dintre metale [2,6].

În natură, argintul se regăsește cel mai des în combinație cu sulful, mai rar ca sulfură de argint pură, numită argentită ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ); de obicei se află în amestec cu alte sulfuri, ca exemplu: sulfurile de plumb, de cupru, de stibiu și de arsen [6].

Astfel, metodele de sinteză a AgNPs s-au dezvoltat în ultimul deceniu și în concordanță cu importanța proprietăților și aplicațiilor pe care le au aceste particule [7]. În plus, materialele pe bază de AgNPs reprezintă o clasă importantă de materiale cu proprietăți optice utilizate într-un domeniu nou de cercetare, domeniul plasmonic (plasmonii sunt oscilații ale electronilor liberi formați ca urmare a undelor electromagnetice care duc la formarea dipolilor în material) [8]. AgNPs prezintă rezonanțe plasmonice de suprafață (SPR) puternice la iradierea cu radiație electromagnetică (lumină) datorită coerenței puternice a oscilației electronilor liberi de suprafață din nanoparticule, rezultând o absorbție puternică simultan cu împrăștierea luminii incidente. În consecință, dispersiile AgNPs prezintă întotdeauna un aspect colorat. Câmpurile electrice rare de lângă suprafața unor AgNPs sunt de obicei foarte mari, oferind „puncte fierbinți” pentru a îmbunătăți împrăștierea Raman și fluorescența moleculelor sau emițătorilor adiacenți AgNPs [8]. Aceste rezultate conduc spre studii continue ale proprietăților unice ale AgNPs care pot ajuta la exploatarea unor noi aplicații ale nanoparticulelor. Studiile intensive din ultimul deceniu arată în mod clar că parametrii fizici, inclusiv dimensiunea, forma, acoperirea suprafeței și mediul înconjurător ai unei AgNPs influențează puternic proprietățile și, prin urmare, performanța în aplicații [9].

### 1.2. Nanotehnologia

Nanotehnologia reprezintă un domeniu modern al științei care a câștigat o atenție deosebită în ultima perioadă [10]. Are drept scop obținerea, manipularea și utilizarea diferitelor materiale care prezintă dimensiuni la scară nanometrică [11].

Cu mult timp înaintea începerii „nanoerei” oamenii se confruntau cu nanotehnologia. Spre exemplu, se cunoștea faptul că particulele cu dimensiuni mici dintr-o substanță prezintă proprietăți diferite comparativ cu particulele cu dimensiuni mai mari din aceeași substanță, însă motivul nu era clar. Astfel, oamenii erau inconștient angajați într-o lume a „nanotehnologiei”. În multe cazuri, secretele „nanoproducției” se transmiteau din generație în generație, fără a intra în detalii „de ce materialele produse de aceștia prezentau proprietăți unice...” [12].

Încă din antichitate oamenii au învățat să cultive și să prelucereze bumbacul, lâna și mătasea. Însă ceea ce face ca aceste prelucrări să fie speciale, este faptul că materialele obținute prezentau o rețea poroasă cu dimensiunea porilor cuprinsă între



1-20 nm. Datorită rețelei poroase, aceste materiale naturale prezintă proprietăți precum: absorbția transpirației, umflare și uscare rapidă [12,13].

Nanoparticulele se pot defini ca fiind particule care au dimensiuni cuprinse între 1 -100 nm [14] și au fost utilizate încă din antichitate în domenii precum medicină, olărit etc. [11]. Un exemplu clasic este reprezentat de celebra vopsea neagră de păr folosită în Egiptul Antic. Mult timp s-a crezut că egiptenii au obținut acea culoare utilizând coloranți naturali. Însă în urma unor cercetări s-a dovedit faptul că nuanța este rezultatul amestecului de oxid de plumb ( $PbO$ ), lămâie verde, hidroxid de calciu,  $Ca(OH)_2$  și puțină apă. Se obținea o pastă care se aplica pe păr. Obținerea nuanței negre era ca urmare a precipitării galenei ( $PbS$ ), sub formă de nanocristale, sulful provenind din keratină [12,15].

Alt exemplu ar putea fi pocalul lui Lycurgus care descrie moartea legislatorului legendar Lycurgus din Sparta (secolele IX-lea - VIII-lea î.Hr.). Pocalul este datat ca fiind din secolul al IV-lea. Acesta a atras atenția publicului în mare parte datorită aspectului dicroic (din limba greacă, literalmente „cu două culori”) (Figura 1.2.). Când lumina este reflectată, pocalul pare a fi de o culoare galben-verzui, opacă, în schimb când lumina este transmisă (când în interiorul pocalului există o sursă de lumină) culoarea se schimbă în roșu rubin. În urma unor cercetări mai detaliate s-a ajuns la concluzia că, proprietatea dicroică a pocalului este datorată prezenței unor nanoparticule (nanocristale) de argint, aur și cupru [13,16].



**Figura 1.2.** Pocalul lui Lycurgus (Stânga-cazul când lumina este reflectată și dreapta-cazul când lumina este transmisă) [17]

Nanoparticulele se pot clasifica de obicei în: (a) nanoparticule organice; (b) anorganice și (c) nanoparticule pe bază de carbon [10].

**(a) Nanoparticulele organice** sunt modelate pe baza moleculelor naturale sau sintetizate [18] și pot fi definite ca fiind particule constituite din compuși organici, precum: lipide sau polimeri. Sunt deseori utilizate ca și coloizi pentru eliberarea

medicamentelor sau a genelor, sau pentru acoperirea diferitelor materiale [19]. Ca exemplu: dendrimeri, micle și lipozomi [19].

**Dendrimerii** sunt polimeri mari și cu ramificații sau macromolecule monodispersate în formă de stea (Figura 1.3.). Prezintă dimensiuni la scară nanometrică, suprafață specifică mare și solubilitate ridicată [19,20]. Aceștia sunt utilizați ca agenți de contrast la analiza RMN, în medicina regenerativă și ca agenți de "livrare" a medicamentelor în organism [21].

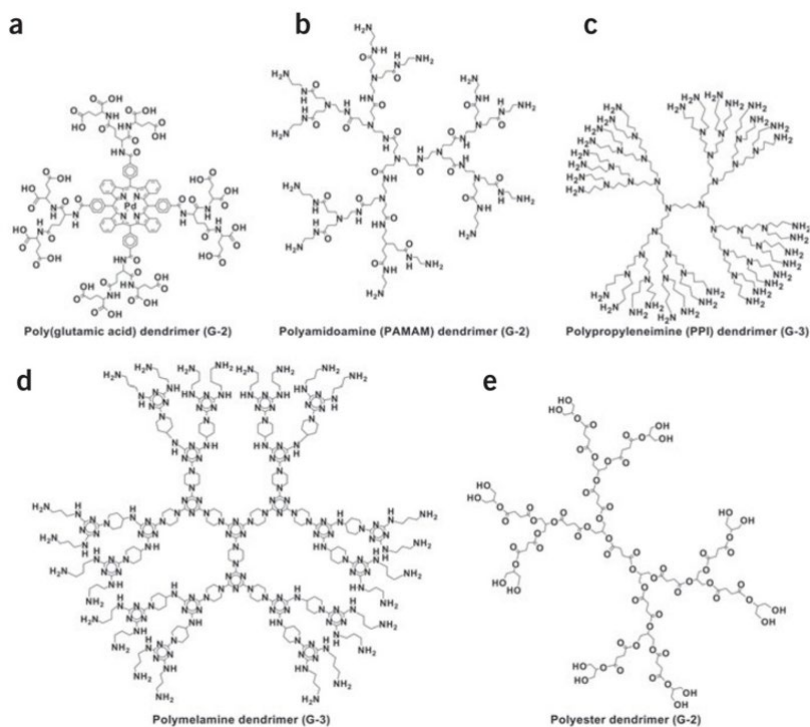
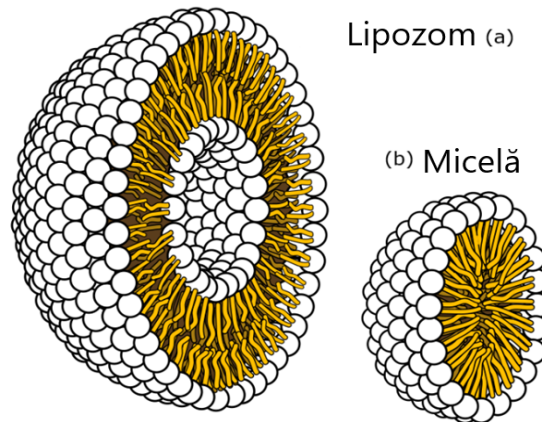


Figura 1.3. Variante de dendrimeri [22]

Dendrimerii sunt alcătuiți din trei componente: un nucleu central, o structură dendritică interioară și partea exterioară unde se află grupele funcționale [19,20,21].

**Miclelele** sunt nanoparticule organice care se prezintă sub formă sferică, obținute prin "auto-asamblarea" surfactanților și a lipidelor (Figura 1.4.a.) [23]. Ele sunt alcătuite în mare parte din molecule amfifile în soluții apoase, care se "auto-asamblează" într-o structură care conține atât segmente hidrofobe, cât și hidrofile. Miclelele sunt utilizate pentru tratarea diferitelor tipuri de cancer (cancer ovarian, cancer la sân/cancer pulmonar) datorită faptului că prezintă o dimensiune relativ mică, ceea ce le permite penetrarea ușoară în vascularizația tumorii. [25].

Alte aplicații ale miclelelor sunt: ca agenți de contrast (RMN, CT), sau ca agent de "livrare" al medicamentelor etc. [25,26].



**Figura 1.4.** Structura lipozomilor (a) și a micelilor (b) [24]

**Lipozomii** sunt vezicule de lipide, sferice, care prezintă diametre de la câțiva nanometri, până la ordinul micronilor; de exemplu lipozomii utilizați în studiile medicale au diametre cuprinse între 50 – 450 nm [27].

Lipozomii pot fi compuși dintr-o singură membrană, numiți: (i) lipozomi unilamelari, (ii) vezicule unilamelare mici, (iii) vezicule unilamelare mari sau compuși din mai multe membrane concentrice, denumite vezicule multilamelare (Figura 1.4.b.) [28]. Formarea lipozomilor este spontană. Aceasta are loc în momentul în care fosfolipidele sunt dispersate într-un mediu apos [29].

Lipozomii sunt utilizați în aplicații precum: eliberarea medicamentelor în organism, studii asupra tratării cancerului (prezintă o eliberare controlată a medicației și o toxicitate redusă) [30].

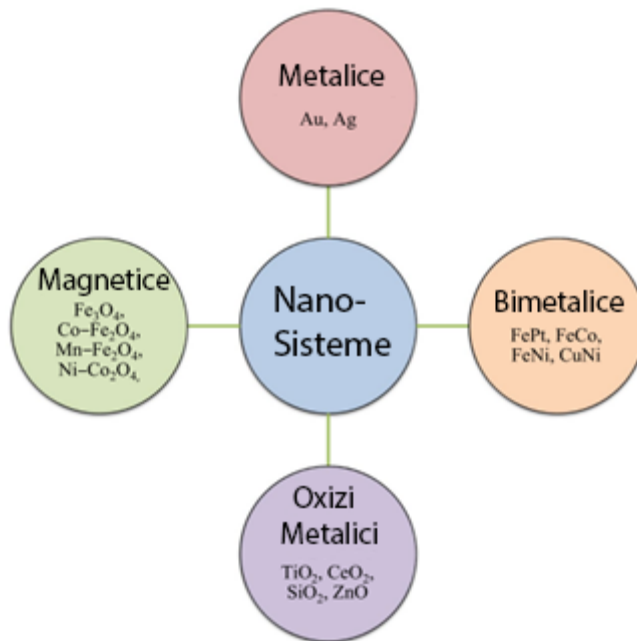
**(b) Nanoparticulele anorganice.** În această categorie sunt incluse nanoparticulele metalice, precum și oxizi ai metalelor [31].

Nanoparticulele metalice au atras un interes deosebit datorită proprietăților fizico-chimice pe care le prezintă, proprietăți care pot fi controlate prin modul de sinteză [32].

Aproape din toate metalele se pot sintetiza nanoparticule. Cele mai comune nanoparticule, sunt cele de: argint (Ag), aur (Au), fier (Fe), plumb (Pb), aluminiu (Al), cadmiu (Cd), cobalt (Co) sau zinc (Zn). Acestea prezintă caracteristici precum: (i) suprafață specifică mare raportată la volum, (ii) porozitate ridicată, (iii) structuri cristaline sau amorfe, (iv) diferite forme geometrice (sfere, prisme, cuburi etc.), (v) încărcarea electrică a suprafeței, dar pot prezenta și (vi) sensibilități la factorii de mediu (umiditate atmosferică, căldură, raze solare etc.) [10]. Nanoparticulele pot fi clasificate în patru tipuri de nanoparticule astfel: (i) nanoparticule metalice, (ii) nanoparticule bimetalice sau aliaje, (iii) nanoparticule de oxid de metal și (iv) nanoparticule magnetice, conform Figurii 1.5.

Unele dintre nanoparticulele bimetalice, de oxid de metal și magnetice, cum ar fi Fe-Pt, Cu-Ni și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se pot suprapune. Lista nanoparticulelor metalice includ nanoparticule de aur și argint. Lista nanoparticulelor bimetalice include nanoparticule

Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Cu, Cu-Ni sau Fe-Pt. Nanoparticulele de oxid de metal constau din  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  și  $\text{ZnO}$ . Nanoparticulele magnetice sunt compuse din  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co-Fe}_2\text{O}_4$  și  $\text{Mn-Fe}_2\text{O}_4$ . Aceste nanoparticule sunt cele mai cunoscute, în special pentru proprietățile unice pe care le au și care sunt esențiale pentru diverse aplicații biomedicale, cum ar fi administrarea țintită a medicamentelor, hipertermia magnetică, agenții de contrast pentru bioimagică, terapia de fotoablație, biosenzorii etc [33].



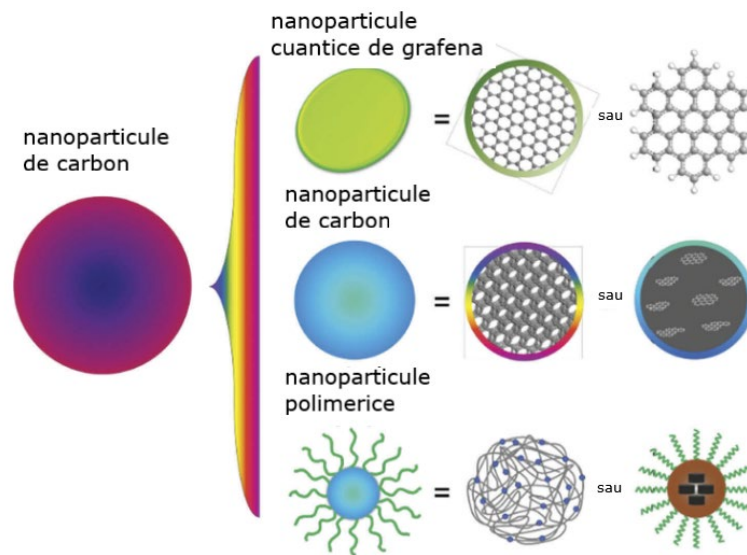
**Figura 1.5.** Clasificarea schematizată a nanosistemelor de particule

Nanoparticulele de argint au atras multă atenție în ultima perioadă datorită proprietăților lor chimice, microbiologice, optice, electronice, proprietăți care depind de dimensiunea lor, forma geometrică, compoziția, dar și cristalinitatea acestora [34-36]. Pot fi utilizate în numeroase aplicații, precum: (i) aplicații biomedicale (antivirale, anticancer, bandaje antibacteriene), (ii) aplicații industriale (nanocompozite, nanoemulsii, catalizatori industriali) și (iii) aplicații specifice protecției mediului (dezinfecția apei potabile, dezinfecția suprafețelor, dezinfecția aerului etc.) [37,38]. Utilizarea AgNPs în aplicații biomedicale, cum ar fi biosenzorii [39] și livrarea de medicamente este în creștere [40-45].

**(c) Nanoparticule pe bază de carbon** conțin atomi de carbon în stare de hibridizare  $sp^2/sp^3$ , atomi de oxigen (O) sau azot (N), grupări specifice precum -OH, -NH<sub>2</sub> etc., sau agregate polimerice. Categoria materialelor carbonice fluorescente include oxidul de grafenă (GO), nanodiamantele fluorescente și, în special, nanoparticulele de carbon luminescente.

Denumirea generică de nanoparticule de carbon (carbon dots sau CDs) reunește trei tipuri de materiale: (i) nanoparticulele de carbon (CDs – carbon dots); (ii) nanoparticulele cuantice de grafenă (GQDs – graphene quantum dots) și (iii)

nanoparticulele polimerice (PDs – polimeric dots). Deși aceste tipuri de materiale au un comportament similar din punct de vedere al proprietăților optice macroscopice (ex. emisia de fluorescență), există diferențe în ceea ce privește structura internă, dar și natura grupărilor chimice de la suprafață (Figura 1.6.) [46].



**Figura 1.6.** Nanoparticule de carbon [46]

### 1.3. Aplicații ale AgNPs

#### 1.3.1. Aplicații ale AgNPs în domeniul biomedical

Argintul a fost utilizat, încă din cele mai vechi timpuri, drept un remediu natural pentru a stopa răspândirea bolilor, având rolul de antibiotic natural până în anii 1940, când a fost descoperit primul antibiotic modern.

Din punct de vedere microbiologic, activitatea bactericidă a argintului coloidal format din nanoparticule de argint (AgNPs) depinde de dimensiunea particulelor componente, forma geometrică a acestora, dar și de gradul de acoperire a suprafeței [47,48].

Dimensiunea particulelor componente joacă un rol important, deoarece odată cu scăderea dimensiunilor suprafața specifică a sistemului crește, crescând totodată și interacțiunea nanoparticulelor cu bacteriile [36,47]. Forma geometrică a nanoparticulelor poate influența direct contactul acestora cu peretele celular al bacteriei, modificându-se astfel eficiența bactericidă [49-51]. Gradul de acoperire a suprafeței poate afecta proprietățile fizico-chimice ale AgNPs. Aceste proprietăți includ încărcarea suprafeței, afinitatea bacteriană precum și potențialul de agregare. Așadar, gradul de acoperire a suprafeței AgNPs devine unul dintre aspectele majore în proiectarea unor nanoparticule cu eficiența bactericidă ridicată [52].

Progresul în știință și inginerie a condus la faptul că AgNPs, sau nanoargintul, are proprietăți fizice, chimice și biologice unice în comparație cu particulele de argint de dimensiuni macro. S-a descoperit faptul că AgNPs prezintă conductivitate electrică

ridicată, conductivitate termică ridicată, stabilitate chimică, activitate catalitică și împrăștiere Raman îmbunătățită. De asemenea, s-a descoperit faptul că AgNPs prezintă proprietăți antibacteriene, antifungice, antivirale și antiinflamatorii. Datorită acestor proprietăți unice, AgNPs au atras atenția pentru utilizare în industria textilă (îmbrăcăminte, lenjerie, șosete) și industria alimentară (recipiente pentru alimente, suprafețe frigorifice și plăci de tocat), precum și în diverse aplicații medicale, cum ar fi pansamentele pentru răni, instrumente chirurgicale și proteze osoase. Cu toate acestea, utilizarea AgNPs la confecționarea materialelor textile este foarte descurajată, din cauza problemelor de mediu [53,54].

**Aplicații ale AgNPs sub formă de bandaje antibacteriene.** Procesul de vindecare al unei răni este unul complex. În momentul rănirii, în zona afectată sunt eliberați diferiți factori de creștere și citokine, care au rolul de a "reglementa" procesul de vindecare [55]. Acești factori de creștere au rolul de a stimula "repararea" țesutului afectat prin atragerea diferitelor celule, prin proliferarea de celule [56]. Cytokinele sunt molecule proteice care au rolul de a transmite informații între celulele sistemului imunitar-leucocitele [57].

Privind din perspectiva macroscopică, vindecarea rănilor depinde de mai mulți parametri, cum ar fi: mărimea răni, adâncimea ei, locația, vârsta persoanei afectate și alte boli de care suferă [55].

Caracteristicile intrinseci unice ale AgNPs pe bază de bio-polimeri promovează vindecarea rănilor și un control eficient al creșterii microorganismelor în zona afectată. Această caracteristică joacă un rol important în tratarea atât a rănilor acute cât și a celor cronice [58]. Spre exemplu: (i) Nanobiocompozitele alcătuite din nanocristale de celuloză din bambus impregnate cu AgNPs aplicate pe un pansament biocompatibil au dus la vindecarea completă, în 18 zile, a unei plăgi diabetice, ba chiar a dus la creșterea conținutului de collagen [59]; (ii) AgNPs depuse pe "perle" de alginat de calciu impregnate pe un schelet gelatinos prezintă o activitate bactericidă cu eficiență ridicată și de asemenea, impregnarea "perlelor" de alginat de calciu cu AgNPs pe acest schelet gelatinos reduce eliberarea spontană a ionilor de Ag(I), susținând astfel eliberarea ionilor de Ag(I) pe o perioadă mai îndelungată. Mulțumită acestor proprietăți, acest material prezintă potențial în a fi folosit ca pansament pentru plăgi cronice [60].

În ultima perioadă, utilizarea nanomaterialelor în diferite zone de nișă ale științei medicale a crescut. Una dintre aceste aplicații este utilizarea nanomaterialelor ca și alternativă pentru antibiotice.

Astfel, AgNPs sunt un "tip comun" de agenți bactericizi care prezintă citotoxicitate puternică pentru o gamă largă de microorganisme [61]. Activitatea citotoxică a argintului are legătură cu generarea radicalilor liberi [51]. În plus, AgNPs formează legături cu ADN-ul [62] și blochează transcrierea/copierea unui segment din ADN în ARN [63], sau se atașează de componentele suprafeței celulare și astfel întrerupe respirația bacteriei sau sinteza de adenzin trifosfat (ATP) [64]. De asemenea, cationul de argint formează legături cu componentele încărcate negativ ale proteinelor și acizii nucleici [65], provocând astfel modificări și deformări structurale în pereții celulelor bacteriene, [66] și acizii nucleici [61].

### 1.3.2. Aplicații ale AgNPs ca antivirale

Particulele coloidale de AgNPs împiedică "legarea" virusului HIV-I de celulele organismului gazdă. Însă capacitatea inhibitorie a AgNPs este dependentă de

dimensiunea acestora. Nanoparticulele cu dimensiuni între 1-10 nm prezintă un randament mai bun [67].

AgNPs au posibilitatea de a inhiba formarea intracelulară a ARN-ului hepatitei B. Calitatea inhibitorie a nanoparticulelor crește odată cu scăderea dimensiunii acestora [68].

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

Cercetările au arătat studii privind aplicații ale AgNPs în diferite domenii biomedicale, precum administrarea de medicamente, diagnosticarea și terapia împotriva cancerului. Utilizarea AgNPs ca agent anticancerigen asupra celulelor canceroase de sân mamar a fost investigată de Franco-Molina și colab.. Au fost crescute celule de cancer mamar, MCF-7 (Michigan Cancer Foundation-7) și au fost utilizate diferite concentrații de AgNPs, determinându-se efectul citotoxic al nanoparticulelor coloidale. Rezultatele au arătat că argintul coloidal a avut un efect citotoxic asupra liniei celulare de cancer de sân mamar, acest efect fiind dependent de doză [41].

Sanpui P. a dezvoltat un nanopurtător de AgNPs pe chitosan și a examinat efectul citotoxic pe care acest nanopurtător l-a avut asupra liniilor celulare de cancer de colon uman. După tratamentul cu nanopurtători de AgNPs-chitosan, celulele au fost examinate prin analiză morfologică (microscopie electronică cu fluorescență și scanare) și analiză biochimică (test de viabilitate celulară și citometrie în flux), rezultatele arătând faptul că AgNPs-chitosan în concentrație scăzută a indus moartea celulară a celulelor canceroase de colon, indicând utilizarea potențială a acestuia în terapia cancerului [42].

Toxicitatea AgNPs cu diametrul cuprins între 5 – 40 nm asupra celulelor HeLa (celule tumorale cervicale) este direct proporțională cu timpul de contact și cu numărul de nanoparticule/celulă. Astfel, după o oră de contact, cea mai mare concentrație de nanoparticule/celulă este capabilă să inducă moartea celulelor canceroase [69]. Această toxicitate poate sta și la baza faptului că ionii de argint se comportă ca un catalizator și prezintă capacitatea de a produce specii reactive de oxigen, specii care duc la deteriorarea oxidativă a ADN-ului celulelor canceroase [70].

### **1.3.4. Aplicații industriale ale AgNPs**

AgNPs reprezintă unul dintre cele mai atractive nanomateriale pentru aplicații industriale. Au fost utilizate pe scară largă ca produse electronice în industrie, agenți anti-bacterieni în medicină, depozitarea alimentelor, acoperiri textile și o serie de aplicații de mediu [71,72].

Mai mult, s-a încurajat industria textilă să utilizeze AgNPs în diferite țesături. În această direcție, au fost preparate fibre nanocompozite de argint care conțin AgNPs încorporate în țesătură [73]. Fibrele de bumbac care conțin AgNPs au prezentat activitate antibacteriană ridicată împotriva *Escherichia coli* [73,74].

Nanocompozitele sunt materiale compozite în care cel puțin una dintre faze prezintă dimensiuni în intervalul 1-100 nm [75]. Două materiale pot fi utilizate pentru obținerea unui nanocompozit prin interacțiuni slabe, de tipul Van der Waals, legături de hidrogen, legături electrostatice slabe sau prin legături covalente. Nanocompozitele sunt materiale care încorporează nanoparticule într-o matrice [76]. Matricile pot fi de tipul: polimeri [77], materiale ceramice [78] sau materiale metalice [79].

Un nanocompozit poate arăta o proprietate sinergică care nu este prezentă în componentul individual. Proprietatea unei componente individuale a nanomaterialului poate fi adaptată/modificată adăugând un alt component sau multiple componente.

Nanocompozitele prezintă proprietăți multifuncționale, precum: (i) suprafață specifică mare necesară pentru încărcarea biomoleculilor, cum ar fi enzimele; (ii) rezistență mecanică ridicată; (iii) conductivitate electrică ridicată; (iv) reactivitate redox și (v) activitate catalitică. Natura a controlat dintotdeauna utilizarea nanocompozitelor. Utilizând reactivi naturali, precum carbohidrații, lipidele și proteinele, natura poate face compozite puternice, precum: oasele, scoicile și lemnul. Matricile pe bază de polimeri sunt o opțiune atractivă, datorită volumului porilor controlabil, chimiei suprafeței, dar și rezistenței mecanice excelentă pentru utilizarea pe termen lung. Nanocompozitul pe bază de polimeri păstrează proprietățile inerente ale nanoparticulelor. Matricea pe bază de polimeri oferă o stabilitate mai mare, procesabilitate, biodegradabilitate și unele îmbunătățiri interesante rezultate din interacțiunile matrice-nanoparticule [77].

Există un interes semnificativ în dezvoltarea diferitelor materiale pentru ambalarea alimentelor din cauza cererii crescânde pentru alimentele cu procesare minimă și termen de valabilitate mai mare. Evident, astfel de materiale noi utilizate pentru ambalare trebuie să aibă proprietăți excelente de „barieră” pentru a preveni migrarea oxigenului, bioxidului de carbon, a vaporilor de apă și compușilor aromatici [80].

În cazul utilizării bio-polimerilor, scăderea permeabilității la vaporii de apă este deosebit de importantă datorită naturii lor hidrofile. Cu toate acestea, cu ajutorul nanocompozitelor, acest defect al materialelor de ambalare pe bază de bio-polimeri poate fi îndepărtat [80].

Contaminarea cu microbi este una dintre problemele principale ale industriei alimentare, având în vedere risipa rezultată din cauza produselor alimentare alterate și implicațiile asupra sănătății publice din cauza bolilor produse de către mâncarea infectată [81].

Unele nanoparticule precum cele cu argint prezintă proprietăți bactericide puternice. Încorporarea acestor nanoparticule în matricea polimerilor sau bio-polimerilor va duce la inhibarea creșterii microorganismelor, implicit crescând durata de viață a alimentelor ambalate utilizând astfel de materiale nanocompozite [80].

Avantajul AgNPs este acela că pot fi încorporate cu ușurință în multiple materiale, precum: materialele plastice, materialele textile, dar și polimeri biodegradabili (celuloza, amidonul, chitosanul sau agaroză), ceea ce le face utile în aplicații cu spectru larg, menținându-și activitatea bactericidă in situ, unde agenții bactericizi tradiționali ar fi instabili [81].

Straturile din ambalaje care au în compoziție AgNPs sunt capabile să adsoarbă și să descompună moleculele de etilenă, hormonul de maturare a plantelor și astfel să participe la menținerea fructelor și legumelor mai proaspete pentru mai mult timp [82]. De exemplu, s-a dovedit faptul că nanocompozitele cu argint prelungesc durata de valabilitate și în cazul nucilor, alunelor, migdalelor și fisticului [83].

Mai mult, ambalajele pe bază de bio-polimeri și AgNPs prezintă un interes deosebit, datorită proprietăților de biodegradabilitate ale ambalajelor și cele bactericide ale AgNPs. Spre exemplu: nanocompozitul pe bază de chitosan impregnat AgNPs prezintă o activitate bactericidă și fungicidă ridicată în special în cazul *S. Aureus*, *P. Aeruginosa* și *C. Albicans* [84].



Recent, tehnologia de imprimare cu jet de cerneală a fost utilizată pentru a produce circuite electronice flexibile la costuri reduse, iar în ultimii ani au fost raportate numeroase studii referitoare la această aplicație [85,86]. Pentru a fabrica afișaje electronice flexibile prin imprimare cu jet de cerneală, este necesar să se dezvolte cerneluri adecvate. Particulele de metal de dimensiuni nanometrice, cum ar fi nanoparticulele de aur sau argint, sunt utile pentru producerea de circuite electronice datorită uniformității micilor particule de metal dispersate în cerneluri și conductivitatea electrică ridicată a acestora. La fabricarea circuitelor electronice, nanoparticulele trebuie sinterizate pentru a obține o conductivitate electrică ridicată.

Nanotehnologia face pași uriași, iar descoperirile sale afectează inclusiv și "știința catalizei" în mai multe moduri. Sinteza coloizilor a făcut progrese mari în ceea ce privește controlul mărimii coloizilor, forma geometrică și compoziția nanoparticulelor. Un obiectiv al catalizei industriale este de a obține activitate catalitică mare și selectivitate față de un singur produs, menținând în același timp stabilitatea catalizatorului împotriva dezactivării. Astfel, în vederea atingerii acestui obiectiv, sunt dezvoltate catalizatori pe bază de nanoparticule ale metale nobile, care se pot obține prin diferite metode de sinteză. Studiile efectuate ne prezintă faptul că se poate obține o viteză mai mare de reacție și de asemenea, se poate atinge selectivitatea dorită prin obținerea unui optim în ceea ce privește dimensiunea și forma geometrică a nanoparticulei [87].

Performanța catalitică a nanoparticulelor metalice este strâns legată de dimensiunea [88] și forma geometrică a nanoparticulelor, dar și de interfața suport – nanoparticule.

De asemenea, se pot obține catalizatori bimetalici de nanoparticule. Prin alierea a două metale, se pot crea catalizatori cu noi proprietăți chimice și catalitice, care pot satisface cerințele, care în mod normal nu pot fi satisfăcute [87].

Catalizatorii care sunt studiați în laboratoare sunt de obicei nanoparticule metalice impregnate pe un suport metalic. În mare parte sunt nanoparticule de oxizi de metale, care prezintă o suprafață specifică mare și stabilitate termică ridicată [89].

O altă aplicație a AgNPs pornește de la faptul că în numeroase industrii, precum industria alimentară, farmaceutică, cosmetică, a vopselelor, a materialelor plastice, industria hârtiei și a materialelor textile, coloranții organici sunt utilizați pe scară largă. Acești coloranți sintetici sunt nocivi, atât pentru mediul înconjurător, cât și pentru sănătatea umană. S-au încercat numeroase metode în vederea îndepărtării acestor coloranți, cum ar fi: coagularea, filtrarea, adsorbția și osmoza inversă. Cu toate acestea, este dificilă eliminarea acestor coloranți din apă, din cauza stabilității structurale a acestora. Nanocatalizatorii reprezintă unul dintre agenții promițători pentru îndepărtarea coloranților sintetici. S-a dovedit că degradarea albastrului de metil, utilizând AgNPs ca și catalizator, în prezența  $\text{NaBH}_4$ , este una eficientă. [90].

De asemenea, AgNPs cu formă sferică au prezentat o activitate catalitică excelentă în vederea degradării coloranților albastru de metil, metiloranj, roșu de Congo sau a 4-nitrofenolului la 4-aminofenol [91].

### 1.3.5. Aplicații ale AgNPs în protecția mediului

#### a. Dezinfectia apei potabile

Furnizarea de apă potabilă reprezintă o prioritate și rămâne o provocare globală. Posibilitatea de a crește aprovizionarea cu apă dulce este limitată, datorită cerințelor sectoarelor economice, datorită secetei extinse, a creșterii numărului populației [92], a schimbărilor climatice, a utilizării necorespunzătoare [93]. Ca

urmărire a acestei probleme, multe țări se concentrează asupra dezvoltării de surse de apă neconvențională, inclusiv desalinizarea apei, stocarea apei pluviale, potabilizarea apei uzate, dar și utilizarea apei salmastre [92].

Apa este necesară pentru supraviețuirea tuturor organismelor vii. Cu toate acestea, prezența diferitelor substanțe toxice în apa potabilă poate genera riscuri pentru sănătate, ceea ce face ca tratarea/dezinfecția apei să fie extrem de importantă [94].

Sursele de apă pentru băut, gătit și igienă personală provin în general din ape de suprafață și ape subterane. Ele se pot contamina ușor cu germeni patogeni. Agenții patogeni fecali pot pătrunde în apele de suprafață sau subterane, datorită canalizării ineficiente sau inexistente. O infecție care apare în rândul populației prin intermediul apei se poate răspândi și de la o persoană la alta, sau prin contaminarea culturilor. O parte din agenții patogeni care pot utiliza apa ca sursă de transport sunt: *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Hepatita A*, *Calicivirusi* etc. Tehnicile convenționale de dezinfecție a apei precum (i) utilizarea compuşilor pe bază de clor sau (ii) ozonizarea, duc la generarea de produși secundari [95].

Utilizarea nanotehnologiei pentru dezinfecția apei prezintă potențial [94], de exemplu, apa poate fi trecută peste medii filtrante obținute din nanoparticule care pot fi sub forma unor membrane impregnate sau membrane nanofilamente, dar și suporturi impregnate [94,96].

Nanomaterialele pot fi materiale cu proprietăți adsorbante, catalizatori sau senzori, ca urmare a suprafeței specifice generoasă, dar și a reactivității ridicate [89, 94]. Cercetările avansate în domeniul polimerilor au dezvoltat mai multe tipuri de nanomateriale care pot fi naturale sau sintetizate, precum: chitosanul, AgNPs, nanotuburile de carbon, nanoparticule de dioxid de titan și care se pot utiliza în sistemele de filtrare a apei, prezentând eficiență ridicată în dezinfecție [94,96].

Argintul este utilizat la purificarea apei de mult timp [94,97,98]. Aplicarea directă a AgNPs ar putea cauza unele probleme, precum tendința de a se agrega/aglomera în medii apoase ceea ce limitează treptat eficiența, atunci când se dorește utilizarea lor pe termen îndelungat.

Impregnarea cu AgNPs a unor materiale cu proprietăți filtrante prezintă un interes deosebit în dezinfecția apelor [97]. Un exemplu ar fi funcționalizarea unor capilare ceramice poroase din zirconiu cu AgNPs, care s-au utilizat ca și medii filtrante în module mici cu scopul dezinfecției apei [99].

## **b. Dezinfecția aerului**

Cerințele sociale pentru eliminarea și inactivarea bioaerosolilor au crescut datorită creșterii activităților desfășurate în spații închise, dar și datorită urbanizării rapide [100]. Se poate estima faptul că oamenii petrec aproximativ 90% din timp în medii interioare, private, dar și publice, cum ar fi: locuințe, săli de mese/restaurante, săli de sport, școli, locuri de muncă, mijloace de transport etc. Pentru multe persoane, riscurile expunerii la aerul poluat dintr-un mediu interior pot fi mai mari decât expunerea într-un mediu exterior poluat. O calitate precară a aerului dintr-un mediu interior poate fi dăunătoare pentru anumite grupuri de persoane, precum: copiii, vârstnicii sau cei care suferă de boli respiratorii și/sau cardiovasculare cronice. Mediile interioare reprezintă un amestec de poluanți din exterior asociați în mod frecvent cu traficul vehiculelor, activitățile industriale, care pot intra prin infiltrații sau prin sistemele de ventilație naturale sau mecanice, precum și contaminanții din interiori, care pot proveni de la surse de combustie (arderea lemnului, cărbunelui, lumânări etc.), sistemele de climatizare, umidificatoare, echipamente electronice, produse de

curățenie, animale de companie, comportamentul celorlalți locuitori ai clădirii (fumatul, pictura etc.) [101].

În ultimile decenii, s-a dedicat mai mult efort pentru dezvoltarea unor metode și dispozitive care permit îndepărtarea și inactivarea bioaerosolilor [101-103] precum: filtrarea [103], iradierea UV [103], fotocataliza [104], adsorbția pe materiale poroase, precipitarea electrostatică [103] etc.

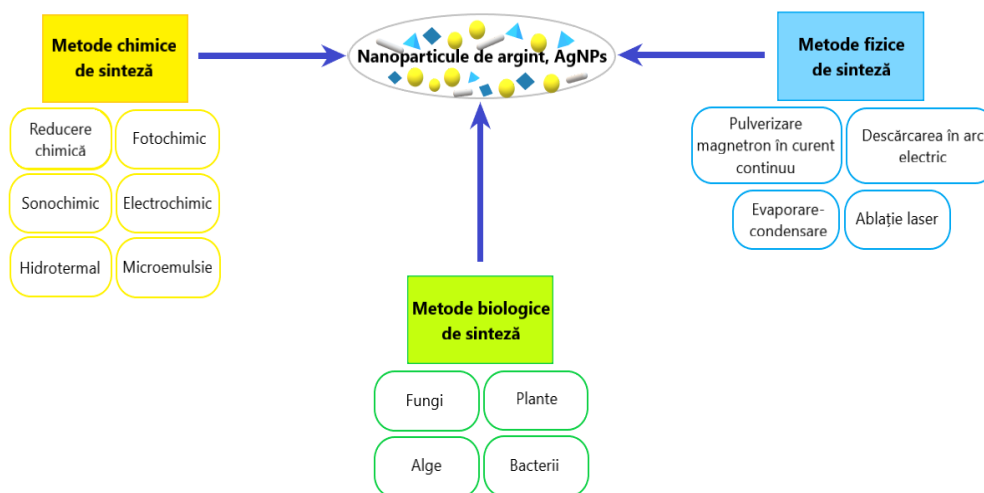
Filtrele fibroase/textile tradiționale prezintă numeroase avantaje, precum: (i) eficiență crescută; (ii) cost inițial scăzut, dar și (iii) o structură simplă. Cu toate acestea filtrele prezintă și o serie de dezavantaje cum ar fi: (i) costuri mari de întreținere; (ii) cădere de presiune ridicată și (iii) colonizarea microbiologică/colmatarea filtrului. Pentru a putea depăși cel din urmă dezavantaj, filtrele tradiționale ar putea fi acoperite cu substanțe chimice sau AgNPs în vederea obținerii unor proprietăți bactericide, fungicide și antivirale [100,102]. Un exemplu este filtrul-plăci din polipropilenă și nano silicați impregnat cu un amestec de AgNPs [102]. De asemenea, s-au făcut cercetări asupra efectului filtrelor de tip HEPA (filtru de aer cu particule de înaltă eficiență, high efficiency particulate air) impregnate cu AgNPs asupra particulelor de praf din atmosferă [105].

## CAPITOLUL 2. METODE DE SINTEZĂ A AgNPs

Sinteza și procesarea materialelor nanostructurate prezintă un rol important în nanotehnologie. Studiile privind noile proprietăți fizice și aplicațiile nanostructurilor sunt posibile numai atunci când acestea sunt decise de dimensiunea nanoparticulelor, morfologia cristalului precum și microstructura nanomaterialelor [50,106]. Nanomaterialele sunt „proiectate în mod deliberat” pentru a ghida îmbunătățirea proprietăților speciale la scară nanometrică.

AgNPs prezintă o tradiție îndelungată, strategiile de sinteză fundamentale fiind cunoscute de câteva decenii. Astfel, AgNPs joacă un rol important în studiul biologiei, dar și a medicinei datorită proprietăților lor fizico-chimice atractive. Produsele cu AgNPs au fost cunoscute pentru efectele inhibitoare și bactericide puternice, precum și pentru spectrul larg de aplicații antimicrobiene [107-110]. AgNPs sunt considerate a avea activitate antifungică, antiinflamatoare și antivirală [50]. Este recunoscut faptul că aceste particule sunt dezvoltate pentru mai multe scopuri fizice, biologice și farmaceutice [107,108] care pot fi direcționate printr-o varietate de tehnici, inclusiv descărcarea de scânteie, reducerea electrochimică, iradierea soluției, sinteza criochimică etc. [109]. Ele pot fi proiectate pentru a avea diferite forme, precum particule, bare/tije, prisme, fire, pelicule, filme etc [50].

În general, sinteza AgNPs se poate realiza utilizând trei metode diferite: (i) metode chimice (ii) metode fizice și (iii) metode biologice (Figura 2.1.).



**Figura 2.1.** Reprezentarea schematică a metodelor de sinteză a AgNPs [50,111,112]

Prin **metodele fizice**, AgNPs sunt sintetizate prin evaporare-condensare la presiunea atmosferică, utilizând un cuptor tubular [113,114], litografiere (tehnică ieftină care implică fabricarea de structuri cu caracteristici la scară nano și micrometrică prin texturarea unui film polimeric cu ajutorul unei matrițe) [115] sau ablație laser [116]. Au fost utilizate și metode fizice convenționale, inclusiv descărcarea cu scânteie sau piroliza [112,117]. Avantajele metodelor fizice sunt: (i) viteza mare, (ii) radiația utilizată pentru favorizarea proceselor de reducere, dar și faptul că (iii) nu sunt implicate substanțe chimice periculoase. Dezavantajele metodelor fizice sunt randamentul scăzut sau consumul ridicat de energie.

**Metodele chimice** sunt cunoscute prin faptul că utilizează apă sau solvenți organici pentru a sintetiza AgNPs [118,119]. Aceste metode utilizează de obicei trei componente principale, cum ar fi: (1) precursori de argint; (2) agenți reducători și (3) agenți pentru stabilizare. Practic, reducerea sărurilor de argint presupune două etape (i) etapa de nucleație și (ii) etapa de creștere [120].

Una dintre primele metode chimice de sinteză a AgNPs utilizate a constat în măcinarea mecanică a precursorilor de argint în vrac urmată de stabilizarea ulterioară a sistemului [121,122].

Avantajele metodelor chimice sunt ușurința sintezei, randamentul mare comparativ cu alte metodele de sinteză. Dintre dezavantaje amintim faptul că metodele chimice sunt extrem de costisitoare. În plus, materialele utilizate pentru sinteza AgNPs, cum ar fi borohidrua de sodiu, hidrazina hidratata sunt substanțe toxice [122,123]. În afară de aceste dezavantaje, AgNPs sintetizate nu sunt de puritatea așteptată, deoarece suprafețele lor s-au dovedit a fi impurificate cu substanțe chimice. De asemenea, este foarte dificil să se obțină AgNPs cu o dimensiune bine definită, necesitând un pas suplimentar pentru prevenirea agregării particulelor [124]. Metodele chimice utilizează tehnici precum sinteza criochimică (evaporarea simultană a unui metal și a unei componente volatile, de exemplu, un monomer organic, urmat de co-condensare a vaporilor pe o suprafață rece) [125], reducerea electrochimică [112], iradierea cu laser [126], descompunerea sonică/ultrasonică [127], descompunerea termică [128] sau reducerea chimică [112].

Pe lângă metodele fizice și chimice de sinteză a AgNPs, **metodele biologice** sunt o nouă alegere. Astfel, microorganisme precum bacteriile, drojdiile, algele, ciupercile sau actinomicetele pot fi utilizate pentru sinteza AgNPs. Aceste microorganisme sunt surse de enzime care pot cataliza reacțiile specifice care conduc la sinteza AgNPs. Secreția extracelulară de enzime oferă avantajul obținerii unor cantități mari din produsul de reacție dorit în stare relativ pură. Abordarea chimiei verzi, mediată de ciuperci și actinomicetei, în scopul sintezei AgNPs prezintă multe avantaje, ca de exemplu: ușurința cu care procesul poate fi extins, viabilitatea economică, posibilitatea de a acoperi cu ușurință suprafețe mari prin creșterea adecvată a miceliului etc. În comparație cu fermentațiile bacteriene, ciupercile s-au dovedit a fi secretori extrem de eficienți ai proteinelor solubile și, în condiții optimizate de fermentație, tulpinile mutante secretă până la 30 g/L proteină extracelulară. Mai mult, în comparație cu bacteriile, ciupercile și actinomicetele sunt cunoscute pentru faptul că secretă cantități mari de proteine, crescând astfel semnificativ productivitatea acestei abordări biosintetice [129].

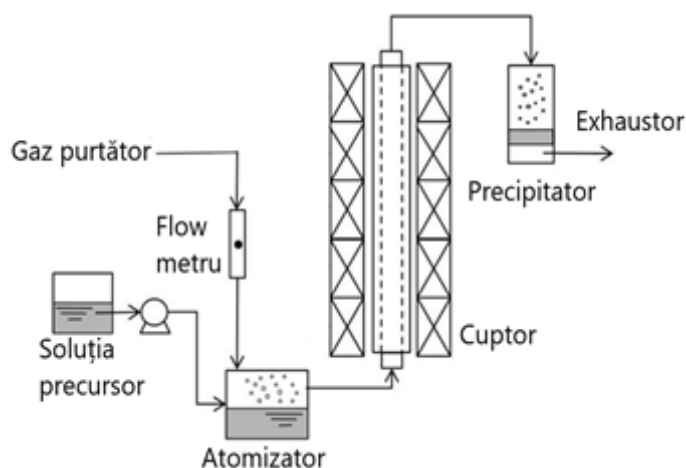
## 2.1. Metode fizice de sinteză a AgNPs

### 2.1.1. Procedeu utilizând evaporarea-condensarea

Acest procedeu de sinteză este utilizat în mod obișnuit, atunci când particulele urmează să fie obținute sub formă de aerosoli. Prin acest procedeu nanoparticulele se formează prin nucleație din vapori suprasaturați. Suprasaturarea poate fi realizată prin procese fizice, cum ar fi răcirea vaporilor fierbinți sau prin reacții chimice între precursorii gazoși, ceea ce duce la formarea speciilor condensabile, deseori nanoparticulele cu o puritate înaltă [130].

Atomii de metal evaporati pierd din energia cinetică prin coliziuni. Aceste particule cresc mai apoi prin coagulare și coalescență. De obicei ca și gaz inert este utilizat heliul, deoarece are o conductivitate termică ridicată. La suprasaturare mai mare a vaporilor metalici, nucleația are loc brusc, formând un număr mare de

particule primare cu dimensiuni extrem de mici. Aceste particule primare cresc ulterior prin coagulare browniană. În coagularea browniană, particulele suferă coliziuni datorate mișcării aleatorii și astfel cresc în dimensiuni pe măsură ce se depozitează material aditional pe suprafețele particulelor primare [131]. Această variantă de sinteză implică doi pași, și anume: (i) evaporarea și (ii) condensarea materialului [132]. În general în această metodă de sinteză se utilizează un cuptor tubular, unde precursorul este vaporizat la o anumită temperatură și presiune și purtat de un gaz inert [71,112], în figura 2.2. fiind reprezentată schematic o astfel de instalație.



**Figura 2.2.** Reprezentarea schematică a instalației pentru sinteza AgNPs, utilizând evaporarea-condensarea [133]

Principalele avantaje ale acestei metode sunt: (i) posibilitatea de a obține o concentrație mare de nanoparticule cu dimensiuni reduse, (ii) metoda nu necesită pompe performante și costisitoare pentru vid, (iii) nanoparticulele sintetizate prezintă o puritate înaltă, stabilitate termică foarte bună, iar generarea de nanoparticule este foarte stabilă [134,135]. Însă, obținerea AgNPs prin această metodă, are mai multe dezavantaje, precum: (i) instalația ocupă un spațiu mare, (ii) consum mare de energie în timp ce crește temperatura din jurul sursei și necesită mult timp pentru a atinge stabilitatea termică [71,134].

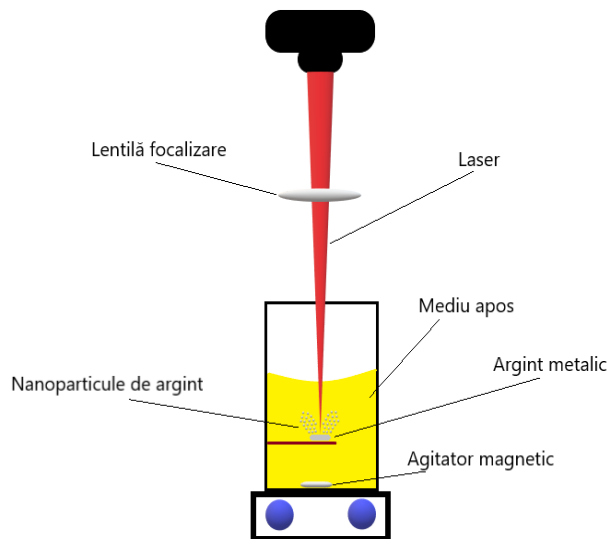
### 2.1.2. Procedul utilizând ablația laser

Este cunoscut faptul că se pot obține materiale utilizând radiația laser ca sursă de energie. Când fasciculul laser este focalizat pe suprafața unui material solid aflat într-un anumit mediu (gaz, vid, aer sintetic sau lichid), temperatura punctului iradiat crește rapid, vaporizând materialul țintă. Coliziunile dintre speciile evaporate (atomi și clusteri) și moleculele din jur generează excitarea stării electronilor. Structura plasmei (mărimea jetului și spectrul de emisie) depinde de materialul "țintă", mediul ambiant (gaz, vid, aer sintetic sau lichid), presiunea atmosferică și condițiile parametrilor de funcționare a laser-ului [136]. În vederea obținerii nanoparticulelor s-au utilizat atât lasere cu pulsații [137,138], cât și lasere cu iradiere continuă [139]. Parametrii critici care determină eficiența și calitatea ablației sunt: (i) natura

## 2.1. Metode fizice de sinteză a AgNPs 31

materialului utilizat, (ii) proprietățile laserului cu pulsații [137,138] sau cu iradiere continuă [139], (iii) lungimea de undă, fluența sau rata de repetiție [140], dar și (iv) mediul de ablație (vid, gaz, aer, sau apă) [141,142]. Proprietățile nanoparticulelor obținute, precum: dimensiunea, forma geometrică, distribuția, compoziția și structura pentru fiecare material țintă în parte, depind în mare parte de parametrii laser-ului.

În Figura 2.3. este prezentată schematic sinteza nanoparticulelor utilizând ablația laser în mediu apos:



**Figura 2.3.** Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs utilizând ablația laser în mediu apos [143,144]

Utilizarea ablației laser la interfața solid-lichid a fost raportată pentru prima dată de Patil în 1987, pentru a produce o formă metastabilă de oxid de fier dintr-un material pur de fier [145].

**Procedeele utilizând ablația laser în mediu gazos** se poate realiza în prezența gazelor precum: He, Ne, Ar, Kr, Xe și N<sub>2</sub> [136,141,142]. Mediul gazos are un efect asupra eficienței ablației, producând o expansiune mai lentă și o restrângere a jetului de vapori [141,146] și conform măsurărilor vitezei de ablație rezultă următoarea eficiență a gazelor: He > Ne > Ar > Kr > Xe [146]. S-au raportat mai multe interacțiuni laser-plasma în argon decât în heliu, datorită densității de electroni, mai mare în argon. Odată cu creșterea densității electronilor, crește temperatura plamei, dar și coeficientul de absorbție. Prin urmare, datorită acestei absorbții rezultă o scădere a cantității de energie a laser-ului care ajunge pe suprafața probei și implicit scade cantitatea de material vaporizat în argon, scăzând astfel și concentrația de nanoparticule generate [141,146]. S-a ajuns la concluzia că prin selectarea unui anumit tip de gaz și a unei presiuni adecvate, se pot produce AgNPs și se poate controla dimensiunea acestora în intervalul 4-20 nm. Mai mult, dimensiunea medie a nanoparticulelor crește odată cu creșterea masei moleculare a gazului utilizat [141,147].

În cazul în care materialul țintă (solidul) este imersat într-un lichid, se generează nanoparticule în lichid în imediata vecinătate a solidului, rezultând astfel o

soluție coloidală. Principala diferență între ablația în aer și cea în lichid este faptul că în lichid jetul plasmă este mai restrâns, acest lucru putând afecta foarte mult proprietățile termodinamice și cinetice. Datorită efectului de restrângere a lichidului, jetul plasmă are temperatură, presiune și densitate mai mare decât ar fi avut în condiții identice în aer/vid [142].

Ablația laser în lichide a fost utilizată pentru a produce nanoparticule, fiind o alternativă pentru metodele chimice de sinteză, deoarece ablația în lichid este considerată o metodă de sinteză nepoluantă. Diferite lichide prezintă diverse efecte asupra sintezei nanoparticulelor [148]. Sinteza de nanoparticule în diferite soluții, în special în apa deionizată, a primit o atenție deosebită, deoarece apa deionizată este un mediu potrivit și necontaminat cu alte substanțe [141]. Dintre alte medii lichide utilizate amintim: etanolul [138], acetona [149], azotul lichid [141], dicloretanul [138] etc.

Ablația laser în medii apoase reprezintă o tehnică eficientă cu un potențial considerabil în generarea de nanocristale, care permite proiectarea multilaterală prin alegerea adecvată a materialului "țintă" dar și a mediului apos în care urmează să fie imersat [150]. Funcție de mediul apos utilizat se pot obține nanoparticule cu dimensiuni diferite.

**Ablația laser în vid** se utilizează pentru a preveni orice fel de contaminare în timpul sintezei materialelor [141]. Interacțiunea laser-material țintă, în vid, produce plasmă la suprafața materialului țintă, care se expandează considerabil [151]. Un factor important în ceea ce privește ablația laser cu pulsații în diverse medii, este temperatura suprafeței materialului țintă [141].

Un alt mediu utilizat în ablația laser pentru sinteza nanoparticulelor este aerul [141]. **Ablația laser în aer** joacă un rol important în ceea ce privește generarea unor găuri mai adânci, însă are un efect redus în ceea ce privește eficiența inițială de ablație pe suprafață [152]. În general, eficiența procedurii de ablație depinde de fluența laser-ului, gradul de repetiție a pulsațiilor și numărul de pulsații [153]. Se cunoaște faptul că ablația laser în aer nu este atât de eficientă ca și cea în vid, datorită redeunerii materialului ablat [154]. Gradul de ablație crește odată cu scăderea presiunii, indiferent de fluența laserului sau tipul de material țintă [155].

În concluzie, ablația laser este o metodă eficientă de sinteză, prin care se pot obține nanoparticule de o puritate înaltă [144] și prezintă posibilitatea de control precis al nanoparticulelor [156]. Principalele dezavantaje sunt: complexitatea procesului [157], consumul mare de energie și/sau costul mare al investiției inițiale [158] etc.

### 2.1.3. Procedul utilizând descărcarea în arc electric

Descărcarea în arc electric a fost utilizată pentru prima dată de către Sumio Iijima [159] în vederea obținerii nanotuburilor de carbon. Descărcarea în arc electric constă în aplicarea unui curent asupra a doi electrozi (catod și anod), cei doi electrozi fiind apropiați unul de celălalt, astfel încât să ducă la formarea unui arc electric. În timpul sintezei se păstrează o tensiune constantă pentru a evita fluctuațiile arcului electric, întrucât acestea pot duce la instabilitatea plasmă, rezultând astfel în scăderea calității materialului obținut în urma procesului. Arcul electric generează plasmă la temperaturi foarte înalte ~4000–6000 K, care sublimează precursorul nanoparticulelor aflat în interiorul anodului. Vaporii precursorului suferă o agregare și migrează către catod (unde se răcesc datorită gradientului de temperatură). După finalizarea arcului electric, se colectează materialul de pe pereții incintei și urmează a fi supus caracterizării [160]. Această modalitate de sinteză este aparent simplă, însă



obținerea unui randament mare și a unei structuri fine a nanoparticulelor este dificilă. În general această metodă de sinteză se realizează atât în mediu gazos, cât și lichid [160]. Obținerea unui randament bun și a unei structuri fine necesită un control precis al parametrilor de sinteză. În mare parte, aceste condiții sunt afectate de către discrepanța dintre electrozi, diametrul electrozilor, tipul mediului ambiant utilizat (lichid sau gazos) și poziționarea electrozilor [161]. Pe lângă acești factori, mai sunt și alți factori care joacă un rol important în îmbunătățirea randamentului, precum: presiunea, intensitatea curentului [162], sursa de energie electrică, tensiunea electrică, temperatura, forma catodului [160], dar și dimensiunea electrozilor, aceasta din urmă afectând distribuția temperaturii plasmei, care implicit afectează randamentul sintezei [161]. De obicei, o astfel de instalație este alcătuită dintr-o sursă de electricitate, o cameră pentru descărcarea arcului electric, care se află într-un mediu gazos sau lichid, un colector de particule, doi electrozi montați vertical sau orizontal; unul dintre electrozi (anodul) conține precursorul și un catalizator [159,161]. În acest proces, precursorul poate fi atât anodul, cât și catodul [163].

Principalele avantaje ale acestei metode sunt: varietatea nanoparticulelor care se pot obține, de la materiale pe bază de carbon, până la nanoparticule din diverse metale, cât și pe bază de oxizi metalici [160,164]. Mai mult, este un proces de sinteză într-o singură etapă, producându-se nanoparticule de puritate înaltă și nu produce un impact negativ asupra mediului înconjurător [162]. Însă, dificultatea obținerii unui randament bun de sinteză a nanoparticulelor, cât și controlul asupra morfologiei acestora reprezintă niște dezavantaje majore [161].

#### **2.1.4. Procedeu utilizând pulverizarea magnetron în curent continuu (DC Magnetron Sputtering)**

Pulverizarea ca și fenomen a fost observată pentru prima dată în perioada anilor 1850, dar a rămas o curiozitate științifică până în anii 1940, când diodele sputtering au fost utilizate într-o oarecare măsură ca proces comercial de acoperire (pulverizare) [165]. Pulverizarea în regim magnetron este un proces de acoperire în vid, care se încadrează în categoria depunerilor fizice de vapori (PVD) și este utilizat în principal pentru depunerea metalelor, aliajelor etc., cu o grosime a stratului depus de până la 5  $\mu\text{m}$ . În industria textilelor este utilizat pentru acoperirea țesăturilor cu metale, în vederea conferirii unor proprietăți bactericide, antistatice și electroconductive [166]. Pulverizarea în regim magnetron în curent continuu este o metodă utilizată pentru obținerea filmelor subțiri, acoperirilor nanostructurate și obținerea nanoparticulelor din diverse materiale, incluzând oxizii metalici [167, 168].

Principiul mecanismului de funcționare constă de obicei în bombardarea materialului țintă (precursorul de nanoparticule) cu ionii încărcăți energetic ai unor gaze inerte (de ex: heliu sau argon). Coliziunea acestor ioni cu materialul țintă duce la expulzarea atomilor materialului țintă în spațiu, coliziune urmată de depozitarea acestor atomi pe substrat formând un film metalic [166]. Țintele metalice au fost pulverizate pe lichide ionice pentru a determina auto-asamblarea nanoparticulelor metalice pe un suport de carbon (oxid de grafenă, nanotuburi de carbon cu pereți multipli etc.) [169].

Așadar, această metodă de sinteză este una curată și duce la obținerea unor nanoparticule, chiar și de argint, cu puritate înaltă, însă complexitatea metodei și lipsa controlului asupra morfologiei nanoparticulelor reprezintă un dezavantaj major [168].

## 2.2. Metode chimice de sinteză a AgNPs

### 2.2.1. Procedeele hidrotermale

Sinteza AgNPs prin metoda hidrotermală (Figura 2.4.) presupune încălzirea solventului împreună cu sarea de argint într-o autoclavă sub presiune ridicată [112]. Un exemplu ar fi sinteza cvasisferelor de argint obținute prin utilizarea  $\text{AgNO}_3$  și a Gumei Arabice (polizaharid) [170].

Un alt exemplu, este sinteza nanosferelor de argint realizată prin utilizarea unui reactor hidrotermal de tip conductă, reactor cu debite distincte pentru apă și soluția cu sarea de argint. Prin adăugarea polivinilpirolidonei și prin creșterea temperaturii la  $430^\circ\text{C}$ , se obține o distribuție mai restrânsă a dimensiunii nanoparticulelor. Avantajele acestei metode de sinteză sunt: controlul mai mare asupra formei geometrice și controlul distribuției mărimii nanoparticulelor. Dezavantajele acestei metode sunt: consum mare de energie, durată îndelungată de atingere a stabilității termice, producție la scară mică etc. [112].



**Figura 2.4.** Reprezentarea schematică a sintezei prin metoda hidrotermală a AgNPs [170, 171]

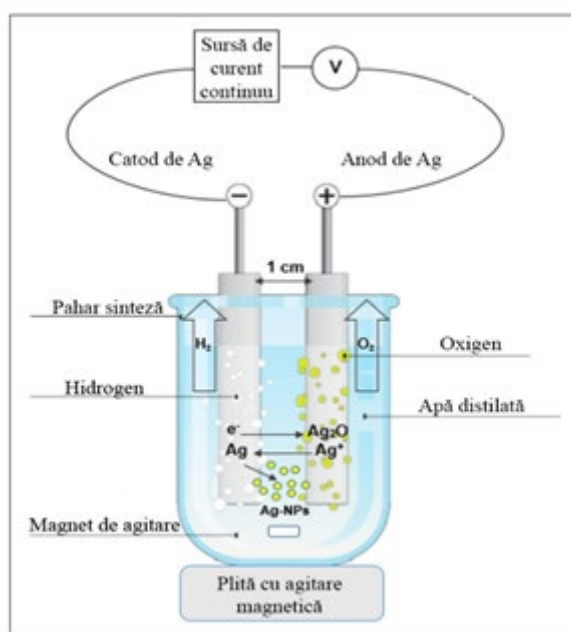
### 2.2.2. Procedeele electrochimice

De asemenea, au fost studiate pe scară largă și metode electrochimice de obținere a AgNPs cum ar fi electroliza [112,172].

Reetz și Helbig descriu detaliat procedeul electrochimic de sinteză a AgNPs, procedeul în care metalul este dizolvat anodic, iar sarea intermediară a metalului

formată a fost redusă la catod, ducând la obținerea particulelor metalice care sunt stabilizate, utilizând săruri de tetraalchilamoniu. [173, 174].

Un alt exemplu ar fi sinteza AgNPs obținute prin electro-reducerea argintului rezultat din dizolvarea anodică a unei plăcuțe de argint, utilizând ca și catod o placă de platină. Soluția de electrolit este bromură de tetrabutilamoniu. Totodată s-a barbotat  $N_2$  pentru a menține atmosfera inertă pe toată durata procesului (Figura 2.5.) [172].



**Figura 2.5.** Reprezentarea schematică a sintezei electrochimice [174,175]

Densitatea curentului joacă un rol important, atât în dimensiunea particulelor, cât și în eficiența procesului [172, 174]. Astfel, în exemplul de față la un curent de  $-1.35 \text{ mA/cm}^2$  avem în medie un diametru al nanoparticulei de  $6 \pm 0.7 \text{ nm}$ , iar la curentul de  $-6.90 \text{ mA/cm}^2$  avem în medie un diametru de  $1.7 \pm 0.4 \text{ nm}$  [172]. Avantajele acestei metode sunt: puritatea înaltă a particulelor [172,174], dar și posibilitatea de a controla dimensiunea particulelor prin controlul densității de curent [172]. Dezavantajele sunt: consumul mare de energie, producția la scară mică și faptul că necesită o durată mare de timp pentru obținerea cantității dorite de AgNPs [176].

### 2.2.3. Reducerea chimică

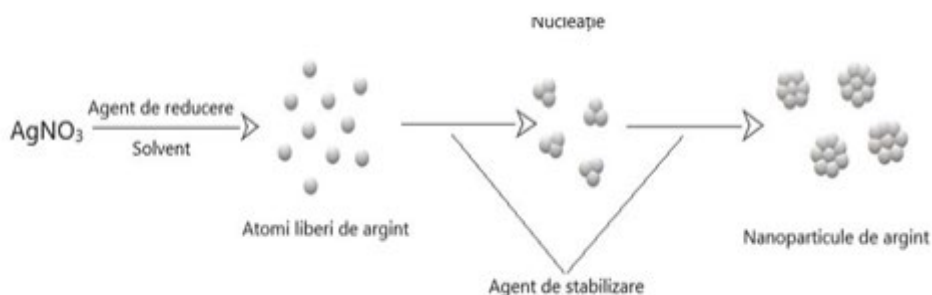
Una dintre cele mai comune abordări ale sintezei AgNPs este reducerea chimică [50]. Aceasta se produce prin reducerea unui precursor de argint cu ajutorul unor agenți reducători de natură organică sau anorganică, în vederea obținerii unor suspensii coloidale [50,177]. În general, se utilizează reducători precum: borohidruza de sodiu ( $\text{NaBH}_4$ ), hidrogenul elementar, N,N-Dimetilformamida (DMF), citratul de sodiu ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) [50,134], reactivii Tollens și polietilenglicolul (PEG) [178],

etilenglicolul ( $C_2H_6O_2$ ) [179], acidul ascorbic ( $C_6H_8O_6$ ), glucoza ( $C_6H_{12}O_6$ ) [177] etc. Borohidrida de sodiu, care este un reducător puternic, favorizează sinteza AgNPs monodisperse cu dimensiuni scăzute [112,180]; în schimb, utilizarea citratului de sodiu ( $Na_3C_6H_5O_7$ ) care este un reducător slab, duce la obținerea unor particule polidisperse, cu dimensiuni mai mari, datorită vitezei de reducere mai lente [112].

Este importantă utilizarea unor agenți de stabilizare în timpul reducerii, deoarece coloizii de argint tind să se lege între ei și să formeze agregate, ca urmare a forțelor de atracție Van der Waals [134,177]. Efectul de stabilizare se poate obține prin repulsia electrostatică sau repulsii sterice, pentru a contracara forțele de atracție Van der Waals dintre nanoparticule [177]. Așadar, în vederea obținerii unei stabilități a AgNPs în timpul sintezei se pot utiliza stabilizatori precum citratul trisodic ( $Na_3C_6H_5O_7$ ), care poate avea atât rol de reducător, cât și de stabilizator [181]. AgNPs care au fost stabilizate cu citrat trisodic prezintă o sarcină negativă datorită grupărilor carboxil. Acest lucru duce astfel la respingerea electrostatică dintre nanoparticule, prevenind aglomerarea acestora [177].

De asemenea, mai pot fi utilizați ca stabilizatori polimeri, precum: alcoolul polivinilic (PVA), polivinilpirolidona (PVP), polietilenglicolul (PEG), polizaharidele [177], celuloza [182], chitosanul [183], amidonul [184], agaroză [185] etc.

Nucleația și creșterea AgNPs este influențată de către diverși parametri de reacție, precum: temperatura, pH-ul, natura precursorului, natura agenților de reducere și stabilizare/surfactare, cât și raportul molar dintre stabilizator și precursor [186]. În figura 2.6. este reprezentat schematic procedeul de sinteză a AgNPs prin reducere chimică.



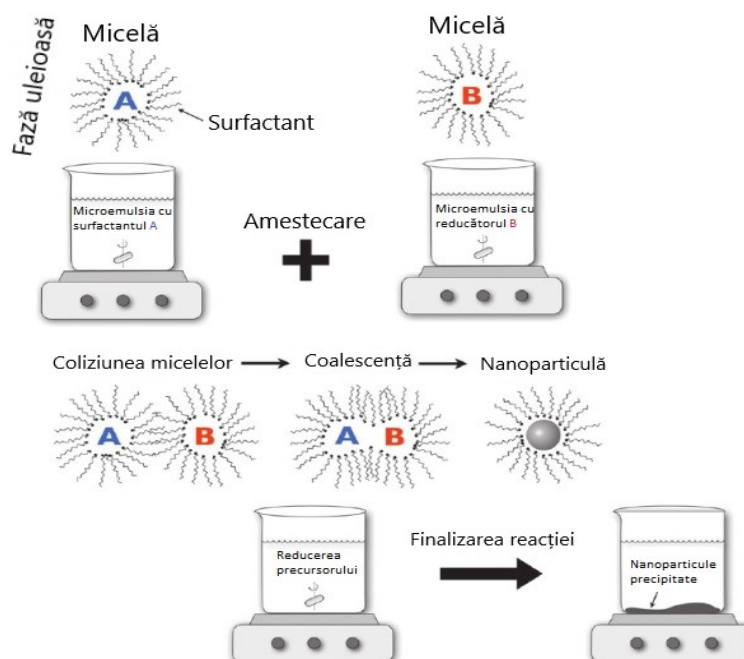
**Figura 2.6.** Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs prin reducere chimică [186,187]

Raportul molar dintre precursorii argintului și stabilizatorul utilizat joacă un rol important în controlul formei geometrice a AgNPs, iar ridicarea temperaturii duce la o creștere a vitezei de reacție [112].

Reducerea chimică este una dintre cele mai sigure metode în vederea obținerii unor AgNPs stabile, având randament ridicat, dar și datorită faptului că necesită echipamente simple [71,177]. Însă avantajul principal al reducerii chimice este faptul că se sintetizează concentrații mari de AgNPs într-o perioadă scurtă de timp [188]. Dezavantajul acestei modalități de sinteză ar fi utilizarea unor reactivi cu toxicitate ridicată sau obținerea unor produși secundari toxici în urma sintezei [188].

### 2.2.4. Procedul obținerii/formării microemulsiei

Această metodă constă în separarea inițială a reactanților (precursorul de argint și agentul reducător) în două faze nemiscibile. Interacțiunea dintre cele două faze este controlată prin interfața celor două lichide și prin intensitatea transportului interfazic dintre faza apoasă și cea organică, care este mediată de către o sare cuaternară de amoniu (alchilamoniu) [112,134] Figura 2.7.



**Figura 2.7.** Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs prin metoda formării microemulsiei [189]

Microemulsiile sunt formate din picături de apă de dimensiuni nanometrice omogenizate într-o fază organică (ulei) și stabilizate de moleculele de surfactant localizate la interfața ulei/apă. În vederea obținerii AgNPs se amestecă cele două faze ulei/apă care conțin precursorul argintului și al reducătorului. În urma omogenizării are loc coalescența și amestecul reactanților [177].

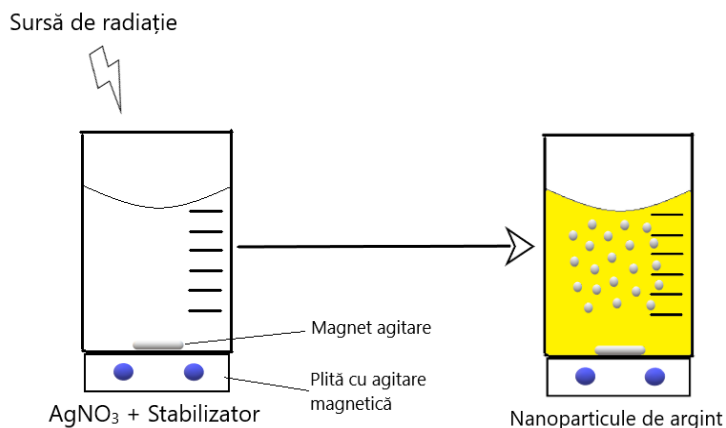
Dimensiunea și forma AgNPs depinde de mărimea și forma picăturilor de apă și de tipul de surfactant utilizat [177]. Se poate observa faptul că procedeul acesta de sinteză necesită cantități mari de surfactant și solvenți organici, crescând astfel și costurile sintezei și implicit poluând mediul înconjurător [190,191]. Creșterea în dimensiune a nanoparticulelor este oprită prin adsorbția surfactantului, oferind astfel un control precis asupra dimensiunii nanoparticulelor [192].

### 2.2.5. Procedeu fotochimic

Sinteza fotochimică (Figura 2.8.) este un procedeu „curat” și prezintă o versatilitate mare. Mai mult, sinteza fotochimică permite obținerea AgNPs în diverse medii, dintre care amintim: celule, emulsii, sticlă etc. [134].

În general, sinteza fotochimică presupune sinteza AgNPs prin iradierea unui precursor al argintului, utilizând anumite surse de iradiere precum radiația UV, sau alte tipuri de radiații, precum: radiația laser [126], microundele [112], razele-X [112] în prezența unor agenți stabilizatori ca de exemplu: polivinilpirolidona [193], dodecil sulfatul de sodiu [126], celuloza [194], chitosanul [195] și în prezența a unor agenți reducători cum ar fi: celuloza [194], alcoolul polivinilic [196], metoxi polietilenglicolul [122], glucoza [112,134,143] etc.

În Figura 2.8 este reprezentată schematic sinteza fotochimică a AgNPs.



**Figura 2.8.** Reprezentarea schematică a sintezei fotochimice a AgNPs [193,195]

Au fost raportate și sinteze în care nu sunt utilizați agenți reducători, ca de exemplu sinteza AgNPs prin fotoreducerea azotatului de argint, utilizând o lampă UV cu o lungime de undă de 254 nm, în prezența polivinilpirolidonei. S-a observat faptul că odată cu creșterea concentrației polivinilpirolidonei scade diametrul nanoparticulelor obținute [193]. De asemenea, au fost raportate și sinteze în care nu se utilizează agenți stabilizatori, precum sinteza AgNPs prin fotoreducerea unei sări de sulfat de argint ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), utilizând drept agent fotoreducător L-tirozina ( $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ), iar ca sursă de iradiere un laser cu lungimea de undă  $\lambda = 266$  nm. Dimensiunea nanoparticulelor rezultate este de  $<10$  nm [197].

Mai mult, a fost demonstrat faptul că sinteza fotochimică poate fi utilizată pentru transformarea nanosferelor de argint în nanocristale triunghiulare de argint (nanoprisme) [198]. De asemenea, metoda fotochimică de sinteză oferă un potențial rezonabil în vederea obținerii AgNPs cu forme geometrice și dimensiuni controlate, însă pot fi necesare mai multe etape în vederea finalizării sintezei [186].

Această metodă oferă posibilitatea unui control precis asupra formei geometrice și a dimensiunii nanoparticulelor, prin modificarea unor parametri de sinteză precum: lungimea de undă sau intensitatea sursei de iradiere [197]. Dimensiunea și timpul necesar de iradiere în vederea sintezei AgNPs, sunt direct proporționale cu intensitatea iradierii [197]. În concluzie, sinteza fotochimică este un

procedeu versatil de obținere a AgNPs, care permite un control precis asupra dimensiunii și formei geometrice a nanoparticulelor prin simpla modificare a unor parametri, precum: lungimea de undă a sursei de iradiere [198,199], intensitatea sursei de iradiere [132,197] sau concentrația polimerului utilizat ca agent stabilizator [122,143]. Cu toate acestea, echipamentele utilizate presupun costuri ridicate [71].

Modificarea formelor geometrice ale nanoparticulelor poate duce la utilizarea consecutivă a mai multor surse de iradiere, măbind astfel complexitatea sintezei și implicit crescând consumul energetic [199].

AgNPs pot fi sintetizate utilizând și alte metode de reducere precum reducerea fotoindusă sau reducerea fotocatalitică. S-a demonstrat faptul că metoda fotoindusă poate fi utilizată pentru transformarea nanosferelor de argint în nanocristale de argint triunghiulare (nanoprisme) cu dimensiuni în intervalul 30-120 nm. Procesul de creștere a particulelor este controlat prin iluminarea cu fascicul dublu a AgNPs. În acest caz, citratul/polisulfonatul de stiren au fost utilizați ca agenți de stabilizare [134].

AgNPs pot fi sintetizate și prin utilizarea **metodei de iradiere**. Iradierea cu laser a unei soluții apoase în care se găsește precursorul argintului (o sare) și un agent tensioactiv poate duce la obținerea AgNPs cu o distribuție a formei și mărimii bine definită. Mai mult, laserul a fost utilizat într-o metodă sintetică de fotosensibilizare pentru sinteza AgNPs, utilizând benzofenonă. La perioade scurte de iradiere, puterile laser scăzute duc la obținerea unor AgNPs de aproximativ 20 nm, în timp ce la o putere crescută de iradiere se obțin AgNPs de aproximativ 5 nm. Laserul și lampa cu mercur pot fi utilizate ca surse de lumină pentru producerea AgNPs [134].

**Sinteza AgNPs asistată de microunde** este o metodă promițătoare pentru sinteza AgNPs. Încălzirea cu microunde este mai bună decât o baie de ulei convențională atunci când vine vorba de obținerea constantă a nanostructurilor cu dimensiuni mai mici, distribuții de dimensiuni mai restrânse și un grad mai mare de cristalizare. Încălzirea cu microunde are timpi de reacție mai reduși, consum redus de energie și randamente mai bune, ceea ce împiedică aglomerarea particulelor formate. În plus, în afară de eliminarea băii de ulei, sinteza asistată de microunde, împreună cu medii de reacție cunoscute, poate reduce producerea de produși secundari [200].

S-a raportat faptul că AgNPs ar putea fi sintetizate prin metoda de sinteză asistată de microunde, utilizând carboximetilceluloza de sodiu ca agent de reducere și stabilizare. Dimensiunea depinde de concentrația carboximetilcelulozei de sodiu și de concentrația azotatului de argint [201].

Amidonul a fost utilizat ca agent reducător pentru sinteza AgNPs, utilizând microundele [200]. Microundele în combinație cu procesul polioliol au fost aplicate pentru sinteza AgNPs utilizând etilen glicol și poli n-vinilpirolidonă ca agenți reducători și stabilizatori [202]. Mărimea și distribuția AgNPs produse sunt puternic dependente de starea de oxidare a argintului din soluția inițială. AgNPs cu diferite forme pot fi sintetizate prin iradierea cu microunde, timp foarte scurt, a unei soluții de azotat de argint-etilen-glicol-H<sub>2</sub>-poli(vinilpirolidonă). În plus, a fost raportată, în literatura de specialitate, utilizarea iradierii cu microunde pentru a sintetiza AgNPs, monodispersate, utilizând aminoacizii ca agenți reducători și amidonul solubil ca agent de stabilizare [50,203].

### 2.3. Metode biologice de sinteză a AgNPs

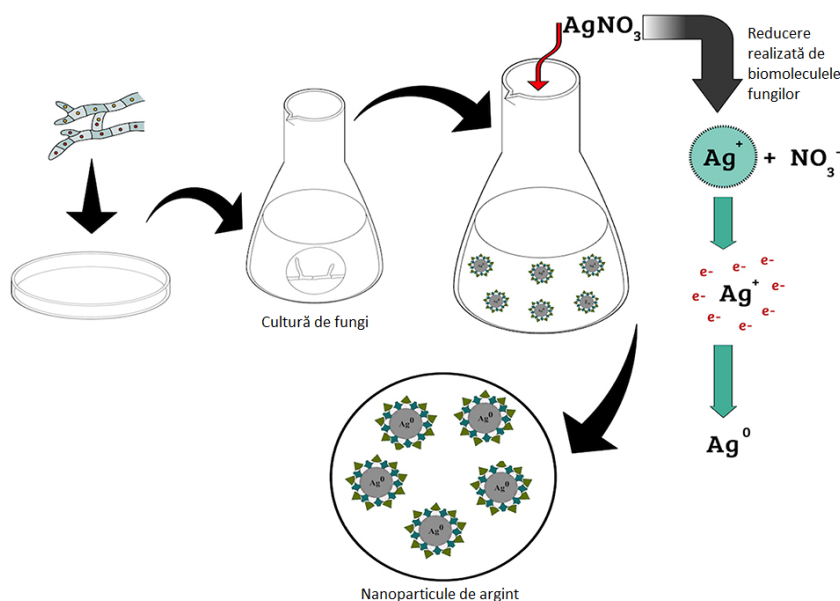
Ca urmare a necesității de a dezvolta procedee de sinteză a nanomaterialelor de AgNPs prietenoase cu mediul, se dorește o abordare ușoară, profitabilă, fiabilă și ecologică pentru sinteza acestora [204]. Totodată, metodele fizice convenționale permit sinteza unei cantități mici de AgNPs, iar metodele chimice sunt considerate a

fi nocive și consumatoare de energie. În consecință metodele biologice de sinteză a nanoparticulelor se răspândesc, fiind considerate și „metode de sinteză verzi” [204, 205]. Sistemele „verzi” utilizează microorganisme, precum funghi, bacterii sau extracte de plante etc.

### 2.3.1. Procedeu utilizând funghi

Utilizarea fungilor reprezintă o alternativă interesantă în vederea sintezei biologice a AgNPs, datorită capacității acestora de bioacumulare a ionilor metalici, dar și a capacității mari de legare și adsorbție intracelulară [206-209].

Sunt cunoscute aproximativ 6400 de tipuri de funghi [210,211], dintre acestea amintesc: *Aspergillus flavus* [208], *Aspergillus Fumigatus* [208], *Aspergillus terreus* [208], *Cladosporium cladosporioides* [208], *Fusarium oxysporum* [212,213]. Aceste organisme pot fi utilizate fie ca agenți reducători, fie ca agenți stabilizatori fiind determinante de forma și dimensiunea nanoparticulelor [210]. Mai mult, funghi pot fi cultivați fără prea mare efort și pot produce AgNPs cu dimensiuni și formă controlată [210,214,215]. În Figura 2.9. regăsim o reprezentare schematică a sintezei AgNPs, utilizând funghi:



**Figura 2.9.** Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs utilizând funghi [210]

Mecanismul sintezei AgNPs utilizând funghi poate fi intracelular sau extracelular [216].

În vederea *sintezei intracelulare* a AgNPs, precursorul argintului se adaugă la cultura miceliană și este înglobat în biomasă [210]. Drept urmare, după finalizarea sintezei, este necesară extracția AgNPs. Aceasta se poate realiza utilizând tratament chimic, centrifugarea/ filtrarea pentru a perturba biomasa și a elibera AgNPs [210].

În cazul *sintezei extracelulare*, precursorul argintului se adaugă în filtratul apos care conține preparatul de funghi, ajutând, astfel, la formarea AgNPs în dispersie [210]. De obicei se preferă utilizarea acestei metode în vederea sintezei AgNPs,



datorită faptului că nu sunt necesare diferite proceduri pentru a elibera nanoparticulele din celule [210,214]. Cu toate acestea, AgNPs dispersate trebuie purificate în vederea eliminării reziduurilor și impurităților fungice care rezultă în urma sintezei, ceea ce se poate realiza utilizând metode precum: filtrarea simplă, filtrarea prin membrane, dializa sau ultracentrifugarea [210,217]. Enzimele sunt responsabile în procesul de reducere al argintului [212]. Dimensiunea AgNPs depinde de condițiile de sinteză, precum: specia de ciuperci utilizată, temperatura, pH-ul, cât și de prezența agenților stabilizatori [186,210,215]. Caracteristicile fizico-chimice ale nanoparticulelor pot fi modificate prin modificarea unor condiții de sinteză precum: pH-ul, concentrația precursorului, temperatura, natura mediului de cultură sau cantitatea de biomasă [210,218-2020].

Prin reglarea pH-ului masei de reacție în timpul sintezei se pot controla anumite caracteristici ale nanoparticulelor. Concentrația protonilor poate aduce modificări asupra enzimelor reducătoare de nitrați, ceea ce poate schimba morfologia și dimensiunea nanoparticulelor [221]. De asemenea, utilizarea unui pH alcalin va scurta timpul necesar finalizării sintezei [222].

În majoritatea studiilor care au utilizat fungi în vederea sintezei extracelulare a AgNPs, precursorul argintului a fost  $\text{AgNO}_3$  [218,221,223,224]. În anumite cazuri, o concentrație mică a precursorului poate duce la obținerea unor nanoparticule cu dimensiuni mici și o dispersie mai bună [210,225], iar în alte cazuri s-au obținut nanoparticule cu dimensiuni mici atunci când au fost utilizate concentrații intermediare de  $\text{AgNO}_3$  [210].

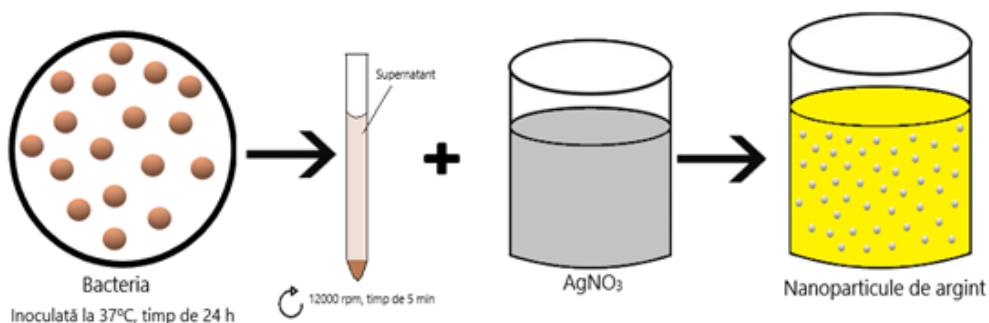
În cazul acestei modalități de sinteză, temperatura poate afecta parametri precum: dimensiunea, stabilitatea nanoparticulelor sau viteza de reacție [210,223, 225].

Se cunoaște faptul că microorganismele oferă răspunsuri diferite, funcție de mediul de cultură și condițiile de lucru. Modificări asupra acestor condiții duc la sinteza diferiților metaboliți și proteine [210]. Astfel, utilizarea unui mediu de cultură care conține un substrat specific pentru enzimele care i-au parte la sinteză, poate induce producția lor de către fungi, ducând la obținerea unui randament superior în ceea ce privește reducerea argintului și implicit formarea nanoparticulelor [210,226].

Creșterea producției nanoparticulelor poate avea loc funcție de concentrația biomasei [210,219]. Așadar, în vederea obținerii unui randament bun al sintezei este necesară obținerea unui optim în ceea ce privește concentrația/cantitatea de biomasă utilizată.

### 2.3.2. Procedeu utilizând bacterii

În ultimii ani s-au pus bazele sintezei AgNPs utilizând bacterii [206,227]. Atât microorganismele unicelulare, cât și cele pluricelulare sunt capabile să producă materiale anorganice, fie intracelular, fie extracelular [14]. Astfel, s-a constatat faptul că, funcție de natura mediului de cultură utilizat la incubarea bacteriei, sinteza poate să fie de două tipuri: (i) intracelulară sau (ii) extracelulară [207]. Acest tip de clasificare face ca sinteza pe bază de bacterii să fie flexibilă, ieftină și o metodă adecvată pentru producția pe scară largă a AgNPs [207]. Utilizarea microorganismelor în vederea sintezei AgNPs prezintă un mare interes, întrucât acestea sunt sustenabile din punct de vedere al protecției mediului [50]. Un exemplu mai general de sinteză a AgNPs, utilizând bacterii este reprezentat schematic în figura 2.10:



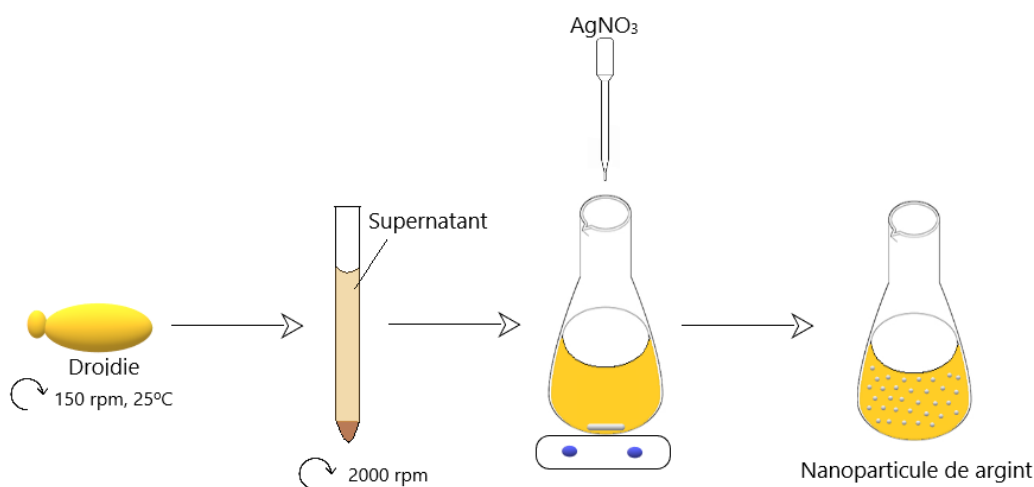
**Figura 2.10.** Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs utilizând bacterii [228]

Deși există numeroase metode de sinteză „verzi” a AgNPs, una dintre cele mai frecvente sinteze utilizate este sinteza prin intermediul bacteriilor, deoarece bacteriile sunt relativ ușor de cultivat și de manipulat genetic [229]. Când bacteriile sunt expuse la concentrații mari de ioni metalici, unele dintre ele pot reduce acei ioni la forma metalică sau pot forma complecși ai acestora [50,112]. Există unele microorganisme care pot supraviețui unor concentrații mai mari de ioni metalici și se pot dezvolta în aceste condiții [50,229].

Se cunosc mai multe tulpini bacteriene (atât gram negativ, cât și gram pozitiv) utilizate pentru sinteza AgNPs, atât extracelular, cât și intracelular, precum: *A. calcoaceticus*, *B. amyloliquefaciens*, *B. flexus*, *B. megaterium* și *S. Aureus* [206,228, 230] sau *Pseudomonas stutzeri* AG259 [231]. Aceste nanoparticule se prezintă sub diverse forme geometrice: sferice, discuri, cuburi, hexagonale și triunghiulare. Au fost sintetizate utilizând supernatantul obținut din culturile bacteriene, extract fără celule sau extract cu celule bacteriene [206]. S-au raportat diverse modalități de sinteze rapide, utilizând supernatantul culturii bacteriene, precum: biosinteza AgNPs, utilizând supernatantul culturilor de *K. Pneumoniae*, *E. Coli* și *Enterobacter cloacae* [227]. De asemenea, s-au raportat și sinteze extracelulare, cum ar fi sinteza AgNPs, utilizând supernatantul dintr-o cultură de *B. Megaterium*, sinteză care s-a realizat în câteva minute, după contactul AgNO<sub>3</sub> cu supernatantul [206]. O altă sinteză, este cea realizată prin interacțiunea unei tulpini bacteriene, care aparține grupului *Bacillus flexus*, obținută prin izolare din deșeurile miniere care conțin săruri de argint. Aceste nanoparticule s-au dovedit a fi eficiente împotriva bacteriilor gram-pozitiv cât și gram-negativ, rezistente la antibiotice [230]. Este important să subliniem faptul că bacteriile continuă să se dezvolte și după finalizarea sintezei AgNPs. Cu toate acestea, principalul avantaj al acestei sinteze îl constituie perioada îndelungată de desfășurare a sintezei, de la cultivarea și creșterea bacteriilor, până la sinteza propriuzisă a AgNPs și limitările în ceea ce privește dimensiunile și formele nanoparticulelor, comparativ cu metodele chimice convenționale de sinteză [207]. În concluzie această metodă este una laborioasă, dar eficientă.

### 2.3.3. Procedeele utilizând drojii

Utilizarea drojdiilor cu scopul sintezei AgNPs prezintă un interes deosebit pentru industrie, deoarece drojdiile sunt cele mai utilizate microorganisme pentru obținerea produselor alimentare precum pâinea și a băuturilor fermentate, cum ar fi berea sau vinul [232]. Ele sunt capabile să sintetizeze, atât intracelular, cât și extracelular nanoparticule cu diverse metale, datorită unor enzime reducătoare [233], astfel în figura 2.11. se reprezintă schematic sinteza AgNPs utilizând drojdiile:



**Figura 2.11.** Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs utilizând drojdiile [234]

Există relativ puține studii bazate pe această sinteză, printre care menționez: un studiu bazat pe *Saccharomyces cerevisiae* care este o specie importantă de drojdie, utilizată la scară largă în industria alimentară [235, 236]. Sinteza a durat 24h, pH-ul optim este 10, iar după o săptămână de la sinteză, se observă o mică aglomerare. AgNPs se prezintă sub formă sferică, având dimensiunile cuprinse între 5-20 nm [236]. O altă sinteză fost realizată prin utilizarea unor drojdii izolate din coaja de măr, *Cryptococcus laurentii* și *Rhodotorula glutinis*. Durata sintezei a fost de 48h. În cazul sintezei utilizând *Cryptococcus laurentii*, dimensiunile particulelor sunt cuprinse între 35 și 400 nm, predominant fiind cele de 35 nm, iar în cel de-al doilea caz *Rhodotorula glutinis* dimensiunile particulelor sunt cuprinse între 15 și 220 nm, predominante fiind cele de 15 nm. Forma lor geometrică este sferică, în ambele cazuri [237].

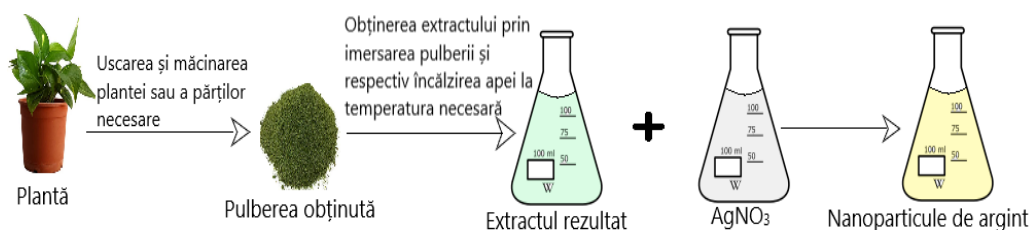
Comparativ cu metodele de sinteză convenționale, abordarea acestei biosinteze a AgNPs este eficientă din punct de vedere economic și curată din punct de vedere a mediului înconjurător [234]. Cu toate acestea, dezavantajele majore ale acestei metode sunt: (i) timpi mari de reacție, (ii) etape laborioase de purificare a materialului și (iii) drojdiile proaspete prezintă un randament de sinteză mult mai eficient decât al celor uscate [238].

### 2.3.4. Procedeu utilizând extractele din plante

În ultima perioadă obținerea nanoparticulelor metalice, utilizând diferite extracte din părți ale plantelor sau chiar din planta întregă au atras atenția, datorită diversității și abundenței plantelor cât și datorită potențialului de bioreducere a extractelor, dar și a faptului că reprezintă o metodă "verde" de obținere a AgNPs [50, 110, 112]. Mai mult, procesele implicate în această metodă sunt simple, rapide și eficiente din punct de vedere economic [112]. În mod natural plantele conțin în general carbohidrați, grăsimi, proteine, acizi nucleici și pigmenți care pot acționa ca și agenți reducători/stabilizatori pentru ionii de argint [177]. Aproximativ 200 de plante din familii diferite au fost deja examinate pentru abilitatea lor de a sintetiza nanoparticule metalice, inclusiv nanoparticule de argint [112, 239]. În particular, diferite părți ale plantelor au fost utilizate pentru a obține AgNPs și anume: fructul [112], frunzele [239], coaja [112], floarea [112], rădăcinile [112] etc.

Au fost realizate fito-AgNPs sau bio-nanohibridi, utilizând extracte din diverse plante precum: *Salvia sclarea*, *Arctium lappa*, *Artemisia abrotanum*, *Asparagus officinalis*, *Cirsium arvense*, *Harpagophytum procumbens* [240].

În figura 2.12. este prezentată o schemă pentru sinteza AgNPs.



**Figura 2.12.** Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs utilizând extracte din plante [241]

Un avantaj al acestei modalități de sinteză este faptul că pe lângă reducerea ionilor de argint, componentele plantelor sunt de asemenea cunoscute și pentru faptul că stabilizează nanoparticulele și reduc toxicitatea acestora [112,242].

### 2.3.5. Procedeu utilizând algele

Algele marine sunt resurse naturale și regenerabile din ecosistemul marin și sunt utilizate pentru alimente, medicamente sau furaje. Algele conțin peste 60 de elemente, macro și micronutrienți, proteine, carbohidrați, vitamine și aminoacizi [243,244]. Algele marine sunt surse de extracție a ficocoloizilor (care pot fi agenți de gelifiere, îngroșare și stabilizare) precum: caragenan (o familie de polizaharide liniare sulfatate naturale care sunt extrase din alge marine comestibile roșii), agar-agar (se obține dintr-o serie de alge marine roșii, familia Gelidiaceae și Gracillariaceae) și alginatul (polizaharidă regăsită în peretele celular al algelor brune) [244].

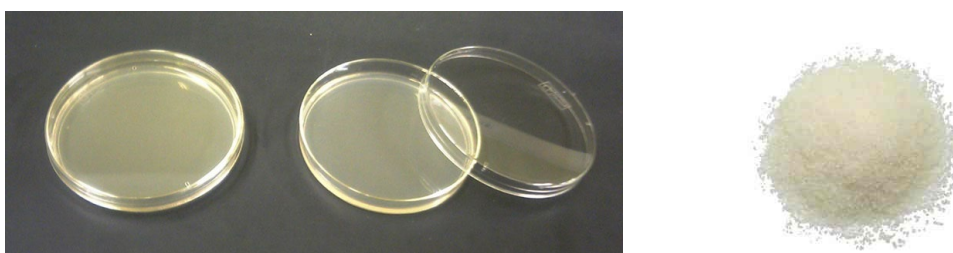
**Caragenanul** este un polizaharid anionic solubil în apă, extras din algele roșii. Acesta prezintă un număr ridicat de grupări hidroxil și sulfat în lanțul său molecular.

Sarcina negativă a caragenanului atrage ionii de argint încărcăți pozitiv prin atracție electrostatică, facilitând astfel reducerea ionilor de argint de către grupările hidroxil aflate în lanțul molecular. De asemenea, caragenanul are rol dual, atât de agent reducător, cât și de surfactant [245].



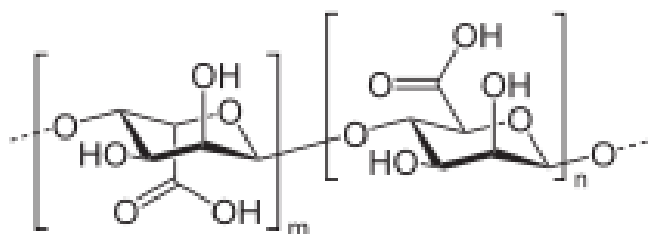
**Figura 2.13.** Sursă de caragenan [246,247]

**Agar-agar** (Figura 2.14.), numit și geloză, este un polizaharid macromolecular cu proprietăți hidrofile, biocompatibil și biodegradabil extras din algele roșii. Agarul este insolubil în apă rece, dar solubil în apă fierbinte [248]. Agarul conține două componente agaroză și agaropectina [248]. De asemenea, au fost raportate sinteze utilizând agarul ca și agent reducător [249], dar și ca agent surfactant [250].



**Figura 2.14.** Agar-agar [251,252]

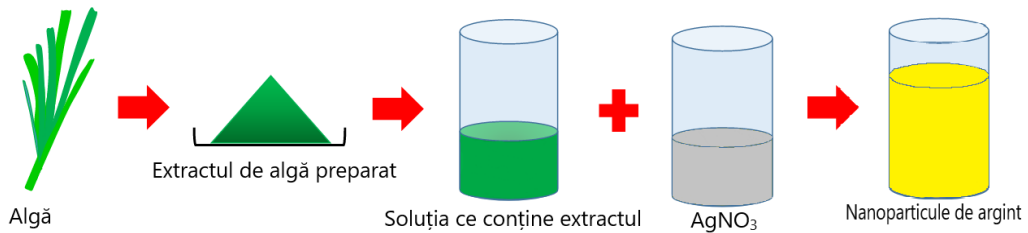
**Alginatul** (Figura 2.15.) este un polizaharid extras de obicei din algele brune [253]. Este hidofil, formând o masă vâscoasă prin hidratare. Poate fi component al biofilmelor produse de *Pseudomonas aeruginosa* [254].



**Figura 2.15.** Alginatul [255,256]

Alginatul oferă versatilitate deosebită în aplicațiile biomedicale, precum: (i) dezvoltarea 3d a țesutului, (ii) bandaje care ajută la vindecarea plăgilor, (iii) eliberarea medicamentelor datorită biodegradabilității, biocompatibilității, (iv) costului relativ redus și proprietăților sale de gelifiere ușoare prin adăugarea cationului de  $\text{Ca}^{2+}$  [253,257].

Sinteza AgNPs utilizând algele este reprezentată schematic în figura 2.16.



**Figura 2.16.** Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs utilizând alge [244,259]

Prezența grupării carbonil oferă alginatului solubilitate bună, acesta fiind util în vederea sintezei diferitelor nanoparticule metalice [257]. De asemenea, alginatul prezintă grupări hidroxil libere, care reduc  $\text{Ag}^+$  la  $\text{Ag}^0$  și grupări carboxil libere care interacționează electrostatic cu  $\text{Ag}^+$  în vederea formării unui complex și ducând astfel la stabilizarea nanoparticulelor [258]. Alginatul de sodiu poate îndeplini ambele roluri și anume de agent reducător și agent stabilizator [258].

## CAPITOLUL 3. METODE DE CARACTERIZARE FIZICO-CHIMICĂ A AgNPs

Dezvoltarea nanotehnologiilor a deschis noi frontiere în ceea ce privește aplicațiile nanomaterialelor, incluzând sinteza la scară nano-, exploatarea și utilizarea proprietăților fizico-chimice, evidențiind caracteristicile morfologice și structurale, prin tehnici de spectroscopie și microscopie (SEM, TEM, EDX, UV-Vis, potențial zeta etc.).

### 3.1. Spectrometria UV-Vis

Fiecare compus chimic absoarbe, transmite sau reflectă lumina pe un anumit interval de lungimi de undă. Spectrofotometria este un procedeu de măsurare a luminii atât absorbită, cât și transmisă de către o substanță. Această metodă este utilizată pe scară largă pentru analize cantitative în diverse domenii.

Este cunoscut faptul că pe măsură ce culoarea unei soluții se închide, concentrația sa crește, acesta fiind unul dintre principiile de bază ale spectrofotometriei. Al doilea principiu este faptul că fiecare substanță absoarbe sau transmite la anumite lungimi de undă energie radiantă (lumină) [260]. Când energia radiantă trece printr-o soluție, o parte din ea poate fi absorbită, iar restul este transmisă prin soluție. Raportul luminii care este absorbită de soluție și cea care este transmisă de soluție la o anumită lungime de undă, se numește transmitanță, iar logaritmul cu semn schimbat al transmitanței se numește absorbantă [261].

Spectrele UV-Vis sunt generate de tranzițiile electronice ale moleculelor care absorb energia sub formă de lumină în domeniul ultraviolet (400-750 nm) sau vizibil (100-400 nm) și trec într-o stare excitată, de unde energia este disipată în continuare de procese non-radiative precum coliziunile cu alte molecule [262]. Energia este absorbită atunci când lungimea de undă emisă de către sursa de lumină (lampa de deuteriu sau wolfram) corespunde nivelului energetic al unui electron de pe un orbital superior [261].

**Legea Lambert Beer** este importantă pentru a determina cantitativ concentrația unei substanțe chimice aflată în soluție [261]. La o anumită lungime de undă absorbanta unei probe analizate este direct proporțională cu concentrația substanței care absoarbe și lungimea parcursă de fasciculul de lumină prin probă. Astfel:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

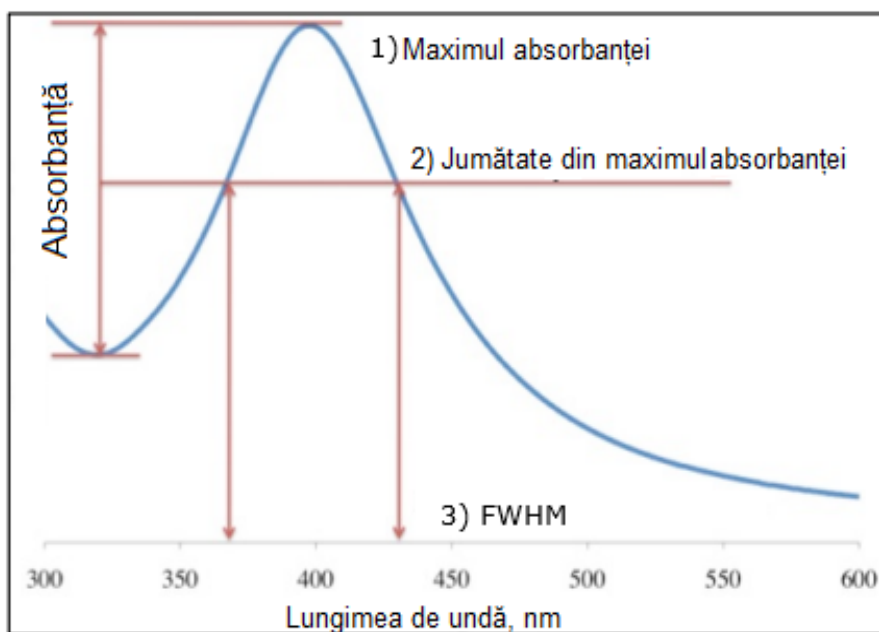
unde: A – absorbanta,  
 $\varepsilon$  – coeficientul molar de absorbție  
l – lungimea parcursă de fasciculul de lumină prin probă [cm]  
c – concentrația molară a probei analizate.

Nanoparticulele metalice cu diametrul până în 100 nm împrăstie radiația luminoasă cu o eficiență ridicată datorită rezonanței plasmonice de suprafață ale acestora. Așa cum deja a fost demonstrat în literatură, intensitatea, lungimea de undă și lățimea benzii de rezonanță a plasmonilor de suprafață depinde de natura metalului, forma, dimensiunea și compoziția nanoparticulelor [261].

De asemenea, spectrometria UV-Vis poate furniza informații cu privire la morfologia nanoparticulelor, ca de exemplu forma geometrică sau dimensiunea

nanoparticulelor funcție de lungimea de undă la care este prezentă rezonanța plasmonică de suprafață [263, 264].

Pe lângă aceste informații, prin spectrometrie UV-Viz se poate determina tipul de dispersie a nanoparticulelor (monodisperse sau polidisperse), informație care se poate stabili din lățimea benzii plasmonice a nanoparticulelor, denumită și lățimea completă la jumătatea înălțimii maxime (FWHM- full width at half maximum) sau semi-lățimea benzii. Așadar, un FWHM îngust indică prezența unor nanoparticule monodisperse, pe când un FWHM lat indică prezența unor nanoparticule polidisperse [263]. Această caracteristică este reprezentată în Figura 3.1.



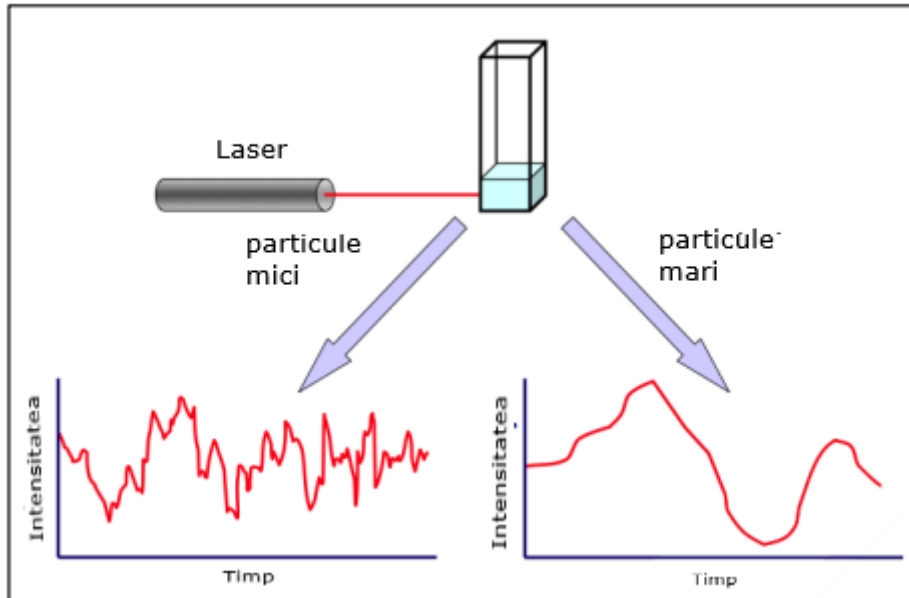
**Figura 3.1.** Reprezentarea schematică a semi-lățimii benzii (FWHM) [265,266]

### 3.2. Difuzia dinamică a luminii, DLS

Difuzia dinamică a luminii este o tehnică utilizată pe scară largă pentru a identifica dimensiunea nanoparticulelor aflate în suspensii coloidale, în domeniile nano și sub-micrometrice și este bazată pe fenomenul de difuzie a luminii [267]. Când particulele sunt dispersate într-un lichid, ele se află într-o continuă mișcare aleatorie, denumită mișcare Browniană, în care o particulă suferă schimbări aleatorii de poziție [268]. Această tehnică de măsurare mai este cunoscută și sub denumirea de spectroscopie de corelație fonică sau spectroscopie de corelație a fluorescenței (FCS) și permite calcularea coeficienților de difuzie asociați cu mișcarea browniană a particulelor dispersate într-un mediu lichid [269]. Proba este expusă la o radiație luminoasă monocromatică, iar un detector primește semnalul [270]. Prin metoda DLS se măsoară împrăștierea luminii funcție de timp, care combinată cu relația Stokes-



Einstein permite determinarea diametrului hidrodinamic al nanoparticulelor în soluție (Figura 3.2.) [266]



**Figura 3.2.** Prezentarea schematică a metodei DLS [266,271]

În principiu, în măsurătorile de tip DLS este necesară o concentrație relativ mică de nanoparticule pentru a evita împrăștierea multiplă a luminii [268]. Cu toate acestea, se cunoaște faptul că această tehnică de măsurare este mai fiabilă pentru particulele sferice [272]. Factorii care pot influența această tehnică de măsurare, afectând rezultatele măsurătorilor în ceea ce privește diametrul nanoparticulelor sunt: (i) concentrația suspensiei, (ii) forma geometrică a particulelor, (iii) stabilitatea coloidală și (iv) natura materialului cu care sunt acoperite particulele [267].

### 3.3. Potențialul zeta

Potențialul zeta sau potențialul electrocinetic, este diferența de potențial electric dintre sarcina electrică la nivelul suprafeței unei particule solide din mediul dispers și sarcina stratului electric difuz [273].

Pentru măsurătorile de potențial zeta, se aplică un câmp electric asupra eșantionului, iar mișcarea nanoparticulelor (mobilitate electroforetică) se măsoară utilizând un anemometru laser Doppler (tehnica de utilizare a deplasării Doppler într-un fascicul laser pentru a măsura viteza în fluxurile de fluide transparente sau semi-transparente) [274]. Potențialul zeta reprezintă un indicator cheie al stabilității coloizilor. Particulele încărcate puternic cu sarcini pozitive sau negative tind să se respingă între ele, formând soluții coloidale stabile care prezintă tendințe minore de aglomerare [267].

Nanoparticulele cu un potențial zeta cuprins între -10 și +10 mV sunt considerate ca fiind aproximativ neutre, în timp ce nanoparticulele cu un potențial zeta mai mare de +30 mV sau mai mic de -30 mV sunt considerate ca fiind puternic

cationice sau anionice și de asemenea aceste valori sunt reprezentative pentru soluțiile coloidale care prezintă o stabilitate mare [274], iar aceste sarcini (pozitive sau negative) ale nanoparticulelor se află în strânsă legătură cu valoarea pH-ului [267, 275]. Valorile mici ale potențialelor zeta (aproape de 0) determină flocularea coloizilor și corespund unor valori mai apropiate de punctul isoelectric al sistemului. [267].

### 3.4. Microscopia electronică de baleiaj, SEM

Microscopia electronică de baleiaj sau scanning, SEM reprezintă o tehnică des utilizată pentru determinarea morfologică a nanomaterialelor [36, 276].

Microscopul electronic de baleiaj este un microscop care produce imaginile probelor analizate prin scanarea suprafeței acestora cu un fascicul de electroni focalizat. Electronii interacționează cu atomii probelor, producând diverse semnale care conțin informații referitoare la topografia probei și compoziția chimică a acesteia [277, 278]. O parte din semnalele produse în urma interacțiunii electronilor primari (electronii fasciculului focalizat) cu specimenul analizat, sunt: electroni secundari, electroni retro-împrăștiați, electroni Auger, electroni absorbiți, catodo-luminiscentă, radiație X caracteristică [269, 278].

**Electronii primari** lovesc suprafața probei, cauzând ionizarea atomilor, ducând astfel la expulzarea electronilor slab legați din probă, aceștia fiind denumiți electroni secundari.

**Electronii secundari** au o energie scăzută, de regulă în jur de 3 – 5 eV, astfel că, ei nu se pot deplasa foarte departe de regiunea scanată, ci doar la o distanță de câțiva nanometri. Din această cauză electronii secundari poartă informații precise referitoare la topografia probei analizate [278].

**Electronii retro-împrăștiați.** Electronii retro-împrăștiați se definesc ca fiind electronii reflectați din probă prin împrăștiere elastică și care se îndepărtează de suprafața probei cu o energie mai mare de 50 eV. Acești electroni posedă atât informații referitoare la topografia probei, cât și date referitoare compoziția chimică a acesteia. [278, 279].

Comparativ cu electronii secundari, care provin de la suprafața materialului, electronii retro-împrăștiați provin din substrat, iar pentru acest motiv electronii retro-împrăștiați prezintă o rezoluție spațială mai proastă comparativ cu electronii secundari [279]. Cantitatea de electroni retro-împrăștiați este direct proporțională cu densitatea atomică a probei analizate [277].

**Alte tipuri de semnale.** Electronii Auger sunt produși în urma ionizării unui atom de către fasciculul de electroni și prin expulzarea unui electron de pe învelișul exterior. Acest electron expulzat prezintă o energie caracteristică și prin urmare poate fi utilizat pentru a obține informații chimice [278]. O parte din electronii primari sunt absorbiți în probă în urma pierderii treptate de energie, ca urmare a ciocnirilor neelastice cu atomii probei [269]. Radiația catodică rezultă în urma recombinației electronilor pentru a umple „golurile” rezultate în urma coliziunii electronilor primari cu proba analizată [278].

**Radiația X caracteristică** reprezintă un alt semnal produs de interacțiunea electronilor primari cu proba analizată. Această interacțiune rezultă atunci când un electron din învelișul interior al atomului probei analizate este expulzat datorită unei coliziuni cu un electron primar, părăsind atomul cu o energie cinetică pornind de la câțiva eV și ajungând până la câțiva keV, lăsând astfel atomul într-o stare excitată. Acesta electron din interiorul învelișului electronic este înlocuit de un electron de pe straturile exterioare, ducând astfel la „relaxarea” atomului, concomitent cu eliberarea

### 3.5. Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX,EDAX,EDS sau XEDS) 51

unei cantități de energie sub formă de radiație X, radiație specifică structurii atomice a elementului analizat [278, 280].

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

Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie este o metodă analitică calitativă utilizată pentru analiza elementală sau caracterizarea chimică a unei probe. Capacitatea de caracterizare a materialului se datorează în mare parte unui principiu fundamental și anume: fiecare element are o structură atomică unică, având, astfel, semnale unice în spectrul de raze X [281]. Așadar, atât numărul cât și energia razelor X emise de o probă analizată se pot măsura prin intermediul unui spectrometru cu dispersie de energie. Deoarece energia razelor X este caracteristică diferenței de energie dintre cei doi electroni (electronul expulzat și cel care a preluat locul electronului expulzat), dar și structurii atomice a elementului din care au fost emise, acest lucru permite determinarea compoziției elementale a probei analizate [282].

#### **3.6. Microscopia electronică de transmisie, TEM**

Microscopia electronică de transmisie, TEM, este o metodă frecvent utilizată în vederea caracterizării nanomaterialelor. TEM oferă imagini cu rezoluție ridicată și informații chimice detaliate până la o rezoluție de  $<1$  nm [283].

Microscopul electronic de transmisie oferă o rezoluție mai mare decât microscopul electronic de scanning, facilitând studiul structurii interioare, precum și analiza caracteristicilor la scară atomică (în interval de câțiva nanometri), dar există și dezavantaje, precum: (i) necesitatea secționării probelor în bucăți ultra-subțiri ( $<1$   $\mu\text{m}$ ) pentru a permite penetrarea electronilor; (ii) analiza TEM datorită tensiunii de accelerare mare, poate duce la deteriorarea probelor analizate; (iii) apariția diferitelor artefacte în imaginile prelevate, care pot rezulta în urma pregătirii probelor pentru analiză [284] etc.

Cu toate că microscopia electronică de transmisie prezintă aceste dezavantaje, ea reprezintă metoda de caracterizare esențială pentru materialele aflate la scară nanometrică, datorită capacității acesteia de a oferi informații utile în ceea ce privește structura cristalină [285], dimensiunea și forma geometrică a nanoparticulelor [286], cât și analiza elementală la scară nanometrică [287].

## PARTEA II. PARTEA EXPERIMENTALĂ. CONTRIBUȚII ORIGINALE

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.

**Obiectivul general** al tezei de doctorat a fost acela de a sintetiza prin metode chimice AgNPs. Scopul sintezei este de a obține AgNPs de dimensiuni și forme diferite cu aplicabilitate în diferite domenii.

**Obiectivele specifice** ale tezei de doctorat sunt: (i) sinteza AgNPs sferice 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 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; (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 masic precursor:agent reducător:agent stabilizator, pH-ul, timpul de ultrasonare, temperatura băii de ultrasonare necesare pentru obținerea unei stabilități maxime a nanoparticulelor preparate;
- stabilirea condițiilor optime de sinteză a AgNPs sferice prin *metoda fotochimică* și anume: raportul masic precursor:agent reducător:agent stabilizator, pH-ul, timpul de iradiere cu UV, distanța față de sursa de iradiere cu radiație UV necesare pentru obținerea unei stabilități maxime a nanoparticulelor preparate;
- stabilirea condițiilor optime de sinteză a nanoprismelor coloidale de AgNPs prin *reducere chimică* și anume: raportul masic precursor:agent reducător:agent stabilizator necesare pentru obținerea unei stabilități maxime a nanoparticulelor preparate;
- 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 un strat de 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 un strat de 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 tipuri 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 catalitice, prin funcționalizarea prin impregnare a aluminei cu AgNPs pentru degradarea fotochimică a colorantului Roșu de Congo.

## CAPITOLUL 4. SINTEZA SONOCHIMICĂ A AgNPs

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. În plus, polimerii naturali sunt extrem de importanți deoarece mulți dintre ei sunt biocompatibili și netoxici. Printre astfel de biomolecule se numără zaharoza, maltoza, chitosanul, guma arabică și extractele de plante, dar și amidonul solubil.

În general, amidonul solubil și soluția de azotat de argint pot fi preparate în mai multe etape: încălzire și agitare, apoi amestecarea azotatului de argint în soluție și reducerea ionilor metalici utilizând diverse surse de energie, cum ar fi încălzirea, autoclavarea, cuptorul cu microunde, ultrasonarea și iradierea fotochimică.

Una dintre contribuțiile originale din acest studiu 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.

### 4.1. Modul de lucru

În vederea sintezei AgNPs s-a utilizat amidonul solubil,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , (Starch soluble, p.a., Merck) atât ca agent reducător, cât și ca agent stabilizator, iar ca precursor pentru AgNPs s-a utilizat azotatul de argint,  $AgNO_3$ , (Silver Nitrate, p.a. Merck).

S-au stabilit condițiile optime de sinteză a AgNPs sferice prin *metoda sonochimică* și anume: raportul masic precursor:agent reducător:agent stabilizator, pH-ul, timpul de ultrasonare, temperatura băii de ultrasonare, astfel încât stabilitatea AgNPs să fie maximă.

Pentru a stabili *raportul masic optim precursor:agent reducător:agent stabilizator* s-a variat cantitatea de amidon solubil, menținându-se constantă cantitatea de  $AgNO_3$  astfel: raportul masic  $AgNO_3$ : amidon solubil = 1:1; 1:2; 1:3; 1:4 și 1:5 (raport masic, g/g). Pentru început amidonul solubil se dizolvă în 25 mL apă distilată și se amestecă timp de 30 minute la o temperatură de  $\sim 55^\circ C$  pentru o bună omogenizare. Apoi, se adaugă 5 mL soluție de  $AgNO_3$  50 g/L peste soluția de amidon solubil, amestecul astfel obținut se omogenizează pentru alte 10 minute la o temperatură de  $\sim 55^\circ C$  și un pH al masei de reacție egal cu 5. Proba s-a ultrasonat într-o baie de ultrasonare (SONOREX SUPER 10 P Bandelin), frecvența undelor fiind 35Hz și temperatură de lucru de  $25^\circ C$ .

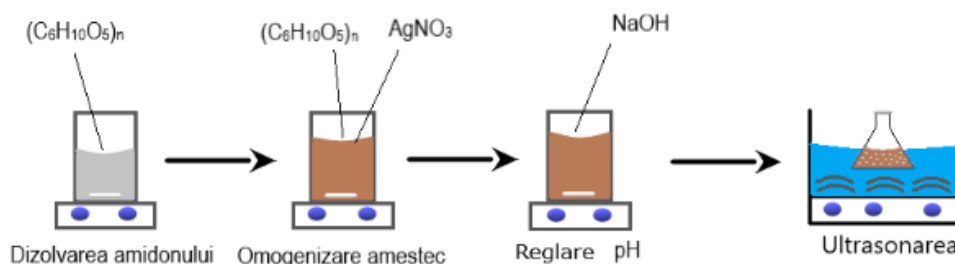
*pH-ul* inițial al *soluției* este  $\sim 5$ , iar pentru a stabili care este pH-ul optim pentru sinteză acesta s-a variat în intervalul 8 - 13, utilizând soluție de NaOH (fulgi, Chempur, p.a.), menținându-se constant raportul masic  $AgNO_3$ : amidon solubil = 1:4, timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura băii de ultrasonare  $80^\circ C$ .

Pentru a stabili *timpul optim de ultrasonare*, acesta se variază astfel: 30, 60, respectiv 90 minute, menținându-se constant raportul masic  $AgNO_3$ : amidon solubil = 1:4, pH-ul masei de reacție 5 și temperatura băii cu ultrasunete la  $80^\circ C$ .

Pentru a stabili *temperatura optimă a băii cu ultrasunete*, aceasta s-a modificat astfel:  $60^\circ C$ ,  $70^\circ C$ , respectiv  $80^\circ C$ , menținându-se constant raportul masic

AgNO<sub>3</sub>: amidon solubil=1:4, timpul de ultrasonare 60 minute și pH-ul masei de reacție 5.

Schema sintezei AgNPs este reprezentată în figura 4.1.



**Figura 4.1.** Reprezentarea schematică a sintezei AgNPs prin metoda sonochimică

Studiul asupra stabilității în timp a AgNPs s-a realizat trasând spectre la diferite intervale de timp (3 zile, 7 zile, 30 zile și 250 zile), utilizând spectrometria de adsorbție moleculară UV-Viz.

#### 4.2. Sinteza și caracterizarea AgNPs

Formarea soluțiilor coloidale prin reducerea sărurilor de argint implică două etape: (1) etapa formării nucleelor și (2) etapa creșterii acestora.

S-a stabilit faptul că dimensiunea și forma nanoparticulelor sintetizate depind foarte mult de aceste etape. În plus, pentru sinteza AgNPs monodisperse, cu distribuție uniformă a dimensiunii, este necesar ca toți germenii să se formeze în același timp. În acest caz, toate nucleele vor avea aceeași dimensiune sau dimensiuni apropiate și de asemenea, vor avea o creștere ulterioară asemănătoare. Nucleația inițială și creșterea ulterioară a germinilor inițiali pot fi controlate prin ajustarea parametrilor reacției, cum ar fi temperatura, pH-ul, raportul masic precursor: agent reducător: agent stabilizator [50,288 - 292].

Multe metode care vizează sinteza AgNPs utilizează o moleculă organică, ca de exemplu molecule de polimeri, acestea fiind importante pentru a interacționa cu particulele de argint oferindu-le stabilitate împotriva oxidării și aglomerării sau pot acționa doar ca matrice. Totodată, ca urmare a lanțului lor lung pot stabiliza nanoparticulele [293]. Polimerii organici naturali utilizați în acest sens sunt zaharoza, maltoza, chitosanul, guma arabică sau extracte din plante, dar și amidonul solubil. Acesta din urmă este un biopolimer prietenos cu mediul, dar și ieftin.

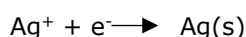
Ținta acestui studiu a fost sinteza AgNPs, utilizând ca agent reducător, dar și agent stabilizator amidonul solubil. În studiul actual s-a dezvoltat o metodă, care nu implică niciun agent de reducere suplimentar. Ultrasonarea este o metodă eficientă pentru prepararea acestui coloid deoarece generează căldură, dizolvă amidonul și amestecă/dispersează azotatul de argint și îl reduce eficient.

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" lanțurilor, urmată de degradarea macromoleculelor, ducând la obținerea unor fragmente mai mici, crescându-i solubilitatea și capacitatea de reducere necesară pentru obținerea AgNPs [294,295].

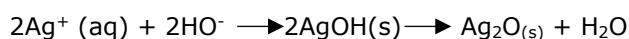
## 56 CAPITOLUL 4. SINTEZA SONOCHIMICĂ A AgNPs

---

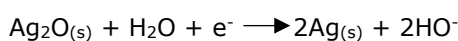
Amidonul solubil este compus în principal din amiloză (10–30%) și amilopectină (70–90%) [295]. Prin creșterea pH-ului, grupările de amilopectină se sparg în fragmente de glucoză, care posedă abilitatea de a reduce ionii de argint [294]. Reacția specifică reducerii argintului este:



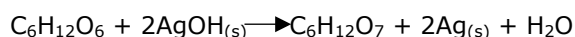
În intervalul de pH 7-8 începe hidroliza ionilor de argint, conform reacției:



urmată de reducerea ionilor de argint este:



Reacția globală este:



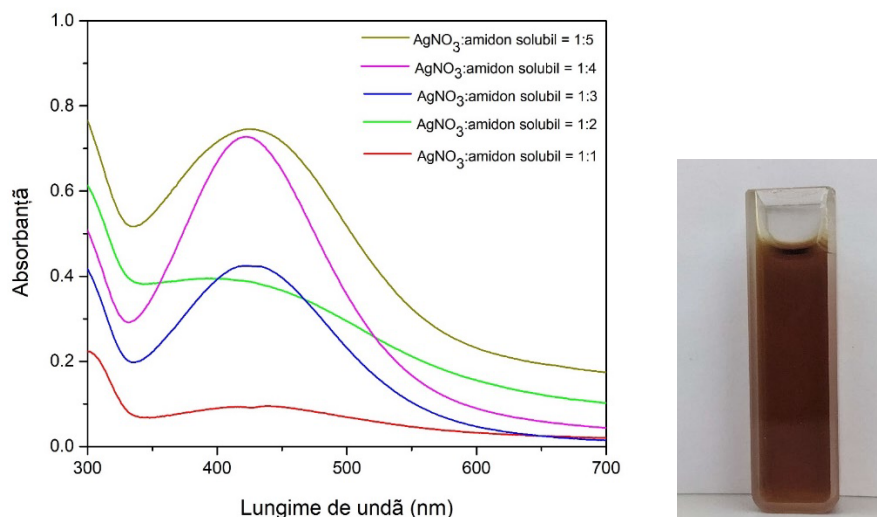
Probele cu AgNPs obținute au fost caracterizate fizico-chimic prin spectrometria de adsorbție moleculară UV-Viz, utilizând spectrofotometrul Varian Cary 50, microscopie electronică de scanning, SEM, spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX, utilizând microscopul electronic Quanta FEG 250 Scanning Electron Microscope, prin microscopie electronică de transmisie TEM, utilizând JEOL JEM-2100 și spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR, utilizând Bruker Platinum ATR-QL Diamond spectrometer. S-a determinat de asemenea și potențialul zeta al particulelor coloidale utilizând Zeta Meter, Inc., Staunton, VA, USA.

Pentru a pune în evidență prezența nanoparticulelor de argint (AgNPs), dar și pentru a stabili condițiile optime de sinteză și anume: raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil, pH-ul, timpul de ultrasonare, temperatura în baia de ultrasonare și stabilitatea AgNPs s-au înregistrat spectre UV-Viz în intervalul 300-700 nm. Funcție de pH s-a determinat, de asemenea, și potențialul zeta al particulelor coloidale.

### 4.2.1. Influența raportului masic $\text{AgNO}_3$ :agent reducător-stabilizator asupra sintezei AgNPs

Pentru a evidenția importanța variației cantității de amidon solubil în procesul de sinteză a AgNPs prin metoda sonochimică s-au înregistrat spectre UV-Vis la rapoarte masice diferite  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil (Figura 4.2.), care este în acest caz agent reducător, dar și agent stabilizator.





**Figura 4.2.** Influența raportului masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil asupra sintezei AgNPs; timp 60 minute, temperatură în baia de ultrasonare  $80^\circ\text{C}$  și  $\text{pH}=5,2$  [263]

Conform rezonanței plasmonice de suprafață (SPR) existentă la lungimea de undă  $\lambda \sim 420$  nm, se confirmă prezența preponderentă a AgNPs sferice [182, 185, 263, 264], fapt susținut și de culoarea brună a soluțiilor, culoare specifică excitării rezonanței plasmonice de suprafață a AgNPs sferice [296, 297].

Totodată putem afirma faptul că, simultan cu creșterea raportului masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil, respectiv a creșterii cantității de amidon solubil, crește concentrația de AgNPs. Această concluzie este susținută de faptul că absorbanta crește. [261, 263].

Valorile semi-lățimii benzii (lățimea benzii măsurată la jumătatea înălțimii, FWHM (full width at half maximum)) sunt obținute prin intermediul soft-ului OriginPro 9, utilizând ecuația de tip Gaussian [298]:

$$y = y_0 + \frac{A e^{-\frac{4 \ln(2)(x-x_c)^2}{w^2}}}{w \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln(2)}}}$$

Valorile FWHM se găsesc prezentate în Tabelul 4.1. și indică faptul că, materialul sintetizat utilizând raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil = 1:4, a cărui FWHM este 134 nm, prezintă cea mai mare monodispersitate a AgNPs [263], pe când în cazul materialului sintetizat utilizând raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil = 1:5, pe lângă faptul că prezintă un FWHM mai mare (178 nm), rămâne amidon nereacționat după finalizarea sintezei, fiind în exces.

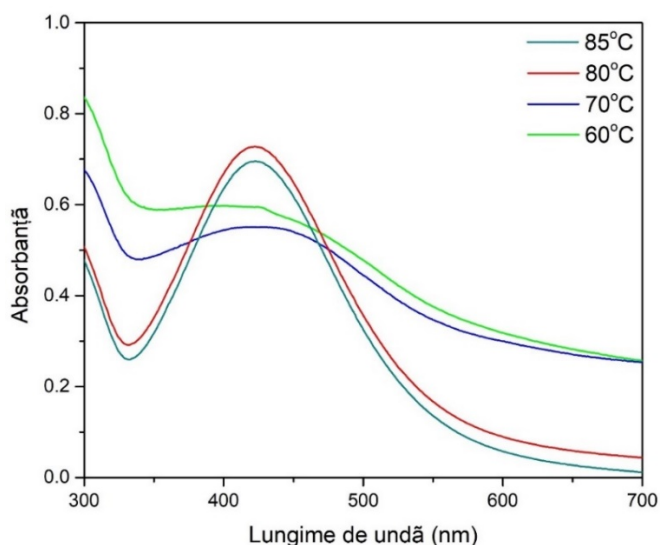
**Tabel 4.1.** Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian pentru diferite rapoarte masice  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil utilizate în sinteza AgNPs

Raportul masic $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil	Valorile semi-lățimii benzii, FWHM, nm	Coefficientul de determinare, $R^2$
1:1	176	0,99664
1:2	185	0,99584
1:3	148	0,99857
<b>1:4</b>	<b>134</b>	<b>0,99728</b>
1:5	178	0,99813

Așadar, **studiile ulterioare s-au efectuat la raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil= 1:4.**

#### 4.2.2. Influența temperaturii în baia cu ultrasunete asupra sintezei AgNPs

În vederea stabilirii temperaturii optime de ultrasonare pentru sinteza AgNPs s-au înregistrat spectrele UV-Viz prezentate în Figura 4.3., variindu-se temperatura în baia cu ultrasunete.

**Figura 4.3.** Influența temperaturii în baia cu ultrasunete asupra sintezei AgNPs la raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil= 1:4; timp 60 minute și pH=5

Din spectrele rezultate se observă faptul că temperatura în baia cu ultrasunete are un rol important în sinteza AgNPs. Astfel, odată cu creșterea temperaturii băii de ultrasonare, absorbanta materialelor crește. De asemenea, putem afirma faptul că, odată cu creșterea absorbantei crește și concentrația de AgNPs [261,263]. Din rezultatele obținute mai reiese faptul că, temperatura crescută poate "accelera" sinteza, prin creșterea vitezei reacțiilor de reducere a precursorului de AgNPs, obținând așadar atât o concentrație mai mare de nanoparticule, cât și o

## 4.2. Sinteza și caracterizarea AgNPs 59

monodispersitate mai bună. Creșterea absorbantei are loc până la 80°C. La temperaturi mai mari de 80°C, absorbanta și FWHM scad (Tabelul 4.2.), indicând de asemenea o scădere a concentrației de AgNPs, dovedindu-se faptul că nu este necesară o temperatură mai mare de 80°C.

**Tabel 4.2.** Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian pentru temperaturi diferite ale băii cu ultrasunete utilizate în sinteza AgNPs

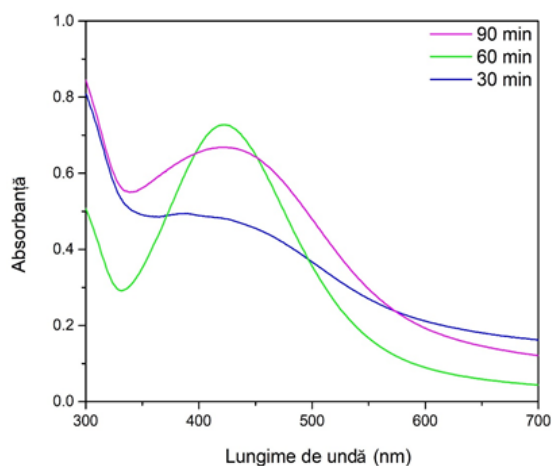
Temperatura, °C	Valorile semi-lățimii benzii, FWHM, nm	Coeficientul de determinare, R <sup>2</sup>
60	254	0,99766
70	203	0,99529
<b>80</b>	<b>133</b>	<b>0,99751</b>
85	135	0,99671

Se observă din datele prezentate în Tabelul 4.2. faptul că materialul obținut la 80°C (R<sup>2</sup> 0,99751), prezintă FWHM mai mic, având valoarea de 133 nm, ceea ce confirmă o creștere a monodispersității [263, 299]. Această creștere se datorează faptului că la o temperatură mai mare este facilitată hidroliza amidonului prin depolimerizarea acestuia [300, 301]. De asemenea, sonoliza apei produce radicali hidroxil liberi, care se amestecă intens și difuzează în soluție inducând astfel degradarea amidonului, ceea ce determină modificări chimice ale acestuia [302, 303]. Așadar, hidroliza "accelerată" a amidonului duce la creșterea concentrației glucozei în soluție, ceea ce conduce la reducerea completă și rapidă a AgNO<sub>3</sub> obținându-se o soluție cu monodispersitate mai mare [304,305].

**În concluzie, temperatura optimă în baia cu ultrasunete este de 80°C.**

### 4.2.3. Influența timpului de ultrasonare asupra sintezei AgNPs

Pentru a pune în evidență influența timpului de ultrasonare, s-au trasat spectrele UV-Viz prezentate în Figura 4.4.



**Figura 4.4.** Influența timpului de ultrasonare asupra sintezei AgNPs; raportul masic AgNO<sub>3</sub>: amidon solubil= 1:4; temperatura în baia cu ultrasunete 80°C și pH=5

Datele privind valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian pentru timpi diferiți de ultrasonare utilizate pentru sinteza AgNPs sunt prezentate în Tabelul 4.3.

**Tabel 4.3.** Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian pentru timpi diferiți de ultrasonare utilizați în sinteza AgNPs

Timpi de ultrasonare, minute	Valorile semi-lățimii benzii, FWHM, nm	Coeficientul de determinare, $R^2$
30	252	0,99879
<b>60</b>	<b>133</b>	<b>0,99752</b>
90	216	0,99724

Din spectrele obținute rezultă faptul că absorbanta pentru proba ultrasonată timp de 30 de minute este mică, totodată FWHM este mare, având valoarea de 252 nm, în urma fitării de tip Gaussian,  $R^2 = 0,99879$ . În soluție poate rămâne prezent amidon nereacționat. Proba care a fost ultrasonată timp de 60 de minute prezintă un FWHM de 133 nm, în urma fitării Gaussiene se obține o valoare a coeficientului de corelație  $R^2 = 0,99752$ , indicându-ne faptul că, AgNPs prezintă o monodispersitate mult mai bună [263, 299] comparativ cu celelalte probe. Absorbanta este mare, dovedind faptul că și concentrația AgNPs este mare [261,263].

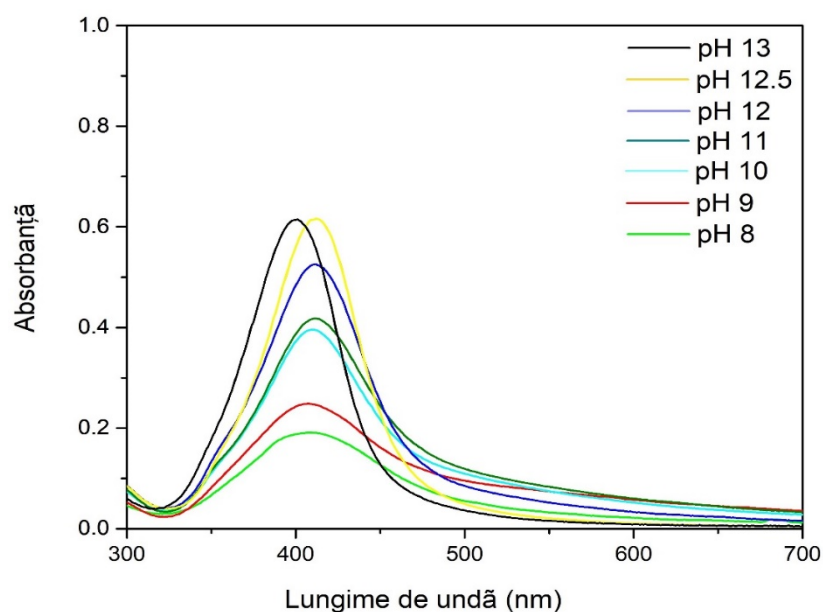
În cazul probei care a fost ultrasonată timp de 90 de minute, FWHM este 216 nm, în urma fitării Gaussiene se obține o valoare a coeficientului de corelație  $R^2 = 0,99724$  și absorbanta este mai mică, comparativ cu spectrul probei ultrasonate timp de 60 de minute, fapt pentru care studiile ulterioare au fost efectuate la un timp de ultrasonare de 60 de minute.

#### 4.2.4. Influența pH-ului asupra sintezei AgNPs [294]

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 în intervalul 8 - 13 fiind prezentate în Figura 4.5.

Banda de absorbție în domeniul vizibil prezent în intervalul 350 nm - 550 nm este specifică AgNPs, SPR-ul fiind la lungimi de undă diferite, funcție de pH [292], aceasta indicând formarea AgNPs. Se poate observa faptul că odată cu creșterea pH-ului (creșterea cantității de NaOH), crește intensitatea absorbției, ceea ce indică o creștere a concentrației de AgNPs [263]. Absorbanta rămâne aproximativ constantă începând cu pH=12,5. Înălțimea remarcabilă a vârfului indică faptul că, sunt cantități mari de ioni de argint reduse [293]. Totodată, întrucât SPR-urile au formă specifică curbei Gaussiene, începând cu pH>10 se poate afirma faptul că dimensiunile particulelor sunt distribuite uniform [306]. Este posibilă controlarea sintezei și stabilizarea particulelor prin adăugarea de NaOH, când simultan cu reglarea pH-ului masei de reacție, se produc și schimbări ale cineticii sintezei prin îmbunătățirea oxidării grupărilor hidroxil din structura amidonului, ceea ce determină o reducere accelerată a argintului în soluție [295, 307].



**Figura 4.5.** Influenta pH-ului asupra sintezei AgNPs raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil= 1:4; temperatura în baia cu ultrasunete  $80^\circ\text{C}$  și timpul de ultrasonare 60 minute [294]

La  $\text{pH} > 10$ , se formează  $\text{AgOH}$  și  $\text{Ag}_2\text{O}$ , aceștia reducându-se mai ușor, ceea ce determină o creștere a concentrației AgNPs.

De asemenea, se mai observă faptul că FWHM scade odată cu creșterea concentrației de  $\text{NaOH}$ , respectiv creșterea pH-ului, datele astfel obținute fiind prezentate în Tabelul 4.4.

**Tabel 4.4.** Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de pH-ul de sinteză a AgNPs

pH-ul	Valorile semi-lățimii benzii, FWHM, nm	Coeficientul de determinare, $R^2$
8	92	0,98358
9	79	0,93548
10	71,6	0,97346
11	72	0,97076
12	71,8	0,99382
12,5	66	0,99492
<b>13</b>	<b>63</b>	<b>0,99617</b>

De asemenea, se observă faptul că FWHM scade odată cu creșterea concentrației de  $\text{NaOH}$ , implicit creșterea pH-ului, având valorile de: 92 nm (în urma fitării Gaussiene se obține o valoare a coeficientului de corelație  $R^2 = 0,98358$ ) pentru o valoare a pH-ului = 8, iar la 63 nm (în urma fitării Gaussiene, se obține o valoare a coeficientului de corelație  $R^2 = 0,99617$ ) pentru o valoare a pH-ului = 13. Acest lucru evidențiază faptul că odată cu creșterea pH-ului, crește și gradul de monodispersitate al AgNPs sintetizate [263].

#### 62 CAPITOLUL 4. SINTEZA SONOCHIMICĂ A AgNPs

Totodată din spectrele trasate rezultă și faptul că proba sintetizată la pH=12,5 are rezonanță plasmonică de suprafață (SPR), la lungimea de undă,  $\lambda=412$  nm, pe când proba sintetizată la pH=13 are SPR la  $\lambda=401$  nm, indicându-ne astfel faptul că proba sintetizată la pH=13 este formată din nanoparticule cu dimensiuni mai mici.

La pH ridicat, are loc formarea AgOH și Ag<sub>2</sub>O, aceștia reducându-se mai ușor, cu viteză mai mare, ceea ce determină o creștere a concentrației AgNPs și formarea particulelor cu dimensiuni mici.

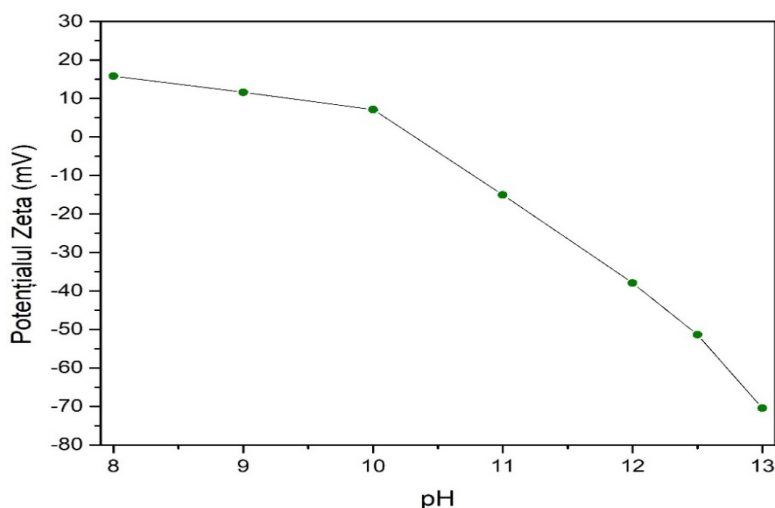
Așadar, o concentrație mai mare de NaOH, respectiv un pH mai mare facilitează reducerea mai rapidă și completă a AgNO<sub>3</sub>, ducând la obținerea unei concentrații mai mari de AgNPs cu monodispersitate mai mare, dar și la obținerea unor AgNPs cu dimensiuni mai mici.

În concluzie, pH-ul optim pentru sinteza AgNPs este pH=13.

Evaluarea electrocinetică (potențial Zeta) a AgNPs funcție de valoarea pH-ului, respectiv a cantității de NaOH și efectul acestuia asupra dimensiunii particulelor coloidale este prezentată în Tabelul 4.5. și Figura 4.6.

**Tabel 4.5.** Potențialul Zeta a AgNPs funcție de valoarea pH-ului, respectiv a cantității de NaOH [294]

pH	Conductivitate ( $\mu\text{S/cm}$ )	Potențial Zeta (mV)	Dimensiunea AgNPs (nm)
8	63,8	+15,85	20
9	83,8	+11,60	23
10	70,3	+7,14	24
11	64,0	-15,05	25
12	94,1	-37,93	12
12,5	224	-51,36	10
13	1438	-70,48	10

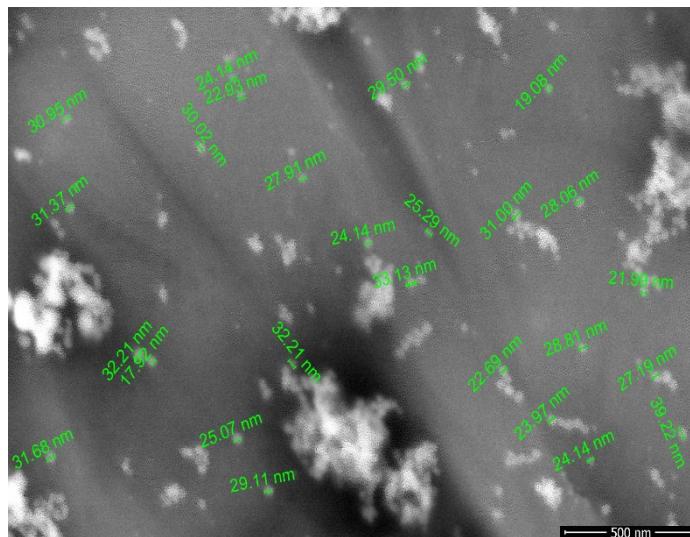


**Figura 4.6.** Dependența potențialului Zeta de pH-ul masei de reacție

## 4.2. Sinteza și caracterizarea AgNPs 63

Din rezultatele obținute se constată faptul că, odată cu creșterea cantității NaOH, respectiv creșterea pH-ului, crește potențialului Zeta în valoare absolută și totodată și sarcina electrică a AgNPs. 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, prezentând 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 COO<sup>-</sup>, care se fixează de suprafața AgNPs, conferindu-le o încărcare puternic negativă, realizându-se astfel respingerea electrostatică dintre particule, menținându-le în dispersie [308 - 310].

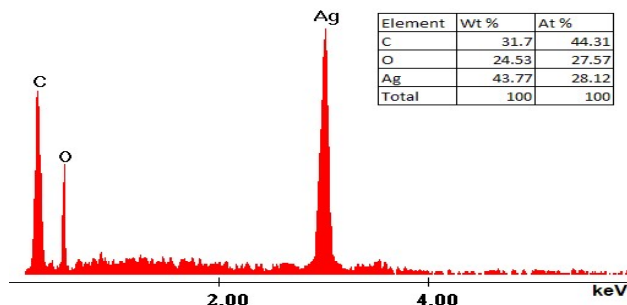
Valorile negative ale potențialului Zeta pot fi determinate și de prezența OH<sup>-</sup> în sfera de coordinare a AgNPs. Imaginea obținută prin microscopia electronică de scanning, SEM, pentru materialul sintetizat în condiții optime este prezentată în Figura 4.7.



**Figura 4.7.** Microscopie electronică de scanning, SEM, pentru materialul sintetizat în condiții optime (raport masic AgNO<sub>3</sub>: amidon solubil=1:4, pH=13, timp de ultrasonare 60 minute, temperatura în baia cu ultrasunete 80°C) [294]

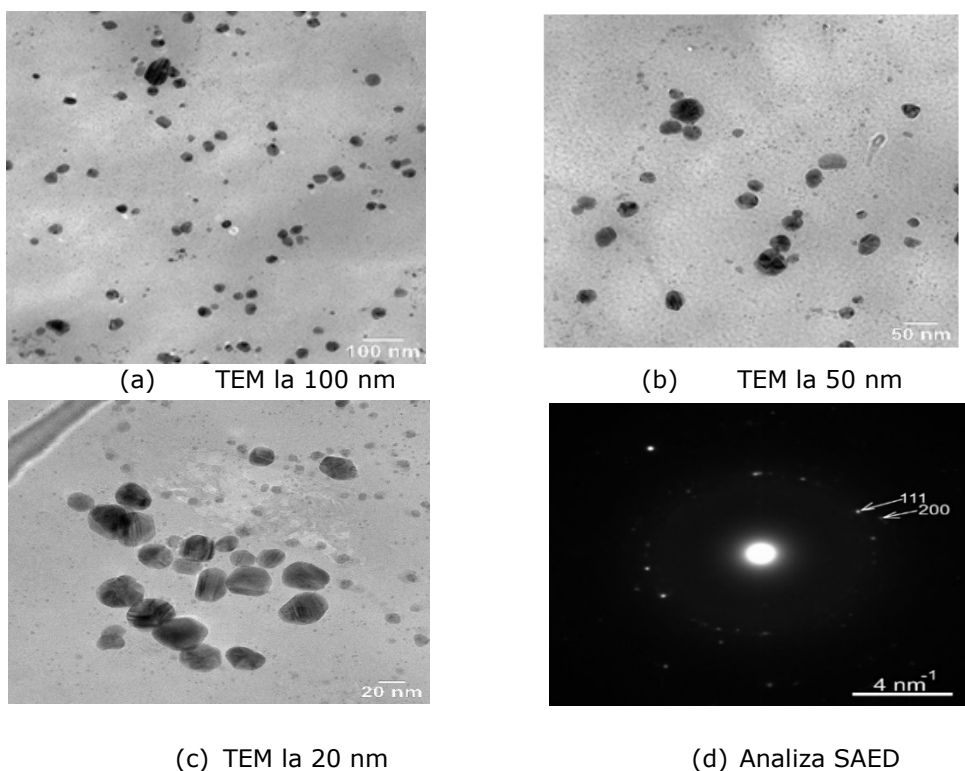
Din imaginile SEM (Figura 4.7.) se poate observa faptul că AgNPs sunt sferice, dispersate sau aglomerate neomogen, dimensiunile lor variind între 20 nm și 40 nm.

În spectrul de raze X cu dispersie de energie, EDX, (Figura 4.8.) se evidențiază prezența peak-ului specific argintului, care confirmă formarea AgNPs. Prezența C și O poate fi atribuită grupărilor carbonil și carboxil existente în masa de reacție. Cantitatea mai mare de carbon se datorează și metodei de pregătire a probei (depunerea soluției cu AgNPs pe o bandă de carbon).



**Figura 4.8.** Spectrul de raze X cu dispersie de energie, EDX, pentru materialul sintetizat în condiții optime (raport masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil=1:4, pH=13, timp de ultrasunare 60 minute, temperatura în baia cu ultrasunete  $80^\circ\text{C}$ ) [294]

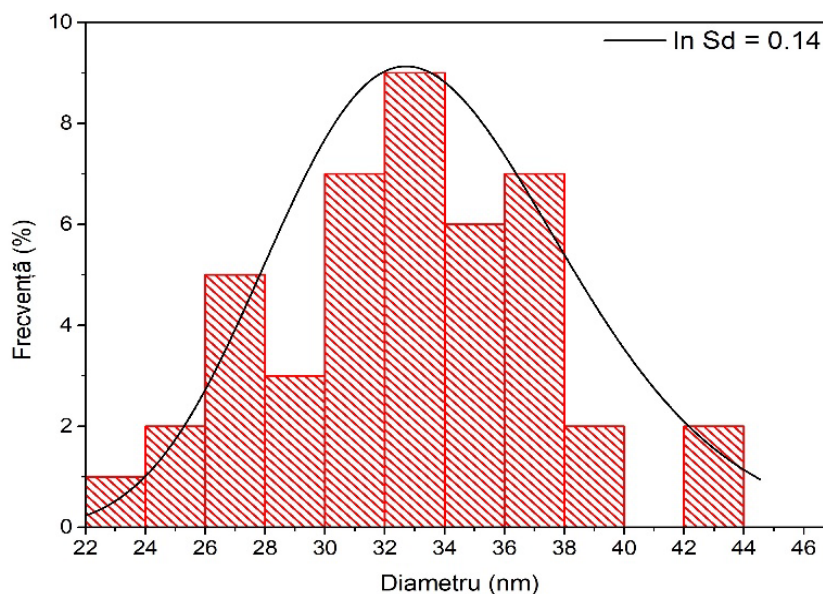
În vederea caracterizării morfologiei materialului sintetizat în condiții optime, s-au realizat spectre utilizând microscopia electronică de transmisie convențională (TEM), cât și microscopia electronică de transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM), (Figurile 4.9.a.- 4.9.c), iar pentru analiză cristalografică a AgNPs s-a utilizat difracția de electroni pe arie selectată (SAED), Figura 4.9.d.



**Figura 4.9.** Microscopie electronică de transmisie, TEM (a-c) și analiza SAED (d) pentru materialul sintetizat în condiții optime (raport masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil=1:4, pH=13, timp de ultrasunare 60 minute, temperatura în baia cu ultrasunete  $80^\circ\text{C}$ )



Din micrografiile TEM se observă faptul că, forma geometrică a AgNPs este cvasi-sferică (lucru confirmat de asemenea și de analiza UV-Viz). Din analiza SAED se poate observa faptul că cele mai intense puncte de difracție corespund planurilor cristalografice (111) și (200), care sunt specifice structurii cristaline cubice centrate a argintului. În Figura 4.10. este prezentată distribuția dimensiunii AgNPs.

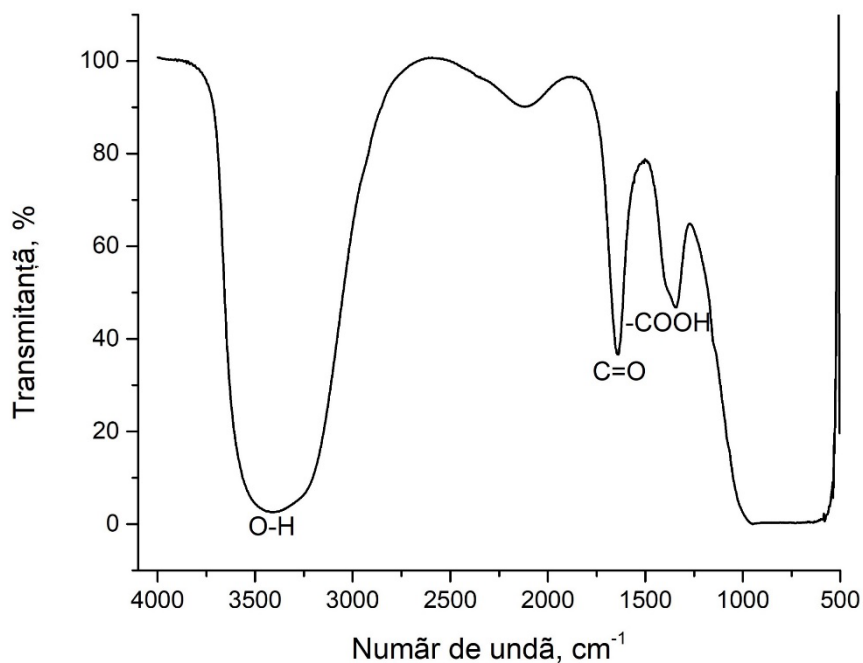


**Figura 4.10.** Distribuția dimensiunii AgNPs pentru materialul sintetizat în condiții optime (raport masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil=1:4, pH=13, timp de ultrasonare 60 minute, temperatura în baia cu ultrasunete 80°C)

Din rezultatele obținute se poate observa faptul că, AgNPs predominante sunt particulele cu dimensiunea de 33 nm, dar și faptul că pe lângă acestea mai sunt prezente și alte particule cu dimensiuni mai grosiere, de 43 nm, cât și particule cu dimensiuni mai fine, de 23 nm.

În Figura 4.11. se prezintă spectrul FT-IR realizat pentru materialul sintetizat în condițiile optime. Din figura 4.11. se poate observa faptul că, în intervalul numărului de undă  $3200\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$  apare o bandă specifică vibrației legăturii O-H. La numărul de undă  $1645\text{ cm}^{-1}$  apare o bandă specifică vibrației legăturii C=O.

La numărul de undă  $1352\text{ cm}^{-1}$  apare banda vibrației grupării carboxil, -COOH.



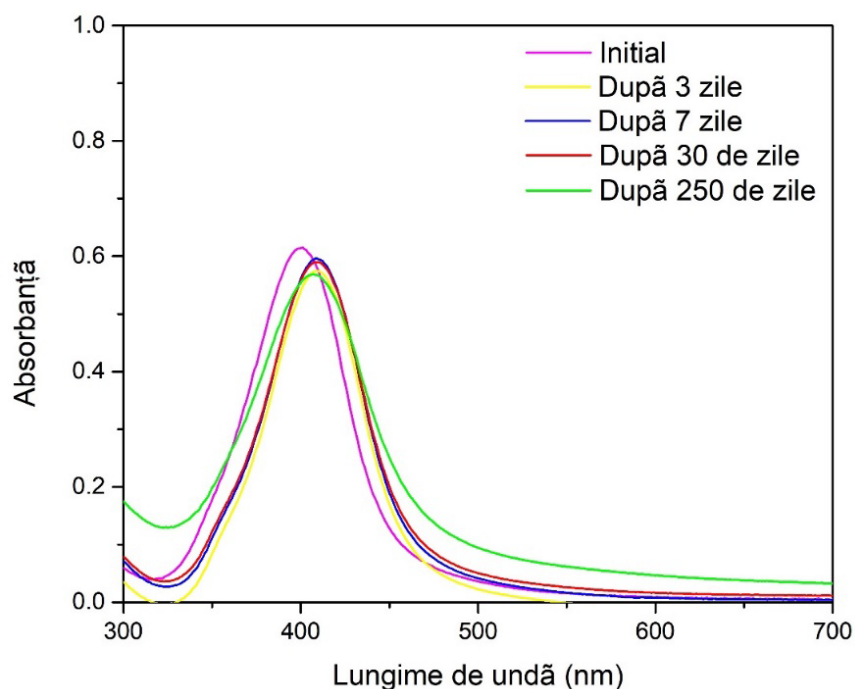
**Figura 4.11.** Spectrul FT-IR pentru materialul sintetizat în condiții optime (raport masic AgNO<sub>3</sub>: amidon=1:4, pH=13, timp de ultrasonare 60 minute, temperatura în baia cu ultrasunete 80°C)

### 4.3. Studiu asupra stabilității AgNPs

Cunoașterea stabilității AgNPs este foarte importantă pentru a stabili aplicațiile acestora. Stabilitatea particulelor coloidale depinde de sarcina electrică, sarcină care este condiționată de adsorbția ionilor și moleculelor pe suprafața fazei disperse.

În Figura 4.12. sunt prezentate spectre UV-Vis la diferite intervale de timp, pentru materialul sintetizat în condiții optime (raport masic AgNO<sub>3</sub>: amidon=1:4, pH = 13, timp de ultrasonare de 60 minute, temperatura în baia cu ultrasunete 80°C).

Din spectrele UV-Viz înregistrate după 3, 7, 30 și 250 zile se observă faptul că deși apar modificări ale rezonanței plasmonice de suprafață (SPR) a materialului și anume: inițial,  $\lambda$  este 401 nm, iar după 250 de zile  $\lambda$  este 407 nm, ceea ce indică o schimbare în morfologia materialului, aceste modificări nu sunt semnificative, materialul sintetizat în condiții optime fiind stabil și după 250 zile.



**Figura 4.12.** Studiul asupra stabilității AgNPs pentru materialul sintetizat în condiții optime (raport masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil=1:4, pH=13, timp de ultrasonare 60 minute, temperatura în baia cu ultrasunete 80°C)

De asemenea, s-au realizat fitări de tip Gaussian, în vederea determinării FWHM, fiind prezentate în Tabelul 4.6.

**Tabel 4.6.** Valoriile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de stabilitatea AgNPs

Intervalul de timp, zile	Valoriile semi-lățimii benzii FWHM, nm	Coeficientul de determinare, $R^2$
Inițial	63	0,99617
După 3 zile	63	0,99577
După 7 zile	64	0,99625
După 30 de zile	64	0,99643
După 250 de zile	70	0,99766

FWHM nu a suferit modificări semnificative după 250 zile, fapt ce demonstrează că materialul sintetizat prin metoda sonochimică, în condiții optime (raport masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon=1:4, pH=13, timp de ultrasonare 60 minute, temperatura în baia cu ultrasunete 80°C) prezintă stabilitate bună, acesta păstrându-și dispersitatea.

#### 4.4. Concluzii

În acest capitol s-a studiat o metodă simplă, curată, economică, nontoxică și prietenoasă cu mediul, prin care s-a sintetizat AgNPs. Aceasta este **metoda sonochimică**, iar amidonul este utilizat ca agent stabilizator și agent reducător. Ultrasonarea este o metodă eficientă pentru prepararea acestui material deoarece generează căldură, dizolvă amidonul și amestecă/dispersează azotatul de argint permițând reducerea eficientă a ionilor de argint.

S-au stabilit condițiile optime de sinteză și anume: raportul masic precursor: agent reducător-stabilizator, pH-ul masei de reacție, timpul de ultrasonare, temperatura băii cu ultrasunete 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 în vederea reducerii ionilor de argint. Așadar, creșterea pH-ului duce la o creștere a solubilității amidonului, prin "ruperea" granulelor, urmată de degradarea macromoleculilor 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 rapoarte masice diferite AgNO<sub>3</sub>: 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 masic AgNO<sub>3</sub>: amidon solubil, respectiv a creșterea 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 benzii (FWHM-full width at half maximum), obținută utilizând fitări de tip Gaussian, indică faptul că, **materialul sintetizat utilizând raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon solubil= 1:4 prezintă cea mai mare monodispersitate a nanoparticulelor** (FWHM-134 nm), pe când în cazul materialului sintetizat la raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : 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. Această creștere a absorbantei și scădere a FWHM se datorează atât faptului că o valoare mai ridicată a temperaturii 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 este de 80°C.**

Din spectrele UV-Vis 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, decât la 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 aflat în intervalul 350 nm - 550 nm este specifică AgNPs, 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 benzile de absorbție 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 localizată, LSPR, la lungimea de undă,  $\lambda = 412$  nm, pe când proba sintetizată la  $\text{pH} = 13$  are LSPR 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 de NaOH utilizat, respectiv creșterea pH-ului, crește în valoare absolută potențialul Zeta

#### 70 CAPITOLUL 4. SINTEZA SONOCHIMICĂ A AgNPs

---

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, ceea ce conduce la apariția grupărilor C=O și  $\text{-COO}^-$  care se fixează de suprafața AgNPs, conferindu-le o încărcare puternic negativă, realizându-se astfel respingerea electrostatică dintre nanoparticule, ceea ce le menține în stare dispersată. La pH ridicat, are loc formarea AgOH și Ag<sub>2</sub>O, 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 AgNO<sub>3</sub>: amidon = 1:4; pH=13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C.**

În vederea caracterizării morfologice a AgNPs s-a utilizat microscopia electronică de baleiaj (SEM), iar pentru a evidenția prezența AgNPs s-a utilizat spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX). 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 morfologice a materialului sintetizat în condiții optime, s-au realizat determinări utilizând microscopia electronică de transmisie convențională (TEM) 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.

Pe baza rezultatelor 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, dar și particule cu dimensiuni mai fine, de 23 nm.

Din spectrul FT-IR s-a observat faptul că se regăsește banda specifică vibrației grupării carboxil,  $\text{-COOH}$ , și carbonil, C=O. Aceste vibrații se datorează prezenței grupărilor carboxil și carbonil pe suprafața AgNPs.

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

## CAPITOLUL 5. SINTEZA FOTOCHIMICĂ A AgNPs

AgNPs susțin progresele tehnologice datorită proprietăților lor unice și aplicabilității lor în diverse domenii, cum ar fi biomedicină, cataliză, mediu, energie și electronică. Acest fapt declanșează o creștere de amploare a cererii lor. La rândul lor, oamenii de știință caută metode ușoare pentru sinteza acestor nanoparticule cu caracteristici dorite și anume morfologia, compoziția, stabilitatea coloidală și chimia suprafeței.

Apariția proceselor fotochimice a permis producerea ușoară, rapidă și eficientă a nanoparticulelor metalice cu proprietăți controlate fără utilizarea de reactivi chimici toxici sau echipamente sofisticate. În acest capitol se prezintă 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.

### 5.1. Modul de lucru

În vederea sintezei fotochimice a AgNPs s-a utilizat ca agent precursor pentru particulele coloidale de AgNPs, azotatul de argint,  $\text{AgNO}_3$ , (Silver Nitrate, p.a. Merck), ca agent stabilizator și reducător citratul trisodic, TSC, ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  ACS reagent, >99% puritate), iar ca sursă de iradiere cu radiații UV, o lampă cu UV, (Tungsram cu puterea de 18W, având puterea UV – 6W și lungimea de undă,  $\lambda$ , de 254 nm).

S-au stabilit condițiile optime de sinteză a AgNPs sferice prin *metoda fotochimică* și anume: raportul masic precursor: agent reducător, timpul de iradiere cu UV, distanța față de sursa de iradiere cu UV, pH-ul astfel încât să se obțină stabilitate maximă a AgNPs.

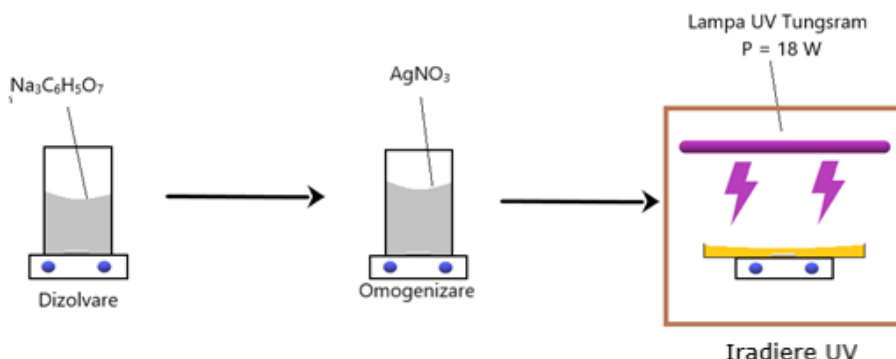
Pentru a stabili *raportul masic precursor:agent reducător/stabilizator* s-a variat cantitatea de citrat trisodic, TSC, menținându-se constantă cantitatea de  $\text{AgNO}_3$  astfel:  $\text{AgNO}_3$ : TSC= 1:6; 1:7 și 1:8 (raport masic, g/g). În prima etapă TSC se dizolvă în 30 mL apă distilată și se amestecă timp de 5 minute la  $\sim 25^\circ\text{C}$  pentru omogenizare. În etapa următoare se adaugă prin picurare 1 mL soluție de  $\text{AgNO}_3$  50 g/L peste soluția de TSC și se omogenizează încă 5 minute la  $\sim 25^\circ\text{C}$ . pH-ul masei de reacție este 8. Soluția a fost transvazată într-o cutie Petri (pentru a facilita penetrarea radiației UV prin volumul soluției) și sub agitare continuă proba este iradiată cu UV.

Pentru a stabili *timpul optim de iradiere cu UV*, acesta se variază astfel: 30, 60, respectiv 90 minute, menținându-se constant raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : TSC=1:7, pH=8 și distanța dintre sursa de iradiere cu UV și probă 3,5 cm.

Pentru a stabili *distanța optimă dintre sursa de iradiere cu UV și probă*, aceasta s-a modificat astfel: 3,5 cm, 7 cm, respectiv 10 cm, menținându-se constant raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : TSC=1:7, pH=8 și timpul de iradiere cu UV 60 minute.

pH-ul inițial al soluției a fost 8, iar pentru a stabili care este *pH-ul optim* pentru sinteză acesta s-a variat în intervalul 8 - 11, utilizând soluție de NaOH, menținându-se constant raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : TSC=1:7, timpul de iradiere cu UV 60 minute și distanța dintre sursa de iradiere cu UV și probă 3,5 cm.

Schema sintezei fotochimice a AgNPs este reprezentată în Figura 5.1.



**Figura 5.1.** Reprezentarea schematică a sintezei fotochimice a AgNPs

Studiul asupra stabilității în timp a AgNPs s-a realizat înregistrând spectre la diferite intervale de timp (3, 7, 14, 30 și respectiv 610 zile), utilizând spectrometrie în UV-Viz.

## 5.2. Sinteza și caracterizarea AgNPs

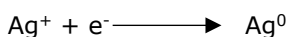
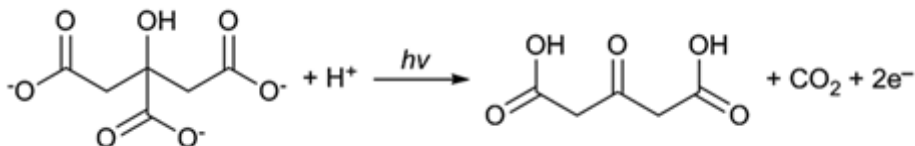
Sinteza AgNPs utilizează, în general, mai mulți reactivi inițiali, cum ar fi precursorul argintului (sare sau complex), agentul reducător și, uneori, agentul de stabilizare [311, 312].

Procesul fotochimic presupune reducerea precursorului, argintului, de la valența +1 ( $\text{Ag}^+$ ) la starea de valență zero ( $\text{Ag}^0$ ) prin acțiunea fotocatalitică a agentului reducător, TSC [313, 314].  $\text{Ag}^0$  formează centre de nucleație sau nuclee care ulterior cresc și se agregă pentru a da naștere la AgNPs [315,316].

Agenții stabilizatori sunt importanți, deoarece sunt utilizați pentru controlul formării AgNPs cu dimensiuni omogene și forme geometrice dorite, împiedicând aglomerarea și îmbunătățind stabilitatea lor coloidală [317, 318], prin realizarea unui efect de respingere electrostatică.

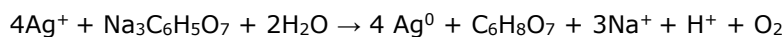
Radiația UV s-a utilizat drept "activator" pentru TSC, activând așadar proprietatea de reducător a acestui component. Această "activare" s-a realizat prin livrarea "pachetelor de energie" sub formă de fotoni [319], mecanismul acestei sinteze fiind exprimat prin următoarele reacții:

- descompunerea TSC sub influența radiației UV, rezultând acidu dietil aceton-1,3-dicarboxilic [320], urmată de reducerea argintului la argint metallic:





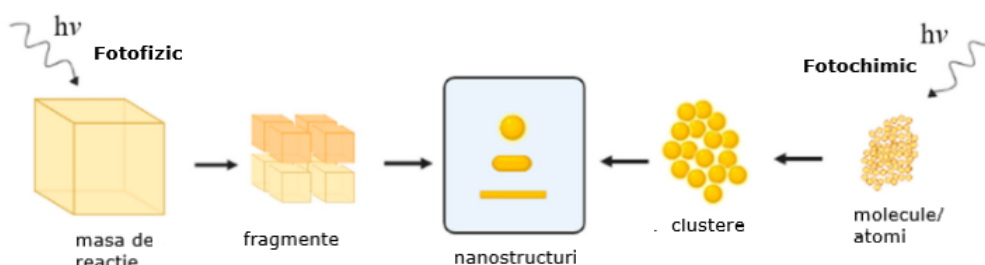
Reacția chimică generală este:



- procesul de complexare [321]:



Funcție de materia primă, sinteza poate fi clasificată drept fotofizică dacă precursorul ionului metallic este redus sau fotochimică atunci când atomii și moleculele sunt aglomerate generând nanoparticule [313,322-324], conform Figurii 5.2 .



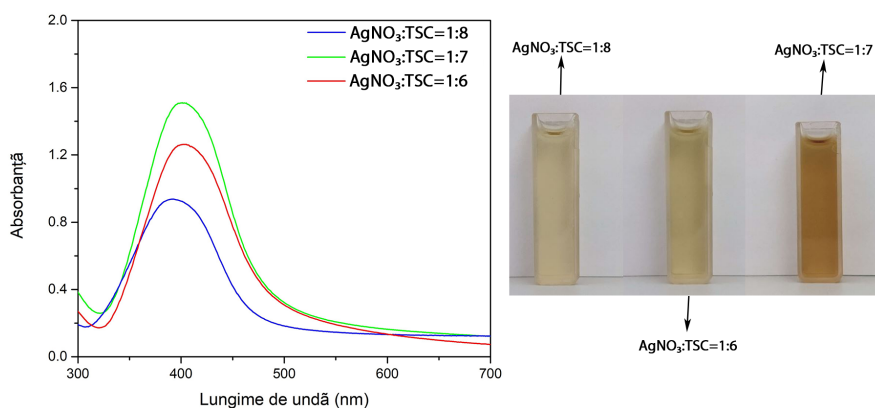
**Figura 5.2.** Ilustrarea sintezei fotochimice a AgNPs

Probele obținute au fost caracterizate fizico-chimic prin spectroscopie în UV-Vis, utilizând spectrofotometrul Varian Cary 50, microscopie electronică de scanning, SEM, spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX, prin microscopie electronică de transmisie TEM, și prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR.

Pentru a pune în evidență prezența AgNPs, dar și pentru a stabili condițiile optime de sinteză s-a studiat influența unor parametri care influențează sinteza AgNPs și anume: raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC, timpul de iradiere cu UV, distanța față de sursa de iradiere cu UV, pH-ul masei de reacție, stabilitatea în timp a AgNPs, efectuându-se spectre în UV-Vis în intervalul 300-700 nm.

### 5.2.1. Influența raportului masic $\text{AgNO}_3$ :TSC asupra sintezei AgNPs

Pentru a stabili raportul masic optim  $\text{AgNO}_3$ :TSC s-a variat cantitatea de TSC menținându-se constantă cantitatea de  $\text{AgNO}_3$ , timpul de iradiere cu UV, 60 minute, pH = 8 și distanța dintre sursă de iradiere cu UV și probă, 3,5 cm, înregistrându-se spectre în UV-Vis în intervalul 300-700 nm. Astfel spectrele obținute sunt prezentate în Figura 5.3.



**Figura 5.3.** Influența raportului masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC asupra sintezei AgNPs

În timpul experimentelor, culoarea soluției s-a schimbat semnificativ. Astfel, la raport masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC mai mic (1:6) soluția prezintă culoarea galben deschis. Cu toate acestea, după o săptămână, soluțiile au devenit închise la culoare, trecând într-o culoare brună, indicând o formare extrem de lentă a AgNPs. După cum am menționat TSC are un rol dublu aici; funcționează ca agent reducător precum și ca agent stabilizator. Are loc agregarea (culoare foarte închisă după o săptămână), deoarece cantitatea de TSC este prea mică pentru a funcționa efectiv ca stabilizator. Mai mult, la concentrații mari de TSC, ionii  $\text{Ag}^+$  tind să formeze complecși cu TSC, ( $\text{Ag}^{2+}$  - citrat), ceea ce duce la formarea de grupuri mai mari de agregate [266,325]. La raport masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC mai mare (1:7) soluția se îngălbenește (Figura 5.3.). Spectrul UV-Viz prezintă o absorbantă în creștere odată cu creșterea raportului masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC.

În Tabelul 5.1. se prezintă rezonanța plasmonică de suprafață, SPR, pentru cele trei probe sintetizate la rapoarte masice  $\text{AgNO}_3$ :TSC diferite (Figura 5.3.).

**Tabel 5.1.** Rezonanța plasmonică de suprafață localizată funcție de raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC

Raport masic, $\text{AgNO}_3$ :TSC	Rezonanța plasmonică de suprafață, SPR, nm
1:6	405
<b>1:7</b>	<b>401</b>
1:8	392

Se constată faptul că SPR al probei sintetizate la raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC=1:6 este specific AgNPs cu dimensiuni reduse, având rezonanța plasmonică de suprafață mai mare. Faptul că absorbanta acestei probe este cea mai mică indică o concentrație de AgNPs mică. În cazul raportului masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC = 1:7 utilizat pentru sinteza AgNPs, absorbanta specifică este cea mai mare, indicând o concentrație mai mare de AgNPs. În cazul sintezei probei în care raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC este 1:8, pe fundul cutiei Petri s-a observat apariția unui precipitat, motiv pentru care absorbanta este mai mică [263]. Precipitatul poate proveni din cauza excesului de TSC prezent în soluție, determinând astfel desfășurarea unor reacții secundare, ducând la precipitarea AgNPs.

În Tabelul 5.2. sunt prezentate valorile FWHM obținute din valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian.

**Tabel 5.2.** Valoriile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de raportul masic  $\text{AgNO}_3\text{:TSC}$  utilizat pentru sinteza AgNPs

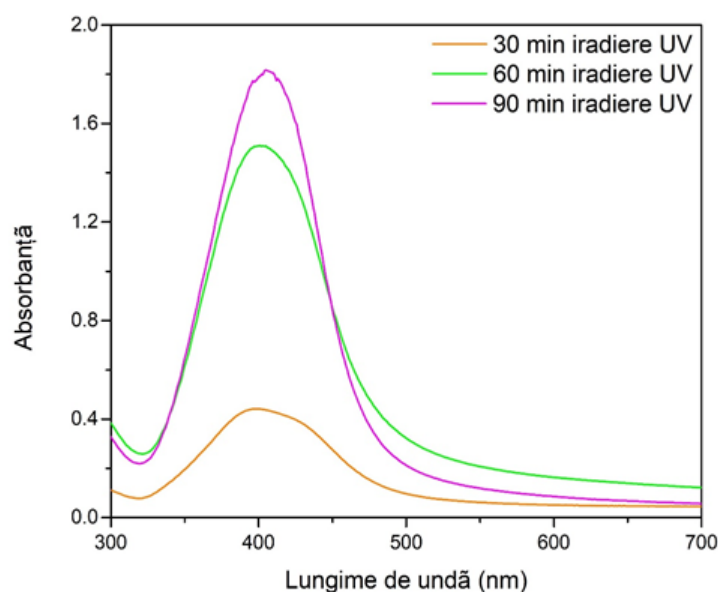
Raportul masic $\text{AgNO}_3\text{:TSC}$	Valoriile semi-lățimii benzii, FWHM, nm	Coeficientul de determinare, $R^2$
1:6	88,29	0,98667
<b>1:7</b>	<b>86,11</b>	<b>0,99305</b>
1:8	87,87	0,99679

În urma obținerii acestor valori, se poate concluziona faptul că FWHM specific materialului sintetizat la **raportul masic  $\text{AgNO}_3\text{:TSC} = 1:7$  este cel optim**, deoarece acesta ne indică faptul că proba prezintă cea mai bună monodispersitate, cât și faptul că AgNPs prezente în această soluție au diametrul cel mai mic [263]

### 5.2.2. Influența timpului de iradiere cu UV asupra sintezei AgNPs

Pentru a stabili timpul optim de iradiere cu UV asupra sintezei de 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 și s-a variat timpul de iradiere cu UV.

În Figura 5.4. sunt prezentate spectrele UV-Vis obținute pentru fiecare timp de iradiere cu UV.



**Figura 5.4.** Efectul timpului de iradiere cu UV asupra sintezei AgNPs

Din spectrele UV-Viz înregistrate rezultă faptul că spectrul reprezentativ probei care a fost iradiată cu UV timp de 90 de minute prezintă SPR-ul la  $\lambda = 405$  nm,

cea ce indică prezența AgNPs mai grosiere, care ar putea forma agregate. Spectrul UV-Vis obținut în cazul probei iradiată cu UV timp de 30 de minute prezintă o absorbantă relativ mică, ceea ce ne indică o concentrație destul de mică de nanoparticule comparativ cu proba care a fost iradiată cu UV timp de 60 de minute, care prezintă un SPR la  $\lambda = 401$  nm.

De asemenea din spectrele rezultate (Figura 5.4.) s-a determinat FWHM, care este prezentat în Tabelul 5.3.

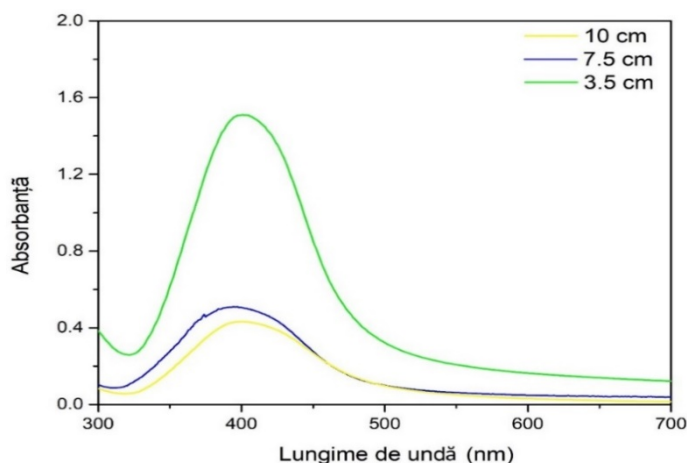
**Tabel 5.3.** Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute, utilizând fitări de tip Gaussian funcție de timpul de iradiere de UV

Timp de iradiere cu UV, minute	Valorile semi-lățimii benzii, FWHM, nm	Coefficientul de determinare, R <sup>2</sup>
30	92,6	0,99279
<b>60</b>	<b>86,11</b>	<b>0,99305</b>
90	81,46	0,99875

Din datele prezentate în tabelul 5.3., se poate observa faptul că, deși FWHM este cel mai mic pentru un timp de iradiere cu UV a probei de 90 minute, indicând și o monodispersitate bună și faptul că se obțin particule cu diametre mici, prezența LSPR-ului la lungimea de undă,  $\lambda = 405$  nm și diferența mică în ceea ce privește absorbanta probei iradiată cu UV timp de 60 minute, 1,5, față de 1,8 în cazul probei iradiată timp de 90 de minute, nu se justifică utilizarea timpului de iradiere de 90 de minute. Motiv pentru care în studiile ulterioare s-a **ales timpul de iradiere cu UV de 60 de minute ca fiind cel optim** [263].

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

Pentru a stabili efectul distanței sursei de iradiere cu UV asupra sintezei AgNPs s-au menținut constante raportul masic AgNO<sub>3</sub>:TSC, pH=8 și timpul de iradiere cu UV, variind distanța dintre sursa de iradiere cu UV și probă. Spectrele UV-Vis obținute sunt prezentate în Figura 5.5.



**Figura 5.5.** Efectul distanței sursei de iradiere cu UV de material asupra sintezei AgNPs

Din spectrele obținute se observă faptul că absorbanta crește, respectiv concentrația de AgNPs crește odată cu scăderea distanței dintre sursa de iradiere cu UV și probă. Astfel, la distanța de 3,5 cm se obține cea mai mare concentrație de AgNPs. Sub această valoare, radiația se concentrează prea mult și poate conduce la precipitarea masei de reacție, iar la distanțe mai mari concentrația de AgNPs scade semnificativ.

De asemenea, din spectrele rezultate (Figura 5.5.) s-a determinat FWHM, care este prezentat în Tabelul 5.4.

**Tabel 5.4.** Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute, utilizând fitări de tip Gaussian funcție de distanța dintre sursa de iradiere cu UV și probă

Distanța dintre sursa de iradiere cu UV și probă, cm	Valoriile semi-lățimii benzii, FWHM, nm	Coeficientul de determinare, R <sup>2</sup>
<b>3,5</b>	<b>86</b>	<b>0,99317</b>
7,0	94	0,99363
10,0	97	0,98719

În urma fitării de tip Gaussian, rezultă faptul că FWHM reprezentativ pentru proba aflată la distanța de 3,5 cm de sursa de iradiere UV este 86 nm ceea ce ne indică faptul că această probă prezintă cea mai bună monodispersitate.

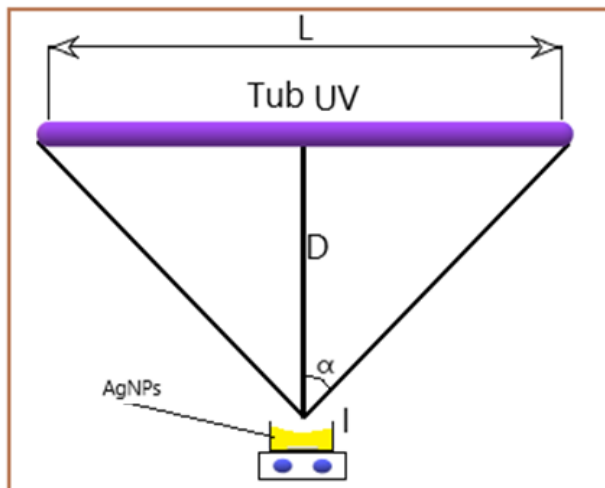
**Se consideră distanța optimă dintre sursa de iradiere cu UV și probă de 3,5 cm.**

Ecuția care permite stabilirea radianței măsurate și a puterii de ieșire a unei lămpi fluorescente a fost stabilită de Keitz. Ecuția stă la baza unui studiu propus pentru cuantificarea fluxului total al unei lămpi cu ultraviolete [326].

Astfel, ecuația lui Keitz 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; 7,0 respectiv 10,0 cm până la proba iradiată (I);
- ✓ puterea tubului UV dată de producător este de 6 W.

În Figura 5.6. este prezentată o schemă având în vedere faptul că detectorul de iradiere, având o lungime „L”, este poziționat față de centrul lămpii la o distanță „D”.



**Figura 5.6.** Reprezentarea schematică pentru calculul radianței utilizând ecuația lui Keitz

Pentru a afla intensitatea UV necesară obținerii unei sinteze optime se poate calcula radianța (I), utilizând formula lui Keitz [326-328]:

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

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

unde: P – puterea lămpii UV [W]  
 I – intensitatea radiației, radianța [W/m<sup>2</sup>]  
 L – lungimea tubului UV [m]  
 D – distanța [m]

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

În urma calculelor efectuate pentru cele 3 distanțe luate în considerare pentru sinteza AgNPs s-au obținut pentru radianță rezultatele prezentate în tabelul 5.5.

**Tabel 5.5.** Rezultatele radianțelor calculate cu ecuația Keitz

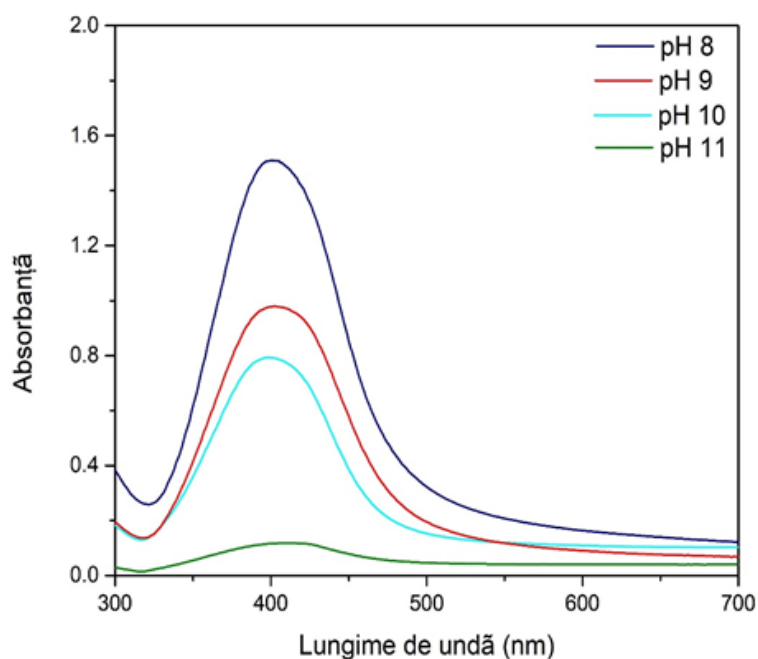
Distanța materialelor față de sursa de radiație [cm]	Radianța [W/m <sup>2</sup> ]
3,5	205,6
7,0	100,7
10,0	69,50

Din rezultatele obținute se poate observa faptul că există o corelare între absorbanta rezultată din spectrele UV-Viz și radianța obținută prin calcul și anume, diferența dintre absorbanta probei sintetizate la 7,0 cm distanță de sursa UV și cea sintetizată la distanța de 10,0 cm de sursa UV este mică, spre deosebire de diferența dintre absorbanta probei sintetizate la 10 cm distanță de radiația UV și cea sintetizată

la distanța de 3,5 cm de sursa UV este destul de mare, fapt întâlnit și în cazul radianței (Figura 5.5.).

#### 5.2.4. Influența pH-ului asupra sintezei AgNPs

Pentru a stabili efectul pH-ului masei de reacție asupra sintezei AgNPs s-au menținut constante, raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :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. Spectrele UV-Viz obținute sunt prezentate în Figura 5.7.



**Figura 5.7.** Influența pH-ului masei de reacție asupra sintezei AgNPs

Se observă din Figura 5.7. faptul că odată cu creșterea pH-ului scade absorbantă, adică concentrația AgNPs [266].

Valorile FWHM sunt prezentate în Tabelul 5.6.

**Tabel 5.6.** Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de pH-ul masei de reacție

pH	Valorile semi-lățimii benzii, FWHM, nm	Coefficientul de determinare, $R^2$
<b>8</b>	<b>86,11</b>	<b>0,99305</b>
9	89,21	0,99322
10	82,83	0,99608
11	85,55	0,99591

Cu toate că proba obținută la un pH = 8 nu prezintă cea mai mică valoarea a FWHM, aceasta deține cea mai mare absorbantă, care implică este direct

proporțională cu concentrația de AgNPs prezente în soluție. Așadar **pH-ul optim specific acestei sinteze este cel de 8.**

După determinarea parametrilor optimi pentru această metodă de sinteză a AgNPs și știind radianța, se poate determina dozajul radiației UV optim, utilizând următoarea formulă de calcul:

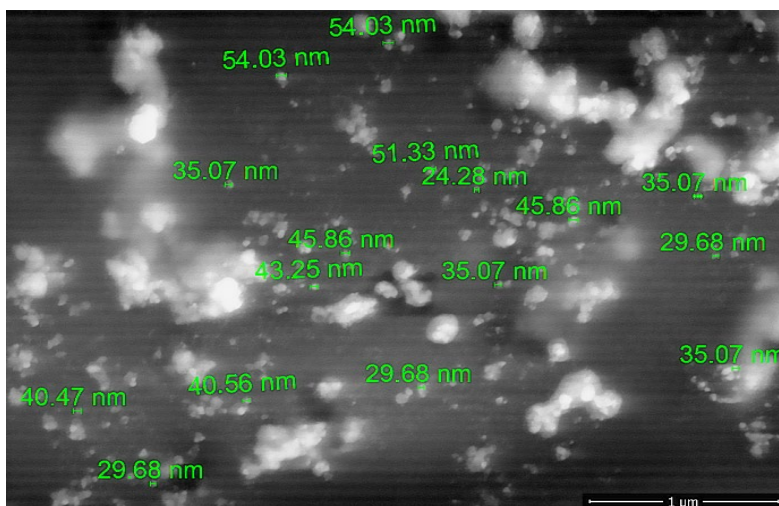
$$\text{Timp iradiere [s]} * \text{radianță} \left[ \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] = \text{Dozaj} \left[ \frac{\text{J}}{\text{m}^2} \right]$$

**Tabel 5.7.** Dozajul radiației cu UV

Timp de iradiere [minute]	Radianță [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]	Dozaj [ $\text{kJ}/\text{m}^2$ ]
30	214	385
<b>60</b>	<b>214</b>	<b>770</b>
90	214	1155

Din rezultatele obținute reiese faptul că dozajul radiației cu UV de  $770 \text{ kJ} / \text{m}^2$ , reprezintă dozajul optim, care este reprezentativ pentru distanța de 3,5 cm de la sursa de iradiere UV (cu radianța de  $214 \text{ W} / \text{m}^2$ ), la un timp de iradiere de 60 minute, acesta fiind și timpul optim pentru această sinteză.

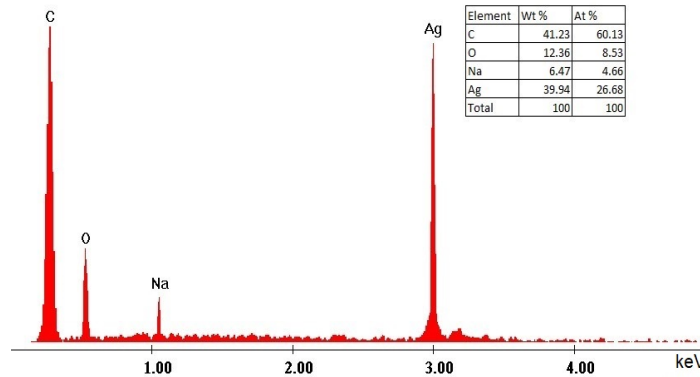
Pentru a caracteriza morfologia AgNPs sintetizate în condiții optime s-a utilizat microscopia electronică de baleiaj, SEM (Figura 5.8.), iar pentru a determina prezența acestora în proba analizată s-a utilizat spectroscopia de raze X cu dispersie de energie, EDX (Figura 5.9.).



**Figura 5.8.** Microscopie electronică de scanning, SEM, pentru materialul sintetizat în condiții optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC=1:7, timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și pH=8)

În imaginea SEM se poate observa faptul că AgNPs sunt sferice și polidisperse. Dimensiunile particulelor sunt între 24 și 55 nm.

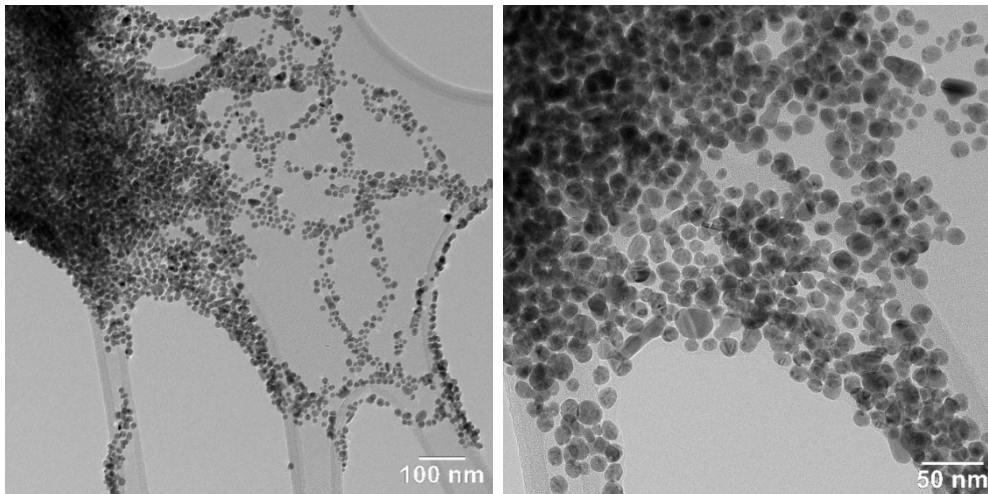




**Figura 5.9.** Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie, EDX, pentru materialul sintetizat în condiții optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC=1:7, timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și pH=8)

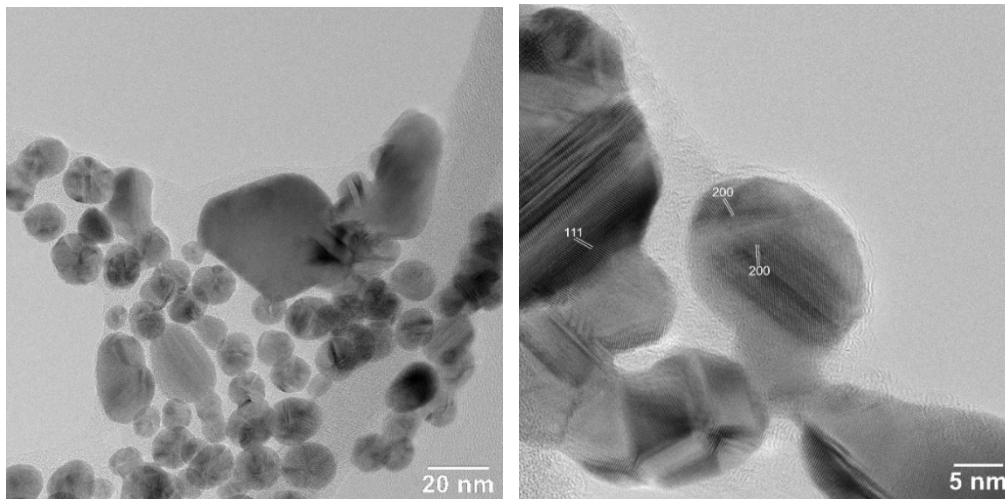
Spectrul EDX (Figura 5.9.) confirmă prezența AgNPs. Elementele C, O, Na sunt elemente specifice TSC. Cantitatea mai mare de carbon se datorează și metodei de pregătire a probei (depunerea soluției cu AgNPs pe o bandă de carbon).

În vederea caracterizării mai profunde a morfologiei AgNPs s-au realizat micrografiile, utilizând microscopia electronică de transmisie convențională, TEM, cât și microscopia electronică de transmisie de înaltă rezoluție, HRTEM (Figura 5.10.a - 5.10.d). Iar pentru analiza cristalografică a AgNPs s-a utilizat difracția de electroni pe arie selectată, SAED (Figura 5.11).



(a) TEM la 100 nm

(b) TEM la 50 nm

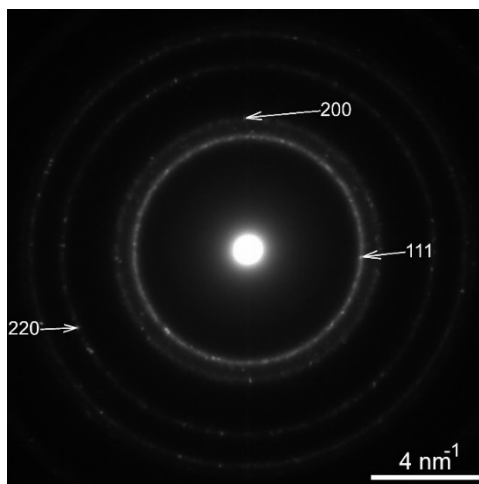


(c) TEM la 20 nm

(d) TEM la 5 nm

**Figura 5.10.** Microscopie electronică de transmisie, TEM (a-d), pentru materialul sintetizat în condiții optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC=1:7, timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și pH=8)

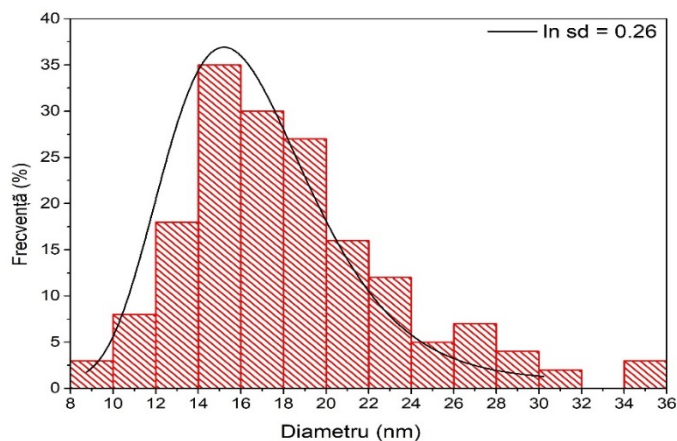
Din micrografiile TEM rezultă faptul că nanoparticulele de argint prezintă o formă sferică/cvasi-sferică.



**Figura 5.11.** Analiza SAED pentru materialul sintetizat în condiții optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC=1:7, timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și pH=8)

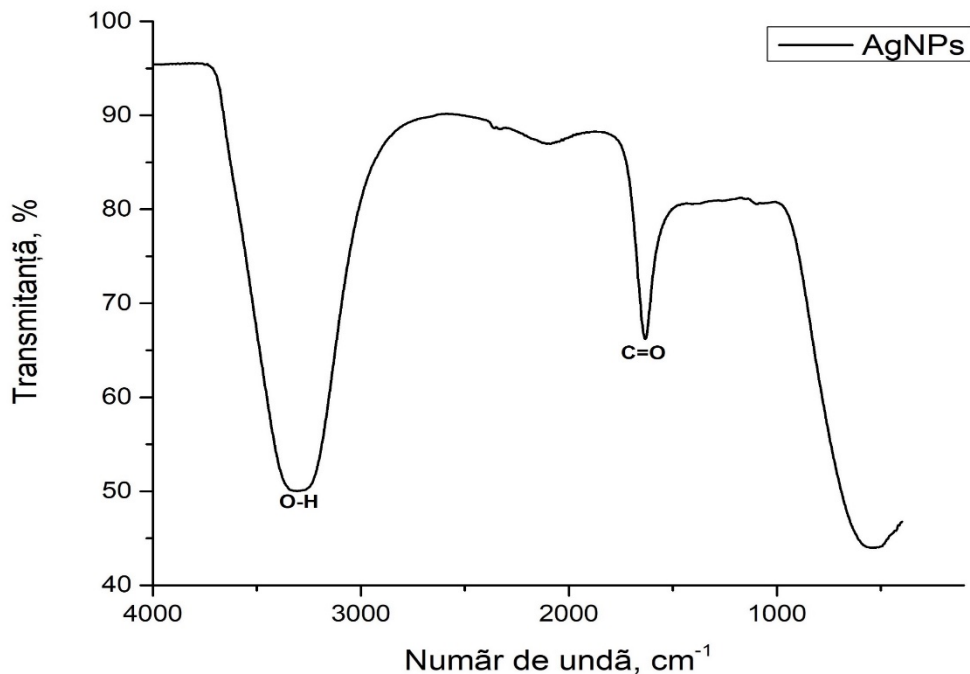
Din analiza SAED reiese faptul că cele mai intense puncte de difracție corespund planurilor cristalografice (111), (200) și (220), care sunt specifice structurii cristaline cubice centrate a argintului.

De asemenea se poate observa în Figura 5.12 distribuția dimensiunii AgNPs. Din analiza datelor prezentate în Figura 5.12. se poate observa faptul că diametrul mediu al nanosferelor este de 15 nm.



**Figura 5.12.** Distribuția dimensiunii AgNPs sintetizate în condiții optime (raport masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC = 1:7, timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și pH = 8)

În Figura 5.13. se prezintă spectrul FT-IR realizat pentru AgNPs sintetizate în condiții optime (raport masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC=1:7, timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și pH = 8).

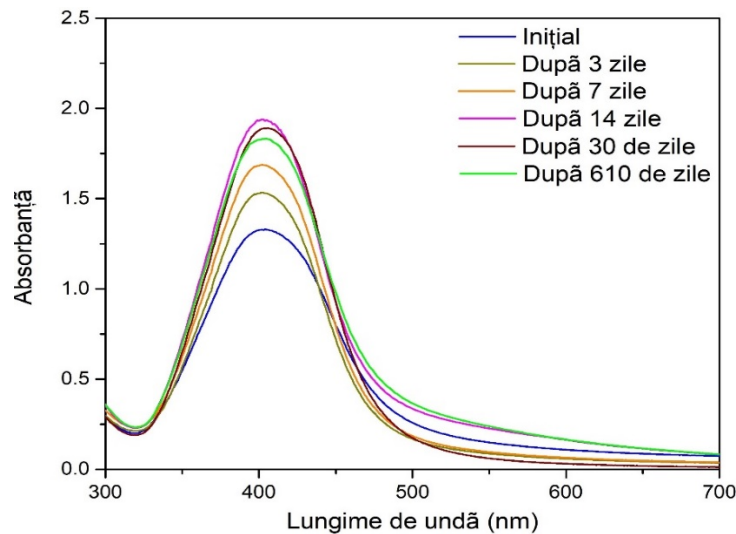


**Figura 5.13.** Spectrul FT-IR pentru materialul sintetizat în condiții optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{TSC}=1:7$ , timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și  $\text{pH}=8$ )

Din figura 5.13. se poate observa faptul că în intervalul  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  apare un peak specific vibrației legăturii O-H. La numărul de undă  $\sim 1633\text{ cm}^{-1}$  apare un peak specific vibrației legăturii C=O.

### 5.2.5. Studiu asupra stabilității AgNPs

Pentru a studia stabilitatea în timp a materialului sintetizat în condiții optime (raportu masic  $\text{AgNO}_3:\text{TSC} = 1:7$ , timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și  $\text{pH} = 8$ ) sunt realizate spectrele UV-Vis (Figura 5.14) la intervale de timp (3, 7, 14, 30 și respectiv 610 zile).



**Figura 5.14.** Stabilitatea în timp AgNPs în condiții optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC=1:7, timpul de iradiere cu UV 60 minute, distanța de la sursa de iradiere cu UV până la probă de 3,5 cm și pH=8)

Din analizele efectuate, se observă faptul că sinteza decurge lent, în timp, după iradierea cu radiație UV, ea finalizându-se după 14 zile.

De asemenea, mai reiese faptul că deși sinteza se finalizează după 14 zile, materialul este stabil după 610 zile fără să apară modificări majore în ceea ce privește absorbanta.

SPR-ul probei, nu suferă modificări semnificative, el fiind  $\lambda = 404$  nm în momentul inițial și  $\lambda = 403,9$  nm după 610 zile, lucru care denotă faptul că nu apar modificări semnificative în ceea ce privește forma geometrică a AgNPs.

De asemenea, s-au mai realizat fitări de tip Gaussian pentru a determina FWHM care sunt prezentate în Tabelul 5.8.

**Tabel 5.8.** Valoriile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de stabilitatea AgNPs

Intervalul de timp, zile	Valoriile semi-lățimii benzii, FWHM, nm	Coefficientul de determinare, $R^2$
Inițial	90	0,99592
După 3 zile	83	0,99918
După 7 zile	83	0,99917
După 14 zile	79	0,99357
După 30 de zile	85	0,99872
După 610 de zile	82	0,99170

Din rezultatele obținute, variația FWHM nu este semnificativă, acest lucru indicând faptul că nu există modificări majore în ceea ce privește dispersitatea AgNPs. Stabilitatea absorbantei după 610 zile indică menținerea concentrației AgNPs.

### 5.3. Concluzii

Alături de multitudinea de metode chimice de sinteză a AgNPs, **metoda fotochimică** poate conduce la obținerea AgNPs cu dimensiuni și forme controlate având în vedere distanța până la sursa de iradiere, timpul de iradiere, pH-ul masei de reacție, dar și raportul precursor: agent reducător. Reacțiile fotochimice convenționale implică fotoreducerea directă a unui precursor de metal sau reducerea, utilizând fotosensibilizatori ca specii intermediare.

S-au stabilit condițiile optime de sinteză și anume: raportul masic precursor:agent reducător, în cazul nostru raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :TSC, pH-ul masei de reacție, timpul de iradiere cu UV, distanța față de sursa de iradiere cu UV, astfel încât să se obțină o stabilitate foarte bună a AgNPs.

Procesul fotochimic începe cu reducerea precursorului argintului, de la valența +1 ( $\text{Ag}^+$ ) la starea sa de valență zero ( $\text{Ag}^0$ ) prin acțiunea fotocatalitică a agentului reducător, TSC.  $\text{Ag}^0$  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-dicarboxilic, 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, s-a studiat influența unor parametri care influențează sinteza AgNPs și anume: raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :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 masic optim  $\text{AgNO}_3$ :TSC s-a variat cantitatea de TSC menținându-se constante cantitatea de  $\text{AgNO}_3$ , 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 benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian se constată faptul că **raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : TSC = 1:7 este cel optim**, deoarece raportul 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  $\text{AgNO}_3$ :TSC = 1:7, 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-Vis obținute rezultă faptul că spectrul reprezentativ probei care a fost iradiată cu UV timp de 90 de minute are LSPR-ul la  $\lambda = 405$  nm, ceea ce indică prezența unor AgNPs mai grosiere și care ar putea forma agregate. Spectrul UV-Vis al probei iradiată 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 și o monodispersitate bună, dar și faptul că se obțin particule cu diametre mici, prezența LSPR-ul la lungimea de undă,  $\lambda = 405$  nm nu justifică utilizarea acestui timp de iradiere. Din acest motiv, 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 masic  $\text{AgNO}_3$ :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 radianței 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. Astfel, ecuația lui Keitz 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 radianța 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  $\text{AgNO}_3$ :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 pH = 8 nu prezintă cea mai mică valoare a FWHM, aceasta 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 pH=8.**

În urma stabilirii parametrilor optimi de sinteză și știind radianța necesară pentru o sinteză optimă, s-a determinat dozajul necesar de radiație UV pentru realizarea unei sinteze optime, rezultând astfel dozajul de 770 kJ / m<sup>2</sup>.

**Astfel, condițiile optime de sinteză sunt: raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : 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.**

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 între 24 și 55 nm. Spectrul EDX confirmă prezența AgNPs. Elementele C, O, Na sunt elementele din compoziția 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 morfologice a AgNPs s-au realizat micrografii TEM și micrografii 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 AgNPs 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 înregistrat pentru proba de AgNPs sintetizată în condițiile optime se poate observa faptul că în intervalul numărului de undă 3000 - 3500 cm<sup>-1</sup> apare un peak specific vibrației legăturii O-H, iar la numărul de undă ~1633 cm<sup>-1</sup> apare peak specific vibrației legăturii C=O.

## 88 CAPITOLUL 5. SINTEZA FOTOCHIMICĂ A AgNPs

---

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



## CAPITOLUL 6. SINTEZA NANOPRISMELOR COLOIDALE DE ARGINT PRIN REDUCERE CHIMICĂ CU NaBH<sub>4</sub>

Există un interes științific crescut pentru AgNPs. Studiile din ultimul deceniu arată clar faptul că parametrii fizici, inclusiv dimensiunea și forma AgNPs influențează proprietățile particulelor, prin urmare, performanțele lor în diverse aplicații.

Sunt cunoscute trei grupuri de metode care, prin reducere chimică, permit controlul formei și dimensiunii AgNPs funcție de natura agentului reducător utilizat, de exemplu: (i) sinteza utilizând ca agent reducător polioli; (ii) sinteza utilizând citrat trisodic, TSC și (iii) sinteza utilizând borohidruă de sodiu, NaBH<sub>4</sub>.

În acest capitol se prezintă o abordare originală în ceea ce privește sinteza nanoprismelor de argint, prin reducere chimică, utilizând ca agent reducător NaBH<sub>4</sub>, iar ca agent de complexare/stabilizare citratul trisodic.

### 6.1. Modul de lucru

În vederea sintezei nanoprismelor de argint prin reducere chimică, s-au utilizat următorii reactivi: (i) precursor: azotatul de argint, AgNO<sub>3</sub>; (ii) agent reducător: borohidrua de sodiu, NaBH<sub>4</sub>; (iii) agent stabilizator: citratul trisodic, TSC, (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>); (iv) agent oxidant: peroxidul de hidrogen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

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

Sinteză de nanoprisme presupune omogenizarea agentului precursor, AgNO<sub>3</sub>, cu cantitatea stabilită de agent stabilizator, TSC, timp de 5 minute, adăugând în acest timp și cantitatea stabilită de agent oxidant, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La final, se adaugă cantitatea de NaBH<sub>4</sub>. pH-ul masei de reacție este cuprins în intervalul 7 - 8.

Pentru a stabili *influența agentului reducător* s-a variat cantitatea de borohidruă de sodiu, NaBH<sub>4</sub>, astfel încât să obținem următoarele rapoarte masice: AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:0,92:2,4:16,3; AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,00:2,4:16,3; AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,02:2,4:16,3; AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,04:2,4:16,3; AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:16,3 și AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,15:2,4:16,3 menținându-se constantă cantitatea de AgNO<sub>3</sub>, cantitatea de TSC și cantitatea de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Pentru a stabili *influența agentului stabilizator* s-a variat cantitatea de citrat trisodic, TSC, astfel încât să obținem următoarele rapoarte masice: AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:1,6:16,3; AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:16,3 și AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:3,2:16,3, menținându-se constantă cantitatea de AgNO<sub>3</sub>, cantitatea de NaBH<sub>4</sub> și cantitatea de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

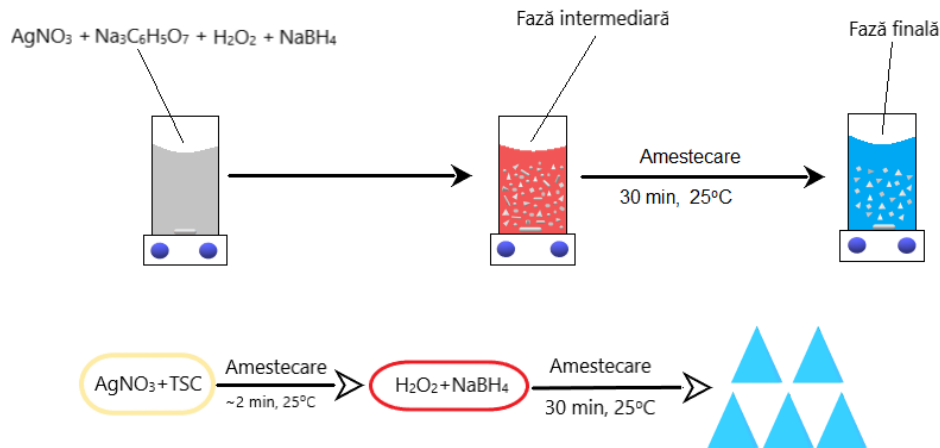
Pentru a stabili *influența agentului oxidant* s-a variat cantitatea de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, astfel încât să obținem următoarele rapoarte masice:

AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:8,5;  
AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:14,5;  
AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:15,5;  
AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:16,3 și

90 CAPITOLUL 6. SINTEZA NANOPRISMELOR COLOIDALE DE ARGINT PRIN  
REDUCERE CHIMICĂ CU NaBH<sub>4</sub>

AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:17,0, menținându-se constantă cantitatea de AgNO<sub>3</sub>, cantitatea de NaBH<sub>4</sub> și cantitatea de TSC.

Schema sintezei nanoprismelor coloiale cu argint este reprezentată în figura 6.1.



**Figura 6.1.** Reprezentarea schematică a sintezei nanoprismelor coloidale de argint

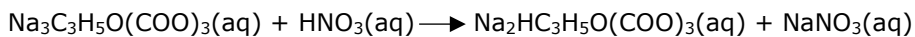
Studiul asupra stabilității în timp a AgNPs s-a realizat trasând spectre la diferite intervale de timp (7, 14, 30 și 100 zile), utilizând analiza spectrofotmetrică UV-Vis.

**6.2. Sinteza și caracterizarea nanoprismelor coloidale de argint**

Sinteza nanoprismelor coloidale de argint presupune reducerea azotatului de argint în prezența NaBH<sub>4</sub> [329] conform reacției:



Pe măsură ce ionii de argint sunt reduși, atomii de argint încep să formeze agregate, formând așadar primele nanoparticule 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 [330]:

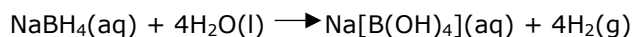


În primul rând TSC complexează argintul, interacționând cu ionii de argint pe suprafața unei nanoparticule, oferind suprafeței nanoparticulei o sarcină electrică negativă, având loc respingere electrostatică între nanoparticule, fapt care implicit duce la stabilizarea acestora [330].

## 6.2. Sinteza și caracterizarea nanoprismelor coloidale de argint 91

$\text{H}_2\text{O}_2$  are rol de agent oxidant, utilizată pentru a facilita formarea nanoprismelor coloidale de argint, fiind de fapt reactivul principal, implicat, în modificarea geometriei nanoparticulelor de argint [330, 331].

Cea mai mare problemă în privința acestei sinteze, o presupune descompunerea borohidruului de sodiu [330]:

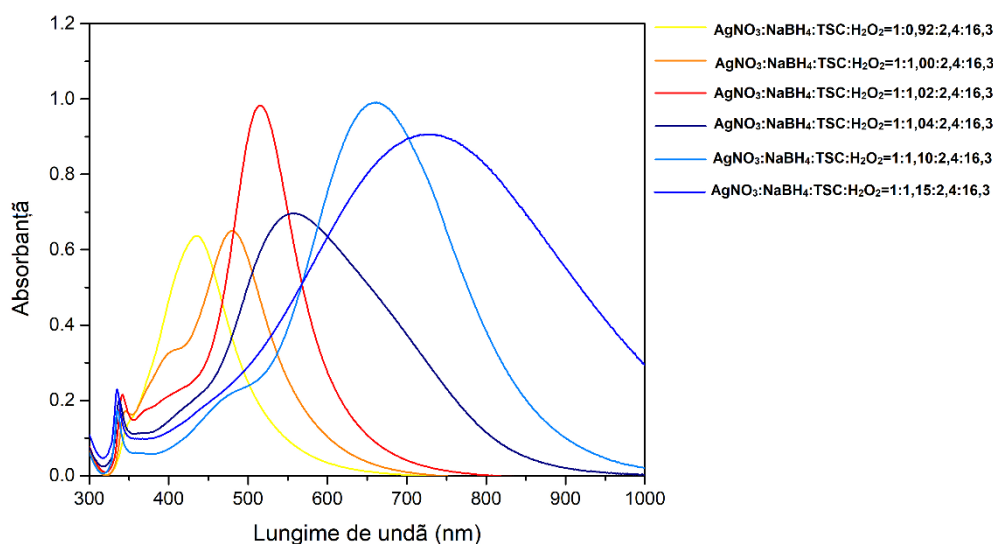


Probele obținute au fost caracterizate fizico-chimic prin spectroscopie în UV-Vis, microscopie electronică de scanning, SEM, spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX, prin microscopie electronică de transmisie TEM, și prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR.

Pentru a pune în evidență prezența nanoprismelor coloidale de argint, dar și pentru a stabili condițiile optime de sinteză, în continuare s-a studiat influența unor parametri asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint și anume: raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2$  și stabilitatea nanoprismelor coloidale de argint, prin trasarea spectrelor UV-Vis în intervalul 300-1000 nm.

### 6.2.1. Influența agentului reducător, $\text{NaBH}_4$ , asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint

Influența cantității de borohidru de sodiu asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint și respectiv evoluția morfologiei nanoparticulelor s-a urmărit înregistrând spectrele UV-Vis la diferite rapoarte masice  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2$  fiind prezentate în Figura 6.2.

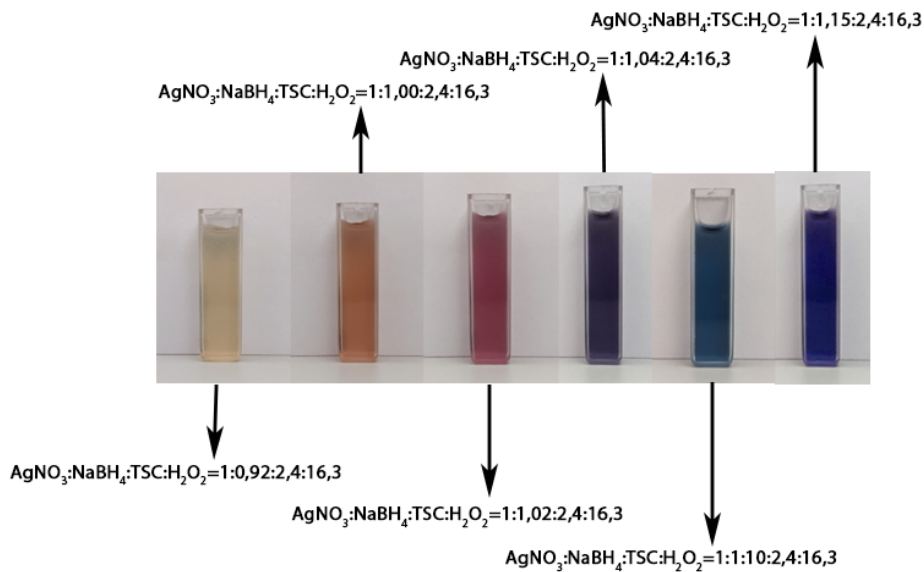


**Figura 6.2.** Influența cantității de  $\text{NaBH}_4$  asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint

Din rezultatele obținute, primul spectru, specific raportului masic:  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:0,92:2,4:16,3$  prezintă rezonanța plasmonică de

92 CAPITOLUL 6. SINTEZA NANOPRISMELOR COLOIDALE DE ARGINT PRIN  
REDUCERE CHIMICĂ CU NaBH<sub>4</sub>

suprafață la  $\lambda = 435$  nm, rezonanță care este caracteristică AgNPs sferice [263]. Proba sintetizată la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,00:2,4:16,3 prezintă o rezonanță plasmonică la  $\lambda = 480$  nm, fapt care indică o schimbare în ceea ce privește morfologia materialului. După finalizarea sintezei la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:1,02:2,4:16,3 culoarea soluției este roșie (Figura 6.3.) și prezintă o rezonanță plasmonică la  $\lambda = 514$  nm fapt care indică o nouă schimbare în morfologia materialului. Creșterea absorbției este determinată de creșterea concentrației de AgNPs.



**Figura 6.3.** Variația culorilor în timpul sintezei nanoprismelelor coloidale de argint funcție de cantitatea de NaBH<sub>4</sub>

Proba sintetizată la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,04:2,4:16,3 prezintă o absorbție mai mică comparativ cu raportul anterior, indicându-ne faptul că a scăzut concentrația AgNPs prezente 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. Proba obținută la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:16,3, prezintă rezonanță plasmonică de suprafață la  $\lambda = 665$  nm, ceea ce indică prezența nanoprismelelor coloidale de argint [332]. De asemenea, și culoarea acestuia s-a schimbat de la albastru indigo, la albastru azur. Absorbția mare (0.99) dovedește faptul că, în probă se află o concentrație destul de mare de AgNPs. Analizând și FWHM (Tabelul 6.1.) al spectrului, obținem valoarea de 198 nm, în urma fitării de tip Gaussian,  $R^2 = 0,99562$ . Valoarea FWHM arată faptul că nanoprismele de argint prezente în material au dispersie bună. După cum se observă din spectrul rezultat în cazul materialului sintetizat la raportul masic: AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,15:2,4:16,3 a suferit modificări, atât în privința SPR, având  $\lambda=725$  nm, fapt care indică modificări morfologice, cât și în ceea ce

## 6.2. Sinteza și caracterizarea nanoprismelor coloidale de argint 93

privește absorbanta, care a scăzut, semnaland o scădere a concentrației de AgNPs. De asemenea, materialul prezintă un FWHM de 391 nm, fapt care ilustrează o creștere semnificativă a dispersiei.

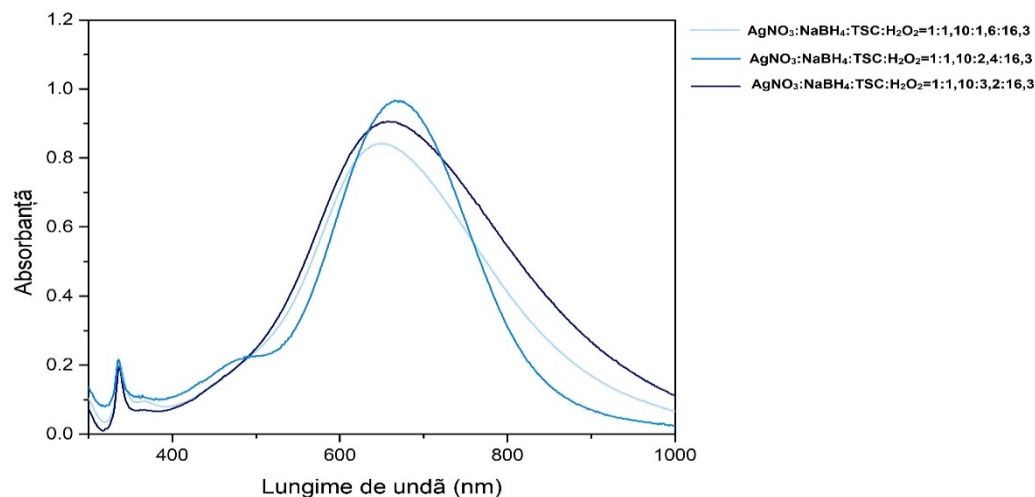
**Tabelul 6.1.** Valoriile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de cantitatea de NaBH<sub>4</sub>

Raportul masic AgNO <sub>3</sub> :NaBH <sub>4</sub> :TSC:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Valoriile semi-lățimii benzii, FWHM, nm	Coefficientul de determinare, R <sup>2</sup>
1:0,92:2,4:16,3	107	0,98776
1:1,00:2,4:16,3	146	0,96199
1:1,02:2,4:16,3	96	0,97627
1:1,04:2,4:16,3	225	0,97522
<b>1:1,10:2,4:16,3</b>	<b>186</b>	<b>0,99839</b>
1:1,15:2,4:16,3	391	0,99435

Valorile mai mici ale coeficientului de determinare, R<sup>2</sup>, se datorează în principal formei spectrelor, formă care se datorează în principal prezenței mai multor morfologii de AgNPs. **Raportul masic la care se utilizează cantitatea optimă de NaBH<sub>4</sub> este AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:16,3; pH=7-8.**

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

Influența cantității de TSC asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint s-a realizat utilizând pentru sinteză aceleași cantități de AgNO<sub>3</sub>, NaBH<sub>4</sub> și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, variind doar cantitatea de TSC. S-au înregistrat spectrele UV-Vis, acestea fiind prezentate în Figura 6.4. pentru fiecare material sintetizat.



**Figura 6.4.** Influența cantității de TSC asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint

94 CAPITOLUL 6. SINTEZA NANOPRISMELOR COLOIDALE DE ARGINT PRIN  
REDUCERE CHIMICĂ CU NaBH<sub>4</sub>

Din spectrele rezultate putem observa faptul că, materialul sintetizat la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:1,6:16,3 prezintă o absorbantă mai mică decât celelalte, indicându-ne prezența unei concentrații mai mici de nanoprisme coloidale de argint. De asemenea, s-a determinat și FWHM pentru a observa evoluția monodispersității materialului, având FWHM de 224 nm, în urma fitării Gaussiene, R<sup>2</sup> = 0,98741 (Tabelul 6.2.). Spectrul înregistrat pentru proba sintetizată la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:16,3 prezintă o absorbantă mai mare, indicând faptul că există o concentrație mai mare de AgNPs, având FWHM de 182 nm, în urma fitării Gaussiene, R<sup>2</sup> = 0,9985, în timp ce spectrul specific probei sintetizate la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:3,2:16,3 prezintă o absorbantă mai mică, dar și FWHM 245 nm, în urma fitării Gaussiene, R<sup>2</sup>=0,97824. Acest lucru poate fi pus pe seama faptului că o concentrație mai mare de agent stabilizator, TSC, în soluție, 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 [263],

Așadar, **studiile următoare s-au realizat utilizând raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:16,3; pH=7-8.**

**Tabel 6.2.** Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de cantitatea de TSC

Raportul masic AgNO <sub>3</sub> :NaBH <sub>4</sub> :TSC:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Valorile semi-lățimii benzii, FWHM, nm	Coefficientul de determinare, R <sup>2</sup>
1:1,10:1,6:16,3	224	0,98741
<b>1:1,10:2,4:16,3</b>	<b>186</b>	<b>0,99839</b>
1:1,10:3,2:16,3	245	0,97824

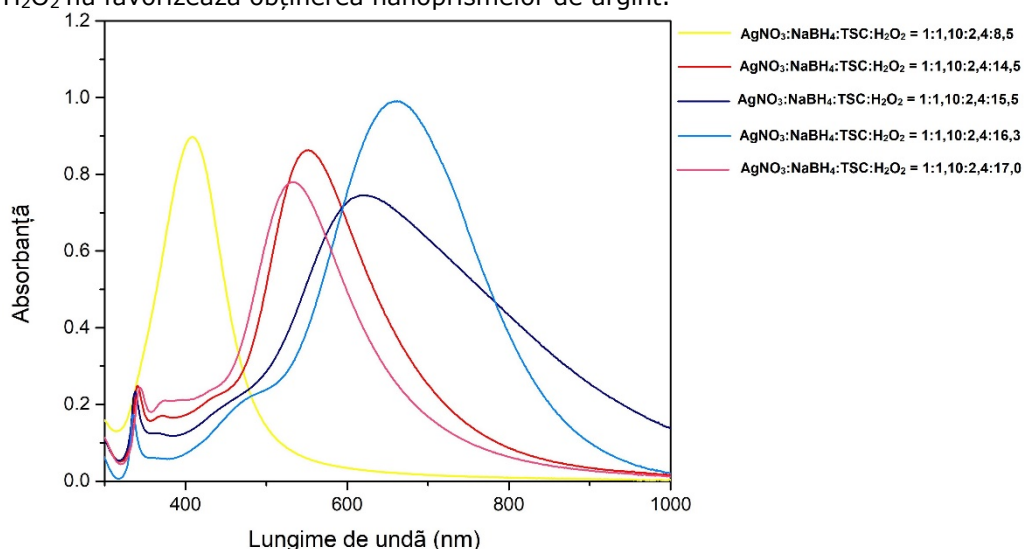
### 6.2.3. Influența agentului oxidant, peroxid de hidrogen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint

După stabilirea cantității optime de reducător (NaBH<sub>4</sub>) și a cantității optime de stabilizator (TSC), s-a urmărit eficientizarea sintezei urmărind efectul cantității de peroxid de hidrogen și efectul acestuia asupra evoluției morfologice a AgNPs, înregistrându-se spectrele UV-Viz conform Figurii 6.5.

Conform rezultatelor obținute, se poate observa faptul că materialul sintetizat la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:8,5 prezintă rezonanță plasmonică de suprafață la λ=408 nm, indică prezența predominantă a AgNPs sferice [263], fapt care indică că n-a avut loc nici o modificare morfologică a AgNPs, semnalând faptul că este necesară o cantitate mai mare de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Spectrul reprezentativ materialului sintetizat la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:14,5 prezintă rezonanța plasmonică de suprafață la λ=552 nm, dovedind faptul că au avut loc schimbări morfologice, schimbări care a dus la modificarea culorii de la galben auriu la roșu, iar faptul că absorbanta a scăzut dovedește că a avut loc o scădere a concentrației de AgNPs. Spectrul specific materialului sintetizat la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:15,5 are SPR la λ = 620 nm și prezintă și o schimbare de culoare în albastru indigo, toate acestea indicând prezența unor nanoprisme de argint în sistem [332]. În cazul materialului sintetizat la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=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 λ = 665 nm. În cazul materialului sintetizat la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:17,0 s-a observat o revenire la culoarea

## 6.2. Sinteza și caracterizarea nanoprismelor coloidale de argint 95

roșiată, spectrul având SPR la  $\lambda = 533$  nm, fapt care arată că o cantitate mai mare  $H_2O_2$  nu favorizează obținerea nanoprismelor de argint.



**Figura 6.5.** Influența cantității de  $H_2O_2$  asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint

În urma fitării Gaussiene a datelor experimentale obținute din spectrul UV-Viz pentru materialul sintetizat la raportul masic  $AgNO_3:NaBH_4:TSC:H_2O_2 = 1:1,10:2,4:16,3$  s-a obținut FWHM 186 nm,  $R^2 = 0,99839$  (Tabelul 6.3.), prezintă absorbantă crescută, ceea ce corespunde unei concentrații mari de AgNPs.

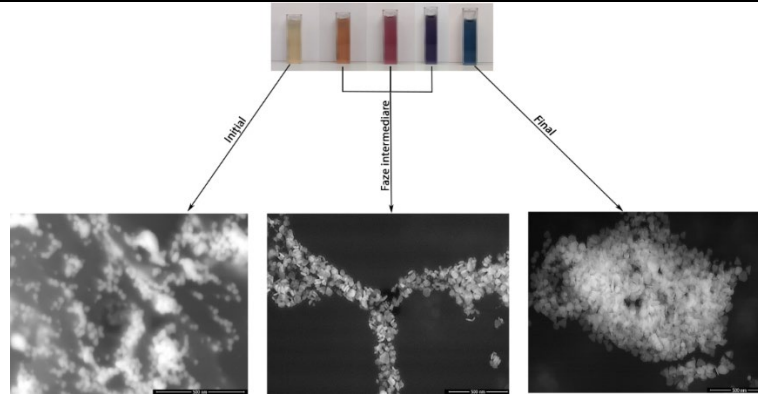
**Tabel 6.3.** Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de cantitatea de  $H_2O_2$

Raportul masic $AgNO_3:NaBH_4:TSC:H_2O_2$	Valorile semi-lățimii benzii, FWHM, nm	Coefficientul de determinare, $R^2$
1:1,10:2,4:8,5	93	0,99665
1:1,10:2,4:14,5	143	0,97452
1:1,10:2,4:15,5	262	0,963601
<b>1:1,10:2,4:16,3</b>	<b>186</b>	<b>0,99839</b>
1:1,10:2,4:17,0	153	0,962661

Studiile ulterioare s-au realizat utilizând **raportul masic  $AgNO_3:NaBH_4:TSC:H_2O_2 = 1:1,10:2,4:16,3$ .**

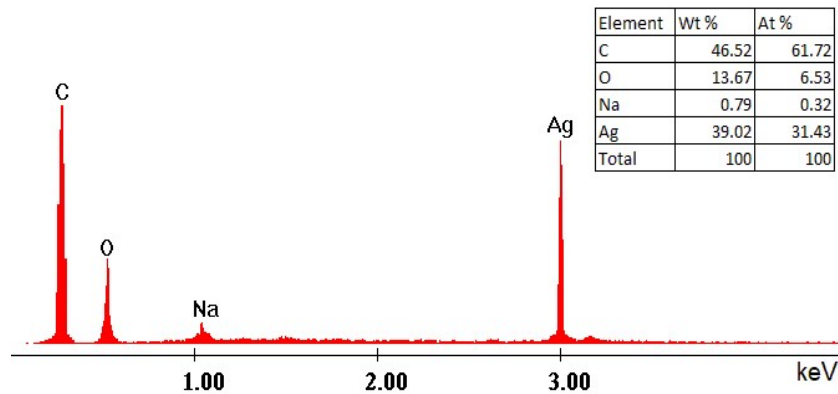
Pentru a caracteriza morfologia nanoprismelor de argint sintetizate în condiții optime (raportul masic  $AgNO_3:NaBH_4:TSC:H_2O_2 = 1:1,10:2,4:16,3$ ; pH=7,5) s-a utilizat microscopia electronică de baleiaj, SEM (Figura 6.6.), iar pentru a determina prezența AgNPs s-a utilizat spectroscopia de raze X cu dispersie de energie, EDX, (Figura 6.7.).

96 CAPITOLUL 6. SINTEZA NANOPRISMELOR COLOIDALE DE ARGINT PRIN  
REDUCERE CHIMICĂ CU NaBH<sub>4</sub>



**Figura 6.6.** Microscopie electronică de scanning pentru nanoprismele coloidale de argint

Conform rezultatelor SEM, se poate observa faptul că, inițial, materialul sintetizat la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:8,5 are culoare galben deschis fiind constituită din AgNPs sferice, acest fapt fiind susținut și de analiza UV-Viz (având SPR la  $\lambda=408$  nm). Următoarele trei probe sintetizate la rapoartele masice: AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:14,5; AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:15,5 și AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:16,3 reprezintă fazele intermediare, în care sunt prezente atât nanosfere de argint, nanofire, cât și nanoprisme coloidale de argint, iar în proba sintetizată la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:17,0, se poate observa faptul că predomină prezența nanoprismele coloidale de argint, fapt dovedit de spectrul UV-Viz (având LSPR la  $\lambda=665$  nm).



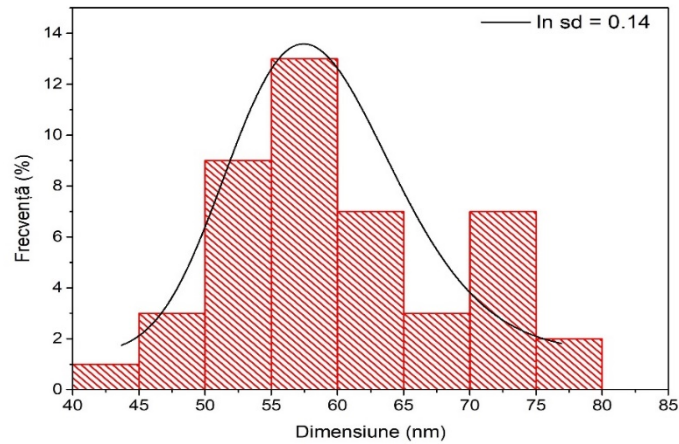
**Figura 6.7.** Spectre EDX pentru nanoprismele de argint sintetizate

Din spectrul EDX, prezentat în Figura 6.7. elementele C și O sunt specifice TSC, prezența Na este datorată atât borohidririi de sodiu (NaBH<sub>4</sub>), cât și TSC-ului, pe când prezența Ag este asociat cu prezența nanoprismele coloidale de argint.



## 6.2. Sinteza și caracterizarea nanoprismelor coloidale de argint 97

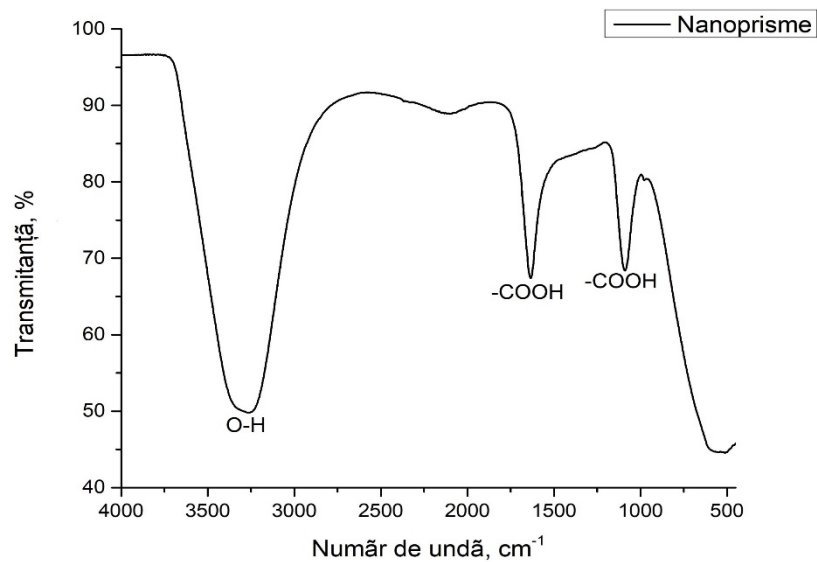
De asemenea, în Figura 6.8 se poate observa distribuția dimensiunii nanoprismelor coloidale de argint.



**Figura 6.8.** Distribuția dimensiunii nanoprismelor coloidale de argint

Din Figura 6.8. se poate observa faptul că diametrul mediu al nanoprismelor coloidale de argint este de 57 nm.

În figura 6.9. se prezintă spectrul FT-IR realizat pentru nanoprismele coloidale de argint sintetizate în condițiile optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$ ;  $\text{pH}=7-8$ ).



**Figura 6.9.** Spectrul FT-IR pentru materialul sintetizat în condiții optime (raportul  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$ ;  $\text{pH}=7-8$ )

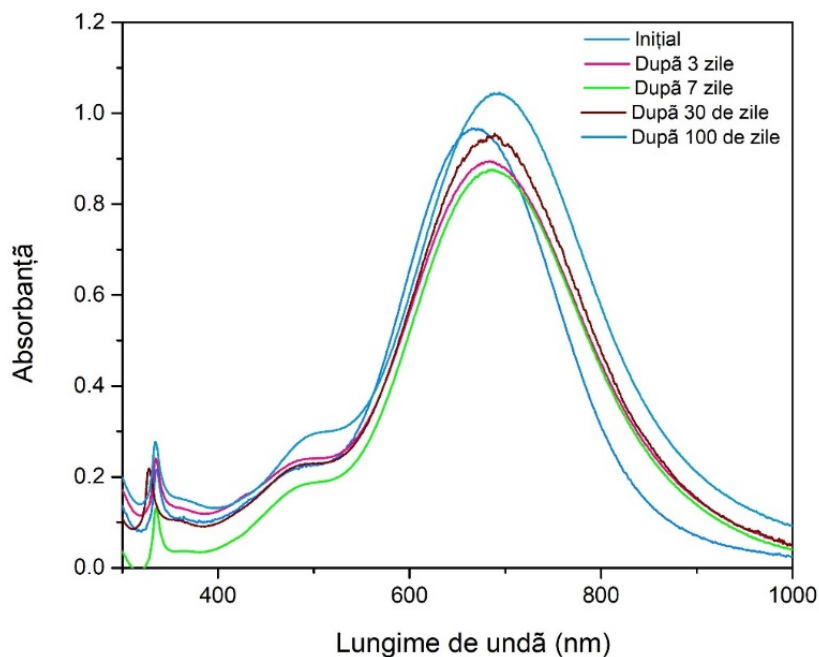
## 98 CAPITOLUL 6. SINTEZA NANOPRISMELOR COLOIDALE DE ARGINT PRIN REDUCERE CHIMICĂ CU $\text{NaBH}_4$

Din Figura 6.9. se poate observa faptul că în spectrul FT-IR, în intervalul numărului de undă  $3200 - 3550 \text{ cm}^{-1}$  apare o bandă specifică vibrației grupării - OH, specifică apei [333, 334].

La numărul de undă  $1352 \text{ cm}^{-1}$  apare banda specifică vibrației simetrice a grupării carboxil, - COOH, iar la  $1645 \text{ cm}^{-1}$  vibrația asimetrică specifică grupării - COOH [333, 335 - 337].

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

Pentru a studia stabilitatea în timp a materialului sintetizat în condiții optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$ ;  $\text{pH}=7-8$ ) sunt realizate spectrele UV-Viz (Figura 6.10) la intervale de timp (3, 7, 30 și respectiv 100 zile).



**Figura 6.10.** Stabilitatea nanoprismelor coloidale de argint

Din rezultatele obținute reiese faptul că nanoprismele de argint sintetizate sunt relativ stabile, SPR-ul  $\lambda = 665 \text{ nm}$ , după finalizarea sintezei (Inițial), iar după trecerea a 100 de zile,  $\lambda = 694 \text{ nm}$ , indicând faptul că apar modificări morfologice. De asemenea, se observă că inițial absorbanta a fost 0,964, iar după 100 zile nu s-a modificat esențial, ceea ce ne permite să concluzionăm că materialul sintetizat este stabil în timp.

Totodată, s-a mai determinat FWHM pentru spectrele trasate, pentru a pune în evidență dispersitatea nanoprismelor coloidale de argint (Tabelul 6.4.)

**Tabel 6.4.** Valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian funcție de stabilitatea nanoprismelor coloidale de argint

Intervalul de timp, zile	Valorile semi-lățimii benzii, FWHM, nm	Coefficientul de determinare, R <sup>2</sup>
Inițial	186	0,99839
După 3 zile	200	0,99682
După 7 zile	197	0,99614
După 30 zile	197	0,99668
După 100 de zile	198	0,99743

Din rezultatele obținute și prezentate în Tabelul 6.4. reiese faptul că nanoprismele coloidale de argint nu suferă modificări majore în ceea ce privește dispersia acestora.

### 6.3. Concluzii

Sunt cunoscute trei grupe de substanțe cu caracter reducător care permit controlul formei și dimensiunii AgNPs funcție de natura agentului reducător utilizat, de exemplu: (i) sinteza utilizând ca agent reducător polioli; (ii) sinteza utilizând TSC și (iii) sinteza utilizând NaBH<sub>4</sub>.

În acest capitol s-a prezentat o nouă abordare în ceea ce privește sinteza nanoprismelor de argint, prin **reducere chimică**, utilizând ca agent reducător NaBH<sub>4</sub>, iar ca agent de complexare / stabilizare TSC.

În vederea sintezei nanoprismelor de argint prin reducere chimică, s-au utilizat reactivii: (i) precursor: azotatul de argint, AgNO<sub>3</sub>; (ii) agent reducător: borohidru de sodiu, NaBH<sub>4</sub>; (iii) agent stabilizator: citratul trisodic, TSC, (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) și (iv) agent oxidant: peroxidul de hidrogen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

S-au stabilit *condițiile optime de sinteză* a particulelor coloidale nanoprismice de AgNPs prin metoda reducerii chimice și anume: raportul precursor: agent reducător: agent stabilizator: agent oxidant, astfel încât stabilitatea acestora să fie maximă.

Sinteza particulelor coloidale nanosferice de argint presupune reducerea AgNO<sub>3</sub> în prezența NaBH<sub>4</sub>. 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 implică duce la stabilizarea acestora. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 sferice 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 obțină o serie de rapoarte masice AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stabilite. Totodată s-a studiat și stabilitatea AgNPs.

Influența **cantității de NaBH<sub>4</sub>** asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint și respectiv evoluția morfologiei nanoparticulelor s-a urmărit trasând spectrele

## 100 CAPITOLUL 6. SINTEZA NANOPRISMELOR COLOIDALE DE ARGINT PRIN REDUCERE CHIMICĂ CU NaBH<sub>4</sub>

UV-Viz la diferite rapoarte masice AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stabilindu-se faptul că spectrul specific raportului: AgNO<sub>3</sub>:**NaBH<sub>4</sub>**:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=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 raportul masic AgNO<sub>3</sub>:**NaBH<sub>4</sub>**:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=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 masic AgNO<sub>3</sub>:**NaBH<sub>4</sub>**: TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 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 masic AgNO<sub>3</sub>:**NaBH<sub>4</sub>**:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=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 masic AgNO<sub>3</sub>:**NaBH<sub>4</sub>**:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=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 masic în care se utilizează cantitatea optimă de NaBH<sub>4</sub> este AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:16,3.**

Influența **cantității TSC** asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint s-a realizat utilizând aceeași cantitate de AgNO<sub>3</sub>, NaBH<sub>4</sub> și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, variind doar cantitatea de TSC, înregistrându-se spectrele UV-Vis.

Din spectrele înregistrate putem observa faptul că materialul sintetizat la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:**TSC**:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=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 masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:**TSC**:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 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 masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:**TSC**:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=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 masic în care se utilizează cantitatea optimă de NaBH<sub>4</sub> pentru sinteză este AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1,10:2,4:16,3.**

După stabilirea cantității optime de agent reducător, NaBH<sub>4</sub> și a cantității optime de agent stabilizator, TSC, s-a urmărit eficientizarea sintezei urmărind efectul cantității H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> asupra evoluției morfologice a AgNPs, înregistrându-se spectrele UV-Vis.

Conform rezultatelor, se poate observa faptul că materialul sintetizat la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**=1:1,10:2,4:**8,5** prezintă rezonanță plasmonică de suprafață la  $\lambda = 408$  nm, indică prezența predominantă a AgNPs sferice, ceea ce arată că n-a avut loc nici o modificare în ceea ce privește morfologia AgNPs, semnaland faptul că este necesară o cantitate mai mare de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Spectrul materialului sintetizat la raportul masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**= 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 masic AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>:TSC:**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**= 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 masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$  s-a observat o trecere în albastru azur din galben auriu, fapt care indică prezența preponderentă a nanoprismelor coloidale de argint, având LSPR la  $\lambda = 665$  nm. În cazul materialului sintetizat la raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:17,0$  s-a observat o revenire la culoarea roșiatică, spectrul având SPR la  $\lambda = 533$  nm, indicând faptul că o cantitate mai mare  $\text{H}_2\text{O}_2$  nu favorizează obținerea nanoprismelor de argint, așadar **studiile următoare s-au realizat utilizând raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$ .**

Probele obținute au fost caracterizate fizico-chimic prin spectroscopie în UV-Vis, microscopie electronică de scanning, SEM, spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX, prin microscopie electronică de transmisie TEM, și prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR.

Conform rezultatelor SEM, se poate observa faptul că inițial materialul sintetizat la raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:8,5$  are culoare galben deschis fiind constituit din AgNPs sferice, acest lucru fiind susținut și de analiza UV-Vis (având SPR la  $\lambda = 408$  nm). Următoarele trei materiale sintetizate la rapoartele masice:  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:14,5$ ;

$\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:15,5$  și

$\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$  reprezintă fazele intermediare, în care sunt prezente atât nanosfere de argint, nanofire, cât și nanoprisme coloidale de argint, iar în materialul sintetizat la raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:17,0$ , s-a observat faptul că predomină prezența nanoprismelor coloidale de argint, lucru, care de asemenea, este dovedit de spectrul UV-Vis (având LSPR la  $\lambda = 665$  nm).

Din spectrul EDX, se poate observa faptul că prezența elementele C și O sunt specifice TSC, prezența Na este datorată atât borohidririi de sodiu ( $\text{NaBH}_4$ ), cât și TSC-ului, pe când prezența Ag este asociat cu prezența nanoprismelor coloidale de argint 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 masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$ ; pH=7-8) s-au realizat spectrele UV-Vis 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.

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

În optică, **teoria lui Mie** este o soluție specială a ecuațiilor lui Maxwell care descriu 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.

Teoria lui Mie se aplică, de exemplu, picăturilor de apă de dimensiuni macroscopice implicate în fenomene optice meteorologice, cum ar fi formarea curcubeelor, coroanelor sau gloriilor (exemple de fenomene optice meteorice cauzate de împrăștierea radiației solare de către picăturile sferice de apă) [338], dar poate fi aplicată și particulelor microscopice, cum ar fi moleculele, înlocuind indicele de refracție cu polarizabilitatea moleculei utilizând ecuația Lorentz (Lorentz - fizician, care s-a remarcat prin munca sa teoretică asupra naturii luminii și a constituirii materiei concentrându-se pe electromagnetism) și Lorenz (fizician și matematician, care a dezvoltat formule matematice pentru a descrie fenomene precum, pe de o parte, relația dintre refracția luminii și densitatea unui mediu omogen și transparent și, pe de altă parte, relația dintre temperatură și raportul conductivității termice la conductivitatea electrică a unui metal) [339].

Această teorie dezvoltată de Gustav Mie, este soluția completă a ecuațiilor Maxwell pentru împrăștierea undelor electromagnetice pe particulele sferice. Poate fi utilizată chiar și pentru particulele foarte mici care, contrar teoriei Fraunhofer, nu se limitează la unghiuri de împrăștiere mai mici de 90°.

### 7.1. Istoric

Norii de tip cumulus prezinți de obicei vara după-amiază, prezintă un contrast frapant între albul norilor (norii cumulus) și albastrul deschis al cerului. Apariția unei averse de ploaie bruște duce la apariția curcubeului. Toate aceste fenomene vizuale și multe altele sunt fenomene fizice de împrăștiere și absorbție a luminii de către particule.

Împrăștierea undelor electromagnetice de către orice sistem este în strânsă legătură cu eterogenitatea acelu sistem, atât la nivel de moleculă, cât și la nivel de agregate de molecule. Din punct de vedere fizic, împrăștierea radiației este aceeași pentru orice sistem, indiferent de tipul de eterogenitate.

Materia este compusă din sarcini electrice: electroni și protoni. Dacă un obstacol (care ar putea fi un singur electron, un atom, o moleculă, o particulă solidă sau lichidă) este iradiat de către o undă electromagnetică, sarcinile electrice din acel obstacol sunt puse în mișcare oscilatorie de către câmpul electric creat de unda incidentă. Sarcinile electrice accelerate radiază energie electromagnetică în toate direcțiile; radiația secundară este denumită radiație împrăștiată de către obstacol. Astfel, putem afirma faptul că:

$$\text{Împrăștiere} = \text{excitare} + \text{reiradiere}$$

Pe lângă energia electromagnetică reiradiată, sarcinile elementare excitate pot transforma o parte din energia electromagnetică incidentă în alte forme (de exemplu energie termică), un proces denumit absorbție [340].

Sfera este una dintre puținele forme geometrice tridimensionale care posedă o soluție analitică în domeniul electrostatic sau electrodinamic (presupunând faptul că sfera prezintă o dimensiune mai mică sau medie comparativ cu lungimea de undă a radiației incidente) [341].

Așadar, împrăștierea și absorbția luminii/ împrăștierea radiației electromagnetice de către o sferă, este o problemă studiată și întâlnită atât în științele aplicate, cât și cele teoretice, precum: optica [341, 342], chimia [341, 343], nanotehnologia [341, 344] sau matematica aplicată [345] etc.

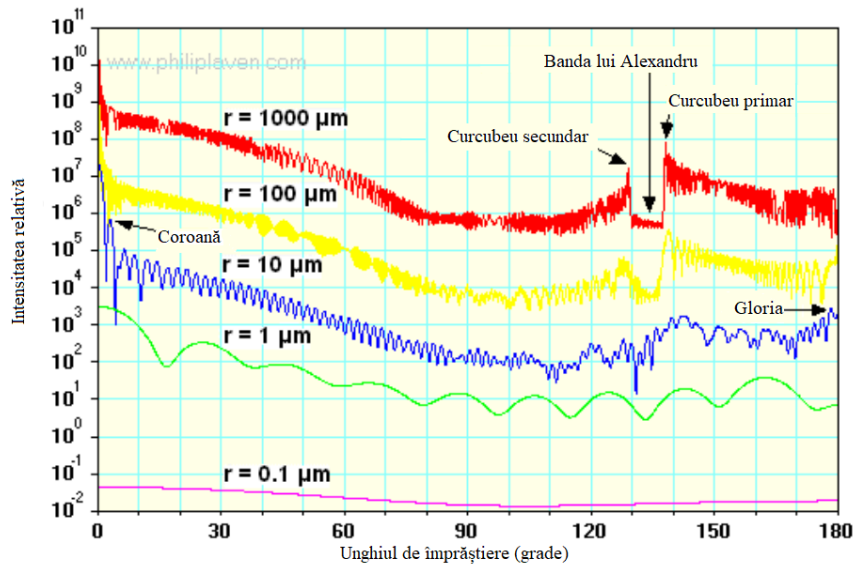
Această problemă a fost dezbătută și elaborată de-a lungul anilor de mai mulți cercetători, precum: A Clebsch [338], Rayleigh [338], H. Lamb [338], L.V. Lorenz [346], J.J. Thomson [338], G.W. Walker [347], Peter Debye [348] și nu în ultimul rând Gustav Mie [349].

Cu toate acestea, când ne referim la împrăștierea radiației electromagnetice de către o sferă omogenă și izotropă, ne raportăm la teoria Mie deoarece acesta a adus o soluție fizico-matematică exactă și completă pentru ecuațiile lui Maxwell [350].

În anul 1908, Gustav Mie a publicat celebra sa lucrare despre simularea efectelor modificării culorilor unor soluții de aur coloidal. În această lucrare a prezentat o primă schiță despre cum se poate calcula împrăștierea luminii de către particule sferice cu dimensiuni mici, utilizând teoria electromagnetismului a lui Maxwell. Cu primele sale calcule, a reușit să explice modificarea culorii soluțiilor coloidale odată cu modificarea diametrului particulelor de aur, proprietate care a fost denumită mai târziu *rezonanță plasmonică de suprafață* [338,349].

Oameni de știință precum: Descartes, Newton, Young, Airy și mulți alții au oferit diverse explicații pentru formarea curcubeelor, aducând astfel contribuții majore la înțelegerea naturii luminii de către noi [338].

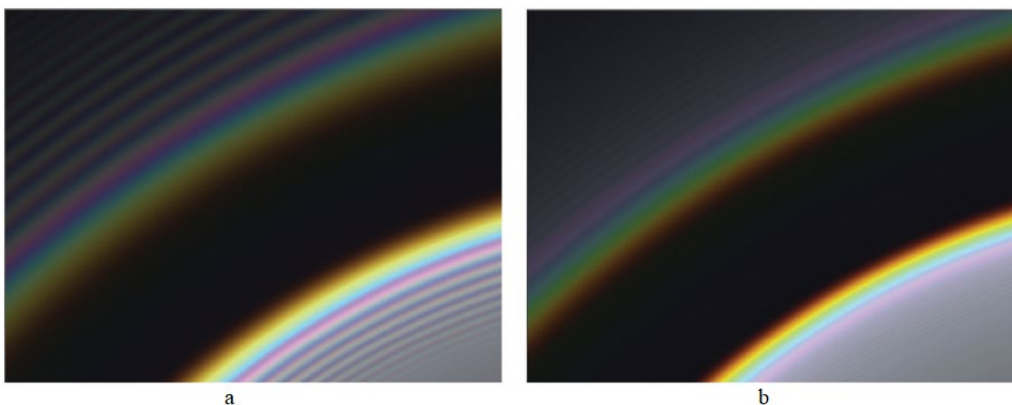
Soluția riguroasă a lui Mie [349] pentru împrăștierea undelor plane de către sfere omogene a fost disponibilă încă din anul 1908, însă complexitatea calculului acestuia reprezintă un impediment pentru punerea lor în practică, în special pentru sfere cu diametre mari [338]. Mulțumită progresului accelerat în informatică, este posibilă utilizarea soluției lui Mie pentru astfel de calcule [338,351-353]. Așadar, acest progres informatic a dus la apariția unor soluții software care permit simulări color pentru curcubeu, coroane sau glorii (Figura 7.1.) [354].



**Figura 7.1.** Calculul Mie pentru împrăștierea unei lumini roșii ( $\lambda = 650 \text{ nm}$ ) monocromatice nepolarizate de către picături sferice de apă cu raze  $r$  începând de la  $0.1 \mu\text{m}$  până la  $1000 \mu\text{m}$ , pentru un indice de refracție  $n = 1.33257$  [351,355]

Figura 7.1. indică rezultatul calculelor Mie pentru intensitate funcție de unghiul de împrăștiere,  $\theta$ , în cazul împrăștierei unei lumini monocromatice roșii cu  $\lambda = 650 \text{ nm}$  de către sferile de apă cu razele,  $r$ , cuprinse între  $0.1$  și  $1000 \mu\text{m}$  [351].

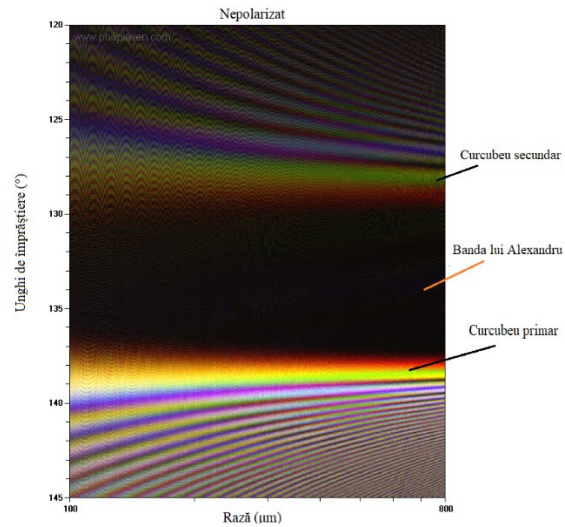
Se observă faptul că  $\theta = 0^\circ$ , ceea ce presupune că împrăștierea este frontală (adică în direcția inițială a luminii) și  $\theta = 180^\circ$  ceea ce presupune că împrăștierea este în direcția opusă direcției luminii (backscattering). Curcubeul primar și secundar sunt destul de bine evidențiate pentru sfere cu raze mai mari (Figura 7.2.), pe când coroana (la unghiul de împrăștiere  $\theta < 10^\circ$ ) și gloria (la unghiul de împrăștiere  $\theta = 170\text{-}180^\circ$ ) se pot observa în cazul sferelor cu  $r = 10 \mu\text{m}$  [338,351,355].





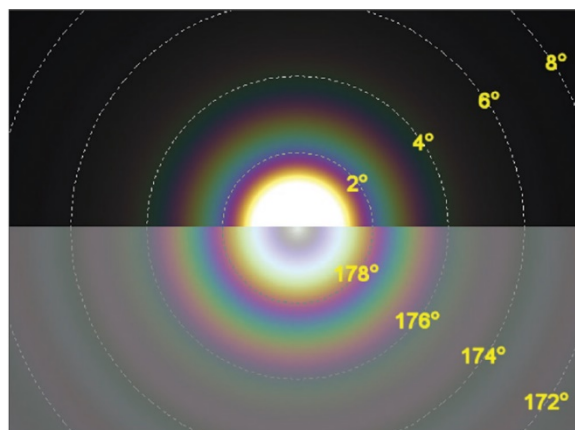
**Figura 7.2.** Simularea curcubeelor cauzate de împrăștierea radiației solare de picături sferice de apă având  $r$ ,  $a - 200 \mu\text{m}$  și  $b - 500 \mu\text{m}$  [351,356]

Diagrama Lee (Figura 7.3.) ilustrează modul în care aspectul curcubeie variază cu raza  $r$  a picăturilor sferice de apă. Fiecare punct colorat reprezintă culoarea luminii împrăștiată într-un unghi de împrăștiere ( $\theta$ ) de către o picătură cu rază  $r$  [338].



**Figura 7.3.** Diagrama Lee prezentând variații în aspectul curcubeului primar și secundar datorită împrăștierii radiației solare

Coroana și gloria (Figura 7.4.) au dimensiuni diferite, însă succesiunea culorilor este aproape identică. Diferențele cheie sunt: pentru  $r = 10 \mu\text{m}$ , gloria are un inel întunecat în jurul  $\theta \approx 179,3^\circ$  și în general inelele exterioare ale gloriei sunt relativ strălucitoare în comparație cu cele ale coroanelor [338].



**Figura 7.4.** Coroana (partea superioară) și gloria (partea inferioară) cauzate de împrăștierea radiației solare de către particule sferice de apă cu  $r$  de 10  $\mu\text{m}$  [351, 357]

## 7.2. Teoria lui Mie. Generalități

Teoria lui Mie descrie atât absorbția, cât și împrăștierea radiației de către o particulă sferică înconjurată de un mediu neabsorbant cu un indice de refracție,  $n$ , arbitrar [358]. Așadar, pentru o înțelegere mai profundă a împrăștierii și absorbției radiației electromagnetice de către o sferă sunt necesare exemple numerice.

Un prim pas, este obținerea unor expresii explicite pentru coeficienții de împrăștiere  $a_n$  și  $b_n$ , denumiți și coeficienți Lorentz-Mie. Aceștia cuantifică riguros contribuțiile materialului și mărimii sale la comportamentul general de împrăștiere a radiației.

Coeficienții Lorentz-Mie se calculează cu relațiile [340,341]:

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_1 j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'}$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'}$$

unde:  $a_n, b_n$  – coeficient electric și magnetic

$x$  – parametru dimensiunii, este adimensional ;  $x = ka = \frac{2\pi Na}{\lambda}$

$$m = \frac{k_1}{k} = \frac{N_1}{N}$$

$N_1, N$  – indicii de refracție ai particulei și mediului în care se află aceasta

$a$  – raza particulei [nm]

$k$  – numărul de undă [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$j_n$  – funcție sferică Bessel (first kind)

$h_n$  – funcție sferică Hankel sau Bessel (third kind)

$\mu, \mu_1$  – coeficientul de permeabilitate al mediului și respectiv al particulei.

Coeficienții de împrăștiere  $a_n, b_n$  pot fi simplificați prin introducerea funcțiilor

Ricati-Bessel specifice sferelor:

$$\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho), \quad \xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho)$$

Dacă considerăm că, permeabilitatea particulei cu cea a mediului în care se afla aceasta (soluția) sunt aceleași, atunci rezultă că:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)} \quad \text{și} \quad b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)}$$

De reținut faptul că,  $a_n$  și  $b_n$  dispar odată cu apropierea lui  $m$  de o valoare unitară, exact cum ar trebui să fie, atunci când particula dispăre, de asemenea și câmpul electromagnetic împrăștiat dispăre [340].

**Secțiunea transversală a sferei**

Astfel, dacă avem la îndemână coeficienții de împrăștiere  $a_n$  și  $b_n$ , putem determina toți parametrii asociați cu împrăștierea și absorbția radiației electromagnetice, cum ar fi: secțiunile transversale și alte elemente din matricea de împrăștiere, așadar, după o serie de calcule avem *secțiunile transversale de împrăștiere a sferei* [340]:

$$C_{sca} = \frac{W_s}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2)$$

În mod similar, se poate determina și *secțiunea transversală de extincție a sferei*:

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)Re\{a_n + b_n\}$$

și *secțiunea transversală de absorbție a sferei*

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca}$$

unde:  $C_{sca}$ ,  $C_{ext}$ ,  $C_{abs}$  - secțiunile transversale de împrăștiere, extincție și absorbție a radiației electromagnetice

$I_i$  - radiația unei incidente

$k$  - numărul de undă [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$W_s$  - rata la care energia este împrăștiată pe suprafața A;

$W_{ext}$  - suma dintre rata energiei absorbite ( $W_a$ ) și rata la care energia este împrăștiată pe suprafață ( $W_s$ ).

Mulțumită soluțiilor software [354,359] aceste calcule sunt realizabile.

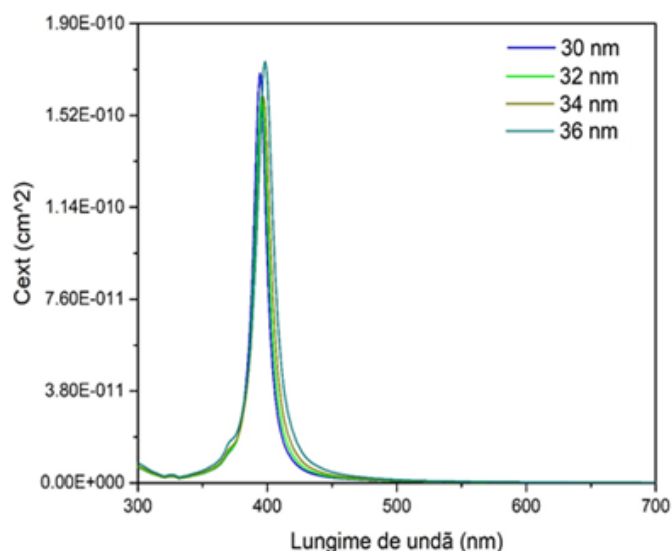
**7.3. Estimarea teoretică a diametrului AgNPs sferice obținute prin metoda sonochimică**

Ideal ar fi ca toate nanoparticulele să fie de același diametru (monodisperse), însă de multe ori acest lucru nu este posibil. Monodispersitatea sistemului coloidal variază funcție de agentul reducător utilizat [180] și de parametrii specifici sintezei [360]. Pentru a obține rezultate cât mai precise și apropiate de valorile reale sunt necesare următoarele etape: (i) reducerea rapidă a  $\text{AgNO}_3$  care va duce la obținerea unor nanoparticule cu o monodispersitate mai mare și (ii) ultracentrifugarea sau nanofiltrarea în vederea îndepărtării coloizilor grosieri din soluția rezultată [304,305].

În vederea estimării teoretice a diametrului AgNPs sferice obținute în urma sintezei, s-a utilizat proba care prezintă parametri de sinteză optimi, adică: raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :amidon = 1:4; pH=13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura băii cu ultrasunete 80°C.

Pentru a estima dimensiunea particulelor, o primă etapă presupune obținerea spectrului " $C_{ext}/C_{sca}/C_{abs}$  vs lungime de undă" pentru o anumită valoare a razei unei particule,  $r$ . Din rezultatele obținute vom utiliza valorile  $C_{ext}$  pentru calcularea coeficientului molar de absorbție,  $\epsilon$  [361].

Spectrele care sunt reprezentate în Figura 7.5. au fost obținute utilizând software-ul MiePlot [359] și sunt reprezentative pentru particulele AgNPs sferice cu diametrul cuprins între 30-36 nm.



**Figura 7.5.** Secțiunea transversală a extincției pentru AgNPs sferice monodisperse cu diametrele teoretice între 30-36 nm

Pentru a putea compara datele obținute teoretic cu ajutorul soft-ului cu datele obținute experimental, este necesar să se efectueze o serie de calcule. Astfel, din rezultatele obținute vom utiliza valorile  $C_{ext}$  obținute din rezultatele simulărilor cu ajutorul soft-ului MiePlot, în vederea calculului coeficientului molar de absorbție,  $\epsilon$ , cu ajutorul relației [361]:

$$\epsilon = N_A \times C_{ext} \times \ln 10 \times \left(10^{-3} \frac{L}{cm^3}\right) [L/mol \cdot cm]$$

unde:  $N_A$  - numărul lui Avogadro,  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  [1/mol]

$C_{ext}$  = secțiunea transversală a extincției [ $cm^2$ ]

Datele obținute pentru fiecare diametru specific al AgNPs sferice sunt prezentate în Tabelul 7.1. [362].

**Tabel 7.1.** Coeficienții molari de absorbție ( $\epsilon$ )

Diametrul AgNPs sferice, nm	Lungimea de unda ( $\lambda$ ) a rezonanței plasmonice de suprafață, nm	Coeficienții molari de absorbție, $\epsilon$ , L/mol·cm
30	394,4	$2,35 \times 10^{11}$
32	395,7	$2,64 \times 10^{11}$
34	397,0	$2,91 \times 10^{11}$
36	398,0	$3,18 \times 10^{11}$

Următoarele etape ale calcului sunt:

1. Calculul concentrației molare de argint:

$$C_{mAg \text{ stoc}} = \frac{n_{Ag \text{ stock}}}{V_{\text{stock}}}$$

2. Se determină concentrația finală, după diluție (dacă este cazul):

$$C_{mAg \text{ final}} = \frac{1}{v} \times C_{mAg \text{ stock}} \text{ [mol Ag/L]}, \text{ unde: } v - \text{volumul final}$$

3. Se determină  $m_{Ag \text{ final}}$

$$m_{Ag \text{ final}} = C_{mAg \text{ final}} \times V_{\text{final}} \text{ [g]}$$

4. Se calculează raza sferei funcție de dimensiunea aleasă

$$r = r \times 10^{-7} \text{ [cm]}, \text{ unde: } r - \text{raza sferei alese}$$

5. Se determină volumul unei nanosfere

$$V_{np} = \frac{4}{3} \times \pi \times r_{np}^3 \text{ [cm}^3\text{]}$$

6. Se determină masa nanosferei

$$m_{np} = \frac{V_{np}}{\rho_{Ag}} \text{ [g]}$$

7. Se determină numărul de AgNPs sferice din soluție

$$Nr_{AgNPs} = \frac{masa_{Ag \text{ final}}}{m_{np}}$$

8. Se determină,  $n_{AgNPs}$

$$n_{AgNPs} = \frac{Nr_{AgNPs}}{N_A} \text{ [mol]}, \text{ unde: } N_A - \text{nr lui Avogadro}$$

9. Se determină concentrația molară de particule coloidale sferice de AgNPs din soluție

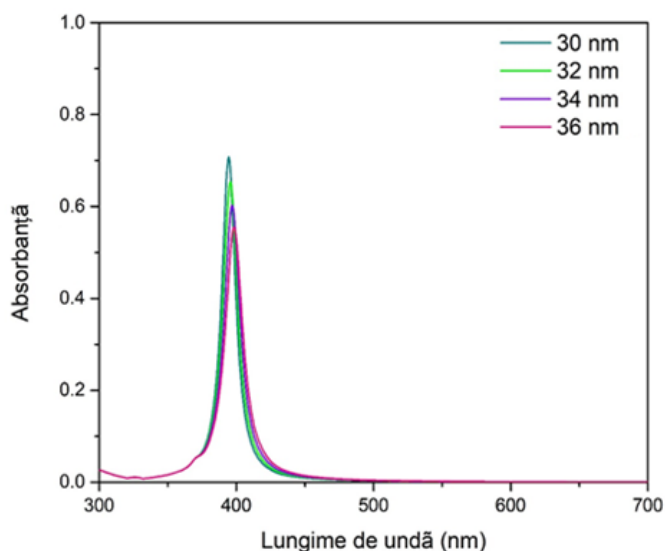
$$C_{mAgNps} = \frac{n_{AgNPs}}{V_{\text{final}}} \text{ [mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{]}$$

Rezultatele sunt prezentate în tabelul 7.2.

**Tabel 7.2.** Rezultatele calculului specifice necesare pentru pentru determinarea teoretică a diametrului AgNPs sferice

Diametrul AgNPs sferice [nm]	Concentrația molară de argint, $C_{mAg} \cdot 10^{-4}$ [mol·L <sup>-1</sup> ]	Masa finală de argint $\cdot 10^{-6}$ [g]	Volumul unei sfere, $V_{np} \cdot 10^{-17}$ [cm <sup>3</sup> ]	Masa sferei, $m_{np} \cdot 10^{-16}$ [g]	Numărului de AgNPs sferice din soluție, $Nr_{AgNPs} \cdot 10^{10}$	Numărului de moli de AgNPs sferice din soluție, $n_{AgNPs} \cdot 10^{-14}$ [mol]	Concentrația molară de AgNPs sferice din soluție, $C_{mAgNPs} \cdot 10^{-12}$ [mol/L]
30	2,69	8,08	1,414	1,48	5,44	9,03	3,01
32	2,69	8,08	1,716	1,80	4,48	7,44	2,48
34	2,69	8,08	2,058	2,16	3,73	6,21	2,07
36	2,69	8,08	2,443	2,56	3,15	5,23	1,74

Pe baza rezultatelor obținute prin calcule se determină absorbanța teoretică pentru fiecare spectru, utilizând legea Lambert-Beer. Pe baza rezultatelor obținute se obțin spectrele UV-Viz teoretice conform Figurii 7.6.



**Figura 7.6.** Spectrele UV-Viz teoretice pentru AgNPs sferice cu diametre cuprinse între 30-36 nm

În urma calculelor, din Figura 7.6., se poate observa faptul că, absorbanța este direct proporțională cu concentrația AgNPs sferice din soluție, care la rândul ei scade odată cu creșterea diametrului AgNPs sferice. De asemenea, se constată faptul că lungimea de undă a rezonanței plasmonice de suprafață, SPR, se modifică odată cu diametrul AgNPs sferice, datele fiind prezentate în Tabelul 7.3.

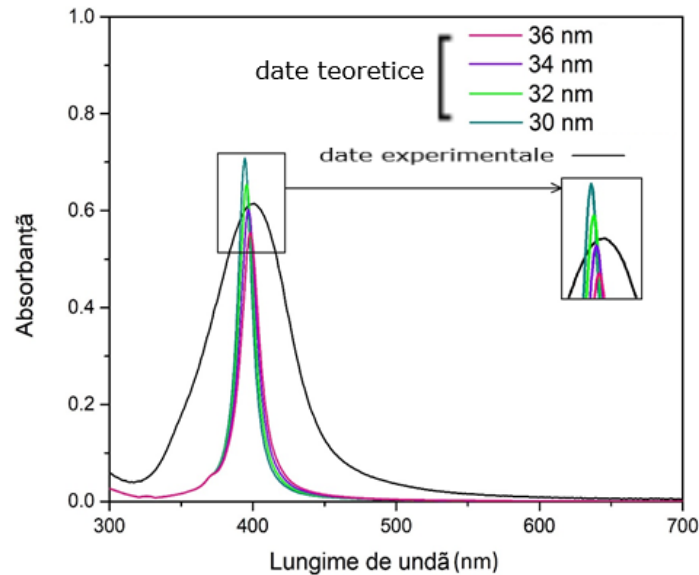
**Tabel 7.3.** Lungimea de undă a rezonanței plasmonice de suprafață localizată, LSPR funcție de diametrul AgNPs sferice

Diametrul AgNPs sferice, nm	Lungimea de undă a rezonanței plasmonice de suprafață localizată, LSPR, nm
30	394
32	396
34	397
36	398

Aceste rezultate indică faptul că există o strânsă corelare între morfologia AgNPs sferice și lungimea de undă a rezonanței plasmonice de suprafață localizată, LSPR [299,363].

În Figura 7.7. s-a realizat o comparație cât mai precisă între spectrele teoretice și spectrul materialului sintetizat în condiții optime (raportul masic AgNO<sub>3</sub>:

amidon = 1:4; pH=13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C).



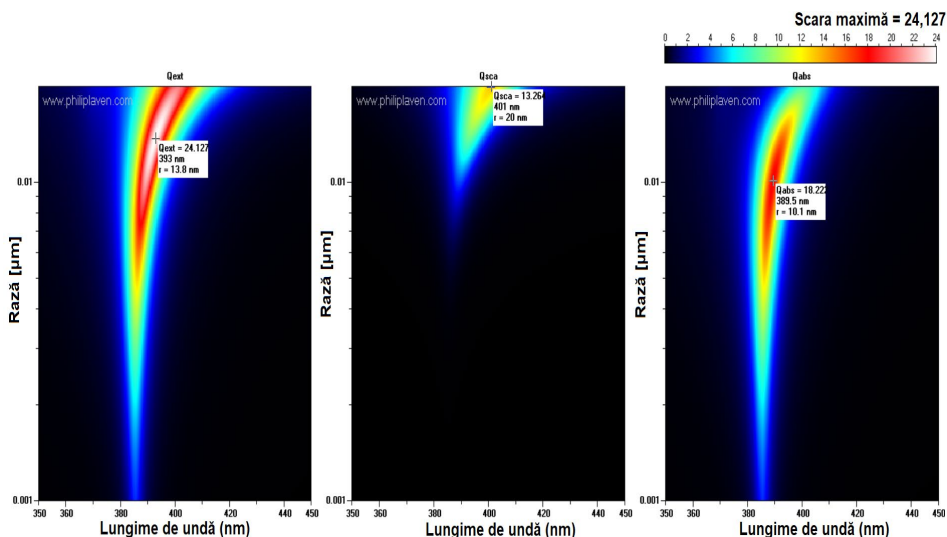
**Figura 7.7.** Spectrele UV-Viz teoretice pentru AgNPs sferice cu diametre de 30 – 36 nm și spectrul AgNPs sferice sintetizate în condiții optime raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon = 1:4; pH=13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C).

Din aceste spectre reiese faptul că: SPR-ul AgNPs sferice sintetizate se află la  $\lambda = 401$  nm, având absorbanta de 0.61. Conform Figurii 7.7., spectrul obținut pentru datele simulate de soft care este similar cu spectrul obținut pentru datele experimentale este cel specific AgNPs sferice cu diametrul de 34 nm ( $33 \pm 3$  nm), având LSPR-ul la  $\lambda = 397$  nm cu absorbanta de 0.60.

Deși aceste spectre nu se suprapun perfect, acest lucru poate fi datorat și faptului că AgNPs sferice sintetizate nu sunt perfect monodisperse, având semi-lățimea benzii, FWHM=63 nm, obținută în urma fitării de tip Gaussian,  $R^2 = 0.99641$  [299, 360].

Se poate observa faptul că această metodă de determinare a dimensiunii AgNPs sferice sintetizate prin metoda sonochimică este precisă, fapt confirmat de rezultatele obținute prin microscopia TEM, (Figura 4.9 și Figura 4.10), din care reiese că majoritatea AgNPs sferice prezintă dimensiunea de  $\sim 33$  nm.

De asemenea, s-a determinat și eficiența extincției,  $Q_{\text{ext}}$ , eficiența împrăștierii,  $Q_{\text{sca}}$  și eficiența absorbției,  $Q_{\text{abs}}$ , în regim UV și Viz apropiat pentru AgNPs sferice cu razele,  $r$ , cuprinse între 1 – 20 nm (respectiv diametre în intervalul 2 – 40 nm) (Figura 7.8.) [340].



**Figura 7.8.**  $Q_{ext}$ ,  $Q_{sca}$  și  $Q_{abs}$  în funcție de raza,  $r$ , a AgNPs sferice și lungimea de undă  $\lambda$

Intensitatea culorii roșii indică magnitudinea  $Q_{ext}$  și implicit valorile maxime funcție de raza particulei.  $Q_{ext}$  reprezintă suma dintre  $Q_{sca}$  și  $Q_{abs}$  [364].

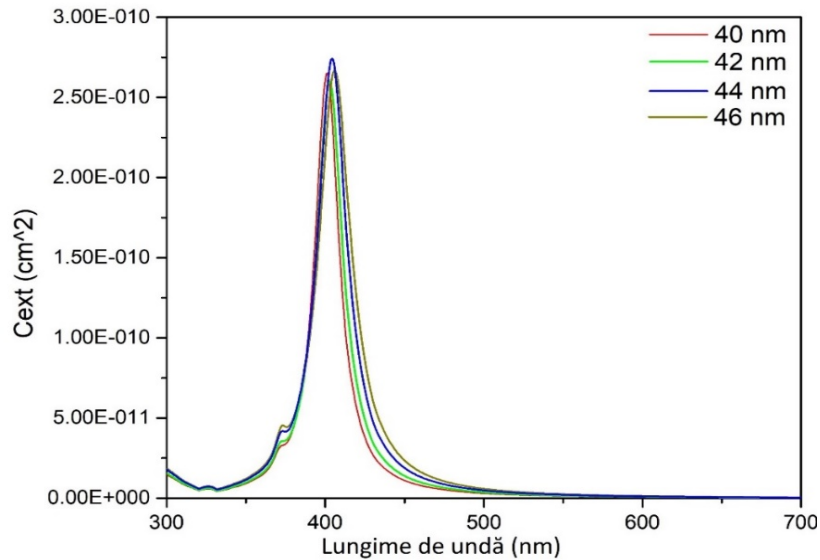
#### 7.4. Estimarea teoretică a diametrului AgNPs sferice obținute prin metoda fotochimică

În vederea estimării teoretice a diametrului AgNPs sferice s-a avut în vedere materialul obținut prin metoda fotochimică în condiții optime și anume: raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : 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.

Pentru a estima dimensiunea particulelor, o primă etapă presupune obținerea spectrului " $C_{ext}/C_{sca}/C_{abs}$  vs lungime de undă" pentru o anumită valoare a razei a unei particule,  $r$ . Din rezultatele obținute vom utiliza valorile  $C_{ext}$  pentru calcularea coeficientului molar de absorbție,  $\epsilon$  [361].

Spectrele care sunt reprezentate în figura 7.9. au fost obținute utilizând softul MiePlot [359] și sunt specifice pentru AgNPs sferice cu diametrul cuprins între 40-46 nm.





**Figura 7.9.** Secțiunea transversală a extincției pentru AgNPs sferice monodisperse cu diametrele teoretice între 40-46 nm

Pentru a putea compara datele obținute teoretic cu ajutorul soft-ului cu datele obținute experimental este necesar să se efectueze o serie de calcule. Astfel, din rezultatele obținute vom utiliza valorile  $C_{ext}$  obținute din rezultatele simulărilor cu ajutorul soft-ului MiePlot, în vederea calculului coeficientului molar de absorbție,  $\epsilon$ , cu relația [361]:

$$\epsilon = N_A \times C_{ext} \times \ln 10 \times (10^{-3} \frac{L}{cm^3}) [L/mol \cdot cm]$$

unde:  $N_A$  - numărul lui Avogadro,  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} [1/mol]$   
 $C_{ext}$  = secțiunea transversală a extincției [ $cm^2$ ]

Datele obținute pentru fiecare diametru specific al AgNPs sferice sunt prezentate în Tabelul 7.4. [362].

**Tabelul 7.4.** Coeficienții molari de absorbție ( $\epsilon$ )

Diametrul AgNPs sferice, nm	Lungimea de unda ( $\lambda$ ) a rezonanței plasmonice de suprafață, nm	Coeficienții molari de absorbție $\cdot 10^{10}$ , $\epsilon$ , L/mol·cm
40	400	2,65
42	402	2,82
44	404	2,97
46	405	3,12

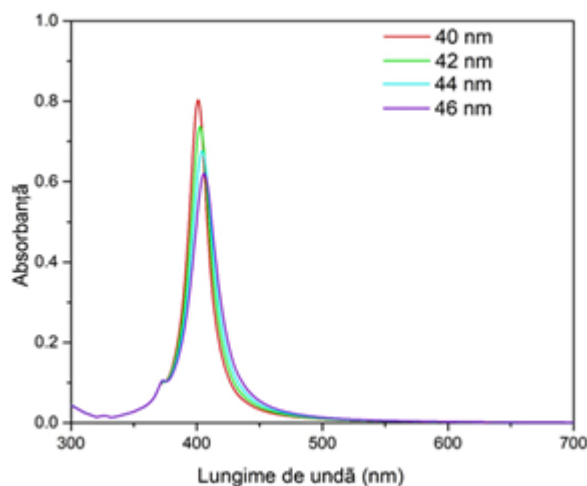
114 CAPITOLUL 7. ESTIMAREA TEORETICĂ A DIMENSIUNII NANOSFERELOR DE ARGINT PRIN TEORIA LUI MIE

Etapele de calcul sunt identice cu cele prezentate în subcapitolul 7.3. și rezultatele sunt prezentate în Tabelul 7.6.

**Tabel 7.6.** Rezultatele calculelor specifice necesare pentru pentru determinarea teoretică a diametrului AgNPs sferice

Diametrul AgNPs sferice, nm	Concentrația molară de argint $\cdot 10^{-4}$ , $C_{mAg}$ , mol/L	Masa finală de argint $\cdot 10^{-5}$ , g	Volumul unei sfere $\cdot 10^{-17}$ , $V_{np}$ , cm	Masa sferei $\cdot 10^{-16}$ , $m_{np}$ , g	Numărului de AgNPs sferice din soluție $\cdot 10^{10}$ , $N_{AgNPs}$	Numărului de moli AgNPs sferice din soluție $\cdot 10^{-14}$ , $n_{AgNPs}$ , mol	Concentrația molară de AgNPs sferice din soluție $\cdot 10^{-12}$ , $CM_{AgNPs}$ , mol/L
40	4,63	1,44	3,35	3,52	4,08	6,77	2,18
42	4,63	1,44	3,88	4,07	3,52	5,85	1,88
44	4,63	1,44	4,46	4,68	3,06	5,09	1,64
46	4,63	1,44	5,09	5,35	2,68	4,45	1,44

Pe baza rezultatelor obținute prin calcul se determină absorbanta teoretică pentru fiecare spectru, utilizând legea Lambert-Beer; spectrele teoretice sunt prezentate în Figura 7.10.



**Figura 7.10.** Spectrele UV-Viz teoretice pentru AgNPs sferice cu diametre cuprinse între 40-46 nm

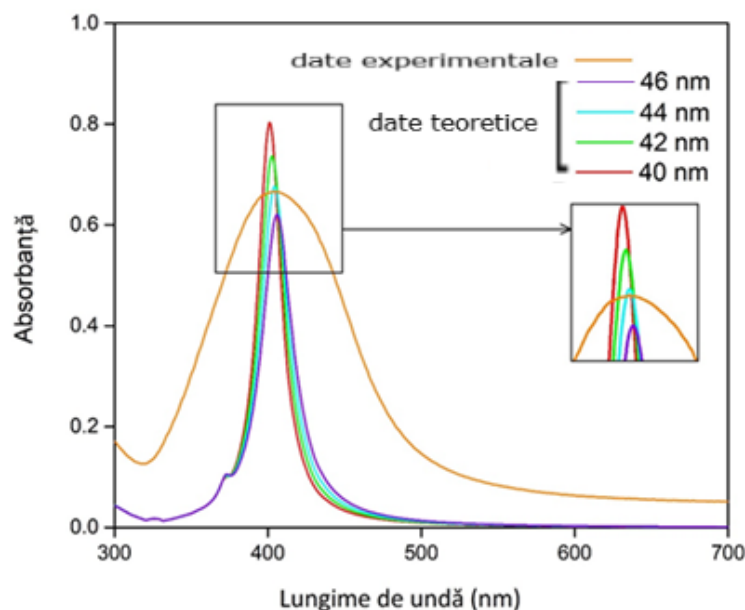
În urma rezultatelor obținute se poate observa faptul că absorbanta scade o dată cu creșterea diametrului AgNPs sferice, indicând faptul că, odată cu creșterea diametrului scade concentrația AgNPs sferice. De asemenea, se constată faptul că lungimea de undă a rezonanței plasmonice de suprafață localizată, LSPR, se modifică odată cu diametrul AgNPs sferice, datele fiind prezentate în Tabelul 7.7.

**Tabelul 7.7.** Lungimea de undă a rezonanței plasmonice de suprafață localizată, LSPR, funcție de diametrul AgNPs sferice

Diametrul AgNPs sferice, nm	Lungimea de undă a rezonanței plasmonice de suprafață localizată, LSPR, nm
40	401
42	403
44	404
46	406

Aceste rezultate indică faptul că există o strânsă corelare între diametrul AgNPs sferice și lungimea de undă a rezonanței plasmonice de suprafață localizată, LSPR [299, 363].

În Figura 7.11. se realizează o comparație între spectrele teoretice obținute cu ajutorul softului și spectrul obținut pentru materialul sintetizat fotochimic, în condiții optime (raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : 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).

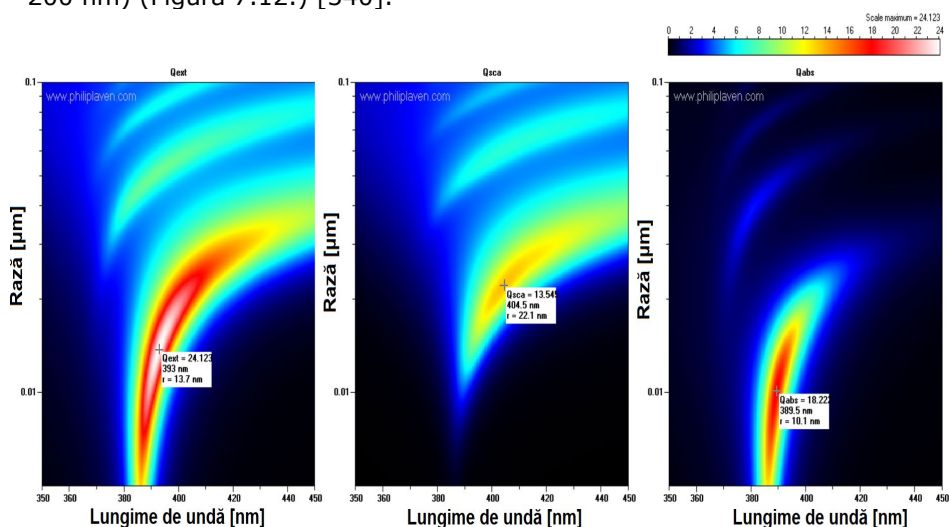
**Figura 7.11.** Spectrele UV-Viz teoretice pentru AgNPs sferice cu diametre între 40 – 46 nm și spectrul obținut din datele experimentale

Din aceste spectre înregistrate, reiese faptul că: SPR-ul AgNPs sferice sintetizate se află la  $\lambda = 404$  nm, având absorbanta de 0.66. Conform spectrelor prezentate în Figura 7.11., spectrul obținut teoretic, în urma calculelor, similar cu spectrul obținut din datele experimentale este cel specific AgNPs sferice cu diametrul de 44 nm ( $44 \pm 3$  nm), având SPR-ul la  $\lambda = 404,5$  nm cu absorbanta de 0.67.

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

Se poate observa faptul că, deși, aceste spectre nu se suprapun perfect, acest lucru poate fi datorat și faptului că AgNPs sferice sintetizate sunt polidisperse, având semi-lățimii benzii, FWHM = 96 nm, în urma fitării de tip Gaussian,  $R^2 = 0,99643$  [299, 360]. În cazul metodei fotochimice, teoria Mie nu descrie cu precizie diametrul AgNPs sferice, deoarece această sinteză decurge lent, finalizându-se după 14 zile, conform studiilor de stabilitate în timp, iar particulele suferă modificări în ceea ce privește dimensiunea acestora și implicit concentrația, însă cu toate că sinteza decurge lent, este important de menționat faptul că stabilitatea în timp a acestora este de 610 zile.

De asemenea, s-a determinat și eficiența extincției,  $Q_{ext}$ , eficiența împrăștierii,  $Q_{sca}$  și eficiența absorbției,  $Q_{abs}$  în regim UV și UV apropiat pentru AgNPs sferice cu razele,  $r$ , cuprinse între 5 – 100 nm (respectiv diametre în intervalul 10 – 200 nm) (Figura 7.12.) [340].



**Figura 7.12.**  $Q_{ext}$ ,  $Q_{sca}$  și  $Q_{abs}$  în funcție de raza  $r$  a AgNPs sferice și lungimea de undă  $\lambda$

Intensitatea culorii roșii indică magnitudinea  $Q_{ext}$  și implicit valorile maxime în funcție de raza particulei.  $Q_{ext}$  reprezintă suma dintre  $Q_{sca}$  și  $Q_{abs}$  [364].

### 7.5. Concluzii

Teoria dezvoltată de Gustav Mie este soluția completă a ecuațiilor Maxwell pentru împrăștierea undelor electromagnetice pe particulele sferice. Poate fi utilizată chiar și pentru particulele foarte mici care, contrar teoriei Fraunhofer, nu se limitează la unghiuri de împrăștiere mai mici de  $90^\circ$ . Este soluția specială a ecuațiilor lui Maxwell care descriu 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.

Teoria lui Mie descrie atât absorbția cât și împrăștierea radiației de către o particulă sferică înconjurată de un mediu neabsorbant cu un indice de refracție,  $n$ , arbitrar. Așadar, pentru o înțelegere mai profundă a împrăștierii și absorbției radiației electromagnetice de către o sferă sunt necesare exemple numerice.

Un prim pas este obținerea unor expresii explicite pentru coeficienții de împrăștiere  $a_n$  și  $b_n$ , denumiți și coeficienți Lorentz-Mie. Aceștia cuantifică riguros

contribuțiile materialului și mărimii sale la comportamentul general de împrăștiere a radiației.

În acest capitol al tezei de doctorat, s-a dorit estimarea teoretică 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  $\text{AgNO}_3$  va duce la obținerea unor nanoparticule cu o monodispersitate mai mare și (ii) ultracentrifugarea sau nanofiltrarea în vederea îndepărtării coloizilor grosieri din soluția rezultată.

În vederea estimării teoretice a diametrului AgNPs sferice obținute în urma sintezei prin **metoda sonochimică**, s-a utilizat proba care prezintă parametri de sinteză optimi, adică: raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon = 1:4; pH=13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baie cu ultrasunete 80°C. Diametrele teoretice selectate sunt în intervalul 30-36 nm.

În cazul AgNPs sferice obținute prin **metoda fotochimică**, condițiile optime de sinteză sunt: raportul  $\text{AgNO}_3$ : 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 diametrul AgNPs sferice și lungimea de undă a rezonanței plasmonice de suprafață localizată, LSPR;
- Din spectrele obținute pentru AgNPs sferice sintetizate prin **metoda sonochimică** reiese faptul că LSPR-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 ( $33 \pm 3$  nm), având LSPR-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: LSPR-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 ( $44 \pm 3$  nm), având LSPR-ul la  $\lambda = 404,5$  nm cu absorbanta de 0.67.

## CAPITOLUL 8. APLICAȚII ALE AgNPs

În ultimii ani, aplicațiile AgNPs în diverse domenii au atras atenția multor cercetători. Proprietățile fizice, chimice și mecanice ale AgNPs sunt bine cunoscute, fapt ce le face să prezinte o multitudine de aplicații în domenii cum ar fi: electronică, electrotehnică, biotehnologie și bioenergie, industria textilă, medicină, farmacie, optică, dar și protecția mediului.

În acest capitol se va pune accent pe două dintre cele mai importante aplicații ale AgNPs și anume aplicații din domeniul medical și industrial. Discutăm aplicațiile 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 virușilor. 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 propus obținerea unui material cu proprietăți dirijate pornind de la alumină hidratată și AgNPs. Acest material are proprietăți catalitice semnificative, evidențiate prin degradarea fotocatalitică a coloranților.

### 8.1. Aplicații microbiologice ale AgNPs

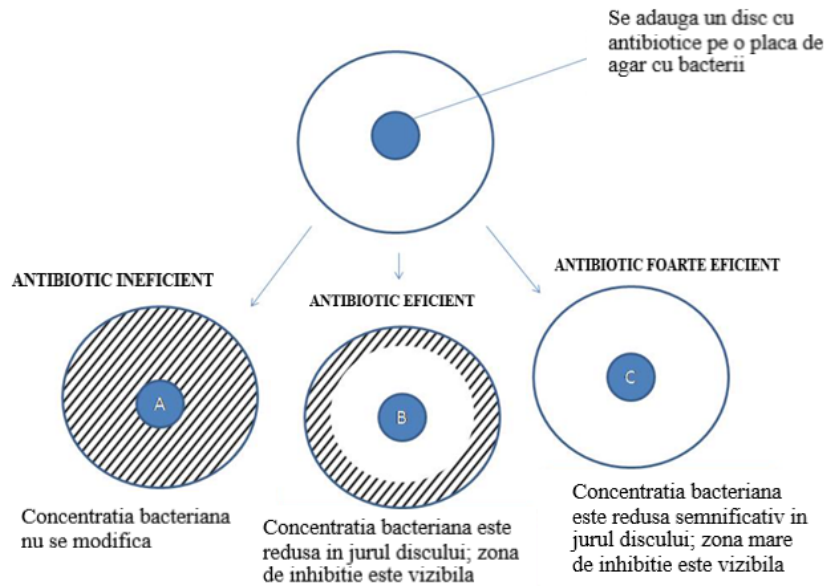
#### 8.1.1. Testare microbiologică a AgNPs

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:

- 1. Metoda sonochimică:** raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon = 1:4; pH=13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C.
- 2. Metoda fotochimică:** raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : 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.
- 3. Reducere chimică:** raportul masic:  
 $\text{AgNO}_3$ :  $\text{NaBH}_4$ : TSC:  $\text{H}_2\text{O}_2$ =1:1,10:2,4:16,3; pH 7-8.

S-au realizat atât studii difuzimetrice, conform metodologiei CLSI 2020 [365], cât și studii pentru a determina concentrația minimă inhibitorie (MIC- minimum inhibitory concentration).

**Principiul metodei difuzimetrice** este prezentat schematic în Figura 8.1.



**Figura 8.1.** Schema principiului difuzimetric, sub acțiunea agentului antimicrobian, AgNPs [365]

Mărimea spațiului din jurul fiecărui disc cu material pe bază de AgNPs care se dorește a fi testat indică letalitatea acelu material asupra culturii bacteriene în cauză. Materialul sintetizat care este extrem de eficient (discul C) ar trebui să producă un disc larg fără creștere bacteriană pe întreaga suprafață a plăcii Petri. Dacă materialul este ineficient, în jurul discului impregnat cu substanța de testat nu va apărea nicio modificare a concentrației bacteriene din jur, comparativ cu restul plăcuței Petri (discul A). Materialul sintetizat, utilizat spre a-i fi testată eficacitatea a prezentat acțiune bactericidă, întrucât a putut fi determinat diametrul zonei de inhibiție pentru fiecare din speciile bacteriene testate [294].

Cinci microorganisme aparținând unor culturi de referință (ATCC, Microbiologics, Franța) au fost utilizate pentru testarea sensibilității acestora sub acțiunea materialului sintetizat. Din fiecare tulpină de referință au fost preparate suspensii la o concentrație de aproximativ  $1-2 \times 10^8$  microorganisme/mL pentru tulpinile bacteriene și  $1-2 \times 10^6$  microorganisme/mL pentru tulpinile de *Candida* (0,5 Mac Farland). Agarul Mueller-Hinton (bioMérieux, Franța) a fost inoculat cu 0,1 mL din aceasta suspensie standardizată, apoi 10  $\mu$ L din fiecare compus nediluat au fost adăugați pe un disc gol (BioMaxima, Polonia), plasat pe suprafața mediului, în centru, în timp ce în jur la distanțe de 2,5 cm au fost plasate alte microcomprimate de antibiotic/antifungic, pentru a se putea urmări și un eventual efect sinergic. Plăcile inoculate cu suspensiile microbiene au fost incubate la  $35 \pm 2^\circ\text{C}$ , timp de 24 ore. Martorul pozitiv a fost considerat prezența sensibilității la antibioticele sau antifungicele utilizate (Biorad, Franța), în timp ce un disc de hârtie neimpregnat a fost utilizat ca martor negativ. Diametrele zonelor de inhibiție obținute au fost măsurate în mm cu ajutorul unei rigle.

**Determinarea concentrației minime inhibitorii (MIC) și a concentrației minime bactericide sau fungicide (MBC/MFC)** s-a realizat numai în cazul observării activității antimicrobiene la testarea prin difuzimetrie, cu un diametru minim al zonei de inhibiție de 15 mm.

Inoculul standardizat (0.5 Mac Farland) a fost ajustat prin diluare, obținându-se o suspensie microbiană de  $1-2 \times 10^5$  microorganisme / mL, din care au fost apoi transferați 0,5 mL în 0,4 mL bulion Mueller-Hinton, adăugându-se la final și 0,1 mL din diluțiile seriale ale compușilor de testat. După incubare la  $35 \pm 2^\circ\text{C}$  timp de 24 ore, s-au citit MIC (concentrațiile cele mai mici ale compușilor care au inhibat vizibil creșterea microorganismelor).

Pentru a determina concentrația minimă bactericidă (MBC) sau concentrația minimă fungicidă (MFC), un volum de 1  $\mu\text{L}$  din eprubetele fără creștere vizibilă a fost inoculat utilizând o ansă (NuovaAptaca SRL, Italia), pe agar Columbia suplimentat cu 5% sânge sau pe mediul Sabouraud. Cea mai scăzută concentrație care a ucis 99,9% dintre microorganisme a fost stabilită după incubare la  $35 \pm 2^\circ\text{C}$  timp de 24 de ore.

Rezultatele acțiunii antimicrobiene sunt prezentate în Tabelul 8.1.

**Tabel 8.1.** Rezultatele acțiunii antimicrobiene a celor trei materiale sintetizate în condiții optime

Tulpinile utilizate	Materiale testate	Metoda difuzimetrică (zonele de inhibiție măsurate în mm)	MIC	MBC sau MFC
Staphylococcus aureus ATCC 25923	AgNPs-met. sonochimică	22	1,042mg/mL	1,042mg/mL
	AgNPs-met. fotochimică	20	25,25 $\mu\text{g}$ /mL	25,25 $\mu\text{g}$ /mL
	AgNPs-reducere chimică	7	NA	NA
	Cefoxitin	27	NA	NA
	Clindamicina	25	NA	NA
	Ciprofloxacin	28	NA	NA
	Eritromicina	26	NA	NA
	Gentamicina	20	NA	NA
	Penicilina	29	NA	NA
	Trimetoprim-sulfametoxazol	30	NA	NA
Escherichia coli ATCC 25922	AgNPs-met. sonochimică	20	2,084mg/mL	2,084mg/mL
	AgNPs-met. fotochimică	15	50,5 $\mu\text{g}$ /mL	50,5 $\mu\text{g}$ /mL
	AgNPs-reducere chimică	7	NA	NA
	Ampicilina	22	NA	NA
	Amoxicilina/acid clavulanic	22	NA	NA
	Ceftazidim	28	NA	NA
	Cefuroxim	24	NA	NA
	Ciprofloxacin	31	NA	NA
	Gentamicina	20	NA	NA
	Nitrofurantoin	21	NA	NA
	Trimetoprim-sulfametoxazol	25	NA	NA
Candida albicans ATCC 90028	AgNPs-met. sonochimică	21	1,042mg/mL	1,042mg/mL
	AgNPs-met. fotochimică	20	25,25 $\mu\text{g}$ /mL	25,25 $\mu\text{g}$ /mL
	AgNPs-reducere chimică	7	NA	NA
	Fluconazol	20	NA	NA



**-Continuare Tabel 8.1. -**

Tulpinile utilizate	Materiale testate	Metoda difuzimetrică (zonele de inhibiție măsurate în mm)	MIC	MBC sau MFC
Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853	AgNPs-met. sonochimică	16	2,084mg/mL	2,084mg/mL
	AgNPs-met. fotochimică	13	NA	NA
	AgNPs-reducere chimică	7	NA	NA
	Cefepim	25	NA	NA
	Ceftazidim	25	NA	NA
	Ciprofloxacina	27	NA	NA
	Gentamicina	20	NA	NA
	Imipenem	25	NA	NA
	Piperacilina	21	NA	NA
	Piperacilina/tazobactam	26	NA	NA
Shigella flexneri ATCC 12022	AgNPs-met. sonochimică	19	2,084mg/mL	2,084mg/mL
	AgNPs-met. fotochimică	18	50,5µg/mL	50,5µg/mL
	AgNPs-reducere chimică	7	NA	NA
	Ampicilina	26	NA	NA
	Amoxicilina/acid clavulanic	28	NA	NA
	Ceftazidim	30	NA	NA
	Cefuroxim	23	NA	NA
	Ciprofloxacina	30	NA	NA
	Gentamicina	21	NA	NA
	Nitrofurantoin	22	NA	NA
	Trimetoprim-sulfametoxazol	30	NA	NA

Conform rezultatelor prezentate în Tabelul 8.1. se poate observa faptul că AgNPs sintetizate prin metoda sonochimică prezintă zone de inhibiție mult mai pronunțate comparativ cu particulele sintetizate prin celelalte două metode.

Acest rezultat se poate pune pe seama faptului că, raportul masic precursor: agent stabilizator utilizat în cazul sintezei AgNPs prin metoda sonochimică (raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon = 1:4) este mult mai mare comparativ cu celelalte două metode de sinteză, fotochimică, respectiv reducere chimică, fapt care implică duce la obținerea unei cantități/concentrații mult mai mari de AgNPs. Totodată, metoda sonochimică asigură o 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 zonă de inhibiție mai mare, din rezultatele prezentate în Tabelul 8.1., se poate observa și 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 un diametru mult mai mic (15 nm), comparativ cu materialul sintetizat prin metoda sonochimică (33 nm), fapt care permite AgNPs să penetreze cu ușurință membrana microbiană astfel oferindu-i o capacitate antimicrobiană mult mai eficientă.

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

În urma acestor concluzii, testele următoare s-au efectuat cu materialul sintetizat prin metoda sonochimică în condiții optime și anume: raportul masic AgNO<sub>3</sub>: amidon = 1:4; pH = 13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C.

## 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

Pentru a se putea pune în evidență proprietățile antibacteriene ale AgNPs sintetizate în condiții optime (metoda de sinteză: metoda sonochimică, raportul masic AgNO<sub>3</sub>: amidon = 1:4; pH = 13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C), acestea au fost depuse în strat, 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. Totodată pentru a se stabili mecanismul de adsorbție al AgNPs pe TB s-au efectuat studii cinetice, termodinamice și de echilibru [288].

**Influența raportului masic solid:lichid** asupra eficienței procesului de adsorbție a AgNPs a fost stabilită prin variația numărului de bucăți de TB (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 și 70 bucăți) cu dimensiuni de 20X20 mm, prezente în 25 mL soluție AgNPs cu o concentrație de 50 mg / L și implicit cantitatea de TB (0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 și 0,7 g). pH-ul masei de reacție a fost 4. Timpul de contact a fost de 4 h, iar temperatura de 298 K. Studiile s-au efectuat într-o baie cu termostatare de tip JULABO. Concentrația reziduală de argint s-a determinat prin spectroscopie de adsorbție atomică, utilizând spectrofotometrul de adsorbție atomică Varian SpectraAAS FS280.

Eficiența procesului de adsorbție,  $\eta$  (%) a fost calculată utilizând următoarea ecuație:

$$\eta = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} 100$$

unde:  $C_0$  – concentrația inițială de argint coloidal din soluție, (mg/L)

$C_{rez}$  – concentrația reziduală de argint coloidal din soluție, (mg/L)

Datele experimentale sunt prezentate în Tabelul 8.2. și Figura 8.2.a.

Din datele prezentate în figura 8.2.a., se observă faptul că odată cu creșterea raportului S:L, eficiența procesului crește, dar peste raportul S:L=0.3 g:25 mL, 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.

Pentru a stabili **influența timpului de contact și a temperaturii** asupra capacității de adsorbție a TB, pentru probele aflate la raportul S:L = 0,3 g (30 bucăți TB): 25 mL AgNPs (50 mg / L), s-a variat timpul de contact (1, 2, 3, 4, 5 și 6 h) și temperatura băii (298, 308 și 318 K).

## 8.2. Testarea microbiologică a materialului textil încărcat cu AgNPs 123

**Tabel 8.2.** Variația eficienței procesului de adsorbție funcție de raportul S:L

Raport S:L, g/mL	Nr. buc. tifon bumbac (TB), buc.	Masa TB, g	Concentrația reziduală, $C_{rez}$ Ag, mg/L	Eficiența procesului, %
0,05:25	5	0,0487	31,33	37,3
0,1:25	10	0,1110	29,67	40,7
0,2:25	20	0,2102	24,44	51,1
0,3:25	30	0,3886	14,83	70,3
0,4:25	40	0,4849	14,02	71,9
0,5:25	50	0,5432	13,27	73,4
0,6:25	60	0,6228	13,08	73,8
0,7:25	70	0,7206	12,91	74,2

Capacitatea de adsorbție a materialului,  $q$  (mg/g) a fost calculată utilizând următoarea ecuație:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m}$$

unde:  $C_0$  – concentrația inițială de argint coloidal din soluție, (mg / L)  
 $C_f$  – concentrația reziduală de argint coloidal din soluție, (mg / L)  
 $V$  – volumul soluției, (L)  
 $m$  - masa de material adsorbant, TB, (g)

Datele experimentale sunt prezentate în Tabelul 8.3. și Figura 8.2.b.

**Tabel 8.3.** Dependența capacității de adsorbție de timpul de contact și temperatură

Timpul de contact, h	Nr. buc. tifon bumbac, (TB), buc.	Masa, g	Concentrația reziduală, $C_{rez}$ Ag, mg/L	Capacitatea de adsorbție, $q$ , mg Ag/g material
<b>298 K</b>				
1	30	0,3586	35,52	1,01
2	30	0,3750	27,75	1,48
3	30	0,3386	21,45	2,11
4	30	0,3886	19,83	1,94
5	30	0,3917	16,09	2,16
6	30	0,3600	17,28	2,27
<b>308 K</b>				
1	30	0,3567	35,09	1,04
2	30	0,3767	26,89	1,53
3	30	0,3386	20,02	2,21
4	30	0,3324	20,03	2,25
5	30	0,3456	16,01	2,46
6	30	0,3643	15,04	2,40

**- Continuare Tabel 8.3.-**

Timpul de contact, h	Nr. buc. tifon bumbac, (TB), buc.	Masa, g	Concentrația reziduală, Crez Ag, mg/L	Capacitatea de adsorbție, q, mg Ag/g material
<b>318 K</b>				
1	30	0,3739	33,26	1,12
2	30	0,3516	25,67	1,73
3	30	0,3452	19,04	2,24
4	30	0,3278	19,98	2,29
5	30	0,3372	15,56	2,55
6	30	0,3391	15,23	2,56

Din Figura 8.2.b. se constată faptul că 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.**

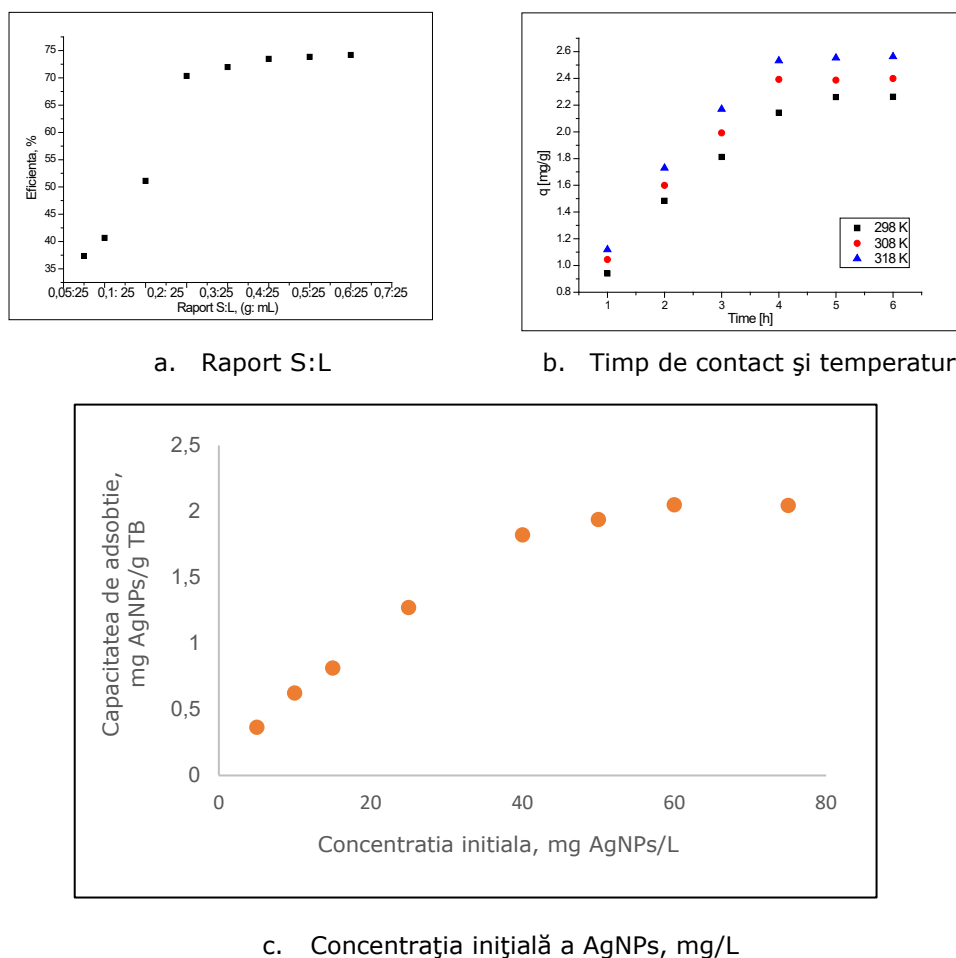
**Concentrația de echilibru pentru AgNPs** s-a stabilit variindu-se concentrația inițială de AgNPs (5, 10, 15, 25, 40, 50, 60 și 75 mg / L), timpul de contact 4 h și 298 K.

Datele experimentale sunt prezentate în Tabelul 8.4. și Figura 8.2.c.

**Tabel 8.4.** Influența concentrației inițiale de argint, asupra capacității de adsorbție

Concentrația inițială de AgNPs mg/L	Nr. TB, buc.	Masa, g	Concentrația reziduală de AgNPs, mg/L	Capacitatea adsorbție, q, mg Ag/g material
5	30	0,3345	0	0,37
10	30	0,3456	2,34	0,55
15	30	0,3791	4,64	0,68
25	30	0,3752	9,83	1,01
40	30	0,3566	15,43	1,72
50	30	0,3886	19,83	1,94
60	30	0,3503	31,25	2,05
75	30	0,3345	46,76	2,11

## 8.2. Testarea microbiologică a materialului textil încărcat cu AgNPs 125



**Figura 8.2.** Influența parametrilor specifici procesului de adsorbție: raport S:L, timp de contact, temperatură și concentrația inițială a AgNPs [288]

Se observă din figura 8.2.c, că 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.**

Mecanismul procesului de adsorbție a AgNPs pe TB s-a stabilit efectuându-se studii cinetice, termodinamice și de echilibru [288].

**Cinetica procesului** de adsorbție a AgNPs pe materialul adsorbant, TB (tifon de bumbac), a fost studiată, utilizându-se două ecuații cinetice care ar putea descrie procesul și anume: ecuația cinetică de pseudo-ordin-unu propus de Lagergren [367] și ecuația cinetică pseudo-ordin-doi propus de Ho&McKay [368-371].

Ecuația de pseudo-ordin-unu poate fi exprimată astfel:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

unde:  $q_e$  și  $q_t$  - capacitatile de adsorbție a AgNPs la echilibru și timpul,  $t$  [mg/g]  
 $k_1$  - constanta specifică de viteză de pseudo-ordin-unu ( $\text{min}^{-1}$ )

Valorile lui  $q_t$  la diferiți timpi  $t$  se pot determina utilizând următoarea ecuație de pseudo-ordin-unu după integrare:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Modelul cinetic pseudo-ordin-doi este prezentat în următoarea ecuație:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

unde:  $k_2$  - constanta de viteză de pseudo-ordin-doi ( $\text{g/mg}\cdot\text{min}$ )

Prin liniarizarea acestei ecuații se obține:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Pentru modelarea datelor experimentale se utilizează formele liniare ale celor două modele. Constanta de viteză pentru modelul cinetic de pseudo-ordin-unu ( $k_1$ ) se determină din reprezentarea liniară a  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ , iar constanta de viteză pentru modelul cinetic de pseudo-ordin-doi este estimată din reprezentarea liniară a  $t/q_t$  funcție de timp ( $k_2$ ).

Funcție de valorile constantelor și ale coeficienților de determinare ( $R^2$ ) obținuți, s-a stabilit faptul că modelul cinetic de pseudo-ordin-doi descrie cel mai bine procesul de adsorbție (Figura 8.3.a.).

Parametrii cinetici pentru ambele modele studiate sunt prezentate în Tabelul 8.5.

**Tabel 8.5.** Parametrii cinetici [288]

Pseudo-ordin-unu				
Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	$R^2$
298	2,16	0,246	1,06	0,9839
308	2,38	0,322	1,81	0,8906
318	2,55	0,430	2,03	0,9133
Pseudo-ordin-doi				
Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	$R^2$
298	2,16	13,52	2,58	0,9974
308	2,38	17,83	3,03	0,9803
318	2,55	21,13	3,15	0,9831

Asadar, analizând parametrii cinetici asociați modelului cinetic de pseudo-ordin-unu, prezentați în Tabelul 8.5. și mai exact coeficientul de determinare,  $R^2$ , care prezintă valori mai mici de 1 (între 0,89 și 0,98), se poate afirma faptul că acest model nu descrie cu exactitate procesul de adsorbție a AgNPs pe materialul TB. Simultan, pe baza modelului cinetic de pseudo-ordin-unu au fost evaluate și capacitățile de adsorbție calculate, ( $q_{e,calc}$ ) ale căror valori diferă mult de valorile capacităților de adsorbție obținute experimental ( $q_{e,exp}$ ).

## 8.2. Testarea microbiologică a materialului textil încărcat cu AgNPs 127

Datele experimentale obținute au fost modelate, utilizând modelul cinetic de pseudo-ordin-doi pentru a stabili dacă acest model descrie mai bine procesul de adsorbție a AgNPs pe materialul TB. Din dependența liniară  $t/q_t = f(t)$  (Figura 8.3.a.) au fost evaluați parametrii cinetici asociați modelului cinetic de pseudo-ordin-doi prezentați în Tabelul 8.5.

Analizând parametrii cinetici și valorile coeficientului de determinare,  $R^2$ , 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 reprezentat în Figura 8.3.a. a fost calculată energia de activare asociată desfășurării procesului de adsorbție a AgNPs pe materialul TB, care este  $E_a = 17,72 \text{ kJ/mol}$ ,  $R^2 = 0,9871$ .

Dependența de temperatură a procesului de adsorbție este asociată cu **parametrii termodinamici**. Considerațiile termodinamice ale unui proces de adsorbție sunt necesare pentru a stabili dacă procesul este spontan sau nu. Astfel, s-au calculat parametrii termodinamici specifici și anume: energia liberă ( $\Delta G^\circ$ ), entalpia liberă ( $\Delta H^\circ$ ) și entropia liberă ( $\Delta S^\circ$ ) cu următoarele relații:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

unde:  $\Delta G^\circ$  - variația standard a energiei libere Gibbs (kJ/mol)

$\Delta H^\circ$  - variația standard a entalpiei (kJ/mol)

$\Delta S^\circ$  - variația standard a entropiei (J/mol·K)

T - temperatura absolută (K).

Din ecuația dreptei obținută în urma reprezentării grafice a  $\ln K_d$  funcție de  $1/T$  se poate calcula variația standard a entropiei  $\Delta S^\circ$  și variația standard a entalpiei  $\Delta H^\circ$ .

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

unde:  $K_d$  - constanta de echilibru

$\Delta S^\circ$  - variația standard a entropiei (J/mol·K)

$\Delta H^\circ$  - variația standard a entalpiei (kJ/mol)

T - temperatura absolută (K)

R - constanta gazelor ideale (8,314 J/mol·K)

Constanta de echilibru este dată de raportul dintre capacitatea de adsorbție la echilibru  $q_e$  și concentrația de echilibru  $C_e$ .

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

Parametrii termodinamici în cazul adsorbției AgNPs pe materialul TB au fost determinați din panta dreptei și ordonata la origine a reprezentării liniare a  $\ln K_d = f(1/T)$  (**Figura 8.3.b**). Valorile lui  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  și  $\Delta S^\circ$  sunt prezentate în **Tabelul 8.6**.

**Tabel 8.6.** Parametrii termodinamici [288]

$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol·K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			$R^2$
		298 K	308 K	318 K	
5,7	19,24	-11,8	-20,36	-39,68	0,9999

Din analiza datelor prezentate în **Tabelul 8.6**, se poate observa faptul că, 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, odata 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 cu creșterea temperaturii și cu valorile pozitive ale entalpiei se poate afirma că **procesele de adsorbție studiate sunt endoterme**. Valoarea pozitivă a entropiei ( $\Delta S^0$ ) 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.

**Izotermele de adsorbție** utilitate mare pentru analiza și optimizarea procesului de adsorbție. Pentru a descrie capacitatea maximă de adsorbție a materialului, TB, în vederea adsorbției AgNPs, s-au utilizat 3 izoterme de adsorbție și anume: izoterma Langmuir, care se bazează pe adsorbția monostrat a solutului, izoterma Freundlich care a fost inițial dezvoltată pentru suprafețe eterogene și izoterma Sips, care este un model de izotermă care combină cele două modele Langmuir și Freundlich [372, 373].

Modelul Langmuir are la bază 3 ipoteze: (i) adsorbția are loc doar în monostrat; (ii) toate golurile suprafeței sunt identice, găzduind un singur ion metallic și (iii) capacitatea unei molecule de a fi adsorbită pe o suprafață este independentă de ocuparea locurilor învecinate [374].

Forma neliniară a izotermei Langmuir este [375]:

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

unde:

- $q_e$  – capacitatea de adsorbție la echilibru (mg / g)
- $C_e$  – concentrația la echilibru a AgNPs (mg / L)
- $q_L$  – capacitatea maximă de adsorbție Langmuir (mg / g)
- $K_L$  – constanta Langmuir.

Constanta adimensională,  $R_L$ , este caracteristica de bază a izotermei Langmuir, fiind denumit și factor de separare sau parametru de echilibru. Relația pe baza căreia se calculează este:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

- unde:  $R_L$  – factor de separare
- $K_L$  – constanta Langmuir
- $C_0$  – concentrația inițială a AgNPs (mg / L).

Izoterma Freundlich este o izotermă empirică [376], ecuația utilizată pe scară largă pentru a explica echilibrul procesului de adsorbție este:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$$

- unde:  $q_e$  – capacitatea de adsorbție la echilibru (mg / g)
- $C_e$  – concentrația la echilibru a AgNPs (mg / g)
- $K_F$  și  $n_F$  – constante caracteristice care pot fi asociate capacității de adsorbție relativă a TB, respectiv intensității de adsorbție.

Modelul Sips [377], dat de relația:

$$q_e = \frac{q_s K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}}$$

- unde:  $q_s$  – capacitatea maximă de adsorbție (mg/g)
- $K_S$  – o constantă legată de capacitatea de adsorbție a TB
- $n_S$  – factorul de eterogenitate



## 8.2. Testarea microbiologică a materialului textil încărcat cu AgNPs 129

Modelul Sips reprezintă un model rezultat din cele două modele Langmuir și Freundlich, fapt pentru care se mai numește izoterma Langmuir-Freundlich.

Pornind de la parametrii izotermei Sips, un parametru de echilibru adimensional, a fost calculat factorul de separare, cu ajutorul relației:

$$R_S = \frac{1}{1 + K_S C_0^{1/n_S}}$$

unde:  $R_S$  – factorul de separare

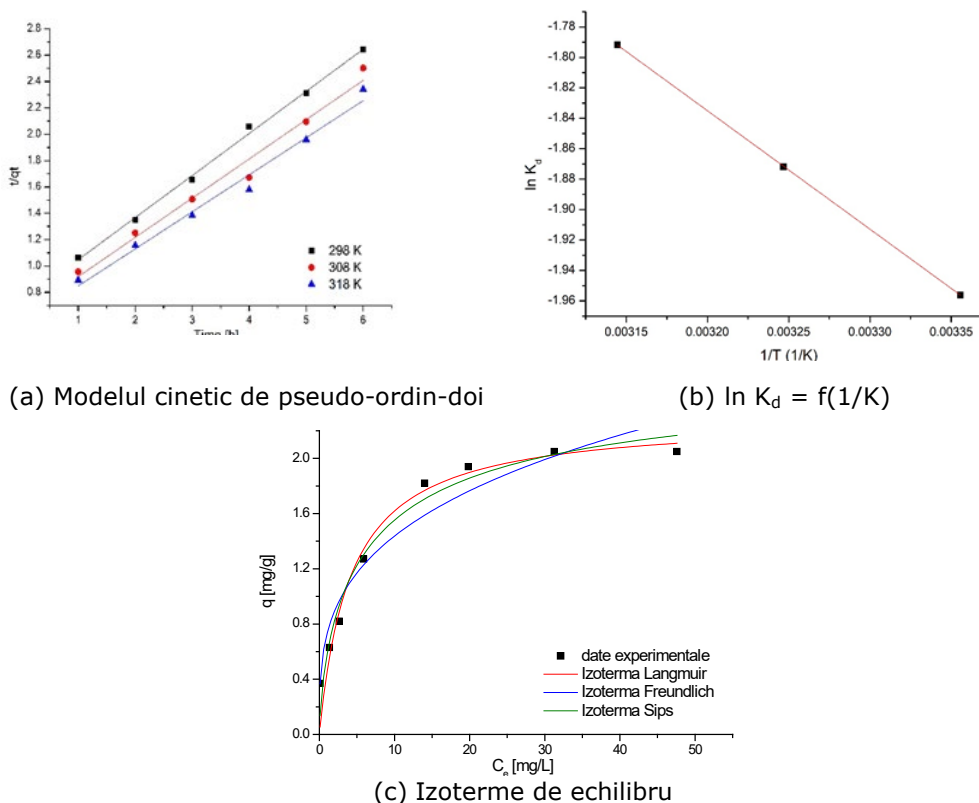
$K_S$  – o constantă legată de capacitatea de adsorbție a TB

$n_S$  – factorul de eterogenitate

$C_0$  – concentrația inițială a AgNPs.

Caracteristicile esențiale ale izotermei Sips sunt date de valorile factorului  $R_S$ , și anume: dacă  $R_S > 1$ , adsorbția este nefavorabilă; dacă  $R_S = 1$ , izoterma este liniară; dacă  $0 < R_S < 1$ , adsorbția este favorabilă; și dacă  $R_S = 0$ , adsorbția este ireversibilă. Intervalul valorilor obținute pentru factorul de separare sunt cuprinse între  $0 < R_S < 1$  din care reiese că izoterma are o formă convexă și adsorbția AgNPs este favorabilă.

Datele experimentale sunt prezentate în **Figura 8.3.c**, iar parametrii izotermelor sunt prezentați în **Tabelul 8.7**.



**Figura 8.3.** Parametrii specifici mecanismului procesului de adsorbție a AgNPs pe materialul TB (parametri cinetici, termodinamici și de echilibru) [288]

**Tabel 8.7.** Parametrii izotermelor de adsorbție [288]

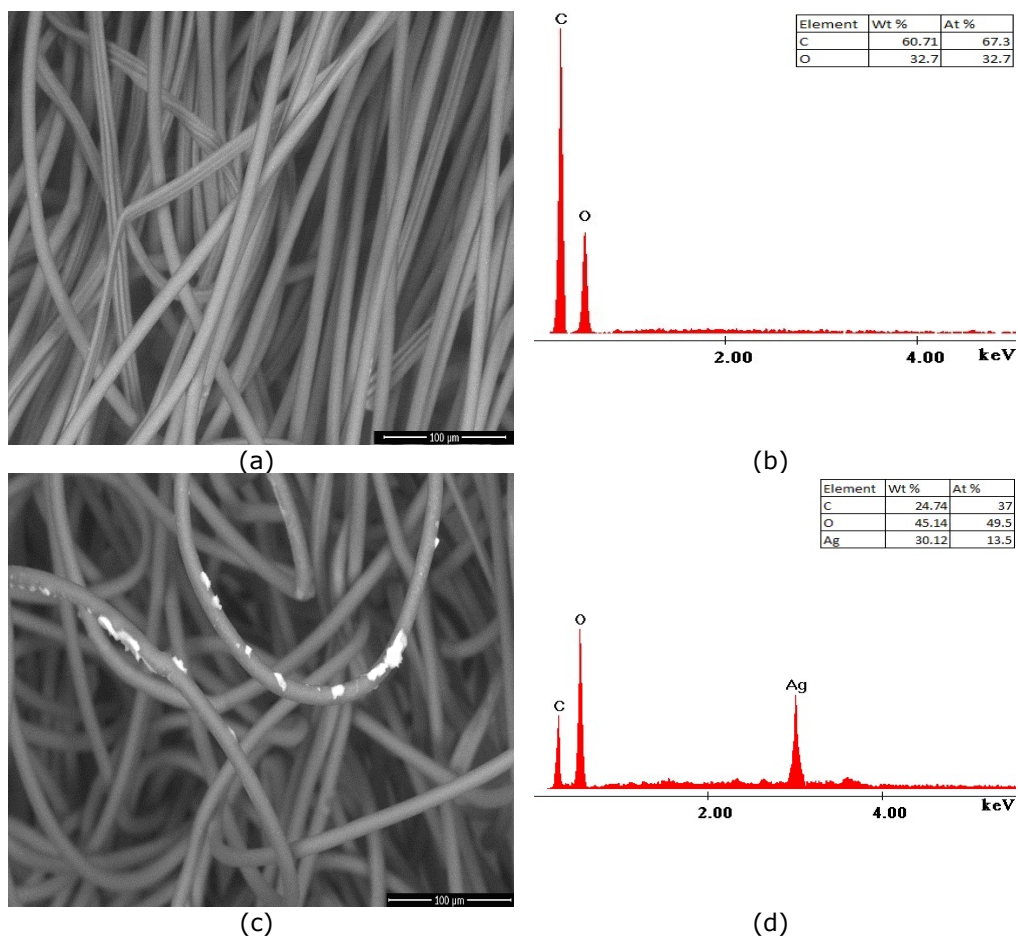
Izoterma Langmuir			
$q_{m,exp}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$q_L$ (mg/g)	$R^2$
2,35	0,239	2,30	0,95616
Izoterma Freundlich			
$K_F$ (mg/g)	$1/n_F$		$R^2$
0,725	0,29		0,93262
Izoterma Sips			
$K_S$	$q_s$ (mg/g)	$1/n_s$	$R^2$
0,268	2,74	0,3	0,95548

Pe baza analizei datelor prezentate în **Tabelul 8.7.** se poate constata că la concentrații mai mari, capacitatea de adsorbție a materialului cu proprietăți adsorbante studiat tinde către o valoare constantă. Această valoare reprezintă capacitatea maximă de adsorbție obținută experimental ( $q_{exp} = 2,35$  mg / g).

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 și 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**. Din datele prezentate în **Tabelul 8.7.** 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. Totodată se poate observa faptul că valoarea capacității maxime de adsorbție calculată ( $q_L = 2,30$  mg/g) se apropie cel mai mult de **valoarea capacității maxime de adsorbție obținută experimental ( $q_{m,exp} = 2,35$  mg / g) ceea ce sugerează faptul că izoterma Lagmuir descrie cel mai bine procesul de adsorbție a AgNPs pe materialul TB** [288]. 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**.

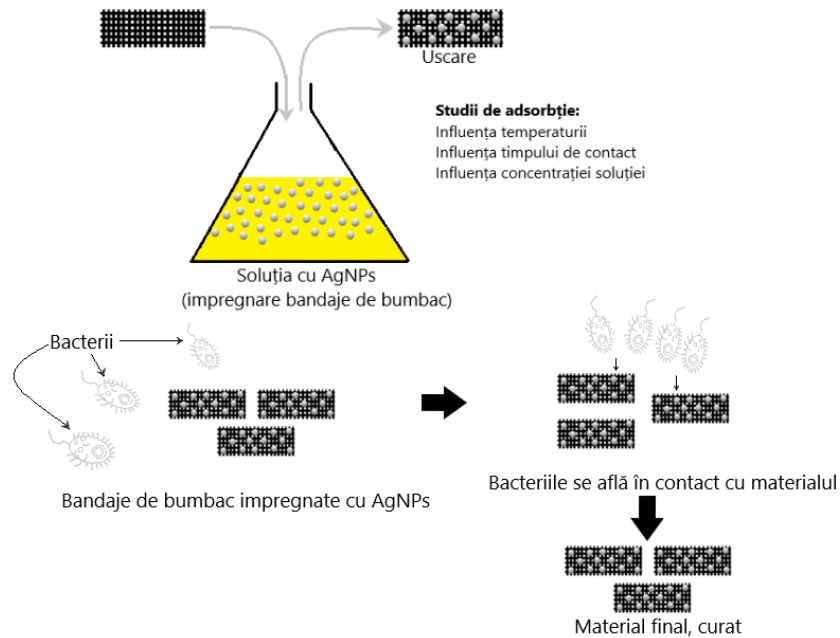
Pentru a confirma faptul că AgNPs s-au depus pe materialul TB, s-au efectuat determinări prin microscopie electronică de scanning, SEM și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie EDX înainte (Figura 8.4. a și 8.4. b) și după adsorbție (Figura 8.4.c și 8.4. d).

## 8.2. Testarea microbiologică a materialului textil încărcat cu AgNPs 131



**Figura 8.4. (a-d)** Caracterizarea materialului TB prin microscopie electronică de scanning, SEM și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie EDX înainte (a și b) și după adsorbție (c și d). [288]

Mecanismul procesului de adsorbție a AgNPs pe materialul TB este prezentat în Figura 8.5.



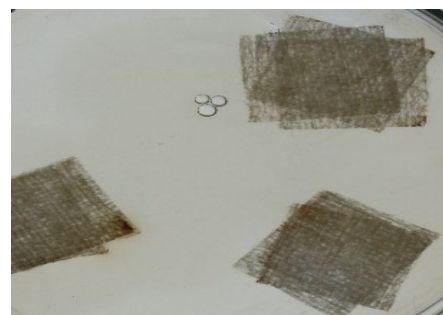
**Figura 8.5.** Mecanismul procesului de adsorbție a AgNPs pe materialul TB [288]

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. Astfel, bucățile de bandaj au fost uscate, la temperatura de 303 K, timp de 24 h, fiind apoi testat efectul antibacterian.

Pentru testele bactericide, s-au plasat bucăți de bandaj în cutii Petri la 2 cm de marginea acestora peste care s-a adăugat 600  $\mu$ L de inocul bacterian heterotrof. După adăugarea inoculului s-a adăugat mediu de cultură agar-agar, urmând ca apoi, cutiile Petri să fie introduse în incubator la temperatura de 303 K timp de 48 de ore. După trecerea celor 48 de ore s-au observat creșteri de colonii bacteriene doar pe proba martor (Figura 8.6.).



**(a) Martor**



**(b) Proba**

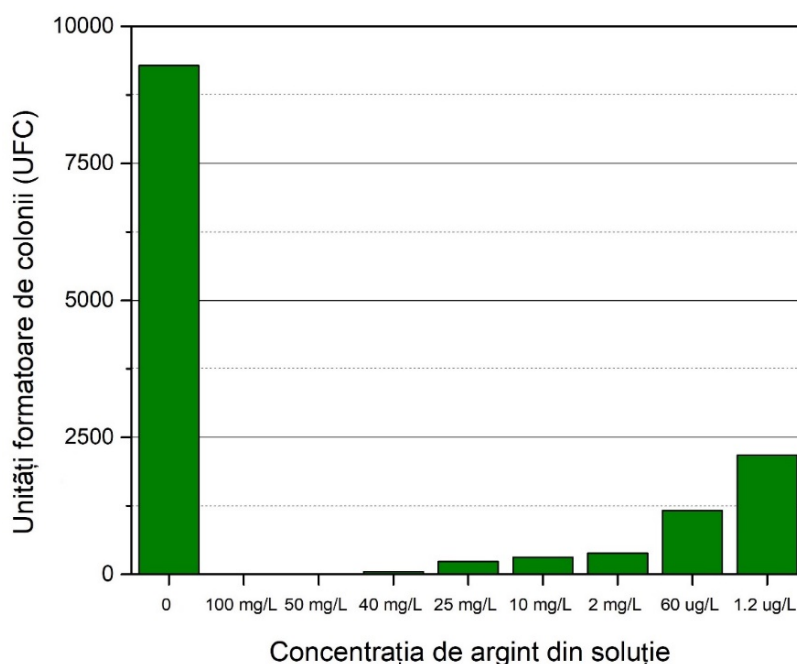
**Figura 8.6.** Testarea efectului antibacterian [288]

## 8.2. Testarea microbiologică a materialului textil încărcat cu AgNPs 133

O primă etapă a fost **determinarea concentrației minime inhibitorii (MIC)** de AgNPs asupra inoculului heterotrof. Aceste bacterii au fost inoculate utilizând un număr de plăci cu mediu solid de creștere, neselectiv, agar – Himedia (cazeină 5g/L; extract de drojdie 2,5 g/L; dextroză (glucoză) 1 g/L; Agar 15 g/L; pH final:  $7 \pm 0,2$ , la 298 K).

Așadar culturile s-au preparat în două moduri: probele martor, care s-au realizat în cutii Petri în care s-au introdus 10 mL de mediu de cultură Agar, peste acesta s-a adăugat 1 mL de inocul și 1 mL de apă distilată și probele de testat care s-au realizat în același mod, însă în locul apei distilate s-a adăugat 1 mL de soluție cu AgNPs.

Cutiile Petri astfel rezultate s-au pus la incubat la o temperatură de 303 K timp de 48 de ore. După incubare a fost estimată creșterea cantitativă a bacteriilor utilizând metoda numărului cel mai probabil de colonii bacteriene (UFC – unități formatoare de colonii) comparând rezultatele cu proba martor, rezultatele fiind evidențiate în Figura 8.7.



**Figura 8.7.** Concentrația minimă inhibitorie (MIC) [288]

Conform rezultatelor prezentate în Figura 8.7., s-a constatat faptul că, **concentrația minimă inhibitorie (MIC) de argint este de 50 mg AgNPs / L.**

Deoarece un număr tot mai mare de bacterii, fungi, microalge, protozoare, viruși etc. sunt rezistente la toate sau aproape toate medicamentele disponibile în prezent, este necesar să se dezvolte noi agenți antimicrobieni care vizează un spectru cât mai larg de microorganisme.

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.

## 134 CAPITOLUL 8. APLICAȚII ALE AgNPs

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 (Tabelul 8.8). Astfel, 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: Ciprofloxacină (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 apă distilată.

În cazul tulpinilor de referință utilizate ca martor pozitiv în testarea materialului de sinteză, valorile obținute au fost comparate cu intervalul recomandat de Clinical and Laboratory Standards Institute-CLSI pentru testarea difuzimetrică [365].

În tabelul 8.8. sunt prezentate valorile diametrelor de inhibiție măsurate pe plăcile Petri în urma efectuării testelor microbiologice pe tulpinile de referință și cele izolate clinic, rezistente la antibiotic, folosite ca și test pozitiv.

**Tabel 8.8.** Diametrul de inhibiție a AgNPs asupra unor culturi de referință bacteriene / fungice [294]

Tuplina testată	Zone de inhibiție [mm]									
	Soluție AgNO <sub>3</sub>	AgNps	Ciprofloxacină 5 µg		Cefoxitină 30 µg		Caspofungină 5 µg		Eritromicină 15 µg	
			Teste prezente	CLSI 2020	Teste prezente	CLSI 2020	Teste prezente	CLSI 2020	Teste prezente	CLSI 2020
<i>STAPHYLOCOCCUS AUREUS</i> ATCC 25923	11	19	-	-	26	23-29	-		-	
<i>PSEUDOMONAS AERUGINOSA</i> ATCC 27853	9	16	27	25-33						
<i>ESHERICHIA COLI</i> ATCC 25922	9	16	37	29-38						
<i>STREPTOCOCCUS PNEUMONIAE</i> ATCC 49619	8	11							30	25-30
<i>CANDIDA ALBICANS</i> ATCC 90028	10	20					22	18-27		
<i>STAPHYLOCOCCUS AUREUS METICILINA SENSIBIL</i> (MSSA)	10	19			24	S≥22				
<i>ENTEROCOCCUS FAECALIS</i>	10	18	23	S≥21						
<i>ESCHERICHIA COLI</i>	9	18	34	S≥31						
<i>KLEBSIELLA PNEUMONIAE SSP PNEUMONIAE</i>	9	19	35	S≥31						
<i>CANDIDA ALBICANS</i>	8	10					18	S≥17		

S-au utilizat două soluții pe bază de Ag: soluția de AgNO<sub>3</sub> care reprezintă precursorul sintezei, respectiv soluția coloidală de AgNPs sintetizată în condiții optime prin metoda sonochimică (raportul masic AgNO<sub>3</sub>: amidon = 1:4; pH = 13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C).

Asa cum se poate observa, indiferent de tipul de microorganism testat, diametrele de inhibiție corespunzătoare materialului sintetizat sunt mai mari comparativ cu cele aferente soluției de AgNO<sub>3</sub> (precursor). Este evident rolul deosebit de important în exercitarea funcției antimicrobiene pe care îl are dimensiunea AgNPs, care, în cazul acesta este de circa 33 nm [378].

În cazul testelor pentru *Escherichia coli* și *Staphylococcus aureus*, analizând diametrele de inhibiție rezultate în urma testării AgNPs, atât în culturile tulpinilor bacteriene de referință, cât și pentru specia izolată clinic, s-a observat faptul că acestea nu diferă substanțial. De aceea, **putem concluziona faptul că, 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 și ar fi de așteptat ca discul de inhibiție să fie de diametru mai redus [379], dacă bacteria izolată clinic ar prezenta rezistență și la materialul sintetizat.

Bazându-ne pe acest argument, putem susține că 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.

De asemenea, putem observa că 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 [378].

În acest context considerăm faptul că materialul testat poate fi utilizat și asupra unui consorțiu bacterian complex format din mai multe tipuri de bacterii, cu rezultate bactericide foarte bune.

Oricum, rezultatele sugerează faptul că AgNPs sintetizate prin metoda sonochimică, care ar putea fi considerată o strategie inovatoare, simplă și viabilă pentru obținerea unor molecule antimicrobiene promițătoare, aceasta în contextul în care materialul sintetizat este netoxic pentru mediu și nu are efecte adverse cum au antibioticele, după o îndelungă utilizare.

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 prezenței unor sisteme puternice de achiziție a nutrienților din mediul de creștere [380].

În concluzie, infecțiile fungice rămân afecțiuni grave și foarte frecvente, pentru a căror combatere sunt necesari agenți antifungici foarte activi sau mult mai concentrați. Nu este exclus ca prin îmbunătățirea proprietăților acestui material de AgNPs (dimensiunea particulelor, forma acestora, pH-ul soluției de lucru, concentrația soluției), proprietățile antifungice să poată fi îmbunătățite.

Rezultatele obținute în urma cercetării au fost comparate cu cele relatate în alte studii efectuate pe materiale cu AgNPs, iar datele arată că proprietățile materialului sintetizat după această metodă sunt superioare din punct de vedere al activității antibacteriene / antifungice [294].

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

Una dintre provocările actuale ale științei o constituie dezvoltarea și deschiderea unor noi perspective pentru fabricarea ușoară a formulărilor hibride ieftine, dar complexe, precum fotocatalizatori performanți capabili să exploateze sursele de radiație UV, viz sau solară pentru a rezolva anumite probleme globale care țin de protecția mediului înconjurător și de energie curată cu care omenirea se confruntă. Printre materialele intens cercetate de specialiști în ultimele decenii, cu potențial să satisfacă cele mai urgente cerințe, se regăsesc fotocatalizatorii și sistemele fotocatalitice care au la bază materialele semiconductoare nanostructurate cu proprietăți specifice, economice și prietenoase cu mediul.

Datorită unor caracteristici unice pe care le prezintă (izolator electric, conductivitate termică relativ mare, complet insolubil în apă, rezistența la coroziunea atmosferică, foarte reactiv cu oxigenul atmosferic etc.), o atenție deosebită se îndreaptă către  $\text{Al}(\text{OH})_3$  produs la SC ALUM TULCEA SA, care tratată termic (la  $1200^\circ\text{C}$ ) trece în  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  și către ansamblele nanostructurate derivate prin funcționalizarea acestuia cu AgNPs.

Aceste caracteristici speciale, alături de costurile reduse, facilitatea de preparare și suprafața specifică relativ mare au făcut ca materialele care se obțin să fie utilizate pe scară largă ca fotocatalizatori și/sau suporturi foto/catalitice în procese precum fotodegradarea unor compuși organici poluanți pentru mediul înconjurător.

Astfel, sintetizând AgNPs prin metoda sonochimică, modificând/activând suprafața aluminei prin tratare termică, urmată de funcționalizare prin impregnare, prin ultrasunare cu AgNPs, am obținut un nou material,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AgNPs}$ , versatil din punct de vedere fotocatalitic.

Astfel, cunoscând și proprietățile catalitice ale argintului, dar și ale radiației UV, materialul a fost utilizat pentru degradarea/eliminarea coloranților din ape uzate. Pentru studiu a fost utilizat Roșu de Congo.

#### 8.3.1. Sinteza matricii de alumină și AgNPs

AgNPs sunt sintetizate prin metoda sonochimică în condițiile optime stabilite în Captiolul 4. și anume: raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon = 1:4; pH = 13; timpul de ultrasunare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete  $80^\circ\text{C}$ .

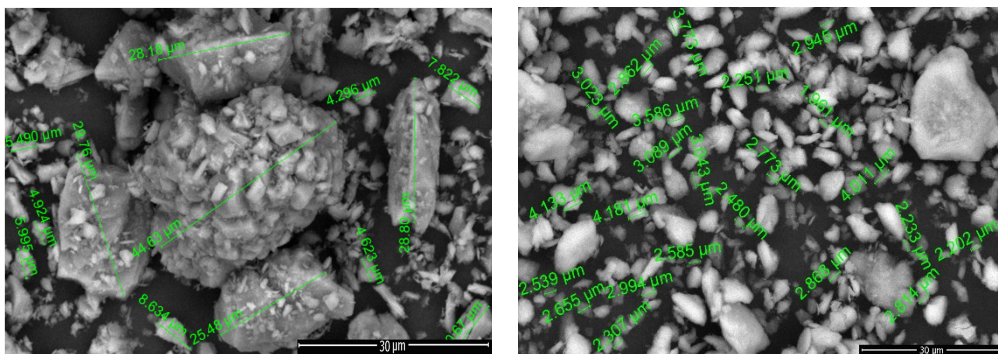
Hidroxidul de aluminiu, furnizat de SC ALUM SA Tulcea (România) conține > 99,5%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  și se caracterizează printr-o suprafață specifică de  $4,6 \text{ m}^2 / \text{g}$  și o densitate picnometrică de  $2,41 \text{ g} / \text{cm}^3$ , iar dimensiunea particulelor ( $D_{50}$ ) de 0,94  $\mu\text{m}$ . 15 g de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  au fost supuse unui tratament termic la  $1200^\circ\text{C}$  timp de o oră, cu o viteză de încălzire de  $5^\circ\text{C} / \text{min}$ , utilizând cuptorul Nabertherm LE 6/11. După un timp de 1 h, proba a fost scoasă din cuptor și imersată în apă distilată, cu scopul de a aplica un șoc termic, care ajută la obținerea unei porozități mai bune.

Pentru a se pune în evidență sinteza matricii  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AgNPs}$ , proba obținută a fost caracterizată prin microscopie electronică de scanning, SEM, utilizând microscopul Quanta FEG 250 Scanning Electron Microscope.

În figura 8.8.a. este prezentată imaginea obținută prin microscopie electronică de baleiaj pentru proba de alumină anhidră înainte de tratamentul termic, iar în figura 8.8.b. este prezentată microscopia electronică de baleiaj pentru proba de alumină tratată termic.

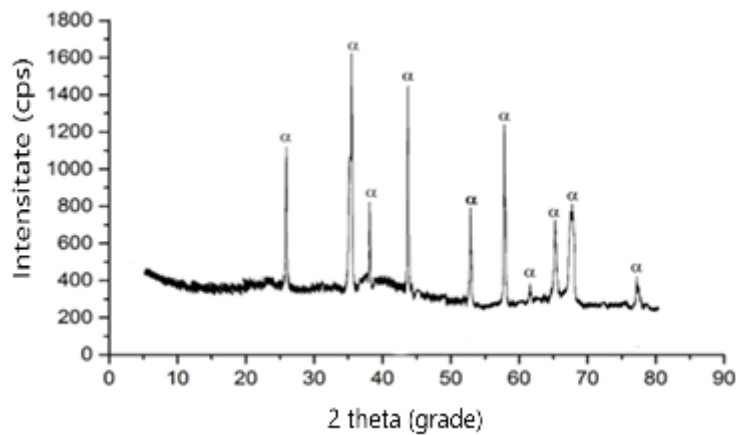


Structura, compoziția, comportamentul termic și proprietățile optice ale fotocatalizatorilor obținuți au fost, de asemenea, caracterizate și discutate. Confirmarea prezenței aluminei în forma  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  după tratamentul termic este dată de spectrul de difracție RX (Figura 8.8.c.), înregistrat cu un difractometru Rigaku Ultima IV, utilizând radiația monocromatică Cu-K $\alpha$ . Spectrul a fost înregistrat pe interval unghiular de la 5 la 80° la o viteză de scanare de 20°/min. Analizele au fost efectuate utilizând software-ul PDXL (Rigaku Corp.,Tokyo, Japonia), pentru identificarea compoziției fazale s-au folosit fișe PDF (Powder Diffraction File, PDF 2).



(a) SEM alumina anhidră înainte de tratamentul termic

(b) SEM alumina anhidră după tratamentul termic



(c) Spectrul RX pentru alumina tratată termic

**Figura 8.8.** Caracterizarea fizico-chimică a aluminei anhidre înainte și după-tratamentul termic

Se observă din microscopia electronică de baleiaj a aluminei anhidre (Figura 8.8.a), morfologia multiplă la suprafață, ceea ce se datorează condițiilor de sinteză.

De asemenea, se observă dimensiunile micrometrice ale particulelor de alumina anhidră, care variază între 4 și 45  $\mu\text{m}$ .

După tratamentul termic, se constată din imaginea SEM (Figura 8.8.b.), faptul că particulele de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sunt mai poroase și cu dimensiuni mai reduse,  $< 10 \mu\text{m}$ . Acest fapt ne permite să afirmăm că suprafața specifică a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a crescut, deci implicit capacitatea de adsorbție.

Din Figura 8.8.c. se constată faptul că peak-urile ascuțite și bine definite indică o cristalinitate ridicată, faza dominantă fiind  $\alpha$ -alumina [PDF# 74-1081; 381].

Pentru funcționalizarea prin impregnare a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cu AgNPs prin ultrasonare (Figura 8.9.) s-au cântărit de 5 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  care au fost puse în contact cu 25 mL de soluție cu 1 g/L AgNPs. Funcționalizarea s-a realizat prin ultrasonare timp de 10 minute,  $\nu = 35 \text{ kHz}$ ,  $P = 320 \text{ W}$ , utilizând baia cu ultrasunete (Sonorex RK 255 H). Proba s-a uscat în etuvă la  $50 - 60^\circ\text{C}$  timp de 10 ore, în etuvă (Pol-eko model SLW 53, SDT Polonia).

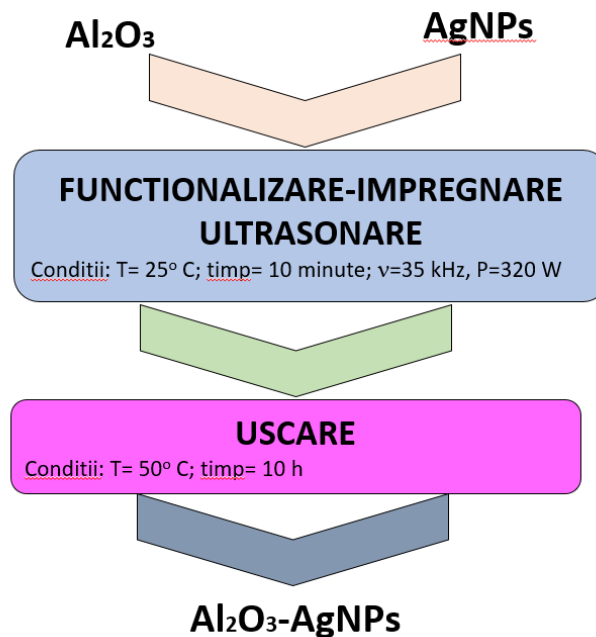
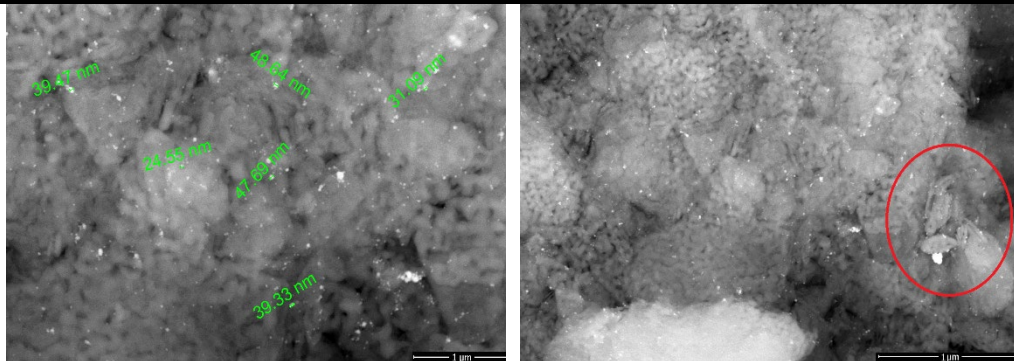


Figura 8.9. Schema pentru obținerea matricii  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AgNPs

Pentru a se pune în evidență sinteza matricii  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AgNPs, proba obținută a fost caracterizată prin microscopie electronică de scanning, SEM și prin spectroscopie de dispersie de energie de raze X, EDX, utilizând microscopul Quanta FEG 250 Scanning Electron Microscope.

Morfologia suprafeței  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tratată termic și funcționalizată cu AgNPs este prezentată în Figura 8.10.a și Figura 8.10.b.



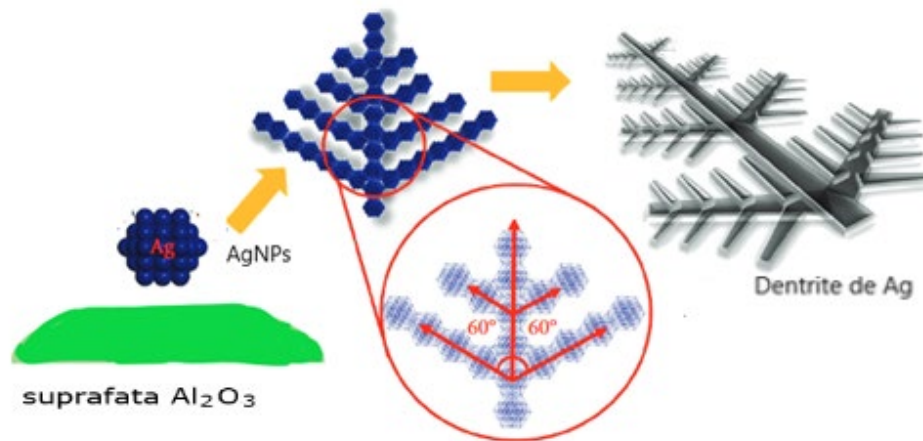
a. SEM  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , magnificație 80.000 x

b. SEM  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AgNPs, magnificație 40.000x

**Figura 8.10.** Microscopie SEM pentru  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și pentru materialul obținut prin funcționalizare cu AgNPs, sintetizat,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AgNPs

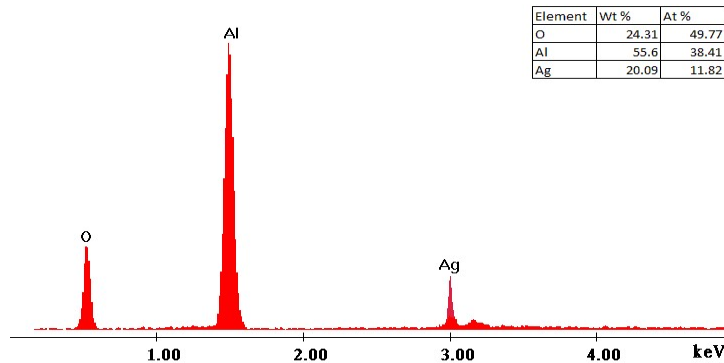
La magnificația 80.000 x se observă că dimensiunea particulelor variază între 30 și 50 nm. De asemenea, particulele sunt aglomerate. În figura 8.10.b. se poate observa apariția unei structuri dendritice, care pe baza datelor de literatură poate fi pusă pe seama nucleației nanoparticulelor de argint, care se depun în foiețe subțiri pe suprafața aluminei tratate termic [382].

În figura 8.11. este prezentată, sugestiv, o schemă de „creșterea” a AgNPs pe suprafața  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 8.11.** Schema creșterii dendritice a AgNPs pe suprafața  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Pentru a susține rezultatele obținute s-a înregistrat și spectrul EDX care este prezentat în figura 8.12.



**Figura 8.12.** Spectrul EDX pentru materialul  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AgNPs}$

Din spectrul prezentat în Figura 8.12. se observă peak-urile specifice Al, O și Ag, care sugerează obținerea materialului  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AgNPs}$ .

### 8.3.2. Degradarea fotocatalitică a colorantului Roșu de Congo

Îndepărtarea coloranților din efluenții industriali este una dintre cele mai dificile cerințe cu care se confruntă industria textilelor, a vopselelor, a celulozei, dar și a hârtiei. Aceste industrii sunt mari consumatoare de apă și, prin urmare, cauzează poluarea acestora. Majoritatea acestor coloranți sunt toxici. Deversarea acestora în efluenți, fără o epurare adecvată, provoacă daune ireparabile pentru ființele vii, atât acvatice, cât și terestre.

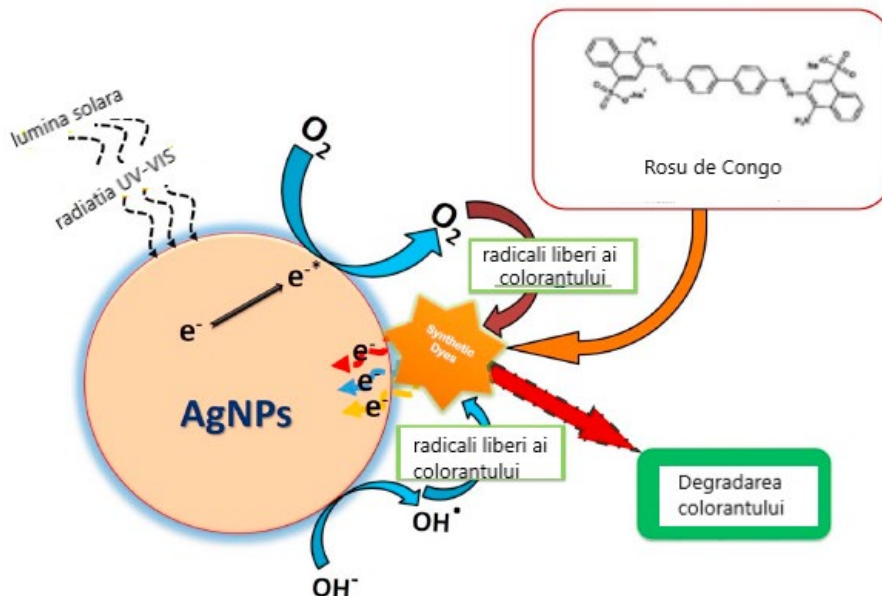
Coloranții sunt clasificați în trei mari categorii: (a) coloranți anionici; (b) coloranți cationici; și (c) coloranți neionici [383]. Roșul Congo este un exemplu de colorant diazoic. Este un colorant folosit inițial pentru bumbac, abandonat în prezent datorită toxicității sale [384].

Mulți cercetători au studiat diferite tehnici de îndepărtare a colorantului Roșu de Congo din apele uzate, de exemplu, coagulare/floculare [385], diferite procese de oxidare avansată [386], ozonizarea [387], nanofiltrarea [388], ultrafiltrarea [389], dar și adsorbția pe: (i) nămolul stației de tratare a apelor uzate [390], (ii) diferite bentonite [391], (iii) diferite tipuri de cărbune activ [392] etc.

Nanostructurile sunt utilizate pentru tratarea apelor uzate datorită caracteristicilor lor favorabile, cum ar fi suprafața activă mare care le fac extrem de eficiente în îndepărtarea coloranților [393]. Printre acestea, AgNPs fixate pe un suport inert cum este  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sunt promițătoare datorită proprietăților lor dorite, cum ar fi: (i) suprafață mare în comparație cu particulele în vrac, (ii) inerție chimică, (iii) stabilitate mecanică, (iv) biocompatibilitate, (v) capacitate fotocatalitică și (vi) toxicitate scăzută.

Este cunoscut faptul că în combinație cu materialele potritive, razele solare pot descompune/degrada poluanții din ape.

Radicalul liber  $\text{OH}^\cdot$  generat este cel care acționează ca agent oxidant puternic și complet la degradarea colorantului în compuși nepericuloși pentru mediu ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  etc.). Acest mecanism este prezentat sugestiv în Figura 8.13.



**Figura 8.13.** Degradarea fotocatalitică a colorantului Roșu de Congo, RC [394]

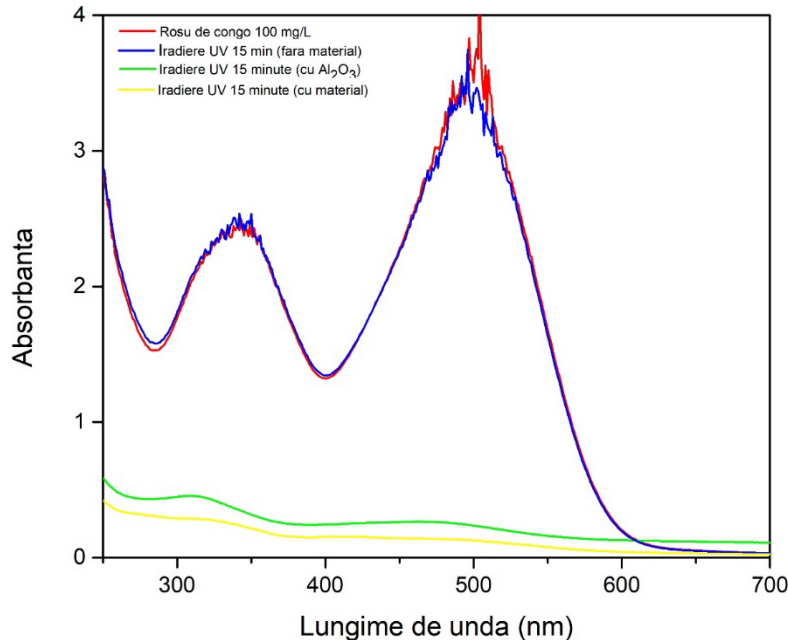
AgNPs utilizate pentru doparea suprafeței  $Al_2O_3$ , datorită stabilității, conductivității și capacității de adsorbție a luminii permit captarea eficientă a  $e^-$  fotoexcitați pe suprafața aluminei împiedicând recombinarea lor.

Pentru procesul fotocatalitic s-au cântărit 0,5 g material  $Al_2O_3$  - AgNPs peste care s-a adăugat 25 mL Roșu de Congo, RC, 100 mg / L. Proba a fost pusă în contact cu radiația ultravioletă timp de 15 minute. Lampa utilizată are lungimea 40 cm,  $\lambda = 100-280$  nm, aflată la distanța de 3 cm de probă. Simultan cu proba de bază s-au mai testat: (i) o probă de colorant (25 mL cu 100 mg/L RC) și (ii) o probă de 1 g  $Al_2O_3$  (25 mL RC 100 mg/L).

Rolul fotocatalitic al AgNPs de pe suprafața  $Al_2O_3$  este susținut și de spectrul UV-Viz din figura 8.14.

În **Figura 8.14.**, sunt prezentate spectrele UV-Viz pentru colorantul RC înainte de iradiere, pentru RC iradiat 15 minute fără material, în prezența  $Al_2O_3$  și în prezența materialului sintetizat,  $Al_2O_3$ -AgNPs.

Se observă faptul că AgNPs de pe suprafața  $Al_2O_3$  au activitate fotocatalitică în prezența luminii datorită rezonanței plasmonice de pe suprafața AgNPs [395]. Oscilațiile colective ale electronilor, datorită efectului rezonanței plasmonice la suprafață, de la banda exterioară la o stare de energie mai mare, are ca rezultat interacțiunea cu oxigenul și generarea radicalilor liberi, proces ce presupune oxidarea colorantului de către radicalii liberi generați în timpul oxidării.



**Figura 8.14.** Spectrul UV-Viz pentru procesul de fotocataliză

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AgNPs.

#### 8.4. Concluzii

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 acest capitol 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, tefonul, fașele etc. sunt cele mai expuse bacteriilor și virușilor. 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:

- 1. Metoda sonochimică:** raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon = 1:4; pH = 13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatură în baie cu ultrasunete 80°C.
- 2. Metoda fotochimică:** raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : 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.
- 3. Reducere chimică:** raportul masic:  
 $\text{AgNO}_3$ : $\text{NaBH}_4$ :TSC: $\text{H}_2\text{O}_2$ = 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 masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon = 1:4) este mult mai mare comparativ cu celelalte două metode de sinteză, fotochimică, respectiv reducere chimică, fapt care implică duce la obținerea unei cantități / concentrații mult mai mari de AgNPs. Totodată, metoda sonochimică asigură o 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 zonă 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 un diametru mult mai mic (15 nm), comparativ cu materialul sintetizat prin metoda sonochimică (33 nm), fapt care permite AgNPs să penetreze cu ușurință membrana microbiană astfel oferindu-i o eficiență antimicrobiană mult mai bună. Materialul sintetizat prin reducere chimică (nanoprisme de argint) nu prezintă o activitate antimicrobiană foarte bună, lucru care se datorează în principal dimensiunii nanoprismelor de AgNPs (55 nm).

În urma acestor concluzii, testele următoare s-au efectuat cu materialul sintetizat prin metoda sonochimică în condiții optime și anume: raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon = 1:4; pH = 13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baie 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 masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon = 1:4; pH = 13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în

baia cu ultrasunete 80°C), acestea au fost depuse în strat, prin adsorbție, pe suprafața unor bucăți de material textil - tifon din bumbac (TB).

Pentru aceasta s-au stabilit parametrii 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 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 parametrii cinetici, și valorile coeficientului de determinare,  $R^2$ , 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 cu creșterea temperaturii și cu valorile pozitive ale entalpiei se poate afirma că **procesele de adsorbție studiate sunt endoterme.** Valoarea pozitivă a entropiei ( $\Delta S^0$ ) 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  $1/nF$  ( $1/nF=0,29$ ) este subunitară se poate afirma că materialul textil studiat prezintă o afinitate ridicată pentru argintul coloidal 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 ( $q_L=2,30$  mg/g) se apropie cel mai bine de **valoarea capacității maxime de adsorbție obținută experimental ( $q_{m,exp}=2,35$  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 inhibitorie (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 și antifungice precum: Ciprofloxacina, Cefoxitina, Eritromicina și Caspofungina. 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  $AgNO_3$  (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 și ar fi de așteptat ca discul 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  $\mu\text{g}$  (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.
- Cunoșcând și proprietățile catalitice ale argintului, dar și ale radiației UV, materialul  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AgNPs (obținut prin funcționalizarea prin impregnare, prin ultrasonare cu AgNPs a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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 masic  $\text{AgNO}_3$ : 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%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  și se caracterizează printr-o suprafață specifică de 4,6  $\text{m}^2 / \text{g}$  și o densitate picnometrică de 2,41  $\text{g}/\text{cm}^3$ , iar dimensiunea particulelor ( $D_{50}$ ) de 0,94  $\mu\text{m}$ . 15 g de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sunt mai poroase și cu dimensiuni mai reduse, < 10  $\mu\text{m}$ . Acest fapt ne permite să afirmăm că  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i-a crescut suprafața specifică, deci implicit capacitatea de adsorbție. Astfel:

- Se observă faptul că AgNPs de pe suprafața  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 exterioară 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AgNPs.

## CAPITOLUL 9. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Teza de doctorat cu titlul „Nanostructuri de argint: sinteză chimică, caracterizare și aplicații” este structurată în două părți, 9 capitole, respectiv 186 pagini.

Studiul de literatură care face referire la identificarea stadiului actual al cercetării în tematica propusă este prezentat în **prima parte 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 morfo-structurale 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 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 un polimer, care este în același timp agent reducător și agent stabilizator, amidonul solubil. 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 borohidrura de sodiu,  $\text{NaBH}_4$ , ca agent stabilizator se utilizează TSC, iar ca agent oxidant, peroxidul de hidrogen,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Controlul dimensiunii, formei și structurii AgNPs sunt importante din punct de vedere tehnic datorită corelării dintre acești parametri, 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 transformată Fourier (FT-IR). Pentru evaluarea teoretică a dimensiunii AgNPs, sferice, ale căror diametre nu sunt semnificativ mai mari decât lungimea de undă a luminii utilizate, s-a aplicat teoria lui Mie.

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

**Obiectivul general** al tezei de doctorat a fost 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, (1) precursorii metalului, (2) agenții reducători și (3) agenții de stabilizare.

**Obiectivele specifice** ale tezei au fost: (i) sinteza AgNPs sferice 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 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; (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 masic precursor:agent reducător:agent stabilizator, pH-ul, timpul de ultrasonare, temperatura băii de ultrasonare, astfel încât stabilitatea AgNPs să fie maximă;
- stabilirea condițiilor optime de sinteză a AgNPs sferice prin *metoda fotochimică* și anume: raportul masic precursor:agent reducător:agent stabilizator, pH-ul, timpul de iradiere cu UV, distanța față de sursa de iradiere cu radiație UV, astfel încât stabilitatea AgNPs să fie maximă;
- stabilirea condițiilor optime de sinteză a nanoprismelor coloidale de AgNPs prin *reducere chimică* și anume: raportul masic precursor:agent reducător: agent stabilizator, astfel încât stabilitatea AgNPs să fie maximă;
- 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 un strat de 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 un strat de 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 catalitice, 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 masic 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 macromoleculilor 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 efectuat spectre UV-Vis 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-Vis la rapoarte masice diferite AgNO<sub>3</sub>: 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 excitației 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 masic AgNO<sub>3</sub>: 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 benzii (FWHM-full width at half maximum), obținută, utilizând fitări de tip Gaussian, indică faptul că, **materialul sintetizat utilizând raportul masic AgNO<sub>3</sub>: amidon solubil= 1:4 prezintă cea mai mare monodispersitate a nanoparticulelor** (FWHM-134 nm), pe când în cazul materialului sintetizat la raportul masic AgNO<sub>3</sub>: 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-Vis, 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<sup>2</sup> 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-Vis 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, decât la 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-Vis pentru probe sintetizate la pH-uri diferite. Banda de absorbție în domeniul vizibil prezent în intervalul 350 nm - 550 nm este specifică AgNPs, 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 absorbției, ceea ce indică o creștere a concentrației AgNPs. Întrucât vârfurile 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 localizată, LSPR, la lungimea de undă,  $\lambda = 412$  nm, pe când proba sintetizată la  $\text{pH} = 13$  are LSPR 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 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  $\text{C}=\text{O}$  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 Ag<sub>2</sub>O, 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 AgNO<sub>3</sub>: amidon = 1:4; pH = 13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C.**

În vederea caracterizării morfologice a AgNPs s-a utilizat microscopia electronică de baleiaj (SEM), iar pentru a evidenția prezența AgNPs s-a utilizat spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX).

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 banda specifică vibrației grupării carboxil, -COOH, și carbonil, C=O. Aceste vibrații se datorează prezenței grupărilor carboxil și carbonil pe suprafața AgNPs.

În urma spectrelor UV-Viz efectuate după 3, 7, 30 și respectiv 250 de zile s-a observat faptul că deși apar modificări ale rezonanței plasmonice de suprafață localizată (localized surface plasmon resonance-LSPR) a materialului, ceea ce indică o schimbare în morfologia materialului, aceste modificări nu sunt semnificative, materialul sintetizat în condiții optime (raport masic AgNO<sub>3</sub>: 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<sup>+</sup>) la starea sa de valență zero (Ag<sup>0</sup>) prin acțiunea fotocatalitică a agentului reducător, TSC. Ag<sup>0</sup> 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 masic AgNO<sub>3</sub>: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 masic optim AgNO<sub>3</sub>:TSC s-a variat cantitatea de TSC menținându-se constant cantitatea de AgNO<sub>3</sub>, 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-Vis în intervalul 300 - 700 nm.

Din spectrele UV-Vis înregistrate și din valorile semi-lățimii benzii (FWHM), obținute utilizând fitări de tip Gaussian se constată faptul că **raportul masic AgNO<sub>3</sub>: 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 AgNO<sub>3</sub>:TSC = 1:7, 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 LSPR-ul la  $\lambda = 405$  nm, ceea ce indică prezența unor AgNPs mai grosiere și care ar putea forma agregate. Spectrul UV-Vis 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 și o monodispersitate bună, dar și faptul că se obțin particule cu diametre mici, prezența LSPR-ul 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 masic  $\text{AgNO}_3$ :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 radianței 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. Astfel, ecuația lui Keitz 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 s-a observat faptul că există o corelare între spectrele UV-Vis și radianța 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-Vis.

Pentru a stabili efectul pH-ului masei de reacție asupra sintezei AgNPs s-au menținut constante, raportul masic  $\text{AgNO}_3$ :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 pH=8 nu prezintă cea mai mică valoare a FWHM, aceasta 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 pH = 8.**

În urma stabilirii parametrilor optimi de sinteză și știind radianța necesară pentru o sinteză optimă, s-a determinat dozajul necesar de radiație UV pentru realizarea unei sinteze optime, rezultând astfel dozajul de 770 kJ/m<sup>2</sup>.

**Astfel, condițiile optime de sinteză sunt: raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : 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.**

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 micrografii 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 AgNPs 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  $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  apare un peak specific vibrației legăturii O-H, iar la numărul de undă  $\sim 1633 \text{ cm}^{-1}$  apare peak specific vibrației 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  $\text{NaBH}_4$ , 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,  $\text{AgNO}_3$ ; (ii) agent reducător: borohidrua de sodiu,  $\text{NaBH}_4$ ; (iii) agent stabilizator: citratul trisodic, TSC,  $(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$  și (iv) agent oxidant: peroxidul de hidrogen,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

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

Sinteza particulelor coloidale nanosferice de argint presupune reducerea  $\text{AgNO}_3$  în prezența  $\text{NaBH}_4$ . 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 implică duce la stabilizarea acestora.  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 sferice de argint, dar și pentru a stabili condițiile optime de sinteză în continuare s-a studiat 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 obțină o serie de rapoarte masice  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2$  stabilite. Totodată s-a studiat și stabilitatea AgNPs.

Influența **cantității de  $\text{NaBH}_4$**  asupra sintezei nanoprismelor coloidale de argint și respectiv evoluția morfologiei nanoparticulelor s-a urmărit trasând spectrele UV-Vis la diferite rapoarte masice  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2$  stabilindu-se faptul că spectrul specific raportului masic:  $\text{AgNO}_3:\mathbf{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:\mathbf{0,92}:2,4:16,3$  prezintă rezonanța plasmonică de suprafață la  $\lambda=435 \text{ nm}$ , rezonanță care este caracteristică nanosferelor de argint. Proba sintetizată la raportul masic  $\text{AgNO}_3:\mathbf{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:\mathbf{1,00}:2,4:16,3$  prezintă o rezonanță plasmonică la  $\lambda=480 \text{ nm}$ , ceea ce indică o schimbare în morfologia materialului. După finalizarea sintezei, la raportul masic  $\text{AgNO}_3:\mathbf{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:\mathbf{1,02}:2,4:16,3$  culoarea soluției este roșie și prezintă o rezonanță plasmonică la  $\lambda = 514 \text{ nm}$ , 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 masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,04:2,4:16,3$  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 masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$ , prezintă o rezonanță plasmonică de suprafață la  $\lambda = 665$  nm ceea ce indică prezența nanoprismelor coloidale de argint.

**Raportul masic în care se utilizează cantitatea optimă de  $\text{NaBH}_4$  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  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$  și  $\text{H}_2\text{O}_2$ , variind doar cantitatea de TSC, înregistrându-se spectrele UV-Vis.

Din spectrele rezultate s-a observat că materialul sintetizat la raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:1,6:16,3$  prezintă o absorbantă mai mică decât celelalte, indicându-ne prezența unei concentrații mai mici de AgNPs. Spectrul înregistrat pentru proba sintetizată la raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$  prezintă o absorbantă mai mare, indicând faptul că există o concentrație mai mare de AgNPs, în timp ce spectrul specific materialului sintetizat la raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:3,2:16,3$  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 masic în care se utilizează cantitatea optimă de  $\text{NaBH}_4$  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,  $\text{NaBH}_4$  și a cantității optime de agent stabilizator, TSC, s-a urmărit eficientizarea sintezei urmărind efectul cantității  $\text{H}_2\text{O}_2$  și efectul acestuia asupra evoluției morfologice a AgNPs, înregistrându-se spectrele UV-Vis.

Conform rezultatelor, s-a observat faptul că materialul sintetizat la raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:8,5$  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, semnaland faptul că este necesară o cantitate mai mare de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Spectrul reprezentativ materialului sintetizat la raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:14,5$  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 masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:15,5$  are un LSPR 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 masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$  s-a observat o trecere în albastru azur din galben auriu, fapt care indică prezența preponderentă a nanoprismelor coloidale de argint, având LSPR la  $\lambda = 665$  nm. În cazul materialului sintetizat la raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:17,0$  s-a observat o revenire la culoarea roșiatică, spectrul având LSPR la  $\lambda = 533$  nm, indicând faptul că o cantitate mai mare  $\text{H}_2\text{O}_2$  nu favorizează obținerea nanoprismelor de argint, așadar **studiile următoare s-au realizat utilizând raportul masic:**

**$\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$ .**

Probele obținute au fost caracterizate fizico-chimic prin spectroscopie în UV-Viz, microscopie electronică de scanning, SEM, spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX, prin microscopie electronică de transmisie TEM, și prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR.

Conform rezultatelor SEM, s-a observat faptul că inițial materialul sintetizat la raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:8,5$  are culoare galben deschis fiind constituită din AgNPs sferice, acest lucru fiind susținut și de analiza UV-Viz (având LSPR la  $\lambda=408$  nm). Următoarele trei materiale sintetizate la rapoartele masice:  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:14,5$ ;

$\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:15,5$  și

$\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$  reprezintă fazele intermediare, în care sunt prezente atât nanosfere de argint, nanofire, cât și nanoprisme de argint, iar în materialul sintetizat la raportul masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:17,0$ , s-a observat faptul că predomină prezența nanoprismelor coloidale de argint, lucru, care de asemenea, este dovedit de spectrul UV-Viz (având LSPR la  $\lambda = 665$  nm).

Din spectrul EDX, s-a observat faptul că prezența picurilor specifice C și O sunt specifice TSC. Prezența picului specific Na este specific borohidruirii de sodiu ( $\text{NaBH}_4$ ), 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 a pus 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 masic  $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4:\text{TSC}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1,10:2,4:16,3$ ; 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  $\text{AgNO}_3$  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 masic  $\text{AgNO}_3$ : 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 nm.

În cazul AgNPs sferice obținute prin **metoda fotochimică** în condițiile optime de sinteză sunt: raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : 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, absorbanța 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, LSPR;
- Din spectrele obținute pentru AgNPs sferice sintetizate prin **metoda sonochimică** reiese faptul că LSPR-ul AgNPs sferice sintetizate se află la  $\lambda = 401$  nm, având absorbanța 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 ( $33 \pm 3$  nm), având LSPR-ul la  $\lambda = 397$  nm cu absorbanța de 0.60. Rezultatele sunt susținute și de imaginile TEM.
- Din spectrele obținute pentru AgNPs sferice sintetizate prin **metoda fotochimică** reiese faptul că: LSPR-ul AgNPs sferice sintetizate se află la  $\lambda = 404$  nm, având absorbanța 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 ( $44 \pm 3$  nm), având LSPR-ul la  $\lambda = 404,5$  nm cu absorbanța 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 au fost cele sintetizate în condițiile optime stabilite și anume: (i) **metoda sonochimică**: raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon = 1:4; pH=13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C; (ii) **metoda fotochimică**: raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : 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**: raport masic  $\text{AgNO}_3$ :  $\text{NaBH}_4$ : TSC:  $\text{H}_2\text{O}_2$ =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 masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon = 1:4) este mult mai mare comparativ cu celelalte două metode de sinteză, fotochimică, respectiv reducere chimică, 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 un diametru mult mai mic (15 nm), comparativ cu materialul sintetizat prin metoda sonochimică (33 nm), fapt care permite AgNPs să penetreze cu ușurință membrana microbială astfel oferindu-i o capacitate antimicrobială mult mai eficientă.

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

În urma acestor concluzii, testele următoare s-au efectuat cu materialul sintetizat prin metoda sonochimică în condiții optime și anume: raportul masic  $\text{AgNO}_3$ : 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 masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon = 1:4; pH = 13; timpul de ultrasonare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C), acestea au fost depuse în strat, 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 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 parametrii cinetici, și valorile coeficientului de determinare,  $R^2$ , 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 TcB.** De asemenea, în sprijinul acestei afirmații vine și faptul că valorile obținute pentru capacitatea de adsorbție calculată ( $q_{e, calc}$ ) sunt foarte apropiate de valorile capacității de adsorbție obținute experimental ( $q_{e, exp}$ ).
- 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  **$E_a=17,72$  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 ( $\Delta S^0$ ) 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  $1/nF$  ( $1/nF=0,29$ ) 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 ( $q_L=2,30$  mg/g) se apropie cel mai bine de **valoarea capacității maxime de adsorbție obținută experimental ( $q_{m,exp}=2,35$  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 inhibitorie (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: Ciprofloxacină (5  $\mu$ g; Oxoid), Cefoxitină (30  $\mu$ g; Oxoid), Eritromicină (15  $\mu$ g; Oxoid) și Caspofungină (5  $\mu$ g; Oxoid), iar ca și control negativ s-au utilizat discuri impregnate cu 20 mL de apă distilată. Astfel:

- S-a observat faptul că indiferent de tipul de microorganism testat, diametrele de inhibiție corespunzătoare materialului sintetizat sunt mai mari comparativ cu cele aferente soluției de AgNO<sub>3</sub> (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.**
- S-a observat 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 și ar fi de așteptat ca discul 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 enzimatice 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 antibioticul Caspofungin 5  $\mu$ g (22mm), încadrându-se în intervalul de sensibilitate la antibioticul 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, dar și ale radiației UV, materialul Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AgNPs (obținut prin funcționalizarea prin impregnare, prin ultrasonare cu AgNPs a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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 masic  $\text{AgNO}_3$ : amidon = 1:4; pH = 13; timpul de ultrasunare 60 minute și temperatura în baia cu ultrasunete 80°C. Hidroxidul de aluminiu, furnizat de SC ALUM SA Tulcea (România) conține > 99,5%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  și se caracterizează printr-o suprafață specifică de 4,6 m<sup>2</sup>/g și o densitate picnometrică de 2,41 g/cm, iar dimensiunea particulelor ( $D_{50}$ ) de 0,94 μm. 15 g de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sunt mai poroase și cu dimensiuni mai reduse, < 10 μm. Acest fapt ne permite să afirmăm că  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i-a crescut suprafața specifică, deci implicit capacitatea de adsorbție. Astfel:

- S-a observat faptul că AgNPs de pe suprafața  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 exterioară 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AgNPs.

Cercetările originale prezentate în această teză de doctorat s-au concretizat prin publicarea a **4 lucrări științifice în reviste indexate în Web of science, Clarivate Analytics, 4 încadrate Q1, 4 lucrări comunicate la manifestări științifice naționale și internaționale, 3 lucrări de licență și 2 lucrări de disertație. H-index este 3 și FIC este 16,593.**



**BIBLIOGRAFIE**

1. \*\*\*, <https://www.britannica.com/science/silver> (Accesat în 30.04.2023)
2. S. W.P. Wijnhoven, W. J.G.M. Peijnenburg, C. A. Herberts, W. I. Hagens, A. G. Oomen, E. H.W. Heugens, B. Roszek, J. Bisschops, I. Gosens, D. Van De Meent, S. Dekkers, W. H. De Jong, M. van Zijverden, A. J.A.M. Sips, R. E. Geertsma, Nano-silver - a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment, *Nanotoxicology*, 2009, 3(2) pp. 109-138
3. \*\*\*, <https://www.priyamstudycentre.com/2020/11/silver.html> (Accesat în 30.04.2023)
4. \*\*\*, [https://www.metmuseum.org/toah/hd/silv/hd\\_silv.htm](https://www.metmuseum.org/toah/hd/silv/hd_silv.htm) (Accesat în 30.04.2023)
5. A. Panacek, L. Kvitek, R. Prucek, M. Kolar, R. Vecerova, N. Pizurova, V. K. Sharma, T. Nevecna, R. Zboril, Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(33), pp. 16248-16253, doi: 10.1021/jp063826h
6. C. D. Nenițescu, *Chimie Generală*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983
7. Y. Sun, Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering, *Chemical Society Reviews*, 2013, 42, pp. 2497-2511, doi:10.1039/C2CS35289C
8. S. Eustis, M. A. El-Sayed, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, *Chemical Society Reviews*, 2005, 35, pp. 209-217, doi: 10.1039/B514191E
9. Y. Lei, F. Mehmood, S. Lee, J. P. Greeley, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, J. W. Elam, R. J. Meyer, P. C. Redfern, D. Teschner, R. Schlogl, M. J. Pellin, L. C. Curtiss, S. Vajda, Increased silver activity for direct propylene epoxidation via subnanometer size effects, *Science*, 2010, 328, pp. 224-228
10. S. A. M. Ealia, M. P. Saravanakumar, A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 263(3), pp. 1-16
11. P. Heera, S. Shanmugam, Nanoparticle Characterization and Application: An Overview, *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 2015, 4(8), pp. 379 - 386
12. N. K. Tolochko, History of nanotechnology, nanoscience and nanotechnologies, *Encyclopedia of Life Systems*, pp. 1-6
13. N. Kumar, S. Kumbhat, *Essentials in Nanoscience and Nanotechnology*, Wiley, 2016, N. Kumar, S. Kumbhat, Chapter 1 Introduction, pp. 1-28
14. S. Hasan, A Review on Nanoparticles: Their Synthesis and Types, *Research Journal of Recent Sciences*, 2015, 4, pp. 9-11
15. P. Walter, E. Welcomme, P. Hallegot, N. J. Zulazec, C. Deeb, J. Castaing, P. Veyssiere, R. Breniaux, J.-L. Leveque, G. Tsoucaris, Early use of PbS nanotechnology for an ancient hair dyeing formula, *Nano Letters*, 2006, 6(10), pp. 2215-2219, doi:10.1021/nl061493u

## 162 BIBLIOGRAFIE

---

16. D. Schaming, H. Remita, Nanotechnology from the ancient times to nowadays, *Foundations of Chemistry*, 2015, 17(3), pp. 187–205
17. \*\*\*, <https://www.amusingplanet.com/2016/12/lycurgus-cup-piece-of-ancient-roman.html> (Accesat în 30.04.2023)
18. J. M. de la Fuente, V. Grazu, *Nanobiotechnology: Inorganic Nanoparticles vs Organic Nanoparticles*, Elsevier, 2012
19. A. M. Grumezescu, *Design of Nanostructures for Theranostics Applications*, Elsevier, 2018
20. B. Klajnert-Maculewicz, M. Bryszewska, Dendrimers: properties and applications, *Acta Biochimica Polonica*, 2001, 48(1), pp. 199–208,
21. J. M. Oliveira, A. J. Salgado, N. Sousa, J. F. Mano, R. L. Reis, Dendrimers and derivatives as a potential therapeutic tool in regenerative medicine strategies— A review, *Progress in Polymer science*, 2010, 35(9), pp. 1163–1194,
22. C. C. Lee, J. A. MacKay, J. M. J. Frechet, F. C. Szoka, Designing dendrimers for biological applications, *Nature Biotechnology*, 23(12), 2005, pp. 1517–1526,
23. L. E. Euliss, J. A. DuPont, S. Gratton, J. DeSimone, Imparting size, shape, and composition control of materials for nanomedicine, *Chemical Society Reviews*, 2006, 35(11), pp. 1095–1104, doi: 10.1039/B600913C
24. \*\*\*, [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phospholipids\\_aqueous\\_solution\\_structures.svg#file](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phospholipids_aqueous_solution_structures.svg#file) (Accesat în 30.04.2023)
25. N. A. N. Hanafy, M. El-Kemary, S. Leporatti, Micelles Structure Development as a Strategy to Improve Smart Cancer Therapy, *Cancers*, 2018, 10(7), pp. 1–14,
26. S. Movassaghian, O. M. Merkel, V. P. Torchilin, Applications of polymer micelles for imaging and drug delivery, *Wiley Interdisciplinary Reviews - Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2015, 7(5), pp. 691–707, doi: 10.1002/wnan.1332
27. B. G. Molinari A, Liposomes as nanomedical devices, *International Journal of Nanomedicine*, 2015, 10(1), pp. 975 – 999, doi: 10.2147/IJN.S68861
28. A. Bunker, A. Magarkar, T. Viitala, Rational design of liposomal drug delivery systems, a review: Combined experimental and computational studies of lipid membranes, liposomes and their PEGylation, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*, 2016, 1858(10), pp. 2334 – 2352
29. S. Vemuri, C.T Rhodes, Preparation and characterization of liposomes as therapeutic delivery systems: a review, *Pharmaceutica Acta Helvetiae*, 1995, 70(2), pp. 95 – 111, doi: 10.1016/0031-6865(95)00010-7
30. H. Daraee, A. Etemadi, M. Kouhi, S. Alimirzalu, A. Akbarzadeh, Application of liposomes in medicine and drug delivery, *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 2014, 44(1), pp. 381 – 391
31. J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, M. K. Danquah, Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations, *The Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2018, 9, pp. 1050–1074,
32. R. Betancourt-Galindo, P. Y. Reyes-Rodriguez, B. A. Puente-Urbina, C. A. Avila-Orta, O. S. Rodriguez-Fernandez, G. Cadenas-Pliego, R. H. Lira-Saldivar, L. A. Garcia-Cerda, Synthesis of Copper Nanoparticles by Thermal Decomposition and Their Antimicrobial Properties, *Journal of Nanomaterials*, 2014, vol. 2014, pp. 1–6
33. K. McNamara, S. A. M. Tofail, Nanoparticles in biomedical applications, *Advances in Physics: X*, 2016, 2(1), pp. 54–88, doi:10.1080/23746149.2016. 1254570

34. L. Balan, M. Jin, J.-P. Malval, H. Chaumeil, A. Defoin, L. Vidal, Fabrication of silver nanoparticles-Embedded polymer promoted by combined photochemical properties of a 2,7-Diaminofluorene Derivative Dye, *Macromolecules*, 2008, 41(23), pp. 9359–9365, doi:10.1021/ma8017926
35. Z.-J. Jiang, C.-Y. Liu, L.-W. Sun, Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(5), pp. 1730–1735, doi:10.1021/jp046032g
36. C. A. Dos Santos, M. M. Seckler, A. P. Ingle, I. Gupta, S. Galdiero, M. Galdiero, A. Gade, M. Rai, Silver nanoparticles: therapeutical uses, toxicity, and safety issues, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2014, 103(7), pp. 1931–1944,
37. V. Thamilselvi, K.V. Radha, A Review On The Diverse Application Of Silver Nanoparticle, *IOSR Journal Of Pharmacy*, 2017, 7(1), pp. 21–27
38. C. B. Hiragond, A. S. Kshirsagar, V. V. Dhapte, T. Khanna, P. Joshi, P. V. More, Enhanced anti-microbial response of commercial face mask using colloidal silver nanoparticles, *Vacuum*, 2018, 156, pp. 475 – 482
39. A. Numnuam, P. Thavarungkul, P. Kanatharana, An amperometric uric acid biosensor based on chitosan-carbon nanotubes electrospun nanofiber on silver nanoparticles, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406, pp.3763–3772,
40. P. D. Nallathamby, X.-H. N. Xu, Study of Cytotoxic and Therapeutic Effects of Stable and Purified Silver Nanoparticles on Tumor Cells, *Nanoscale.*, 2010, 2(6), pp. 942-952, doi: 10.1039/c0nr00080a
41. M. A. Franco-Molina, E. Mendoza-Gamboa, C. A. Sierra-Rivera, R. A. Gomez-Flores, P. Zapata-Benavides, P. Castillo-Tello, J. M. Alcocer-Gonzalez, D. F. Miranda-Hernandez, R. S. Tamez-Guerra, C. Rodriguez-Padilla, Antitumor activity of colloidal silver on MCF-7 human breast cancer cells, *Journal of experimental & clinical cancer research:CR*, 2010, 29(1), pp. 1-7
42. P. Sanpui, A. Chattopadhyay, S. S. Ghosh, Induction of apoptosis in cancer cells at low silver nanoparticle concentrations using chitosan nanocarrier, *ACS applied materials & interfaces.*, 2011, 3(2), pp. 218-228
43. K. Govindaraju, K. Krishnamoorthy, S. A. Alsagaby, G. Singaravelu, M. Premanathan, Green synthesis of silver nanoparticles for selective toxicity towards cancer cells, *IET nanobiotechnology / IET*, 2015, 9(6), pp. 325-330,
44. F. Benyettou, R. Rezgui, F. Ravaux, T. Jaber, K. Blumer, M. Jouiad, L. Motte, J.-C. Olsen, C. Plata-Iglesias, M. Magzoub, A. Trabolsi, Synthesis of silver nanoparticles for the dual delivery of doxorubicin and alendronate to cancer cells, 2015, *Journal of Materials Chemistry B*, 3(36), pp. 1-9, doi: 10.1039/c5tb00994d
45. S. Patra, S. Mukherjee, A.K. Barui, A. Ganguly, B. Sreedhar and C.R. Patra, Green synthesis, characterization of gold and silver nanoparticles and their potential application for cancer therapeutics, *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*, 2015, 53, pp. 298-309,
46. P. Koutsogiannis, E. Thomou, H. Stamatis, D. Gournis, P. Rudolf, Advances in fluorescent carbon dots for biomedical applications, *Advances in Physics: X*, 2020, 5(1), pp. 1-37, doi:10.1080/23746149.2020.1758592
47. R. A. Bapat, T. V. Chaubal, C. P. Joshi, P. R. Bapat, H. Choudhury, M. Pandey, B. Gorain, P. Kesharwani, An overview of application of silver nanoparticles for biomaterials in dentistry, *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 91, pp. 881–898, doi:10.1016/j.msec.2018.05.069

48. J. Helmlinger, C. Sengstock, C. Groß-Heitfeld, C. Mayer, T.A. Schildhauer, M. Köller, M. Eppe, Silver nanoparticles with different size and shape: equal cytotoxicity, but different antibacterial effects, *RSC Advances*, 2016, 22, pp. 18490–18501, doi:10.1039/C5RA27836H
49. G. Franci, A. Falanga, S. Galdiero, L. Palomba, M. Rai, G. Morelli, M. Galdiero, Silver nanoparticles as potential antibacterial agents, *Molecules*, 2015, 20(5), pp. 8856–8874, doi: 10.3390/molecules20058856
50. H. D. Beyene, A. A. Werkneh, H. K. Bezabh, T. G. Ambaye, Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review, *Sustainable Materials and Technologies*, 2017, 13, pp. 18–23, doi: 10.1016/j.susmat.2017.08.001
51. N. Duran, M. Duran, M. Bispo de Jesus, A. B. Seabra, W. J. Favaro, G. Nakazato, Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2016, 12(3), pp. 789–799, doi:10.1016/j.nano.2015.11.016
52. A. K. Suresh, D.A. Pelletier, W. Wang, J. L. Morrell-Falvey, B. Gu, M. J. Doktycz, Cytotoxicity induced by engineered silver nanocrystallites is dependent on surface coatings and cell types, *Langmuir*, 2012, 28(5), pp. 2727–2735, doi:10.1021/la2042058
53. L. Ge, Q. Li, M. Wang, J. Ouyang, X. Li, M. M.Q. Xing, Nanosilver particles in medical applications: synthesis, performance, and toxicity, *International journal of nanomedicine*, 2014, 9(1), pp. 2399–2407, doi: 10.2147/IJN.S55015
54. L. Wei, J. Lu, H. Xu, A. Patel, Z.S. Chen and G. Chen, Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications, *Drug Discovery Today*, 2015, 20(5), pp. 595–601, doi: 10.1016/j.drudis.2014.11.014
55. F. Paladini, M. Pollini, Antimicrobial Silver Nanoparticles for Wound Healing Application: Progress and Future Trends, *Materials*, 2019, 12(16), pp.1 – 16, doi: 10.3390/ma12162540
56. A. T. Grazul-Bilska, M. L. Johnson, J.J. Bilski, D. A. Redmer, L. P. Reynolds, A. Abdullah, K. M. Abdullah, Wound healing: the role of growth factors, *Drugs of today*, 2003, 39(10), pp. 787–800, doi: 10.1358/dot.2003.39.10.799472
57. \*\*\*, <https://ro.wikipedia.org/wiki/Citokin%C4%83> (Accesat în 30.04.2023)
58. S. S. D. Kumar, N. K. Rajendran, N. N. Houreld, H. Abrahamse, Recent advances on silver nanoparticle and biopolymer-based biomaterials for wound healing applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 115, pp. 165 – 175, doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.04.003
59. R. Singla, S. Soni, V. Patial, P. M. Kulurkar, A. Kumari, M. Sukapak, Y.S. Padwad, S. K. Yadav, In vivo diabetic wound healing potential of nanobiocomposites containing bamboo cellulose nanocrystals impregnated with silver nanoparticles, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 105, Part 1, pp. 45–55, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.06.109
60. P. Pankongadisak, U. R. Ruktanonchai, P. Supaphol, O. Suwanton, Gelatin scaffolds functionalized by silver nanoparticle-containing calcium alginate beads for wound care applications, *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 28(7), pp. 849–858, doi: 10.1002/pat.3988
61. R. Najafi-Taher, B. Ghaemi, S. Kharrazi, S. Rasoulkoohi, A. Amani, Promising Antibacterial Effects of Silver Nanoparticle-Loaded Tea Tree Oil Nanoemulsion: a

- Synergistic Combination Against Resistance Threat, *AAPS PharmSciTech*, 2018, 19(3), pp. 1133-1140, doi: 10.1208/s12249-017-0922-y
62. P.V. AshaRani, G. Low Kah Mun, M. P. Hande, S. Valiyaveetil, Cytotoxicity and Genotoxicity of Silver Nanoparticles in Human Cells, *ACS Nano*, 2009, 3(2), pp. 279-290, doi:10.1021/nn800596w
63. \*\*\*,<https://www.nature.com/scitable/definition/transcription-dna-transcription-87/> (Accessed in 30.04.2023)
64. Y.H. Lim, K.M. Tiemann, G.S. Heo, P.O. Wagers, Y. H. Rezenom, S. Zhang, F. Zhang, W.J. Youngs, D. A. Hunstad, K. L. Wooley, Preparation and in vitro antimicrobial activity of silver-bearing degradable polymeric nanoparticles of polyphosphoester-block-poly(L-lactide), *ACS Nano*, 2015, 9(2), pp. 1995-2008, doi:10.1021/nn507046h
65. A. Gitipour, S.W. Thiel, K. G. Scheckel, T. Tolaymat, Anaerobic toxicity of cationic silver nanoparticles, *Science of the Total Environment*, 2016, 557-558, pp. 363-368, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.190
66. M. A. M. Abu-Youssef, S. M. Soliman, V. Langer, Y. M. Gohar, A. A. Hasanen, M. A. Makhyoum, A. H. Zaky, L. R. Öhrström, Synthesis, crystal structure, quantum chemical calculations, DNA interactions, and antimicrobial activity of [Ag(2-amino-3-methylpyridine)(2)]NO(3) and [Ag(pyridine-2-carboxaldoxime)NO(3)], *Inorganic chemistry*, 2010, 49(21), pp. 9788-9797
67. J.L. Elechiguerra, J. L. Burt, J. R. Morones, A. Camacho-Bragado, X. Gao, H. H. Lara, M. J. Yacaman, Interaction of silver nanoparticles with HIV-1, *Journal of nanobiotechnology*, 2005, 3, pp. 1-10, doi: 10.1186/1477-3155-3-6
68. L. Lu, R. W.-Y. Sun, R. Chen, C.-K. Hui, C.-M. Ho, J. M. Luk, G. K. K. Lau, C.-M. Che, Silver nanoparticles inhibit hepatitis B virus replication, *Antiviral therapy*, 2008, 13(2), pp. 253-262, doi: 10.1177/135965350801300210
69. L. Dini, E. Panzarini, A. Serra, A. Buccolieri, D. Manno, Synthesis and In Vitro Cytotoxicity of Glycans-Capped Silver Nanoparticles, *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2011, 1(1), pp. 58-63, doi: 10.5772/50952
70. K. Kawata, M. Osawa, S. Okabe, In vitro toxicity of silver nanoparticles at noncytotoxic doses to HepG2 human hepatoma cells, *Environmental science & technology*, 2009, 43(15), pp. 6046 - 6051, doi: 10.1021/es900754q
71. J. Natsuki, T. Natsuki, Y. Hashimoto, A Review of Silver Nanoparticles: Synthesis Methods, Properties and Applications, *International Journal of Materials Science and Applications*, 2015, 4(5), 325-332, doi: 10.11648/j.ijmsa.20150405.17
72. M. Bosetti, A. Masse, E. Tobin, M. Cannas, Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity, *Biomaterials*, 2002, 23(3), pp. 887-892, doi: 10.1016/S0142-9612(01)00198-3
73. S. Y. Yeo, H. J. Lee, S. H. Jeong, Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect, *Journal of Materials Science*, 2003, 38(10), pp. 2143-2147, doi: 10.1023/A:1023767828656
74. N. Duran, P. D. Marcato, G. H. D. Souza, O. L. Alves, E. Esposito, Antibacterial effect of silver nanoparticles produced by dungal process on textile fabrics and their effluent treatment, *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2007, 3, pp. 203-208, doi: 10.1166/jbn.2007.022

75. P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarana, F. Wypych, Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities, *Materials Research*, 2009, 12(1), pp. 1-39, doi: 10.1590/S1516-14392009000100002
76. M. Sen, *Nanotechnology and the Environment*, IntechOpen, 2020
77. D.K. Tripathy, B.P. Sahoo, *Properties and Applications of Polymer Nanocomposites: Clay and Carbon Based Polymer Nanocomposites*, Springer, 2017, T. R. Sahoo, Chapter 5 – Polymer Nanocomposites for Environmental Applications, pp. 77-106, doi: 10.1007/978-3-662-53517-2\_5
78. A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, A. Rousset, Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites, *Ceramics International*, 2000, 26(6), pp. 677-683, doi: 10.1016/S0272-8842(00)00004-3
79. K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, M. Rajan, B. Ahmed, M. A. S. A. Al-Maadeed, *Polymer Nanocomposites in Biomedical Engineering*, Springer, 2019, K. K. Sadasivuni, S. Rattan, S. Waseem, S. K. Brambe, S. B. Kondawar, S. Ghosh, A. P. Das, P. K. Chakraborty, J. Adhikari, P. Saha, P. Mazumdar, Chapter 11- Silver Nanoparticles and Its Polymer Nanocomposites—Synthesis, Optimization, Biomedical Usage, and Its Various Applications, pp. 331-379
80. Z. Honarvar, Z. Hadian, M. Mashayekh, Nanocomposites in food packaging applications and their risk assessment for health, *Electron Physician*, 2016, 8(6), pp. 2531-2538, doi: 10.19082/2531
81. E. O. Simbine, L. da Cunha Rodrigues, J. Lapa-Guimaraes, E. S. Kamimura, C. H. Corassin, C. A. F. De Oliveira, Application of silver nanoparticles in food packages: a review, *Food Science and Technology*, 2019, 39(4), pp. 793-802, doi: 10.1590/fst.36318
82. C. Silvestre, D. Duraccio, S. Cimmino, Food packaging based on polymer nanomaterials, *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(12), pp. 1766-1782, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.02.003
83. H. Tavakoli, H. Rastegar, M. Taherian, M. Samadi, H. Rostami, The effect of nano-silver packaging in increasing the shelf life of nuts: An in vitro model, *Italian Journal of Food Safety*, 2017, 6(4), pp. 156-161, doi: 10.4081/ijfs.2017.6874
84. K. Krasniewska, S. Galus, M. Gniewosz, Biopolymers-Based Materials Containing Silver Nanoparticles as Active Packaging for Food Applications—A Review, *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(3), pp. 1-17, doi: 10.3390/ijms21030698
85. A. Lennon, A. Ho-Baillie, S.R. Wenham, Inkjet Method for Direct Patterned Etching of Silicon Dioxide, 24rd International Conference on Digital Printing Technologies (NIP 24), 2008
86. S. Tsuruga, T. Abe, Preparation of electro-conductive inkjet inks through silver halide photographic emulsion, *Proceedings of the Pan-Pacific Imaging Conference*, 2008
87. K. An, G. A. Somorjai, *Nanocatalysis I: Synthesis of Metal and Bimetallic Nanoparticles and Porous Oxides and Their Catalytic Reaction Studies*, *Catalysis Letters*, 2014, 145(1), pp. 233-248, doi: 10.1007/s10562-014-1399-x
88. D. T. Singh, T. G. Singh, H. S. Devi, Green Synthesis, Growth and Catalytic Activity of Silver Nanoparticles, *Green Materials*, 2017, 5(4), pp. 165-172, doi: 10.1680/jgrma.17.00022

89. Y. Zhou, C. Jin, Y. Li, W. Shen, Dynamic behavior of metal nanoparticles for catalysis, *Nano Today*, 2018, 20, pp. 101-120
90. J. Saha, A. Begum, A. Mukherjee, S. Kumar, A novel green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic action in reduction of Methylene Blue dye, *Sustainable Environment Research*, 2017, 27(5), pp. 245-250
91. A. Rostami-Vartooni, M. Nasrollahzadeh, M. Alizadeh, Green synthesis of seashell supported silver nanoparticles using *Bunium persicum* seeds extract: Application of the particles for catalytic reduction of organic dyes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, pp. 268-275, doi: 10.1016/j.jcis.2016.02.060
92. M.T. Moustafa, Removal of pathogenic bacteria from wastewater using silver nanoparticles synthesized by two fungal species, *Water Science*, 2017, 31(2), pp. 164-176, doi: 10.1016/j.wsj.2017.11.001
93. M. Kumm, J. H. A. Guillaume, H. de Moel, S. Eisner, M. Flörke, M. Porkka, S. Siebert, T. I. E. Veldkamp, P. J. Ward, The world's road to water scarcity: shortage and stress in the 20th century and pathways towards sustainability, *Scientific Reports*, 2016, 6, pp. 38495-38511, doi: 10.1038/srep38495
94. M. Oves, M. Z. Khan, I. M.I. Ismail, Modern Age Environmental Problems and their Remediation, 2018, R. R. Gadkari, S. W. Ali, R. Alagirusamy, A. Das, Chapter 13-Silver Nanoparticles in Water Purification: Opportunities and Challenges, pp.229-237, doi: 10.1007/978-3-319-64501-8\_13
95. W.-J. Huang, G.-C. Fang, C.-C. Wang, The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water, *Science of The Total Environment*, 2005, 345(1-3), pp. 261-272
96. L. Mpenyana-Monyatsi, N. H. Mthombeni, M. S. Onyango, M. N. B. Momba, Cost-effective filter materials coated with silver nanoparticles for the removal of pathogenic bacteria in groundwater, *International journal of environmental research and public health*, 2012, 9(1), pp. 244-271
97. H. Lu, J. Wang, M. Stoller, T. Wang, Y. Bao, H. Hao, An Overview of Nanomaterials for Water and Wastewater Treatment, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016(1), pp. 1-10, doi: 10.1155/2016/4964828
98. **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
99. J. Wehling, J. Koser, P. Lindner, C. Luder, S. Beutel, S. Kroll, K. Rezwani, Silver nanoparticle-doped zirconia capillaries for enhanced bacterial filtration, *Materials Science and Engineering:C*, 2015, 48, pp. 179-187
100. 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
101. A. Cincinelli, T. Martellini, Indoor air quality and health, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(11), pp. 1-5
102. 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

## 168 BIBLIOGRAFIE

---

103. A. J. Jafari, R. Rostami, G. Ghainy, Advance in bioaerosol removal technologies; a review, *Iranian Journal of Health, Safety and Environment*, 2018, 5(2), pp. 1007-1016
104. C.-Y. Lin, C.-S. Li, Inactivation of Microorganisms on the Photocatalytic Surfaces in Air, *Aerosol Science and Technology*, 2003, 37(12), pp. 939-946, doi: 10.1080/02786820390230352
105. Y. H. Joe, W. Ju, J. H. Park, Y. H. Yoon, J. Hwang, Correlation between the Antibacterial Ability of Silver Nanoparticle Coated Air Filters and the Dust Loading, *Aerosol and Air quality research*, 2013, 13, 1009-1018
106. E. E. Elemike, E. O. Dare, I. D. Samuel, J. C. Onwuka, 2-Imino-(3,4-dimethoxybenzyl) ethanesulfonic acid Schiff base anchored silver nanocomplex mediated by sugar cane juice and their antibacterial activities, *Journal of Applied Research and Technology*, 2016, 14(1), pp. 38-46
107. G. Nam, B. Purushothaman, S. Rangasamy, J. M. Song, Investigating the versatility of multifunctional silver nanoparticles: preparation and inspection of their potential as wound treatment agents, *International Nano Letters*, 2016, 6, pp. 51-63, doi: 10.1007/s40089-015-0168-1
108. M. J. Firdhouse, P. Lalitha, Biosynthesis of Silver Nanoparticles and Its Applications, *Journal of Nanotechnology*, 2015, 2015, pp. 1-18
109. M. Nasrollahzadeh, Green synthesis and catalytic properties of palladium nanoparticles for the direct reductive amination of aldehydes and hydrogenation of unsaturated ketones, *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(11), pp. 5544-5550,
110. S. Ahmed, M. Ahmad, B. L. Swami, S. Ikram, A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise, *Journal of Advanced Research*, 2016, 7(1), pp. 17-28
111. P. Asanithi, S. Chaiyakun, P. Limsuwan, Growth of Silver Nanoparticles by DC Magnetron Sputtering, *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012, pp. 1-8
112. A. M. Grumezescu, *Antimicrobial Nanoarchitectonics From Synthesis to Applications*, Elsevier, 2017, R. J. B. Pinto, M. Nasirpour, J. Carrola, H. Oliveira, C. S. R. Freire, I. F. Duarte, Chapter 9 - Antimicrobial Properties and Therapeutic Applications of Silver Nanoparticles and Nanocomposites, pp. 223-259
113. A. S. Gurav, T. T. Kodas, L.-M. Wang, E. I. Kauppinen, J. Joutsensaari, Generation of nanometer-size fullerene particles via vapor condensation. 1994, 218(4), pp. 304-308, doi: 10.1016/0009-2614(93)E1491-X
114. A. Schmidt-Ott, New approaches to in situ characterization of ultrafine agglomerates, *Journal of Aerosol Science*, 1988, 19(5), pp. 553-563
115. J. C. Hulthen, D. A. Treichel, M. T. H. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen, R. V. Duyne, Nanosphere lithography: Size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(19), pp. 3854-3863, doi: 10.1021/jp9904771
116. F. Mafune, J. Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(39), pp. 9111-9117
117. T. C. Pluym, Q. H. Powell, A. S. Gurav, T. L. Ward, T. T. Kodas, L. M. Wang, H. D. Glicksman, Solid silver particle production by spray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science*, 1993, 24(3), pp. 383-392A. Tao, P. Sinsermsuksakul, P. Yang,



- Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures, *Angewandte Chemie*, 2006, 45(28), pp. 4597-4601, doi: 10.1002/anie.200601277
118. B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver, *Chemistry*, 2005, 11(2), pp. 454-463
119. V. Deepak, P. S. Umamaheshwaran, K. Guhan, R. A. Nanthini, B. Krithiga, N. M. H. Jaithoon, S. Gurunathan, Synthesis of gold and silver nanoparticles using purified URAK, 2011, 86(2), pp. 353-358, doi: 10.1016/j.colsurfb.2011.04.019
120. A. Amulyavichus, A. Daugvila, R. Davidonis, Ch. Sipavichus, Study of chemical composition of nanostructural materials prepared by laser cutting of metals, *Fizika Metalliv i Metallovedenie*, 1998, 85(1), 111-117
121. K. Mallick, M. J. Witcomb, M. S. Scurrall, Polymer stabilized silver nanoparticles: A photochemical synthesis route, *Journal of Materials Science*, 2004, 39, pp. 4459-4463, doi:10.1023/B:JMSC.0000034138.80116.50
122. S. Gurunathan, J. W. Han, E. S. Kim, J. H. Park, J.-H. Kim, Reduction of graphene oxide by resveratrol: a novel and simple biological method for the synthesis of an effective anticancer nanotherapeutic molecule, *International journal of nanomedicine*, 2015, 10, 2951-2969, doi: 10.2147/IJN.S79879
123. M. A. Malik, P. O'Brien, N. Revaprasadu, A Simple Route to the Synthesis of Core/Shell Nanoparticles of Chalcogenides, *Chemistry of Materials*, 2002, 14(5), pp. 2004-2010, doi: 10.1021/cm011154w
124. B. M. Sergeev, V. A. Kasaikin, E. A. Litmanovich, G. B. Sergeev, A. N. Prusov, Cryochemical synthesis and properties of silver nanoparticle dispersions stabilised by poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate), *Mendeleev Communications*, 1999, 9(4), pp. 130-131
125. J. P. Abid, A. W. Wark, P. F. Brevet, H. H. Girault, Preparation of silver nanoparticles in solution from a silver salt by laser irradiation, *Chemical Communications*, 2002, 7, pp. 792-793, doi: 10.1039/b200272h
126. J. Talebi, R. Halladj, S. Askari, Sonochemical synthesis of silver nanoparticles in Y-zeolite substrate, *Journal of Materials Science*, 2010, 45(12), pp. 3318-3324,
127. S. M. Hosseinpour-Mashkani, M. Ramezani, Silver and silver oxide nanoparticles: Synthesis and characterization by thermal decomposition, *Materials Letters*, 2014, 130, pp. 259-262, doi: 10.1016/j.matlet.2014.05.133
128. M. Sastry, A. Ahmad, M. I. Khan, R. Kumar, Biosynthesis of metal nanoparticles using fungi and actinomycete, *Current Science*, 2003, 85(2), pp. 162 - 170
129. U. Backman, *Studies on nanoparticle synthesis via gas-to-particle conversion*, VTT Publications, 2005
130. M. Raffi, A. K. Rumaiz, M. M. Hassan, S. Ismat Shah, Studies of the growth parameters for silver nanoparticle synthesis by inert gas condensation, *Journal of Materials Research*, 2007, 22(12), pp. 3378-3384, doi: 10.1557/JMR.2007.0420
131. L. M. T. Martinez, O. V. Kharissova, B. I. Kharisov, *Handbook of Ecomaterials*, Springer, 2019
132. F. Iskandar, Nanoparticle processing for optical applications - A review, *Advanced Powder Technology*, 2009, 20(4), pp. 283-292
133. S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari, Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods, 2013, 9(6), pp. 385-406

## 170 BIBLIOGRAFIE

---

134. J. H. Jung, H. C. Oh, H. S. Noh, J. H. Ji, S. S. Kim, Metal nanoparticle generation using a small ceramic heater with a local heating area, *Journal of Aerosol Science*, 2006, 37(12), pp. 1662-1670, doi: 10.1016/j.jaerosci.2006.09.002
135. M. Kim, S. Ozone, T. Kim, H. Higashi, T. Seto, Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review, *KONA Powder and Particle Journal*, 2017, 34, pp. 80-90, doi: 10.14356/kona.2017009
136. A. V. Simak, V. V. Voronov, G. Shafeev, R. Brayner, F. Bozon-Verduraz, Nanodisks of Au and Ag produced by laser ablation in liquid environment, *Chemical Physics Letters*, 2001, 348(3-4), pp. 182-186
137. S.I. Dolgaev; A.V. Simak; V.V. Voronov; G.A. Shafeev; F. Bozon-Verduraz, Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment, *Applied Surface Science*, 2002, 186(1-4), pp. 546-551
138. Z. Liu, Y. Yuan, S. Khan, A. Abdolvand, D. Whitehead, M. Schmidt, L. Li, Generation of metal-oxide nanoparticles using continuous-wave fibre laser ablation in liquid, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2009, 19(5), pp. 1-7, doi: 10.1088/0960-1317/19/5/054008
139. C. Kerse, H. Kalaycioglu, P. Elahi, B. Cetin, D. K. Kesim, O. Akcaalan, S. Yavas, M. D. Asik, B. Oktem, H. Hoogland, R. Holzwarth, F. O. Ilday, Ablation-cooled material removal with ultrafast bursts of pulses, *Nature*, 2016, 537(7618), pp. 1-6, doi: 10.1038/nature18619
140. D. Yang, Applications of Laser Ablation Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification, IntechOpen, 2016
141. N. G. Semaltianos, Nanoparticles by Laser Ablation, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2010, 35(2), pp. 105-124
142. S. Zhang, Y. Tang, B. Vlahovic, A Review on Preparation and Applications of Silver-Containing Nanofibers, *Nanoscale research letters*, 2016, 11, pp. 1-8
143. R. Viskup, High Energy and Short Pulse Lasers, IntechOpen, 2016
144. P. P. Patil, D. M. Phase, S. A. Kulkarni, S. V. Ghaisas, S. K. Kulkarni, S. M. Kanetkar, S. B. Ogale, V. G. Bhide, Pulsed-laser-induced reactive quenching at liquid-solid interface: Aqueous oxidation of iron, *Physical review letters*, 1987, 58(3), pp. 238-241, doi: 10.1103/PhysRevLett.58.238
145. A. Bogaerts, Z. Chen, D. Bleiner, Laser ablation of copper in different background gases: comparative study by numerical modeling and experiments, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21(4), pp. 384-395
146. W. T. Nichols, G. Malyavanatham, D. E. Henneke, J. R. Brock. M. F. Becker, J. W. Keto, H. D. Glicksman, Gas and Pressure Dependence for the Mean Size of Nanoparticles Produced by Laser Ablation of Flowing Aerosols, *Journal of Nanoparticle Research*, 2000, 2(2), pp. 141-145
147. O. R. Musaev, M. S. Driver, E. A. Sutter, A. N. Caruso, J. M. Wrobel, M. B. Kruger, Influence of the liquid environment on the products formed from the laser ablation of tin, *Applied Physics A*, 2013, 113(2), pp. 355-359, doi: 10.1007/s00339-013-7635-1
148. N. V. Tarasenko, A. V. Butsen, E. A. Nevar, Laser-induced modification of metal nanoparticles formed by laser ablation technique in liquids, *Applied Surface Science*, 2005, 247(1-4), pp. 418-422
149. Wafaa Moustafa Aly Soliman, Fundamental Studies on the Synthesis Dynamics of Nanoparticles by Laser Ablation in Pressurized Water, Nagoya University, 2011

150. L. Torrisi, S. Gammino, L. Ando, V. Nassisi, D. Doria, A. Pedone, Comparison of nanosecond laser ablation at 1064 and 308 nm wavelength, *Applied Surface Science*, 2003, 210(3-4), pp. 262-273, doi: 10.1016/S0169-4332(02)01467-8
151. A. E. Wynne, B. C. Stuart, Rate dependence of short-pulse laser ablation of metals in air and vacuum, *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 2003, 76(3), pp. 373-378, doi: 10.1007/s00339-002-1823-8
152. M. E. Shaheen, J. E. Gagnon, B. J. Fryer, Experimental study on 785 nm femtosecond laser ablation of sapphire in air, *Laser Physics Letters*, 2015, 12(6), pp. 1-9, doi: 10.1088/1612-2011/12/6/066103
153. R. A. Ganeev, U. Chakravarty, P. A. Naik, H. Srivastava, C. Mukherjee, M. K. Tiwari, R. V. Nandedkar, P. D. Gupta, Pulsed laser deposition of metal films and nanoparticles in vacuum using subnanosecond laser pulses, *Applied optics*, 2007, 46(8), pp. 1205-1210, doi: 10.1364/ao.46.001205
154. J. M. Vadillo, J. M. Fernandez Romero, C. Rodriguez, J. J. Laserna, Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure, *Surface and Interface Analysis*, 1999, 27(11), pp. 1009-1015, doi: 10.1002/(SICI)1096-9918(199911)27:11<1009::AID-SIA670>3.0.CO;2-2
155. M. Abbasi, D. Dorrani, Effect of laser fluence on the characteristics of Al nanoparticles produced by laser ablation in deionized water, *Optics and Spectroscopy*, 2015, 118(3), pp. 472-481, doi: 10.1134/S0030400X15030029
156. S. Thomas, E. H. M. Sakho, S. O. Oluwafemi, J. Wu, *Nanomaterials for Solar Cell Applications*, Elsevier, 2019
157. M. C. Sportelli, M. Izzi, A. Volpe, M. Clemente, R. A. Picca, A. Ancona, P. M. Lugara, G. Palazzo, N. Cioffi, The Pros and Cons of the Use of Laser Ablation Synthesis for the Production of Silver Nano-Antimicrobials, *Antibiotics*, 2018, 7(3), pp. 1-28, doi: 10.3390/antibiotics7030067
158. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 1991, 354(6348), pp. 56-58, doi: 10.1038/354056a0
159. N. Arora, N. N. Sharma, Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review, *Diamond and Related Materials*, 2014, 50, pp. 135-150,
160. A. M. El-Khatib, M. S. Badawi, Z. Ghatass, M. M. Mohamed, M. Elkhatab, Synthesize of Silver Nanoparticles by Arc Discharge Method Using Two Different Rotational Electrode Shapes, *Journal of Cluster Science*, 2018, 29(8), pp. 1-7
161. A. M. El-Khatib, M. M. Mohamed, M. S. Badawi, A. S. Doma, A. S. Mohamed A. A. Thabet, Copper Nanoparticles Obtained By Arc Discharge Method: Synthesis, Characterization, And Properties, *International Journal of Advanced Research*, 2018, 6(4), pp. 1-19, doi: 10.21474/IJAR01/6819
162. K.-H. Tseng, C.-J. Chou, T.-C. Liu, D.-C. Tien, C. Y. Chang, L. Stobinski, Relationship between Ag nanoparticles and Ag ions prepared by arc discharge method, *Nanotechnology Reviews*, 2018, 7(1), pp. 1-9, doi: 10.1515/ntrev-2017-0167
163. A. A. Ashkarran, Metal and Metal Oxide Nanostructures Prepared by Electrical Arc Discharge Method in Liquids, *Journal of Cluster Science*, 2011, 22, pp. 233-266, doi: 10.1007/s10876-011-0376-4
164. V. Dinca, M. P. Suche, *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications*, Elsevier, 2019
165. A. Tiwari, *Handbook of Antimicrobial Coatings*, Elsevier, 2018

## 172 BIBLIOGRAFIE

---

166. P. Taneja, R. Banerjee, P. Ayyub, G. K. Dey, Observation of a hexagonal (4H) phase in nanocrystalline silver, *Physical review B*, 2001, 64, pp. 1-4,
167. B.-X. Chung, C.-P. Liu, Synthesis of cobalt nanoparticles by DC magnetron sputtering and the effects of electron bombardment, *Materials Letters*, 2004, 58(9), pp. 1437-1440, 10.1016/j.matlet.2003.06.018
168. C.-H. Liu, B.-H. Mao, J. Gao, S. Zhang, X. Gao, Z. Liu, S.-T. Lee, X.-H. Sun, S.-D. Wang, Size-controllable self-assembly of metal nanoparticles on carbon nanostructures in room-temperature ionic liquids by simple sputtering deposition, *Carbon*, 2012, 50(8), pp. 3008-3014, 10.1016/j.carbon.2012.02.086
169. Y.-F. Li, W.-P. Gan, J. Zhou, Z.-Q. Lu, C. Yang, T.-T. Ge, Hydrothermal synthesis of silver nanoparticles in Arabic gum aqueous solutions, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(6), pp. 2081-2086
170. I. Ocsoy, A. Demirbas, E. S. McLamore, B. Altinsoy, N. Ildiz, A. Baldemir, Green synthesis with incorporated hydrothermal approaches for silver nanoparticles formation and enhanced antimicrobial activity against bacterial and fungal pathogens, *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 238, pp. 263-269
171. L. Rodriguez-Sanchez, M. C. Blanco, and M. A. Lopez-Quintela, Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(41), pp. 9683-9688, doi: 10.1021/jp001761r
172. M. T. Reetz, W. Helbig, Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters, *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116(16), pp. 7401-7402, doi: 10.1021/ja00095a051
173. R. A. Khaydarov, R. Khaydarov, O. Gapurova, Y. Estrin, T. Scheper, Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, 11(5), pp. 1193-1200
174. M. J. Haider, M. S. Mahdi, Synthesis of Silver Nanoparticles by Electrochemical Method, 5th International Scientific Conference for Nanotechnology and Advanced Materials and Their Applications ICNAMA 2015, 2015, 33(7), pp. 1361 - 1373
175. M. A. Shenashen, S. A. El-Saftly, E. A. Elshehy, Synthesis, Morphological Control, and Properties of Silver Nanoparticles in Potential Applications, *Particle and Particle Systems Characterization*, 2014, 31(3), pp. 293-316
176. C. Liao, Y. Li, S. C. Tjong, Bactericidal and Cytotoxic Properties of Silver Nanoparticles, *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(2), pp. 1-47, doi: 10.3390/ijms20020449
177. I. Popa, I. M. Nicola, V. Ceara, C. Boboc, C. A. Danes, Silver Nanoparticles Synthesis and Applications, *Electrotehnică, electronică, automatică*, 2016, 64(2), pp. 104-112
178. S. Kittler, C. Greulich, M. Koller, M. Epple, Synthesis of PVP-coated silver nanoparticles and their biological activity towards human mesenchymal stem cells, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2009, 40(4), pp. 258-264
179. K. C. Song, S. M. Lee, T. S. Park, B. S. Lee, Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2009, 26(1), pp. 153-155, doi: 10.1007/s11814-009-0024-y
180. N. G. Bastus, F. M. Xhelo, J. Piella, V. Puntes, Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties, *Chemistry of Materials*, 2014, 26(9), pp. 2836-2846

181. S. A. Ogundare, W. E. van Zyl, Nanocrystalline cellulose as reducing- and stabilizing agent in the synthesis of silver nanoparticles: Application as a surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate, *Surfaces and Interfaces*, 2018, 13, pp. 1-10, doi: 10.1016/j.surfin.2018.06.004
182. Z. Nate, M. J. Moloto, P. K. Mubiayi, P. N. Sibiyi, Green synthesis of chitosan capped silver nanoparticles and their antimicrobial activity, *MRS Advances*, 2018, 3, pp. 2505-2517, doi: 10.1557/adv.2018.368
183. P. Vasileva, B. Donkova, I. Karadjova, C. Dushkin, Synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles and their application as a surface plasmon resonance-based sensor of hydrogen peroxide, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 382(1-3), Pages 203-210, doi:10.1016/j.colsurfa.2010.11.060
184. R. Verkhovskii, A. Kozlova, V. Atkin, R. Kamysinsky, T. Shulgina, O. Nechaeva, Physical properties and cytotoxicity of silver nanoparticles under different polymeric stabilizers, 2019, 5(3), pp. 1-13, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01305
185. S. H. Lee, B.-H. Jun, Silver Nanoparticles: Synthesis and Application for Nanomedicine, *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(4), pp. 1-24, doi: 10.3390/ijms20040865
186. J. R. Vega-Baudrit, S. M. Gamboa, E. R. Rojas, V. V. Martinez, Synthesis and characterization of silver nanoparticles and their application as an antibacterial agent, *International Journal of Biosensors & Bioelectronics*, 2019, 5(5), pp. 166-173, doi: 10.15406/ijbsbe.2019.05.00172
187. N. Jayaprakash, R. Suresh, S. Rajalakshmi, S. Raja, E. Sundaravadivel, An Assortment of Synthesis Methods of Silver Nanoparticles: A Review, *Asian Journal of Chemistry*, 31(7), pp. 1405-1412, doi: 10.14233/ajchem.2019.21972
188. A. S. Gago, A. Habrioux, N. Alonso-Vante, Tailoring nanostructured catalysts for electrochemical energy conversion systems, *Nanotechnology Reviews*, 2012, 1(5), pp. 427-453, doi: 10.1515/ntrev-2012-0013
189. R. D. Rivera-Rangel, M. P. Gonzalez-Munoz, M. Avila-Rodriguez, T. A. Razo-Lazcano, C. Solans, Green synthesis of silver nanoparticles in oil-in-water microemulsion and nano-emulsion using geranium leaf aqueous extract as a reducing agent, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 536, pp. 60-67, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.07.051
190. Y. Zhang, B. Newton, E. Lewis, P. P. Fu, R. Kafoury, P. C. Ray, H. Yu, Cytotoxicity of organic surface coating agents used for nanoparticles synthesis and stability, *Toxicology in Vitro*, 2015, 29(4), pp. 762-768
191. J. N. Solanki, Z. V. P. Murthy, Controlled Size Silver Nanoparticles Synthesis with Water-in-Oil Microemulsion Method: A Topical Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(22), pp. 12311-12323, doi: 10.1021/ie201649x
192. H. H. Huang, X. P. Ni, G. L. Loy, C. H. Chew, K. L. Tan, F. C. Loh, J. F. Deng, G. Q. Xu, Photochemical Formation of Silver Nanoparticles in Poly(N-vinylpyrrolidone), *Langmuir*, 1996, 12(4), pp. 909-912, doi: 10.1021/la950435d
193. O. S. Oluwafemi, T. Mochochoko, A. J. Leo, S. Mohan, D. N. Jumbam, S. P. Songca, Microwave irradiation synthesis of silver nanoparticles using cellulose from *Eichhornia crassipes* plant shoot, *Materials Letters*, 2016, 185, pp. 576-579
194. K. Shamel, M. B. Ahmad, W. M. Z. W. Yunus, A. Rustaiyan, N. A. Ibrahim. M. Zargar, Y. Abdollahi, Green synthesis of silver/montmorillonite/chitosan

- bionanocomposites using the UV irradiation method and evaluation of antibacterial activity, *International journal of nanomedicine*, 2010, 5, pp.875-887
195. A. S. Kutsenko, V. M. Granchak, Photochemical synthesis of silver nanoparticles in polyvinyl alcohol matrices, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2009, 45(5), pp. 313-318, doi: 10.1007/s11237-009-9099-0
196. P. Kshirsagar, S. S. Sangaru, M. A. Malvindi, L. Martiradonna, R. Cingolani, P. P. Pompa, Synthesis of highly stable silver nanoparticles by photoreduction and their size fractionation by phase transfer method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 392(1), pp. 264-270
197. R. Jin, Y. C. Cao, E. Hao, G. S. Metraux, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation, *Nature*, 2003, 425(6957), pp. 487-490, doi: 10.1038/nature02020
198. A. Callegari, D. Tonti, M. Chergui, Photochemically Grown Silver Nanoparticles with Wavelength-Controlled Size and Shape, *Nano Letters*, 2003, 3(11), pp. 1565-1568, doi: 10.1021/nl034757a
199. K. J. Sreeram, M. Nidhin, B. U. Nair, Microwave assisted template synthesis of silver nanoparticles, *Bulletin of Materials Science*, 2008, 31(7), pp. 937-942
200. J. Garcia-Barrasa, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications, *Central European Journal of Chemistry*, 2011, 9(1), pp. 7-19
201. M. Rehan, S. Mowafi, S. A. Aly, N. S. Elshemy, K. Haggag, Microwave-heating for in-situ Ag NPs preparation into viscose fibers, *European Polymer Journal*, 2017, 86, pp. 68-84, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.11.022
202. A. Pal, S. Shah, S. Devi, Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using ethanol as a reducing agent, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114(2-3), pp. 530-532, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.11.056
203. H. J. Prabu, I. Johnson, Plant-mediated biosynthesis and characterization of silver nanoparticles by leaf extracts of *Tragia involucrata*, *Cymbopogon citronella*, *Solanum verbascifolium* and *Tylophora ovata*, *Karbala International Journal of Modern Science*, 2015, 1(4), pp. 237-246, doi: 10.1016/j.kijoms.2015.12.003
204. N. Saifuddin, C. W. Wong, A. A. N. Yasumira, Rapid Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Culture Supernatant of Bacteria with Microwave Irradiation, *E-Journal of Chemistry*, 2009, 6(1), pp. 61-70, doi: 10.1155/2009/734264
205. K. S. Siddiqi, A. Husen, R. A. K. Rao, A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties, *Journal of nanobiotechnology*, 2018, 16(1), pp. 1-28, doi: 10.1186/s12951-018-0334-5
206. P. Rauwel, S. Kuunal, S. Ferdov, E. Rauwel, A Review on the Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Morphologies Studied via TEM, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 2015, pp. 1-9
207. K. S. Siddiqi, A. Husen, Fabrication of metal nanoparticles from fungi and metal salts: scope and application, *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11(1), pp. 1-15,
208. K. Kathiresan, S. Manivannan, M.A. Nabeel, B. Dhivya, Studies on silver nanoparticles synthesized by a marine fungus, *Penicillium fellutanum* isolated from coastal mangrove sediment, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009, 71(1), pp. 133-137, doi: 10.1016/j.colsurfb.2009.01.016

209. M. Guilger-Casagrande, R. de Lima, Synthesis of Silver Nanoparticles Mediated by Fungi: A Review, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2019, 7, pp. 1-16, doi: 10.3389/fbioe.2019.00287
210. J. Berdy, Bioactive Microbial Metabolites, *The Journal of Antibiotics*, 2005, 58(1), pp. 1-26, doi: 10.1038/ja.2005.1
211. A. Ahmad, P. Mukherjee, S. Senapati, D. Mandal, M. I. Khan, R. Kumar, M. Sastry, Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2003, 28(4), pp. 313-318, doi: 10.1016/S0927-7765(02)00174-1
212. S. Senapati, D. Mandal, A. Ahmad, M. I. Khan, M. Sastry, R. Kumar, Fungus mediated synthesis of silver nanoparticles: a novel biological approach, *Indian Journal of Physics*, 2004, 78A, pp. 101-105
213. P. Azmath, S. Baker, D. Rakshith, S. Satish, Mycosynthesis of silver nanoparticles bearing antibacterial activity, *Saudi Pharmaceutical Journal*, 2016, 24(2), pp. 140-146, doi: 10.1016/j.jsps.2015.01.008
214. P. Khandel, S. K. Shahi, Mycogenic nanoparticles and their bio-prospective applications: current status and future challenges, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2018, 8(4), pp. 369-391, doi: 10.1007/s40097-018-0285-2
215. A. Shahzad, H. Saeed, M. Iqtedar, S. Z. Hussain, A. Kaleem, R. Abdullah, S. Sharif, S. Naz, F. Saleem, A. Aihetasham, A. Chaudhary, Size-Controlled Production of Silver Nanoparticles by *Aspergillus fumigatus* BTCB10: Likely Antibacterial and Cytotoxic Effects, *Journal of Nanomaterials*, 2019, 2019, pp. 1-14, doi: 10.1155/2019/5168698
216. B. Yahyaei, P. Pourali, One step conjugation of some chemotherapeutic drugs to the biologically produced gold nanoparticles and assessment of their anticancer effects, *Scientific Reports*, 2019, 9(1), pp. 1-15
217. J. Saxena, P. K. Sharma, M. M. Sharma, A. Singh, Process optimization for green synthesis of silver nanoparticles by *Sclerotinia sclerotiorum* MTCC 8785 and evaluation of its antibacterial properties, *SpringerPlus*, 2016, 5(1), pp. 1-10
218. S. S. Birla, S. C. Gaikwad, A. K. Gade, M. K. Rai, Rapid Synthesis of Silver Nanoparticles from *Fusarium oxysporum* by Optimizing Physicocultural Conditions, *The Scientific World Journal*, 2013, 2013, pp. 1-12
219. L. Ma, W. Su, J.-X. Liu, X.-X. Zeng, Z. Huang, W. Li, Z.-C. Liu, J.-X. Tang, Optimization for extracellular biosynthesis of silver nanoparticles by *Penicillium aculeatum* Su1 and their antimicrobial activity and cytotoxic effect compared with silver ions, *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 77, pp. 963-971, doi: 10.1016/j.msec.2017.03.294
220. R. R. Nayak, N. Pradhan, D. Behera, K. M. Pradhan, S. Mishra, L. B. Sukla, B. K. Mishra, Green synthesis of silver nanoparticle by *Penicillium purpurogenum* NPMF: the process and optimization, *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13(8), pp. 3129-3137, doi: 10.1007/s11051-010-0208-8
221. L. Du, Q. Xu, M. Huang, L. Xian, J.-X. Feng, Synthesis of small silver nanoparticles under light radiation by fungus *Penicillium oxalicum* and its application for the catalytic reduction of methylene blue, *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 160, pp.40-47, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.04.003
222. B. Xue, D. He, S. Gao, D. Wang, K. Yokoyama, L. Wang, Biosynthesis of silver nanoparticles by the fungus *Arthroderma fulvum* and its antifungal activity

- against genera of *Candida*, *Aspergillus* and *Fusarium*, *International Journal of Nanomedicine*, 2016, 11, pp. 1899-1906, doi: 10.2147/IJN.S98339
223. V. Ahluwalia, J. Kumar, R. Sisodia, N. A. Shakil, S. Walia, Green synthesis of silver nanoparticles by *Trichoderma harzianum* and their bio-efficacy evaluation against *Staphylococcus aureus* and *Klebsiella pneumonia*, *Industrial Crops and Products*, 2014, pp. 202-206, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.01.026
224. P. Phanjom, G. Ahmed, Effect of different physicochemical conditions on the synthesis of silver nanoparticles using fungal cell filtrate of *Aspergillus oryzae* (MTCC No. 1846) and their antibacterial effect, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, 8(4), pp. 1-13
225. S. M. Husseiny, T. A. Salah, H. A. Anter, Biosynthesis of size controlled silver nanoparticles by *Fusarium oxysporum*, their antibacterial and antitumor activities, *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 2015, 4(3), pp. 225-231, doi: 10.1016/j.bjbas.2015.07.004
226. A. R. Shahverdi, S. Minaeian, H. R. Shahverdi, H. Jamalifar, A.-A. Nohi, Rapid synthesis of silver nanoparticles using culture supernatants of Enterobacteria: A novel biological approach, *Process Biochemistry*, 2007, 42(5), pp. 919-923, doi: 10.1016/j.procbio.2007.02.005
227. A. Nanda, M. Saravanan, Biosynthesis of silver nanoparticles from *Staphylococcus aureus* and its antimicrobial activity against MRSA and MRSE, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2009, 5(4), pp. 452-456, doi: 10.1016/j.nano.2009.01.012
228. S. Gurunathan, Rapid biological synthesis of silver nanoparticles and their enhanced antibacterial effects against *Escherichia fergusonii* and *Streptococcus mutans*, *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(2), pp. 168-180, doi: 10.1016/j.arabjc.2014.11.014
229. S. Priyadarshini, V. Gopinath, N. Meera Priyadharsshini, D. MubarakAli, P. Velusamy, Synthesis of anisotropic silver nanoparticles using novel strain, *Bacillus flexus* and its biomedical application, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 102, pp. 232-237, doi: 10.1016/j.colsurfb.2012.08.018
230. T. Klaus, R. Joerger, E. Olsson, C. G. Granqvist, Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1999, 96(24), pp. 13611-13614
231. M. Eugenio, N. Muller, S. Frases, R. Almeida-Paes, L. M. T. R. Lima, L. Lemgruber, M. Farina, W. de Souza, C. Sant'Anna, Yeast-derived biosynthesis of silver/silver chloride nanoparticles and their antiproliferative activity against bacteria, *RSC Advances*, 2016, 6(12), pp. 1-38, doi: 10.1039/C5RA22727E
232. A. B. Moghaddam, F. Namvar, M. Moniri, P. M. Tahir, S. Azizi, R. Mohamad, Nanoparticles Biosynthesized by Fungi and Yeast: A Review of Their Preparation, Properties, and Medical Applications, *Molecules*, 2015, 20(9), pp. 16540-16565,
233. M. Shu, F. He, Z. Li, X. Zhu, Y. Ma, Z. Zhou, Z. Yang, F. Gao, M. Zeng, Biosynthesis and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Using Yeast Extract as Reducing and Capping Agents, *Nanoscale Research Letters*, 2020, 15(1), pp. 1-9, doi: 10.1186/s11671-019-3244-z
234. J. Wang, C. Chen, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnology Advances*, 2006, 24(5), pp. 427-451



235. H.-A. Lim, A. Mishra, S.-I. Yun, Effect of pH on the extra cellular synthesis of gold and silver nanoparticles by *Saccharomyces cerevisiae*, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2011, 11(1), pp. 518–522, doi: 10.1166/jnn.2011.3266
236. J. G. Fernandez, M. A. Fernandez-Baldo, E. Berni, G. Cami, N. Duran, J. Raba, M. I. Sanz, Production of silver nanoparticles using yeasts and evaluation of their antifungal activity against phytopathogenic fungi, *Process Biochemistry*, 2016, 51(9), pp. 1306-1313
237. H. Korbekandi, R. M. Jouneghani, S. Mohseni, M. Pourhossein, S. Iravani, Synthesis of silver nanoparticles using biotransformations by *Saccharomyces boulardii*, *Green Processing and Synthesis*, 2014, 3(4), pp. 271–277
238. R. Rajan, K. Chandran, S. L. Harper, S.-I. Yun, P. T. Kalaichelvan, Plant extract synthesized silver nanoparticles: An ongoing source of novel biocompatible materials, *Industrial Crops and Products*, 2015, 70, pp. 356-373
239. D. – V. Beşliu, Dezvoltarea de noi biohibrizi pe bază de nanoparticule de argint și extracte din plante, utilizând chimia verde, 2022, București
240. M. Balaz, L. Balazova, N. Daneu, E. Dutkova, M. Balazova, Z. Bujnakova, Y. Shpotyuk, Plant-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Stabilization by Wet Stirred Media Milling, *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12, pp. 1-9, doi: 10.1186/s11671-017-1860-z
241. S. Iravani, Green synthesis of metal nanoparticles using plants, *Green Chemistry*, 2011, 13(10), pp. 2638-2650, doi: 10.1039/C1GC15386B
242. A. Jensen, Present and future needs for algae and algal products, *Hydrobiologia*, 1993, 260-261(1), pp. 15-23, doi: 10.1007/BF00048998
243. S. Rajeshkumar, C. Malarkodi, K. Paulkumar, M. Vanaja, G. Gnanajobitha, G. Annadurai, Algae Mediated Green Fabrication of Silver Nanoparticles and Examination of Its Antifungal Activity against Clinical Pathogens, *International Journal of Metals*, 2014, 2014, pp. 1-8, doi: 10.1155/2014/692643
244. Y. Wang, X. Dong, L. Zhao, Y. Xue, X. Zhao, Q. Li, Y. Xia, Facile and Green Fabrication of Carrageenan-Silver Nanoparticles for Colorimetric Determination of Cu<sup>2+</sup> and S<sub>2</sub>, *Nanomaterials*, 2020, 10(1), pp. 1–12
245. \*\*\*, \*\*\*, <https://dietaketogenica.ro/caragenan-este-sau-nu-sanatos/> (Accesat în 10.04.2023)/ (Accesat în 10.04.2023)
246. \*\*\*, <http://cesamancam.ro/e407-caragenan.html> (Accesat în 10.04.2023)
247. J. P. Reddy, J.-W. Rhim, Characterization of bionanocomposite films prepared with agar and paper-mulberry pulp nanocellulose, *Carbohydrate Polymers*, 2014, 110, pp. 480-488, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.04.056
248. M. K. Shukla, R. P. Singh, C. R. K. Reddy, B. Jha, Synthesis and characterization of agar-based silver nanoparticles and nanocomposite film with antibacterial applications, *Bioresource Technology*, 2012, 107, pp. 295-300, doi: 10.1016/j.biortech.2011.11.092
249. J.W. Rhim, L.F. Wang, S.I. Hong, Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity, *Food Hydrocolloids*, 2013, 33(2), pp. 327-335, doi: 10.1016/j.foodhyd.2013.04.002
250. \*\*\*, <https://ro.wikipedia.org/wiki/Agar-agar> (Accesat în 11.04.2023)
251. \*\*\*, <https://www.retete-dukan.ro/ce-este-agar-agaru> (Accesat în 11.04.2023)
252. K. Y. Lee, D. J. Mooney, Alginate: Properties and biomedical applications, *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(1), pp. 106-126

## 178 BIBLIOGRAFIE

---

253. J. G. Leid, C. J. Wilson, M. E. Shirtliff, D. J. Hassett, M. R. Parsek, A. K. Jeffers, The exopolysaccharide alginate protects *Pseudomonas aeruginosa* biofilm bacteria from IFN-gamma-mediated macrophage killing, *Journal of immunology*, 175(11), pp. 7512-7518, doi: 10.4049/jimmunol.175.11.7512
254. \*\*\*, <https://www.ft-shop.ro/alginat-de-sodiu-alimentar-pudra-1kg.html> (Accesat în 11.04.2023)
255. \*\*\*, [https://r.wikipedia.org/wiki/Acid\\_alginic](https://r.wikipedia.org/wiki/Acid_alginic) (Accesat în 11.04.2023)
256. S. Bhagyaraj, I. Krupa, Alginate-Mediated Synthesis of Hetero-Shaped Silver Nanoparticles and Their Hydrogen Peroxide Sensing Ability, *Molecules*, 2020, 25(3), pp. 1-10, doi: 10.3390/molecules25030435
257. J. Yang, J. Pan, Hydrothermal synthesis of silver nanoparticles by sodium alginate and their applications in surface-enhanced Raman scattering and catalysis, *Acta Materialia*, 2012, 60(12), pp. 4753-4758, doi: 10.1016/j.actamat.2012.05.037
258. D. Fawcett, J. J. Verduin, M. Shah, S. B. Sharma, G. E. J. Poinern, A Review of Current Research into the Biogenic Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles via Marine Algae and Seagrasses, *Journal of Nanoscience*, 2017, 2017, pp. 1-15, doi: 10.1155/2017/8013850
259. P.S. Narayana, D. Varalakshmi, T. Pullaiah, K.R.S. Sambasiva Rao, *Research Methodology in Zoology*, Scientific Publishers, 2018
260. A. K. Shukla, S. Iravani, *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, Micro & Nano Technologie, 2019
261. S. C. Moldoveanu, V. David, *Selection of the HPLC Method in Chemical Analysis*, Elsevier, 2017
262. **Bogdan Pascu**, A. Negrea, M. Ciopec, N. Duteanu, P. Negrea, L. A. Bumm, O. Grad (m Buriac), N. S. Nemeş, 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
263. 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
264. \*\*\*, <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)
265. M. Pris, *Influence of different parameters on wet synthesis of silver nanoparticles*, Membrane Science & Technology Group, University of Twente, 2014
266. 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
267. 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
268. A. L. Da Roz, M. Ferreira, F. de Lima Leite, O. N. Oliveira Jr., *Nanocharacterization Techniques*, Elsevier, 2017

269. J. Stetefeld, S. A. McKenna, T. R. Patel, *Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences*, *Biophysical reviews*, 2016, 8(4), pp. 409-427, doi: 10.1007/s12551-016-0218-6
270. M. Caves, *Static Light Scattering Technologies Explained for Multidetector SEC/GPC*, ATA Scientific Seminar, 2014, Sydney
271. J. Amaro-Gahete, A. Benitez, R. Otero, D. Esquivel, C. Jimenez-Sanchidrian, J. Morales, A. Caballero, F. J. Romero-Salguero, *A Comparative Study of Particle Size Distribution of Graphene Nanosheets Synthesized by an Ultrasound-Assisted Method*, *Nanomaterials*, 2019, 9(2), pp. 1-16, doi: 10.3390/nano9020152
272. S. Bhattacharjee, *DLS and zeta potential – What they are and what they are not?*, *Journal of Controlled Release*, 2016, 235, pp. 337-351
273. S. E. McNeil, *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery*, Springer Protocols, 2011
274. S. H. Sonawane, B. A. Bhanvase, M. Sivakumar, *Encapsulation of Active Molecules and Their Delivery System*, Elsevier, 2020
275. J.-M. Teulon, C. Godon, L. Chantalat, C. Moriscot, J. Cambedouzou, M. Odorico, J. Ravaux, R. Podor, A. Gerdil, A. Habert, N. Herlin-Boime, S.-W. W. Chen, J.-L. Pellequer, *On the Operational Aspects of Measuring Nanoparticle Sizes*, *Nanomaterials*, 2018, 9(1), pp. 1-29, doi: doi.org/10.3390/nano9010018
276. V.S. Ramachandran, J.J. Beaudoin, *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science*, Building Materials Series, 2001
277. W. Zhou, Z. Lin Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer, 2007
278. T. Kowoll, E. Muller, S. Fritsch-Decker, S. Hettler, H. Stormer, C. Weiss, D. Gerthsen, *Contrast of Backscattered Electron SEM Images of Nanoparticles on Substrates with Complex Structure*, *Hindawi Scanning*, 2017, 2017, pp. 1-12
279. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Extra Materials Springer, 2003
280. G. C. Wang, *The Utilization of Slag in Civil Infrastructure Construction*, Woodhead Publishing, 2016, G. C. Wang, 5 – Slag processing, pp. 87-113
281. N. Thajuddin, S. Mathew, *Phytonanotechnology*, Elsevier, 2020
282. P.-C. Lin, S. Lin, P. C. Wang, R. Sridhar, *Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials*, *Biotechnology Advances*, 2014, 32(4), pp. 711-726, doi: 10.1016/j.biotechadv.2013.11.006
283. D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, 2009
284. K. Shinozaki, K. Hashimoto, T. Honma, T. Komatsu, *TEM analysis for crystal structure of metastable BiBO<sub>3</sub> (II) phase formed in glass by laser-induced crystallization*, *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(9), pp. 2541-2546, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.020
285. M. A. Asadabad, M. J. Eskandari, *Transmission Electron Microscopy as Best Technique for Characterization in Nanotechnology*, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2015, 45(3), pp. 323-326,
286. V.-D. Hodoroaba, W. E.S. Unger, A. G. Shard, *Characterization of Nanoparticles*, *Micro and Nano Technologies*, 2020, J. Mast, E. Verleysen, V.-D. Hodoroaba, R. Kaegi, Chapter 2.1.2 – Characterization of nanomaterials by transmission electron microscopy: Measurement procedures, pp. 29-48

287. **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
288. 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
289. 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
290. 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
291. 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
292. 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
293. **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
294. 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
295. 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
296. 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
297. \*\*\*, <https://www.originlab.com/doc/origin-help/gaussian-function-fitfunc> (Accesat în 16.04.2023)
298. 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
299. 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  $\alpha$ -amylase, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 41, pp. 404-409, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.10.007

300. G. Portenlanger, H. Heusinger, The influence of frequency on the mechanical and radical effects for the ultrasonic degradation of dextrans, *Ultrasonics Sonochemistry*, 1997, 4(2), pp. 127-130
301. S. Shabana, R. Prasansha, I. Kalinina, I. Potoroko, U. Bagale, S.H. Shirish, Ultrasound assisted acid hydrolyzed structure modification and loading of antioxidants on potato starch nanoparticles, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 51, pp. 444-450, doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.07.023
302. M. Jamalabadi, S. Saremnezhad, A. Bahrami, S. M. Jafari, The influence of bath and probe sonication on the physicochemical and microstructural properties of wheat starch, *Food science & nutrition*, 2019, 7(7), pp. 2427-2435
303. M. Riaz, V. Mutreja, S. Sareen, B. Ahmad, M. Faheem, N. Zahid, G. Jabbour, J. Park, Exceptional antibacterial and cytotoxic potency of monodisperse greener AgNPs prepared under optimized pH and temperature, *Scientific reports*, 11, pp. 1-11, doi: 10.1038/s41598-021-82555-z
304. O. Gemishev, M. Panayotova, G. Gicheva, N. Mintcheva, Green Synthesis of Stable Spherical Monodisperse Silver Nanoparticles Using a Cell-Free Extract of *Trichoderma reesei*, *Materials*, 2022, 15(2), pp. 1-17, doi: 10.3390/ma15020481
305. M. Jose, M. Sakthivel, Synthesis and characterization of silver nanospheres in mixed surfactant solution, *Materials Letters*, 117, pp. 78-81
306. L. F. Gorup, E. Longo, E. R. Leite, E. R. Camargo, Moderating effect of ammonia on particle growth and stability of quasi-monodisperse silver nanoparticles synthesized by the Turkevich method, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 360(2), pp. 355-358, doi: 10.1016/j.jcis.2011.04.099
307. M. Muzamil, N. Khalid, M. D. Aziz, S. A. Abbas, Synthesis of silver nanoparticles by silver salt reduction and its characterization, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2014, 60(1), pp. 1-8
308. J. Flieger, W. Franus, R. Panek, M. Szymanska-Chargot, W. Flieger, M. Flieger, P. Kolodziej, Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Natural Extracts with Proven Antioxidant Activity, 2021, 26(16), pp. 1-21
309. Y.-S. Liu, Y.-C. Chang, H.-H. Chen, Silver nanoparticle biosynthesis by using phenolic acids in rice husk extract as reducing agents and dispersants, *Journal of Food and Drug Analysis*, 2018, 26(2), pp. 649-656
310. M. A. El-Sheikh, A novel photosynthesis of carboxymethyl starch-stabilized silver nanoparticles, *The Scientific World Journal*, 2014, 2014, pp. 1-11
311. A. Abedini, A. R. Daud, M. A. A. Hamid, N. K. Othman, E. Saion, A review on radiation-induced nucleation and growth of colloidal metallic nanoparticles, *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8(1), pp. 1-10
312. M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima, Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2009, 10(1), pp. 33-56, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2008.11.002
313. S. Mathew, A. Prakash, R. E. Krishnankutty, Sunlight mediated rapid synthesis of small size range silver nanoparticles using *Zingiber officinale* rhizome extract and its antibacterial activity analysis, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2018, 48(2), pp. 139-145, doi: 10.1080/24701556.2017.1373295
314. K. Mallick, Z. L. Wang, T. Pal, Seed-mediated successive growth of gold particles accomplished by UV irradiation: A photochemical approach for size-controlled

- synthesis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 140(1), pp. 75-80, doi: 10.1016/S1010-6030(01)00389-6
315. N. Jara, N. S. Milan, A. Rahman, L. Mouheb, D. C. Boffito, C. Jeffryes, S. A. Dahoumane, Photochemical Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles—A Review, *Molecules*, 2021, 26(15), pp. 1-24, doi: 10.3390/molecules26154585
316. W.-C. Huang, Y.-C. Chen, Photochemical synthesis of polygonal gold nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10(4), pp. 697-702
317. P. Slepicka, N. Slepickova Kasalkova, J. Siegel, Z. Kolska, V. Svorcik, Methods of Gold and Silver Nanoparticles Preparation, *Materials*, 2019, 13(1), pp. 1-22
318. J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(32), pp. 15700-15707, doi: 10.1021/jp061667w
319. H. du Toit, T. J. Macdonald, H. Huang, I. P. Parkin, A. Gavriilidis, Continuous flow synthesis of citrate capped gold nanoparticles using UV induced nucleation, *RSC Advances*, 2017, 7(16), doi: 10.1039/C6RA27173A
320. S. Yang, Y. Wang, Q. Wang, Ruili Zhang, Bingjun Ding, UV irradiation induced formation of Au nanoparticles at room temperature: The case of pH values, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 301(1-3), pp. 174-183, doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.12.051
321. N. H. Le, S. Hajjar-Garreau, M. Bonne, C. Megias-Sayago, B. Louis, B. Lebeau, L. Balan, Photo-induced generation of size controlled Au nanoparticles on pure siliceous ordered mesoporous silica for catalytic applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 295, pp. 1-34
322. M. Oelgemoller, Solar Photochemical Synthesis: From the Beginnings of Organic Photochemistry to the Solar Manufacturing of Commodity Chemicals, *Chemical Reviews*, 2016, 116(17), pp. 9664-9682, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00720
323. P. F. M. de Oliveira, R. M. Torresi, F. Emmerling, P. H. C. Camargo, Challenges and opportunities in the bottom-up mechanochemical synthesis of noble metal nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(32), pp. 16114-16141,
324. Z. S. Pillai, P. V. Kamat, What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method?, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 108(3), pp. 945-951, doi: 10.1021/jp037018r
325. H. A. E. Keitz, *Light Calculations and Measurements*, Philips Technical Library, 1971
326. M. Sasges, J. Robinson, F. Daynouri, Ultraviolet Lamp Output Measurement: A Concise Derivation of the Keitz Equation, *Ozone: Science & Engineering*, 2014, 34(4), pp. 306-309, doi: 10.1080/01919512.2012.694322
327. J. Bolton, M. Santelli, Method for the Measurement of the Output of Monochromatic (254 nm) Low-Pressure UV Lamps, *IUVA News*, 2017, 19(1), Pages 9 – 16
328. X. H. Vu, T. T. T. Duong, T. T. H. Pham, D. K. Trinh, X. H. Nguyen, V.-S. Dang, Synthesis and study of silver nanoparticles for antibacterial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 9(2), pp. 1-7
329. A. J. Frank, N. Cathcart, K. E. Maly, V. Kitaev, Synthesis of Silver Nanoprisms with Variable Size and Investigation of Their Optical Properties: A First-Year

- Undergraduate Experiment Exploring Plasmonic Nanoparticles, *Journal of Chemical Education*, 2010, 87(10), pp. 1098-1101, doi: 10.1021/ed100166g
330. T. Parnklang, C. Lertvachirapaiboon, P. Pienpinijtham, K. Wongravee, C. Thammacharoena, S. Ekgasit, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-triggered shape transformation of silver nanospheres to nanoprisms with controllable longitudinal LSPR wavelengths, *RSC Advances*, 2013, 3(31), pp. 12886–12894, doi: 10.1039/C3RA41486H
331. J. Saade, C. B. de Araujo, Synthesis of silver nanoprisms: A photochemical approach using light emission diodes, *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 148(3), pp. 1184-1193, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.09.045
332. A. Giri, A. Makhal, B. Ghosh, A. K. Raychaudhuri, S. K. Pal, Functionalization of manganite nanoparticles and their interaction with biologically relevant small ligands: Picosecond time-resolved FRET studies, *Nanoscale*, 2010, 2(12), pp. 2704-2709, doi: 10.1039/c0nr00490a
333. R. M. Silverstein, F. X. Webster, *Spectroscopic Identification of Organic Compounds 6th edition*, Wiley, 1998
334. X. Zou, E. Ying, S. Dong, Seed-mediated synthesis of branched gold nanoparticles with the assistance of citrate and their surface-enhanced Raman scattering properties, *Nanotechnology*, 2006, 17(18), pp. 4758-4764, doi: 10.1088/0957-4484/17/18/038
335. T. Zhu, K. Vasilev, M. Kreiter, S. Mittler, W. Knoll, Surface modification of citrate-reduced colloidal gold nanoparticles with 2-mercaptosuccinic acid, *Langmuir*, 2003, 19(22), pp. 9518-9525, doi: 10.1021/la035157u
336. M. Dakanali, E. T. Kefalas, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou, Synthesis and spectroscopic and structural studies of a new cadmium(II)-citrate aqueous complex. Potential relevance to cadmium(II)-citrate speciation and links to cadmium toxicity, *Inorganic Chemistry*, 42(8), pp. 2531-2537, doi: 10.1021/ic0205029
337. W. Hergert, T. Wriedt, *The Mie Theory: Basics and Applications*, Springer, 2012
338. \*\*\*, [https://ro.frwiki.wiki/wiki/Th%C3%A9orie\\_de\\_Mie](https://ro.frwiki.wiki/wiki/Th%C3%A9orie_de_Mie) (Accessed in 18.04.2023)
339. C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, 1983, John Wiley & Sons
340. D. Tzarouchis, A. Sihvola, Light Scattering by a Dielectric Sphere: Perspectives on the Mie Resonances, *Applied Sciences*, 2018, 8(2), doi: 10.3390/app8020184
341. H. A. Atwater, A. Polman, Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nature Materials*, 2010, 9(3), pp. 205-213, doi: 10.1038/nmat2629
342. K. L. Kelly, E. Coronado, Lin Lin Zhao, George C. Schatz, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(3), pp. 668-677
343. I. Liberal, N. Engheta, Near-zero refractive index photonics, *Nature Photonics*, 2017, 11(3), pp. 149-158, doi: 10.1038/nphoton.2017.13
344. H. Ammari, P. Millien, M. Ruiz, H. Zhang, Mathematical Analysis of Plasmonic Nanoparticles: The Scalar Case, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 224(2), pp. 597 – 658, doi: 10.1007/s00205-017-1084-5
345. L. Lorenz, Light propagation in and outside a sphere illuminated by plane waves of light, *Det kongelige danske Videnskabernes Selskabs Skrifter*, 1890, 6, pp. 1–62
346. G. W. Walker, The scattering of light by small particles, *The Quarterly Journal of Pure and Applied Mathematics*, 1899, 30, pp. 204-220

## 184 BIBLIOGRAFIE

---

347. P. Debye, Der Lichtdruck auf Kugeln von beliebigem Material, *Annalen der Physik*, 1908, 330(11), pp. 57-136
348. G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Annalen der Physik*, 1908, 330(3), pp. 377-445
349. B. D. Guenther, A. Miller, L. Bayvel, J. E. Midwinter, *Encyclopedia of Modern Optics*, Elsevier, 2005
350. P. Laven, Simulation of rainbows, coronas, and glories by use of Mie theory, *Applied Optics*, 2003, 42(3), pp. 436 – 444
351. P. Laven, Atmospheric glories: simulations and observations, *Applied Optics*, 2005, 44(27), pp. 5667 – 5674, doi: 10.1364/AO.44.005667
352. M. Vollmer, Effects of absorbing particles on coronas and glories, *Applied Optics*, 2005, 44(27), pp. 5658 – 5666, doi: 10.1364/AO.44.005658
353. \*\*\*, <https://atoptics.co.uk/droplets/iris.htm> (Accesat în 25.04.2023)
354. \*\*\*, <http://www.philiplaven.com/p2.html> (Accesat în 25.04.2023)
355. \*\*\*, <http://www.philiplaven.com/p2b.html> (Accesat în 25.04.2023)
356. \*\*\*, <http://www.philiplaven.com/p2c1.html> (Accesat în 26.04.2023)
357. J. Yin, L. Pilon, Efficiency factors and radiation characteristics of spherical scatterers in an absorbing medium, *Journal of the Optical Society of America A*, 2006, 23(11), pp. 2784-2796, doi: 10.1364/josaa.23.002784
358. \*\*\*, <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm> (Accesat în 26.04.2023)
359. G. V. White, P. Kerscher, R. M. Brown, J. D. Morella, W. McAllister, D. Dean, C. L. Kitchens, Green Synthesis of Robust, Biocompatible Silver Nanoparticles Using Garlic Extract, 2012, Volume 2012, pp. 1-12, doi:10.1155/2012/730746
360. L. A. Bumm, Size Determination of Gold Nanoparticles using Mie Theory and Extinction Spectra, *NanoLab (Phys4970) Mie Theory & Extinction Spectra*, 2005
361. \*\*\*, <http://www.nhn.ou.edu/~bumm/NanoLab/ppt/Spectrophotometry.ppt> (Accesat în 27.04.2023)
362. A. T. M. Saeb, A. S. Alshammari, H. Al-Brahim, K. A. Al-Rubeaan, Production of silver nanoparticles with strong and stable antimicrobial activity against highly pathogenic and multidrug resistant bacteria, *The Scientific World Journal*, 2014, 2014, pp. 1-9, doi: 10.1155/2014/704708
363. H. C. Van de Hulst, *Light scattering by small particles*, Dover Publications, 1981
364. Clinical and Laboratory Standards Institute, M100: Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing 30th Edition, 2020
365. \*\*\*, [https://www.wikiwand.com/en/Disk\\_diffusion\\_test](https://www.wikiwand.com/en/Disk_diffusion_test) (Accesat în 30.04.2023)
366. S. Lagergren, Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, 24(4), pp. 1-39
367. Y. S. Ho, G. McKay, A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, 1998, 76(4), pp. 332-340, doi: 10.1205/095758298529696
368. Y. S. Ho, G. McKay, Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood, *Process Safety and Environmental Protection*, 1998, 76(2), pp. 183-191, doi: 10.1205/095758298529326
369. Y. S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 1998, 70(2), pp. 115-124



370. Y. S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1998, 76(4), pp. 822-827, doi: 10.1002/cjce.5450760419
371. S. Sert, C. Kutahyali, S. Inan, Z. Talip, B. Cetinkaya, M. Eral, Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder, *Hydrometallurgy*, 2008, 90(1), pp. 13-18, doi: 10.1016/j.hydromet.2007.09.006
372. S. K. Sharma, R. Sanghi, *Wastewater Reuse and Management*, Springer, 2013
373. M. A. Kucuker, N. Wieczorek, K. Kuchta, N. K. Coptý, Biosorption of neodymium on *Chlorella vulgaris* in aqueous solution obtained from hard disk drive magnets, *PLoS ONE*, 2017, 12(4), pp. 1-13, doi: 10.1371/journal.pone.0175255
374. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9), pp. 1361-1403, doi: 10.1021/ja02242a004
375. H. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1907, 57(1), pp. 385-470, doi: 10.1515/zpch-1907-5723
376. R. Sips, On the structure of a Catalyst Surface, *Journal of Chemical Physics*, 1948, 16(5), pp. 490-495, doi: 10.1063/1.1746922
377. E. Z. Gomaa, Silver nanoparticles as an antimicrobial agent: A case study on *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* as models for Gram-positive and Gram-negative bacteria, *The Journal of General and Applied Microbiology*, 2017, 63(1), pp. 36-43, doi: 10.2323/jgam.2016.07.004
378. M. Schaechter, *Encyclopedia of Microbiology (Third Edition)*, Academic press, 2009
379. F. L. Mayer, D. Wilson, B. Hube, *Candida albicans* pathogenicity mechanisms, *Virulence*, 2013, 4(2), pp. 119-128, doi: 10.4161/viru.22913
380. X. Lu, J. Yang, X. Li, F. Sun, F. Wang, Y. Chao, Effects of phase transformation on properties of alumina ceramic membrane: A new assessment based on quantitative X-ray diffraction (QXRD), *Chemical Engineering Science*, 2019, 199, pp. 349-358, doi: 10.1016/j.ces.2018.12.054
381. I. Corsi, G. N. Cherr, H. S. Lenihan, J. Labille, M. Hasselov, L. Canesi, F. Dondero, G. Frenzilli, D. Hristozov, V. Puentes, C. Della Torre, A. Pinsino, G. Libralato, A. Marcomini, E. Sabbioni, V. Matranga, Common strategies and technologies for the ecosafety assessment and design of nanomaterials entering the marine environment, *ACS Nano*, 2014, 8(10), pp. 9694-9709, doi: 10.1021/nn504684k
382. G. Mishra, M. Tripathy, A Critical Review of the Treatments for Decolourization of Textile Effluent, *Colourage*, 1993, 40(10), pp. 35-38
383. M.K. Purkait, A. Maiti, S. DasGupta, S. De, Removal of congo red using activated carbon and its regeneration, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145 (1-2), pp. 287-295, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.11.021
384. M. Pollock, Neutralizing dye-house wastes with flue gases and decolorizing with fly ash, *American Dyestuff Reporter*, 1973, 62, pp. 21-23
385. A. Majcen-Le Marechal, Y.M. Slokar, T. Taufer, Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, *Dyes and Pigments*, 1997, 33(4), pp. 281-298,
386. G. Reynolds, N. Graham, R. Perry, R.G. Rice, Aqueous Ozonation of Pesticides: A Review, *Ozone: Science & Engineering*, 1989, 11(4), pp. 339-382

387. S. Chakraborty, M.K. Purkait, S. DasGupta, S. De, J.K. Basu, Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD, *Separation and Purification Technology*, 2003, 31(2), pp. 141-151
388. M.K Purkait, S. DasGupta, S. De, Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant, *Separation and Purification Technology*, 2004, 37(1), pp. 81-92, doi: 10.1016/j.seppur.2003.08.005
389. L. Davis, J. E. Blair, C. Randall, Development of Color Removal Potential in Organisms Treating Pulp and Paper Wastewater, *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1978, 50(2), pp. 382-386
390. I. Arvanitoyannis, I. Eleftheriadis, E. Kavlentis, Treatment of dye-containing effluents with different bentonites, *Chemosphere*, 1987, 16(10-12), pp. 2523-2529, doi: 10.1016/0045-6535(87)90310-9
391. Y. Al-Degs, M. A. M. Khraisheh, S. J. Allen, M. N. A. Ahmad, Sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons, *Separation Science and Technology*, 2001, 36(1), pp. 91-102
392. K. Indira, S. Shanmugam, A. Hari, S. Vasantharaj, S. Sathiyavimal, K. Brindhadevi, A. El Askary, A. Elfasakhany, A. Pugazhendhi, Photocatalytic degradation of congo red dye using nickel-titanium dioxide nanoflakes synthesized by Mukia madrasapatna leaf extract, *Environmental Research*, 2021, 202, pp. 1-8, doi: 10.1016/j.envres.2021.111647
393. S. Marimuthu, A. J. Antonisamy, S. Malayandi, K. Rajendran, P.-C. Tsai, A. Pugazhendhi, V. K. Ponnusamy, Silver nanoparticles in dye effluent treatment: A review on synthesis, treatment methods, mechanisms, photocatalytic degradation, toxic effects and mitigation of toxicity, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2020, 205, pp. 111823-111823
394. C. Su, L. Liu, M. Zhang, Y. Zhang, C. Shao, Fabrication of Ag/TiO<sub>2</sub> nanoheterostructures with visible light photocatalytic function via a solvothermal approach, *CrystEngComm*, 14(11), pp. 3989-3999, doi: 10.1039/C2CE25161B
395. J. Singh, A. S. Dhaliwal, Plasmon-induced photocatalytic degradation of methylene blue dye using biosynthesized silver nanoparticles as photocatalyst, *Environmental technology*, 2020, 41(12), pp. 1520-1534