

**Contract nr.602 PED/2022;**

**Cod proiect: PN-III-P2-2.1-PED-2021-0334**

**Titlu proiect: Noi compozite cimentoide multifuncționale pentru protecție împotriva agenților bio-patogeni**

**Acronim: BIOPATCEM**

**Etapă nr.1/09.12.2022: “Identificarea, caracterizarea materialelor și stabilirea metodelor pentru obținerea materialelor compozite cimentoide antibacteriene și antifungice”**

**Valoare: 146.765,00 lei**

## REZUMAT

În cadrul etapei 1 a proiectului de cercetare s-au realizat experimentări de laborator pentru sinteza nanopulberilor de ZnO pur și dopat cu ioni metalici (Mn, Ag) printr-o metodă sol-gel modificată la temperatură scăzută. Astfel s-au sintetizat nouă probe de nanopulberi de ZnO variind următorii parametri tehnologici de sinteză:

- raportul volumic al solvenților  $H_2O : C_2H_5OH$ : 75 : 25; 25 : 75 și 50 : 50;
- raportul molar  $(C_2H_5O)_2Zn \cdot 2H_2O : NaOH$ : 1 : 4 și 1 : 2;
- prezența sau absența surfactantului dioctilsulfosuccinat de sodiu;
- prezența sau absența agentului de gelifiere APV;
- ioni metalici dopanți Mn, Ag;
- procente masice diferite de ioni dopanți: 3%Mn, 5%Mn, 7%Mn, 1%Ag, 5%Ag.

Nanopulberile de ZnO astfel sintetizate au fost caracterizate din punct de vedere termic prin analiza termogravimetrică (TG, DTA), structural prin analiza de difracție de raze X (DRX), spectrometrie FTIR și optic prin spectroscopie UV-Vis.

Rezultatul analizei termice a pus în evidență prezența pe curba DTA a unui pic exoterm asociat cu o pierdere de masă pe curba TG care a fost atribuit coexistenței în masa probelor alături de ZnO și a  $Zn(OH)_2$  încă nereacționat care se descompune cu formarea de ZnO. În cazul probei de ZnO dopată cu un procent mai mare (5%) de Ag, s-a observat prezența unui pic endoterm la 474°C pe curba DTA atribuit descoperirii termice a  $Ag(NO_3)_2$  cu formarea de Ag elementar. Difractogramele de raze X au arătat formarea fazei hexagonale de ZnO ca fază unică pentru toate probele, excepție făcând difractograma pentru proba dopată cu 5% Ag în care apar suplimentar picuri atribuite Ag, rezultatul fiind în concordanță cu cel al analizei termice. Spectrele FTIR au confirmat de asemenea formarea fazei de ZnO pentru toate probele, prin prezența unui pic intens ascuțit în regiunea 430 – 460nm atribuit vibrației legăturilor Zn-O. Spectrele de absorbție UV-Vis au pus în evidență prezența unui pic de absorbție la 372nm atât pentru probele de ZnO pur și cât și pentru ZnO dopat cu Ag. În cazul ZnO dopat cu 5%Ag apare suplimentar un pic mic centrat la 450 nm care corespunde adsorbției plasmonice ceea ce confirmă formarea nanoparticulelor de Ag în acord cu rezultatele analizelor DRX și TG/DTA. În cazul probelor de ZnO dopat cu Mn picul din spectrul de absorbție se deplasează spre o lungime de undă mai mică la 364 nm și respectiv 358 nm odată cu creșterea conținutului de ioni dopanți ( $Mn^{2+}$ ). Acest lucru indică faptul că banda interzisă a ZnO crește odată cu creșterea concentrației de ioni dopanți ( $Mn^{2+}$ ). De asemenea nanopulberile de ZnO pur și dopat cu ioni metalici (Mn, Ag) au fost caracterizate din punct de vedere morfologic și dimensional prin microscopie electronică cu baleiaj (SEM), compozițional (EDAX), distribuția granulometrică (DLS) și determinarea suprafeței specifice (metoda BET). Imaginile SEM au arătat formarea de nanoparticule cu morfologie cvasisferică în cazul folosirii în sinteză a raportului molar de  $(C_2H_5O)_2Zn \cdot 2H_2O : NaOH$ : 1 : 4 și formarea de nanotije în cazul raportului de  $(C_2H_5O)_2Zn \cdot 2H_2O : NaOH$ : 1 : 2. Imaginile SEM pentru proba de ZnO dopată cu 5%Ag a prezentat în plus în amestec alături de nanotije și nanoparticule sferice de dimensiuni 32nm atribuite prezenței Ag elementar. Rezultatul analizei EDAX a pus în evidență prezența doar a elementelor Zn și O în cazul probelor de ZnO pur și în plus a elementelor Mn sau Ag în cazul ZnO dopat cu ioni de Mn sau Ag. Rezultatele analizei DLS pe probele de suspensii apoase de nanoparticule de ZnO analizate au arătat dimensiuni medii ale nanoparticulelor cuprinse în intervalul 42,4...170,1 nm după intensitate și 21,5... 129,7 nm după număr. Pentru proba de ZnO pur sintetizată în prezența de surfactant și la un raport de  $(C_2H_5O)_2Zn \cdot 2H_2O : NaOH$ : 1 : 4 s-a obținut cea mai mare valoare a suprafeței specifice (metoda BET) de 44.09 m<sup>2</sup>/g.

De asemenea în această etapă de cercetare s-au identificat și inventariat componenții compozitelor cimentoide antibacteriene și antifungice. Astfel s-a stabilit că mortarele realizate în cadrul proiectului fac parte din categoria mortarelor pentru tencuire. Materiile prime care stau la baza compozitelor cimentoide antibacteriene și antifungice au fost stabilite ca fiind: ciment tip CEM I – obținut în condiții de laborator; nisip de râu granulație 0/2 mm; nanopulberi de ZnO și ZnO dopat cu ioni metalici cu proprietăți antibacteriene și antifungice - obținute de coordonatorul

proiectului. Constituenții compozitelor cimentoide antibacteriene și antifungice au fost caracterizate compozițional, mineralogic și structural arătând că cimentul care o să fie utilizat la prepararea mortarelor trebuie să fie, conform SR EN 197-1, un ciment de tip CEM I, obținut prin măcinarea concomitentă, într-o moară de laborator, a clincherului și gipsului iar nisipul utilizat la prepararea mortarelor se caracterizează printr-o valoare a densității în grămadă, în stare afânată, de  $\gamma = 1397\text{kg/m}^3$  și o valoare a densității specifice de  $d = 2,85\text{cm}^2/\text{g}$ . S-a stabilit că pentru astfel de materiale cimentoide antibacteriene și antifungice se vor utiliza, în proporții variabile, următoarele materii prime: a) material liant: - ciment; b) agregat: - nisip cu granulație sub 2 mm; c) aditivi: - antrenori de aer, plastifianți, acceleratori/întârzietori de priză; d) nanopulberi.

#### **Sumar al progresului (livrabile realizate, indicatori de rezultat)**

În etapa 1 a prezentului proiect de cercetare au fost realizate în totalitate livrabilele și indicatori de realizat conform planului de activitate astfel:

- Model experimental de nanopulbere de ZnO pur
- Model experimental de nanopulbere de ZnO dopat cu ioni  $\text{Mn}^{2+}$
- Model experimental de nanopulbere de ZnO dopat cu ioni  $\text{Ag}^+$
- Raport de încercări nr. 13/21.10.2022 “Determinarea diametrului hidrodinamic mediu și combinat și a diametrului mediu raportat la intensitate și la număr”
- Raport de încercări nr.27/24.11.2022 “Analiza cantitativă de fază prin difracție de raze X”
- Rețetă material cimentoid antibacterian și antifungic,

**Director de proiect**  
Dr.Ing. Teodora Mălăeru