



(51) МПК
C01G 25/00 (2006.01)
C01G 1/12 (2006.01)
B01J 13/00 (2006.01)
A01P 1/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
A01P 3/00 (2006.01)
C02F 1/50 (2006.01)
C09K 17/02 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01G 25/00 (2020.02); *C01G 1/12* (2020.02); *B01J 13/0008* (2020.02); *B82Y 40/00* (2020.02); *C02F 1/50* (2020.02); *C09K 17/02* (2020.02); *C01P 2004/03* (2020.02); *C01P 2004/17* (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019135410, 05.11.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.11.2019Дата регистрации:
03.12.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.11.2019

(45) Опубликовано: 03.12.2020 Бюл. № 34

Адрес для переписки:

392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, 33,
 Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Тамбовский государственный
 университет имени Г.Р. Державина"

(72) Автор(ы):

Гусев Александр Анатольевич (RU),
 Захарова Ольга Владимировна (RU),
 Муратов Дмитрий Сергеевич (RU),
 Колесников Евгений Александрович (RU),
 Кузнецов Денис Валерьевич (RU),
 Протасов Артем Сергеевич (RU),
 Куликов Андрей Юрьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Тамбовский государственный
 университет имени Г.Р. Державина" (ФГБОУ
 ВО "Тамбовский государственный
 университет имени Г.Р. Державина, ТГУ им.
 Г.Р. Державина") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2552451 C2, 10.06.2015. US
 4323480 A, 06.04.1982. WO 2018002607 A2,
 04.01.2018. WO 2019091506 A1, 16.05.2019. CN
 101311381 B, 18.08.2010.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА ТРИСУЛЬФИДА ЦИРКОНИЯ С ПРОТИВОМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при обработке почв, пористых структур и сточных вод с целью подавления активности патогенных микроорганизмов. Способ получения коллоидных растворов трисульфида циркония в деионизированной воде включает синтез трисульфида циркония из металлического циркония и порошка элементарной серы, запаянных в кварцевые ампулы. Синтез проводят в трубчатой печи в течение 24 или 48 ч при температуре 650-900°C в вакууме не хуже 10⁻³ бар.

Полученные кристаллы диспергируют в деионизированной воде в концентрации от 0,001 до 1 г/л при ультразвуковой обработке. Затем проводят центрифугирование при 6000 об/мин в течение 15 мин и отделение осадка. Изобретение позволяет получать коллоидные растворы, обладающие противомикробной активностью, без необходимости применения антибиотиков широкого спектра действия, обеспечить возможность длительного хранения порошкового компонента перед приготовлением растворов. 1 ил., 1 пр.



(51) Int. Cl.
C01G 25/00 (2006.01)
C01G 1/12 (2006.01)
B01J 13/00 (2006.01)
A01P 1/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
A01P 3/00 (2006.01)
C02F 1/50 (2006.01)
C09K 17/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C01G 25/00 (2020.02); *C01G 1/12* (2020.02); *B01J 13/0008* (2020.02); *B82Y 40/00* (2020.02); *C02F 1/50* (2020.02); *C09K 17/02* (2020.02); *C01P 2004/03* (2020.02); *C01P 2004/17* (2020.02)

(21)(22) Application: **2019135410, 05.11.2019**(24) Effective date for property rights:
05.11.2019Registration date:
03.12.2020

Priority:

(22) Date of filing: **05.11.2019**(45) Date of publication: **03.12.2020 Bull. № 34**

Mail address:

392000, g. Tambov, ul. Internatsionalnaya, 33,
 Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
 obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
 obrazovaniya "Tambovskij gosudarstvennyj
 universitet imeni G.R. Derzhavina"

(72) Inventor(s):

**Gusev Aleksandr Anatolevich (RU),
 Zakharova Olga Vladimirovna (RU),
 Muratov Dmitrij Sergeevich (RU),
 Kolesnikov Evgenij Aleksandrovich (RU),
 Kuznetsov Denis Valerevich (RU),
 Protasov Artem Sergeevich (RU),
 Kulikov Andrej Yurevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
 obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
 obrazovaniya "Tambovskij gosudarstvennyj
 universitet imeni G.R. Derzhavina" (FGBOU
 VO "Tambovskij gosudarstvennyj universitet
 imeni G.R. Derzhavina, TGU im. G.R.
 Derzhavina") (RU)**

(54) METHOD FOR PRODUCTION OF COLLOIDAL SOLUTION OF ZIRCONIUM TRISULPHIDE WITH ANTIMICROBIAL PROPERTIES

(57) Abstract:

FIELD: agriculture.

SUBSTANCE: invention can be used in treatment of soil, porous structures and waste water in order to suppress activity of pathogenic microorganisms. Method of producing colloidal solutions of zirconium trisulphide in deionised water involves synthesis of zirconium trisulphide from zirconium metal and elemental sulfur powder sealed in quartz ampoules. Synthesis is carried out in a tubular furnace for 24 or 48 hours at temperature of 650–900 °C in vacuum is not worse

than 10⁻³ bar. Obtained crystals are dispersed in deionised water in concentration of 0.001 to 1 g/l with ultrasound treatment. That is followed by centrifugation at 6,000 rpm for 15 minutes and sediment separation.

EFFECT: invention enables to obtain colloidal solutions having antimicrobial activity, without the need to use wide-spectrum antibiotics, to ensure long-term storage of the powdered component before preparing solutions.

1 cl, 1 dwg, 1 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение может использоваться для обработки пористых систем с целью подавления активности патогенных микроорганизмов в том числе обработке различных видов почв.

5 Уровень техники

В качестве аналогов данного изобретения можно рассматривать патент [RU 2 025 470 C1] где описывается способ получения среды, улучшающей рост растений за счет обработки отходов отделения хлопковых волокон раствором или дисперсией гексахлорофена. При этом авторы в основном планируют применять данный момент
10 только для компостирования уже имеющихся отходов хлопкового производства, а описание не затрагивает непосредственное влияние основных действующих веществ на микроорганизмы и не предусматривает обработку почв или добавление к другим составам и композициям. Композиции с противомикробным действием, содержащие наночастицы неорганических соединений описаны в [RU 2327459 C1], где авторы
15 рассматривают возможность использования композиций неорганических наночастиц и белковых агентов, позволяющих вводить препарат без значительных побочных эффектов. То есть изобретение подразумевает использование белка-носителя и противомикробного агента, который подавляет рост патогенных организмов и предотвращает контаминацию среды. Так как описываемое изобретение предполагает
20 применение трисульфида циркония в качестве основного противомикробного агента, можно указать, что на данный момент в патентных документах аналогичные подходы с использованием данного класса соединений не рассматриваются, что может характеризовать изобретение как не имеющее аналогов.

Раскрытие изобретения

25 Сущность изобретения заключается в использовании методики газотранспортных реакций для получения кристаллов чистого трисульфида циркония (ZrS_3) в запаянных кварцевых ампулах. В качестве исходных веществ используется металлический цирконий в виде порошка или фольги и порошок элементарной серы в неглубоком вакууме не
30 хуже 10^{-3} бар. Синтез следует проводить при температуре не более 900°C и не менее 650°C . Размер ампулы должен лежать в диапазоне от 10 до 25 см в длину. Для синтеза используется трубчатая печь с диаметром рабочей зоны 50 мм. Синтез ведется в течение 24 или 48 часов. Полученные в результате синтеза кристаллы используются для приготовления коллоидных растворов в деионизированной воде в концентрации от
35 0,001 до 1 г/л в результате обработки ультразвуком в закрытых пробирках в течение 2 часов. Полученный коллоид затем декантируется и с осадка сливается стабильная дисперсия пригодная для исследований и дальнейшего применения. Так как материал обладает слоистой структурой в результате воздействия ультразвука происходит расшелушивание кристаллитов поперек кристаллографического направления 'с', где
40 отсутствуют прочные ковалентные связи, что приводит к еще более развитой поверхности и повышению активности данного материала.

Изобретение направлено в первую очередь на использование в качестве жидкого противомикробного средства для обработки почв, пористых структур и сточных вод. Изобретение характеризуется возможностью длительного хранения порошкового
45 компонента перед приготовлением дисперсии. Также, в процессе взаимодействия трисульфида циркония с водой за счет высокоразвитой поверхности происходит сорбция различных примесей и микроорганизмов на поверхность твердой фазы, что может приводить к флокуляции с возможностью отделения патогенных микроорганизмов методом в результате седиментации осадка.

В связи с тем, что при взаимодействии ZrS_3 с водой может наблюдаться образование малых количеств H_2S подавляется активная жизнедеятельность множества различных патогенных микроорганизмов. Присутствие серы в активном веществе также способствует проявлению и фунгицидных свойств.

Основным отличием от аналогов является использование активных наночастиц твердой фазы в виде коллоидных растворов непосредственно обладающих противомикробной активностью без необходимости применять органические соединения класса антибиотиков широкого спектра действия. При этом в случае длительного нахождения под воздействием света и кислорода материал может переходить в безвредный оксид циркония, что позволяет говорить о низком вреде для окружающей среды. Отличием от других трихалькогенидов переходных металлов является повышенная температурная стабильность по сравнению с трисульфидом титана, а также более прозрачный коллоид, позволяющий контролировать наличие дополнительных фаз в дисперсии в видимой области спектра.

Пример 1.

На первом этапе для проведения синтеза соединения ZrS_3 готовились навески порошка чистого циркония (99,99%) и порошка элементарной серы марки ЧДА в стехиометрическом соотношении в соответствии с реакцией 1.



Полученный образец анализировался методами сканирующей электронной и оптической микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии. В результате синтеза получены ленты ширина которых варьируется от 1 до 10 мкм, а толщина при этом составляет менее 100 нм.

На втором этапе полученный материал промывается в изопропанолу и дистиллированной воде 2 раза, а затем либо подвергается сушке для дальнейшего хранения, либо диспергируется в необходимом буфере или деионизированной воде для получения коллоида с ультразвуковой обработкой в течение 10 минут.

Дальнейшая стабилизация достигается центрифугированием при 6000 об/мин в течение 15 минут полученного после обработки ультразвуком коллоида с последующим отделением осадка. В результате получается коллоидный раствор частиц ZrS_3 в необходимом буфере. Стабильность данных коллоидов оценивается в соответствии с методикой оценки стабильности, которая построена на методе измерения электрокинетического потенциала (дзета-потенциала) и распределения частиц по размерам.

Анализ антибактериальных свойств свежих суспензий наночастиц ZrS_3 показал отсутствие биоцидного эффекта в концентрациях ниже 1 г/л. При увеличении дозы наноматериала до 1 г/л привело к снижению интенсивности люминесценции тест-объекта и проявлению высокого токсического действия - средний индекс токсичности 56,6 (Фиг. 1).

Фиг. 1 - Влияние коллоидных суспензий ZrS_3 на бактерии E. Coli Исследование суспензий наночастиц ZrS_3 выдержанных 24 часа показало снижение люминесценции бактерий под действием вещества. Отмечены нелинейные токсические свойства трисульфида циркония - при минимальной концентрации образца наблюдался биоцидный эффект (индекс токсичности больше 20-ти, что говорит о средней степени токсичности), в дозе 0,001 г/л антибактериальное действие пропадало, а начиная с 0,01 г/л индекс

токсичности, увеличивался с возрастанием концентрации препарата. Максимальное ингибирующее действие проявил раствор с максимальной концентрацией 1 г/л - индекс токсичности 52,7 (Фиг. 1).

5 Таким образом, установлено, что большим биоцидным действием обладают коллоидные растворы наночастиц трисульфида циркония выдержанные 24 часа. Подобный эффект вероятно связан с разложением ZrS_3 в водной среде и выделением сероводорода (о чем свидетельствовал характерный запах), оказывающего токсическое действие на бактерии.

10 (57) Формула изобретения

Способ получения коллоидных растворов трисульфида циркония в деионизированной воде, обладающих противомикробной активностью, включающий синтез трисульфида циркония из металлического циркония и порошка элементарной серы, взятых в стехиометрическом соотношении в соответствии с реакцией $Zr+3S=ZrS_3$, запаянных в
15 кварцевые ампулы, синтез проводят в трубчатой печи в течение 24 или 48 часов при температуре 650-900°C в вакууме не хуже 10^{-3} бар, полученные кристаллы диспергируют в деионизированной воде в концентрации от 0,001 до 1 г/л при ультразвуковой обработке, затем проводят центрифугирование при 6000 об/мин в течение 15 минут и
20 отделение осадка.

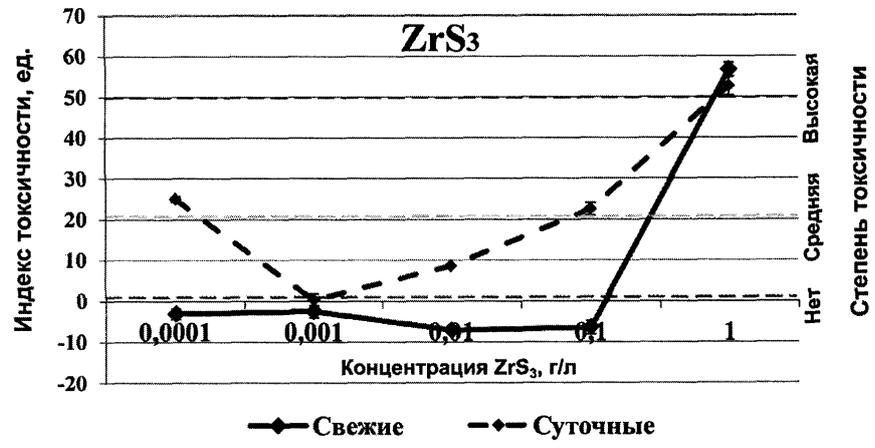
25

30

35

40

45



Фиг. 1