

# NANOPULBERI DE TIP M/ZnO: SINTEZĂ ȘI CARACTERIZARE M/ZnO NANOPOWDERS: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

OANA CADAR<sup>1\*</sup>, CECILIA ROMAN<sup>1</sup>, LUCIA GAGEA<sup>2</sup>, SERGIU CADAR<sup>1</sup>, MIRELA MICLEAN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institutul de Cercetări pentru Instrumentație Analitică, str. Donath nr. 67, Cluj-Napoca, România

<sup>2</sup>Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea Babeș-Bolyai, str. Arany Janos nr. 11, Cluj-Napoca, România

În această lucrare este prezentată o metodă simplă și ieftină de obținere a unor cantități mari de nanopulberi de tip metal/ZnO [M/ZnO, M = Au (1), Fe (2) și Pt (3)]: coprecipitarea. Pulberile obținute de oxid de zinc conțin 0,1% gr. component dopant și au fost caracterizate prin tehnici specifice: difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj, suprafață specifică și spectrometrie de fluorescență de raze X. Analizele de difracție de raze X ale nanopulberilor obținute au pus în evidență structura de tip wurtzit a ZnO, fără evidențierea dopantului ca și fază separată. Nu s-au remarcat deosebiri semnificative între spectrele de difracție de raze X ale nanopulberilor. Așadar, nu a fost pusă în evidență formarea unei faze noi după includerea Au<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup>/Pt<sup>2+</sup> în rețeaua de ZnO. Analizele SEM ale nanopulberilor au evidențiat formarea de particule cu dimensiuni mai mici de 100 nm. De asemenea, au fost investigate și proprietățile antibacteriene față de *Escherichia coli* și *Streptococcus faecalis*. Rezultatele obținute vor fi discutate pe larg pentru a demonstra posibilitatea utilizării acestora în scopuri comerciale.

In this paper, we report a simple and economic procedure capable of producing large amount of metal/ZnO [M/ZnO, M = Au (1), Fe (2) and Pt (3)] nanopowders, namely coprecipitation. The obtained zinc oxide nanopowders contain the doping component in an amount of 0.1 wt.% and were characterized using specific techniques: X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, specific surface and X-ray fluorescence. XRD characterization of obtained nanopowders confirmed the exclusive formation of the host ZnO with the wurtzite hexagonal structure and no signature of dopant as separate phase. Obvious differences were not observed in the XRD patterns of samples. Subsequently, it was possible to confirm that new phase(s) were not formed by including Au<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup>/Pt<sup>2+</sup> in ZnO lattice. SEM analyses show highly crystalline nanopowders and particle size less than 100 nm. Also, the antibacterial properties of the specimens against *Escherichia coli* and *Streptococcus faecalis* were examined. The obtained results will be discussed in order to justify the suitability for commercial use.

**Keywords:** metal doping, zinc oxide, coprecipitation, characterization, antibacterial properties

## 1. Introducere

Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor a devenit un domeniu interdisciplinar de mare interes în ultimul deceniu datorită aplicațiilor industriale pe care le prezintă. Nanoparticulele sunt particule ultrafine cu dimensiuni mai mici de 100 nm. Totuși, definiția nanoparticulelor variază în funcție de material, domeniu sau aplicație. Etapa de sinteză a nanoparticulelor este deosebit de importantă deoarece proprietățile nanoparticulelor depind în mare măsură de dimensiunea acestora [1]. Aceste particule prezintă proprietăți chimice, electrice, optice și mecanice diferite de ale materialului cu granulație convențională [2].

De multă vreme, oxidul de zinc este utilizat ca pigment (alb de zinc) și sub forma unor acoperiri protectoare pentru diverse tipuri de materiale suport. Oxidul de zinc și nanopulberile pe bază de oxid de zinc au atras atenția în ultima vreme nu numai datorită interesului științific dar și aplicațiilor industriale ale acestora (pigmenți, catalizatori, materiale optice, componente electronice, componente pentru industria farmaceutică și cosmetică, etc.) [3].

Bacteriile, ciupercile și mușcăiurile care pot

## 1. Introduction

The synthesis and characterization of nanoscale particles has become a major interdisciplinary area of research over the last decade due to their important industrial applications. The nanoparticles are ultrafine particles having dimension of the order of 100 nm or less. However, the definition of nanoparticles differs according to the materials, fields and applications concerned. The synthesis of nanoparticles is of key importance, because the properties of these nanoparticles depend strongly on their dimensions [1]. These particles present different chemical, electrical, optical and mechanical properties from their corresponding bulk solid [2].

Zinc oxide has a long history of usage for pigments (also called zinc white) and protective coatings on different support materials. Zinc oxide and zinc oxide-based nanopowders have attracted much attention in recent decades not only for their fundamental scientific interest, but also for many technological applications (pigments, catalysts, optical materials, electronic devices, components for the pharmaceutical, cosmetic industries and many more) [3].

\* Autor corespondent/Corresponding author,  
Tel.: +40 264 420 590, e-mail: [oana.cadar@icia.ro](mailto:oana.cadar@icia.ro)

cauza daune importante acoperirilor pereților sunt ușor de recunoscut prin miros, pete și pierderea consistenței materialului continuând până la completa distrugere a acestuia. În multe ramuri ale industriei a apărut necesitatea pentru straturi de acoperire capabile să transmită proprietățile antimicrobiene sau antibacteriene produselor acoperite. Din considerente economice în materialele de acoperire ale pereților se încorporează nanomateriale. Este binecunoscut faptul că ionii de argint și argintul prezintă activitate antibacteriană bună iar încorporarea ionilor de argint în ZnO îmbunătățește activitatea antibacteriană a acestuia [4, 5]. Așadar, prin încorporarea nanopulberilor de tip M/ZnO în materialele de acoperire ale pereților se poate asigura activitate antibacteriană pe termen lung.

Scopul acestei lucrări a fost investigarea sintezei și caracterizarea nanopulberilor de tip M/ZnO prin coprecipitare. Această metodă oferă o serie de avantaje: necesită manipulare minimă, aparatură simplă, materii prime ieftine, temperatură de sinteză scăzută, controlul ușor al dimensiunii și compoziției particulelor, precum și omogenitate chimică excelentă a produsului final. Așadar, coprecipitarea este metoda adecvată pentru sinteza oxidului de zinc la temperatură mică și cu grad de puritate înalt. Principalul dezavantaj al coprecipitării îl reprezintă faptul că procesul este limitat la soluțiile cationilor cu produși de solubilitate similari [6]. Materiile prime utilizate în mod frecvent sunt hidroxizii, carbonații, sulfații și oxalații. Este cunoscut faptul că în solide morfologia și microstructura particulelor depind atât de natura precursorului cât și de parametrii experimentali ai întregului proces [7]. Tehnicile utilizate pentru investigarea acestor caracteristici sunt difracția de raze X, microscopia electronică de baleiaj și suprafața specifică. Proprietățile antibacteriene ale acestor nanopulberi au fost examinate pe *Escherichia coli* ATCC 8739 și *Streptococcus faecalis* ATCC 10741.

Prin utilizarea acestui proces este posibilă obținerea nanopulberilor de tip M/ZnO care pot fi utilizate ca pigmenți cu caracteristici superioare, pentru diverși consumatori și aplicații industriale.

## 2. Parte experimentală

### 2.1. Materiale

Toți reactivii folosiți au fost de puritate analitică și s-au utilizat ca atare, fără nici o purificare prealabilă. Soluțiile apoase s-au realizat cu apă deionizată obținută cu un sistem Milli-Q (Millipore, Watford, Hertfordshire, UK).

### 2.2. Prepararea probelor

Nanopulberile de tip M/ZnO au fost obținute prin metoda de coprecipitare descrisă anterior pentru obținerea nanopulberilor de Ag/ZnO [8, 9]. Metoda de sinteză are loc în două

Bacteria, mold and fungi cause great damage to wall coverings, damage recognizable by bad odour, stains and strength loss until the material is destroyed. The desire for permanent coatings to impart long-term antimicrobial or antibacterial properties to coated products has been expressed in a variety of industries. In order to avoid economic damage in the wall coverings are incorporated nanomaterials. It is well known that silver ions and silver exhibit good antibacterial activity and the introduction of silver ions into ZnO improve his antibacterial activity [4, 5]. Consequently, the use of appropriate M/ZnO nanopowders incorporated in the wall coverings provides long-term antibacterial activity.

The aim of this work was to investigate the detailed synthesis and characterization of the M/ZnO nanopowders using the coprecipitation method. This method offers several advantages: it requires no sophisticated equipment and no expensive starting materials, low synthesis temperature, easy control of particle size and composition and excellent chemical homogeneity of the final product. Hence, to use this method helps synthesize the oxide at low temperatures with high degree of purity. Nevertheless, the major disadvantage of coprecipitation is that the process is limited to cation solutions with similar solubility products [6]. The most commonly starting materials used in coprecipitation operations are hydroxides, carbonates, sulfates and oxalates. It is commonly accepted that the morphology and microstructure of the particles in the solids depend on the nature of the precursor and also on the experimental parameters used during the entire process [7]. Techniques used for the investigation of these characteristics include X-ray diffraction, scanning electron microscopy and specific area. Also, the antibacterial properties of these nanopowders were examined against *Escherichia coli* ATCC 8739 and *Streptococcus faecalis* ATCC 10741.

Using this simple and economic synthesis method it is possible to prepare M/ZnO nanopowders that may be used as advanced pigment for a broad range of consumer and industrial applications.

## 2. Experimental part

### 2.1. Materials

All the used chemical reagents were analytic grade and used without further purification. Aqueous solutions were prepared using deionized water from a Milli-Q system (Millipore, Watford, Hertfordshire, UK).

### 2.2. Sample preparation

The M/ZnO nanopowders were prepared by the coprecipitation method similar to that previously reported for Ag/ZnO nanopowders [8, 9].

etape: obținerea precursorului prin metoda de coprecipitare și respectiv formarea nanopulberilor de tip M/ZnO prin descompunere termică:

- S-au preparat separat o soluție apoasă de sare dopantă corespunzătoare și o soluție apoasă de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  și s-au amestecat, la temperatura camerei, cu ajutorul unui agitator magnetic. S-a adăugat în picături o soluție adecvată atât pentru precipitarea fiecărei specii cationice cât și pentru reglarea pH-ului mediului de reacție (5,5-7,0). Precipitatul format a fost filtrat, spălat cu apă deionizată și uscat o noapte la vid, la 40 °C. Nanopulberile de tip M/ZnO (0,1% gr. metal) au fost obținute prin calcinarea precipitatelor uscate într-un creuzet de alumină, la 400 °C, timp de 4 h, în aer, la presiunea atmosferică. Culoarea pulberilor obținute a fost: Au/ZnO (1) (alb), Fe/ZnO (2) (slab gălbui) și Pt/ZnO (3) (alb). Similar, a fost obținută o probă sintetică etalon de ZnO și a fost tratată termic la 700 °C (ZnO etalon).

- Sărurile dopante utilizate au fost  $H[AuCl_4]$ ,  $FeCl_3$  și  $PtCl_2$ . Soluția de precipitare (pH = 5,5-7,0) a fost preparată prin dizolvarea în apă deionizată a cantităților adecvate de hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu și un adaos de precipitare specific fiecărui element. Descompunerea termică s-a efectuat într-un cuptor de tipul EDG FIVE-4.

### 2.3. Caracterizare

Diferite tehnici de investigarea au fost utilizate pentru caracterizarea pulberilor obținute: difracție de raze X (difractometru SHIMADZU 6000 cu sursă de radiație  $CuK\alpha$  -40.0 KV, 30.0 mA- și monocromator de grafit), microscop electronic de baleiaj (SEM, TESCAN VEGA II LMU), spectrometru de fluorescență INNOV-X alpha 6500 și măsurători de suprafață specifică pe o instalație BET modificată. Toate măsurătorile au fost realizate la temperatura camerei.

Presupunând faptul că toate particulele au aceeași formă și dimensiune, dimensiunea particulelor se corelează cu suprafața specifică conform ecuației  $d_{BET} = 6000/(S_{BET} \cdot \rho)$ , unde  $d_{BET}$  - diametrul particulelor (nm),  $S_{BET}$  - suprafața specifică ( $m^2/g$ ) și  $\rho$  - densitatea particulelor de ZnO ( $5,61 g/cm^3$ ).

### 2.4. Caracterizare antibacteriană

Pentru testarea caracterului antibacterian au fost folosite *Escherichia coli* ATCC 8739 și *Streptococcus faecalis* ATCC 10741 [6, 10]. Pentru ambele microorganisme, ca mediu de cultură s-a folosit bulion Luria Bertani (LB). Bacteriile au fost cultivate în bulion LB la 37 °C, 20 h. Culturile astfel obținute au fost centrifugate (6000 rpm), spălate, suspendate în 100 mL apă deionizată. La acestea au fost adăugate 2,5 și 5,0 mg ZnO etalon (probă martor) sau M/ZnO și incubate la 37 °C, 24 h. La diferite intervale de

The synthesis procedure can be divided into two parts: one is the preparation of precursor by coprecipitation method and the other is the formation of M/ZnO nanopowders by thermal decomposition. The detailed process can be described as follows:

- An aqueous solution of appropriate dopant salt and an aqueous solution of  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  were prepared separately. Both solutions were mixed together at room temperature and stirred using a magnetic stirrer. While stirring this mixture, an appropriate solution was added dropwise both to precipitate each cationic species and to control the pH value of reaction system (5.5-7.0). The resulted precipitate was washed with deionized water and dried overnight at 40 °C, under vacuum. Finally, the powders of the dried precipitate were calcined in an alumina crucible at 400 °C for 4 h under air atmosphere, which yielded M/ZnO nanopowders (0.1 wt.% metal). The color of the resulting powders was: Au/ZnO (1) (white), Fe/ZnO (2) (light yellow) and Pt/ZnO (3) (white). Similarly, a synthesized standard sample of ZnO was obtained and thermally treated at 700 °C (ZnO standard).

- The used dopant salts were  $H[AuCl_4]$ ,  $FeCl_3$  and  $PtCl_2$ , respectively. The precipitation solution (pH = 5.5-7.0) was prepared by dissolving in water appropriate amounts of NaOH,  $Na_2CO_3$  and an appropriate solution for the species precipitation. The thermal decomposition was carried out in an oven (EDG FIVE-4).

### 2.3. Characterization

Various techniques, such as X-ray diffraction (XRD - diffractometer SHIMADZU 6000 using a  $CuK\alpha$  radiation source - 40.0 KV, 30.0 mA and a graphite monochromator), scanning electron microscopy (SEM, TESCAN VEGA II LMU), INNOV-X alpha 6500 X-ray fluorescence spectrometer and modified BET specific surface area measurements were employed to characterize the obtained powders. All measurements were performed at room temperature.

Assuming that all the particles have same shape and size, the specific surface area can be related to the average equivalent particle size by the equation  $d_{BET} = 6000/(S_{BET} \cdot \rho)$ , where  $d_{BET}$  is the mean particle size (nm),  $S_{BET}$  is specific surface area ( $m^2/g$ ) and  $\rho$  is the density of ZnO particles ( $5.61 g/cm^3$ ).

### 2.4. Antibacterial experimentation

*Escherichia coli* ATCC 8739 and *Streptococcus faecalis* ATCC 10741 were chosen as experimental bacteria [6, 10]. Luria Bertani (LB) broth was used as a growing medium for both the microorganisms. Bacteria were grown aerobically in LB broth at 37 °C for 20 h. The

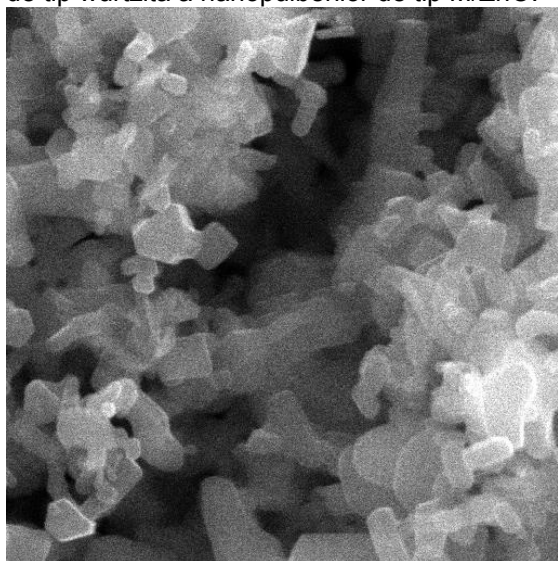
timp, 0, 2, 4, 6, 10 și 24 h, s-au recoltat 0,1 ml din acest amestec (apă + bacterie + ZnO etalon sau M/ZnO) și s-a diluat cu apă distilată. S-au cultivat pe plăci de agar LB și s-au incubat la 37 °C, 24 h. Se numără coloniile și se face media valorilor.

### 3. Rezultate și discuții

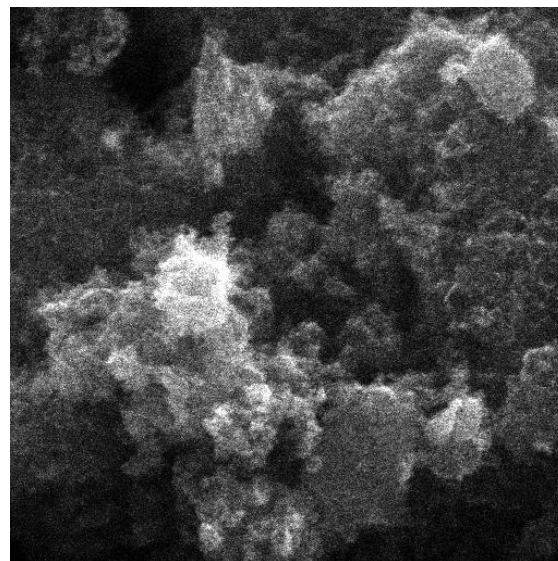
#### 3.1. Structura și morfologia nanopulberilor de tip M/ZnO

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) s-a utilizat pentru determinarea dimensiunilor particulelor, morfologiei și a distribuției particulelor. Dimensiunea particulelor calculată din date BET a fost confirmată prin SEM. Spectrele de raze X au arătat structura cristalină de tip wurtzită a nanopulberilor de tip M/ZnO.

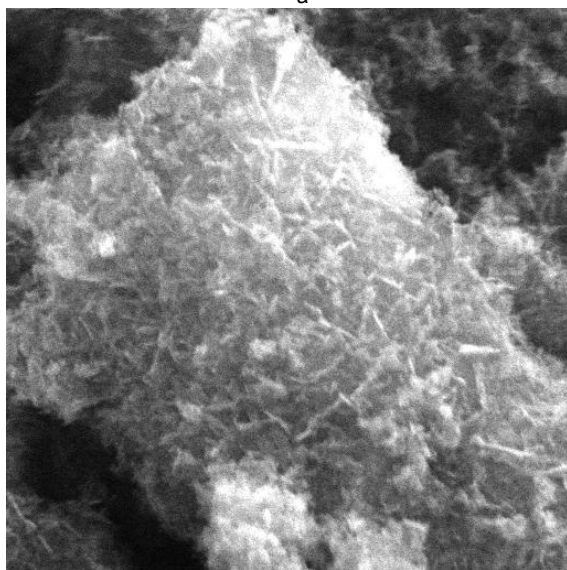
cultures were centrifuged (6000 rpm) and the cells were washed twice and suspended in deionized water, giving a final concentration of  $10^3$  cells/mL. *E. coli* or *S. faecalis* was suspended in 100 mL of deionized water and put in contact with 2.5 and 5.0 mg of ZnO standard (as control sample) or M/ZnO and shaken at 37 °C for 24 h. Portions (0.1 mL) of this mixture (water + bacteria + ZnO standard or M/ZnO) were sampled at 0, 2, 4, 6, 10 and 24 h and diluted in deionized water. The samples were placed on LB agar plates and incubated at 37 °C for 24 h. The number of colonies at each sampling time was counted. The counts on three plates corresponding to a particular sample were averaged.



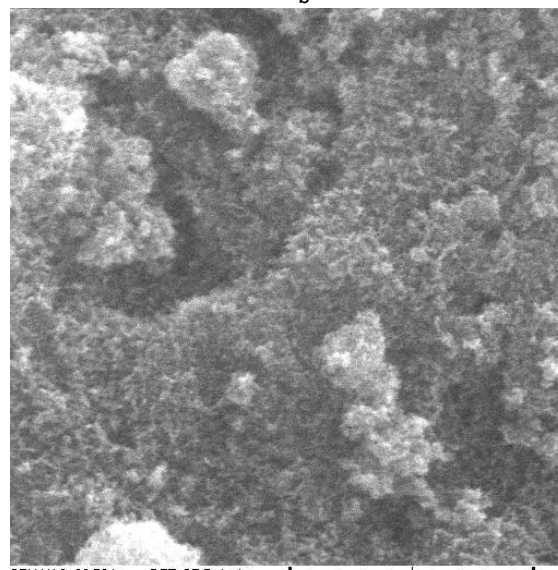
a



b



c



d

Fig. 1 - Micrografiile SEM ale (a) probă etalon de ZnO, (b) nanopulberi de Au/ZnO (1), (c) Fe/ZnO (2) și (d) Pt/ZnO (3). / SEM micrographs of (a) ZnO standard, (b) Au/ZnO (1), (c) Fe/ZnO (2) and (d) Pt/ZnO (3) nanopowders.

Micrografiile SEM, redate în figura 1, confirmă observațiile asupra fineții materialelor. La o mărime mai redusă, se remarcă formațiuni de agregate din particule foarte fine care însă se dispersează la cea mai fină solicitare. Temperatura redusă a tratamentului termic oprește creșterea cristallitelor, generând materiale ultrafine. Pentru a evidenția caracterul nano al pulberilor s-a inclus o imagine a ZnO calcinat la 700 °C, ideal cristalizat. Probele sintetizate, cu particule la scară nano, au tendința de a forma aglomerate între care se includ pori cu dimensiuni variabile. Cristalele în curs de dezvoltare se prezintă sub forma specifică a oxidului de zinc.

În tabelul 1 sunt date valorile suprafețelor specifice ale probelor. Mărimea particulelor se încadrează în limitele specifice particulelor de dimensiuni nano.

Interesul pentru determinarea modului de legare a elementelor dopante în rețeaua oxidului de zinc a condus la investigarea structurii prin difracție de raze X. În fiecare caz, spectrele de difracție de raze X evidențiază cristalinitatea nanopulberilor de tip M/ZnO. Spectrele celor trei probe sunt similare cu cel al probei de ZnO etalon. Valorile 2θ ale ZnO etalon corelate cu cele pentru intensitatea picurilor sunt în concordanță cu cele ale oxidului de zinc hexagonal, de tip wurtzit (Fișa ASTM nr. 5-664) (tabelul 2). Datorită conținutului redus nu s-au observat picurile de difracție ale elementelor dopante.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structure and morphology analysis of M/ZnO nanopowders

Scanning electron microscopic (SEM) technique was used to observe the particle sizes, rough morphology and distribution of the particles. The particles size was calculated from BET data and also confirmed by direct observation by SEM. X-ray diffraction pattern confirms the wurtzite crystal structure of the synthesized M/ZnO nanopowders.

SEM micrographs (Figure 1) confirm the small particle size of the obtained powders. The high magnification SEM micrographs of the M/ZnO nanopowders highlight fine particles easily aggregate. The low thermal treatment temperature stops the crystallites growth resulting ultrafine materials. In order to emphasize the nano character of powders, a SEM image of well-crystallized ZnO powder calcined at 700 °C, was included. The synthesized samples look like aggregates of nanoparticles among which pores with variable size are incorporated. The crystals under growing have the specific form of zinc oxide. The increase of thermal treatment temperature led to crystal growing.

The specific surface areas of the M/ZnO nanopowders are listed in the Table 1. The particle sizes are in the nanoscale range.

Tabelul 1

Suprafața specifică și distribuția dimensiunii particulelor nanopulberilor de M/ZnO  
Specific surface area and particle size distribution measurement results of the M/ZnO nanopowders.

Proba / Sample	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>BET</sub> (nm)
ZnO etalon / ZnO standard	3.8	281
Au/ZnO (1)	32.2	33.2
Fe/ZnO (2)	29.7	36.0
Pt/ZnO (3)	44.1	24.3

Tabelul 2

Date de difracție de raze X pentru nanopulberile de tip M/ZnO. / X-ray diffraction data of the M/ZnO nanopowders

Fișa ASTM ASTM file 5-664		ZnO etalon ZnO standard		Au/ZnO (1)		Fe/ZnO (2)		Pt/ZnO (3)	
2θ	I / I <sub>1</sub>	2θ	I / I <sub>1</sub>	2θ	I / I <sub>1</sub>	2θ	I / I <sub>1</sub>	2θ	I / I <sub>1</sub>
31.748	71	31.8127	60	31.7670	68	31.8018	67	31.8242	66
34.438	56	34.04670	39	34.3350	54	34.4063	51	34.4335	51
36.249	100	36.2985	100	36.2007	100	36.2572	100	36.2822	100
47.539	29	47.5881	23	47.5083	189	47.5462	15	47.5630	16
56.551	40	56.6443	36	56.5615	39	56.6211	40	56.6411	39
56.551	35	-	-	62.7978	24	62.8433	23	-	-

Este vizibilă diferența între aspectul picurilor înregistrate. Picurile corespunzătoare ZnO etalon sunt bine formate, nete și înguste iar picurile probelor dopate sunt largi, cu o bază puternic lățită. Lățimea mare a picurilor indică o dimensiune redusă a particulelor cristaline, în curs de dezvoltare. Cristalele de oxid de zinc, ca de altfel și a altor faze cristaline, cresc ușor odată cu creșterea temperaturii de tratament termic, în timp ce viteza de nucleație scade puternic [11]. La temperatura de 700 °C, forma cristalelor de oxid de zinc este desăvârșită.

Existența Pt în faza ZnO a fost confirmată prin fluorescență de raze X (XRF): spectrometrul

The interest in order to establish the bonding mode of some dopant elements in the zinc oxide lattice led to investigate the structure by X-ray diffractometry. In each case, the XRD patterns illustrate the high crystallinity of M/ZnO nanopowders. The spectra of all three nanopowders match well with that of ZnO standard. The obtained values for 2θ angles and line intensity of ZnO standard compare well with those of ZnO with wurtzite hexagonal structure (ASTM card No.: 5-664) (Table 2). The XRD patterns of dopant elements were not observed, mainly because of their low used dosage.

The difference between the aspects of

de fluorescență de raze X s-a utilizat pentru determinarea compoziției chimice a 0,1% Pt-ZnO și 0,1% Pt probă sintetică etalon. Rezultatele obținute sunt apropiate (0,096% și 0,13%), abaterile putându-se datora erorilor instrumentale. 0,1% Pt probă sintetică etalon a fost preparată prin amestecarea mecanică a pulberii de Pt cu o cantitate corespunzătoare de ZnO etalon.

### 3.2. Proprietățile antibacteriene ale ZnO etalon și ale nanopulberilor de tip M/ZnO

#### 3.2.1. Proprietățile antibacteriene pentru 2,5 mg probă

În figura 2 sunt prezentate numărul de celule de *E. coli* or *S. faecalis* rămase după contactul cu 2,5 mg ZnO etalon și M/ZnO după anumite intervale de timp. Se poate observa că pentru *E. coli*, timpul necesar să distrugă toate celulele a fost 4 h cu Pt/ZnO, 6 h cu Au/ZnO și respectiv 24 h cu Fe/ZnO și ZnO etalon; pentru *S. faecalis* același efect s-a obținut după 6 h cu Pt/ZnO, 10 h cu Au/ZnO și respectiv 24 h cu Fe/ZnO și ZnO etalon. Rezultatele obținute indică o diferență între efectul antibacterian al M/ZnO și ZnO etalon împotriva *E. coli* și *S. faecalis* datorită diferenței structurale între cele două microorganisme: *S. faecalis* are un perete celular mai gros decât *E. coli*, acesta necesitând un timp mai mare de contact decât *E. coli* [12].

Efectul antibacterian al Au/ZnO și Pt/ZnO a fost mult mai bun decât cel al Fe/ZnO și ZnO etalon. Motivul este că Au/ZnO și Pt/ZnO conțin  $Zn^{2+}$  și  $Pt^{2+}$  sau  $Au^{3+}$  și implicit mai multe poziții active antibacterian decât ZnO. Așadar, datorită numărului mai mare de poziții active antibacterian viteza procesului este mai mare [13]. Nu s-au observat diferențe semnificative între efectul antibacterian al ZnO etalon și Fe/ZnO, caracterul antibacterian nu este mărit prin introducerea  $Fe^{3+}$  în rețeaua cristalină a ZnO prin coprecipitare,  $Fe^{3+}$  neavând activitate antibacteriană. În plus, un important factor care influențează efectul antibacterian este timpul de contact al microorganismelor cu ZnO etalon sau M/ZnO: cu creșterea timpului numărul de celule ale *E. coli* și *S. faecalis* scade.

#### 3.2.2. Proprietățile antibacteriene pentru 5,0 mg probă

În figura 3 sunt prezentate numărul de celule de *E. coli* sau *S. faecalis* rămase după contactul cu 5,0 mg ZnO etalon și M/ZnO, după anumite intervale de timp. Se poate observa că pentru *E. coli*, 4 h cu Pt/ZnO, 6 h cu Au/ZnO și respectiv 24 h cu Fe/ZnO și ZnO etalon au fost necesare pentru ca numărul de celule să fie egal cu zero; pentru *S. faecalis* același efect s-a obținut după 6 h cu Pt/ZnO și respectiv 6 h cu Au/ZnO. Rezultatele obținute diferă de cele obținute cu 2,5 mg ZnO etalon și M/ZnO, așadar

XRD patterns is clear. The diffraction lines of ZnO standard are well defined, evident and narrow while the diffraction lines of doped zinc oxide are broad with a wide baseline. The high broadening of lines confirms a small size of growing crystalline particles. Similar other crystalline phases, in the case of zinc oxide, high heating temperature increases crystal growth rate and decreases nucleation rate [11]. At 700 °C, the crystal form of the zinc oxide is accomplished.

The existence of Pt in ZnO phase was confirmed by X-ray fluorescence (XRF): X-ray fluorescence spectrometer was used to analyze the element composition of 0.1% Pt/ZnO and 0.1% Pt synthetic standard sample. The detected results are very close to each other (0.096% and 0.13%), although higher than the theoretical values, which can be due to the instrumental error. The synthetic standard sample was prepared by mechanically mixed pure Pt and the required amount of ZnO standard.

### 3.2. Antibacterial properties of ZnO standard and M/ZnO

#### 3.2.1. Antibacterial properties of 2.5 mg of sample

Figure 2 shows the number of viable cells of *E. coli* or *S. faecalis* suspended in water after in contact with 2.5 mg of ZnO standard and M/ZnO for different times. It can be observed that for *E. coli*, the contact time needed to kill all the viable cells was 4h with Pt/ZnO, 6h with Au/ZnO and 24 h with Fe/ZnO and ZnO standard, respectively; for *S. faecalis* the same effect was obtained after contact with Pt/ZnO for 6h, Au/ZnO for 10 h and Fe/ZnO or ZnO standard for 24 h, respectively. The obtained results show a difference between the antibacterial effect of M/ZnO and ZnO standard against *E. coli* and *S. faecalis*; this could be explained by the structural difference between two microorganisms: *S. faecalis* has a thicker cellular wall than *E. coli*, thus needs a longer contact time to achieve the same effect as *E. coli* [12].

The antibacterial effect of Au/ZnO and Pt/ZnO was better than that of Fe/ZnO and ZnO standard. The reason is that Au/ZnO and Pt/ZnO contained  $Zn^{2+}$  besides  $Pt^{2+}$  or  $Au^{3+}$  and consequently more antibacterial active sites than ZnO. As a result the chance of the antibacterial active sites in contact with bacteria was enhanced, so the speed of antibacterial process became faster [13]. There was no significant difference in the antibacterial activity of Fe/ZnO compared to that of ZnO standard. Therefore, the antibacterial effect of ZnO was not enhanced through including  $Fe^{3+}$  by coprecipitation in the ZnO crystal lattice, the  $Fe^{3+}$  exhibiting no antibacterial activity. In addition, another important factor affecting the antibacterial effect is the contact time of the microorganisms

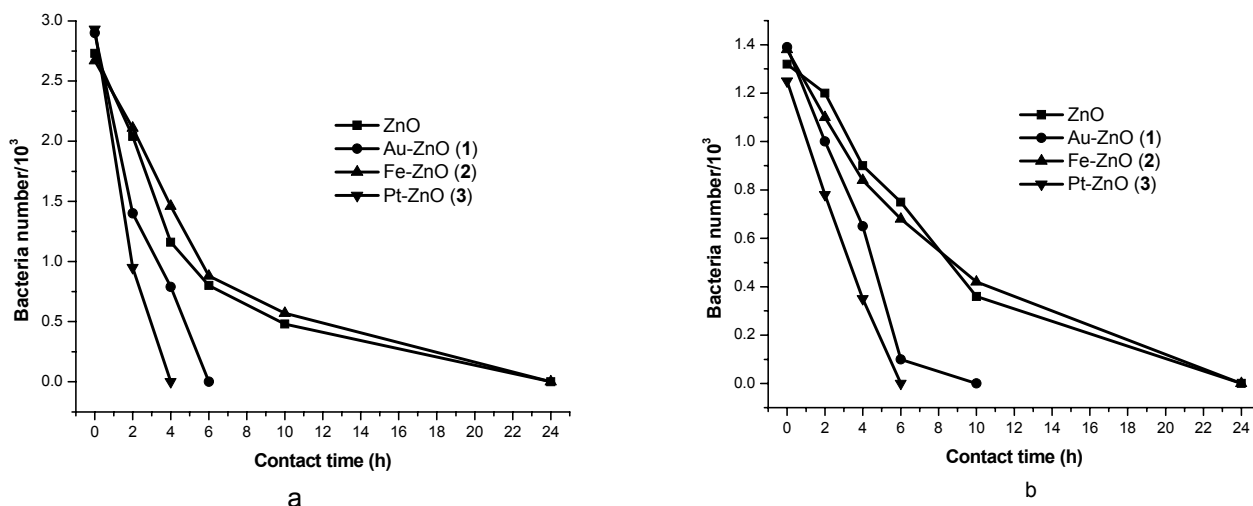


Fig. 2 – Proprietățile antibacteriene pentru 2,5 mg ZnO etalon și nanopulveri de M/ZnO față de (a) *E. coli* și (b) *S. faecalis*. Antibacterial properties of 2.5 mg of ZnO standard and M/ZnO nanopowders against (a) *E. coli* and (b) *S. faecalis*.

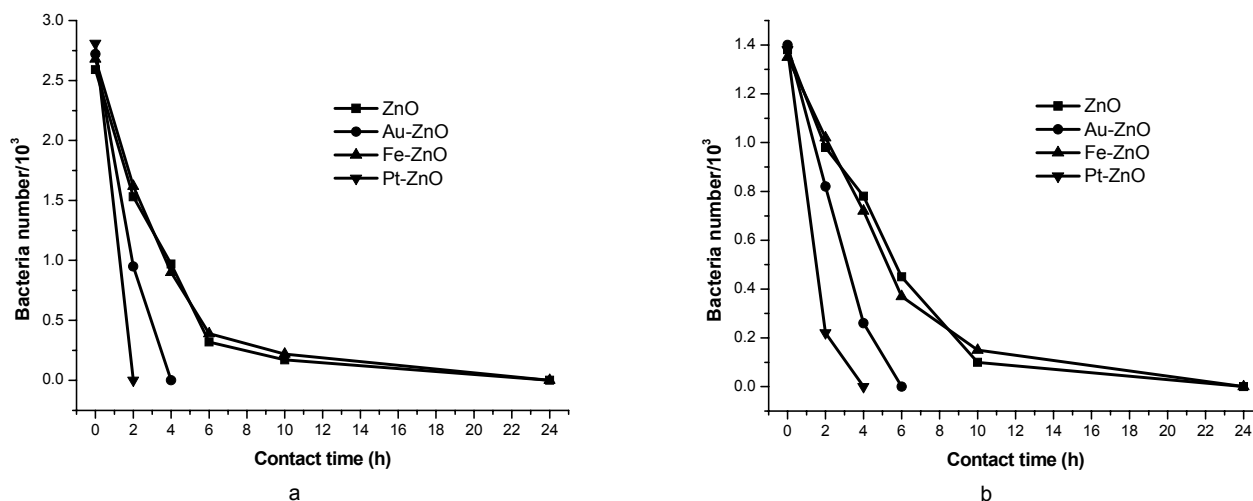


Fig. 3 – Proprietățile antibacteriene pentru 5,0 mg ZnO etalon și nanopulveri de M/ZnO față de (a) *E. coli* și (b) *S. faecalis*. Antibacterial properties of 5,0 mg of ZnO standard and M/ZnO nanopowders against (a) *E. coli* and (b) *S. faecalis*.

cu creșterea cantității de agent antibacterian de la 2,5 mg la 5,0 mg efectul antibacterian contra *E. coli* și *S. faecalis*. În ambele cazuri, cu ZnO etalon și Fe/ZnO un efect antibacterian total se obține numai după 24 h.

### 3.3. Aspecte economice

Coprecipitarea, metoda de sinteză propusă pentru obținerea nanopulberilor de tip M/ZnO este o metodă economică deoarece este simplă, iar reactivii chimici utilizați sunt ieftini și netoxici. Așadar, obținerea nanopulberilor de tip M/ZnO prin metoda de coprecipitare este indicată pentru sinteza la scară industrială a acestora.

Studiul proprietăților antibacteriene indică faptul că doparea ZnO cu cantități mici de Pt și Au are ca rezultat îmbunătățirea caracterului antibacterian. Deci, costurile se vor reduce prin utilizarea nanopulberilor de tip M/ZnO [M = Au (1) și Pt (3)] în protecția acoperirilor pereților interiori și exteriori în diferite spații, ca de exemplu unități medicale, spații de depozitare și producție a alimentelor și diverse zugrăveli și acoperiri cu exigențe ridicate.

suspended in water with ZnO standard or M/ZnO: with the increase of contact time, the numbers of viable cells of both microorganisms, *E. coli* and *S. faecalis*, decreased.

### 3.2.2. Antibacterial properties of 5.0 mg of sample

Figure 3 shows the number of viable cells of *E. coli* or *S. faecalis* suspended in water after in contact with 5.0 mg of ZnO standard and M/ZnO for different times. It can be observed that after *E. coli* suspended in water was in contact with Pt/ZnO for 2h and with Au/ZnO for 4h respectively, the number of viable cells of this microorganism is equal to zero. *S. faecalis* needed 4h of contact with Pt/ZnO and 6 h with Au/ZnO respectively. These results are quite different from those obtained with 2.5 mg of Pt/ZnO and Au/ZnO, indicating that with the increase of the antibacterial agents from 2.5 mg to 5.0 mg, better antibacterial effect was obtained against *E. coli* and *S. faecalis*. In both cases, a total bactericide effect is obtained only after 24 h

#### 4. Concluzii

Nanopulberi de calitate superioară pot fi obținute relativ ușor prin metoda de coprecipitare. Condițiile optime de sinteză au fost 0,1% gr. cantitate de element dopant, temperatura de calcinare de 400 °C și timp de calcinare de 4h. În comparație cu metoda sol-gel, în procesul de coprecipitare se utilizează materii prime ieftine și nu este necesară apelarea la solvenți organici. De aceea, metoda de coprecipitare reprezintă o alternativă excelentă pentru realizarea la scară industrială a nanopulberilor. De asemenea, nanopulberile de tip M/ZnO [M = Au (1) și Pt (3)] prezintă un efect antibacterian excelent împotriva *E. coli* și *S. faecalis*, în timp ce nanopulberea de Fe/ZnO (2) este lipsită de activitate antibacteriană. Așadar, pot fi aplicate cu mult succes, masele conținând nanopulberi tip M/ZnO [M = Au (1) și Pt (3)] datorită acțiunii antibacteriene evidente și eficiente.

Rezultatele experimentale demonstrează că prin metoda de coprecipitare descrisă se obțin pigmenti, pentru zugrăveli interioare sau exterioare, de calitate adecvată pentru aplicații industriale; singura problemă rămasă este modalitatea optimă de implementare a acestora la nivel industrial.

#### REFERENCES

1. J. Park, K. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J.Y. Kim, J.H. Park, N.M. Hwang and T. Hyeon, Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals, *Nature Materials*, 2004, **3** (12), 891.
2. M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito and T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier Science, New York, 2007.
3. A. P. A. Oliveira, J. -F. Hochepeid, F. Grillon and M. -H. Berger, Controlled Precipitation of Zinc Oxide Particles at Room Temperature, *Chemistry of Materials*, 2003, **15** (16), 3202.
4. W. K. Jung, H. C. Koo, K. W. Kim, S. Shin, So H. Kim, and Y. H. Park, Antibacterial Activity and Mechanism of Action of the Silver Ion in *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, **74** (7), 2171.
5. B. Du Ahn, H. S. Kang, J. H. Kim, G. H. Kim, H. W. Chang, and S. Y. Lee, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 093701.
6. P. Patnaik, *Dean's Analytical Chemistry Handbook*, 2<sup>nd</sup> ed. McGraw-Hill, New York, 2004.
7. D. Louer, J.P. Auffredic, J.I. Langford, D. Ciosmak, and J.C. Niepce, A precise determination of the shape, size and distribution of size of crystallites in zinc oxide by X-ray line-broadening analysis, *Journal of Applied Crystallography*, 1983, **16**, 183.
8. O. Cadar, C. Roman, L. Gagea, I. Cernica, and A. Matei, Modern materials with antimicrobial properties for construction finishing, *Romanian Journal of Materials*, 2007, **37** (4), 316.
9. O. Cadar, C. Roman, L. Gagea, I. Cernica, and A. Matei, Synthesis, characterization and optimum reaction conditions for nanostructured zinc oxide, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia*, 2009, LIV, 4, 117.
10. V. Burghilea, L. Boşnea, E. Tudorache, M. I. Popescu, G. Voicu, and C. Cristea, Antibacterial glazes based on tricalcium phosphate, *Romanian Journal of Materials*, 2008, **38** (1), 45.
11. T. Masaki, S. J. Kim, H. Watanabe, K. Mizamoto, M. Ohno, and K. H. Kim, Synthesis of nanosized ZnO powders prepared by precursor process, *J. Cer. Proces. Res.*, 2003, **4** (3), 135.

with ZnO standard and Fe/ZnO.

#### 3.3. Economic aspects

The proposed method, i.e., coprecipitation for the preparation of M/ZnO nanopowders is economic because the method described is simple and the used chemicals are inexpensive and non-toxic. Therefore, in present, the coprecipitation method for the production of M/ZnO nanopowders could be attractive for industrial production of nanopowders.

The realized antibacterial study demonstrates that the doping of ZnO with small amounts of Pt and Au enhances his antibacterial activity. So, the use of M/ZnO nanopowders [M = Au (1) and Pt (3)] will reduce the cost for the potential use of nano-ZnO in the protection of interior and exterior wall coverings in a variety of institutions, including healthcare, store/food processing and high performance paints and coatings.

#### 4. Conclusions

High-quality nanopowders can easily be obtained by the coprecipitation method. The optimum preparation conditions were 0.1 wt.% doping element, calcination temperature 400 °C and calcination time 4 h. As compared with the sol-gel method, the coprecipitation process uses relatively inexpensive inorganic raw materials and a simple process without organic solvents. Therefore, the coprecipitation method provides an excellent alternative in realizing large scale production of the nanopowders. Also, the Au/ZnO and Pt/ZnO nanopowders exhibited excellent antibacterial properties against *E. coli* and *S. faecalis*. The antibacterial effects against *E. coli* and *S. faecalis* were different because of the difference in the structures of the two investigated microorganisms. The antibacterial properties were greatly enhanced with prolonged contact time and increased dose of the antibacterial agents. The Fe/ZnO nanopowder does not have a bactericide effect on *E. coli* and *S. faecalis*.

Our results clearly illustrate the utility of coprecipitation method for producing high quality pigments for interior and exterior wall covering suitable for a diverse range of industries; it still remains to discover the best way of implementing them in the applications.

\*\*\*\*\*

12. S. Silver, in: *Bacterial Heavy Metal Detoxification and Resistance Approaches*, Mongkolsuk (Ed.), Plenum Press, New York, 1992.
13. Y. Onodera, T. Iwasaki, and A. Chatterjee, Bactericidal allophonic materials prepared from allophane soil, *Appl. Clay Sci.*, 2001, **18**, 123.



