

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

A61K 33/38 (2006.01)

A61K 33/06 (2006.01)

A61P 31/04 (2006.01)

B01J 20/12 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 1/50 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

A61K 33/38 (2025.01); A61K 33/06 (2025.01); A61P 31/04 (2025.01); B01J 20/12 (2025.01); B01J 20/233 (2025.01); C02F 1/281 (2025.01); C02F 1/288 (2025.01); C02F 1/50 (2025.01)

(21)(22) Заявка: 2024124818, 26.08.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.08.2024Дата регистрации:
05.05.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.08.2024

(45) Опубликовано: 05.05.2025 Бюл. № 13

Адрес для переписки:

308015, г.Белгород, ул. Победы, 85, НИУ
"БелГУ", Токтарева Татьяна Михайловна

(72) Автор(ы):

Везенцев Александр Иванович (RU),
Ярош Андрей Леонидович (RU),
Буханов Владимир Дмитриевич (RU),
Хмыров Алексей Владимирович (RU),
Тилинин Максим Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2522935 C1, 20.07.2014. RU
2429857 C2, 27.09.2011. CN 107282000 A,
24.10.2017. МИХАЙЛЮКОВА М. О. и др.
Утилизация отработанных фиксажных
растворов путем извлечения ионов серебра
бентонитовой глиной, Инновационные
подходы в решении современных проблем
рационального использования природных
ресурсов и охраны окружающей среды:
Сборник докладов (см. прод.)

(54) Способ получения антибактериального адсорбента

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в медицине при лечении огнестрельных, ожоговых и гнойных ран, а также с целью очистки питьевой воды от бактерий. Способ получения адсорбента с антибактериальными свойствами на основе бентонитовых глин включает модифицирование глины в растворе, содержащем ионы серебра, и сушку готового материала. Модифицирование глины проводят отработанным кислым фиксажным фотографическим раствором при массовом соотношении глина : фиксажный раствор 1:8-150 с последовательным добавлением 4-8 мл не менее 10 об.% водного раствора

аммиака, 5-10 мл не менее 40 масс.% водного раствора NaOH, 5-10 мл не менее 22 масс.% водного раствора сахарозы. Затем смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение не менее 20 мин, фильтруют выделившийся черный осадок, высушивают при комнатной температуре и измельчают на шаровой мельнице до размера частиц 250-500 нм. Изобретение позволяет получить адсорбент, способный подавлять рост Escherichia coli, устранить безвозвратную потерю серебра и нитратов за счет утилизации отработанных кислых фиксажных фотографических растворов, исключить

загрязнение промывных вод ионами серебра и нитрат-ионами. 4 табл., 3 пр.

(56) (продолжение):

Международной научно-технической конференции, Алушта, 03-07 июня 2019 года, ч. I, сс. 235-238.

R U 2 8 3 9 4 6 1 C 1

R U 2 8 3 9 4 6 1 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

A61K 33/38 (2006.01)*A61K 33/06* (2006.01)*A61P 31/04* (2006.01)*B01J 20/12* (2006.01)*C02F 1/28* (2006.01)*C02F 1/50* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

A61K 33/38 (2025.01); A61K 33/06 (2025.01); A61P 31/04 (2025.01); B01J 20/12 (2025.01); B01J 20/233 (2025.01); C02F 1/281 (2025.01); C02F 1/288 (2025.01); C02F 1/50 (2025.01)

(21)(22) Application: **2024124818, 26.08.2024**

(24) Effective date for property rights:
26.08.2024

Registration date:
05.05.2025

Priority:

(22) Date of filing: **26.08.2024**(45) Date of publication: **05.05.2025** Bull. № 13

Mail address:

**308015, g. Belgorod, ul. Pobedy, 85, NIU "BelGU",
Toktareva Tatyana Mikhajlovna**

(72) Inventor(s):

**Vezentsev Aleksandr Ivanovich (RU),
Iarosh Andrei Leonidovich (RU),
Bukhanov Vladimir Dmitrievich (RU),
Khmyrov Aleksei Vladimirovich (RU),
Tilinin Maksim Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia "Belgorodskii gosudarstvennyi
natsionalnyi issledovatel'skii universitet" (NIU
"BelGU") (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING ANTIBACTERIAL ADSORBENT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in medicine in treating gunshot, burn and purulent wounds, as well as for purifying drinking water from bacteria. Method of producing an adsorbent with antibacterial properties based on bentonite clay involves modifying clay in a solution containing silver ions and drying the ready material. Clay is modified with spent acidic photographic fixing solution with weight ratio clay :

fixing solution 1:8-150 with successive addition of 4-8 ml of not less than 10 vol.% aqueous ammonia solution, 5-10 ml of not less than 40 wt.% aqueous solution of NaOH, 5-10 ml of not less than 22 wt.%

aqueous solution of saccharose. Mixture is then heated on a boiling water bath for not less than 20 minutes. Released black precipitate is filtered, dried at room temperature and ground in a ball mill to particle size of 250-500 nm.

EFFECT: invention enables to obtain an adsorbent capable of inhibiting growth of *Escherichia coli*, eliminate irretrievable loss of silver and nitrates by recycling spent acidic fixing photographic solutions, prevent contamination of washing water with silver ions and nitrate ions.

1 cl, 4 tbl, 3 ex

RU
2 839 461

C1

RU
2 839 461
C1

Изобретение относится к области получения адсорбентов с антибактериальными свойствами на основе бентонитовых глин, модифицированных ионами серебра, которые могут быть использованы в традиционной и ветеринарной медицине при лечении огнестрельных, ожоговых и гнойных ран, а так же с целью очистки питьевой воды от бактерий.

Известен способ получения антимикробного препарата по патенту RU 2330673, (опубликовано 10.08.2008 г) биосовместимого с жидкостями и тканями организма животного и человека, включающий модифицирование Na-формы бентонитовой глины водными растворами солей серебра или меди. В начальной стадии модифицирования нативной бентонитовой глины ее обогащают ионами Na^+ путем обработки ее 3-10 масс.% водным раствором хлорида натрия с последующей промывкой и фильтрацией полученного полуфабриката, который модифицируют 10-20 масс.% раствором водорастворимых неорганических солей металлов серебра или меди в массовом соотношении бентонит : раствор 1 : (10-40), полученную суспензию выдерживают в течение 12-24 часов, далее модифицированную бентонитовую глину отмывают от солей металлов, не внедренных в кристаллическую решетку монтмориллонита, как основного минерала слагающего бентонитовую глину, фильтруют и измельчают до размера частиц 20-150 нм.

Недостатком данного способа является довольно трудоемкий процесс подготовки бентонита к модифицированию, т.к. используется метод перевода бентонита из кальциевой глины в Na-форму. Также многократно используется отмывка от избытка солей металлов и не внедренных в кристаллическую решетку монтмориллонита ионов Na^+ , Ag^+ , Cu^{2+} на различных стадиях процесса, что приводит к загрязнению промывных вод.

Известен способ получения антимикробного препарата по патенту US20120093907 (опубликован 2012 г.), согласно которому 1% масс. суспензию из наносиликатных пластин обрабатывают раствором нитрата серебра (AgNO_3) масс.% при соотношении

Ag^+ : глина равном 7 : 93. Добавляют 6-8 мл метанола. Химическое взаимодействие проводят при помощи ультразвукового воздействия на водяной бане при 70-80°C. Композит может быть использован для биомедицинских применений, например, для борьбы с инфекциями и лечения больных с ожогами кожного покрова.

Недостатком данного способа является необходимость предварительного получения наносиликатных пластин из слоистых глинистых минералов, что значительно влияет на продолжительность процесса и себестоимость продукта. Также используют метанол, который является ядовитым веществом. Содержание серебра в опытных образцах, определенное масс-спектрометрическим методом (ICP-MS), соответствует от 120 до 190 частей на миллиард.

Наиболее близким к заявляемому техническому решению по технической сущности и достигаемому техническому результату является способ получения материала с антибактериальными свойствами на основе бентонитовых глин (патент RU 2522935, опубликован 20.07.2014 г.), который включает следующие стадии: бентонитовую глину модифицируют в растворе, содержащем ионы серебра, а именно, водным раствором нитрата серебра с концентрацией 0,16-9,9 масс.% в массовом соотношении глина : водный раствор нитрата серебра 1:5 в течение 3-7 часов при температуре от 10°C до температуры кипения, затем промывают полученный материал дистиллированной водой до $\text{pH} \approx 5-6$, т.е. до полного удаления избытка нитрата серебра. После этого раствор отстаивают при комнатной температуре, декантируют и высушивают осадок

при температуре 20-160°C. Этот способ был выбран как прототип.

Недостатком данного способа является отмывка дистиллированной водой полученного материала от избытка нитрата серебра, что приводит к частичному вымыванию ионов серебра из полученного материала в связи с тем, что механизм связывания ионов металлов, в том числе и ионов серебра, на бентонитовых глинах основан на ионном обмене. Десорбция ионов металлов столь же велика сколь и адсорбция их на поверхности и в межпакетном пространстве монтмориллонита.

Поэтому отмывание полученного материала от избытка нитрата серебра приводит к загрязнению промывных вод ионами серебра и нитрат-ионами, что является экономически невыгодным и экологически нецелесообразным.

В основу настоящего изобретения положена задача расширения ассортимента способов получения адсорбентов с антибактериальными свойствами на основе бентонитовых глин, модифицированных ионами серебра.

Технический результат заключается:

- в высокой способности адсорбента, полученного предлагаемым способом, подавлять рост *Escherichia coli* за счет высвобождения ионов серебра с поверхности адсорбента и адсорбции микроорганизмов на поверхности адсорбционноактивного монтмориллонита, как основного минерала бентонитовой глины;
- в устранении безвозвратной потери серебра и нитратов, за счет утилизации отработанных кислых фиксажных фотографических растворов, содержащих ионы серебра и в исключении загрязнения промывных вод ионами серебра и нитрат-ионами, за счет отсутствия в предлагаемом способе признака «промывка полученного материала дистиллированной водой».

Поставленная задача решается следующим образом:

- на первом этапе смешивают бентонитовую глину с содержащим ионы серебра отработанным кислым фиксажным фотографическим раствором при массовом соотношении глина : фиксажный раствор 1 : (8-150), затем последовательно добавляют 4-8 мл не менее 10 об.% водного раствора аммиака, 5-10 мл не менее 40 масс.% водного раствора NaOH, 5-10 мл не менее 22 масс.% водного раствора сахарозы;
- на втором этапе производят модифицирование путем нагревания на кипящей водяной бане не менее 20 минут, затем выделившийся черный осадок отфильтровывают и высушивают при комнатной температуре, а после измельчают на шаровой мельнице до размера частиц 250-500 нм.

Содержание серебра в опытных образцах определяют микрорентгеноспектральным методом с использованием энергодисперсионного анализатора EDAX в сочетании со сканирующим электронным микроскопом Quanta 200 3D. Примеры, поясняющие сущность изобретения.

Пример 1: бентонитовую глину смешали с отработанным кислым фиксажным фотографическим раствором в массовом соотношении глина:фиксажный раствор 1: 150 и последовательно добавили 4 мл 10 об.% водного раствора аммиака, 5 мл 40 масс.% водного раствора NaOH, 5 мл 22 масс.% водного раствора сахарозы. Смесь в конической колбе нагрели на кипящей водяной бане в течение 20 минут, затем выделившийся черный осадок отфильтровали и высушили при комнатной температуре, а после измельчили на шаровой мельнице до размера частиц 250-500 нм. Содержание серебра в опытном образце составило 3,09 масс.%. Результаты элементного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Элементный состав экспериментального адсорбента по примеру 1.

Элемент	Содержание, %масс.
N	4,82
O	52,53
Na	4,39
Mg	0,52
Al	3,83
Si	7,64
S	18,47
K	0,85
Ca	0,2
Ti	0,53
Fe	3,13
Ag	3,09

Пример 2: бентонитовую глину смешали с отработанным кислым фиксажным фотографическим раствором в массовом соотношении глина:фиксажный раствор 1:8 и последовательно добавили 8 мл 10 об.% водного раствора аммиака, 10 мл 40 масс.% водного раствора NaOH, 10 мл 22 масс.% водного раствора сахарозы. Смесь в конической колбе нагрели на кипящей водяной бане в течение 20 минут, затем выделившийся черный осадок отфильтровали и высушили при комнатной температуре, а после измельчили на шаровой мельнице до размера частиц 250-500 нм. Содержание серебра в опытном образце составило 0,18 масс.%. Результаты элементного анализа представлены в таблице 2.

Таблица 2. Элементный состав экспериментального адсорбента по примеру 2.

Элемент	Содержание, %масс.
N	0,27
O	65,08
Na	6,7
Mg	1,02
Al	6,17
Si	11,14
S	1,2
K	1,84
Ca	0,73
Ti	0,9
Fe	4,77
Ag	0,18

Пример 3: бентонитовую глину смешали с отработанным кислым фиксажным фотографическим раствором в массовом соотношении глина:фиксажный раствор 1:8 и последовательно добавили 4 мл 10 об.% водного раствора аммиака, 5 мл 40 масс.% водного раствора NaOH, 5 мл 22 масс.% водного раствора сахарозы. Смесь в конической колбе нагрели на кипящей водяной бане в течение 20 минут, затем выделившийся черный осадок отфильтровали и высушили при комнатной температуре, а после измельчили на шаровой мельнице до размера частиц 250-500 нм. Содержание серебра в опытном образце составило 0,16 масс.%. Результаты элементного анализа представлены в таблице 3.

Таблица 3. Элементный состав экспериментального адсорбента по примеру 3.

Элемент	Содержание, %масс.
N	0,25
O	65,6
Na	6,4
Mg	1,11
Al	6,08
Si	11,53
S	1,01
K	1,95
Ca	0,64
Ti	0,97
Fe	4,3
Ag	0,16

Сравнение антибактериальной активности полученного по примеру 1 адсорбента (содержание серебра в опытном образце составляет 3,09 масс.%) с прототипом (содержание серебра составляет 0,14 масс.%) провели на примере эталонной тест-культуры *Escherichia coli* штамм ATCC 25922 DSM 1103. По классификации микробиологической безопасности *Escherichia coli* относится к условно-патогенным микроорганизмам (ПБА IV группы). Для сравнения подготовили 3 конические колбы, в каждую из которых добавили 100 мл питательной среды (1% раствор пептона) и простерилизовали в автоклаве. Таким же образом простерилизовали суспензии адсорбентов, полученные путем растворения 1г порошка в 10мл дистиллированной воды. Концентрации серебра в полученных суспензиях составили 3,09 мг/мл для полученного адсорбента и 0,14 мг/мл для прототипа. В асептических условиях в первую колбу добавили 1 мл суспензии экспериментального адсорбента, во вторую 1 мл суспензии адсорбента - прототипа, в третью ничего не добавляли, оставив ее как контроль. Затем в каждую колбу внесли взвесь *Escherichia coli* из расчета $1 \cdot 10^7$ КОЕ (Колониеобразующих единиц) на 1 мл среды. Культивацию провели в шейкере, при температуре 36°C в течение 12 часов.

Размножение бактерий определили, измеряя оптическую плотность среды на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ в начале и конце эксперимента. Рост кишечной палочки относительно контроля считали, как отношение разницы оптической плотности образца к разнице оптической плотности в контрольной колбе и умножали на 100% для перевода в процентный вид. Ингибирование роста бактерий считали, как отношение разницы оптической плотности контроля и образца к изменению оптической плотности контроля и умножали на 100% для перевода в процентный вид. Результаты определения антибактериальной активности по отношению к *Escherichia coli* представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты исследования антибактериальной активности прототипа и

экспериментального адсорбента.

5	Контроль	Прототип (содержание Ag в питательной среде 1,4 мкг/мл)	Экспериментальный адсорбент (содержание Ag в питательной среде -30,9 мкг/мл)
10	Значения оптической плотности на 0 час инкубации		
	0,061	0,145	0,121
	Значения оптической плотности на 12 час инкубации		
15	0,515	0,153	0,125
	Изменение оптической плотности		
	0,454	0,008	0,004
20	Рост относительно контроля, %		
	100	1,76	0,88
	Ингибирование роста бактерий, %		
25	0	98,24	99,12

Сравнение с прототипом показало, что полученный адсорбент способен угнетать рост и развитие условно-патогенной культуры *Escherichia coli*. Антибактериальный эффект сильнее эффекта запатентованного прототипа.

Себестоимость сорбентов рассчитывали по формуле

$$\frac{\text{общие затраты на реагенты в рублях}}{\text{количество полученного продукта в граммах}} \cdot 1 \text{ г экспериментального адсорбента стоит } 0,84 \text{ руб,}$$
 а 1 г прототипа 20,96 руб, что в 25 раза больше.

Приведенный пример является подтверждением осуществимости заявленного способа и достижения поставленной задачи. Предлагаемый способ позволяет получать адсорбент, на основе бентонитовой глины и отработанных кислых фиксажных фотографических растворов, обладающий антибактериальными свойствами по отношению к *Escherichia coli*. Данные позволяют сделать вывод о том, что полученный адсорбент проявляет бактериостатический эффект и его себестоимость будет в 25 раз ниже себестоимости адсорбента получаемого в прототипе за счет использования при его производстве более дешевых компонентов. Так же предложенный способ позволяет с пользой утилизировать отработанный кислый фиксажный фотографический раствор.

Предлагаемый способ позволяет получать адсорбент, обладающий антибактериальным эффектом по отношению к *Escherichia coli*.

(57) Формула изобретения

Способ получения адсорбента с антибактериальными свойствами на основе бентонитовых глин, включающий модифицирование глины в растворе, содержащем

ионы серебра, и сушку готового материала, отличающийся тем, что модифицирование глины производят отработанным кислым фиксажным фотографическим раствором при массовом соотношении глина : фиксажный раствор 1:8-150 с последовательным добавлением 4-8 мл не менее 10 об.% водного раствора аммиака, 5-10 мл не менее 40 масс.% водного раствора NaOH, 5-10 мл не менее 22 масс.% водного раствора сахарозы, с последующим нагреванием на кипящей водяной бане в течение не менее 20 мин и фильтрацией выделившегося черного осадка с последующим высушиванием при комнатной температуре и измельчением на шаровой мельнице до размера частиц 250-500 нм.

10

15

20

25

30

35

40

45