

Materiały sorpcyjne wykorzystywane w maskach ochronnych

Paulina Nowicka, Marta Orciuch, Sandra Orylska, Sandra Rosa, Dominika Sołtyszewska,
Natalia Łukasik

Katedra Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych, Wydział Chemiczny,
Politechnika Gdańska

Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

e-mail: natalia.lukasik@pg.edu.pl

Infekcje wirusowe od zawsze stanowią zagrożenie dla zdrowia ludzi ze względu na ich skutki i nawracający charakter. Wraz z rozwojem medycyny i techniki opracowane zostały skuteczne metody walki z wieloma wirusami, jednak rozwój społeczeństw i idący za tym wzrost stopnia globalizacji niosą za sobą pewne konsekwencje. Świat obecnie próbuje poradzić sobie z epidemią COVID-19, którą wywołał wirus SARS-CoV-2, przenoszony drogą kropelkową. Pomimo, że wirus po raz pierwszy pojawił się w Chinach, to rozprzestrzenił się stosunkowo szybko, powodując epidemię na całym niemalże globie. Innym istotnym problemem związanym z rozwojem społecznym jest, występujące szczególnie w krajach wysoko zindustrializowanych, duże stężenie pyłów w powietrzu. Narażenie na działanie pyłu zawieszonego (PM - particulate matter) znacząco wpływa na stan zdrowia społeczeństwa, przyczyniając się do chorób układu oddechowego i układu krążenia, a w konsekwencji do zgonów. Szczególnie niebezpieczne dla człowieka są PM 2.5, które mogą być transportowane przez płuca do krwi, ze względu na swoje niewielkie rozmiary. Jednym z zalecanych i akceptowalnych sposobów ochrony przed wirusami i pyłami zawieszonymi w powietrzu jest stosowanie środków ochrony osobistej, do których należą między innymi maseczki ochronne. Można wyróżnić maski jednorazowe i wielokrotnego użytku. Do masek jednorazowych zalicza się przede wszystkim maski chirurgiczne, respiratory N95 oraz respiratory KN95. Z kolei maski wielokrotnego użytku obejmują komercyjne lub wykonane samodzielnie maski z tkaniny, a także półmaski lub maski pełnotwarzowe do użytku przemysłowego z dołączonymi filtrami naboowymi. Każde z wyżej wymienionych rozwiązań ma pełnić funkcję ochronną przed zanieczyszczeniami powietrza, ale również przed patogenami. W zależności od zastosowanego projektu technicznego oraz materiałów, można uzyskać odpowiednią zdolność filtrującą, a tym samym pewien poziom ochrony przed

zanieczyszczeniami. W powstrzymaniu chorób zakaźnych skuteczne jest noszenie maseczek i z tego względu, stało się ono nową normą w walce z epidemią.

Sposób przenikania aerozoli przez materiał masek ochronnych w dużej mierze zależy od rozmiaru cząstek [1]. Można wyróżnić takie mechanizmy jak: sedymentacja grawitacyjna, dyfuzja, bezwładne uderzenia, przechwycenie czy przyciąganie elektrostatyczne [2]. Sedymentacja polega na opadaniu cząstek o rozmiarach od 1 do 10 μm . Gdy bezwładność cząstek wzrasta, to cząstka zaczyna poruszać się początkowo w kierunku zgodnym z kierunkiem przepływu powietrza. Duża bezwładność cząstek sprawia, że nie są one w stanie poruszać się wokół włókna, przez co z nim zderzają się i przylegają do niego. Za pomocą tego mechanizmu możliwe jest usunięcie cząstek o średnicy powyżej 1 μm [3]. Mechanizm przechwycenia różni się tym, że cząstka przez cały czas porusza się zgodnie ze strumieniem przepływającego powietrza. W ten sposób można wychwytywać cząstki o średnicy do 0,6 μm [4]. Proces dyfuzji skuteczny jest do usuwania cząstek nawet poniżej 0,2 μm . Cząstka poruszająca się po nieokreślonym torze ma duże prawdopodobieństwo zderzenia się z materiałem włókna. Mniejsze jak i większe cząstki usuwane są za pomocą oddziaływań elektrostatycznych. Mechanizm ten polega na wchłanianiu przez naładowanie elektrycznie włókna cząstek o przeciwnym ładunku elektrycznym [3].

Celem niniejszej pracy jest przegląd wybranych, dostępnych na rynku rodzajów filtrów stosowanych w maskach ochronnych oraz przedstawienie nowych rozwiązań mających szansę na realne zastosowania.

1. Filtry powietrza

Obecnie istniejące komercyjne filtry powietrza do wychwytywania cząstek stałych składają się głównie z maty z losowo ułożonych włókien polimerowych lub włókna szklanego o średnicach od kilku do kilkudziesięciu mikronów. Filtry te działają na zasadzie pasywnego wychwytywania cząstek stałych, co w dużym stopniu zależy od porowatej struktury membrany włóknistej. Aby osiągnąć wysoką skuteczność usuwania, potrzebne są grube warstwy gęsto upakowanych włókien, co tym samym działa na niekorzyść przepuszczalności powietrza. Niedawno opracowano szereg nowatorskich filtrów membranowych, zbudowanych z nanowłókien polimerowych, do oczyszczania cząstek stałych o zwiększonej wydajności i atrakcyjnych właściwościach, takich jak mniejsze średnice włókien, większa powierzchnia właściwa, niski opór powietrza i przezroczystość, przy czym filtry te są lekkie i mają sfunkcjonalizowane powierzchnie aktywne umożliwiające efektywne wychwytywanie cząstek poprzez oddziaływania międzycząsteczkowe [5, 6]. Filtry stanowiąc mogą też

materiały porowate, wśród których najczęściej wykorzystywane są węgle aktywne. Dużo uwagi poświęca się też ostatnio opracowaniu filtrów na bazie porowatych struktur metaloorganicznych (MOF) [7, 8].

1.1 Membrany z nanowłókien polimerowych

Kluczowymi czynnikami wpływającymi na działanie filtrów powietrza są: średnica włókien, grubość membrany i przepuszczalność powietrza. Gdy średnica włókna zostanie zmniejszona do nanoskali, skuteczność usuwania cząstek stałych może zostać znacznie poprawiona dzięki zwiększonej powierzchni właściwej i dużej porowatości, a tym samym można zmniejszyć grubość membrany, aby zapewnić niski opór powietrza [9]. Spośród wszystkich metod wytwarzania membran nanowłóknistych, najpowszechniej stosowaną i wszechstronną techniką jest elektroprzędzenie. W tej metodzie przez naładowany elektrycznie strumień roztworu polimeru wytwarzane są ciągłe nanowłókna. Ze względu na dużą powierzchnię właściwą i silnie połączoną ze sobą porowatą sieć, membrany elektroprzędzone były szeroko stosowane do uzdatniania wody, zastosowań biomedycznych, a ostatnio zaczęto je wykorzystywać do oczyszczania powietrza [1, 10]. W porównaniu z istniejącymi komercyjnymi filtrami powietrza wykonanymi z grubych warstw mikronowych włókien, które równoważą opór powietrza i skuteczność filtrowania, membrany otrzymane z nanowłókien charakteryzują się dobrą przezroczystością optyczną (do 90%), wysoką skutecznością filtracji (> 95%) i niewielką wagą [11]. Membrany w postaci przezroczystego, cienkiego filtru mogą być stosowane do oczyszczania powietrza w pomieszczeniach lub być wbudowane w istniejące maski osobiste. Opracowano szereg elektroprzędzonych membran z nanowłókien o różnej chemii powierzchni i właściwościach mechanicznych lub termicznych z polimerów lub kompozytów polimerowych, takich jak np.: poliuretany [12], poliwęglany [13], politetrafluoroetylen [14], polibenzimidazol [15] czy polipropylen/polietylen [16].

1.2 Filtry na bazie węgla aktywnego

Węgiel aktywny to materiał, który wyróżnia się wysoką porowatością, co przekłada się na zwiększenie powierzchni właściwej materiału. Na jego powierzchni występuje wiele grup funkcyjnych (m.in. hydroksylowe, karboksylowe, ketonowe), które w łatwy sposób mogą oddziaływać z różnymi związkami chemicznymi. Dzięki dużej powierzchni właściwej i łatwości oddziaływania z innymi związkami węgiel aktywny wykorzystywany jest powszechnie jako adsorbent [17, 18]. Jedną z ważniejszych właściwości węgla aktywnego jest również możliwość skutecznego usuwania patogenów. Odbywa się to dzięki

oddziaływaniom elektrostatycznym występującymi pomiędzy pochewką ogona patogenu, a powierzchnią węgla. Dzięki łatwości pochłaniania wirusów czy bakterii węgiel aktywnych znalazł zastosowanie jako filtr w maseczkach ochronnych. Efektywność filtrowania w takich maseczkach wynosi około 95% [19, 20]. Węgiel posiada zdolność wychwytywania bardzo małych cząsteczek (od średnicy 0,3 mikronów). Jest przyjazny środowisku, a jego obecność nie ma wpływu na utrudnienia związane z oddychaniem.

Filtr z węglem aktywnym wykorzystuje się powszechnie w produkcji maseczek, które aktualnie pomagają w prewencji przez wirusem SARS-CoV-2. Na przykładzie tego patogenu można stwierdzić, że jego adsorpcja zachodzi poprzez oddziaływania występujące pomiędzy wirusem, a grupami funkcyjnymi, takimi jak grupy karboksylowe i aminowe, występującymi w strukturze węgla aktywnego. Maseczka, która została wyposażona w filtr węglowy pomaga w skutecznym pozbyciu się wirusa, przy jednoczesnej absorpcji wilgoci powstałej wskutek oddychania. Usunięcie patogenu następuje w wyniku obecności jonów o ładunku dodatnim, które zaburzają działanie błony patogenu, w wyniku czego traci ona integralność z bardzo ważnymi do funkcjonowania białkami, co ostatecznie prowadzi do rozpadu komórki patogenu. Filtr aktywny na bazie węgla aktywnego cechuje wysoka efektywność wychwytywania, a następnie usuwania patogenu, pod warunkiem że maseczka wyposażona w taki filtr jest noszona w prawidłowy sposób [20, 21].

1.3 Filtry na bazie MOF

Struktury metaloorganiczne (MOF) to klasa porowatych materiałów krystalicznych, które składają się z kationów metali przejściowych i skoordynowanych z nimi wielokleszczowych ligandów organicznych. Dzięki dużej porowatości, regulowanej wielkości porów, bogatej funkcjonalności i dobrej stabilności termicznej, MOF są bardzo obiecujące w zastosowaniach jako materiały filtracyjne [2]. Struktury MOFs mogą być wprowadzane do materiałów tekstylnych, takich jak bawełna, dzięki czemu mogą być wykorzystane w maseczkach ochronnych. W zależności od rodzaju występujących w MOFs jonów metali i ligandów organicznych, materiały te mogą wykazywać właściwości przeciwdrobnoustrojowe [4, 7]. Dotychczas znanych jest kilka dróg otrzymywania materiałów sorpcyjnych, wśród których jako najistotniejsze wymienia się elektroprzędzenie, syntezę *in situ* na materiale, czy też prasowanie na gorąco. W stosunku do materiałów niemodyfikowanych, wprowadzenie struktur MOFs do filtrów lub tekstyliów może polepszyć efektywność filtracji nawet do 50%. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń w postaci pyłów zawieszonych, pomimo dość wysokiego spadku ciśnienia na filtrze, może sięgać aż 99,9%. Dla przykładu, w przypadku

filtrów celulozowych modyfikowanych imidazolowymi układami krystalicznymi (ZIF-8@CF), wydajność filtracji cząstek o rozmiarach 0,3 μm i 0,5 μm wyniosła odpowiednio 98,36% i 99,94% przy spadku ciśnienia wynoszącym 134 Pa, a zdolność do adsorpcji azotu, w porównaniu do niemodyfikowanych filtrów celulozowych, wzrosła dwudziestokrotnie [22]. Zwiększenie efektywności filtra tłumaczona jest innym mechanizmem usuwania niż, tak jak w przypadku materiałów niemodyfikowanych, dopasowanie geometryczne i dyfuzja. Niewątpliwym udziałem w polepszeniu zdolności filtracyjnej ma występowanie oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy cząstkami PM o charakterze polarnym oraz dodatnio naładowanymi strukturami metaloorganicznym. Oddziaływania pomiędzy cząstkami pyłu a silnie polarnymi grupami funkcyjnymi w strukturach MOFs dodatkowo przyczyniają się do wiązania cząstek w wolnych przestrzeniach porowatych struktur. Co więcej, modyfikacja powierzchni MOFs za pomocą polarnych grup funkcyjnych może przyczynić się do wiązania cząstek o rozmiarach większych niż rozmiary porów. Kolejną zaletą modyfikowanych filtrów stanowi wysoka porowatość, która przyczynia się do znacznego rozwinięcia powierzchni dostępnej dla adsorbowanych cząstek.

2. Rozwój masek o działaniu przeciwdrobnoustrojowym

Chociaż maski na twarz mogą stanowić pewną formę ochrony przed patogenami przenoszonymi drogą powietrzną i kropelkową, dostającymi się do dróg oddechowych przez usta i nos, to kontakt z zewnętrzną warstwą maski, podczas regulacji, zdejmowania, a nawet usuwania maski, może mimo wszystko skutkować samozaszczepieniem drobnoustrojów chorobotwórczych. Mikroorganizmy (lub bioaerozole), takie jak bakterie, wirusy i grzyby w powietrzu, mogą przylegać do powierzchni filtra, pozostać żywotnymi i mogą rozmnażać się w środku filtrującym, co stwarza ryzyko drugiego skażenia w powietrzu. Co więcej, nagromadzenie mikroorganizmów w filtrze blokuje również sam filtr, co prowadzi do zmniejszenia objętości wentylacji i pogorszenia stanu filtra. Niedawne badania wykazały, że wirus SARS-CoV-2 może pozostawać zakaźny na zewnętrznej warstwie maski chirurgicznej nawet po 6 dniach [23]. Ponadto, nawet przypadkowe dotknięcie powierzchni przez zaledwie 5 sekund może spowodować przeniesienie pewnej ilości drobnoustrojów zakaźnych do rąk [24]. Dlatego tak ważna jest dezynfekcja masek, zwłaszcza wielokrotnego użytku. Maski z tkaniny można dezynfekować poprzez mycie detergentami i wybielaczami, natomiast maski chirurgiczne i N95 można dezynfekować za pomocą promieniowania UV lub obróbki cieplnej. Użyteczne w zmniejszeniu ryzyka zakażenia mogą być maski o działaniu przeciwbakteryjnym, na powierzchni których mogą być niszczone lub dezaktywowane

drobnoustroje zakaźne [25, 26]. Niezwykle przydatne w tym przedsięwzięciu mogą być antybakteryjne materiały filtrujące powietrze. Alternatywnie, maski można również traktować lub powlekać środkami przeciwbakteryjnymi. Wiele klas środków przeciwdrobnoustrojowych, w tym nanocząsteczki metali, związki organiczne, a nawet zwykła chemia gospodarcza, wykazało działanie przeciwbakteryjne w maskach. Warto zauważyć, że kilka z tych masek jest obecnie dostępnych w handlu [1].

2.1 Wykorzystanie ekstraktów produktów naturalnych

Ekstrakty produktów naturalnych były szeroko badane jako środki przeciwdrobnoustrojowe do filtrów powietrza ze względu na ich wysoką aktywność przeciwdrobnoustrojową, niską toksyczność, niski koszt i łagodność dla środowiska. Toksyczność mikrobiologiczna ekstraktów produktów naturalnych jest generalnie przypisywana flawonoidom, które zabijają drobnoustroje poprzez uszkodzenie funkcji błony komórkowej i hamowanie gyrazy DNA. Ekstrakty ziołowe, takie jak np. olejki z drzewa herbacianego mogą być rozpylone na powierzchni włóknistego filtra polimerowego w celu uzyskania właściwości przeciwdrobnoustrojowych. Możliwe jest także zaabsorbowanie olejków eterycznych na węglu aktywnym. Przykładowo, nanowłókna wykonane z węgla aktywnego oraz olejku cytrynowego charakteryzują się lepszymi właściwościami antybakteryjnymi niż nanowłókna zawierające wyłącznie olejek cytrynowy [27]. Jednak rzeczywiste zastosowanie olejków eterycznych jest nadal problemem, z uwagi na ich lotność i trwałość. Na ich działanie przeciwbakteryjne może wpływać bowiem temperatura lub degradacja w wyniku naturalnego procesu utleniania.

Polifenole herbaty posiadają właściwości przeciwwirusowe ze względu na zdolność katechiny, teaflawiny i ich pochodnych do uszkodzania błon wirusowych i wiązania się z wirusowymi kwasami nukleinowymi, hamując replikację wirusów grypy A (H1N1 i H3N2) i B [1].

2.2 Nanocząstki metali i ich związków

Nanocząstki metali i ich związki wzbudzają ogromne zainteresowanie jako silne środki przeciwdrobnoustrojowe ze względu na ich wysoki stosunek powierzchni do objętości [28]. Do otrzymywania filtrów mogą być wykorzystane m.in. srebro w postaci nanocząstek lub w formie soli, tlenek tytanu, tlenek cynku lub tlenek glinu [29, 30]. Srebro i jego związki mają szerokie spektrum działania przeciwbakteryjnego i są szeroko stosowane jako powłoki do wyrobów medycznych [31]. Również miedź i tlenek miedzi ze względu na silne

właściwości biobójcze zostały wykorzystane przy produkcji tekstyliów i innych produktów o właściwościach przeciwbakteryjnych i przeciwwirusowych [32]. Maski zawierające nanocząstki miedzi nie powodowały podrażnień skóry ani zatrucia poprzez wdychanie lub spożycie śliny. Dostępnym w handlu przykładem jest maska chirurgiczna NBC Meshtec Cufitec®, która zawiera 0,5% wag. CuI w warstwach zewnętrznych [1]. Cupron Inc. produkuje maski wielokrotnego użytku wykonane z bawełny i opatentowanego poliestru Cupron®, zawierającego nanocząstki Cu_xO osadzone we włóknach Rayon [33]. Maski wielokrotnego użytku z dzianiny miedzianej Copperline produkowane z opatentowanych włókien miedzianych LSK FineTex wykazują >92,3% skuteczność filtracji wirusów i cząstek stałych, która została zwiększona do 99% z filtrem HEPA (jednak produkt nie nadaje się do ponownego użycia) i >99% redukcji bakterii po 60 minutach [34]. Copper Clothing Ltd. produkuje maski wielokrotnego użytku wypełnione miedzią KN99 [35]. Kilku innych producentów włókien miedzianych, na przykład CuTEC®, Kuhn Copper Solutions i CoureTex® nawiązało współpracę z producentami odzieży lub samodzielnie wyprodukowało maski zawierające miedź. Nanocząsteczki miedzi są silnymi środkami bakteriobójczymi dla szerokiego spektrum mikroorganizmów. Niedawno wykazano, że są skuteczne przeciwko COVID-19 [1]. Mechanizm działania przeciwwirusowego nanocząstek miedzi związany jest z ich powinowactwem do DNA, prowadzącym do jego denaturacji. W przypadku komórek eukariotycznych (ludzkich) oddziaływania nanocząstek miedzi z DNA są ograniczone ze względu na obecność chroniącego DNA jądra komórkowego. Dzięki odpowiednim technologiom skutecznego osadzania nanocząstek miedzi na włóknistej matrycy filtra można oczekiwać większego postępu w zakresie wykorzystania nanocząstek miedzi jako powłoki przeciwdrobnoustrojowej w filtrach powietrza [1,32].

2.3 Ciągły rozwój maseczek

Atrakcyjnym materiałem dla zastosowań w maskach ochronnych jest także grafen i jego kompozyty, które wykazują działanie przeciwdrobnoustrojowe i dodatkowo mogą nadawać powierzchni materiału właściwości superhydrofobowe i fototermiczne. Powierzchnia maski pokrytej grafenem może skutecznie odpychać napływające kropelki wody, a pod wpływem światła słonecznego może osiągać temperaturę 80°C, co umożliwia samosterylizację. Tego typu materiały można poddać dalszemu recyklingowi [1].

Obecna sytuacja epidemiologiczna spowodowała dynamiczny rozwój badań w zakresie efektywnych sorbentów wykorzystywanych w maskach ochronnych. Coraz więcej uwagi

poświęca się nie tylko filtrom pełniącym rolę ochrony pasywnej, ale także materiałom o działaniu przeciwdrobnoustrojowym.

Literatura

- [1] M. H. Chua, W. Cheng, S. S. Goh, J. Kong, B. Li, J. Y. C. Lim, L. Mao, S. Wang, K. Xue, L. Yang, E. Ye, K. Zhang, W. C. D. Cheong, B. H. Tan, Z. Li, B. H. Tan, X. J. Loh, *Research* **2020**, DOI: 10.34133/2020/7286735
- [2] S. Qiu, M. Xue, G. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **43**, **2014**, 6116–6140
- [3] Y. Chen, S. Zhang, S. Cao, *Adv. Mater.* **29**, **2017**, DOI: 10.1002/adma.201606221
- [4] M. Shen, F. Forghani, X. Kong, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **19**, **2020**, 1397–1419
- [5] S. Asadi, A.S. Wexler, C.D. Cappa, *Sci. Rep.* **9**, **2019**, 1–10
- [6] S. Rengasamy, B. Eimer, R.E. Shaffer, *Ann. Occup. Hyg.* **54**, **2010**, 789–798
- [7] G. Wyszogrodzka, B. Marszałek, B. Gil, P. Dorożyński, *Drug Discov. Today* **21**, **2016**, 1009–1018
- [8] P. Li, J. Li, X. Feng, *Nat. Commun.* **10**, 2177, **2019**, 1-10
- [9] S. Feng, D. Li, Z. X. Low, *J. Membr. Sci.* **531**, **2017**, 86–93
- [10] C. Liu, P. C. Hsu, H. W. Lee, *Nat. Commun.* **6**, **2015**, 1-9
- [11] W. C. Hinds, *Aerosol Technol.*, **1999**, 72-85
- [12] W. Liang, Y. Xu, X. Li, *Nanoscale Res. Lett.* **14**, 361, **2019**, 1-9
- [13] Q. Li, Y. Xu, H. Wei, X. Wang, *RSC Adv.* **6**, **2016**, 65275-65281
- [14] H. Xu, W. Jin, F. Wang, *RSC Adv.* **8**, 67, **2018**, 38245–38258
- [15] S. Lee, A. R. Cho, D. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, **2018**, 2750–2757
- [16] J. Liu, X. Zhang, H. Zhang, *RSC Adv.* **7**, **2017**, 43879–43887
- [17] Z. Daud, S.E.A. Rahman, H. Awang, M.H. Abubakar, M. B. Ridzuan, H. A. Tajarudin, *Int. J. Integr. Eng.* **10**, **2018**, 105–109
- [18] K. Khayan, T. Anwar, S. Wardoyo, W. L. Puspita, *J. Toxicol.*, 2019, **2019**, 1–7
- [19] J. T. Cookson, *J. Am. Water Works Assoc.* **61**, **1969**, 52–56
- [20] M.S. Reza, K. Hasan, S. Afroze, M.S.A. Bakar, J. Taweekun, A.K. Azad, *Int. J. Integr. Eng.* **12**, **2020**, 233-244
- [21] D. Pradhan, P. Biswasroy, P. Kumarnaik, G. Ghosh, G. Rath, *Arch. Med. Res.* **51**, **5**, **2020**, 363-374
- [22] S. Ma, M. Zhang, J. Nie, B. Yang, S. Song, P. Lu, *Cellulose* **25**, **2018**, 5999–6010
- [23] A. W. H. Chin, J. T. S. Chu, M. R. A. Perera, *The Lancet Microbe*, **1**, **2020**, e10, DOI:10.1016/S2666-5247(20)30003-3
- [24] B. Bean, B.M. Moore, B. Sterner, L.R. Peterson, D.N. Gerding, H.H. Balfour Jr., *J. Inf. Dis.* **146**, **1982**, 47–51
- [25] J.S. Smith, H. Hanseler, J. Welle, R. Rattray, M. Campbell, T. Brotherton, T. Moudgil, T.F. Pack K. Wegmann, S. Jensen, J. Jin, C.B. Bifulco, S.A. Prahl, B.A. Fox, N.L. Stucky, *J. Clin. Transl. Sci.* **2020**, 1-5
- [26] M.M. Weiss, P.D. Weiss, D.E. Weiss, J.B. Weiss, *Am. J. Public Health* **97**, **2007**, 32–37
- [27] B.C. Son, C.H. Park, C.S. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **20**, **2020**, 4376–4380
- [28] A. Baranwal, A. Srivastava, P. Kumar, V.K. Bajpai, P.K. Maurya, P. Chandra, *Front. Microbiol.* **9**, **2018**, 422

- [29] J.W. Chen, G.W. M. Lee, K.J. Chen, S.H. Yang, *Aerosol Air Qual. Res.* 16, **2016**, 2198–2207
- [30] Y. Li, P. Leung, L. Yao, Q. W. Song, E. Newton, *J. Hosp. Infect.* 62, **2006**, 58–63
- [31] J. H. Jung, G. B. Hwang, J. E. Lee, G. N. Bae, *Langmuir* 27, **2011**, 10256–10264
- [32] G. Borkow, J. Gabbay, *Curr. Med. Chem.* 12, **2015**, 2163-2175
- [33] J. Gabbay, US Patent 8741197, **2014**
- [34] J. W. Kim, US Patent 102000730B1, **2019**
- [35] Copper Clothing Ltd, US Patent 201819857D0, **2019**