



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2023 00290

(22) Data de depozit: 09/06/2023

(41) Data publicării cererii:

29/11/2023 BOPI nr. 11/2023

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICĂ TEHNICĂ - IFT IAȘI, BD.PROF.
DIMITRIE MANGERON NR.47, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:

• HEREA DUMITRU-DANIEL, ȘOS.REDIU
NR.6 A, BL.482 E, SC.B, ET.4, AP.17, IAȘI,
IS, RO;
• LUPU NICOLETA, ȘOS. NAȚIONALĂ
NR.42B, BL.A1, SC.D, ET.4, AP.3, IAȘI, IS,
RO;
• CHIRIAC HORIA, STR. ALEXANDRU
VLAHUȚĂ NR. 7B, SC.A, ET. 2, AP. 9, IAȘI,
IS, RO;
• STOIAN GEORGE, STR. VASILE LUPU
NR. 114, BL. A3, SC. 1, ET. 3, AP. 15, IAȘI,
IS, RO;

• DRAGOȘ- PÎNZARU OANA- GEORGIANA,
STR.DECEBAL, NR.18, BL.C2, SC.B, AP.9,
IAȘI, IS, RO;
• BUEMA GABRIELA, BD.DACIA, NR.14,
BL.SB3, ET.8, AP.25, IAȘI, IS, RO;
• STAVILĂ CRISTINA, ȘOS.BUCIUM,
NR.55K, BL.C1, SC.A, ET.5, AP.9, IAȘI, IS,
RO;
• GRIGORAȘ MARIAN, ȘOS.NICOLINA,
NR.14, BL.941, ET.1, AP.2, IAȘI, IS, RO;
• LĂBUȘCĂ LUMINIȚA, STR.HAN TĂȚAR
NR.2, BL.360, SC.C, ET.8, AP.23, IAȘI, IS,
RO;
• ZARĂ CAMELIA MIHAELA, STR.
BRADULUI, NR.3, BL.907, TR.5, ET.3,
AP.11, IAȘI, IS, RO;
• MINUTI ANCA EMANUELA, SAT
PRAJESTI, COMUNA PRAJESTI, BC, RO;
• ABABEI GABRIEL, STR. BRADULUI
NR.12, SAT VALEA LUPULUI, COMUNA
VALEA LUPULUI, IS, RO;
• GHERCĂ DANIEL, STR.PANAIT DONICI,
BL.5, SC.D, ET.4, AP.52, ROMAN, NT, RO

(54) METODĂ ECOLOGICĂ DE PREPARARE DE NANOPARTICULE CAVITARE DE METAL NOBIL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu ecologic/verde pentru obținerea de particule cavitare de aur sau de argint cu dimensiuni nanometrice și/sau micrometrice, stabilizate la suprafață cu compuși naturali pornind de la nanoparticule de tip core - shell (mieș - manta/înveliș), în care mieșul este magnetic iar învelișul/mantaua este formată dintr-un strat nanometric sau micrometric de metal nobil, nanostructurile cavitare fiind recomandate pentru aplicații precum bateriile litiu - ion, cataliză, transport de medicamente, senzori, tratarea apei, nanoreactoare și celule solare cu pigment fotosensibil. Procedeu conform invenției constă în supunerea nanoparticulelor core - shell unui proces de corodare/dizolvare cu un extract din suc de lămâie sau alt extract acid rezultat dintr-un produs natural într-o concentrație

cuprinsă între 1...100% în soluția de corodare/ dizolvare, proces în urma căruia mieșul magnetic este dizolvat, parțial sau total, fie mai lent la temperatura camerei, fie mai rapid la temperaturi cuprinse între 60...100°C, cu menținerea în stare nedizolvată a învelișului de metal nobil în timpul procesului de corodare/dizolvare, urmat de spălarea succesivă cu apă a particulelor cavitare, în combinație cu procese de ultracentrifugare și redispersarea produsului final în apă sau în alte soluții pe bază de apă, eventual sub influența ultrasunetelor.

Revendicări: 5

Figuri: 9

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



METODĂ ECOLOGICĂ DE PREPARARE DE NANOPARTICULE CAVITARE DE METAL NOBIL

Autori: Dumitru-Daniel Herea, Nicoleta Lupu, Horia Chiriac, George Stoian, Oana-Georgiana Dragoș-Pînzaru, Gabriela Buema, Cristina Stăvilă, Marian Grigoraș, Luminița Lăbușcă, Camelia Mihaela Zară, Anca Emanuela Minuti, Gabriel Ababei, Daniel Gherca

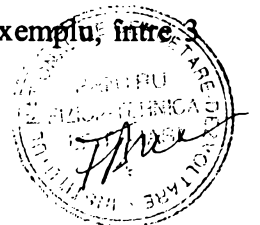
DESCRIEREA INVENȚIEI

Invenția se referă la o metodă ecologică de sinteză de particule de metal nobil cavitare, funcționalizate la suprafață cu molecule naturale. Metoda presupune acoperirea individuală a unor nanoparticule magnetice cu un metal nobil pentru a forma o particulă de tip "core-shell" (miez-înveliș), amestecarea nanoparticulelor core-shell cu un compus acid organic natural și îndepărtarea totală sau parțială a miezului magnetic pentru a obține nanoparticule de metal nobil cavitare acoperite cu molecule naturale biocompatibile. În esență, prepararea nanoparticulelor cavitare presupune patru etape principale: (a) sinteza particulelor magnetice cu rol de suport de sacrificiu; (b) acoperirea particulelor magnetice cu stratul de metal nobil; (c) dizolvarea miezului magnetic cu ajutorul extractului acid organic natural; (d) îndepărtarea produșilor de dizolvare și a excesului de acid prin spălări repetate și centrifugare.

Nanostructurile cavitare prezintă o anumită porozitate a stratului de metal nobil care permite astfel trecerea acidului natural către miezul magnetic. Prin porii stratului de metal pot trece și diferite alte molecule organice, incluzând liganzi, agenți tensioactivi și medicamente, care pot fi absorbite în cavitare, oferind compusului caracteristici multifuncționale. În plus, dacă miezul magnetic al nanoparticulelor cavitare rezultate este complet dizolvat, atunci acestea vor fi lipsite de proprietățile magnetice specifice miezului. În caz contrar, nanoparticulele cavitare își păstrează proprietățile magnetice oferite de miezul magnetic parțial dizolvat, însă diminuate proporțional cu gradul de corodare al acestuia.

În diferite cazuri, diametrul particulelor cavitare poate varia între 5 nm și 100 nm, putând atinge dimensiuni micrometrice, de ex., 20 μm, în funcție de dimensiunea miezurilor magnetice de sacrificiu.

Particulele magnetice pot fi de natură feromagnetică, ferimagnetică sau antiferomagnetică. În unele cazuri, miezul magnetic poate fi format din magnetită, maghemită, hematită, ferihidrită, wustită, lepidocrocită, goethită, fier, nichel, cobalt, ferită de nichel, ferită de mangan. Miezul magnetic al particulei poate avea un diametru cuprins, de exemplu, între 3 nm și 10 μm.



Învelișul de metal nobil poate avea o grosime cuprinsă între 1 nm și 5 μm . În cele mai multe cazuri, grosimea poate varia între 2 nm și 20 nm. În unele situații, nanoparticula poate fi activată de o zonă reactivă a unei biomolecule, de exemplu o grupare tiol în cazul nanoparticulelor de aur.

Miezul magnetic poate fi parțial sau complet îndepărtat cu un extract acid de lămâie. Biomoleculele furnizate de sucul de lămâie pot fi limonoide, flavonoide, carotenoide, vitamine precum acidul ascorbic, acidul folic etc.

În diferite cazuri, particulele cavitate de metal nobil pot fi cuplate cu un agent terapeutic pentru a funcționa ca suporturi transportoare în care agentul terapeutic este depus fie în golul particulei, fie pe suprafața acesteia sau ambele. Agentul terapeutic poate fi, de exemplu, o peptidă, o proteină, un anticorp, o oligonucleotidă, o polinucleotidă sau un medicament.

Proprietățile specifice ale compusului, precum aria crescută a suprafeței exterioare și interioare, dispersibilitatea și stabilitatea excelente, precum și biocompatibilitatea înaltă oferită de compușii naturali proveniți, de exemplu, din sucul de lămâie, îl recomandă pentru aplicații în special din domeniul biomedical, dar și în aplicații de mediu, industria acumulatorilor electrice etc.

Nivelul curent al domeniului

Nanoparticulele cavitate reprezintă o categorie specială de materiale care conțin unul sau mai multe goluri în interior conducând la creșterea suprafeței active pentru același volum ocupat [1]. Aceste nanostructuri sunt materiale cu morfologii în general uniforme, prezentând limite bine definite. Prezența cavităților oferă acestor particule o arie a suprafeței semnificativ mai mare, în timp ce densitatea acestora este mult mai mică decât cea a particulelor compacte din care provin și care prezintă o densitate mai mare pentru volume egale de material. Golurile create în aceste particule pot fi utilizate în diferite scopuri, printre care depozitarea unor substanțe de interes. Aceste nanostructuri cavitate sunt privite ca nanomateriale funcționale cu caracteristici particulare, cum ar fi suprafețe specifice mari, densitate mare de pori și capacitate mare de încărcare, proprietăți care le recomandă pentru potențiale aplicații precum realizarea bateriilor litiu-ion, cataliză, transport de medicamente, senzori, tratarea apei, nanoreactoare și celule solare cu pigment fotosensibil [2].

În general, structurile cavitate pot exista în diferite configurații și diferite arhitecturi, fiind fabricate sub formă de sfere, tuburi, fibre, paralelipede etc. Deși aceste materiale prezintă caracteristici similare cu alte materiale poroase obișnuite, cum ar fi zeoliții, ele sunt distincte în ceea ce privește tipul de porozitate [2].



Metodele curențe de obținere a nanostructurilor cavitare sunt bazate pe strategii care folosesc (a) substraturi dure, incluzând siliciu amorf, carbonați ai unor metale, sfere polimerice, (b) substraturi moi, incluzând emulsii, vezicule/micelii, bule de gaz, electrospray, sau (c) procese de auto-modelare ("self-templating methods") cum ar fi gravarea, maturarea Ostwald, efectul Kirkendall și dezlocuirea galvanică [2].

În literatura de specialitate sunt oferite o serie de exemple pentru prepararea particulelor cavitare, însă principala metodă de sinteză folosită pentru a obține nanoparticulele cavitare este cea de dezlocuire galvanică. Procesul de reacție se bazează pe diferența potențialelor standard a două metale diferite în soluție [3]. Câteva exemple oferite de literatura de specialitate privind dezlocuirea galvanică, dar și alte metode, sunt date mai jos.

Folosind un proces de reducere/schimb de ioni, Zhang și colaboratorii au sintetizat în două etape nanoparticule de Ag în multistraturi de polielectroliți (PEM). Aceste nanoparticule au fost folosite în continuare ca substraturi pentru a crea nanoparticule cavitare bimetalice Ag-Au printr-o reacție de dezlocuire galvanică [4], utilizându-se o soluție de acid cloroauric cu o concentrație de 0,1 mM.

Wang și colaboratorii au preparat în mai multe etape nanoparticule cavitare de Au/Ag printr-o reacție galvanică de dezlocuire. S-a utilizat clorură de cetiltrimetilamoniu (CTAC), 80 mM, pentru a obține o soluție de nanoparticule de Ag acoperită cu CTAC, care a fost tratată în continuare cu diferite concentrații de HAuCl_4 [5].

Xing și colaboratorii au sintetizat nanoparticule cavitare de Ag/Au prin reacția de dezlocuire dintre nanoparticulele de argint și acidul cloroauric. Autorii au propus trei metode de sinteză pornind de la (a) coajă la miez, (b) simetric (normal) de la miez la coajă și (c) descentrat de la miez la coajă. Rezultatele acestora au subliniat că ultima metodă menționată este cea recomandată pentru preparare. În reacția de sinteză au fost implicate trei etape [6].

Gao și colaboratorii au preparat nanoparticule cavitare bimetalice Ag/Pt prin reducerea succesivă a soluțiilor de azotat de argint și acid cloroplatinic cu hidrazină [7].

Literatura de specialitate prezintă un studiu în care a fost investigată o gravare cu acid acetic asistată de oxigen pentru a transforma nanoparticule de Ag-Pt de tip miez-coajă (core-shell) în nanostructuri cavitare. Sinteza a fost efectuată la temperatura camerei timp de 4 ore (sub agitare) [8].

Lindley și colaboratorii au raportat o metodă care îmbunătățește controlul sintezei nanoparticulelor cavitare de aur prin dezlocuire galvanică, folosind nanoparticule pe bază de cobalt ca suporturi [9].



Nhung și colaboratorii au descris o metodă care utilizează o metodă de sinteză în soluții apoase, la temperatura camerei, fără surfactant, utilizând dezlocuirea galvanică și reducerea chimică pentru a produce nanoparticule de PdAgCu (NP) cavitate cu vârfuri ascuțite și ramificate [10].

Wang și colaboratorii au raportat sinteza de nanocoșuri și respectiv de nanosfere cavitate de aur pornind de la nanosfere de polistiren, utilizând un tratament termic și un solvent (N, N-dimetilformamidă - DMF). Nanosferele au fost sintetizate prin atașarea atomilor de aur la suprafețele particulelor de polistiren, care au fost modificate în continuare cu polietilenimină ramificată pentru a îmbunătăți adsorbția atomilor de aur pe suprafață. Apoi, nanocoșurile și nanosferele cavitate de aur au fost obținute prin îndepărtarea polistirenului prin tratament termic în DMF [11].

Wang și colaboratorii au creat nanostructuri cavitate de aur prin reducerea treptată a Au(III) prin utilizarea surfactantului cationic hexameten-1,6-bis (bromură de dodecil dimetilamoniu) ca substrat. S-a observat că ionii Au(I) obținuți din reducerea Au(III) cu acid ascorbic pot ajuta surfactantul să formeze vezicule care ulterior acționează ca suporturi moi pentru nanostructurile cavitate de aur la reducerea ulterioară a Au(I) la Au(0) de către NaBH₄ [12].

Depciuch și colaboratorii au utilizat o metodă de sinteză a nanoparticulelor poroase/cavitate de aur, folosind bromură de cetrimoniu (CTAB), acid tetracloroauric hidrat (HAuCl₄), azotat de argint (AgNO₃), borohidruură de sodiu (NaBH₄), acid ascorbic (C₆H₈O₆) [13].

Liang și colaboratorii au fabricat nanosfere cavitate de aur, utilizând nanoparticule de cobalt ca suporturi de sacrificiu, prin varierea raportului stoichiometric al HAuCl₄ față de agenții reducători. Formarea nanostructurilor cavitate a fost atribuită reacției de reducere inițială a HAuCl₄ de către nanoparticulele de cobalt, urmată de reducerea cu NaBH₄. În final, nanosferele cavitate de aur au fost acoperite un strat gros de silica [14].

Graf și van Blaaderen au sintetizat nanoparticule de SiO₂ prin metoda Stöber și au adsorbit particule de aur la suprafață pentru a forma un strat stabil de aur. În final, au obținut nanosfere cavitate de aur prin dizolvarea miezului de SiO₂ cu acid fluorhidric [15].

Zhong și colaboratorii au folosit produsul rezultat din reticularea glucozoxidazei cu aldehydă glutarică ca substrat de sacrificiu. Folosind apoi acid ascorbic pentru a reduce HAuCl₄, au depus un strat nanometric de aur pe suprafața substratului, obținând în final nanosfere cavitate de aur [16].



În brevetul US 8,877,250 B2 este descrisă o metodă de preparare de nanoparticule polimerice cavitare pentru utilizare pe scară largă în cauciucuri, produse pentru anvelope și sisteme de livrare farmaceutică. Metoda se bazează pe utilizarea a diferiți polimeri și dizolvarea controlată doar a polimerului/polimerilor folosiți ca miez cu ajutorul solvenților aromatici.

În brevetul US 2018 / 0071225 A1 este descrisă o metodă de preparare a nanoparticulelor cavitare dublu stratificate. Metoda se bazează pe îndepărtarea suporturilor nanometrice de silica sau arderea suporturilor de carbon pentru a obține fie sfere de carbon, fie sfere de silica cavitare. De asemenea, brevetul descrie și introducerea de materiale magnetice în stratul nanoparticulelor cavitare pentru a le înzestra în mod permanent cu proprietăți magnetice. Metoda de obținere a particulelor cavitare are la bază dezlocuirea galvanică.

În brevetul US 9,051,583 B2 este descrisă o metodă de preparare a nanoparticulelor cavitare de silica. Substratul poate fi de aur sau alt metal care poate fi dizolvat, de exemplu, cu o soluție pe bază de iod sau cianură de potasiu.

În brevetul US 2005/0244322 A1 este descrisă o metodă de preparare a nanoparticulelor cavitare de silica care sunt obținute după un tratament chimic cu acid clorhidric a unui substrat de carbonat de calciu peste care a fost depus inițial un strat de silica.

Cavitățile din interiorul particulelor ar putea fi folosite ca micro- sau nanocontainere pentru reacții chimice. De exemplu, speciile chimice încărcate fie în interiorul cavității goale, fie în învelișul poros, pot funcționa ca anod pentru bateriile litiu-ion sau transportori pentru livrarea medicamentelor. În comparație cu alte nanomateriale, nanostructurile cavitare oferă posibilitatea suplimentară de utilizare a golurilor pentru funcții specifice, cu sau fără funcționalizarea chimică a suprafețelor.

Metodele raportate pentru sinteza de nanoparticule cavitare de metal nobil sunt însă complexe, consumatoare de energie, deseori utilizând compuși toxici, cum ar fi clorura de etiltrimetilamoniu, hidrazină sau polielectroliți, care necesită prin urmare procese complexe și profunde de spălare/purificare pentru a fi potrivite pentru diferite aplicații, în special pentru aplicații biomedicale *in vitro* sau *in vivo*.

Problema pe care o rezolvă invenția

Problemele rezolvate prin invenția propusă constau în înlăturarea dezavantajelor prezentate mai sus, în sensul că metoda prezintă:

- **Durabilitate ecologică** prin adoptarea unei abordări ecologice, prietenoase cu mediul, prin utilizarea unui acid organic natural, cum ar fi acidul citric din sucul de lămâie, pentru



dizolvarea miezului/substratului, implicand astfel un proces mai sustenabil din punct de vedere ecologic prin minimizarea utilizarii substantelor chimice nocive.

- **Eficiență economică** în condițiile în care atât miezul magnetic, atunci când acesta este reprezentat de magnetită, cât și acidul organic natural sunt produse ieftine și ușor accesibile în cantități mari, utilizarea lor în procesul de preparare aducând astfel beneficii semnificative din punct de vedere economic.

- **Utilizarea unui substrat/miez biocompatibil** cum ar fi, de exemplu, magnetita, în procesul de sinteză, facilitandu-se astfel utilizarea nanostructurilor cavitare într-o varietate de aplicații biomedicale prin minimizarea reacțiilor adverse și promovarea interacțiunii în siguranță cu sistemele biologice.

- **Stabilizarea nanostructurilor cavitare** deoarece permite stabilizarea individuală a acestora prin imobilizarea pe suprafața a diferitelor biomolecule naturale prezente în suc natural, inclusiv proteine vegetale.

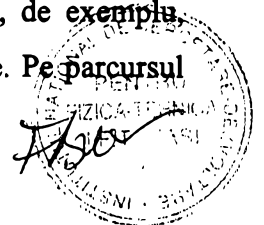
- **Versatilitatea crescută** în condițiile în care permite obținerea de nanostructuri cavitare din metale nobile cu forme și dimensiuni variate, în funcție de forma și dimensiunea substratului magnetic utilizat, acest aspect oferind posibilități extinse de adaptare la diverse aplicații și necesități practice specifice.

- **Rapiditate** deoarece produsul final urmărit poate fi obținut în câteva minute dacă se aplică un proces de încălzire în timpul dizolvării suportului magnetic de sacrificiu, acest aspect conducând la economisirea timpului și eficientizarea procesului de preparare.

- **Sursă de fier pentru procese biologice.** În cazul în care particula magnetică folosită ca suport de sacrificiu este magnetita, iar aceasta nu este decât parțial dizolvată, nanoparticulele cavitare rezultate pot fi folosite ca surse biocompatibile de fier pentru procese biologice.

Descrierea detaliată a invenției

Procedeul de obținere a nanostructurii cavitare, conform invenției, constă în aceea că un compus hidrosolubil al unui metal nobile, de exemplu, AuHCl_4 sau AgNO_3 , se dizolvă în apă deionizată la temperatura camerei, apoi se transferă peste o suspensie apoasă care conține un agent reducător, de ex. citrat de sodiu, și particule magnetice, de exemplu, magnetită. Suspensia formată din particule magnetice și agent reducător se poate ultrasonica în prealabil pentru o mai bună omogenizare. Temperatura suspensiei de particule magnetice poate varia, de ex., între 70 °C și 200 °C. Pentru obținerea particulelor de tip core-shell, suspensia obținută se agită fie magnetic/mecanic, fie prin ultrasonicare pentru un anumit timp, de exemplu, 5...60 min., la diferite temperaturi, fie este supusă unui proces de autoclavare. Pe parcursul



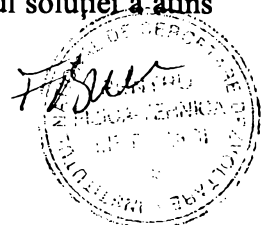
reacției de formare a particulelor de tip core-shell, se poate observa, în cazul în care învelișul este de aur sau de argint, o schimbare a culorii suspensiei, care virează la un moment dat de la negru (culoarea magnetitei) spre maro-gălbui (culoarea particulelor magnetită@metal nobile), culoare care depinde însă de raportul masic dintre miez și coajă, precum și de speciile chimice utilizate, dacă sunt folosite altele decât cele oferite ca exemplu în descrierea de față. Procesul de preparare a particulelor core-shell poate fi inversat, în sensul în care particulele magnetice împreună cu agentul reducător să fie adăugate peste o soluție hidrosolubilă a unui metal nobile.

Separat, sucul obținut de la un fruct, de exemplu, lămâie, se ultracentrifughează, iar supernatantul obținut se amestecă cu o suspensie concentrată de particule de tip core-shell obținute anterior. Suspensia de particule rezultată se menține ca atare fie la temperatura camerei, fie la temperaturi mai crescute care pot varia, de exemplu, între 50 °C și 90 °C. Timpul de obținere a nanoparticulelor cavitate de metal nobile depinde de temperatura de lucru. Verificarea calitativă imediată a gradului de obținere a nanoparticulelor cavitate se poate face mai întâi vizual, deoarece culoarea suspensiei se schimbă progresiv până când devine stabilă, iar ulterior prin utilizarea unui magnet permanent puternic care, atunci când materialul magnetic este integral sau în foarte mare parte dizolvat de acidul citric, nu mai permite separarea nanoparticulelor, indicând faptul că în locul miezului magnetic al particulelor de tip core-shell a rămas o structură cavitară. Apoi, nanoparticulele cavitate rezultate sunt supuse unui proces de spălare cu apă *via* centrifugare până la obținerea unui pH de 6 – 6.5. Stabilitatea particulelor cavitate se poate verifica în medii apoase cu tărie ionică crescută, de ex., în soluții de NaCl cu concentrația de 4M. În final, coroborarea măsurărilor magnetice, de microscopie electronică și a celor spectrofotometrice pot evidenția cu o mai mare exactitate gradul de dizolvare al materialului magnetic și, prin urmare, mărimea cavităților formate.

Se dau în continuare 2 exemple de realizare a invenției în legătură cu figurile 1-9.

Exemplul 1. Prepararea de nanoparticule cavitate de aur

Pentru obținerea acestui tip de nanoparticule, s-au utilizat ca suporturi de sacrificiu nanoparticule de magnetită distribuite omogen într-o suspensie lichidă. Nanoparticulele, cu dimensiuni medii mai mici de 10 nm, au fost preparate prin metoda coprecipitării chimice. Metoda de preparare a utilizat o sare feroasă, o sare ferică și hidroxid de sodiu ca agent de precipitare. Nanoparticulele au fost spălate cu apă deionizată până când pH-ul soluției a atins valoarea de 6-6.5.



Peste 10 ml din suspensia de magnetită (concentrația 10 mg/ml) au fost adăugate 450 mg de citrat de sodiu. Suspensia a fost ultrasonicată 20 de minute. Peste 450 ml apă deionizată aflată la temperatura de 90 °C s-au adăugat 0,4 ml dintr-o soluție apoasă de AuHCl₄ (concentrația 1 g/ml) sub agitare magnetică (500 rpm). După circa un minut, s-a adăugat și suspensia de magnetită ultrasonicată. După circa 20 de minute s-a oprit încălzirea, iar după încă 20 de minute s-a oprit și agitarea. Apoi, suspensia de nanoparticule de tip core-shell a fost concentrată (24:1) prin ultracentrifugare. 0,3 ml din suspensia concentrată a fost amestecată cu 1,5 ml de suc de lămâie, în prealabil centrifugat pentru o oră la 11000 x g. Pentru accelerarea procesului de dizolvare a magnetitei de către acidul citric, suspensia a fost încălzită la 70 °C pentru 30 min., aceasta schimbându-și culoarea de la brun-gălbui la roșu-cărămiziu la finalul tratamentului termic, un indicator al formării nanoparticulelor cavitate de aur. În final, nanoparticulele au fost spălate de câteva ori cu apă deionizată.

Structura și unele proprietăți fizice ale nanoparticulelor core-shell, precum și cele ale nanoparticulelor de aur cavitate sintetizate în acest exemplu sunt explicate mai jos.

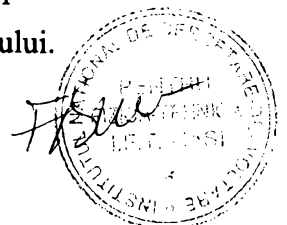
Figura 1 prezintă imagini de microscopie electronică de scanare (SEM) a nanostructurii core-shell și respectiv a nanoparticulelor cavitate de aur obținute în cadrul prezentei invenții.

Figura 2 prezintă o imagine de microscopie electronică de transmisie (UHR-TEM) a nanostructurilor de aur cavitate obținute în cadrul prezentei invenții. Nanoparticulele prezintă margini rotunde și au dimensiuni cuprinse între 5 și 20 nm. Nucleul unor nanoparticule apare mai dens, indicând faptul că miezul magnetic al acestora nu a fost complet îndepărtat.

În Figura 3 este prezentată curba de histerezis a nanoparticulelor de tip core-shell și a nanostructurii cavitate sintetizate conform invenției. Compusul magnetic core-shell prezintă valori foarte scăzute ale câmpului coercitiv și respectiv ale raportului dintre magnetizația relativă și cea de saturație (0,0024), indicând un comportament superparamagnetic al acestora. În contrast, nanoparticulele de aur cavitate prezintă un comportament diamagnetic, indicând astfel că procesul de dizolvare a nanoparticulelor de magnetită după tratamentul cu suc de lămâie a fost unul eficient.

Analiza dimensională a nanoparticulelor cavitate de aur, realizată prin măsurători de împrăștiere dinamică a luminii (DLS), a arătat un diametru mediu de circa 10 nm (Figura 4), fiind în acord cu imaginile SEM și UHR-TEM.

În Figura 5 este prezentat spectrul UV-VIS al nanoparticulelor cavitate de aur și respectiv al nanoparticulelor cavitate de argint, care prezintă un vârf de rezonanță plasmonică bine reprezentat la 540 nm, în cazul aurului, și respectiv la 440 nm, în cazul argintului.



Exemplul 2. Prepararea de nanoparticule cavitate de argint

Peste 10 ml din suspensia de magnetită (concentrația 10 mg/ml), obținută în cadrul Exemplului 1, au fost adăugate 250 mg de citrat de sodiu. Suspensia a fost ultrasonicată 5 minute. Peste 450 ml apă deionizată aflată la temperatura de 90 °C s-a adăugat 1 ml dintr-o soluție apoasă de AgNO₃ (concentrația 72 mg/ml) sub agitare magnetică (500 rpm). După circa un minut, s-a adăugat și suspensia de magnetită ultrasonicată. După circa 20 de minute s-a oprit încălzirea, iar după încă 20 de minute s-a oprit și agitarea. Apoi, suspensia de nanoparticule de tip core-shell a fost concentrată (24:1) prin ultracentrifugare. 0,3 ml din suspensia concentrată a fost amestecată cu 1.5 ml de suc de lămâie, în prealabil centrifugat pentru o oră la 11000 x g. Pentru accelerarea procesului de dizolvare a magnetitei de către acidul citric, suspensia a fost încălzită la 70 °C pentru 30 min., suspensia schimbându-și culoarea de la brun-gălbui la galben la finalul tratamentului termic, un indicator al formării nanoparticulelor cavitate de argint. În final, nanoparticulele au fost spălate de câteva ori cu apă deionizată.

Structura și unele proprietăți fizice ale nanoparticulelor cavitate de argint sintetizate în acest exemplu sunt explicate mai jos.

Figura 6 prezintă imagini de microscopie electronică de scanare (SEM) a nanostructurii core-shell și respectiv a nanoparticulelor cavitate de argint obținute în cadrul prezentei invenții.

Figura 7 prezintă o imagine de microscopie electronică de transmisie (UHR-TEM) a nanostructurilor de argint cavitate. Nanoparticulele prezintă margini rotunde și dimensiuni cuprinse între 5 și 25 nm, având forme ușor alungite. Ca și în cazul nanoparticulelor cavitate de aur, nucleul unor nanoparticule de argint apare mai dens, indicând faptul că miezul magnetic al acestora nu a fost complet îndepărtat.

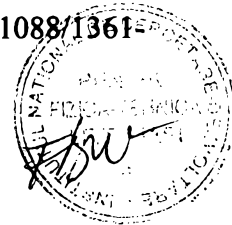
Figura 8 prezintă curba de histerezis a nanoparticulelor de tip core-shell și a nanostructurilor cavitate de argint sintetizate conform invenției. Nanoparticulele de argint cavitate prezintă un comportament diamagnetic, indicând astfel că procesul de dizolvare a nanoparticulelor de magnetită după tratamentul cu acid citric natural a fost unul la fel de eficient ca și pentru cele de aur.

Analiza dimensională a nanoparticulelor cavitate de argint, realizată prin măsurători de împrăștiere dinamică a luminii (DLS), a arătat un diametru mediu de circa 9 nm (Figura 9).

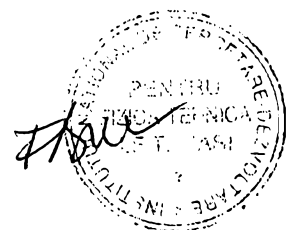


Bibliografie


1. J. Lee, S.M. Kim, I.S. Lee. *Functionalization of hollow nanoparticles for nanoreactor applications*. Nano Today 2014, 9(5), 631-667. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.09.003>.
2. S.F. Soares, T. Fernandes, A.L. Daniel-da-Silva, T. Trindade. The controlled synthesis of complex hollow nanostructures and prospective applications. *Proceedings of the Royal Society A*. 2019, 475. <https://doi.org/10.1098/rspa.2018.0677>.
3. S.W. Chee, S.F. Tan, Z. Baraissov, M. Bosman, U. Mirsaidov. *Direct observation of the nanoscale Kirkendall effect during galvanic replacement reactions*, Nature Communications 2017, 8, 1224. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01175-2>.
4. X. Zhang, G. Zhang, B. Zhang, Z. Su. *Synthesis of Hollow Ag–Au Bimetallic Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayers*. Langmuir 2013, 29, 22, 6722–6727. <https://doi.org/10.1021/la400728k>.
5. J. Wang, L. Zhang, Y. Huang, A. Dandapat, L. Dai, G. Zhang, X. Lu, J. Zhang, W. Lai, T. Chen. *Hollow Au-Ag Nanoparticles Labeled Immunochromatography Strip for Highly Sensitive Detection of Clenbuterol*. Scientific Reports 2017, 7, 41419. <https://doi.org/10.1038/srep41419>.
6. T. Xing, H. Ye, X. Hu, Z. Wang, M. Wei, L. He, L. Wu. *The synthesizing approach analysis of hollow Ag/Au nanoparticles in replacement reaction between silver nanoparticle and chloroauric acid*. Applied Surface Science 2020, 513, 145809. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145809>.
7. J. Gao, X. Ren, D. Chen, F. Tang, J. Ren. *Bimetallic Ag–Pt hollow nanoparticles: Synthesis and tunable surface plasmon resonance*. Scripta Materialia 2007, 57(8), 687-690. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.06.049>.
8. S. Chen, S. Thota, G. Singh, T.J. Aímola, C. Koenigsmann, J. Zhao. *Synthesis of hollow Pt–Ag nanoparticles by oxygen-assisted acid etching as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction*. RSC Advances 2017, 74. <https://doi.org/10.1039/C7RA07721A>.
9. S.A. Lindley, J.K. Cooper, M.D. Rojas-Andrade, V. Fung, C.J. Leahy, S. Chen, J.Z. Zhang. *Highly Tunable Hollow Gold Nanospheres: Gaining Size Control and Uniform Galvanic Exchange of Sacrificial Cobalt Boride Scaffolds*. ACS Applied Materials & Interfaces 2018, 10, 15, 12992–13001. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00726>.
10. N.T Tran, H. Liao, X. Feng, Z.Z. Xu, B. Liedberg. *Synthesis of highly branched hollow trimetallic PdAgCu nanoparticles*. Nanotechnology 2020, 31(18), 185601. 10.1088/1361-6528/ab6d25.



11. H. Wang, J. Han, W. Lu, J. Zhang, J. Li, L. Jiang. *Facile preparation of gold nanocages and hollow gold nanospheres via solvent thermal treatment and their surface plasmon resonance and photothermal properties*. Journal of Colloid and Interface Science 2015, 440, 236-244. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.004>.
12. W. Wang, Y. Han, M. Tian, Y. Fan, Y. Tang, M. Gao, Y. Wang. *Cationic Gemini Surfactant-Assisted Synthesis of Hollow Au Nanostructures by Stepwise Reductions*. ACS Applied Materials & Interfaces 2013, 5, 12, 5709–5716. <https://doi.org/10.1021/am4011226>.
13. J. Depciuch, M. Stec, A. Maximenko, J. Baran, M. Parlinska-Wojtan. *Temperature controlled synthesis of hollow, porous gold nanoparticles with wide range light absorption*. Journal of Materials Science 2020, 55, 5257–5267. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04345-8>.
14. H.P Liang, L.J. Wan, C.L Bai, L. Jiang. *Gold Hollow Nanospheres: Tunable Surface Plasmon Resonance Controlled by Interior-Cavity Sizes*. The Journal of Physical Chemistry B 2005, 109, 16, 7795–7800. <https://doi.org/10.1021/jp045006f>.
15. C. Graf and A. van Blaaderen. *Metallodielectric Colloidal Core-Shell Particles for Photonic Applications*. Langmuir 2002, 18, 2, 524–534. <https://doi.org/10.1021/la011093g>.
16. X. Zhong, Y.Q. Chai, R. Yuan. *A novel strategy for synthesis of hollow gold nanosphere and its application in electrogenerated chemiluminescence glucose biosensor*. Talanta 2014, 128, 9-14. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.03.071>.



FIGURI

 **Figura 1.** Imagini de microscopie electronică de scanare (SEM) a nanostructurii de magnetită@aur de tip core-shell (stânga) și respectiv a nanoparticulelor cavitare de aur (dreapta) obținute în cadrul Exemplantului 1.




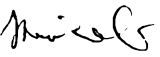
 **Figura 2.** Imagine de microscopie electronică de transmisie (UHR-TEM) a nanostructurilor cavitare de aur obținute în cadrul Exemplantului 1.


Figura 3. Curba de histerezis a nanoparticulelor magnetită@argint (1) și a nanostructurilor cavitare de aur (2) sintetizate conform invenției în cadrul Exemplantului 1.


 **Figura 4.** Histograma nanoparticulelor cavitare de aur, obținute în cadrul Exemplantului 1, arătând distribuția după mărimi a acestora.

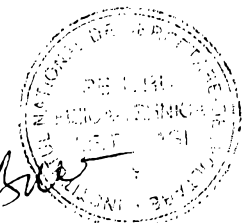
 **Figura 5.** Spectrul UV-VIS al nanoparticulelor cavitare de aur (3) și respectiv de argint (4).

 **Figura 6.** Imagini de microscopie electronică de scanare (SEM) ale nanostructurii de magnetită@argint (stânga) și respectiv a nanoparticulelor cavitare de argint (dreapta) obținute în cadrul Exemplantului 2.

 **Figura 7.** Imagine de microscopie electronică de transmisie (UHR-TEM) a nanostructurilor cavitare de argint obținute în cadrul Exemplantului 2.

 **Figura 8.** Curba de histerezis a nanoparticulelor de magnetită@argint (5) și a nanostructurilor cavitare de aur (6) sintetizate conform invenției în cadrul Exemplantului 2.

 **Figura 9.** Histograma nanoparticulelor cavitare de argint, obținute în cadrul Exemplantului 2, arătând distribuția după mărimi a acestora.



REVENDICĂRI

1. Procedeu ecologic/verde pentru obținerea de particule cavitare de aur sau de argint, cu dimensiuni nanometrice sau/și micrometrice, stabilizate la suprafață cu compuși naturali, pornind de la nanoparticule de tip core-shell (mieș-manta/invelis), în care mieșul este magnetic, iar invelisul/mantaua este formată dintr-un strat nanometric sau micrometric de metal nobil, **caracterizat prin aceea că nanoparticulele core-shell sunt supuse (i) unui proces de corodare/dizolvare cu un extract din suc de lămâie sau alt extract acid rezultat dintr-un produs natural, proces în urma căruia (ii) mieșul magnetic este dizolvat, parțial sau total, fie mai lent, de exemplu, la temperatura camerei, fie mai rapid, de exemplu, la temperaturi cuprinse între 60 °C și 100 °C, cu (iii) menținerea în stare nedizolvată a invelișului de metal nobil în timpul procesului de corodare/dizolvare, urmat de (iv) spălarea succesivă cu apă a particulelor cavitare, în combinație cu procese de ultracentrifugare și (v) redispersarea produsului final în apă sau în alte soluții pe bază de apă, eventual sub influența ultrasunetelor.**
2. Procedeu ecologic/verde pentru obținerea de particule cavitare de metal nobil, altul decât aurul și argintul, conform procedurii descrise în revendicarea 1.
3. Procedeu ecologic/verde, conform revendicărilor 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că extractul din suc de lămâie sau alt extract acid rezultat dintr-un produs natural este utilizat într-o concentrație cuprinsă între 1% și 100 % în soluția de corodare/dizolvare.**
4. Procedeu ecologic/verde, conform revendicărilor 1, 2 și 3, **caracterizat prin aceea că procesul de corodare/dizolvare a mieșului magnetic al nanoparticulelor are loc la o temperatură cuprinsă între 10 °C și 100 °C.**
5. Procedeu ecologic/verde, conform revendicărilor 1, 2, 3 și 4, **caracterizat prin aceea că procesul de spălare cu apă a particulelor corodate/dizolvate este urmat de o etapă de redispersare/concentrare în apă sau în alte soluții pe bază de apă, eventual sub influența ultrasunetelor.**

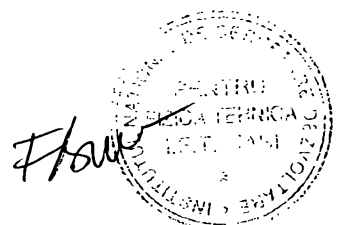
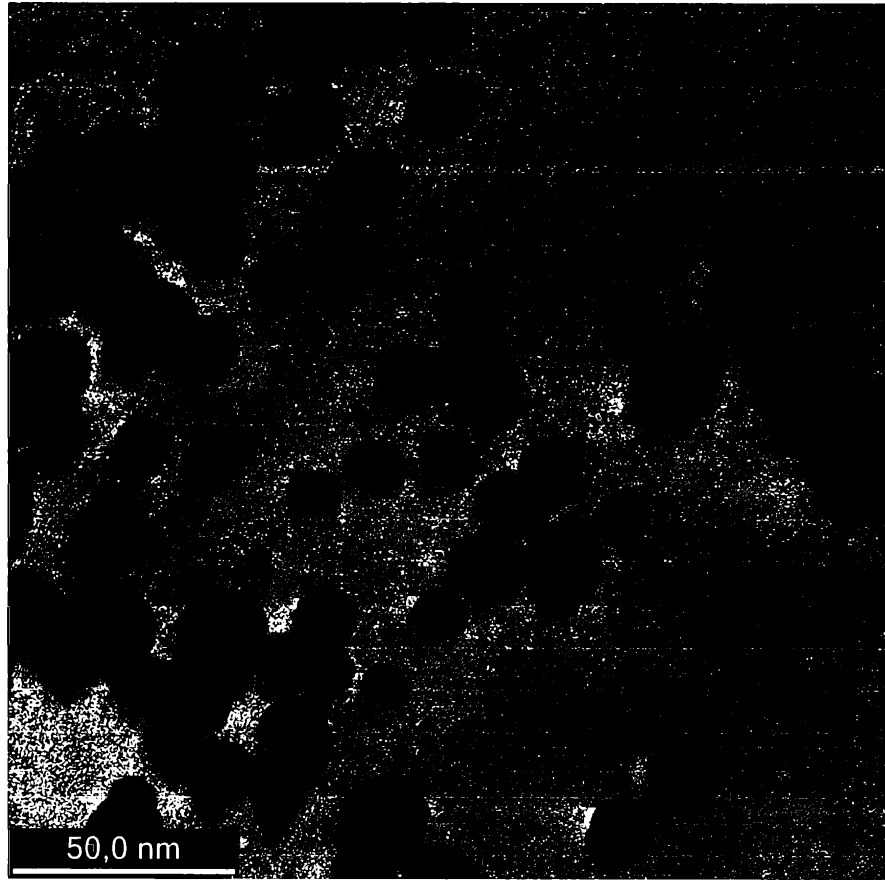


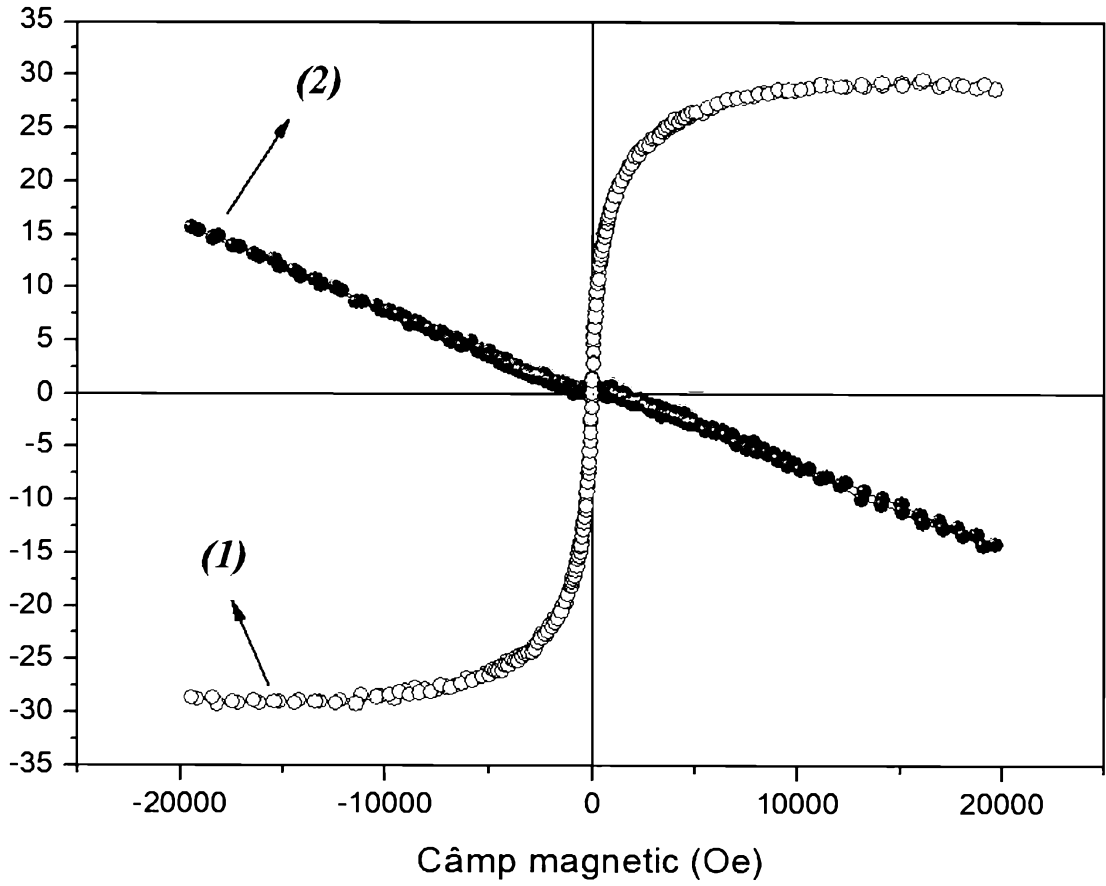
Figura 2

~~red and~~
by
Me
sk
Luzma
Haukel
C
L
Z
A
Blala
Jaka



INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE
PENTRU
FIZICA-TEHNICA
I.F.T. - IASI
Haukel

Figura 3



[Handwritten signatures and notes on the left margin]

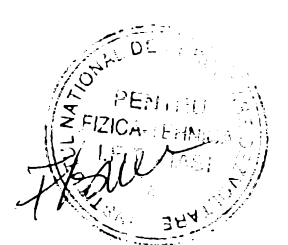


Figura 4

[Handwritten signatures and marks on the left margin:]
 1. ~~Handwritten signature~~
 2. *[Handwritten mark]*
 3. *[Handwritten mark]*
 4. *[Handwritten signature]*
 5. *[Handwritten signature]*
 6. *[Handwritten signature]*
 7. *[Handwritten signature]*
 8. *[Handwritten signature]*
 9. *[Handwritten signature]*
 10. *[Handwritten signature]*

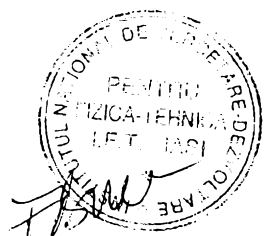
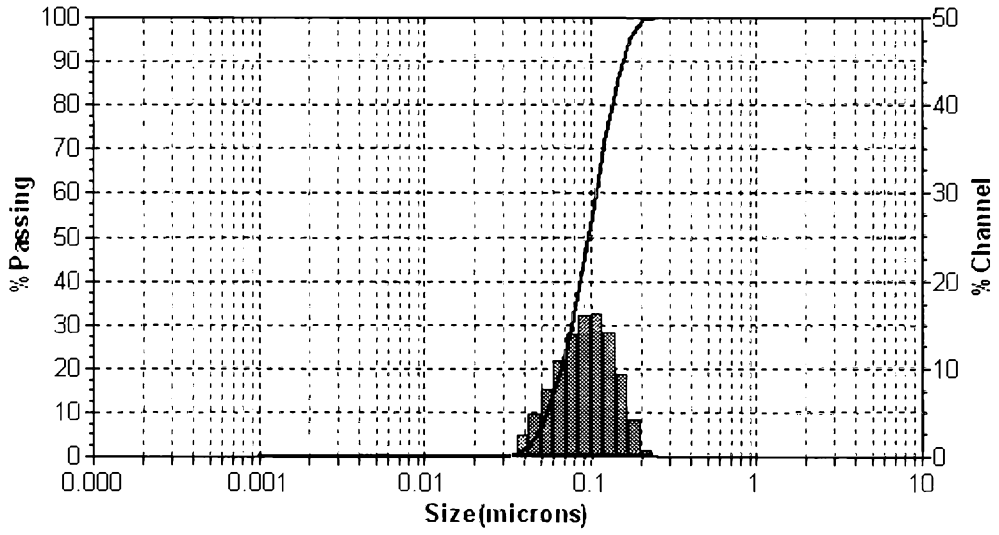


Figura 5

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

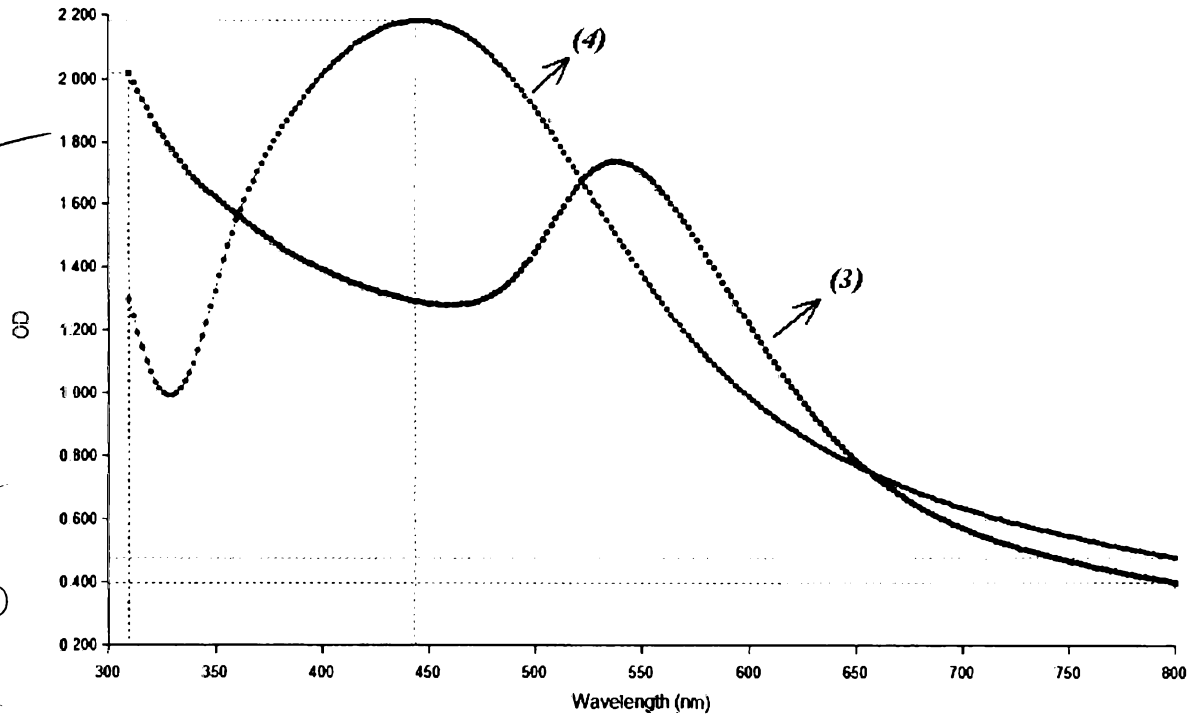
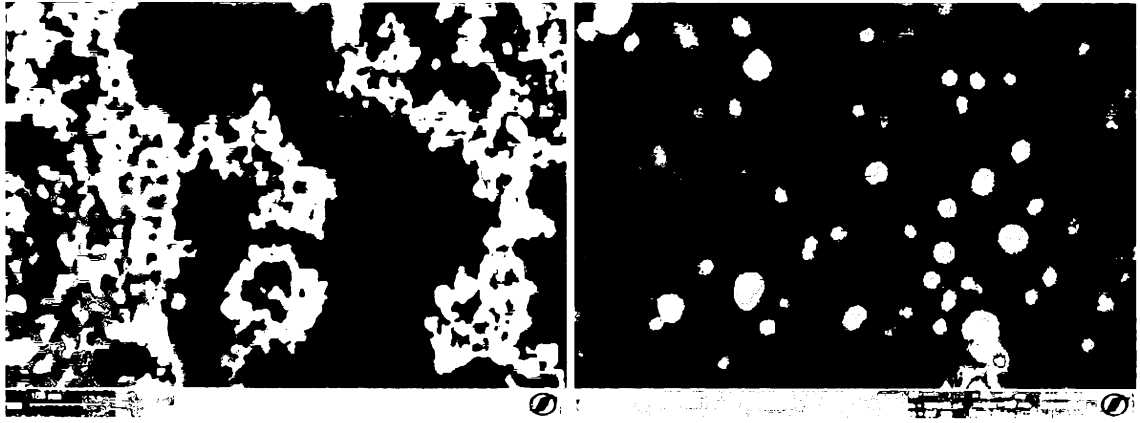


Figura 6

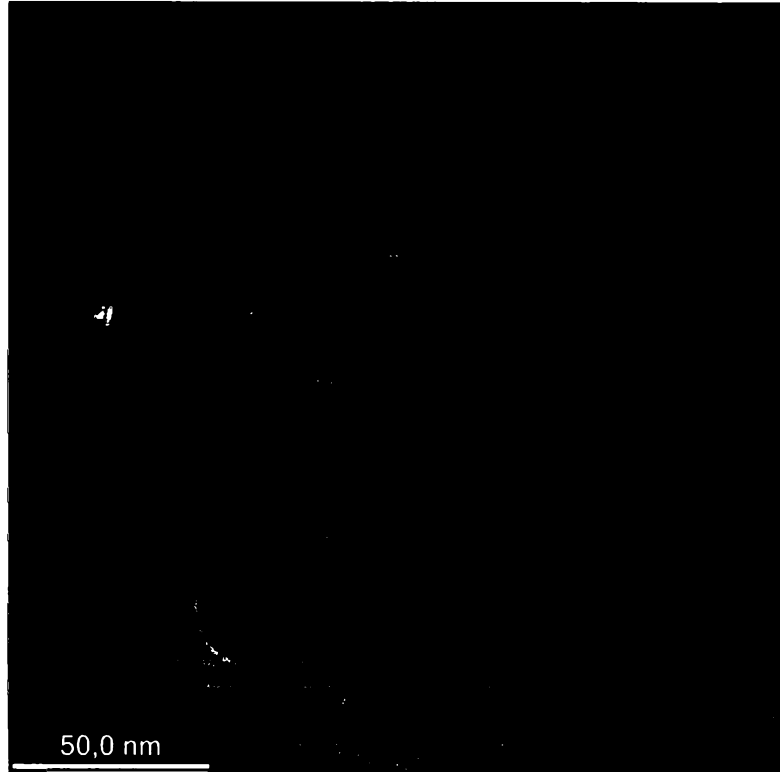


[Handwritten signatures and initials, including 'Gand', 'M', 'Suema', 'Vaneher', 'L', 'Z', 'A', 'H', and 'J']

INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE
PENTRU
FIZICA-TEHNICA
I. P. T. - IASI
[Handwritten signature]

Figura 7

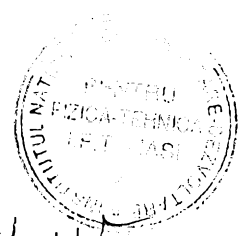
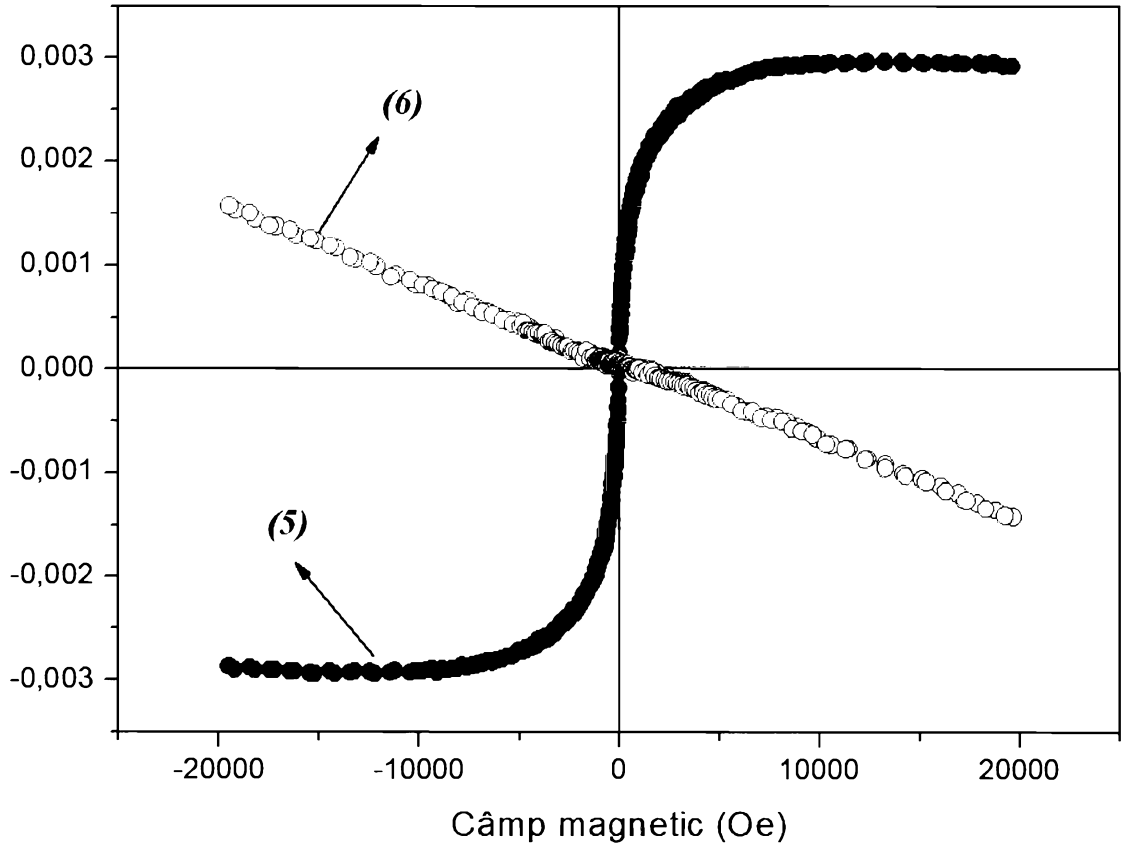
[Handwritten signatures and text:]
Stelariu
M
G
Sisteme
Struc
L
Z
A
Alat
D



[Circular stamp:]
INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE
PENTRU
FIZICA-TEHNICA
LEI IASI
[Handwritten signature:] F. S. M.

Figura 8

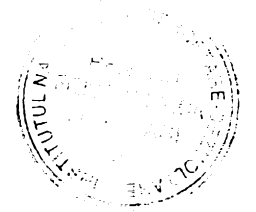
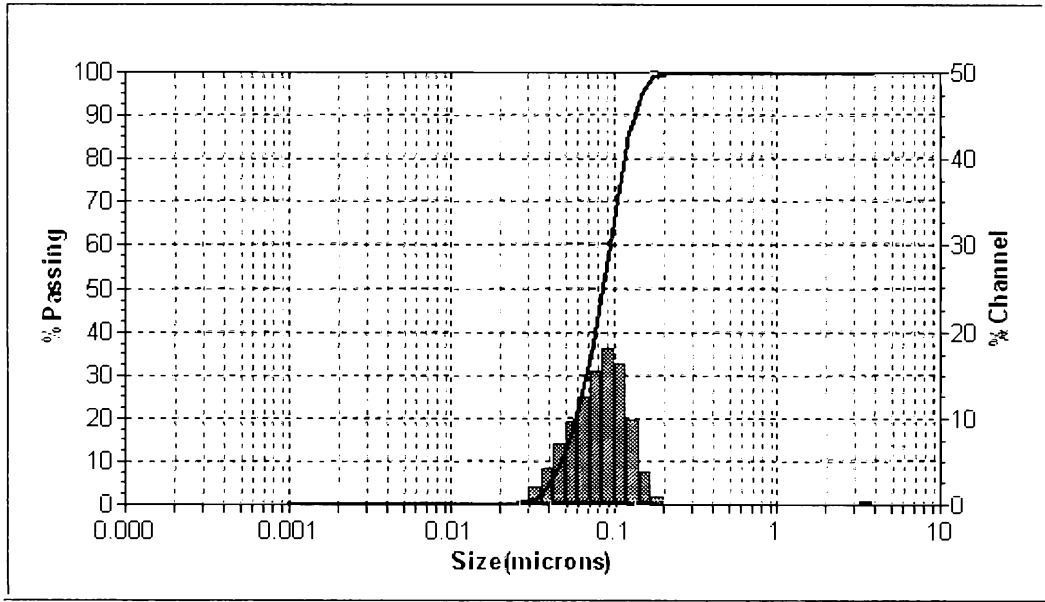
[Handwritten signatures and notes on the left margin]



[Handwritten signature]

Figura 9

Handwritten signatures and initials on the left margin:
 [Signature]
 [Signature]
 [Signature]
 [Signature]
 [Signature]
 [Signature]
 [Signature]
 [Signature]
 [Signature]
 [Signature]
 [Signature]



Handwritten signature or initials at the bottom right.