

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00736

(22) Data de depozit: 17.10.2012

(41) Data publicării cererii:
30.09.2013 BOPI nr. 9/2013

(71) Solicitant:
• MELNIG VIOREL, STR. SĂRĂRIERI
NR. 75, AP. 3, IAȘI, IS, RO;
• PRICOP DANIELA ANGELICA,
STR. ION CREANGĂ NR. 99, BL. 2, AP. 6,
IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• MELNIG VIOREL, STR. SĂRĂRIERI
NR. 75, AP. 3, IAȘI, IS, RO;
• PRICOP DANIELA ANGELICA,
STR. ION CREANGĂ NR. 99, BL. 2, AP. 6,
IAȘI, IS, RO

(54) **METODĂ/INSTALAȚIE DE REACTIVARE A
NANOPARTICULELOR METALICE ACOPERITE CU SISTEME
POLIMERICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o instalație de reactivare a nanoparticulelor metalice acoperite cu sisteme polimerice. Instalația conform invenției este alcătuită dintr-o sursă (1) de lumină fixată cu un dispozitiv cu cremalieră, de o incintă (4) termostată, dispozitivul cu cremalieră permițând poziționarea exactă a sursei (1) de lumină în raport cu suprafața liberă a unei soluții conținând nanoparticule metalice, aflată într-o cuvă (3), fluxul de lumină ajungând la suprafața soluției după ce străbate un capac (2) transparent, realizat din sticlă optică, având rolul de a împiedica radiația din domeniul infraroșu să pătrundă în cava cu soluție, sursa (1) de lumină fiind alimentată cu tensiune, de la o rețea de curent alternativ, un timp limitat, prestabilit, prin intermediul unui întrerupător cu temporizare.

Revendicări: 4
Figuri: 4

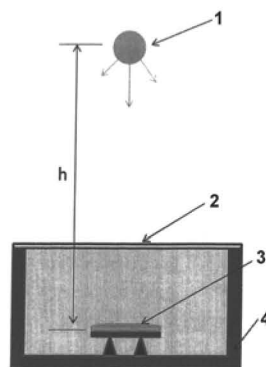
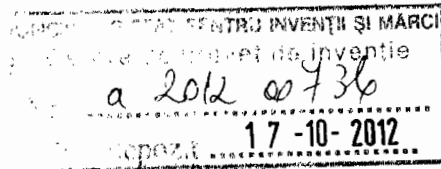


Fig. 3

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).





DESCRIERE

METODA/INSTALATIE DE REACTIVARE A NANOPARTICULELOR
METALICE ACOPERITE CU SISTEME POLIMERICE

Obiectul inventiei

Inventia se refera la o metoda/instalatie foarte simpla de reactivare a interfetei metal - polimer al nanoparticulelor metalice acoperite cu sisteme polimerice in solutie. Metoda este nein vaziva nemodificand in nici un fel caracteristicile geometrice, structurale si chimice a nanoparticulelor metalice acoperite cu polimer, permitand realizarea unor protocoale precise pentru activarea acestora la un anumit nivel cerut de o anumita aplicatie.

Generalitati

Datorită efectului de plasmon rezonant de suprafata nanoparticulele metalice functionalizate cu polimeri, in mod deosebit cele de aur (Au), argint (Ag) si cupru (Cu), acestea constituie platforme pentru aplicatii ale biosenzorilor de culoare si a bio-cipurilor de detectie in biologice și medicina.

Efectul de plasmon rezonant de suprafata [1] constă în absorbția intensă și împrăștierea elastică a luminii atunci cand se realizeaza conditia de rezonanta intre frecventa campului electromagnetic aplicat si frecventa proprie a oscilatiilor colective ale electronilor cvasiliberi de la suprafata metalului (~ 1 micrometru; adancimea de patrundere a undei Evanescente).

Principalul dezavantaj în aceste aplicații este că acest efect scade în timp datorită proceselor de oxidare la nivel nanometric a metalului, in procesul de imbatranire.

Deoarece acesta este principalul factor care ar duce la scoaterea din uz a unor astfel de doze, exceptand cazurile extreme care ar duce la modificarea dimensiunii nanoparticulelor prin maturare Oswald, punerea la punct / realizarea (a) unei tehnologii care sa permita reactivarea acestora la un anumit nivel cerut de o anumita aplicatie este de un real folos cu beneficii economice deosebite.

Teoria îmbunătățirii intensității de suprafață

Oscilațiile coerente ale electronilor cvasiliberi din metalul nanoparticulelor, aflate la rezonanță cu radiația electromagnetică, sunt specifice rezonanței plasmonilor localizați pe suprafață (LSPR - Local Surface Plasmon Resonance) [2]. LSPR corespunde unei oscilații induse de un dipol p_0 , ce generează un puternic câmp electric lărgit (E_s) la suprafața nanoparticulelor metalice, care constituie bază pentru spectroscopia Raman a suprafeței extinse electromagnetic. O moleculă adsorbită pe suprafața nanoparticulei, cu polarizabilitatea α_M , va afecta câmpul atașat E_s , comportându-se ca un dipol oscilant, $p_1 = \alpha_M E_s$. Acest dipol va induce la distanță o componentă secundară, p_2 , sub formă de câmp dispersat. Câmpul creat de ansamblul nanoparticulă - moleculă, detectat prin Raman, va prezenta contribuțiile induse de cei doi dipoli p_1 și p_2 , ce oscilează cu o frecvență deplasată (ω), care corespunde frecvenței Raman. Puterea totală radiată este proporțională cu $[p_1 + p_2]^2$. Dacă ar trebui comparată cu puterea radiată de către molecule în lipsa nanoparticulelor, și anume, p_M^2 , am putea evalua factorul de intensificare EF :

$$EF = \frac{[p_1 + p_2]^2}{p_M^2} = 5(1 + 2g_0 + 4gg_0)^2,$$

în care termenul dominant la frecvența de rezonanță este $4gg_0$.

În practică [3], observarea spectrului de frecvențe SERS (Surface Enhanced Raman Scattering), este o funcție de mai mulți factori, incluzând forma, dimensiunea și gradul de proximitate al plasmonilor cuplați între nanoparticulele învecinate, precum și de natura moleculelor adsorbite sau coordonate pe suprafața metalului. La suprafața plasmonilor metalici pot să apară, puncte de discontinuitate, cu câmpuri electrice extrem de ridicate numite "puncte fierbinți". Astfel de câmpuri electrice intense răspund, cel puțin în parte, efectului SERS, observat la moleculele organice adsorbite pe cupru, aur și argint [4, 5]. S-a demonstrat că "punctele fierbinți" sunt generate de procesul de agregare și sunt localizate în regiunea dintre două nanoparticule care interacționează. Câmpul electric în regiunea "punctelor fierbinți" ajunge la maxim atunci când vectorul de polarizare este paralel cu axa longitudinală. Îmbunătățirea intensității de suprafață Raman este proporțională cu pătratul polarizabilității, starea de transfer de sarcină și o stare de excitare moleculară a sistemului moleculă-metal [6].

Stadiul actual

Pentru sporirea (reactivarea) efectul LSPR a nanoparticulelor metalice, în special a celor de Au, sunt cunoscute procedee termice, chimice, electrochimice (catodice - aplicarea unui potențial la care este generat hidrogenul, sau anodice - formarea de oxid de metal și de reducere ulterioară a acestuia) [7,8].

Se poate nota faptul ca aceste metode presupun investitii in infrastructura laboratorului, sunt consumatoare de timp si capital si nu pot fi efectuate decat de un personal inalt calificat. De multe ori, prin reactivii care sunt adaugati si care trebuie ulterior extrasi din sistem, se pierde din material sau chiar se modifica caracteristicile initiale ale acestuia.

Metoda/instalatia pe care o prezentam mai jos elimina toate aceste inconveniente fiind simpla, deci necostisitoare, usor de intretinut si poate fi exploatata de un personal cu pregatire medie.

Descrierea figurilor

Fig. 1 prezinta spectrele de emisie ale diferitelor lămpi cu halogen folosite ca surse de lumină în spectrul vizibil.

Fig. 2 prezinta graficele dependentei iluminari funcție de distanță (2a) si a dependentei efectului iradierii (încălzirea probei) în raport de distanța față de sursă în lipsa termostatării (2b).

Fig. 3 Prezinta instalatia propusa. Aceasta este formata dintr-o sursa de lumina (1) fixata cu un dispozitiv cu cremaliera de incinta termostata (4). Sistemul cu cremaliera permite pozitionarea exacta a sursei de lumina in raport cu suprafata libera a solutiei ce contine sistemul de nanoparticule metalice aflat in cuva (3). Incinta termostata are rolul de a mentine solutia de nanoparticule la o temperatura constanta ce poate fi prestabilita. Fluxul de lumina ajunge la suprafata solutiei de nanoparticule metalice dupa ce strabate capacul transparent din sticla optica (2), acesta avand si rolul de a opri radiatia din domeniul infrarosu sa patrunda in cuva cu solutie de nanoparticule. Pe langa dispozitivul electronic de termostatare a incintei instalatia este prevazuta cu un intrerupator cu temporizare ce permite un timp limitat, prestabilit, alimentarea cu tensune de la retea de curent alternativ de 220 V a sursei de lumina.

Descrierea instalatiei

Instalatia propusa este foarte simpla si usor de realizat. Ca sursă de lumină în domeniul vizibil au fost selectate mai multe lămpi cu halogen cu puterea de 50 W. S-au făcut studii privind emisivitatea: domeniul spectral (figura 1), iluminarea (figura 2a) și efectul termic al iradierii în lipsa termostatării (figura 2b). Aceasta emite un flux de radiatie cu o iluminare ce poate fi prestabilita prin modificarea distantei h dintre sursa si suprafata lichidului din cuva. În scopul reactivării efectelor LSPR și SERS au fost supuse iradierii probe de nanoparticule de aur epuizate prin îmbătrânire în timp. S-a ales timpul de expunere a probelor de 20 min și distanța optimă, h , de 15 cm, pertiurile cu probe fiind termostatate la temperatura de 25°C. In figura 4 sunt prezentate rezultatele obtinute pentru nanoparticule de Au functionalizate cu chitosan. Intensificarea semnalului se datorează modificării distribuției de electroni cuasiliberi din metal, datorită modificării câmpului local în urma interacțiunilor (complexarii) orbitalelor atomilor de metal cu orbitalele moleculare ale grupărilor funcționale ale polimerului, făcând astfel să se amplifice selectiv anumite moduri de vibrație ale orbitalelor moleculare ale polimerului. Creșterea semnalului Raman este produsă de amplificarea SERS la adsorbția moleculelor de chitosan pe suprafața nanoparticulelor de aur.

Referinte

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_plasmon_resonance
2. Henrique E. Toma, Vitor M. Zamarion, Sergio H. Toma and Koiti Araki. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 21, No. 7, 1158-1176, 2010
3. Link S, El-Sayed MA (2000) Int Rev Phys Chem 19:409
4. Corio, P.; Andrade, G. F. S.; Diogenes, I. C. N.; Moreira, I. S.; Nart, F. C.; Temperini, M. L. A.; *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 520, 40; Diogenes, I. C. N.; de Carvalho, I. M. M.; Longhotti, E.; Lopes, L. G. F.; Temperini, M. L. A.; Andrade, G. F. S.; Moreira, I. S.; *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 605, 1.
5. Diogenes, I. C. N.; de Sousa, J. R.; de Carvalho, I. M. M.; Temperini, M. L. A.; Tanaka, A. A.; Moreira, I. D. S.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 2231.
6. Lombardi, J. R.; Birke, R. L.; *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 734.
7. J. Das, S. Patra, H. Yang, Chem. Commun. (2008) 4451
8. M. Osawa, M. Matsuda, K. Yoshii, I. Uchida, J. Phys. Chem. 98, 12702, 1994

REVENDICARI

Revendicam urmatoarele:

1. Realizarea si comercializarea unei instalatii dedicate pentru reactivare prin iradiere cu lumina, a sistemelor de nanoparticule metalice functionalizate (acoperite) cu sisteme polimerice, epuizate prin diverse procese de imbatranire datorita stocarii acestora in timp indelungat in conditii precare.
2. Prin sisteme polimerice, mentionate la revendicarea 1, se intelege unul sau combinatii de polimeri sintetici sau naturali, ce au fost depusi prin diferite procedee pe suprafata nanoparticulelor metalice.
3. Prin iradiere cu lumina, mentionata la revendicarea 1, se intelege aplicarea unui flux de lumina din domeniul ultraviolet (UV) si / sau vizibil (Vis) sau combinatii de fluxuri de radiatii de culori diferite, ce sunt continute in spectrul luminos UV-Vis.
4. Realizarea de protocoale pentru reactivarea prin iradiere cu lumina a nanoparticulelor metalice functionalizate cu sisteme polimerice, prezentate sub forma de tabele, nomograme, etc. care sa insoteasca si sa argumenteze descrierea unei instalatii de tipul celei mentionate la revendicarea 1.

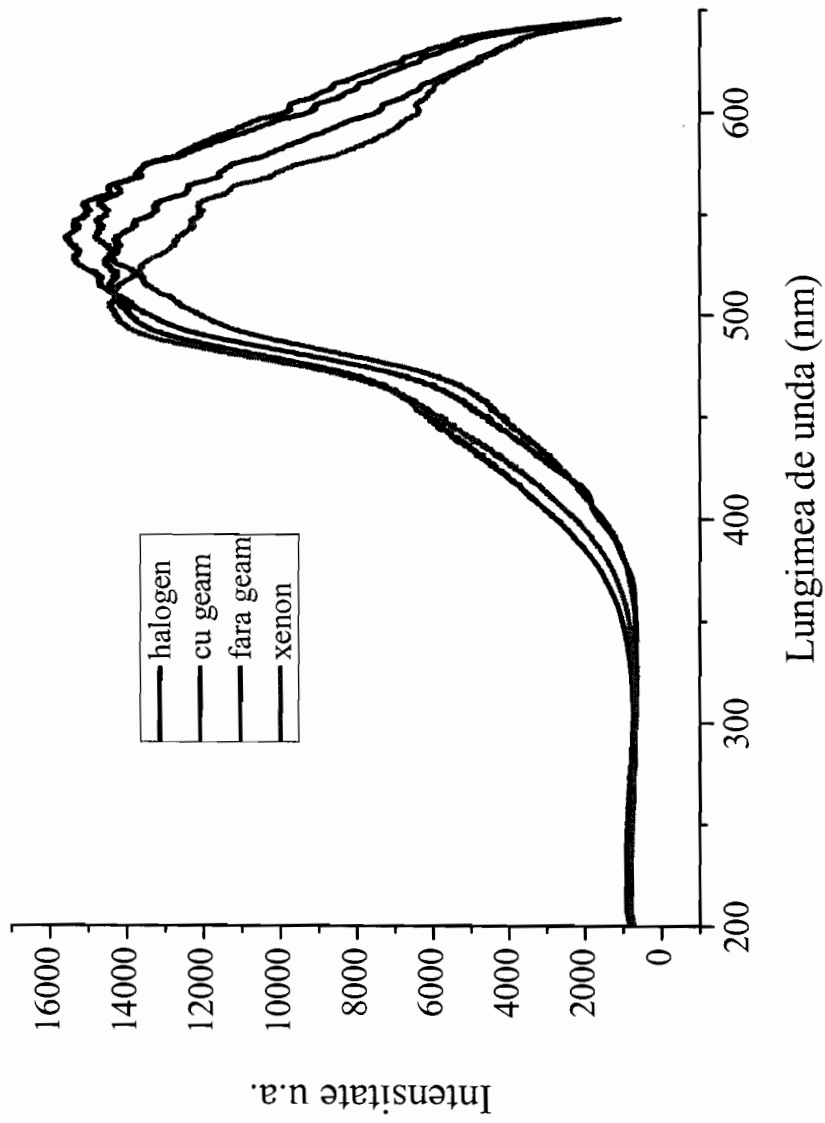


Fig. 1

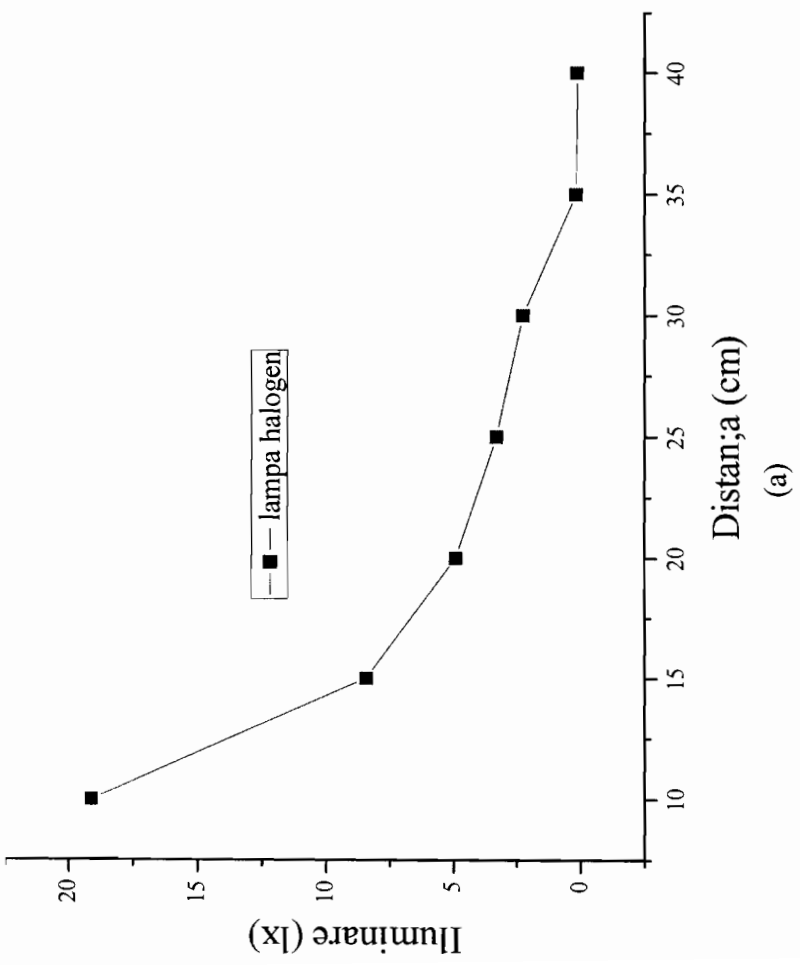
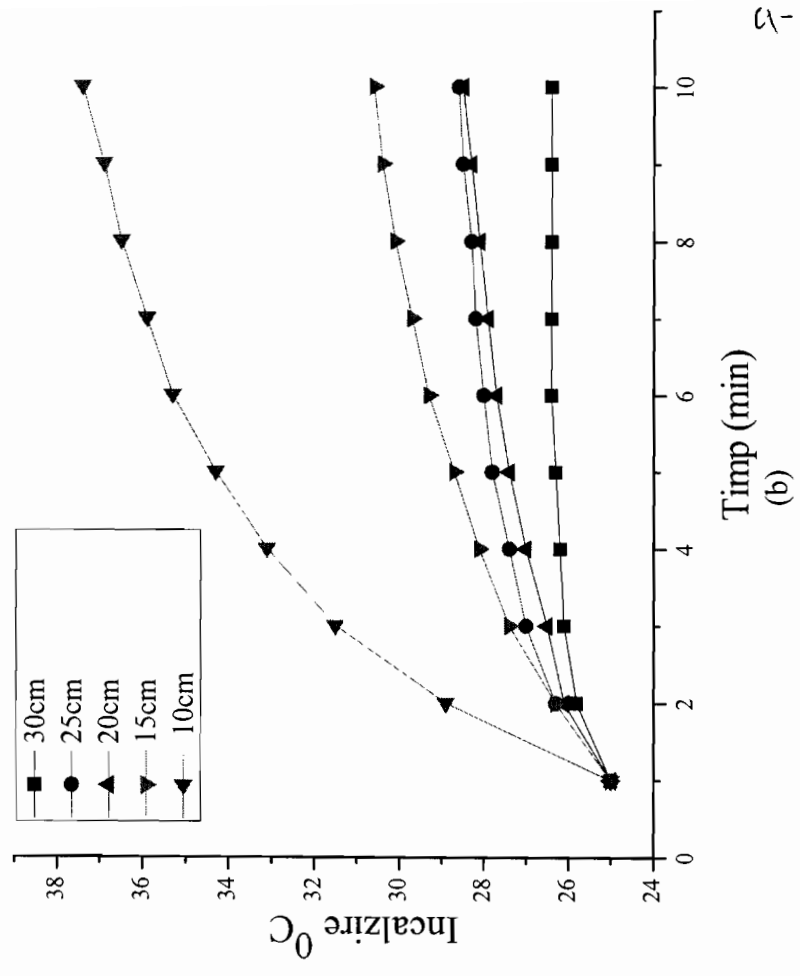


Fig. 2

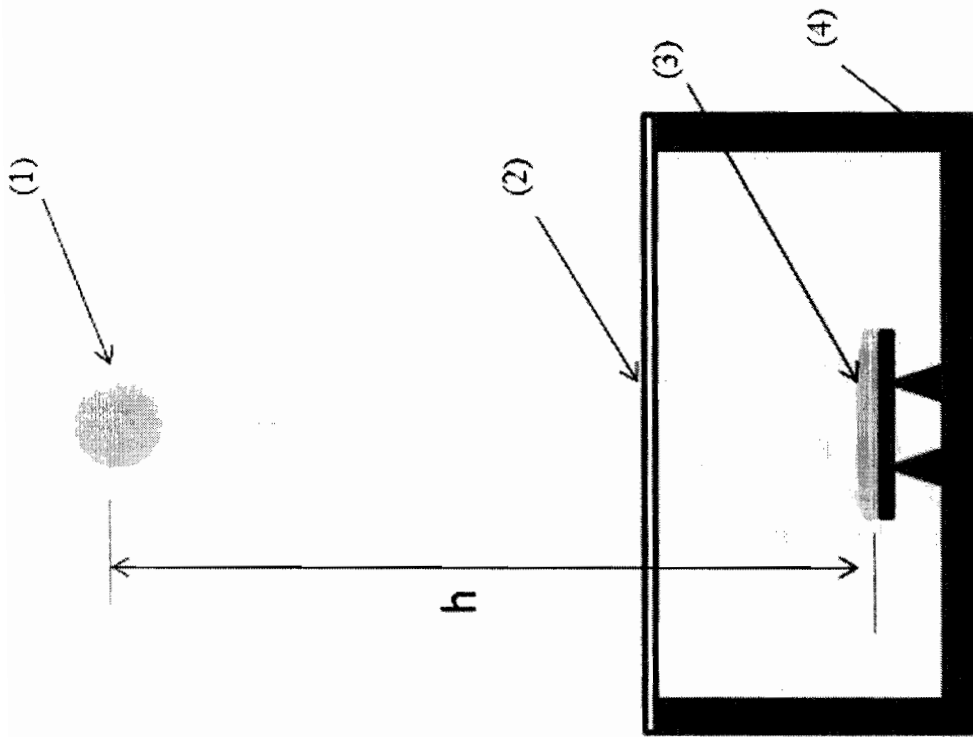
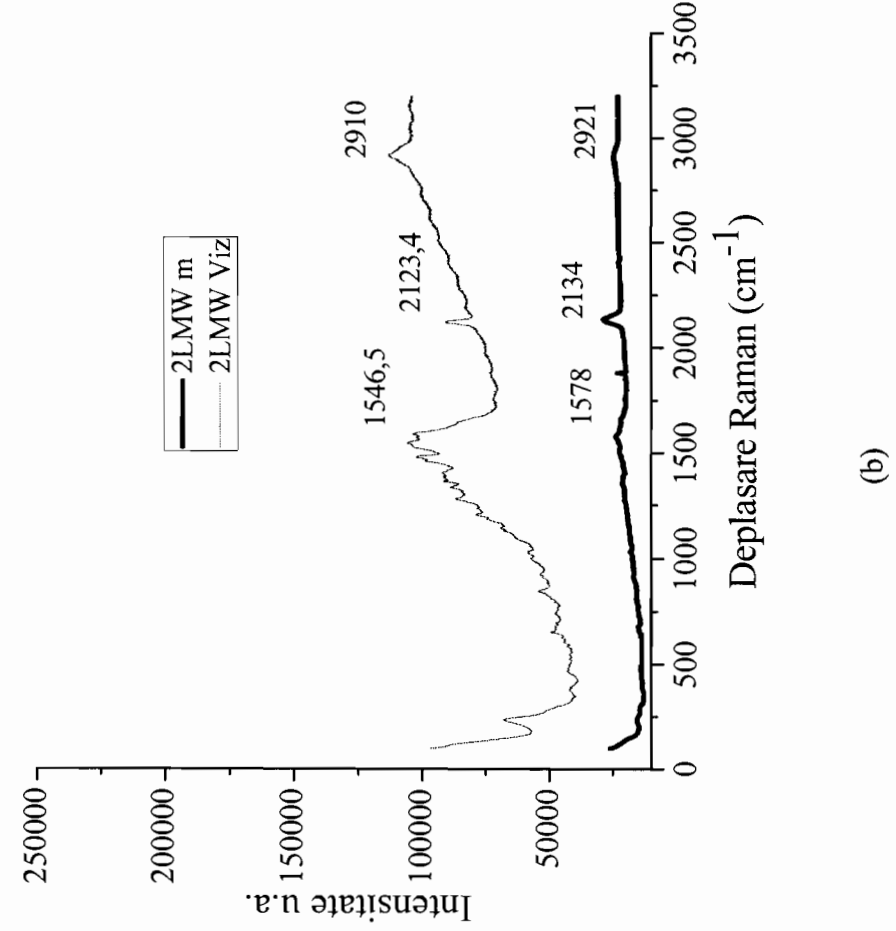
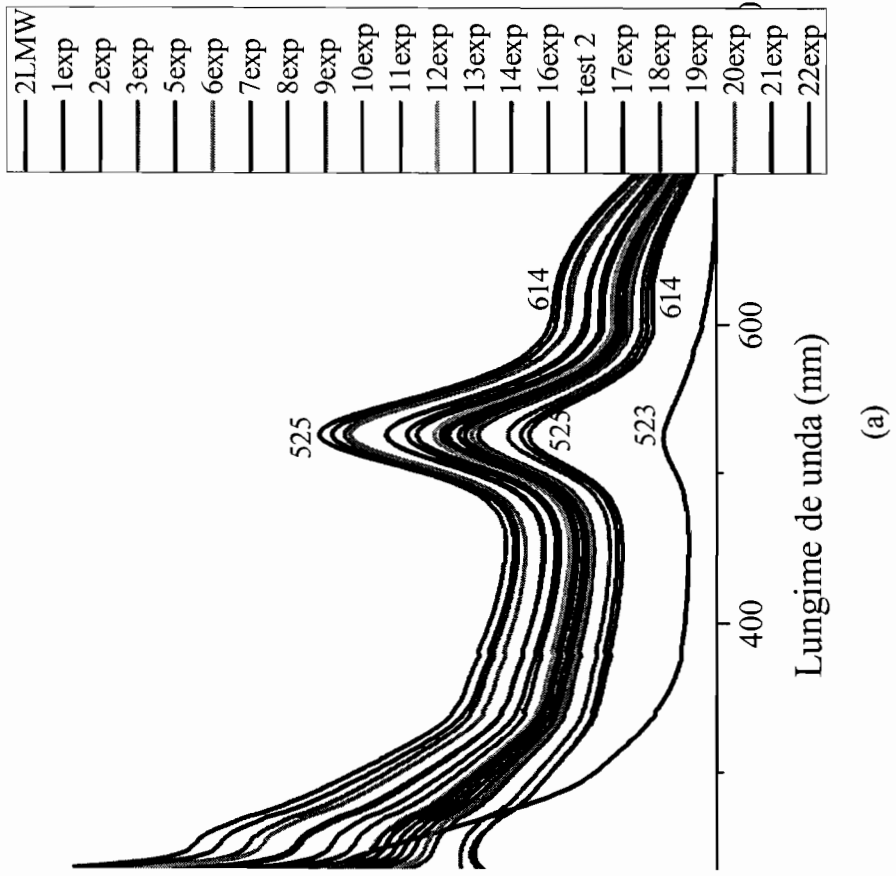


Fig. 3



(b)



(a)

Fig. 4