



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2015 00978**

(22) Data de depozit: **08/12/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2018** BOPI nr. **5/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2017 BOPI nr. **6/2017**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE,
STR. DONATH NR. 67-103, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **CÎRCU MONICA VIOLETA, STR.DONATH
NR. 180, BL.A8, AP.19, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;**
• **PETTRAN ANCA CRISTINA, STR.DONATH
NR. 180, BL.A8, AP.19, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;**
• **TURCU RODICA PAULA,
STR.TITU MAIORESCU NR.7, AP.4,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**J. H. LI, R. Y. HONG, H. Z. LI, J. DING,
Y. ZHENG, D. G. WEI,
"SIMPLE SYNTHESIS AND MAGNETIC
PROPERTIES OF $Fe_3O_4/BaSO_4$
MULTICORE/SHELL PARTICLES",
MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS,
VOL. 113, PP. 140-144, 2009;
MING ZHANG, BAO ZHANG, XINHAI LI,
ZHOULAN YIN, XUEYI GUO,
"SYNTHESIS AND SURFACE
PROPERTIES OF SUBMICRON BARIUM
SULFATE PARTICLES", APPLIED
SURFACE SCIENCE, VOL. 258,
PP. 24-29, 2011; KR 20110123998 (A)**

(54) **MATERIALE PE BAZĂ DE NANOPARTICULE MAGNETICE
DE TIP MAGNETITĂ, ACOPERITE CU STRAT DUBLU
ANORGANIC, ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA**



Invenția se referă la obținerea de materiale magnetice pe bază de nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4), acoperită cu strat dublu de derivați anorganici. Acest tip de material poate fi un exemplu pentru obținerea altor derivați similari, prin schimbarea fie a tipului de surfactant folosit la stabilizarea magnetitei, fie a straturilor anorganice, pentru obținerea de noi materiale cu aplicații în diferite domenii ale industriei.

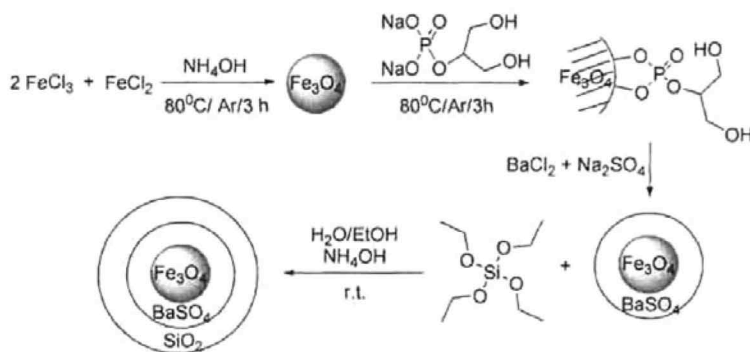
Nanoparticulele magnetice de tip magnetită sunt cunoscute în literatură ca având o valoare relativ ridicată a magnetizării de saturație. Acoperirea suprafeței nanoparticulelor cu diferiți compuși organici (monomeri sau polimeri) sau anorganici (oxizi metalici, săruri, etc.) le conferă stabilitate la factorii externi și totodată proprietăți specifice, putând astfel să fie folosite în diferite domenii ale industriei sau în medicină.

Sulfatul de bariu (BaSO_4) este un derivat anorganic cunoscut în literatură datorită culorii albe intense, fiind folosit în industria vopselelor (ca aditiv), industria hârtiei sau în medicină (agent de contrast în imagistică) [1-2]. Cu toate acestea, sunt puține exemple raportate în literatură în care sulfatul de bariu să fie folosit ca înveliș pentru nanoparticule. **Li [3] și colaboratorii** au realizat un studiu de rezistență la temperaturi ridicate a materialului pe bază de magnetită acoperită cu sulfat de bariu. Au demonstrat astfel că valoarea magnetizării materialului nu suferă modificări chiar dacă acesta este supus unei încălziri la o temperatură de până la 750°C . Într-un articol foarte recent, **Zhang [4] și colaboratorii** au studiat stabilitatea în mediu bazic și acid a unui material pe bază de magnetită și sulfat de bariu acoperit cu sodiu dodecil sulfat.

Dioxidul de siliciu (SiO_2) este foarte des întâlnit în literatură, folosit în materiale dintre cele mai diverse [5]: în componența sticlei (inclusiv cea folosită la fabricarea geamurilor), a materialelor plastice, în industria construcțiilor (cimentul de Portland), în fibrele optice folosite în telecomunicații, în fabricarea ceramicelor, în industria farmaceutică (aditiv în cosmetice, pastă de dinți), în industria alimentară (aditiv în vinuri, sucuri), etc. Pe lângă culoarea albă pe care o prezintă, cei doi exemple de compuși anorganici, BaSO_4 și SiO_2 , au și avantajul de a fi biocompatibili și prietenoși cu mediul (datorită insolubilității în apă ceea ce le face să nu fie toxici). Cu toate acestea, în literatura de specialitate nu există un exemplu de material care să conțină cele trei componente, și anume: magnetită, sulfat de bariu și dioxid de siliciu.

Obiectivul prezentei invenții este acela de a obține nanoparticule magnetice pe bază de magnetită acoperită cu un strat dublu de sulfat de bariu și dioxid de siliciu, care să fie folosite mai apoi ca pigmenți în obținerea hârtiei securizate.

O reprezentare schematică a reacțiilor folosite în obținerea produsului la care se face referire în acest material este prezentată mai jos, în schema 1. Nanoparticulele magnetice de tip magnetită au fost obținute din precursori ieftini prin metoda co-precipitării [6,7] clorurii de fier (II) și clorurii de fier (III) în condiții bazice. Reacția de co-precipitare decurge foarte rapid, de aceea pH-ul soluției este foarte greu de controlat și menținut la pH-uri bazice. Reacția de formare a magnetitei decurge în timp de 1 h, după care, fără izolarea acesteia (*in situ*), s-a adăugat sarea disodică a glicerol fosfatului și reacția a fost agitată 2 h la temperatura de 80°C sub atmosferă de argon. S-a ales acest derivat deoarece se cunoaște faptul că grupările fosfat se adsorb foarte puternic pe suprafața particulelor, conferind astfel o stabilitate foarte ridicată particulelor formate. După terminarea reacției, nanoparticulele magnetice au fost spălate în repetate rânduri cu apă și etanol, apoi uscate și analizate. S-a trecut apoi la acoperirea cu primul strat anorganic, cel de sulfat de bariu. Sulfatul de bariu se obține *in situ* în urma reacției dintre BaCl_2 (clorura de bariu) și Na_2SO_4 (sulfatul de sodiu) în mediu apos. Ultimul pas de sinteză a fost adăugarea celui de-al doilea strat anorganic, respectiv cel de dioxid de siliciu. Nanoparticulele acoperite cu sulfatul de bariu sunt supuse unei reacții cu TEOS (tetraetil ortosilicat) în raport de 1:2, într-un amestec de etanol:apă:amoniac (4:1:0,125). Reacția are loc la temperatura camerei timp de 3 h sub agitare magnetică continuă. La finalul reacției, particulele formate au fost separate cu ajutorul unui magnet, spălate riguros cu apă, etanol, iar mai apoi uscate și supuse analizei.



Schema 1

Această combinație de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4/\text{SiO}_2$ prezintă câteva caracteristici unice și specifice, și anume: proprietăți magnetice (valoarea magnetizării de saturație 3,8 emu/g), o culoare brun deschisă a particulelor, datorită învelișului dublu de $\text{BaSO}_4/\text{SiO}_2$, nu sunt toxice și prezintă stabilitate la diverși factori externi. Materialul astfel obținut prezintă și avantajul de a folosi materii prime ieftine, ceea ce îl face un candidat ideal din punct de vedere al costurilor implicate în procedeul de fabricare.

Explicarea pe scurt a schemelor și figurilor:

Schema: Pașii de sinteză chimică urmați pentru obținerea produsului pe bază de magnetită acoperită cu dublu strat anorganic (BaSO_4 și SiO_2).

Figura: spectrele FTIR pentru nanoparticulele de magnetită inițial acoperită cu glicerol fosfat, MNP (cu negru), magnetită acoperită cu BaSO_4 , MNP- BaSO_4 (cu roșu) și produsul care face obiectul prezentului brevet, magnetita acoperită cu dublu strat anorganic, MNP- $\text{BaSO}_4\text{-SiO}_2$ (cu albastru). Apariția în spectru a picurilor intense de la 600 și 1100 cm^{-1} specifice sulfatului de bariu confirmă faptul că acoperirea nanoparticulelor s-a realizat cu succes. De asemenea, se confirmă faptul că acoperirea cu stratul al doilea (de oxid de siliciu) a fost realizată cu succes, anume prin apariția picului de la 475 cm^{-1} și modificare picului intens de la valoarea de 1100 cm^{-1} , care sunt specifici dioxidului de siliciu.

Se prezintă, în continuare, un exemplu concret nelimitativ de realizare și aplicare a invenției:

Exemplu

Într-un balon cu fund rotund prevăzut cu termometru, refrigerent și pâlnie de picurare, se introduc 200 ml de amoniac și se încălzește la 80°C sub atmosferă de argon. Sărurile de fier în raport de 1:2 (0,02 mol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și 0,04 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se dizolvă în 80 ml apă distilată și se adaugă în picături soluției de amoniac. Amestecul de reacție se agită la 80°C timp de 3 h, după care se lasă să ajungă la temperatura camerei. *In situ* se adaugă 5 echivalenți (0,1 mol) din sarea disodică a glicerol fosfatului (pentru stabilizare) și se agită noul amestec la 80°C timp de 3 h. La finalul reacției, magnetita formată se separă de soluția de reacție cu ajutorul unui magnet extern, solventul este decantat, iar magnetita se spală în mod repetat cu apă, apoi acetonă pentru îndepărtarea impurităților. După uscare, nanoparticulele se supun pasului următor de sinteză, acela de acoperire cu stratul de sulfat de bariu. Într-un balon cu fund rotund se dispersează în 10 ml H_2O , 0,67 g magnetita stabilizată cu glicerol fosfat. Se adaugă 0,7 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și 0,784 g Na_2SO_4 anhidru și se agită la temperatura camerei timp de 3 h. După terminarea reacției nanoparticulele magnetice de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$ rezultate sunt separate magnetic din masa de reacție, apoi spălate succesiv cu etanol și apă, iar mai apoi dispersate în 10 ml H_2O . Nanoparticulele de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$ sunt supuse unei reacții cu TEOS (tetraetil ortosilicat) în raport de 1:2, într-un amestec de etanol:apă:amoniac (4:1:0,125). Reacția are loc la temperatura camerei timp de 3 h sub agitare magnetică continuă. La finalul reacției, particulele formate au fost separate cu ajutorul unui magnet, spălate riguros cu apă, etanol, apoi uscate și supuse analizei.

1 Bibliografie

- 3 1. M. Zhang, B. Zhang, X. Li, Z. Yinb, X. Guoc, Applied Surface Science, 2011, 258,
24-29;
- 5 2. V. Ramaswamy, R., M. Vimalathithan, V. Ponnusamy, Advanced Materials Letters,
2012, 3(1), 29-33;
- 7 3. J. H. Li, R., Y. Hong, H., Z. Li, J. Ding, Y. Zhenge, D., G. Wei, Materials Chemistry
and Physics, 2009, 113, 140-144;
- 9 4. F. Zhang, J. Hou, J. Yan, J. Zhao, Q. Zhao, L. Wang, Y. Li, L. Ding, Analytical
Methods, 2015, 7, 2707-2713;
- 11 5. O. W. Florke, H. A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H. E. Bergna, W.
O. Roberts, W. A. Welsh, C. Libanati, M. Ettlinger, D. Kerner, M. Maier, W. Meon, R.
13 Schmoll, H. Gies and D. Schiffmann, Silica. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,
2008;
- 15 6. M. C. Mascolo, Y. Pei, T. A. Ring, Materials, 2013, 6, 5549-5567;
- 17 7. T. Ozkaya M., S. Toprak, A. Buykal, H. Kavas, Y. Koseoglu, B. Aktas, Journal of
Alloys and Compounds, 2009, 472, 18-23.

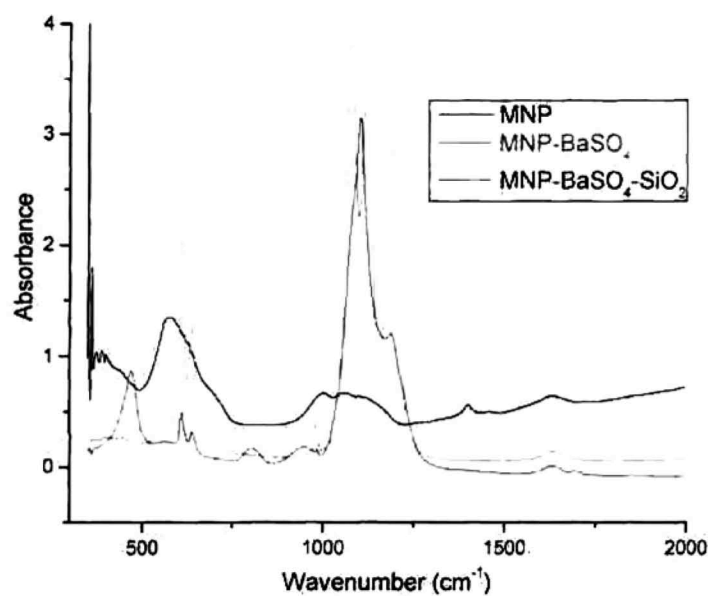
1. Materiale pe bază de nanoparticule magnetice de tip magnetită acoperite cu dublu strat anorganic de sulfat de bariu și dioxid de siliciu ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4/\text{SiO}_2$), obținute prin procedeul definit în revendicarea 2, și **caracterizate prin aceea că** prezintă o valoare a magnetizării ridicate datorită miezului de magnetită, o colorație deschisă a particulelor datorită învelișului dublu de $\text{BaSO}_4/\text{SiO}_2$, nu sunt toxice și prezintă stabilitate ridicată la factori externi. 3 5 7
2. Procedeu de obținere a materialelor pe bază de nanoparticule magnetice de tip magnetită acoperite cu dublu strat anorganic de sulfat de bariu și dioxid de siliciu, **caracterizat prin aceea că** se obțin nanoparticulele de magnetită prin coprecipitarea clorurii feroase și a clorurii ferice în condiții bazice folosind glicerol fosfatul ca surfactant care se acoperă cu un prim strat anorganic de sulfat de bariu, obținut prin reacția dintre clorura de bariu și sulfatul de bariu în mediu apos, apoi se adaugă al doilea strat anorganic de dioxid de siliciu, prin supunerea nanoparticulelor obținute anterior unei reacții cu tetraetil ortosilicat în raport de 1:2, într-un amestec de etanol:apă:amoniac de 4:1:0,125, la temperatura camerei sub agitare continuă timp de 3 h, particulele finale formate fiind separate cu ajutorul unui magnet extern, spălate alternativ cu apă și etanol, apoi uscate. 9 11 13 15 17

(51) Int.Cl.

C09D 11/00 (2006.01),

C09C 1/62 (2006.01),

C01G 49/08 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 235/2018