



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00815**

(22) Data de depozit: **12.10.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.06.2013** BOPI nr. **6/2013**

(41) Data publicării cererii:
30.03.2010 BOPI nr. **3/2010**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICĂ TEHNICĂ - IFT IAȘI,
BD.PROF. DR. DOC. DIMITRIE
MANGERON NR.47, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **CHIRIAC HORIA,
STR.ALEXANDRU VLAHUȚĂ NR.7 B, SC.A,
ET.2, AP.9, IAȘI, IS, RO;**
• **HEREA DUMITRU-DANIEL, STR.REDIU
NR.6 A, BL.482 E, SC.B, ET.4, AP.17, IAȘI,
IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 2003/0164468 A1; US 5589097;
US 5733471; US 6767529 B2;
EP 0794154 B1; US 4311684; US 6083476**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A PARTICULELOR DE
MAGNETITĂ ȘI MAGHEMITĂ**



RO 125294 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de obținere a particulelor de magnetită și maghe-
mită, și a unei soluții solide continue de magnetită-maghemită cu magnetizație de saturație
3 controlabilă.

5 Sunt cunoscute și descrise o serie de metode fizice și chimice de preparare a
particulelor de magnetită (de exemplu, brevetele **US 6849196**, **US 5589097**, **US 6767529**
7 **B2**, **US 5733471**, **US 5858532**, **US 6083476**, **US 802928**, **US 4311684**, **US 4311684**,
JP B 35520, **JP B 72630**) sau de maghemită (**JP 03126626**, **JP 02149428**, **JP 11092148**),
9 care utilizează diferite metode fizice sau chimice precum piroliza, termoliza compușilor care
conțin metal, reducerea compușilor metalici, descompunerea compușilor metalici prin
11 tratament cu ultrasunete, sinteza în micle inverse, metoda sol-gel, sinteza de nanoparticule
la interfața lichid-gaz. Dintre dezavantajele comune sau particulare ale acestor metode
13 pentru obținerea magnetitei sau maghemitei pot fi enumerate: consumul crescut de energie
electrică, calorică sau mecanică, complexitatea procedurii, timp lung de preparare, utili-
zarea de soluții lichide ca medii de dizolvare a participanților la reacție, utilizarea de agenți
15 de oxidare, probabilități mici în obținerea de produși cu magnetizații de saturație controlabile
într-un domeniu foarte larg. De asemenea, în cazul particulelor de magnetită, după perioade
17 de timp relativ scurte, deseori se observă transformarea magnetitei în maghemită.

19 Problema pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu care permite
obținerea magnetitei sau maghemitei, cu o magnetizație de saturație ridicată, controlabilă,
fără ca proprietățile produsului finit să fie influențate de viteza de adăugare a reactanților, de
21 temperatura optimă de reacție, de adăugarea unor agenți de oxidare sau de raporturile
masice dintre reactanți.

23 Procedeu de obținere a particulelor de magnetită și maghemită sau a unei soluții
solide continue de magnetită-maghemită dintr-o sare feroasă, o sare ferică sau un amestec
25 dintre o sare feroasă și o sare ferică, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate,
prin aceea că o sare feroasă, o sare ferică sau un amestec dintre cel puțin o sare feroasă
27 și cel puțin o sare ferică, în care raportul masic între cele două tipuri de săruri este 2,5:1
până la 1:2,5, se amestecă, fiecare, cu cel puțin un agent de precipitare, de preferință,
29 hidroxid de sodiu, prin agitare mecanică, după care procesul de oxidare este lăsat să
continue în atmosferă liberă, iar la atingerea unei temperaturi de minimum 100°C, se adaugă
31 apă, pentru spălare și omogenizare, produsul rezultat fiind magnetită, maghemită sau o
soluție continuă de magnetită-maghemită, sub formă de nano sau microparticule.

33 Procedeu de obținere a magnetitei, maghemitei și, respectiv, a soluției solide con-
tinuă de magnetită-maghemită, conform invenției, constă în aceea că o sare feroasă, ferică
35 sau, respectiv, un amestec dintre cel puțin o sare feroasă și cel puțin o sare ferică se supun
separat unui proces de oxidare, în speță, în atmosferă liberă, în prezența a cel puțin unui
37 agent de precipitare, în speță, hidroxidul de sodiu, toți reactanții fiind în stare solidă, eventual
utilizați așa cum sunt primiți de la producător. Participanții la reacție se amestecă mecanic
39 câteva secunde, pentru omogenizare, apoi reacția este lăsată să continue liber. După circa
41 15...60 s, temperatura din recipientul de reacție crește rapid și semnificativ, iar reacția devine
puternic exotermă. Culoarea amestecului se schimbă rapid, de la cărămiziu la negru, în cazul
43 magnetitei și a soluției solide continue magnetită-maghemită, iar în cazul maghemitei,
culoarea finală devine brun-roșcat. Imediat, se adaugă apă, pentru spălarea produsului
magnetic și omogenizarea acestuia.

45 Spălarea produsului magnetic final se poate realiza cu diferite soluții apoase, aprotice
sau combinații ale acestora. În funcție de soluția de spălare, se pot obține micro- sau nano-
47 particule magnetice.

RO 125294 B1

Procedeul este mai rapid decât cele cunoscute și ușor de realizat, deoarece, în comparație cu alte metode chimice, nu ține cont de viteza de adăugare a reactanților în baia de reacție, de temperatura optimă la care trebuie adusă soluția, pentru a iniția sau grăbi reacția, și nici nu cere o riguroasă alegere a raporturilor masice dintre participanții la reacție. Este economic și flexibil, deoarece permite obținerea și a altor ferite.

Magnetita obținută este caracterizată de o magnetizație de saturație, M_s , crescută, cea mai bună valoare măsurată a fost în jur de 84 emu/g, fiind destul de apropiată de valoarea teoretică - 92 emu/g. În cazul soluțiilor solide magnetită-maghemită, permite controlul magnetizației de saturație, prin alegerea convenabilă a raporturilor masice dintre sărurile metalice, participante la reacție, astfel încât să se obțină numai produsul cu magnetizația de saturație dorită.

Un alt avantaj poate fi faptul că procedeul poate constitui o sursă de căldură rapidă și intensă, deoarece reacția este puternic exotermă, după aproximativ 30...60 s, ceea ce o poate face utilă pentru generarea de căldură, pentru alte procese chimice sau de altă natură. De asemenea, procedeul se poate constitui într-o sursă de hidrogen, deoarece în timpul și ulterior procesului de preparare a magnetitei, prin intermediul oxidării sării feroase, se produce hidrogen. Particulele de magnetită obținută prezintă stabilitate chimică foarte bună, pe termen lung.

Se dau, în continuare, trei exemple nelimitative de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...3, care reprezintă:

- fig. 1, magnetizația specifică de saturație a particulelor de magnetită;
- fig. 2, magnetizația specifică de saturație a particulelor de maghemită;
- fig. 3, magnetizația specifică de saturație a soluțiilor solide magnetită-maghemită.

Exemplul 1. Pentru obținerea de magnetită, într-un recipient din sticlă, cu un volum de 40 cm³, se introduc, sub forma unei pulberi micrometrice, 7 g clorură feroasă ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) și 6 g hidroxid de sodiu. Substanțele se amestecă prin agitare mecanică aproximativ 15 s, după care reacția este lăsată să continue liber. Culoarea produșilor de reacție virează de la cărămiziu, corespunzând compușilor intermediari formați, spre negru, culoarea specifică magnetitei. Concomitent, temperatura crește rapid și semnificativ, având valori de peste 100°C. Imediat, se adaugă apă, pentru spălarea și omogenizarea produsului.

În funcție de metoda de spălare, se pot obține nano sau microparticule de magnetită. În particular, dacă în primele spălări, se utilizează alcool etilic diluat progresiv, până se ajunge doar la utilizarea apei, magnetita se prezintă într-o proporție ridicată într-o suspensie fină de nanoparticule, care se poate menține timp de câteva săptămâni. În plus, utilizarea suplimentară a ultrasunetelor conduce la rezultate îmbunătățite.

Dacă, însă, se utilizează exclusiv apă, pentru spălare, atunci șansele de a avea o fracție importantă de nanoparticule sunt mai mici. În soluția finală, nanoparticulele vor rămâne în continuare aglomerate.

Magnetizația specifică de saturație a particulelor de magnetită (fig. 1), calculată din datele experimentale, prin extrapolare, în funcție de inversul câmpului magnetic aplicat, $M_s(I/H)$, a fost de aproximativ 84 emu/g.

De asemenea, după spălarea particulelor și suspendarea acestora în apă, are loc un proces de degajare de hidrogen care, cel mai probabil, este inițiat și susținut de oxidarea parțială a Fe^{2+} .

Exemplul 2. Pentru obținerea de maghemită, într-un recipient din sticlă, cu un volum de 40 cm³, se introduc, sub forma unei pulberi micrometrice, 7 g clorură ferică ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) și 6 g hidroxid de sodiu. Substanțele se amestecă prin agitare mecanică aproximativ 60 s, după care reacția este lăsată să continue liber. Culoarea produșilor de reacție virează de la

RO 125294 B1

1 cărămiziu, corespunzând compușilor intermediari formați, spre brun-roșcat, culoarea speci-
3 fică maghemitei. Concomitent, temperatura crește rapid, având, ca și în primul exemplu,
valori de peste 100°C. Imediat, se adaugă apă, pentru spălarea și omogenizarea produsului.

5 Magnetizația specifică de saturație a particulelor de maghemită (fig. 2), calculată din
datele experimentale, prin extrapolare, în funcție de inversul câmpului magnetic aplicat,
7 $M_s(I/H)$, a fost de aproximativ 24 emu/g.

7 După spălare, nu mai are loc degajare de hidrogen, deoarece nu mai există Fe^{2+} , pe
seama căruia, consecutiv, să aibă loc formarea și degajarea hidrogenului.

9 **Exemplul 3.** Pentru obținerea unei soluții continue magnetită-maghemită, în trei
recipiente din sticlă, cu un volum de 40 cm³ fiecare, se introduc câte 6 g NaOH solid. Peste
11 hidroxid se adaugă un amestec de pulberi micrometrice de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ și $FeCl_3 \cdot 6H_2O$,
aflate într-un raport masic de 5:2 (proba A), 3,5:3,5 (proba B) și respectiv 2:5 (proba C).
13 Substanțele se amestecă prin agitare mecanică 15...60 sec după care reacția este lăsată să
continue liber. Culoarea produșilor de reacție virează de la cărămiziu, corespunzând com-
15 pușilor intermediari formați, spre negru. Identic ca mai sus, temperatura crește rapid, având
valori de peste 100°C. Imediat, se adaugă apă, pentru spălarea și omogenizarea produsului.

17 În produsul final, particulele de magnetită și cele de maghemită nu sunt separate, ci
practic formează împreună o soluție solidă, continuă.

19 Valorile magnetizațiilor specifice de saturație ale particulelor (fig. 3) care au format
soluția solidă magnetită-maghemită s-au situat între valorile magnetizațiilor specifice de
21 saturație ale magnetitei și maghemitei.

23 Cu excepția probei în care raportul masic dintre sărurile de fier a fost de 5:2, în care
s-a observat o degajare relativ redusă de hidrogen, la celelalte două probe, acest fenomen
nu este vizibil.

RO 125294 B1

Revendicare

1

Procedeu de obținere a particulelor de magnetită și maghemită sau a unei soluții solide continue de magnetită-maghemită dintr-o sare feroasă, o sare ferică sau un amestec dintre o sare feroasă și o sare ferică, **caracterizat prin aceea că** o sare feroasă, o sare ferică sau un amestec dintre cel puțin o sare feroasă și cel puțin o sare ferică, în care raportul masic între cele două tipuri de săruri este 2,5:1 până la 1:2,5, se amestecă, fiecare, cu cel puțin un agent de precipitare, de preferat, hidroxid de sodiu, prin agitare mecanică, după care procesul de oxidare este lăsat să continue în atmosferă liberă, iar la atingerea unei temperaturi de minimum 100°C, se adaugă apă, pentru spălare și omogenizare, produsul rezultat fiind magnetită, maghemită sau o soluție continuă de magnetită-maghemită, sub formă de nano- sau microparticule.

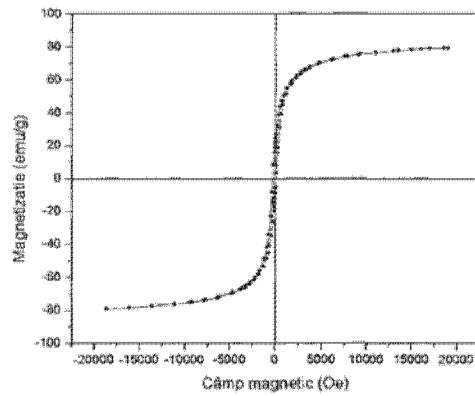


Fig. 1

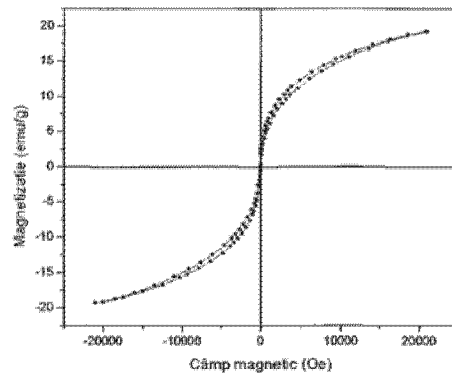


Fig. 2

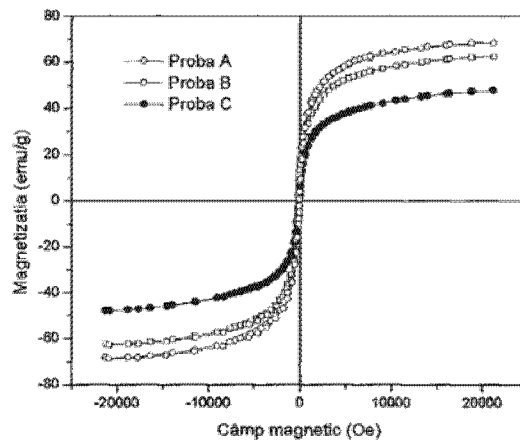


Fig. 3

