



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00296**

(22) Data de depozit: **31.03.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.05.2013** BOPI nr. **5/2013**

(41) Data publicării cererii:
29.10.2010 BOPI nr. **10/2010**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICĂ TEHNICĂ - IFT IAȘI,**
*BD.PROF.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;*

• **LUPU NICOLETA, ȘOS.NAȚIONALĂ
NR.42 B, BL.A 1, SC.D, ET.4, AP.3, IAȘI, IS,
RO;**
• **GĂBURICI MARIA, STR. OANCEA NR.38,
BL.D 4 A, ET.6, AP.19, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 122439 B1; EP 1225154 B1;
US 6849196 B2**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A NANOPARTICULELOR DE
MAGNETITĂ**



RO 125769 B1

1 Inventția se referă la o metodă de obținere a magnetitei sub formă de nanoparticule
cu dimensiuni mai mici de 150 nm. Nanoparticulele de magnetită se folosesc în domenii de
3 vârf, cum ar fi: biotehnologie, bioinginerie, stocare de date, fluide magnetice etc.

Sunt cunoscute și descrise mai multe metode pentru prepararea magnetitei, care se
5 bazează pe procesul chimic de precipitare în mediu bazic a unei sări de Fe(II), în prezența
unui agent oxidant din, de exemplu, brevetele **US 802928**, **US 6849196** și **US 20020130296**.

7 Este cunoscut că pentru obținerea magnetitei cu proprietăți magnetice superioare,
se utilizează și alte tehnici, cum ar fi: precipitarea inversă, ultrasonicarea, sinteza în sistem
9 de microemulsie apă/fază organică, metoda sol-gel, descompunerea termică a unor compuși
de fier, sinteza electrochimică.

11 Dezavantajele metodelor menționate constau în faptul că prepararea magnetitei se
realizează într-un timp îndelungat, adăugarea reactivilor se face cu viteză mică, sunt
13 necesare operațiuni suplimentare în timpul sintezei, cum ar fi: adăugarea unor reactivi cu
caracter oxidant sau reducător, folosirea unor substanțe organice ca agenți de dispersie ai
15 nanoparticulelor, agitarea soluției în timpul procesului de obținere, precum și dificultatea de
a controla mărimea și forma particulelor de magnetită.

17 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în realizarea unui procedeu de
obținere a nanoparticulelor de magnetită, cu o durată de timp considerabil redusă și cu
19 utilizarea unui singur reactiv ca sursă de ioni de fier și fără a se utiliza agenți oxidanți sau
reducători.

21 Prin aplicarea invenției, se înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că sinteza
magnetitei are loc într-unul sau până la 4 cicluri succesive, prin încălzire în 3 trepte, într-un
23 câmp de microunde cu putere diferită, în funcție de temperatura programată pentru fiecare
treaptă de încălzire.

25 Conform invenției, procedeul de obținere a magnetitei constă în aceea că sarea
feroasă este pusă în contact cu o soluție de hidroxid de sodiu (NaOH) sau de uree
27 ((NH₂)₂CO)). Pentru ca reacția de formare a magnetitei să aibă loc, amestecul de reacție se
încălzește în câmp de microunde, în regim de temperatură controlat, existând o flexibilitate
29 în ceea ce privește durata și temperatura fiecărei etape din ciclul de sinteză; modificarea
acestor parametri conduce la obținerea de nanoparticule cu forme și mărimi diferite.
31 Utilizarea mai multor cicluri consecutive are ca efect îmbunătățirea proprietăților magnetice
ale nanoparticulelor de magnetită.

33 Introducerea oxalatului feros, Fe(COO)₂ · 2H₂O, în locul altor săruri, ca reactiv
generator de Fe²⁺, prezintă avantajul că, deoarece acesta este o substanță greu solubilă în
35 apă și mult mai stabilă, la creșterea temperaturii se asigură eliberarea treptată a ionilor de
Fe²⁺ în soluție. La un pH bazic al mediului de reacție, ionii Fe²⁺ se oxidează parțial la Fe³⁺,
37 astfel încât în soluție se vor găsi ambele specii ionice, necesare formării magnetitei.

Înlocuirea hidroxidului de sodiu cu o substanță organică, ureea, are ca rezultat
39 eliberarea treptată a ionilor HO⁻ în soluție, datorită reacțiilor de hidroliză care se desfășoară
la încălzire. De altfel, se cunoaște faptul că ureea este folosită pentru sinteza în mediu
41 omogen a unor materiale mezoporoase de tipul argilelor anionice.

Sinteza în câmp de microunde oferă următoarele avantaje comparativ cu procedeele
43 hidrotermale convenționale:

- 45 - încălzirea omogenă a mediului de reacție;
- nucleația omogenă și timp redus de cristalizare;
- introducerea simultană a reactivilor și economisire de timp;
- 47 - se păstrează condiții de mediu lipsite de poluare;
- sinteza magnetitei se desfășoară într-un regim de temperatură programat,
49 diferențiat pentru fiecare etapă din ciclu, în funcție de natura reactanților folosiți;

RO 125769 B1

- conduce la obținerea de particule de magnetită cu o apreciabilă stabilitate chimică în timp; 1
 - magnetita obținută se caracterizează printr-o magnetizație de saturație crescută, valoarea maximă fiind de aproximativ de 90 emu/g. 3
- Un alt avantaj al invenției propuse se referă la utilizarea sării feroase, ca singură sursă de ioni de Fe^{2+} , fără a fi necesară prezența unei sări ferice sau a unui agent oxidant, deoarece în condițiile temperaturii programate și a mediului bazic creat, se asigură formarea ionilor de Fe^{3+} alături de Fe^{2+} . 5
- Se dau, în continuare, 3 exemple de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...3, care reprezintă: 7
- fig. 1, imagini de microscopie electronică, pentru probele 1, 2 și 3, conform exemplurilor 1...3; 9
 - fig. 2, difractograme de raze X, pentru cele trei probe; 11
 - fig. 3, curbe de histerezis, pentru probele 1, 2 și 3, conform exemplurilor 1-3. 13
- Exemplul 1.** Într-un recipient din teflon, de formă cilindrică, cu volumul de 50 cm^3 , se introduce o cantitate de 0,1364 g $Fe(COO)_2 \cdot 2H_2O$, peste care se adaugă 8 ml soluție NaOH 8M (proba 1). Suspensia omogenizată prin ultrasonicare timp de 3 min se plasează în cuptorul cu microunde, aplicându-se, într-un ciclu de funcționare, următorul regim de temperatură: 30 min la 65°C ; 30 min la 110°C și 30 min la 90°C . După 4 cicluri succesive, se obține o pulbere de culoare neagră, care se spală cu apă bidistilată, dezaerată, până la pH neutru, apoi cu alcool etilic și se usucă la etuva cu vid, timp de 4 h, la 65°C . Se obțin nanopulberi din magnetită (conform difractogramei din fig. 2), cu dimensiuni cuprinse între 80 și 130 nm (fig. 1, proba 1). Acestea prezintă magnetizație specifică de saturație de aproximativ 78 emu/g (fig. 3, proba 1). Aceleași proprietăți magnetice se obțin și pentru concentrații ale soluției de NaOH de 6 M și 4 M. 15
- Exemplul 2.** Într-un vas din teflon, de formă cilindrică, cu volumul de 50 cm^3 , se introduce o cantitate de 0,2849 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, peste care se adaugă 8 ml soluție de NaOH 8M (proba 2). După etanșare, vasul se plasează în cuptorul cu microunde și se aplică un singur ciclu, cu următorul program de temperatură: 20 min la 65°C , 30 min la 130°C și 30 min încălzire la 90°C . Se obțin nanoparticulele de magnetită (conform difractogramei din fig. 2), de culoare neagră, care se spală cu apă bidistilată, dezaerată, până la îndepărtarea ionului SO_4^{2-} , apoi de două ori cu alcool etilic și se usucă la etuva cu vid, timp de 4 h, la temperatura de 65°C . Cristalele obținute sunt bine conturate, cu dimensiuni ce variază între 60 și 80 nm, dar și mai mari, de 100 nm (fig. 1, proba 2). Magnetizația specifică de saturație are o valoare de 90 emu/g (fig. 3, proba 2). 17
- Exemplul 3.** Într-un recipient din teflon, cu volumul de 50 cm^3 , se cântăresc 0,2797 g oxalat feros, peste care se adaugă 16 ml soluție cu un conținut de 2,0002 g uree (proba 3). După etanșare, vasul de reacție se introduce în cuptorul cu microunde și încălzirea se face treptat, aplicând următorul program de temperatură: 20 min la 80°C , 30 min la 120°C și 30 min la 90°C , în 3 cicluri consecutive. Dacă se folosește o temperatură mai scăzută, există pericolul ca reacția să nu se desfășoare complet, iar îndepărtarea oxalatului feros din mediul de reacție este foarte dificilă. La o temperatură mai ridicată, ureea se descompune parțial. În urma sintezei, se obțin nanoparticule de culoare neagră; acestea se spală cu apă bidistilată, deaerată, până la pH neutru, apoi de două ori cu alcool etilic și se usucă la etuva cu vid, timp de 4 h, la temperatura de 65°C . Nanoparticulele de magnetită, sintetizate în aceste condiții, au formă sferică, cu dimensiuni cuprinse între 50 și 120 nm (fig. 1, proba 3) și prezintă o magnetizație specifică de saturație de aproximativ 70 emu/g (fig. 3, proba 3). 19

RO 125769 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a magnetitei sub formă de nanoparticule, prin precipitarea în mediu bazic a unei sări feroase, **caracterizat prin aceea că** sinteza magnetitei are loc într-unul sau până la patru cicluri succesive, prin încălzire în trei trepte, într-un câmp de microunde cu putere diferită, în funcție de temperatura programată pentru fiecare treaptă de încălzire.

7

9

2. Procedeu de obținere a nanoparticulelor de magnetită, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se utilizează ca sursă de fier oxalatul de fier și ca reactiv organic urea, într-un raport masic oxalat de fier : uree de 1 : 7... 9.

11

13

3. Procedeu de obținere a magnetitei sub formă de nanoparticule, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** temperatura programată pentru fiecare treaptă de încălzire variază într-un domeniu de la 65 până la 130°C, în funcție de natura reactanților, timp de 20 până la 30 min.

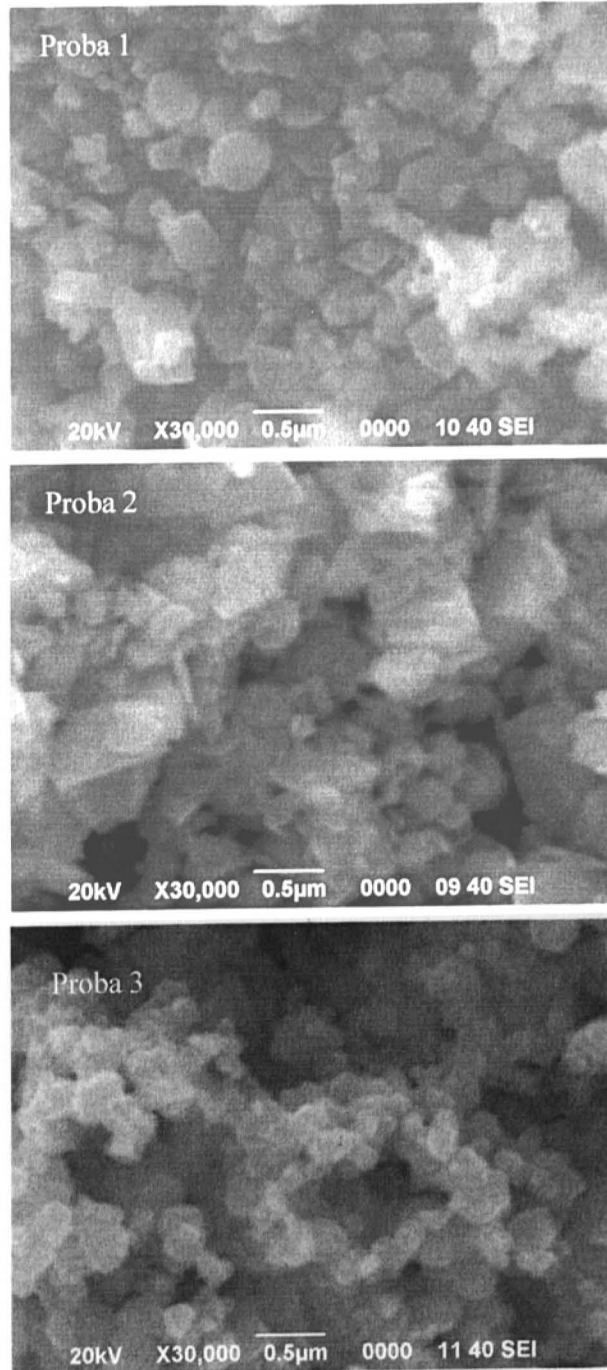


Fig. 1

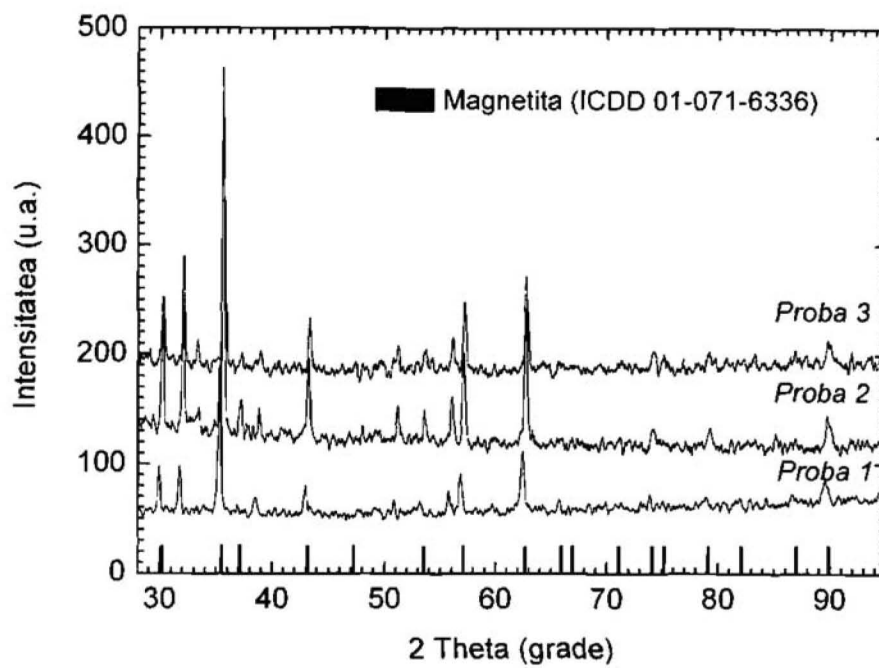


Fig. 2

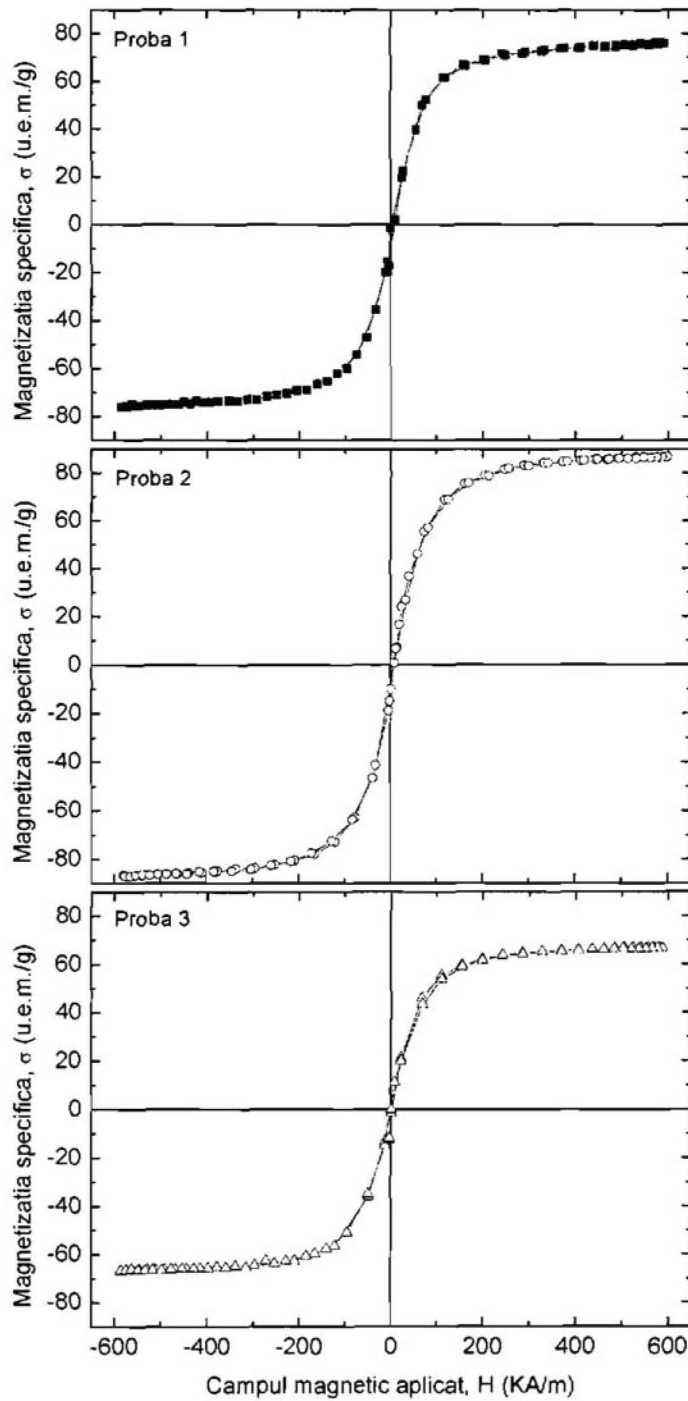


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 442/2013