



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

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

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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor nanoparticule magnetice utilizate ca pigmenți în fabricarea hârtiei securizate. Procedeu conform invenției constă în reacția de formare a magnetitei, după care nanoparticulele magnetice se acoperă cu un strat de sulfat de bariu, rezultând nanoparticule de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$ care sunt dispersate magnetic din masa de reacție, se spală succesiv cu etanol și apă, și se supun reacției cu tetraetil ortosilicat în raport de 1:2

într-un amestec de etanol, apă și amoniac, la temperatura camerei, timp de 3 h sub agitare continuă, particulele formate sunt separate magnetic, spălate cu apă și etanol, și uscate, din care rezultă nanoparticule magnetice de tip magnetită acoperite cu dublu strat anorganic de sulfat de bariu și dioxid de siliciu.

Revendicări: 1
Figuri: 1



DESCRIEREA INVENTIEI

MATERIALE PE BAZA DE NANOPARTICULE MAGNETICE DE TIP MAGNETITA ACOPERITE CU STRAT DUBLU ANORGANIC

Prezenta invenție se referă la obținerea de materiale magnetice pe baza de nanoparticule de magnetita (Fe_3O_4) acoperita 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 magnetita sunt cunoscute în literatura ca având o valoare relativ ridicată a magnetizării de saturatie. Acoperirea suprafeței nanoparticulelor cu diferiți compuși organici (monomeri sau polimeri) sau anorganici (oxizi metalici, saruri, etc.) le conferă stabilitate la factorii externi și totodată proprietăți specifice, putând astfel să fie folosite în diferite domenii ale industriei sau în medicina.

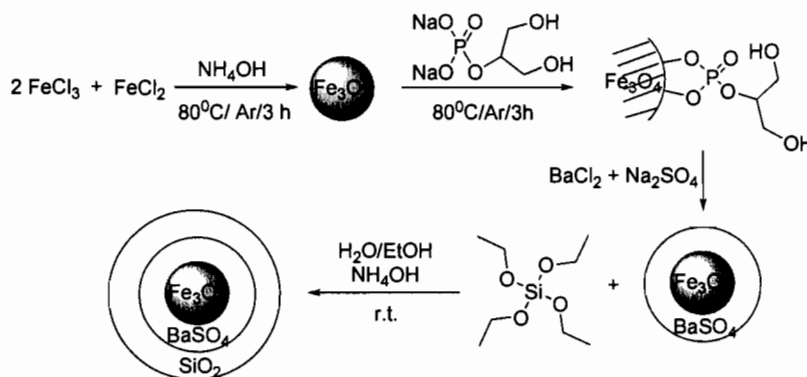
Sulfatul de bariu (BaSO_4) este un derivat anorganic cunoscut în literatura datorită culorii albe intense ca fiind folosit în industria vopselelor (ca și aditiv), industria hârtiei sau în medicina (agent de contrast în imagistica)^{1,2}. Cu toate acestea, sunt puține exemple raportate în literatura în care sulfatul de bariu să fie folosit ca înveliș pentru nanoparticule. Li³ și colaboratorii au realizat un studiu de rezistență la temperaturi ridicate a materialului pe baza de magnetita acoperita 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, Zhang⁴ și colaboratorii au studiat stabilitatea în mediu bazic și acid a unui material pe baza de magnetita și sulfat de bariu acoperit cu sodiu dodecil sulfat.

Dioxidul de siliciu (SiO_2) este foarte des întâlnit în literatura, folosit în materiale dintre cele mai diverse⁵: în componenta 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, pasta de dinți), în industria alimentară (aditiv în vinuri, sucuri), etc. Pe lângă culoarea albă pe care o prezintă, cele două exemple de compuși anorganici, BaSO_4 și SiO_2 , au și avantajul de a fi biocompatibile și prietenoase cu mediul (datorită insolubilității în apă ceea ce le face să nu fie toxice). Cu toate acestea, în literatura de specialitate nu există un exemplu de material care să conțină cele trei componente, și anume: magnetita, sulfat de bariu și dioxid de siliciu.

Obiectivul prezentei invenții este acela de a obține nanoparticule magnetice pe baza de magnetita acoperita cu un strat dublu de sulfat de bariu și dioxid de siliciu, care să fie folosite mai apoi ca și 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 magnetita au fost obtinute din precursori ieftini prin metoda co-precipitarii^{6,7} clorurii de fier (II) si clorurii de fier (III) in conditii bazice. Reactia de co-precipitare decurge foarte rapid, de aceea pH-ul solutiei este foarte greu de controlat si mentinut la pH-uri bazice. Reactia de formare a magnetitei decurge in timp de o ora dupa care, fara izolarea acesteia (in situ), s-a adaugat sarea disodica a glicerol fosfatului si reactia a fost agitata 2 ore la temperatura de 80°C sub atmosfera de argon. S-a ales acest derivat deoarece se cunoaste faptul ca gruparile fosfat se adsorb foarte puternic pe suprafata particulelor conferind astfel o stabilitate foarte ridicata particulelor formate. Dupa terminarea reactiei nanoparticulele magnetice au fost spalate in repetate randuri cu apa si etanol si apoi uscate si analizate. S-a trecut apoi la acoperirea cu primul strat anorganic, cel de sulfat de bariu. Sulfatul de bariu se obtine in-situ in urma reactiei dintre BaCl₂ (clorura de bariu) si sulfatul de sodiu (Na₂SO₄) in mediu apos. Ultimul pas de sinteza a fost adaugarea celui de-al doilea strat anorganic, respectiv cel de dioxid de siliciu. Nanoparticulele acoperite cu sulfatul de bariu sunt supuse unei reactii cu TEOS (tetraetil ortosilicat) in raport de 1: 2, intr-un amestec de etanol:apa:amoniac (4:1: 0.125). Reactia are loc la temperatura camerei timp de 3h sub agitatie magnetica continua. La finalul reactiei, particulele formate au fost separate cu ajutorul unui magnet, spalate riguros cu apa, etanol, iar mai apoi uscate si supuse analizei.



Schema 1

Aceasta combinatie de Fe₃O₄/BaSO₄/SiO₂ prezinta cateva caracteristici unice si specifice, si anume: proprietati magnetice (valoarea magnetizarii de saturatie 3.8 emu/g), o culoare brun deschisa a particulelor datorita invelisului dublu de BaSO₄/SiO₂, nu sunt toxice si prezinta stabilitate la diversi factori externi. Materialul astfel obtinut prezinta si avantajul de a folosi materii prime ieftine ceea ce il face un candidat ideal din punct de vedere al costurilor implicate in procedeul de fabricare.

Explicarea pe scurt a schemelor si figurilor:

Schema 1: Pasii de sinteza chimica urmati pentru obtinerea produsului pe baza de magnetita acoperita cu dublu strat anorganic (BaSO_4 si SiO_2).

Figura 1: Spectrele FTIR pentru nanoparticulele de magnetita initial acoperita cu glicerol fosfat, MNP (cu negru), magnetita acoperita cu BaSO_4 , MNP- BaSO_4 (cu rosu) si produsul care face obiectul prezentului brevet, magnetita acoperita cu dublu strat anorganic, MNP- BaSO_4 - SiO_2 (cu albastru). Aparitia in spectru a picurilor intense de la 600 si 1100 cm^{-1} specifice sulfatului de bariu confirma faptul ca acoperirea nanoparticulelor s-a realizat cu succes. Deasemenea se confirma faptul ca acoperirea cu stratul al doilea (de oxid de siliciu) a fost realizata cu succes, anume prin aparitia picului de la 475 cm^{-1} si modificare picului intens de la valoarea de 1100 cm^{-1} care sunt specifici dioxidului de siliciu.

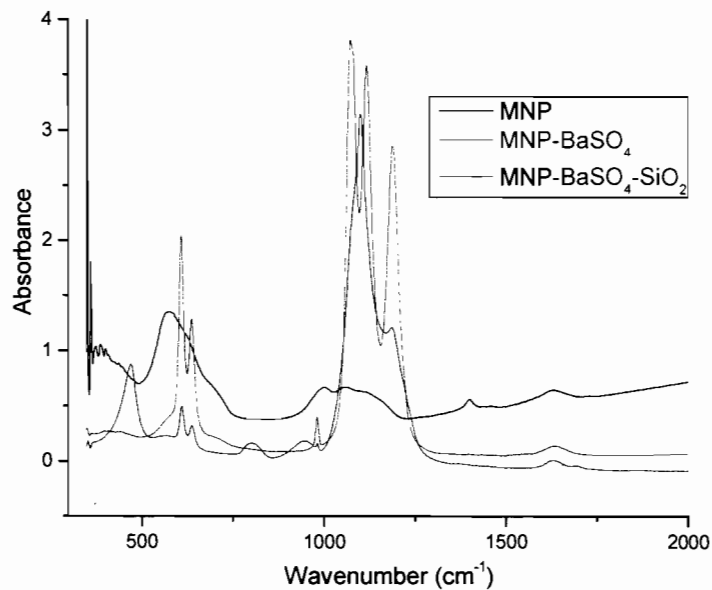


Figura 1. Spectrele FTIR ale nanoparticulelor magnetice

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

Exemplul: Într-un balon cu fund rotund prevazut cu termometru, refrigerent și palnie de picurare, se introduc 200 ml de amoniac și se încălzește la 80°C sub atmosfera de argon. Sarurile 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 ore 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 pentru 3 ore la 80°C. 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 acetona 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 , 0.67g magnetita stabilizată cu glicerol fosfat. Se adaugă 0,7 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și 0.784g Na_2SO_4 anhidru și se agită la temperatura camerei timp de 3 ore. După terminarea reacției nanoparticulele magnetice de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$ rezultate sunt separate magnetic din masa de reacție și apoi spalate 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 3h sub agitare magnetică continuă. La finalul reacției, particulele formate au fost separate cu ajutorul unui magnet, spalate riguros cu apă, etanol, iar mai apoi uscate și supuse analizei.

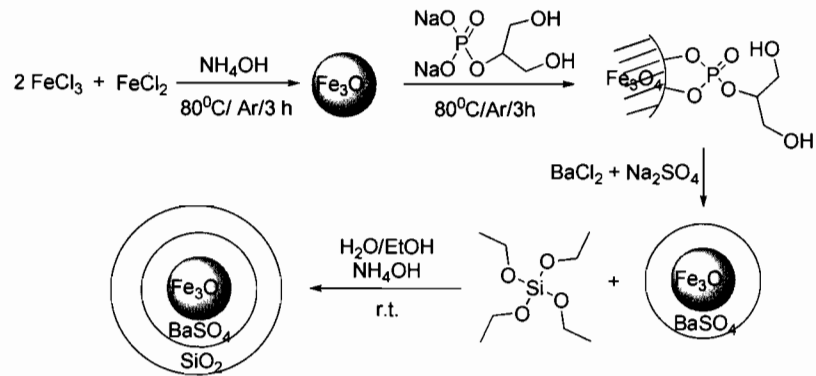
REVENDICARI:

**MATERIALE PE BAZA DE NANOPARTICULE MAGNETICE DE TIP
MAGNETITA ACOPERITE CU STRAT DUBLU ANORGANIC**

1. Produs pe baza de nanoprticule magnetice de tip magnetita acoperite cu dublu strat anorganic de sulfat de bariu si dioxid de siliciu ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4/\text{SiO}_2$).

DESENE

MATERIALE PE BAZA DE NANOPARTICULE MAGNETICE DE TIP
MAGNETITA ACOPERITE CU STRAT DUBLU ANORGANIC



Schema 1

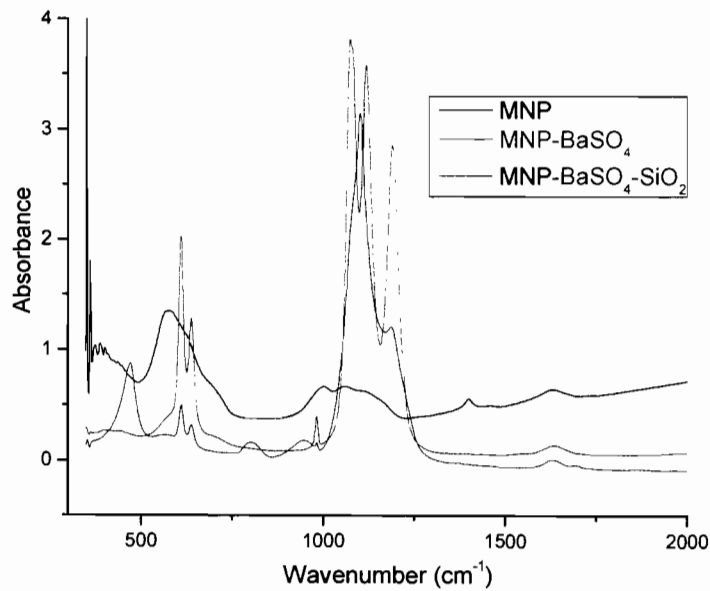


Figura 1