



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

- (21) Nr. cerere: **a 2015 00995**
- (22) Data de depozit: **11/12/2015**
- (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:
• PETRAN ANCA CRISTINA, STR.DONATH
NR. 180, BL.A8, AP.19, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;
• CÎRCU MONICA VIOLETA, 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:
M. ZHANG, BAO ZHANG, XINHAI LI,
ZHOULAN YIN, XUEYI GUO, "SYNTHESIS
AND SURFACE PROPERTIES OF
SUBMICRON BARIUM SULFATE
PARTICLES", MATERIALS CHEMISTRY
AND PHYSICS, VOL. 113, PP. 140-144,
2009; KR 20110123998 (A);
YU V. BOGACHEV, JU S. CHERNENCO,
K. G. GAREEV, I. E. KONONOVA,
L. B. MATYUSHKIN, V. A. MOSHNIKOV,
S. S. NALIMOVA, "THE STUDY OF
AGGREGATION PROCESSES IN
COLLOIDAL SOLUTIONS OF
MAGNETITE-SILICA NANOPARTICLES BY
NMR RELAXOMETRY, AFM,
AND UV-VIS-SPECTROSCOPY",
APPLIED MAGNETIC RESONANCE,
VOL. 45, PP. 329-337, 2014

(54) **MATERIALE COMPOZITE DE TIP CLUSTERI MAGNETICI
ACOPERIȚI CU STRATURI ANORGANICE MULTIPLE,
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA**



RO 132014 B1

1 Prezenta invenție se referă la obținerea unui material compozit nou de tip clusteri
magnetici pe bază de magnetită (Fe_3O_4) acoperiți cu strat dublu de derivați anorganici. Acest
3 tip de material se poate lua în considerare pentru obținerea altor derivați similari, schimbând
fie tipul surfactantului folosit în sinteza clusterilor, fie straturile anorganice pentru obținerea de
5 noi materiale cu aplicații în diferite domenii ale industriei.

Este cunoscut, din articolul **“Synthesis and surface properties of submicron barium
7 sulfate particles” - M. Zhang, Bao Zhang, Xinhai Li, Zhoulan Yin, Xueyi Guo, Materials
Chemistry and Physics, Volume 113, Issue 1, 15 January 2009, pp. 140-144**, un procedeu
9 de sinteză de nanoparticule prin depozitare de BaSO_4 pe miez de Fe_3O_4 , studiind astfel
rezistența la temperaturi de până la 750°C și demonstrând astfel că valoarea magnetizării
11 materialului nu suferă modificări chiar dacă e supus la încălziri.

De asemenea, este cunoscută, din cererea de brevet **KR 20110123998 (A)**, o metodă
13 de sinteză a nanoparticulelor de magnetită dispersate în porii aerogelului de silice prin
precipitare, nanoparticulele de magnetită având caracteristica superparamagnetică cuprinsă
15 între 0,01...90% în greutate din aerogelul de silice, iar dimensiunile nanoparticulelor de
magnetită fiind cuprinse între 1...50 nm.

Este cunoscută, din articolul **“The Study of Aggregation Processes in Colloidal
17 Solutions of Magnetite–Silica Nanoparticles by NMR Relaxometry Yu V. Bogachev, Ju
S. Chernenco, K. G. Gareev, I. E. Kononova, L. B. Matyushkin, V. A. Moshnikov, S. S.
19 Nalimova - AFM, and UV-Vis-Spectroscopy” - Applied Magnetic Resonance, April 2014,
Vol. 45, pp. 329-337**, sinteza nanoparticulelor magnetice $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ în structuri de tip lanț ce
21 pot fi utilizate ca agent de contrast RMN, morfologia suprafeței și dimensiunea particulelor
straturilor fiind estimată prin microscopie.

Se cunoaște că sulfatul de bariu (BaSO_4) se folosește ca aditiv în polimeri și vopsele,
25 cataliză, materiale reflectorizante pentru dispozitivele optice, industria hârtiei sau medicină.

Dioxidul de siliciu (SiO_2) este foarte des folosit în materiale dintre cele mai diverse: în
27 componența sticlei, a materialelor plastice, în industria construcțiilor, în fibrele optice folosite
în telecomunicații, în fabricarea ceramicelor, în industria farmaceutică (aditiv în cosmetice,
29 pastă de dinți), în industria alimentară (aditiv în vinuri, sucuri), etc. (O., W. Florke, H.,
A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H., E. Bergna, W., O. Roberts, W., A. Welsh,
31 C. Libanati, M. Ettlinger, D. Kerner, M. Maier, W. Meon, R. Schmoll, H. Gies and D.
Schiffmann, **Silica. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2008**).

33 Particulele magnetice de tipul Fe_3O_4 au aplicații în domenii precum separarea
magnetică a unor bioentități, nanomedicină, depoluare, materiale securizate, etc. Diferitele
35 aplicații ale particulelor magnetice necesită controlul anumitor proprietăți fizico-chimice, cum
sunt, de exemplu, structura, dimensiunile, magnetizarea, stabilitatea la diferiți factori externi
37 și compatibilitatea pentru mediile în care sunt folosite. Un rol important pentru stabilitatea și
compatibilitatea nanoparticulelor magnetice în diferite medii îl are stratul ce acoperă
39 particulele, acesta fiind fie de tip organic, cum ar fi polimerii, sau anorganic, cum ar fi alți oxizi
sau săruri metalice.

41 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de particule magnetice
de tip clusteri magnetici acoperiți cu dublu strat anorganic cu o bună stabilitate chimică.

43 Obținerea unui material compozit nou de tip clusteri magnetici pe bază de magnetită
(Fe_3O_4) acoperiți cu strat dublu de derivați anorganici, conform invenției, ia în considerare
45 obținerea altor derivați similari, schimbând fie tipul surfactantului folosit în sinteza clusterilor,
fie straturile anorganice pentru obținerea de noi materiale cu aplicații în în diferite domenii, cum
47 ar fi medicină sau hârtie securizată magnetic.

Particulele magnetice de tipul Fe_3O_4 au aplicații în domenii precum separarea magnetică a unor bioentități, nanomedicina, depoluarea, materialele securizate, etc. Diferitele aplicații ale particulelor magnetice necesită controlul anumitor proprietăți fizico-chimice, cum sunt, de exemplu, structura, dimensiunile, magnetizarea, stabilitatea la diferiți factori externi și compatibilitatea pentru mediile în care sunt folosite. Un rol important pentru stabilitatea și compatibilitatea nanoparticulelor magnetice în diferite medii îl are stratul ce acoperă particulele, acesta fiind fie de tip organic, cum ar fi polimerii, sau anorganic, cum ar fi alți oxizi sau săruri metalice.

Studiile au fost realizate privind rezistența la oxidare a materialului pe bază de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$, particule de tip miez/coajă, la temperaturi ridicate de până la 750°C , nemodificându-se proprietățile magnetice ale magnetitei.

Obținerea de particule magnetice de tip clusteri magnetici acoperiți cu dublu strat anorganic, conform invenției s-a realizat folosind metoda coprecipitării în urma căreia s-au obținut particule individuale de Fe_3O_4 ce au fost mai apoi transfazate într-un amestec de BaCl_2 (clorura de bariu), sulfat hexahidrat de fier (II) amoniu, hidrazina și amoniac, obținându-se particule de tip miez/coajă de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$.

Sinteza de particule magnetice pe bază de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$ acoperite cu un strat de surfactant, sodiu dodecil sulfat, pentru extragerea de molecule organice din apă. Particulele de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$ prezintă stabilitate și rezistență la mediul alcalin sau acid [F. Zhang, J. Hou, J. Yan, J. Zhao, Q. Zhao, L. Wang, Y. Lib, L. Ding, *Anal. Methods*, 7, 2707-2713 (2015)].

Materialul compozit magnetic obținut conform invenției este format prin asamblarea nanoparticulelor de magnetită sub formă de clusteri magnetici, care sunt acoperiți cu un dublu strat de derivați anorganici BaSO_4 și SiO_2 . Acest material compozit magnetic poate fi aplicat în industria materialelor securizate sau medicină. Caracteristicile esențiale ale particulelor de compozit magnetic pentru aplicațiile în obținerea materialelor securizate sunt magnetizarea ridicată, colorația relativ deschisă și rezistența la condițiile mediului exterior.

Schema generală de reacție pentru obținerea acestui material compozit magnetic este descrisă în schemă. În sinteza de clusteri magnetici folosind CTAB (cetrimonium bromide) ca surfactant, avantajul particulelor magnetice de tip cluster fiind acela al magnetizării ridicate, în cazul de față fiind de 60 emu/g. Primul strat anorganic este cel de sulfat de bariu, sulfatul de bariu obținându-se printr-o reacție simplă dintre BaCl_2 (clorura de bariu) și Na_2SO_4 (sulfatul de sodiu) în mediu apos, magnetizarea pentru acest derivat scade la 30 emu/g. Pentru obținerea unei colorații mai deschise a materialului, se adaugă și un al doilea strat anorganic, pas ce constă în acoperirea clusterilor de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$ cu dioxid de siliciu. Clusterii magnetici acoperiți cu sulfatul de bariu sunt supuși 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. Valoarea magnetizării de saturație pentru materialul compozit final de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4/\text{SiO}_2$ este 20 emu/g, valoare relativ ridicată, luând în considerare prezenta celor două straturi anorganice.



Schema 1

RO 132014 B1

1 Materialul compozit astfel obținut, de colorație brun deschisă și magnetizare relativ
ridicată, reprezintă un candidat ideal pentru industria materialelor securizate. Aceste materiale,
3 pe lângă costurile reduse implicate în prepararea lor, prezintă și o rezistență și stabilitate
ridicată la mediul extern, condiții alcaline, acide sau temperaturi ridicate, caracteristici
5 importante pentru folosirea lor în diferitele domenii ale industriei.

Explicarea pe scurt a schemelor și figurilor:

7 Schema: obținerea materialului compozit magnetic de tip clusteri magnetici stabilizați
cu CTAB acoperiți cu dublu strat anorganic de BaSO_4 (stratul 1) și SiO_2 (stratul 2).

9 Fig. 1: spectroscopia FTIR confirmă obținerea produsului final de tip clusteri magnetici
acoperiți cu dublu strat anorganic de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4/\text{SiO}_2$. Prezența legăturii Fe-O apare la
11 valoarea de 578 cm^{-1} prezentă în magnetită. La valoarea de 600 și 1100 cm^{-1} sunt prezente
benzile de adsorbție specifice sulfatului de bariu. De asemenea, la valorile 475 și 1100 cm^{-1}
13 apar benzile de absorbție specifice dioxidului de siliciu.

15 Fig. 2: curbele de magnetizare pentru clusterii magnetici stabilizați cu CTAB și
materialul compozit propus pentru brevetare constând din, clusteri magnetici acoperiți cu
 BaSO_4 și SiO_2 . Materialul compozit de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4/\text{SiO}_2$ prezintă o valoare a magnetizării
17 de saturație $M_s = 20\text{ emu/g}$; această caracteristică corespunde cerințelor pentru aplicații în
domenii precum industria materialelor securizate sau medicină.

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

21 Exempu

Într-un balon cu un gât de 25 ml se dispersează în 10 ml H_2O , 0,67g CTAB ud, 0,7 g
23 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și 0,784 g Na_2SO_4 anhidru, iar amestecul de reacție format se agită magnetic la
temperatura camerei, timp de 3 h. După terminarea reacției, clusterii magnetici de tip
25 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$ rezultați sunt separați magnetic din masa de reacție, apoi spălați succesiv cu
etanol și apă, iar mai apoi dispersați în 10 ml H_2O . Ultimul strat pentru obținerea produsului
27 final de tip clusteri $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4/\text{SiO}_2$ constă în acoperirea cu SiO_2 , care se realizează prin
dispersarea într-un amestec de etanol:apă:amoniac (4:1:0,125) a clusterilor magnetici de tip
29 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$ și adăugarea de TEOS (tetraetil ortosilicat) în raport de 1:2. Reacția are loc la
temperatura camerei, timp de 3 h, sub agitare magnetică continuă. La finalul reacției,
31 particulele formate au fost separate cu ajutorul unui magnet, spălate riguros cu apă, etanol,
iar mai apoi uscate și supuse analizei.

RO 132014 B1

Revendicări

- | | |
|--|------------------|
| | 1 |
| 1. Procedeu de obținere al materialului compozit de tip cluster magnetic, caracterizat prin aceea că se obțin nanoparticulele de magnetită sub formă de clusteri magnetici folosind bromura de cetrimoniu ca surfactant, care se acoperă cu un prim strat anorganic de sulfat de bariu obținut prin reacția dintre clorura de bariu și sulfat de sodiu în mediu apos, apoi se adaugă al doilea strat de dioxid de siliciu, prin supunerea clusterilor obținuți anterior unei reacții cu tetraetil ortosilicat într-un raport de 1:2, într-un amestec de etanol:apă:amoniac 4:1:0,125, la temperatura camerei, timp de 3 h, sub agitare magnetică continuă, iar particulele formate sunt separate cu ajutorul unui magnet, spălate alternativ cu apă și etanol, apoi uscate. | 3
5
7
9 |
| 2. Material compozit tip cluster magnetic acoperit cu dublu strat anorganic obținut conform procedurii definit în revendicarea 1, caracterizat prin aceea că are o colorație brun deschisă și prezintă o valoare a magnetizării de saturație de 20 emu/g, rezistență și stabilitate ridicată la mediul extern. | 11
13 |

(51) Int.Cl.

C09D 11/00 (2006.01),

C09C 1/62 (2006.01),

C01G 49/08 (2006.01)

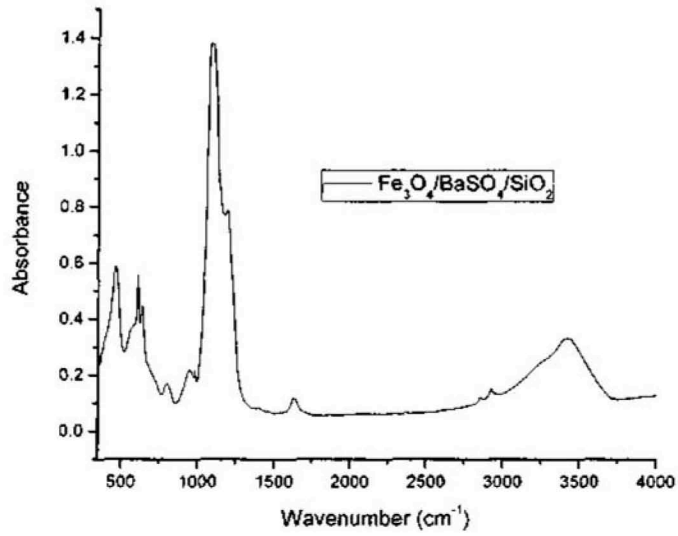


Fig. 1

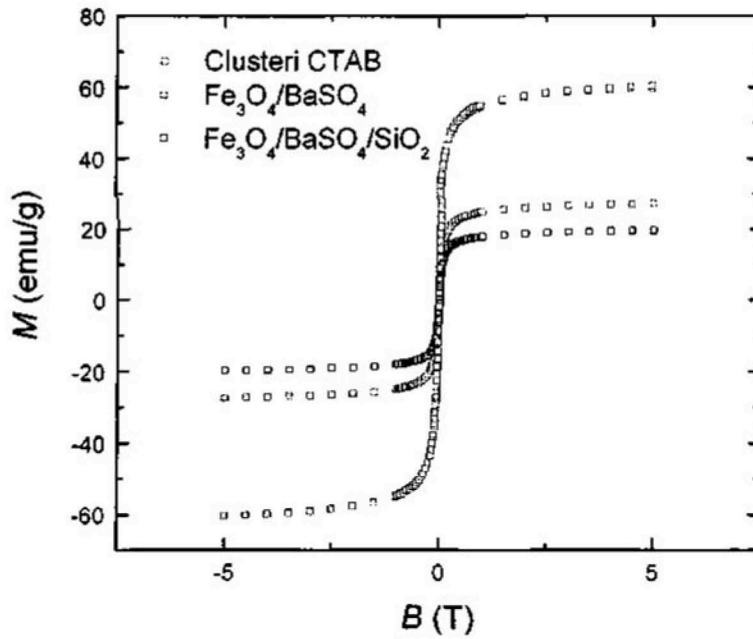


Fig. 2

