



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00995

(22) Data de depozit: 11/12/2015

(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:  
• PETRAN ANCA CRISTINA, STR.DONAT  
NR. 180, BL.A8, AP.19, CLUJ-NAPOCA, CJ,  
RO;  
• CÎRCU MONICA VIOLETA, 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 COMPOZITE DE TIP CLUSTERI MAGNETICI  
ACOPERIȚI CU STRATURI ANORGANICE MULTIPLE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material compozit magnetic utilizat pentru fabricarea materialelor securizate. Procedeu conform invenției constă în sinteza unor clusteri magnetici care sunt acoperiți cu un prim strat anorganic de sulfat de bariu, după care sunt supuși unei reacții cu tetraetil ortosilicat într-un amestec de etanol, apă și amoniac, la temperatura camerei, timp de 3 h, sub agitare magnetică

continuă, particulele formate sunt separate magnetic, spălate și uscate, rezultând un material compozit de tip clusteri acoperiți cu dublu strat anorganic de tip  $Fe_3O_4/BaSO_4/SiO_2$  cu o valoare a magnetizării de saturație  $M_s$  de 20 emu/g.

Revendicări: 1

Figuri: 2



## DESCRIEREA INVENȚIEI

### MATERIALE COMPOZITE DE TIP CLUSTERI MAGNETICI ACOPERITI CU STRATURI ANORGANICE MULTIPLE

Prezenta invenție se referă la obținerea unui material compozit nou de tip clusteri magnetici pe baza de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) acoperiti cu strat dublu de derivați anorganici. Acest 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 noi materiale cu aplicații în diferite domenii ale industriei.

În literatura se cunoaște că sulfatul de bariu ( $\text{BaSO}_4$ ) se folosește ca aditiv în polimeri și vopsele, cataliza, materiale reflectorizante pentru dispozitivele optice, industria hârtiei sau medicina.[1, 2, 3]

Dioxidul de siliciu ( $\text{SiO}_2$ ) este foarte des întâlnit în literatura, folosit în materiale dintre cele mai diverse: în componenta sticlei, a materialelor plastice, în industria construcțiilor, în fibrele optice folosite în telecomunicații, în fabricarea ceramicilor, în industria farmaceutică (aditiv în cosmetice, pasta de dinți), în industria alimentară (aditiv în vinuri, sucuri), etc. [4]

Particulele magnetice de tipul  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  au aplicații în domenii precum separarea magnetică a unor bioentități, nanomedicina, depoluare, materiale securizate, etc. Diferitele aplicații ale particulelor magnetice necesită controlul anumitor proprietăți fizico-chimice cum sunt de exemplu structura, dimensiuni, magnetizare, stabilitate la diferiți factori externi și compatibilitate 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.

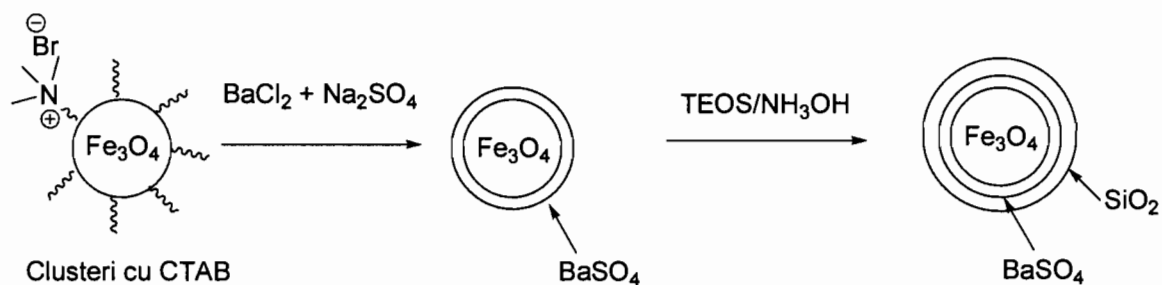
În acest brevet este prezentată obținerea de particule magnetice de tip clusteri magnetici acoperiti cu dublu strat anorganic pentru aplicații în medicina sau hârtie securizată magnetic.

În literatura este întâlnit ca exemplu de particule pe baza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$ , un studiu privind rezistența la oxidare a materialului pe baza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$ , particule de tip miez/coajă, la temperaturi ridicate de până la  $750^\circ\text{C}$ , nemodificându-se proprietățile magnetice ale magnetitei. Pentru sinteza acestui material s-a folosit metoda coprecipitării în urma căreia s-au obținut particule individuale de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ce au fost mai apoi transfazate într-un amestec de  $\text{BaCl}_2$  (clorura de bariu), sulfat hexahidrat de fier (II) amoniu, hidrazina și amoniac, obținându-se particule de tip miez/coajă de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$ . [5]

Un al exemplu din literatura consta in sinteza de particule magnetice pe baza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$  acoperite cu un strat de surfactant, sodium dodecil sulfat, pentru extragerea de molecule organice din apa. Si in acest exemplu se prezinta stabilitatea si rezistenta particulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$  la mediul alcalin sau acid.[6]

Aceasta inventie prezinta un material compozit magnetic nou obtinut prin asamblarea nanoparticulelor de magnetita sub forma de clusteri magnetici care sunt acoperiti cu un dublu strat de derivati anorganici  $\text{BaSO}_4$  si  $\text{SiO}_2$ . Acest material compozit magnetic poate fi aplicat in industria materialelor securizate sau medicina. Caracteristicile esentiale ale particulelor de compozit magnetic pentru aplicatiile in obtinerea materialelor securizate sunt magnetizare ridicata, coloratie relativ deschisa si rezistenta la conditiile mediului exterior.

Schema generala de reactie pentru obtinerea acestui material compozit magnetic este descrisă mai jos (Schema1). Sinteza de clusteri magnetici folosind CTAB (cetrimonium bromide) ca surfactant este raportata in literatura [7] avantajul particulelor magnetice de tip cluster este acela al magnetizarii ridicate in cazul de fata fiind de 60 emu/g. Primul strat anorganic este cel de sulfat de bariu, sulfatul de bariu obtinandu-se printr-o reactie simpla dintre  $\text{BaCl}_2$  (clorura de bariu) si sulfatul de sodiu ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) in mediu apos, magnetizarea pentru acest derivat scade la 30 emu/g. Pentru obtinerea unei coloratii mai deschise a materialului se adauga si un al doilea strat anorganic, pas ce consta in acoperirea clusterilor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$  cu dioxid de siliciu. Clusterii magnetici acoperiti cu sulfatul de bariu sunt supusi 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 agitare 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. Valoarea magnetizarii de saturatie pentru materialul compozit final de tip  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4/\text{SiO}_2$  este 20 emu/g, valoare relativ ridicata luand in considerare prezenta celor doua straturi anorganice.



Schema 1.

Materialul compozit astfel obtinut, de coloratie brun deschisa si magnetizare relativ ridicata, reprezinta un candidat ideal pentru industria materialelor securizate. Aceste materiale pe langa costurile reduse implicate in prepararea lor, prezinta si o

rezistenta si stabilitate ridicata la mediul extern, conditii alcaline, acide sau temperaturi ridicate, caracteristici importante pentru folosirea lor in diferitele domenii ale industriei.

Explicarea pe scurt a schemelor și figurilor:

Schema 1: Obținerea materialului compozit magnetic de tip clusteri magnetici stabilizati cu CTAB acoperiti cu dublu strat anorganic de BaSO<sub>4</sub> (stratul 1) si SiO<sub>2</sub> (stratul 2).

Figura 1: Spectroscopia FTIR confirma obținerea produsului final de tip clusteri magnetici acoperiti cu dublu strat anorganic de tip Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BaSO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, figura 1. Prezenta legaturii Fe-O apare la valoarea de 578 cm<sup>-1</sup> prezentă in magnetită. La valoarea de 600 si 1100 cm<sup>-1</sup> sunt prezente benzile de adsorptie specifice sulfatului de bariu. De asemenea la valorile 475 cm<sup>-1</sup> si 1100 cm<sup>-1</sup> apar benzile de absorbtie specifice dioxidului de siliciu.

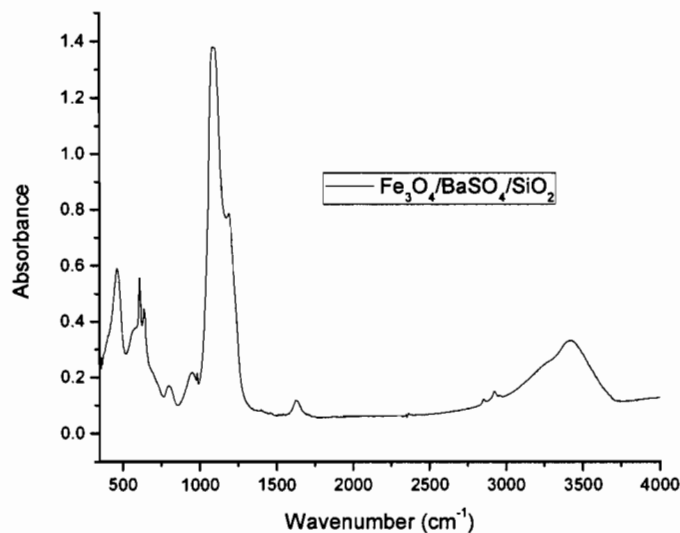


Figura 1. Spectrul FTIR pentru clusterii magnetici de tipul Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BaSO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>

Figura 2: Curbele de magnetizare pentru clusterii magnetici stabilizati cu CTAB si materialul compozit propus pentru brevetare constand din, clusteri magnetici acoperiti cu BaSO<sub>4</sub> si SiO<sub>2</sub>. Materialul compozit de tip Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BaSO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> prezinta o valoare a magnetizării de saturație M<sub>s</sub> = 20 emu/g; acesta caracteristica corespunde cerințelor pentru aplicații în domenii precum industria materialelor securizate sau medicina.

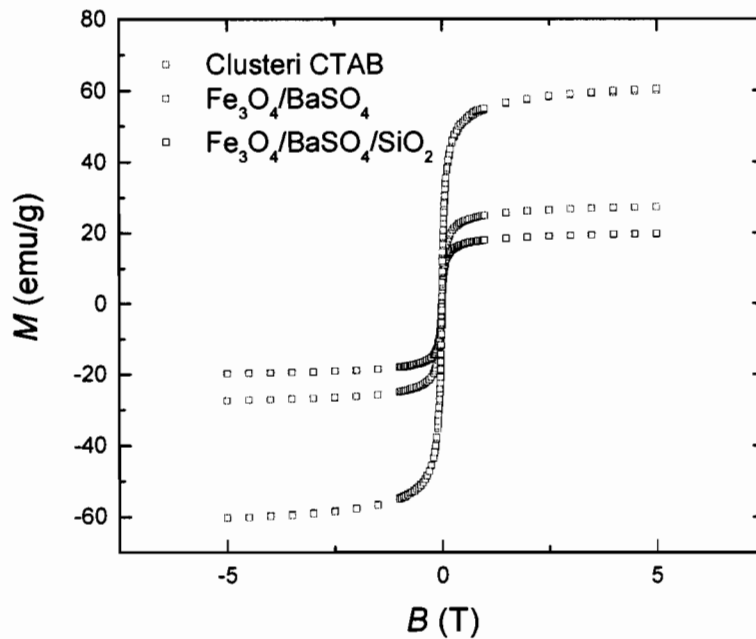


Figura 2. Curbele de magnetizare pentru clusterii magnetici stabilizati cu CTAB si materialul compozit propus pentru brevetare constand din, clusteri magnetici acoperiti cu  $BaSO_4$  si  $SiO_2$ ,

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

**Exemplul:** Într-un balon cu un gat de 25 ml se dispersează în 10 ml  $H_2O$ , 0.67g CTAB ud, 0,7 g  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  si 0.784g  $Na_2SO_4$  anhidru, amestecul de reacție format se agită magnetic la temperatura camerei timp de 3 ore După terminarea reacției clusterii magnetici de tip  $Fe_3O_4/BaSO_4$  rezultati sunt separati magnetic din masa de reacție și mai apoi spălati succesiv cu etanol si apă iar mai apoi dispersati în 10 ml  $H_2O$ . Ultimul strat pentru obtinerea produsului final de tip clusteri  $Fe_3O_4/BaSO_4/SiO_2$  consta în acoperirea cu  $SiO_2$ , care se realizeaza prin dispersarea într-un amestec de etanol:apa:amoniac (4:1: 0.125) a clusterii magnetici de tip  $Fe_3O_4/BaSO_4$  si adaugarea de TEOS (tetraetil ortosilicat) în raport de 1: 2,. Reactia are loc la temperatura camerei timp de 3h sub agitare 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.

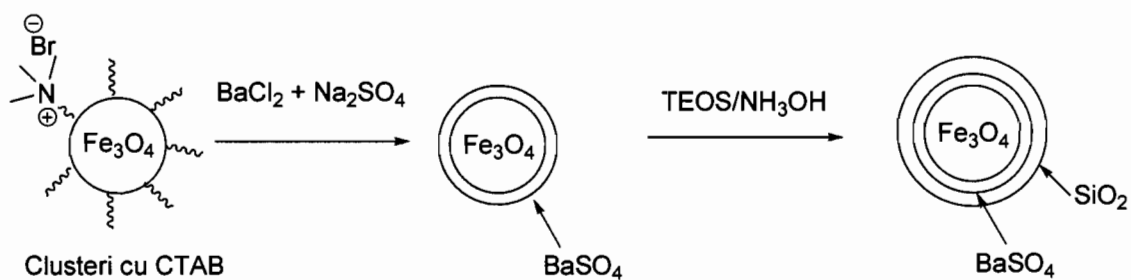
**REVENDICĂRI:**

**MATERIALE PE BAZA DE NANOSTRUCTURI DE TIP CLUSTERI MAGNETICI  
ACOPERITI CU STRATURI ANORGANICE MULTIPLE**

1. Produs de tip clusteri magnetici acoperiti cu dublu strat anorganic de tip  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4/\text{SiO}_2$ .

DESENE

MATERIALE PE BAZA DE NANOSTRUCTURI DE TIP CLUSTERI MAGNETICI  
ACOPERITI CU STRATURI ANORGANICE MULTIPLE



Schema 1.

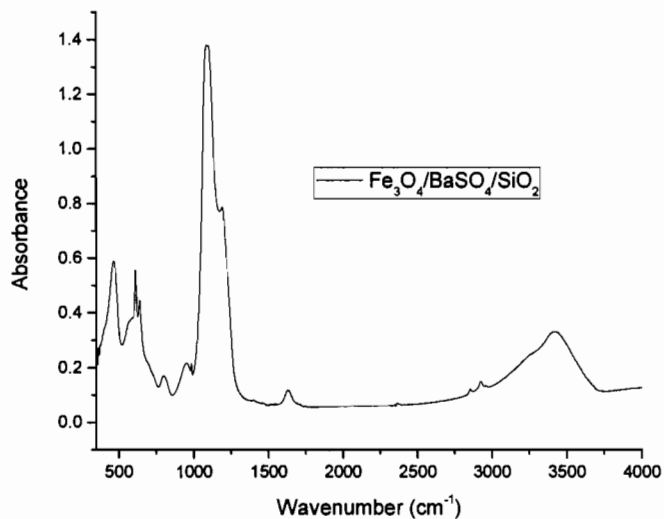
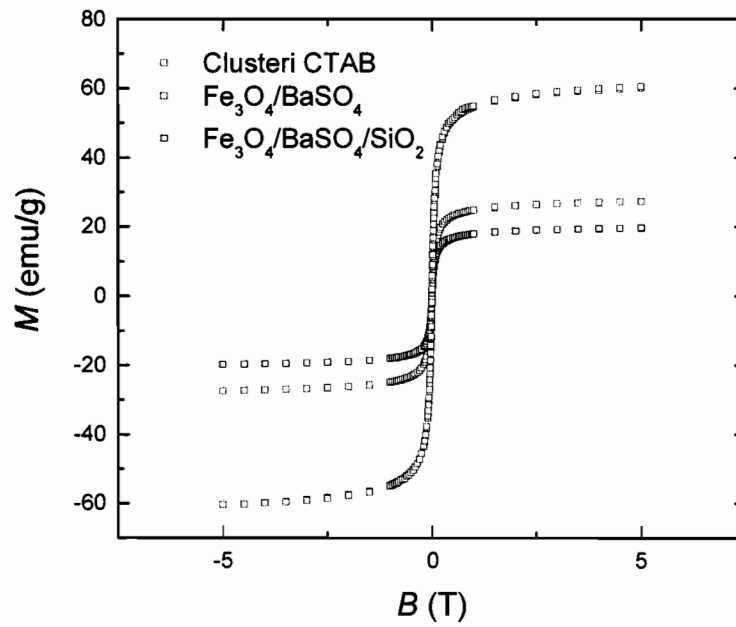


Figura 1. Spectrul FTIR pentru clusterii magnetici de tipul  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4/\text{SiO}_2$



**Figura 2.** Curbele de magnetizare pentru clusterii magnetici stabilizati cu CTAB si materialul compozit propus pentru brevetare constand din, clusteri magnetici acoperiti cu  $\text{BaSO}_4$  si  $\text{SiO}_2$