



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00097

(22) Data de depozit: 15/02/2019

(41) Data publicării cererii:
30/09/2019 BOPI nr. 9/2019

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

(72) Inventatori:
• CRĂCIUNESCU IZABELL,
STR.BUCUREȘTI NR.57-63, BL.A, SC.2,
AP.20, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• TURCU RODICA PAULA,
STR.TITU MAIORESCU NR.7, AP.4,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• BALANEAN FLORICA, STR.VERDE
NR.4B, AP.1, TIMIȘOARA, TM, RO;
• VEKAS LADISLAU,
STR.SIMION BĂRNUȚIU NR.11 A, SC.A,
ET.7, AP.27, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A CLUSTERILOR MAGNETICI
CU MAGNETIZAȚIE RIDICATĂ PE BAZĂ
DE NANOPARTICULE DE MAGNETITĂ
ȘI PARTICULE DE $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a clusterilor magnetici cu magnetizație ridicată pe bază de nanoparticule de magnetită Fe_3O_4 și particule de tip $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, acoperiți cu strat hidrofیل de surfactant lauril sulfat de sodiu SLS, utilizând o metodă modificată a miniemulsiei ulei în apă, clusterii magnetici având o largă aplicabilitate, fiind utilizați în prepararea fluidelor magnetoreologice, la separarea magnetică a unor specii biomoleculare de interes, la securizarea hârtiei, în bionanotehnologii sau în alte domenii asemenea. Procedeu conform invenției are trei etape:

1. se amestecă procentele masice cunoscute de nanoparticule (1) Fe_3O_4 , particule (2) de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ și toluen (4), amestecul obținut se adaugă prin picurare unei soluții apoase care conține dizolvat surfactantul SLS (3);

2. amestecul bifazic obținut este supus unui proces de ultrasonare pentru obținerea emulsiei (5) de fază organică în fază apoasă;

3. emulsia (5) obținută este încălzită într-o baie de ulei, pe plită magnetică cu încălzire, până la completa evaporare a toluenului (4), rezultând clusteri (6) magnetici hidrofili care sunt separați magnetic din mediul de reacție și spălați de trei ori cu un amestec apă-metanol, clusterii (6) magnetici astfel obținuți având o structură cu o distribuție dimensională cuprinsă între 50...80 nm și valori ridicate ale magnetizării de saturație cuprinse între 60...120 emu/g.

Revendicări: 5
Figuri: 5

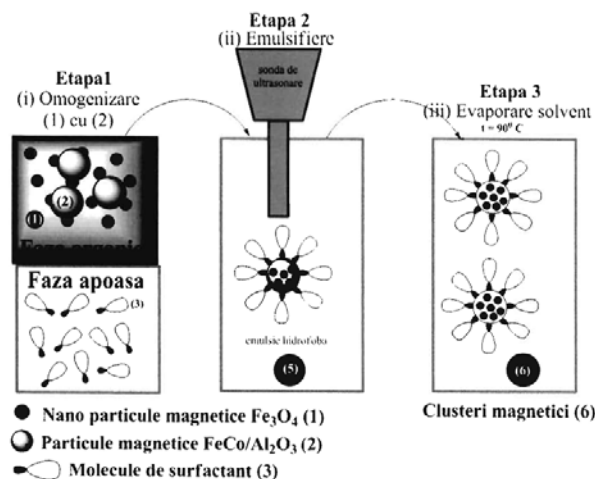
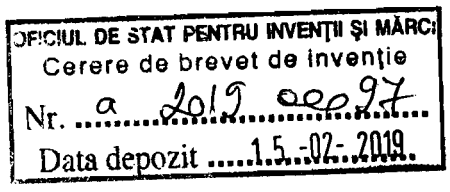


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





Descrierea invenției

a) titlu: PROCEDU DE OBTINERE A CLUSTERILOR MAGNETICI CU MAGNETIZAȚIE RIDICATĂ PE BAZĂ DE NANOPARTICULE DE MAGNETITĂ ȘI PARTICULE DE FeCo/Al₂O₃

b) precizarea domeniului tehnic in care poate fi folosita invenția;

Prezenta invenție se referă la prepararea unui nou material compozit, ce reprezintă clusteri magnetici conținând nanoparticule de magnetită (Fe₃O₄) și particule de tip FeCo/Al₂O₃, acoperiți cu strat hidrofili de surfactant lauril sulfat de sodiu (SLS), utilizând o metodă modificată a miniemulsiei ulei în apă. Acest tip de material compozit își găsește o largă aplicabilitate datorită proprietăților magnetice și a stabilității chimice și coloidale mult îmbunătățite: fluide magnetoreologice, separarea magnetică a unor specii biomoleculare de interes, securizarea hârtiei, bionanotehnologii.

c) indicarea stadiului anterior al tehnicii și indicarea documentelor care stau la baza acestuia;

Clusterii magnetici sunt aglomerări controlate de sute de nanoparticule magnetice, cu dimensiune ajustabilă și controlabilă din parametrii de sinteză. Metoda miniemulsiei este tehnica cea mai comună, ieftină și care oferă un control riguros privind proprietățile clusterilor magnetici finali prin simpla ajustare a parametrilor de preparare [1]. Tehnica miniemulsiei, fie că este vorba de emulsia directă ulei-apă sau de emulsia inversă apă-ulei este o tehnică foarte bine cunoscută și foarte des aplicată în obținerea de clusteri magnetici pe bază de magnetită (Fe₃O₄). Însă combinarea a două tipuri de particule magnetice, magnetită (Fe₃O₄) și particulele de FeCo/Al₂O₃ având morfologie, structură și proprietăți magnetice diferite, din care să rezulte clusteri magnetici cu structura mixtă și proprietăți îmbunătățite nu a fost exploatată din punct de vedere al aplicării acestui material pentru fluidele magnetoreologice.

Există metode care utilizează tehnica miniemulsiei modificate și care combină nanoparticule magnetice cu particule micronice nonmagnetice de polistiren sau SiO₂ utilizând doi pași de reacție [2,3].

Există o serie de brevete care raportează tipuri de clusteri magnetici, pe bază de nanoparticule de tip magnetită funcționalizate cu diverse grupări specifice, cum ar fi grupările carboxilice [4], polizaharide [5] sau polistiren [6] fără însă a fi implicate alte nanoparticule magnetice, cu atât mai puțin particule de tip $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Au fost raportați clusteri magnetici specifici pentru aplicații magnetoreologice pe bază de aliaje magnetice de tipul FeCo în amestec cu FeNi , preparați prin combinarea directă în diverse rapoarte a celor două componente [7]. Alt tip de material magnetoreologic pe bază de particule paramagnetice, superparamagnetice sau feromagnetice având dimensiunea particulelor cuprinsă între 1 – 500 microni, în combinație cu oligomeri de tip siloxan a fost raportat pentru aplicații de fluide magnetoreologice [8].

Există deasemenea brevete care raportează ca metodă de preparare a unor microsfele hibride obținute prin combinația dintre polioxometalați și polimeri preparați prin metoda miniemulsiei modificate [9]. Tot o metoda de miniemulsie modificată, mai exact polimerizare în emulsie utilizând cosurfactanți solubili în medii organice a fost raportată pentru prepararea unor microsfele compozite hibride de tip core-shell pe bază de nanoparticule magnetice și esteri boronici [10].

În urma studiului literaturii de specialitate și a bazei internaționale de brevete se poate concluziona ca nu există referințe care să ateste prepararea particulelor de compozit magnetic hidrofil prin combinarea nanoparticulelor magnetice provenite dintr-un fluid magnetic hidrofob, nanoparticule de magnetită dispersate în toluen, cu particule de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizând tehnica miniemulsiei ulei în apă.

d) expunerea invenției in termeni care sa permită înțelegerea problemei tehnice (chiar daca problema tehnică nu este explicit menționată) și a soluției așa cum este revendicata precum și avantajele invenției în raport cu stadiul anterior al tehnicii;

- **problema tehnică;**

De obicei materialele magnetice utilizate în aplicații sunt materiale magnetice de tipul nanoparticulelor magnetice hidrophile sau hidrofobe, dar care prezintă deseori probleme de agregare. Îmbunătățirea proprietăților magnetice ale acestor materiale,

prin creșterea dimensiunii nanoparticulelor sau obținerea acestora sub formă de împachetări compacte de tipul clusterilor magnetici, crește densitatea acestora, apărând și mai acut procese de agregare și stabilitate coloidală redusă. Având în vedere că aplicațiile de separare magnetică sau fluidele reologice implică procedee ciclice de separare-redispersare-spălare, au fost observate fenomene de instabilitate mecanică și chimică care au ca rezultat costuri de utilizare ridicate.

Clusterii magnetici preparați prin combinarea particulelor nanometrice de tip magnetită (Fe_3O_4) (1) stabilizate cu acid oleic cu particule de tip $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2), acoperiți cu strat hidrofил de surfactant lauril sulfat de sodiu (SLS) (3), prezintă proprietăți magnetice performante datorită prezenței particulelor de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ și stabilitate chimică și coloidală ridicată datorită surfactantului SLS care prezintă foarte bune proprietăți hidrofile.

- **expunerea invenției;**

Invenția de față prezintă o metodă de preparare a unui nou material compozit (6), pe bază de clusteri magnetici având miezul magnetic format dintr-o combinație de particule nanometrice de tip magnetită (Fe_3O_4) (1) stabilizate cu acid oleic și particule de tip $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2) împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată și înveliș hidrofил de surfactant lauril sulfat de sodiu (SLS) (3) având structura descrisă în Figura 1 printr-o metoda modificată a miniemulsiei ulei în apă:

Metoda utilizată oferă un control riguros privind proprietățile clusterilor magnetici finali prin simpla ajustare a parametrilor de preparare. Astfel că prin ajustarea raportului dintre componenta organică (toluen, lichidul purtător din fluidul magnetic hidrofob utilizat ca sursă primară de nanoparticule de magnetită) și mediul apos, va fi ajustată dimensiunea clusterilor magnetici iar alegerea agentului stabilizant, în cazul nostru surfactantul, lauril sulfatul de sodiu (SLS) va oferi posibilitatea obținerii cu foarte bună reproductibilitate a unor clusteri magnetici cu morfologie sferică. Lauril sulfatul de sodiu este un surfactant cu proprietăți amfifile. Aceasta înseamnă că gruparea sulfat prezentă la unul din capetele moleculei, care este hidrofилă și solubilă în apă, se va orienta spre mediul apos, în timp ce lanțul cu lungimea de 12 atomi de carbon hidrofob, insolubil în apă, se va orienta spre picaturile hidrofobe de toluen, generând micelii de formă sferică.

Ajustarea concentrațiilor de particule de $\text{FeCo/Al}_2\text{O}_3$ în compoziția clusterilor magnetici, va asigura creșterea valorii de magnetizare a clusterilor magnetici compoziții finali. În experimentele realizate de noi au fost utilizate mai multe concentrații masice de particule de $\text{FeCo/Al}_2\text{O}_3$: 25, 40, 50, 60, 75, 85 %. Odată cu creșterea concentrației de $\text{FeCo/Al}_2\text{O}_3$ forma perfect sferică a clusterilor magnetici se alterează, însă proprietățile magnetice și coloidale se păstrează, astfel că probele sunt considerate potrivite aplicației de separare magnetică.

- **avantajele;**

Comparativ cu stadiul tehnicii, soluția propusă are următoarele avantaje:

- Față de soluția din brevetele [4, 7], noul material compozit (6), ce reprezintă clusteri magnetici are miezul magnetic format dintr-o combinație de particule nanometrice de tip magnetită (Fe_3O_4) (1) și particule de tip $\text{FeCo/Al}_2\text{O}_3$ (2) împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă sferică acoperite cu înveliș hidrofil de surfactant lauril sulfat de sodiu (SLS) (3).
- Clusterii magnetici au fost obținuți cu o distribuție dimensională relativ îngustă, cuprinsă între 50-80 nm, dimensiuni optime aplicațiilor specifice de separare magnetică și fluide magnetoreologice.
- Măsurătorile magnetice au confirmat valori relativ ridicate ale magnetizării de saturație cuprinse în domeniul 60-120 emu/g, semnificativ mai ridicate decât cele pentru variantele de clusteri magnetici obținuți doar pe bază de nanoparticule de magnetită [2,3].
- Clusterii magnetici preparați prezintă stabilitate chimică și coloidală mai ridicată relative la variantele anterioare de material magnetice datorită surfactantului SLS care prezintă foarte bune proprietăți hidrofile.

e) prezentarea pe scurt a desenelor explicative

Figura 1. Structura clusterilor magnetici (6) preparați prin combinarea particulelor nanometrice de tip magnetită (Fe_3O_4) (1) stabilizate cu acid oleic cu particule de tip $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2), acoperiți cu strat hidrofili de surfactant lauril sulfat de sodiu (SLS) (3)

Figura 2: Procedul de preparare a clusterilor magnetici, cu magnetizare ridicată, obținuți din combinarea particulelor nanometrice de tip magnetită (Fe_3O_4) cu particule de tip $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, acoperiți cu strat hidrofili de surfactant lauril sulfat de sodiu (SLS):

Schema descrie procedul în trei etape de preparare a clusterilor magnetici: (i) **etapa 1**, de omogenizare mecanică a nanoparticulelor de magnetită (Fe_3O_4) cu particule de tip $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (ii) **etapa 2**, de emulsifiere a celor două faze, faza organică, (toluen), care conține amestecul de particule magnetice și faza apoasă care conține surfactantul; (iii) **etapa 3**, evaporarea solventului organic.

Figura 3. Imagini de microscopie electronică de transmisie (TEM) a (a) nanoparticulelor de magnetită (Fe_3O_4) provenite din fluidul magnetic hidrofob și clusterilor magnetici obținuți la diverse concentrații masice de particule de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$: (b) 25 wt %; (c) 40 wt %; (d) 50 wt %; (e) 60 wt %; (f) 75 wt % .

Figura prezintă imaginile de microscopie TEM pentru clusterii magnetici obținuți. Din Figura 3 (b,c,d,e) se observă formarea cu succes a clusterilor magnetici sub forma unor aglomerări controlate de formă sferică de sute de particule magnetice, cu o distribuție dimensională relativ îngustă, cuprinsă între 50-80 nm.

Figura 4. Analiza elementală EDX pentru clusterii magnetici obținuți pe bază de nanoparticule de magnetită și diverse concentrații masice de particule de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 25 wt %; (b) 50 wt %; (c) 75 wt %;

Figura prezintă spectrele de analiză cantitativă pentru câteva probe măsurate, aferent imaginilor pe care s-au realizat măsurătorile. Spectroscopia EDX a permis analiza calitativă prin identificarea elementelor prezente în probă în timp ce analiza cantitativă a ajutat la determinarea precisă a compoziției elementale. Se observă apariția Co în probele analizate, concentrația determinată crescând proporțional cu concentrația inițială a particulelor de FeCo/Al₂O₃.

Figura 5. Curbele de magnetizare pentru clusterii magnetici obținuți pe bază de nanoparticule de magnetită și diverse concentrații masice de particule de FeCo/Al₂O₃

Figura prezintă curbele de magnetizare pentru câteva probe de clusteri măsurate. Valorile magnetizărilor de saturație, M_s , pentru clusterii magnetici obținuți pe bază de nanoparticule de magnetită și diverse concentrații masice de particule de FeCo/Al₂O₃ sunt cuprinse între 60-120 emu/g și cresc cu creșterea concentrației masice de particule de FeCo/Al₂O₃. Valorile magnetizărilor obținute sunt considerate ridicate relativ la variantele de clusteri magnetici obținuți doar pe bază de nanoparticule de magnetită ceea ce conferă acestor noi sisteme multiple posibilități de aplicare.

f) expunerea detaliată a invenției pentru care se solicită protecția; în această expunere trebuie să fie prezentate unul sau mai multe exemple de realizare și funcționare cu trimitere la desene; expunerea se face clar, complet și corect astfel încât o persoană de specialitate să o poată realiza fără activitate inventivă;

- în cazul în care producerea sau folosirea obiectului invenției nu rezultă explicit din descrierea sau natura invenției este necesară descrierea modului în care obiectul invenției este folosit, exploatat sau fabricat;
- în descriere pot fi prezentate formule, modele, algoritmi fără ca prezentarea obiectului invenției în exemplu de realizare să se bazeze exclusiv pe acestea

Prepararea clusterilor magnetici (6) obținuți din combinarea particulelor nanometrice de tip magnetită (Fe_3O_4) (1) stabilizate cu acid oleic cu particule de tip $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2), acoperiți cu strat hidrofili de surfactant lauril sulfat de sodiu (SLS) (3), având structura prezentată în **Figura 1**, se realizează conform rețetei de mai jos, în trei etape, procedeul de preparare fiind prezentat succint în **Figura 2**:

(i) *Etapa de omogenizare*

Ca material primar este folosit un fluid magnetic hidrofob constituit din nanoparticule de magnetită (1) cu dimensiunea medie de 8-10 nm acoperite cu un monostrat de acid oleic și dispersate la concentrație cunoscută într-un lichid purtător organic, toluen. Estimarea concentrației masice a nanoparticulelor de magnetită din fluid se realizează prin calcul, ținând cont de densitatea nanoparticulelor de magnetită și densitatea lichidului organic purtător. În prima etapă se amestecă procente masice cunoscute din fluidul magnetic hidrofob constituit din nanoparticule de magnetită (1) și particule de tip $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2). Amestecarea celor două tipuri de particule se realizează mecanic, adăugându-se treptat mici cantități de toluen (4) pentru emulsifiere până la atingerea unei cantități dinainte stabilite.

(ii) *Etapa de emulsifiere*

În a doua etapă, soluția organică de toluen, care conține amestecul de particule nanometrice de Fe_3O_4 (1) și particulele de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2) se adaugă în picătură unei soluții apoase de volum bine cunoscut care conține dizolvat surfactantul, SLS (3). Amestecul bifazic astfel obținut este supus unui proces de ultrasonare, pentru obținerea emulsiei de fază organică (5) în fază apoasă.

(iii) *Etapa de evaporare solvent organic*

În a treia etapă, emulsia obținută anterior (5) este încălzită într-o baie de ulei, pe plită magnetică cu încălzire, până la completa evaporare a toluenului. Clusterii magnetici hidrofilii (6) astfel obținuți sunt separați magnetic din mediul de reacție și spălați de trei ori cu un amesec de apă-metanol. Clusterii magnetici hidrofilii pot fi uscați în scopul analizării lor fizico-chimice sau redispersați la concentrații cunoscute în mediu apos.

În final clusterii magnetici astfel obținuți sunt supuși unei etape de analiză a parametrilor fizico-chimici prin tehnici cum ar fi microscopia electronică TEM (în scopul stabilirii morfologiei), spectroscopia EDX (în scopul confirmării structurii și a compoziției), magnetometrie (pentru determinarea proprietăților magnetice).

Caracterizarea morfologică a clusterilor magnetici **(6)**, cu magnetizare ridicată, obținuți din combinarea particulelor nanometrice de tip magnetită (Fe_3O_4) **(1)** cu particule de tip $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ **(2)**, acoperiți cu strat hidrofili de surfactant lauril sulfat de sodiu (SLS) **(3)** a fost realizată prin microscopie electronică de transmisie (TEM) utilizând un microscop electronic cu transmisie prin scanare (STEM) model Hitachi HD-2700, care lucrează la o tensiune de accelerație de 200 kV. În imaginea din Figura 1(a) se observă nanoparticulele magnetice de magnetită (Fe_3O_4) **(1)** cu dimensiunea medie în jur de 10 nm acoperite cu un monostrat de acid oleic, bine dispersate și cu o distribuție dimensională uniformă. Din imaginile de microscopie TEM din Figura 1(b,c,d,e) se observă formarea cu succes a clusterilor magnetici **(6)** sub forma unor aglomerări controlate de formă sferică de sute de particule magnetice, cu o distribuție dimensională relativ îngustă, cuprinsă între 50-80 nm. Creșterea concentrației de particule $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nu perturbă structura sferică a clusterilor până la concentrația de 75 wt % $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Pentru confirmarea structurii și compoziției clusterilor magnetici **(6)** obținuți pe bază de nanoparticule de magnetită **(1)** și diverse concentrații masice de particule de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ **(2)**, a fost utilizată spectroscopia de raze X cu dispersie după energie (EDX), utilizând un detector de tip Dual EDX System (X-Max N100TLE Silicon Drift Detector (SDD), Oxford Instruments), montat pe microscopul electronic STEM. Spectroscopia EDX a permis analiza calitativă prin identificarea elementelor prezente în probă în timp ce analiza cantitativă a ajutat la determinarea precisă a compoziției elementare. În acest sens pe fiecare probă de clusteri magnetici analizată au fost înregistrate în medie 5 – 8 spectre iar concentrația de Co din probă reprezintă o medie a acestor măsurători. În Figura 2 (a, b, c) sunt prezentate spectrele EDX pentru trei probe de clusteri magnetici obținuți pe bază de nanoparticule de magnetită și diverse concentrații masice de particule de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 25 wt %; (b) 50 wt %; (c) 75 wt %.

Se observă apariția Co în probele analizate, concentrația determinată crescând proporțional cu concentrația inițială a particulelor de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Proprietățile magnetice au fost determinate utilizând un magnetometru cu probă vibrantă Cryogenics (VSM). În Figura 3 sunt prezentate curbele de magnetizare pentru clusterii magnetici obținuți pe bază de nanoparticule de magnetită (1) și trei concentrații diferite concentrații masice de particule de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2). Toate cele trei probe analizate prezintă comportamentul superparamagnetic specific pentru nanoparticulele de magnetită mici provenite din fluidul magnetic, comportament nealterat de prezența particulelor de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Valorile magnetizărilor de saturație, M_s , pentru clusterii magnetici obținuți pe bază de nanoparticule de magnetită și diverse concentrații masice de particule de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sunt cuprinse între 60-120 emu/g și cresc cu creșterea concentrației masice de particule de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Valorile magnetizărilor obținute sunt considerate ridicate relativ la variantele de clusterii magnetici obținuți doar pe bază de nanoparticule de magnetită ceea ce conferă acestor noi sisteme multiple posibilități de aplicare.

În continuare se prezintă un **exemplu concret nelimitativ**, de realizare a invenției, de prepararea clusterilor magnetici (6) obținuți din combinarea particulelor nanometrice de tip magnetită (Fe_3O_4) (1) cu particule de tip $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2), acoperiți cu strat hidrofîl de surfactant lauril sulfat de sodiu (SLS) (3).

(i) *Etapa de omogenizare*

- Într-un pahar Berzelius se pipetează 915 μl fluid magnetic hidrofob, corespunzător la 0,5 g de nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) (1) dispersate în solvent organic purtător toluen (4), peste care se adaugă treptat 0,5 g de particule de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2), corespunzător unui raport masic (wt%) Fe_3O_4 : FeCo = 50 : 50. Adăugarea particulelor de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se face în 4 – 5 prize concomitent cu adăugarea a câte 0,3 ml de toluen pentru emulsifiere.
- Se amestecă mecanic utilizând o baghetă de sticlă, până la completa înglobare a particulelor de $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2) iar în final se adaugă restul de toluen până la un volum final de toluen adăugat de 2 ml.

- Separat într-un pahar Berzelius se dizolvă în 100 ml de apă cantitatea necesară de SLS **(3)** (1,795 g, 1,75 %). În probele în care sunt adăugate concentrații mai mari de particule de $\text{FeCo/Al}_2\text{O}_3$ **(2)** concentrația de surfactant SLS **(3)** este mărită proporțional cu cantitatea de particule adăugate, pentru a se putea crea și stabili miceliile formate în procesul de miniemulsifiere.
- În soluția apoasă de surfactant SLS **(3)**, se adaugă în picătură soluția organică de amestec de nanoparticule de Fe_3O_4 **(1)** și particule de $\text{FeCo/Al}_2\text{O}_3$ **(2)** sub agitare mecanică.

(ii) Etapa de emulsifiere

- Amestecul bifazic este supus ultrasonării utilizând un aparat de ultrasonare U.P. 200S pentru obținerea emulsiei de fază organică în fază apoasă **(5)**. Ultrasonarea se realizează timp de 2 minute, la amplitudine de 50 %.

(iii) Etapa de evaporare solvent organic

- Emulsia formată **(5)** este transvazată într-un pahar Berzelius mai înalt și este menținută într-o baie de ulei sub agitare magnetică puternică timp de 30 de minute, la temperatura de 90°C , pentru evaporarea solventului organic, toluen **(4)**, care este volatil la această temperatură.
- La terminarea timpului de evaporare a solventului proba este separată magnetic din mediul de reacție prin așezarea paharului pe un magnet cubic de neodim, iar mediul de reacție conținând resturi de reactanți sau produși secundari este descărcat.
- Proba este spălată cu mare atenție de trei ori cu amestec apă-metanol, pentru îndepărtarea urmelor de toluen. În final clusterii magnetici **(6)** obținuți sub forma unei pulberi fine se usucă pentru măsurători ulterioare sau se redispersează la concentrație cunoscută în mediu apos.

Clusterii magnetici **(6)** obținuți din combinarea particulelor nanometrice de tip magnetită (Fe_3O_4) **(1)** cu particule de tip $\text{FeCo/Al}_2\text{O}_3$ **(2)**, acoperiți cu strat hidrofil de surfactant lauril sulfat de sodiu (SLS) **(3)** au fost atent caracterizați din punct de vedere structural, morfologic și magnetic pentru confirmarea formării cu succes a acestora și a proprietăților necesare aplicației de separare magnetică.

Bibliografie

- [1] K. Landfester, Miniemulsions for Nanoparticle Synthesis, Top Curr Chem (2003) 227: 75–123
- [2] Y. Deng, L. Wang, W. Yanga, S. Fu, A Elaissari, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 257 (2003) 69–78
- [3] Hong Xu, Longlan Cui, Naihu Tong, and Hongchen Gu, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128(49), pp 15582–15583
- [4] Surface carboxyl-functionalized core-shell type magnetic composite microballoons and preparation method thereof, CN102432780A
- [5] Preparation method of magnetic mesoporous colloid nanocluster with stable natural polysaccharides, CN102637499A
- [6] Method for preparing modified polystyrene magnetic microspheres, CN106040309A
- [7] Magnetorheological materials based on alloy particles, J. David Carlson Keith D. Weiss. US07/968,734
- [8] Thixotropic magnetorheological materials, Keith D. Weiss, Donald A. Nixon, J. David Carlson, Anthony J. Margida, US08/575,240
- [9] Method for preparing polymetallic oxo cluster hybrid polymer microspheres, CN 200710056362
- [10] Preparation method and application of core-shell magnetic composite microsphere rich in boron ester. CN201310400593.6A

g) Revendicări

1. Procedeu de preparare a clusterilor magnetici obținuți din combinarea particulelor nanometrice de tip magnetită (Fe_3O_4) (1) cu particule de tip $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (2) acoperiți cu strat hidrofili de surfactant lauril sulfat de sodiu (SLS) (3) se realizează în trei etape: (i) se amestecă mecanic procente masice cunoscute de nanoparticulele (1), particulele (2) și toluen (4), amestecul obținut se adaugă în picătură unei soluții apoase care conține dizolvat surfactantul SLS (3), (ii) amestecul bifazic obținut este supus unui proces de ultrasonare, pentru obținerea emulsiei de fază organică în fază apoasă (5); (iii) emulsia (5) obținută este încălzită într-o baie de ulei, pe plită magnetică cu încălzire, până la completa evaporare a toluenului (4), rezultând clusteri magnetici hidrofilii (6) care sunt separați magnetic din mediul de reacție și spălați un amestec de apă-metanol.
2. Procedul de preparare a clusterilor magnetici hidrofilii (6) conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea ca** procedeul de miniemulsie este modificat prin introducerea unei etape adiționale în care are loc amestecarea mecanică a celor două tipuri de particule: magnetită (Fe_3O_4) (1) și particule de tip $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2).
3. Materialul compozit (6), conform cu revendicarea 1 și 2, **caracterizat prin aceea că:** reprezintă clusteri magnetici având miezul magnetic format dintr-o combinație de particule nanometrice de tip magnetită (Fe_3O_4) (1) și particule de tip $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2) împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă sferică acoperite cu înveliș hidrofili de surfactant, lauril sulfat de sodiu (SLS) (3), cu o bună stabilitate chimică și coloidală și proprietăți magnetice ridicate.
4. Clusterii magnetici (6), conform cu revendicările 1, 2 și 3, **caracterizati prin aceea că:** au o structură cu o distribuție dimensională cuprinsă între 50-80 nm, structură confirmată prin spectroscopie EDX și măsurată prin microscopie TEM.
5. Clusterii magnetici (6), conform cu revendicările 1, 2, 3 și 4 **caracterizati prin aceea că:** au valori ridicate ale magnetizării de saturație cuprinse între 60-120 emu/g valori determinate prin măsurători magnetice.

h) Desene explicative

Figura 1.

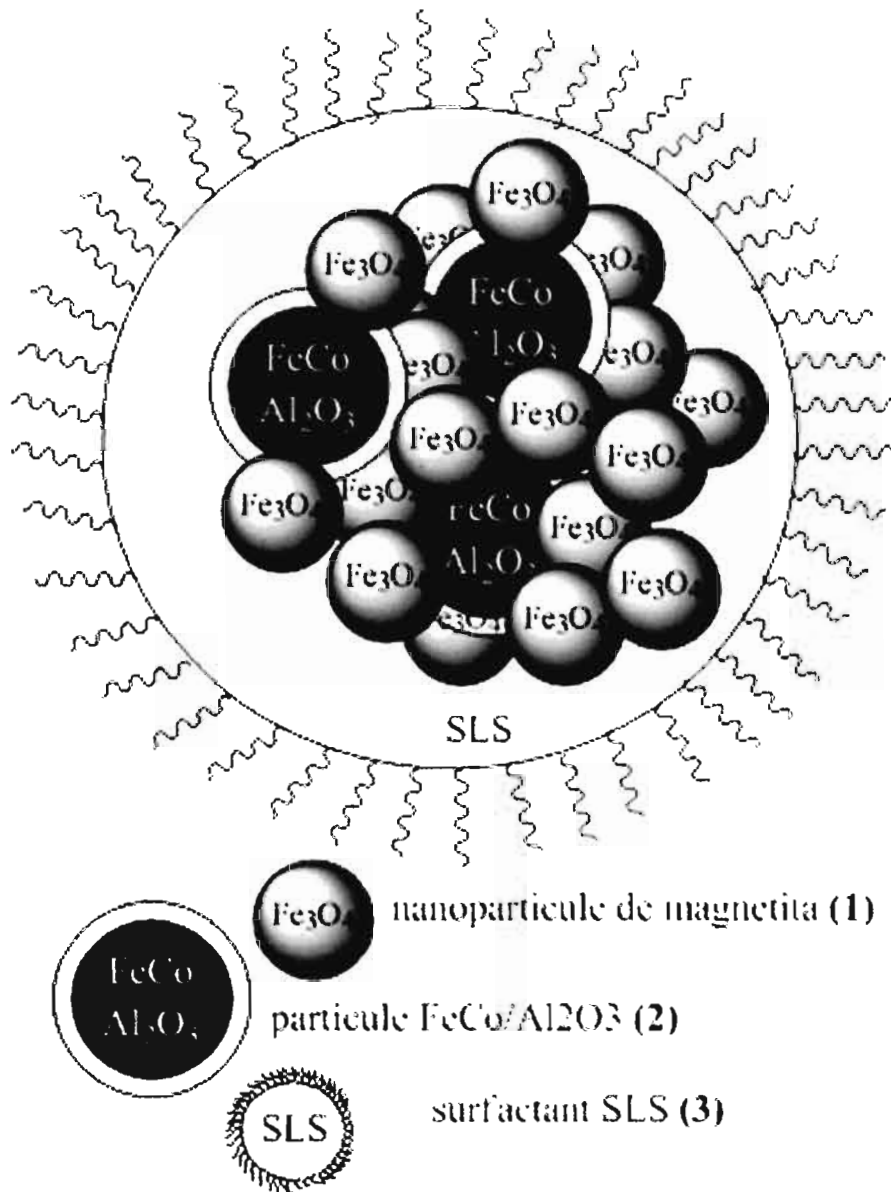


Figura 2:

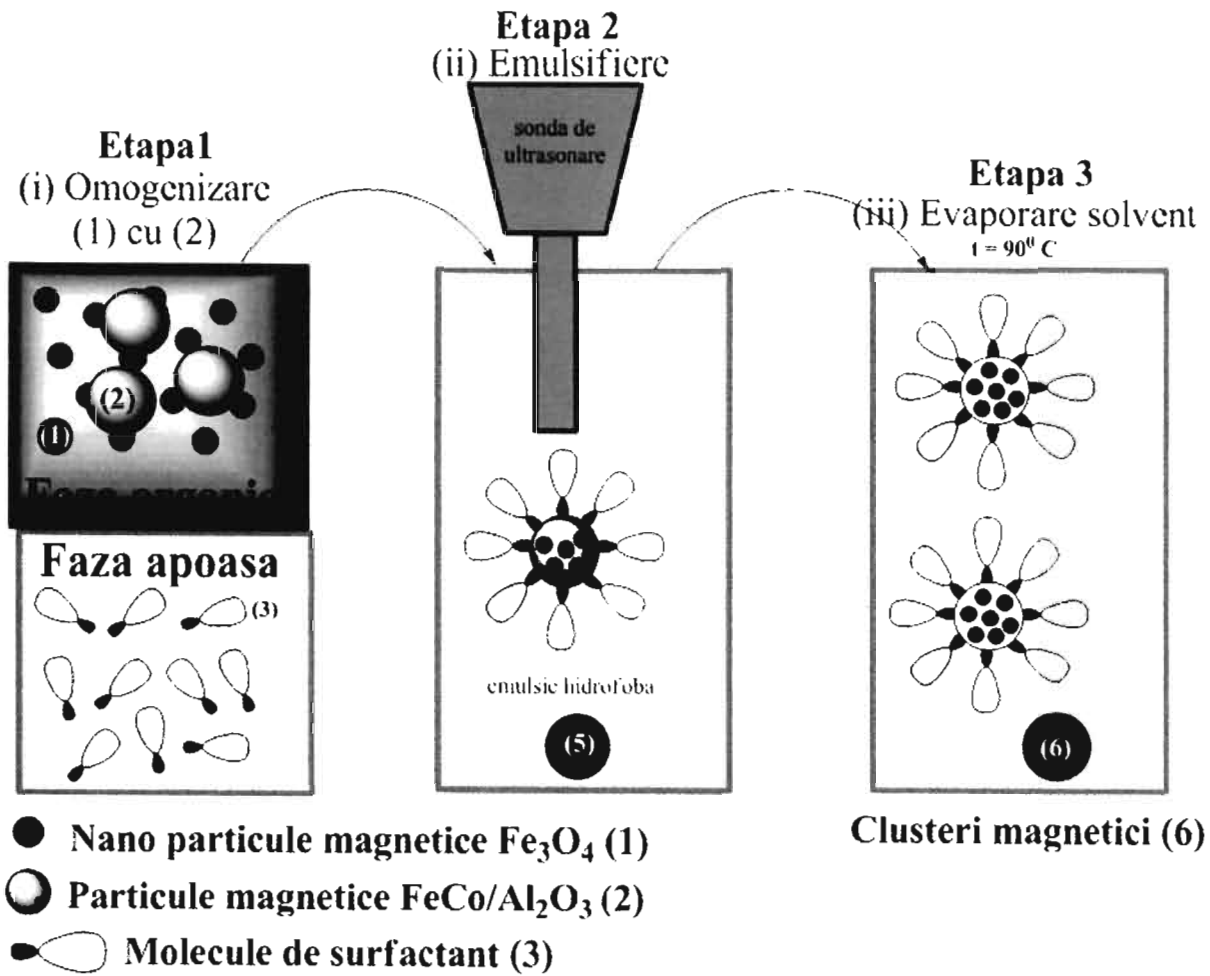


Figura 3.

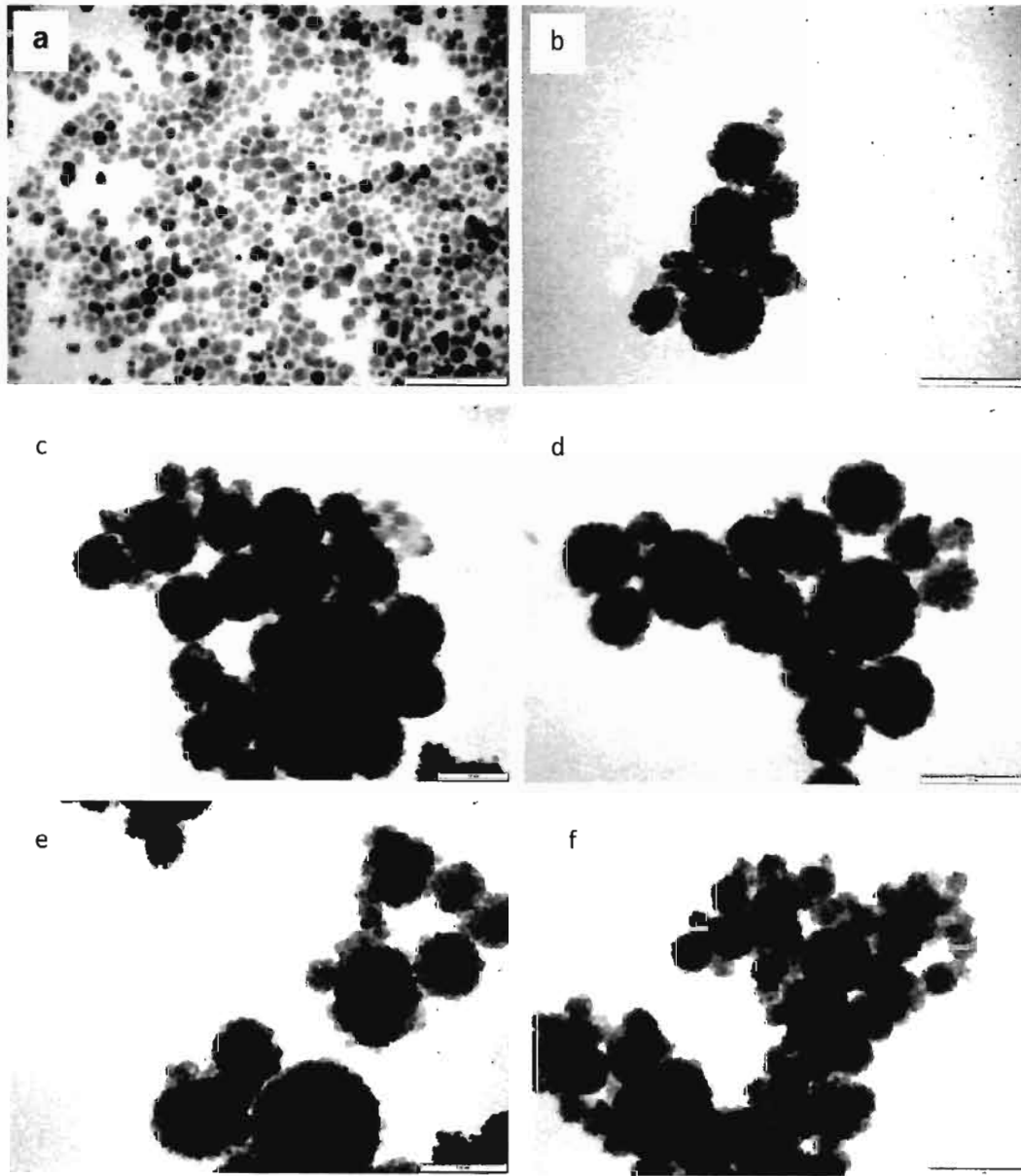


Figura 4.

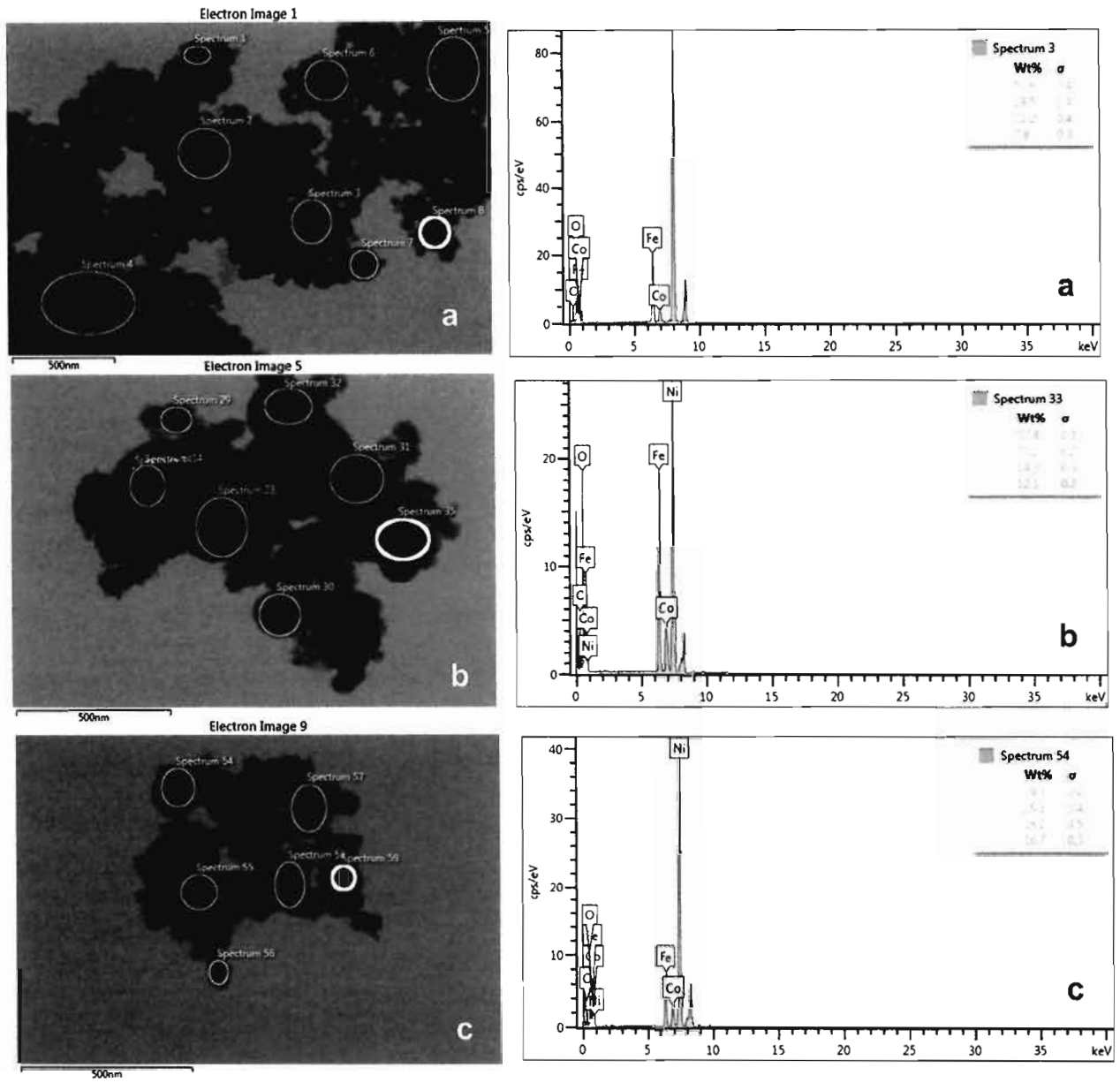


Figura 5.

