

UNIVERSITATEA DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE DIN CRAIOVA
ȘCOALA DOCTORALĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

(Rezumat)

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT:

Prof. Univ. Dr. Johny Neamțu

STUDENT-DOCTORAND:

Chirigiu Larisa-Marina-Elisabeth

CRAIOVA

2019

**UNIVERSITATEA DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE DIN CRAIOVA ȘCOALA
DOCTORALĂ**

**Nano-microparticule magnetizabile:
producere și asamblare pentru aplicații
tehnice și bio-medicale**

(REZUMAT)

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT:

Prof. Univ. Dr. Johny Neamțu

STUDENT-DOCTORAND:

Chirigiu Larisa-Marina-Elisabeth

CRAIOVA

2019

CONTENTS

I. PRODUCEREA DE NANO-MICROSISTEME PRIN PROCEDEE FIZICE	4
II. PRODUCEREA PARTICULELOR DE FIER PRIN PROCEDEE CU PLASMĂ.....	5
III. ECHIPAMENT PENTRU PRODUCEREA DE NANO-MICROPARTICULE MAGNETIZABILE ȘI SUB FORMĂ DE SFERE DIN ZGURĂ METALURGICĂ	6
IV. SUSPENSII MAGNETOREOLOGICE: PRODUCERE ȘI PROPRIETĂȚI.....	6
V. MATERIALE MAGNETIC ACTIVE ÎN FAZĂ SOLIDĂ.....	8
INFLUENȚA CÂMPULUI MAGNETIC ASUPRA STĂRII MAGNETOELASICE ȘI A PERMITIVITĂȚII DIELECTRICE RELATIVE ALE ELASOMERULUI MAGNETOREOLOGIC HIBRID.....	9
COMPUȘI PE BAZĂ DE PARAFINĂ, CARBONYL IRON ȘI GRAFEN: EFECTE MAGNETODIELECTRICE.....	9
VI. MEMBRANE CU PORI.....	10
INFLUENȚA CATALIZATORULUI ASUPRA CARACTERISTICILOR DE DISPERSIE ȘI ABSORBȚIE ASUPRA MEMBRANELOR ELASTOMERICE CU PORI AFLATE ÎN CÂMP ELECTRIC DE MEDIE FRECVENȚĂ.....	11
VII. MATERIALE PROTECTOARE ÎMPOTRIVA RADIAȚIILOR	11
VIII. CONTRIBUȚII ȘI PERSPECTIVE.....	12

I. PRODUCEREA DE NANO-MICROSISTEME PRIN PROCEDEE FIZICE

Prin procedee fizice, nanolarticulele sunt obținute prin metoda vaporizării (în vid sau în gaz), producerea de nanoparticule în plasmă și prin metoda laser.

- Metoda vaporizării în vid se caracterizează prin abilitatea colectării unei cantități mari de particule metalice;
- Particulele obținute sunt polidisperse. Mărimea medie a lor este invers proporțională cu cantitatea de energie furnizată pe unitatea de lungime a probei;
- Realizarea presiunii de cca. 10^{-7} torr în incintă este dificilă (în regim de funcționare continuă). Presiunea în incintă nu depinde numai de performanțele pompelor și ale capcanelor folosite, ci și de viteza de desorbție a gazelor de către suprafețele solide din incintă, în special de către evaporator și de către substanța ce se evaporă.
- Producerea de particule metalice prin metoda vaporizării în gaz începe de la o anumită valoare a presiunii gazului din incinta de vaporizare, și anume:
 - pentru molibden, $500 \cdot 10^{-3}$ torr;
 - pentru cupru, $400 \cdot 10^{-3}$ torr;
 - pentru cobalt, $700 \cdot 10^{-3}$ torr.
- Prin variații ale presiunii din incinta de vaporizare, la valori mai mari decât presiunea minimă corespunzătoare din șirul anterior, au loc modificări ale formei și dimensiunii particulelor de molibden, cupru și cobalt.
- Plasma cu temperaturi de până la $3 \cdot 10^4$ K este obținută în generatoare de plasmă de curent continuu;
- temperatura, viteza și presiunea gazocinetică a plasmei pot fi controlate reglând intensitatea curentului electric de descărcare;
- Utilizarea heliului și a hidrogenului în amestec cu argonul conduce la viteze de evaporare a metalelor de până la un milion de ori mai mari față de cazul plasmei de argon pur;
- Diametrul nanoparticulelor produse în plasmă poate fi controlat reglând presiunea gazului plasmagen din incinta de evaporare. Prin procedeul MIG se obțin particule cu dimensiuni comparabile cu cele obținute prin metoda evaporării de metale în gaz (10 ... 60 nm), în mediu de heliu la presiuni de 0 MPa.

- Vaporizarea laser a probelor metalice se realizează pentru valori $E < E_s^v$;
- Valoarea energiei E_s^v este invers proporțională cu absorbivitatea A a țintei metalice;
- Nanoparticulele ceramice de β -SiC și γ -Al₂O₃ pot fi produse din plăcuțe ceramice de α -SiC și Al₂O₃ în atmosferă de argon (0,1 MPa);
- În atmosferă de azot (0,1 MPa) se produc nanoparticule de TiN, ZnN, VN, Ta₂N, Nb₄N₃ și Mn₄N. Se produc de asemenea nanoparticule de Al și AlN. Compuși ai azotului cu Fe, Ni, Cu, W, Mo și Si sunt instabili termodinamic la temperatura camerei.

Bibliografie

54. Bunoiu M., Anitas E.M., **Neamtu J.**, Bica I., Chirigiu L., **Chirigiu L. M. E.**, Generation of Iron Nano-microparticles for Bio-medical Applications Using Plasma Processes, *Rev. Chim.* (Bucharest), 68 No. 6, 2017, p. 1205 – 1216.

II. PRODUCEREA PARTICULELOR DE FIER PRIN PROCEDEE CU PLASMĂ

Producerea de nanoparticule de fier prin procedee cu plasmă se poate face în mai multe moduri. Noi am folosit:

1. producere de nanoparticule prin procedee cu arc electric și plasmă;
2. producere de nanoparticule cavitaționare prin procedee în jet de plasmă și/sau arc de plasmă transferat;
3. producere de microsfele de fier prin procedee în jet de plasmă;

Particulele astfel obținute au forme de

1. caracatiță.

Dimensiunile medii ale acestora sunt:

- pentru nucleu: diametru: 12 μm ; grosime perete: 0,5 μm ;
- pentru tentacule: lungime: 188 μm ; diametru echivalent: 2 μm ; grosime perete: 0,35 μm .

2. Microtubuli care se caracterizează prin: lungime: 100 μm , diametru: 27,64 μm și respectiv grosime perete: 0,25 μm .

Bibliografie

41. Bica I., Fizica și tehnologia materialelor în plasma, Ed. MIRTON Timisoara 2006.

42. Bunoiu M., Anitas E.M., **Neamtu J.**, Bica I., Chirigiu L., **Chirigiu L.M.E.**, Generation of Iron Nano-microparticles for Biomedical Applications Using Plasma Processes, *Revista de Chimie*, **68**, (2017), p. 1205-1210.

III. ECHIPAMENT PENTRU PRODUCEREA DE NANO-MICROPARTICULE MAGNETIZABILE ȘI SUB FORMĂ DE SFERE DIN ZGURĂ METALURGICĂ

În acest capitol se prezintă o invenție proprie colectivului nostru de cercetare invenție care se referă la un echipament specializat destinat producerii de nano-microparticule magnetizabile, sub formă de sfere, destinate producerii de materiale inteligente [1 – 6] și protecția mediului, prin procesarea în jet de plasmă a zgurei metalurgice.

Bibliografie

12. Bica I., Segneanu A.E., Bobica A., Vatzulik B., **L.M.E. Chirigiu**, Echipament pentru producerea de nano-microparticule magnetizabile și sub formă de sfere din zgură metalurgică, Cerere de brevet înregistrată la OSIM sub nr. A/00627/2016.

IV. SUSPENSII MAGNETOREOLOGICE: PRODUCERE ȘI PROPRIETĂȚI

Fluidele alcătuite din nano-microparticule magnetizabile dispersate în matrici fluide poartă denumirea de nano-microsisteme magnetizabile în fază fluidă. Ele sunt cunoscute în literatura de specialitate sub denumirea de suspensii magnetoreologice [1 – 3] (MRS). Matricea lichidă este mediul fluid în care este dispersată faza magnetică. Ea este formată dintr-un lichid de bază și substanțe tensioactive miscibile:

Suspensii magnetoreologice pe bază de ulei siliconic, acid stearic și microparticule de fier obținute de noi au fost analizate:

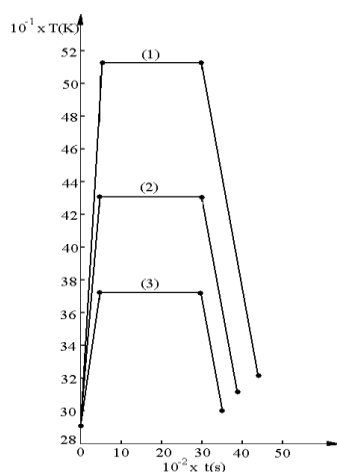


Figura 84. Diagrama temperatură-timp

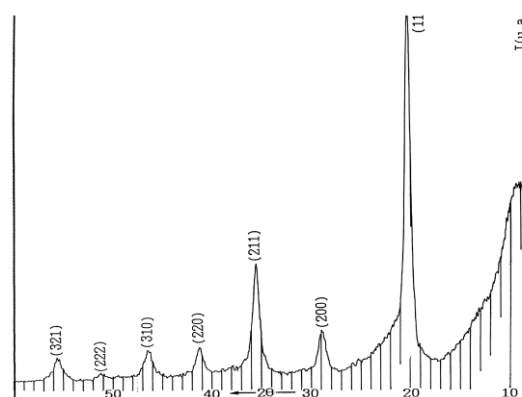


Figura 87. Röntgenograma suspensiei magnetoreologice pe bază de ulei siliconic, acid stearic și microparticule de fier

Au fost apoi determinate proprietățile reologice ale suspensiilor au fost determinate cu reovâscozimetrul MRD 180 (tip Physica 9).

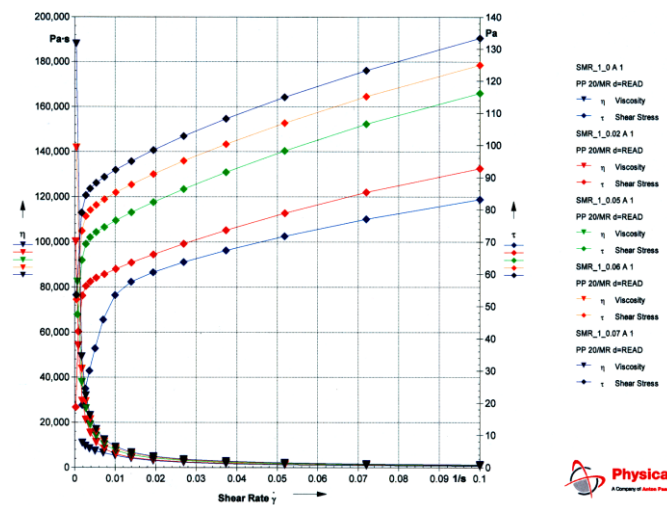


Figura 103. Proprietățile reologice ale suspensiilor au fost determinate cu reovâscozimetrul MRD 180 (tip Physica 9)

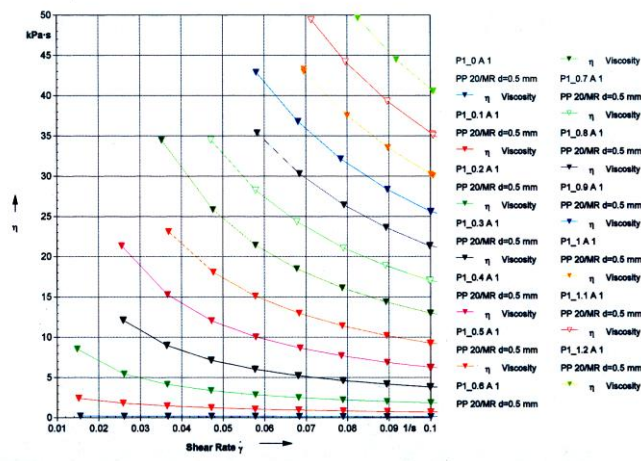


Figura 104. Proprietățile reologice ale suspensiilor au fost determinate cu reovâscozimetrul MRD 80 (tip Physica 9)

Am mai obținut Suspensii magnetoreologice pe bază de ulei siliconic, guar-gum și microparticule de $Fe_2(CO)_9$.

- Distribuția dimensională a microparticulelor poate fi reglată prin alegerea temperaturii optime de descompunere termică a $Fe_2(CO)_9$;
- Descompunerea termică a $Fe_2(CO)_9$ în ulei siliconic cu acid stearic și în mediu inert, fac ca suprafața particulelor să fie lipsită de oxizi;
- Proprietățile magnetice ale suspensiei depind de concentrația volumică a fazei solide. Suspensia obținută este un material magnetic moale;
- Proprietățile reologice ale suspensiilor obținute depind de concentrația volumică a fazei solide, de intensitatea câmpului magnetic aplicat și respectiv de viteza de deformare.

Bibliografie

1. Bica I., *Intelligent Fluids: Magnetic Nanofluids and Magnetorheological Suspensions* (in Romanian), „Mirton” Press, Timisoara, (2007).
79. Bica I., Dispozitive și microtehnologii cu fluide inteligente, SC ROPRINT, Cluj-Napoca, 2010.
80. I. Bica, E.M. Anitas, L. Chirigiu, C. Daniela, **L.M.E. Chirigiu**, Hybrid magnetorheological suspension: effects of magnetic field on the relative dielectric permittivity and viscosity, *Colloid and Polymer Science*, <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4356-1>, August 2018, Volume 296, Issue 8, pp 1373–1378.

V. MATERIALE MAGNETIC ACTIVE ÎN FAZĂ SOLIDĂ

Materialele magnetoreologice (MRs) sunt o clasă de materiale inteligente a caror proprietăți mecanice, electrice și magnetice se modifica drastic la aplicarea unui câmp magnetic. Din familia MRs fac parte suspensiile magnetoreologice (MRSs), elastomerii magnetoreologici (MREs) și gelurile magnetoreologice (MRGs) [1].

S-a realizat un material magnetodielectric bazat pe MRS-hibrid și care este format din burete spumă poliuretanică, suspensie magnetoreologică și elastomer magnetoreologic.

S-a arătat că permitivitatea dielectrică relativă și factorul de pierderi dielectrice ale lui MRS-hibrid se modifică cu frecvența câmpului electric aplicat. De asemenea, s-a arătat că prin aplicarea unui câmp magnetic, la o frecvență fixată a câmpului electric, dispersia și disipația energiei electrice crește sensibil și programat.

Folosind aproximarea dipolară am dezvoltat un model teoretic care explică efectele câmpului magnetic aplicat asupra dispersiei și disipației câmpului electric de frecvență joasă și medie pentru un hibrid MRS perfect elastic. Modelul teoretic este caracter calitativ. El descrie procesele fizice ce conduc efectele MR în hibridul MRS.

Aceste efecte fac posibilă aplicarea lui MRS-hibrid în dispozitive la care dispersia și disipația energiei electrice se cer a fi prestabilite.

Bibliografie

25. Bunoia M., **Neamtu J.**, Chirigiu L., Bălășoiu M., Pascu G., Bica I., **Chirigiu L.M.E.**, *UniversitateaArticleHybrid Magnetorheological Elastomers: Effects of the magnetic fieldon some electrical properties, Applied Surface Science*, 424 (3), 2017, p. 282-289.

INFLUENȚA CÂMPULUI MAGNETIC ASUPRA STĂRII MAGNETOELASICE ȘI A PERMITIVITĂȚII DIELECTRICE RELATIVE ALE ELASOMERULUI MAGNETOREOLOGIC HIBRID

Elastomerul magnetoreologic (MREh) realizat în lucrare este un hibrid. El este compus dintr-un elastomer magnetoreologic, pe bază de cauciuc siliconic și carbonyl iron și un elastomer electrorheologic realizat pe bază de polyurethane elastomer și particule de TiO_2 . La interfața dintre cei doi componenți, prin difuzie de componente, s-a realizat un elastomer compozit. În câmp magnetic MREh își modifică permitivitatea dielectrică relativă. Ea crește cu intensitatea câmpului magnetic și este sensibil influențată de cantitatea de TiO_2 utilizată. În schimb, constanta de elasticitate ramane constantă la creșterea intensității câmpului magnetic dar se micșorează cu creșterea cantității de TiO_2 . Prin aplicarea câmpului magnetic MREh se comprimă, în general. Astfel, pentru fără TiO_2 comprimarea este limitată până la intensități ale câmpului magnetic de 400 kA/m. Valoare de la care prin creșterea intensității câmpului magnetic are loc dilatarea hibridului. Prin adăugarea de TiO_2 , MREh se comprimă liniar cu creșterea intensității câmpului magnetic, dar valoarea comprimării este determinată de cea a cantității de TiO_2 pentru aceeași valoare a intensității câmpului magnetic aplicat.

Bibliografie

30. Bica I., Anitas E.M., **Averis L.M.E.**, Tensions and deformations în composites based on polyurethane elastomer and magnetorheological suspension: Effects of the magnetic field, *J. Ind. Eng. Chem.*, **28**, 6, (2015), p. 86-90.
31. Bica I., Anitas E.M., **Averis L.M.E.**, Influence of magnetic field on dispersion and dissipation of electric field of low and medium frequencies in hybrid magnetorheological Suspensions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **27**, (2015) p. 334–340.

COMPUȘI PE BAZĂ DE PARAFINĂ, CARBONYL IRON ȘI GRAFEN: EFECTE MAGNETODIELECTRICE

Soluția solidă formată din (P) în amestec cu soluție de (nGr) și pulbere de (CI) este un magnetodielectric. În câmp magnetic, capacitatea condensatoarelor sau sensuri de creștere diferită la creșterea intensității H a câmpului magnetic, după cum concentrația volumică de (CI) este mai mare sau mai mică în raport cu (P). Dacă în cazul probei S_1 , permitivitatea dielectrică relativă scade cu creșterea intensității câmpului magnetic, în cazul probei S_2 permitivitatea dielectrică relativă crește cu intensitatea câmpului magnetic aplicat. În ambele probe conductivitatea electrică crește cu creșterea intensității câmpului magnetic. În proba S_2 , datorită concentrației de (CI), mai mici

comparativ cu proba S_1 , instalarea conductivității electrice se realizează de la valori mărite ale intensității câmpului magnetic.

Modelul teoretic elaborat explică perfect datele experimentale doar pentru S_2 .

În schimb, pentru S_1 , urmare aglomerării de fază magnetizabilă, are loc o micșorare a permitivității dielectrice relative cu creșterea intensității câmpului magnetic aplicat.

Bibliografie

17. Bica I., Anitas E.M., **Averis L.M.E.**, Bunoiu M., Magnetodielectric effects în composite materials based on paraffin, carbonyl iron and graphene, *J. Industrial Eng. Chem.*, **21**, (2015), p. 1323-1327.

VI. MEMBRANE CU PORI

Membranele s-au născut din necesitatea filtrării fine și ultrafine de substanțe fluide. Copiind natura s-au realizat membrane pe bază de metale [1, 2] materiale ceramice [3], polimeri [4], materiale lichide [5] etc. Membranele S_1 , S_2 și S_3 sunt studiate cu Nanoscope 53, dotat cu SPIP 1.11 [10]. Pe imaginile obținute (figura 137) se observă pori ce penetrează membranele.

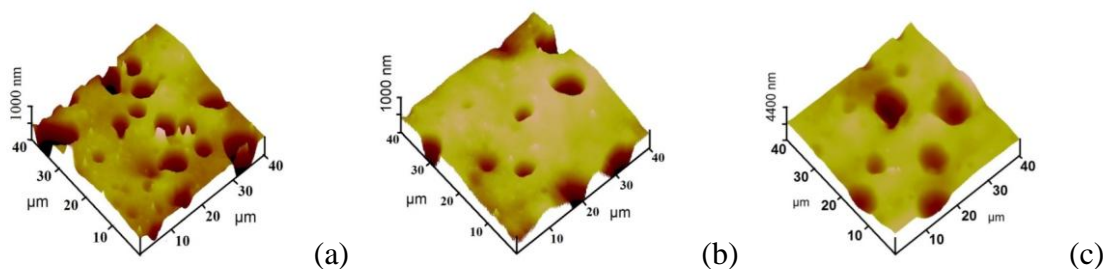


Figura 137. Membrane poroase: (a) S_1 , (b) S_2 , (c) S_3

- Membranele pe bază de cauciuc siliconic, ulei siliconic, acid stearic și catalizator, obținute prin procedeul arătat la punctul 2.1. au grosimea de 420 μm și prezintă pori.
- Distribuția dimensională a porilor este cauzată de suprasaturarea cu aer (gaz) a soluției lichide.
- Prin mărirea concentrației de catalizator se micșorează timpul de gelifiere a lui SR și implicit a soluției lichide cu urmări asupra cinematicii bulei de aer. Astfel că pentru aceeași valoare a suprasaturării cu aer a soluției lichide, dimensiunea porilor este influențată de cantitatea de catalizator utilizată.
- Mecanismele descrise pot fi utile în elaborarea tehnologiei de producere a membranelor cu pori pe bază de SR, SA și C.

Bibliografie

16. Bica I., Anitas E.M., Bunoiu M., Iordaconiu L., Bortun C.M., **Averis L.M.E.**, *Rom. J. Phys.*, **61**, (2016), p. 464-472.

INFLUENȚA CATALIZATORULUI ASUPRA CARACTERISTICILOR DE DISPERSIE ȘI ABSORBȚIE ASUPRA MEMBRANELOR ELASTOMERICE CU PORI AFLATE ÎN CÂMP ELECTRIC DE MEDIE FRECVENȚĂ

Membranele formate din SR, SAS și C sunt cu pori. Caracteristicile de absorbție, cele de dispersie, distribuția porilor și diametrul mediu al acestora sunt dependente de concentrația volumică a catalizatorului. Considerăm că membranele și pot fi utile la separări de faze utilizând metode electrice.

Bibliografie

21. Bica I., Anitas E.M., **Averis L.M.E.**, Bunoiu M., *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, (2015), p. 1323-1327.
27. Bica I., Anitas E.M., Bunoiu M., Iordaconiu L., Bortun C.M., **Averis L.M.E.**, *Rom. J. Phys.* **61**, (2016), p. 464-472.

VII. MATERIALE PROTECTOARE ÎMPOTRIVA RADIAȚIILOR

Materiale cu proprietăți de absorbție a radiațiilor corpusculare și electromagnetice **caracterizat prin aceea că** prin imersarea în matrici elastice de tip cauciuc sintetic industrial, medical și/sau bureți absorbantți a unei faze solide sub formă de nano-microparticule de carbonil fier, gadolinu, plumb, aluminiu, grafen, carbon, compuși organometalici sau combinații ale acestora se obțin folii de diferite suprafețe și grosimi pentru realizarea de echipamente de protecție împotriva radiațiilor corpusculare și electromagnetice sau materiale hibride de tip hibrid conform figurii 150, realizată dintr-o membrană poroasă în care sunt absorbite nano-microparticulelor de fier, gadolinu, plumb, aluminiu, grafen, carbon, compuși organometalici sau combinații ale acestora, aflate într-o matrice lichidă (uleiuri minerale, compuși solubili pe bază de apă, apă ușoară sau apă grea), peste care se polimerizează elastomeri magnetoreologici cu aditivi specifici cu transmisie reglabilă de radiație corpusculară și sau electromagnetică și care au funcția de raspuns comandată în câmp magnetic, electric, forțe mecanice sau combinații ale acestora.

Bibliografie

8. Bica I., Anitas E.M., Bunoiu M., Iordaconiu L., Bortun C.M., **Averis L.M.E.**, *Rom. J. Phys.* **61**, (2016), p. 464-472.
10. Bica I., Segneanu A.E., Bobica A., **Chirigiu L.M.E.**, Materiale protectoare împotriva radiațiilor, Cerere de brevet înregistrată la OSIM sub nr.A/0071 din 01.11.2016.

VIII. CONTRIBUȚII ȘI PERSPECTIVE

Tema, „Nano-microparticule magnetizabile: producere și asamblare pentru aplicații tehnice și bio-medicale”, aleasă pentru teza de doctorat este generoasă prin însăși formularea ei. Utilizarea pulberilor fine și ultrafine la manufacturarea de variate soluții pentru vindecarea diferitelor răni sau/și în tratarea bolilor este cunoscută încă din vechime. În prezența lucrare se aduce la nivel științific prepararea pulberilor fine, numite în literatură științifică nanoparticule și a pulberilor fine, numite microparticule.

Prin adaus de aditivi specifici absorbției de radiații s-au realizat material elastic utilizabile la confecționarea de îmbracaminte de protecție la terapii cu energii înalte și diagnostic cu radiații X. Ele fac obiectul cererii de brevet înregistrată la OSIM sub nr. A/0071 din 01. 11. 2016. Teza sub aceasta formă nu epuizează tematica abordată. Urmare acestei confidențe propunem în cele ce urmează câteva direcții de perspectivă în ceea ce privește materialele inteligente cu aplicații bio-medicale.

Bibliografie

1. Bica I., Anitas E.M., **Averis L.M.E.**, Kwone S.H., Hyoung Jin Choie, Magnetostrictive and viscoelastic characteristics of polyurethane-based magnetorheological elastomer, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **73**, (2019), p. 128–133.
2. Bica I., Anitas E.M., **Averis L.M.E.**, Tensions and deformations in composites based on polyurethane elastomer and magnetorheological suspension: Effects of the magnetic field, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **28**, (2015) p. 86–90.
3. Bălășoiu M., Bunoiu M., Chirigiu L., **Chirigiu L.M.E.**, Pascu G., Bica I., Magnetodielectric Membranes: Effects of the Magnetic Field on the Dielectric Loss Tangent, TIM17 Physics Conference, AIP Conf. Proc. 1916, 040007-1–040007-6; <https://doi.org/10.1063/1.5017446>, Published by AIP Publishing. 978-0-7354-1608-6/\$30.00 040007-1.
4. Cirtina G., Balasoiu M., Anitas E.M., Bortun C.M., Ionescu C., Craciun L., **Averis L.M.E.**, Bica I., Silicone rubber membranes: Influence of the electric field of medium frequency on the dielectric properties, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **17** (11-12), 2015, p. 1891 – 1895.
5. Bica I., Anitas E.M., **Averis L.M.E.**, M. Bunoiu, Magnetodielectric effects in composite materials based on paraffin, carbonyl iron and graphene, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21**, 25 January 2015, Pages 1323-1327
6. Bica I., Anitas E.M., Bunoiu M., Iordaconiu L., Bortun C.M., **Averis L.M.E.**, Mechanisms of Micropore Formation in Silicone Rubber Based Membranes, *Rom. Journ. Phys.*, **61**, (3–4), p. 464 – 472, Bucharest, 2016.