

(19)



Οργανισμός
Βιομηχανικής
Ιδιοκτησίας (ΟΒΙ)



(21) Αριθμός αίτησης:

GR 20220100942

(12)

ΑΙΤΗΣΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (A)

(41) Ημ/νία Δημοσίευσης: 15.05.2024

(51) Διεθνής Ταξινόμηση (Int. Cl.):

(11) Αριθμός Χορήγησης:

H01F 1/00 (2023.01)

(22) Ημ/νία Κατάθεσης:

15.11.2022

(43) Ημ/νία Δημοσίευσης της Αίτησης:
11.06.2024 ΕΔΒΙ 5/2024

(73) Δικαιούχος (οι):

(71) Αρχικός (οί) Καταθέτης (ες):

ΣΥΜΕΩΝΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΘΕΟΦΙΛΟΥ; Κ. Παλαμά 12, 57010 ΑΣΒΕΣΤΟΧΩΡΙ (ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ) - GR.
ΚΑΛΑΪΤΖΙΔΟΥ ΚΥΡΙΑΚΗ ΙΩΑΝΝΗ; Χρ. Πελειάδου 6, 54629 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ (ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ) - GR. ΑΣΗΜΑΚΙΔΟΥ ΘΕΟΠΟΥΛΑ ΑΝΤΩΝΙΟΥ; Πασαλίδη 10, 56625 ΣΥΚΙΕΣ (ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ) - GR. VEINTEMILLAS-VERDAGUER SABINO; Calle De Oruro No 14, 28016 MADRID - ES. THESS ΑΝΩΝΥΜΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ; ΒΕΠΕ Τεχνόπολις, Κτίριο Γ2, 54250 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ (ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ) - GR.

ΣΥΜΕΩΝΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΘΕΟΦΙΛΟΥ; Κ. Παλαμά 12, 57010 ΑΣΒΕΣΤΟΧΩΡΙ (ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ) - GR.
ΚΑΛΑΪΤΖΙΔΟΥ ΚΥΡΙΑΚΗ ΙΩΑΝΝΗ; Χρ. Πελειάδου 6, 54629 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ (ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ) - GR. ΑΣΗΜΑΚΙΔΟΥ ΘΕΟΠΟΥΛΑ ΑΝΤΩΝΙΟΥ; Πασαλίδη 10, 56625 ΣΥΚΙΕΣ (ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ) - GR. VEINTEMILLAS-VERDAGUER SABINO; Calle De Oruro No 14, 28016 MADRID - ES. THESS ΑΝΩΝΥΜΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ; ΒΕΠΕ Τεχνόπολις, Κτίριο Γ2, 54250 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ (ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ) - GR.

(72) Εφευρέτης (ες):

ΣΥΜΕΩΝΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΘΕΟΦΙΛΟΥ; , GR.
ΚΑΛΑΪΤΖΙΔΟΥ ΚΥΡΙΑΚΗ ΙΩΑΝΝΗ; , GR. ΑΣΗΜΑΚΙΔΟΥ ΘΕΟΠΟΥΛΑ ΑΝΤΩΝΙΟΥ; , GR. VEINTEMILLAS-VERDAGUER SABINO; , ES.

(54) Τίτλος (Ελληνικά)

ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΘΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΑΝΑΓΩΓΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

(54) Τίτλος (Αγγλικά)

MAGNETIC IRON OXIDE NANOPARTICLES HAVING A HIGH REDUCTIVE CAPACITY

(57) Περίληψη

Η παρούσα εφεύρεση αναφέρεται στη μέθοδο σύνθεσης νανοσωματιδίων μαγνητίτη Fe₃O₄ εντός των οποίων υπάρχει ομοιογενής διασπορά πυρήνων αμψουρίτη Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆, τα οποία διαθέτουν πολύ υψηλή αναλογία δισθενούς/τριθενούς σιδήρου. Η παραγωγή γίνεται σε μια διάταξη τριών αντιδραστήρων εν σειρά που περιλαμβάνουν τα στάδια της σύνθεσης των πυρήνων αμψουρίτη, την επικάλυψη τους με πράσινη σκωρία και την ταχεία γήρανση της πράσινης σκωρίας προς σχηματισμό νανοσωματιδίων Fe₃O₄. Τα νανοσωματίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξ αποστάσεως ελεγχόμενη καθοδήγηση και απελευθέρωση σημαντικών ποσών θερμότητας υπό την επίδραση συνδυασμού στατικού και εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου καθώς επίσης και για τη δέσμευση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Η απόδοση καθορίζεται από τις ενισχυμένες μαγνητικές ιδιότητες και την πολύ υψηλή αναγωγική ικανότητα του μαγνητίτη σε συνδυασμό με την προστατευτική δράση των πυρήνων αμψουρίτη έναντι οξειδωσης.

GR 20220100942

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου με υψηλή αναγωγική ικανότητα

5 Η παρούσα εφεύρεση αναφέρεται στη μέθοδο σύνθεσης νανοσωματιδίων μαγνητίτη Fe_3O_4 εντός των οποίων υπάρχει ομοιογενής διασπορά πυρήνων αμπχουρίτη $Sn_{21}Cl_{16}(OH)_{14}O_6$, τα οποία διαθέτουν πολύ υψηλή αναλογία δισθενούς/τρισθενούς σιδήρου. Η παραγωγή γίνεται σε μια διάταξη τριών αντιδραστήρων εν σειρά που περιλαμβάνουν τα στάδια της σύνθεσης των πυρήνων αμπχουρίτη, την επικάλυψη τους με πράσινη σκωρία και τη ταχεία γήρανση της πράσινης σκωρίας προς σχηματισμό νανοσωματιδίων Fe_3O_4 . Τα 10 νανοσωματίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξ αποστάσεως ελεγχόμενη καθοδήγηση και απελευθέρωση σημαντικών ποσών θερμότητας υπό την επίδραση συνδυασμού στατικού και εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου καθώς επίσης και για τη δέσμευση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Η 15 απόδοση καθορίζεται από τις ενισχυμένες μαγνητικές ιδιότητες και την πολύ υψηλή αναγωγική ικανότητα του μαγνητίτη σε συνδυασμό με την προστατευτική δράση των πυρήνων αμπχουρίτη έναντι οξειδωσης.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου με υψηλή αναγωγική ικανότητα

5 Η εφεύρεση ανήκει στο πεδίο της χημικής μηχανικής και συγκεκριμένα στην τεχνολογία σύνθεσης μαγνητικών σωματιδίων με διαστάσεις στη νανοκλίμακα που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές βιοϊατρικής και σε διεργασίες περιβαλλοντικής αποκατάστασης. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια και ειδικότερα εκείνα που αποτελούνται από οξείδια του σιδήρου χρησιμοποιούνται στην παρούσα στάθμη της τεχνικής είτε ως μέσα επιλεκτικής καταστροφής καρκινικών κυττάρων λόγω της 10 αύξησης της θερμοκρασίας που προκαλούν κατά την εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου υψηλής συχνότητας είτε ως μέσα για την συγκράτηση διαλυτών μορφών βαρέων μετάλλων από το νερό λόγω της αναγωγικής τους δράσης προς αυτά.

15 Η χρήση των μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίων σιδήρου (μαγνητίτης Fe_3O_4 , μαγκεμίτης $\gamma-Fe_2O_3$) με διαστάσεις κάτω από 50 nm έχει αποτελέσει μια πολλά υποσχόμενη προοπτική για τη διάγνωση και την αντιμετώπιση διαφόρων μορφών καρκίνου. Σε σύγκριση με νανοσωματίδια άλλων μαγνητικών φάσεων (μεταλλικές μορφές και κράματα Fe, Ni, Co ή φερριτες MFe_2O_4 όπου M: Ni, Co, Mn, Zn) τα νανοσωματίδια οξειδίων σιδήρου παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της καλής 20 χημικής σταθερότητας σε υδατικό περιβάλλον ενώ δεν εγκυμονούν κινδύνους που να σχετίζονται με τοξικότητα ή τη διαλυτοποίηση μεταλλικών ιόντων. Η ταχεία απόκρισή τους στην εφαρμογή εξωτερικών μαγνητικών πεδίων αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα για την ανάπτυξη μεθόδων τοπικής θεραπείας καρκινικών περιοχών.

25 Ειδικότερα η μέθοδος της μαγνητικής υπερθερμίας επιτυγχάνει την τοπική θέρμανση που οδηγεί σε εξουδετέρωση των καρκινικών κύτταρων, μέσω μαγνητικών νανοσωματιδίων που τοποθετούνται εντός ή γύρω από αυτά, κατά την εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου ραδιοσυχνοτήτων (100-1000 kHz). Η θερμότητα υπό αυτές τις συνθήκες εκλύεται από τα μαγνητικά νανοσωματίδια 30 μέσω μηχανισμών μαγνητικής αφηρέμησης καθώς και από μαγνητική υστέρηση. Ο μηχανισμός μαγνητικής υστέρησης θεωρείται ως ο πλέον αποδοτικός καθώς εκμεταλλεύεται τις απώλειες που οφείλονται από τη διαγράφη του βρόχου υστέρησης με πολύ μεγάλη συχνότητα που προκαλείται από το εναλλασσόμενο

μαγνητικό πεδίο. Τα νανοσωματίδια μεγέθους 20-40 nm που αποτελούνται από Fe_3O_4 θεωρούνται ως η βέλτιστη επιλογή καθώς είναι σε θέση να πετύχουν θερμική απόδοση άνω του 1 kW/g (για πεδίο συχνότητας άνω των 500 kHz και έντασης άνω των 25 mT) μέσω της αξιοποίησης του μηχανισμού απωλειών 5 μαγνητικής υστέρησης. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην υψηλή μαγνητική ανισοτροπία του Fe_3O_4 που είναι ανάλογη του ποσοστού δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} στην κρυσταλλική δομή η οποία αναλύεται σε $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$.

Αντίστοιχα, τα μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου έχουν εφαρμοστεί στην τεχνολογία απομάκρυνσης ρύπων από το νερό που προορίζεται για πόσιμο 10 και ειδικότερα για τη συγκράτηση στην επιφάνειά τους υδατικών μορφών βαρέων μετάλλων κάποια από τα οποία αποτελούν ιδιαίτερα τοξικούς παράγοντες για την ανθρώπινη υγεία όταν καταναλώνονται μέσω του νερού. Ανάμεσα στους διάφορους μηχανισμούς απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων (προσρόφηση, συμπλοκοποίηση) από νανοϋλικά, κατατάσσεται και η αναγωγή βαρέων μετάλλων 15 που βρίσκονται σε υψηλή βαθμίδα σθένους με σκοπό την ιζηματοποίηση τους και το διαχωρισμό τους από το νερό σε μορφή αδιάλυτου στερεού.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο καθαρισμός νερού από εξασθενές χρώμιο μέσω της αναγωγής του που οδηγεί σε σχηματισμό αδιάλυτου υδροξειδίου του τρισθενούς χρωμίου. Η απόδοση της συγκεκριμένης τεχνολογίας βασίζεται στην 20 αναγωγική ικανότητα του υλικού απομάκρυνσης που καθορίζεται από το συνδυασμό της παρουσίας συστατικών που μπορούν να δρουν ως δότες ηλεκτρονίων και στην υψηλή ειδική επιφάνεια. Για τα νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου, η δυνατότητα δράσης ως δότες ηλεκτρονίων συνδέεται από την παρουσία ιόντων σιδήρου που δεν βρίσκονται στη μέγιστη οξειδωτική του βαθμίδα, 25 δηλαδή Fe^{3+} , οπότε ο μαγνητίτης Fe_3O_4 υπερέχει έναντι άλλων οξειδίων. Επιπλέον, η ενίσχυση της ειδικής επιφάνειας επιτυγχάνεται με τη μείωση των διαστάσεων των νανοσωματιδίων.

Όπως γίνεται κατανοητό, η απόδοση των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 και στις δύο εφαρμογές που περιεγράφηκαν μεγιστοποιείται όταν και το ποσοστό Fe^{2+} 30 μεγιστοποιείται ή αλλιώς όταν η αναλογία $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ γίνει ίση με τη στοιχειομετρική της τιμή στην ιδανική δομή του μαγνητίτη, δηλαδή 0,5. Ωστόσο, η ιδανική αυτή κατάσταση είναι πρακτικά αδύνατο να προσεγγιστεί καθώς η μερική οξειδωση του δισθενούς σιδήρου κατά τη διάρκεια της σύνθεσης καθώς και κατά τη διάρκεια της

αποθήκευσης των νανοσωματιδίων είναι αναπόφευκτη και περισσότερο εκτεταμένη στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Αν αναλογιστεί κανείς ότι για τη σύνθεση νανοσωματιδίων μαγνητίτη που προορίζονται για εφαρμογές βιοϊατρικής και διεργασίες περιβαλλοντικής αποκατάστασης, βασικές προϋποθέσεις είναι η
5 συμβατότητα με υδατικό περιβάλλον, η χαμηλή τοξικότητα και το προσιτό κόστος σύνθεσης, οι προτιμώμενες μέθοδοι σύνθεσης περιορίζονται σε εκείνες που χρησιμοποιούν χημικές διεργασίες σε υδατικά διαλύματα με αντιδραστήρια χαμηλής τοξικότητας και μειωμένου κόστους.

Στην κατηγορία αυτή των μεθόδων σύνθεσης νανοσωματιδίων μαγνητίτη
10 περιλαμβάνονται διαδικασίες καταβύθισης ή συγκαταβύθισης υδατοδιαλυτών αλάτων του σιδήρου όπως για παράδειγμα FeSO_4 , FeCl_2 , FeCl_3 , υπό συνθήκες ελέγχου παραμέτρων όπως η θερμοκρασία, η οξύτητα (pH) και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι ποσοτικές και σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος των αντιδραστηρίων, την ελάχιστη τοξικότητα
15 των παραπροϊόντων και το γεγονός ότι μπορούν αν προσαρμοστούν σε ασυνεχείς και συνεχείς διεργασίες, αποτελούν την ιδανικότερη λύση για την παραγωγή νανοσωματιδίων μαγνητίτη σε μεγάλη κλίμακα και με οικονομικό τρόπο.

Το μεγαλύτερο μέρος της σχετικής έρευνας εστιάζεται στην συγκαταβύθιση αλάτων δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου που επιτυγχάνεται με την ρύθμιση του pH στην
20 αλκαλική περιοχή σε τιμές άνω του 10. Η μέθοδος αυτή εκμεταλλεύεται την ταυτόχρονη ιζηματοποίηση των δύο μορφών του σιδήρου αρχικά σε υδροξείδια και στη συνέχεια σε μεικτό οξείδιο. Αντίστοιχα με την επιδιωκόμενη αναλογία $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ στο τελικό προϊόν σύμφωνα με τη στοιχειομετρία του Fe_3O_4 , οι συγκεντρώσεις των αλάτων που χρησιμοποιούνται ως πηγές Fe^{2+} (FeCl_2 , FeSO_4) και Fe^{3+} (FeCl_3 ,
25 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) επιλέγονται να είναι κοντά στην τιμή 1:2. Το έγγραφο K. Simeonidis et al. Science of the Total Environment 535 (2015) 61–68, περιγράφει την ανάπτυξη νανοσωματιδίων μαγνητίτη με συγκαταβύθιση συνδυασμού αλάτων FeCl_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ σε θερμοκρασία δωματίου και pH 12 και την αξιολόγησή τους ως μέσα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από το νερό.
30 Όπως διαπιστώθηκε, ανάλογα με το είδος των αντιδραστηρίων, η αναλογία $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ στο μαγνητίτη κυμαίνεται στο 0,22 για τα νανοσωματίδια που παρασκευάζονται από χλωριούχα άλατα και φτάνουν την ανώτατη τιμή 0,41 όταν χρησιμοποιήθηκε το $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ως πηγή δισθενούς σιδήρου. Οι τιμές αυτές παρουσιάζουν μεγάλη συσχέτιση ως προς την ικανότητα των νανοσωματιδίων να

συγκρατούν εξασθενές χρώμιο με υψηλότερες τιμές να επιτυγχάνονται όσο υψηλότερη είναι η αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} καθώς ο μηχανισμός συγκράτησης βασίζεται στην αναγωγή του Cr(VI) προς αδιάλυτα ιζήματα.

5 Σε μια άλλη εργασία Kaprara et al. *Water Science & Technology: Water Supply* 16 (2016) 525-532, έγινε σύνθεση νανοσωματιδίων μαγνητίτη σε κοκκώδη μορφή συσσωματωμάτων με συγκαταβύθιση $FeSO_4$ και $Fe_2(SO_4)_3$ υπό αλκαλικές συνθήκες (pH 12,3) και ρύθμιση του δυναμικού οξειδοαναγωγής στην τιμή -1000 mV ώστε να παρεμποδίζεται πιθανή οξειδωση του Fe^{2+} από το διαλυτό οξυγόνο. Παρά το γεγονός αυτό, η αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} σε αυτό το υλικό υπολογίστηκε στα
10 0,32 που απέχει σημαντικά από την τιμή στοιχειομετρίας του μαγνητίτη.

Για την επίλυση αυτού του προβλήματος έχει εφαρμοστεί η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την αντίδραση συγκαταβύθισης η οποία συμβάλει παράλληλα στην ενίσχυση της κρυσταλλικότητας των νανοσωματιδίων μαγνητίτη που προκύπτουν. Στο έγγραφο F. Pinakidou et al. *Applied Surface Science* 360 (2016)
15 1080–1086, η σύνθεση έγινε με συγκαταβύθιση $FeSO_4$ και $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ σε τιμή pH 12 και θερμοκρασία 70 °C. Η υψηλή θερμοκρασία οδηγεί σε χαμηλότερη συγκέντρωση διαλυτού οξυγόνου στο νερό και κατ' επέκτασιν θα αναμενόταν μικρότερη έκταση στην οξειδωση του Fe^{2+} υπό αυτές τις συνθήκες. Ωστόσο, και σε αυτήν την περίπτωση διαπιστώθηκε μεγάλη απόκλιση της στοιχειομετρικής
20 αναλογίας Fe^{2+}/Fe^{3+} όπως προέκυψε από την ανάλυση με φασματοσκοπία XANES σε σύγκριση με αυτήν του προτύπου Fe_3O_4 που χρησιμοποιήθηκε. Το γεγονός αυτό θα πρέπει να αποδοθεί στην διαδικασία μερικής οξειδωσης των ιόντων Fe^{2+} που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της πλύσης του υλικού με νερό για την απομάκρυνση υπολειμμάτων της αντίδρασης καθώς επίσης και κατά την
25 αφυδάτωση των νανοσωματιδίων ώστε να ληφθούν σε ξηρή μορφή.

Σε μια σειρά εγγράφων περιγράφεται η ανάπτυξη νανοσωματιδίων με μια διαφορετική προσέγγιση, την οξειδωτική καταβύθιση αλάτων δισθενούς σιδήρου σε υδατικό διάλυμα με σκοπό τον καλύτερο έλεγχο της αναλογίας Fe^{2+}/Fe^{3+} και την επίτευξη υψηλής καθαρότητας μαγνητίτη. Στα έγγραφα M.A. Verges et al. *Journal of Physics D-Applied Physics* 41 (2008) 134003 και M.A. Gonzalez-Fernandez
30 *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2779, νανοσωματίδια μαγνητίτη με διαστάσεις κάτω από 45 nm παρασκευάστηκαν με την οξειδωτική υδρόλυση $FeSO_4$ με περίσσεια συγκέντρωσης υδροξυλίων, προσθήκη $NaNO_3$ ως ηπίου

οξειδωτικού μέσου και αντικατάσταση μέρους του νερού από αιθανόλη (50 %). Η αντίδραση πραγματοποιείται με σχηματισμό πράσινης σκωρίας ως αρχική φάση η οποία μετατρέπεται σταδιακά σε μαγνητίτη με παρατεταμένη θέρμανση σε θερμοκρασία 90 °C. Η παρουσία αιθανόλης οδηγεί σε σημαντική μείωση του μεγέθους νανοσωματιδίων σε σχέση με την αποκλειστική χρήση νερού ως διαλύτη, ενώ παράλληλα επιτυγχάνει ταχύτερη αντίδραση καταβύθισης στερεού, μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς του μέσου διασποράς, μείωση της συγκέντρωσης οξυγόνου και συνεπώς μειωμένη πιθανότητα οξείδωσης του Fe^{2+} στο μαγνητίτη που σχηματίζεται. Αν και δεν δίνονται στοιχεία για την αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} , μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι αυτή ενισχύεται εφόσον και η τιμή μαγνήτισης των νανοσωματιδίων πλησιάζει εκείνη της θεωρητικής τιμής για ιδανική φάση Fe_3O_4 (87 emu/g έναντι 92 emu/g). Η τιμή αυτή είναι δυνατό να ενισχυθεί περαιτέρω σε δείγματα που παρασκευάζονται απουσία αιθανόλης μεταβάλλοντας την περίσσεια συγκέντρωσης υδροξυλίων, ωστόσο, το τελικό μέγεθος των σωματιδίων σε αυτήν την περίπτωση αυξάνεται σημαντικά πάνω από τα 50 nm (75-300 nm) ώστε να μην είναι δυνατή η αξιοποίησή τους σε εφαρμογές βιοϊατρικής ενώ και η ειδική τους επιφάνεια που αποτελεί πλεονέκτημα για εφαρμογές περιβαλλοντικής αποκατάστασης να περιορίζεται ραγδαία.

Στο έγγραφο T. Asimakidou et al. Chemical Engineering Journal 393 (2020) 124593 επιχειρήθηκε η μεταφορά της προηγούμενης διαδικασίας σε διεργασία συνεχούς λειτουργίας που περιλαμβάνει το στάδιο της καταβύθισης πράσινης σκωρίας και γήρανσης υπό θέρμανση για μετατροπή σε μαγνητίτη με μερική οξείδωση των ιόντων Fe^{2+} . Σε αυτήν την περίπτωση αντί για ρύθμιση της περίσσειας υδροξυλίων με βάση τις αναλογίες των αντιδραστηρίων πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH της αντίδρασης σε συγκεκριμένες τιμές στην αλκαλική περιοχή. Οι μετρήσεις της αναλογίας Fe^{2+}/Fe^{3+} με χημική ανάλυση επιβεβαιώνουν το γεγονός ότι η διαδικασία αυτή είναι σε θέση να παράγει νανοσωματίδια μαγνητίτη με στοιχειομετρία πολύ κοντά στην ιδανική. Ειδικότερα, νανοσωματίδια με μέγεθος γύρω στα 45 nm έχουν αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} 0,47 ενώ η τιμή αυτή περιορίζεται στο 0,44 για νανοσωματίδια 39 nm.

Η σύνθεση νανοσωματιδίων μαγνητίτη πραγματοποιείται και με την προσθήκη αναγωγικών αντιδραστηρίων είτε για την μετατροπή υδροξυ-οξειδίων ή οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου είτε για τη αναγωγική καταβύθιση αλάτων τρισθενούς σιδήρου. Ενδεικτικά, η πρώτη περίπτωση περιγράφεται στο έγγραφο M. Adhikari

et al. ACS Omega 5 (2020) 2240, όπου εξετάστηκε η παραγωγή νανοσωματιδίων μαγνητίτη με ραβδοειδές σχήμα ξεκινώντας από υδροξυ-οξειδία (β -FeOOH) αντίστοιχου σχήματος και πραγματοποιώντας μερική αναγωγή με χρήση υδραζίνης ή ελαϊκής αμίνης. Ομοίως, το έγγραφο H. Gavilan et al. Nanoscale 13 (2021) 15631, περιγράφει τη μετατροπή νανοσωματιδίων α -Fe₂O₃ και α -FeOOH 5 σχήματος δίσκου ή ραβδοειδούς σε μαγνητίτη μέσω της κατεργασίας τους με υδρογόνο (ή CO/CO₂).

Σε άλλα έγγραφα η προσθήκη αναγωγικού αντιδραστηρίου γίνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης καταβύθισης Fe³⁺. Συγκεκριμένα, στο έγγραφο A. Andrade et al. 10 Quimica Nova 33 (2010) 524, η καταβύθιση FeCl₃ σε αλκαλικό περιβάλλον πραγματοποιείται παρουσία Na₂SO₃ που συμβάλει στη μερική αναγωγή Fe³⁺ και τελικά στο σχηματισμό μαγνητίτη με αναλογία Fe²⁺/Fe³⁺ από 0,23 έως 0,39. Στο έγγραφο S.H. Chaki et al. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology 6 (2015) 035009, η αντίδραση γίνεται παρουσία της αναγωγικής 15 ένωσης NaBH₄ οδηγώντας στο σχηματισμό νανοσωματιδίων μαγνητίτη. Τέλος, στο έγγραφο Z. Xu et al. Chemistry of Materials 21 (2009) 1778, η ελαϊκή αμίνη χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικό μέσο και ταυτόχρονα σταθεροποιητής νανοσωματιδίων μαγνητίτη που παρήχθησαν με καταβύθιση Fe(acac)₃. Οι διεργασίες αυτές δεν φαίνονται ιδιαίτερα αποδοτικές ως προς τη δυνατότητα 20 επίτευξης υψηλής αναλογίας Fe²⁺/Fe³⁺ όπως αποτυπώνεται από τις πολύ χαμηλές τιμές μαγνήτισης των νανοσωματιδίων.

Τα νανοσωματίδια μαγνητίτη και η διαδικασία σύνθεσής τους σε υδατικό περιβάλλον που περιγράφονται στα προαναφερθέντα έγγραφα συγκεντρώνουν τα εξής μειονεκτήματα:

- 25 • Η αναλογία Fe²⁺/Fe³⁺ που επιτυγχάνεται στο τελικό προϊόν μετά τη σύνθεση δε φτάνει σε καμία περίπτωση την τιμή 0,5 που αντιστοιχεί σε Fe₃O₄ με στοιχειομετρική αναλογία. Στις περισσότερες περιπτώσεις η τιμή αυτή βρίσκεται κάτω από την τιμή 0,3.
- Υψηλές τιμές αναλογίας Fe²⁺/Fe³⁺ παρατηρούνται μόνο για νανοσωματίδια 30 με διαστάσεις άνω των 45 nm που δεν θεωρούνται κατάλληλα για βιοϊατρικές εφαρμογές και τεχνολογίες περιβαλλοντικής αποκατάστασης.
- Οι μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων όπως εκφράζονται από τη μαγνήτιση κόρου και από το συνεκτικό πεδίο δεν προσεγγίζουν τις

αναμενόμενες για την ιδανική δομή μαγνητίτη κάτι που ισοδυναμεί με περιορισμό της απόδοσης εφαρμογής τους βιοϊατρικές εφαρμογές και τεχνολογίες περιβαλλοντικής αποκατάστασης.

- Η αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} μειώνεται περαιτέρω και με σχετικά υψηλό ρυθμό κατά την αποθήκευση των νανοσωματιδίων λόγω φαινομένων επιφανειακής οξειδωσης μετά την παραγωγή τους και αναμένεται ακόμα μικρότερη μέχρι τη στιγμή της χρήσης τους σε εφαρμογή.
- Ο χρόνος παραμονής κατά τα διάφορα στάδια των αντιδράσεων είναι σχετικά υψηλός (>30 min) με αποτέλεσμα να δίνεται αρκετός χρόνος για αλληλεπίδραση τόσο μεταξύ των σχηματιζόμενων φάσεων όσο και μεταξύ αυτών και των παραπροϊόντων που συνήθως οδηγεί σε φαινόμενα οξειδωσης και υποβάθμιση των μαγνητικών χαρακτηριστικών των νανοσωματιδίων.
- Δεν αναφέρουν οποιαδήποτε προσπάθεια ελέγχου ή βελτιστοποίησης για την παραγωγή νανοσωματιδίων μαγνητίτη με στοιχειομετρικές αναλογίες Fe^{2+} και Fe^{3+} .
- Δεν αναφέρουν οποιαδήποτε προσπάθεια βελτίωσης της ανθεκτικότητας των νανοσωματιδίων έναντι φαινομένων οξειδωσης κατά την αποθήκευσή τους μέχρι τη στιγμή της χρήσης τους.

20

Η παρούσα εφεύρεση βασίζεται σε μια νέα προσέγγιση της διαδικασίας σύνθεσης νανοσωματιδίων Fe_3O_4 με οξειδωτική καταβύθιση αλάτων δισθενούς σιδήρου σε υδατικό διάλυμα μέσω της αρχικής διεξαγωγής ετερογενούς ανάπτυξης παρουσία πυρήνων με κρυσταλλική δομή αμπχουρίτη ($Sn_{21}Cl_{16}(OH)_{14}O_6$) και στη συνέχεια εφαρμογή ταχείας διαδικασίας θερμικής γήρανσης σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR) με χρήση μικροκυμάτων. Συγκεκριμένα, διαδοχικά γίνεται (i) η σύνθεση των πυρήνων αμπχουρίτη από $SnCl_2$ σε αντιδραστήρα συνεχούς ανάμιξης, (ii) ο σχηματισμός πράσινης σκωρίας σε δεύτερο αντιδραστήρα συνεχούς ανάμιξης εν σειρά συνδεδεμένο με τον πρώτο, μέσα στο μίγμα με τους πυρήνες αμπχουρίτη που έχει μεταφερθεί, και τέλος, (iii) ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων μαγνητίτη με μερική οξείδωση της πράσινης σκωρίας από νιτρικά ιόντα σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής τοποθετημένο σε κοιλότητα παραγωγής μικροκυμάτων. Σκοπός της εφεύρεσης είναι η παραγωγή νανοσωματιδίων Fe_3O_4 με μια μέθοδο χαμηλού κόστους που όμως επιτυγχάνει αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} που προσεγγίζει το 0,5 ενώ

μετά τη σύνθεση τα νανοσωματίδια παραμένουν σταθερά για πολύ μεγάλο διάστημα έναντι οξειδωσης.

Η παρούσα εφεύρεση επιλύει τα παραπάνω προβλήματα ως ακολούθως:

- 5 • Οι πυρήνες αμπχουρίτη που παράγονται με καταβύθιση SnCl_2 σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση ($<0,5 \text{ g/L}$) και pH 6, σταθεροποιούνται σε πολύ μικρό μέγεθος 1-3 nm, ενώ ταυτόχρονα λόγω της παρουσίας δισθενούς κασσιτέρου Sn^{2+} διαθέτουν πολύ υψηλή αναγωγική ικανότητα. Οι πυρήνες αμπχουρίτη εγκλωβίζονται ομοιογενώς κατά την καταβύθιση της πράσινης σκωρίας, μιας δομής στρωματικού διπλού υδροξειδίου δισθενούς και 10 τρισθενούς σιδήρου, με αποτέλεσμα η αναγωγική τους δράση να περιορίζει φαινόμενα ανεπιθύμητης περαιτέρω οξειδωσης του Fe_3O_4 και η αναλογία $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ να σταθεροποιείται πολύ κοντά στην τιμή 0,5.
- 15 • Ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα σχηματισμού των πυρήνων αμπχουρίτη είναι μικρός ($<5 \text{ min}$) ώστε να μην ευνοείται σημαντική αύξηση του μεγέθους τους.
- 20 • Η παρουσία πυρήνων αμπχουρίτη εντός του όγκου των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 ελάχιστα επηρεάζει τη μορφολογία του υλικού σε σύγκριση με το προϊόν της αντίστοιχης διαδικασίας χωρίς την παρουσία τους με αποτέλεσμα να προκύπτουν νανοσωματίδια σφαιρικού σχήματος και διαμέτρου 35-40 nm.
- 25 • Παράλληλα, η αναγωγική δράση των πυρήνων αμπχουρίτη συνεχίζεται και στο τελικό προϊόν καθώς η αναλογία $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ μετά την αποθήκευση των νανοσωματιδίων σε υδατική διασπορά ή σε ξηρή μορφή παραμένει κοντά στην τιμή 0,5 για τουλάχιστον 3 μήνες.
- 30 • Η σύνθεση των πυρήνων αμπχουρίτη πραγματοποιείται σε τιμή pH 6 ενώ η αντίδραση παραγωγής πράσινης σκωρίας που ακολουθεί και μετέπειτα η μετατροπή της σε νανοσωματίδια Fe_3O_4 πραγματοποιούνται σε τιμή pH 8 ώστε να υπάρχει το δυνατόν μικρότερη διακύμανση στις συνθήκες των δύο διαδοχικών αντιδράσεων που θα οδηγούσε σε αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο φάσεων και μερική απώλεια των χαρακτηριστικών τους.
- Αντίστοιχα, η ταχεία γήρανση της πράσινης σκωρίας που προκαλείται από την προσθήκη NaNO_3 στο αντιδρών μίγμα και αύξηση της θερμοκρασίας στους 90-95 °C κατά τη ροή του μίγματος από αντιδραστήρα εμβολικής ροής μέσω μικροκυμάτων, ευνοεί τη λειτουργία με πολύ μικρό χρόνο

παραμονής έως και 15 δευτερολέπτων οπότε ο σχηματισμός νανοσωματιδίων Fe_3O_4 γίνεται σχεδόν ακαριαία εκμηδενίζοντας την αλληλεπίδραση με τα παραπροϊόντα της αντίδρασης αλλά και μεταξύ των ενεργών φάσεων.

- 5
- Με τη διαδικασία αυτή, η υποβάθμιση των μαγνητικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων σχεδόν εκμηδενίζεται καθώς η τιμή μαγνήτισης των νανοσωματιδίων πλησιάζει εκείνη της θεωρητικής τιμής για ιδανική φάση Fe_3O_4 ενώ και οι απώλειες λόγω υστέρησης κατά την εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου ραδιοσυχνότητας μειοδοποιούνται.

10

Η σύνθεση υδροξυ-οξειδίων του δισθενούς κασσιτέρου έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη προσροφητικών υλικών συγκράτησης εξασθενούς χρωμίου αξιοποιώντας την ισχυρή αναγωγική τους δράση. Στο έγγραφο GR20150100548, παρουσιάζεται η διαδικασία σύνθεσης του υδροξυ-οξειδίου τύπου $Sn_xO_y(OH)_z$ από 15 καταβύθιση αλάτων δισθενούς κασσιτέρου όπως π.χ. $SnCl_2$, σε τιμές pH 2-12. Σε αντίθεση με την παρούσα εφεύρεση, η καταβύθιση σε συγκεντρώσεις άνω του 1 g/L δεν ευνοεί την ενσωμάτωση ιόντων χλωρίου στην κρυσταλλική δομή με αποτέλεσμα το προϊόν να είναι διαφορετικό από το αμπχουρίτη. Επιπλέον, ο συνολικός χρόνος παραμονής στους διαδοχικούς αντιδραστήρες παραγωγής του 20 υδροξυ-οξειδίου κασσιτέρου είναι τουλάχιστον 1 ώρα με αποτέλεσμα να ευνοείται η σημαντική αύξηση του μεγέθους των πυρήνων και η συσσωμάτωσή τους σε κόκκους της τάξης των μm ούτως ώστε αυτή η διαδικασία να μην είναι κατάλληλη για ετερογενή πυρηνοποίηση των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 .

Σε άλλο έγγραφο GR20200100231, η διαδοχική καταβύθιση αλάτων σιδήρου υπό 25 έντονες οξειδωτικές συνθήκες και στη συνέχεια $SnCl_2$ σε pH 4 και συγκέντρωση 1-4 g/L αποσκοπεί στην ενσωμάτωση δισθενούς κασσιτέρου από το υδροξυ-οξείδιο τύπου $Sn_6O_4(OH)_4$ που αρχικά σχηματίζεται στη δομή γκαιτίτη $\alpha-FeOOH$ που ενισχύει την πυκνότητα θετικού επιφανειακού φορτίου και την εκλεκτικότητα στην συγκράτηση τετραθενούς σεληνίου έναντι της εξασθενούς μορφής.

30

Τα νανοσωματίδια Fe_3O_4 της παρούσας εφεύρεσης χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι αποτελούνται από νανοσωματίδια σφαιρικής γεωμετρίας με διάμετρο ανάμεσα στα 15-50 nm, και ομοιογενή διασπορά μικρού αριθμού πυρήνων

αμπουρίτη διαμέτρου 2-3 nm εντός του όγκου των νανοσωματιδίων. Η τιμή της αναλογίας Fe^{2+}/Fe^{3+} σε αυτά τα νανοσωματίδια κυμαίνεται στην περιοχή 0,48-0,50 και η τιμή της μαγνήτισης κορεσμού στην περιοχή 90-93 emu/g. Λόγω των ιδιοτήτων αυτών, η απόδοση απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από φυσικό νερό για επίτευξη υπολειμματικής συγκέντρωσης ίσης με 25 $\mu\text{g/L}$ ξεπερνάει την τιμή των 3 mg/g ενώ η θερμαντική απόδοση διαλύματος διασποράς των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 κατά την εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου έντασης 30 mT και συχνότητας 750 kHz έχει τιμή τουλάχιστον 1,2 kW/g.

Η παρούσα εφεύρεση μπορεί να κατανοηθεί πλήρως από την αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας παραγωγής, των σχημάτων και των παραδειγμάτων παραγωγής και εφαρμογής των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 που ακολουθούν.

Στα συνημμένα σχήματα περιγράφονται:

- Το διάγραμμα ροής της διαδικασίας σύνθεσης νανοσωματιδίων Fe_3O_4 της παρούσας εφεύρεσης σε τρία στάδια σύμφωνα με την περιγραφόμενη μέθοδο (Σχήμα 1).
- Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ανάπτυξης των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 σε κάθε ένα από τα στάδια σύνθεσης της παρούσας εφεύρεσης δηλαδή (1) το σχηματισμό πυρηνών αμπουρίτη, (2) την απόθεση της πράσινης σκωρίας και (3) την ανάπτυξη νανοσωματιδίων μαγνητίτη (Σχήμα 2).
- Συγκριτικό διάγραμμα τελικού μεγέθους νανοσωματιδίων Fe_3O_4 που έχουν παρασκευαστεί με την περιγραφόμενη μέθοδο της παρούσας εφεύρεσης για διάφορους χρόνους γήρανσης της πράσινης σκωρίας (Σχήμα 3).
- Συγκριτικό διάγραμμα της αναλογίας Fe^{2+}/Fe^{3+} και της μαγνήτισης κορεσμού νανοσωματιδίων Fe_3O_4 που έχουν παρασκευαστεί με την περιγραφόμενη μέθοδο της παρούσας εφεύρεσης υπό διάφορες συνθήκες, (Σχήμα 4).
- Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από φυσικό νερό με χρήση νανοσωματιδίων Fe_3O_4 που έχουν παρασκευαστεί με την περιγραφόμενη μέθοδο της παρούσας εφεύρεσης υπό διάφορες συνθήκες, για επίτευξη υπολειμματικής συγκέντρωσης ίσης με 25 $\mu\text{g/L}$ (Σχήμα 5).

- Συγκριτικό διάγραμμα απωλειών λόγω υστέρησης κατά την εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου ραδιοσυχνοτήτων (έντασης 30 mT, συχνότητας 750 kHz) με χρήση νανοσωματιδίων Fe_3O_4 που έχουν παρασκευαστεί με την περιγραφόμενη μέθοδο της παρούσας εφεύρεσης υπό διάφορες συνθήκες (Σχήμα 6).
- Διάγραμμα μεταβολής της αναλογίας Fe^{2+}/Fe^{3+} και της μαγνήτισης κορεσμού νανοσωματιδίων Fe_3O_4 που έχουν παρασκευαστεί με την περιγραφόμενη μέθοδο της παρούσας εφεύρεσης κατά την αποθήκευση σε υδατική διασπορά για διαφορετικό χρονικό διάστημα (Σχήμα 7).

10

Τα στάδια σύνθεσης των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά υλοποιούνται σε ένα σύστημα τριών αντιδραστήρων συνεχούς ροής εν σειρά (Σχήμα 1) όπου πραγματοποιούνται οι εξής αντιδράσεις:

- Στον πρώτο αντιδραστήρα (A1) λαμβάνει χώρα η σύνθεση των πυρήνων αμπχουρίτη με καταβύθιση $SnCl_2$ σε μια σταθερή τιμή pH ανάμεσα στο 5,5 και στο 7 υπό συνεχή ανάδευση. Στον αντιδραστήρα εισάγονται με συνεχή ροή το υδατικό διάλυμα $SnCl_2$ (παροχή Q_1) συγκέντρωσης 0,01-0,5 g/L και το διάλυμα ρύθμισης του pH που αποτελείται από ένα από τα αντιδραστήρια NaOH και KOH (παροχή Q_2) σε συγκέντρωση 1-40 g/L. Ο χρόνος παραμονής σε αυτό το στάδιο δεν υπερβαίνει τα 5 min. Η θερμοκρασία στον πρώτο αντιδραστήρα ρυθμίζεται σε μια σταθερή τιμή στην περιοχή 10-40 °C.
- Στο δεύτερο αντιδραστήρα (A2) που συνδέεται σε σειρά με τον πρώτο, γίνεται η αντίδραση παραγωγής της πράσινης σκωρίας και η ενσωμάτωσή της στους πυρήνες αμπχουρίτη με οξειδωτική καταβύθιση αλάτων δισθενούς σιδήρου σε μια σταθερή τιμή pH ανάμεσα στο 8 και στο 9,5 υπό συνεχή ανάδευση. Στον αντιδραστήρα εισέρχονται ταυτόχρονα το διάλυμα διασποράς πυρήνων αμπχουρίτη με παροχή Q_1+Q_2 , το υδατικό διάλυμα δισθενούς σιδήρου (παροχή Q_3) με συγκέντρωση 1-100 g/L, και ένα διάλυμα ρύθμισης του pH που αποτελείται από ένα από τα αντιδραστήρια NaOH και KOH (παροχή Q_4) σε συγκέντρωση 1-40 g/L σε νερό/αιθανόλη αναλογίας 1,5-9. Ο χρόνος παραμονής σε αυτό το στάδιο ορίζεται στα 10-

30 min. Η θερμοκρασία στον δεύτερο αντιδραστήρα ρυθμίζεται σε μια σταθερή τιμή στην περιοχή 10-40 °C.

- Στον τρίτο αντιδραστήρα (A3) τύπου εμβολικής ροής που συνδέεται σε σειρά με το δεύτερο, πραγματοποιείται η ταχεία γήρανση της πράσινης σκωρίας και ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 μετά από αύξηση της θερμοκρασίας και ταυτόχρονη προσθήκη ήπιου οξειδωτικού παράγοντα. Στον αντιδραστήρα εισέρχονται ταυτόχρονα το διάλυμα διασποράς ετερογενώς ανεπτυγμένης πράσινης σκωρίας σε πυρήνες αμπχουρίτη με παροχή $Q_1+Q_2+Q_3+Q_4$, και ένα ήπιο οξειδωτικό που αποτελείται από ένα από τα αντιδραστήρια $NaNO_3$ και KNO_3 (παροχή Q_5) σε συγκέντρωση 0,1-40 g/L. Ο χρόνος παραμονής σε αυτό το στάδιο ορίζεται στα 15-100 s. Η θερμοκρασία εξόδου στον τρίτο αντιδραστήρα ρυθμίζεται σε μια σταθερή τιμή στην περιοχή 80-95 °C με την τοποθέτηση του σε φούρνο μικροκυμάτων ισχύος 200-800 W.
- 15 Το μίγμα που συλλέγεται από την έξοδο του τρίτου αντιδραστήρα και περιέχει τα νανοσωματίδια Fe_3O_4 εκπλένεται με νερό αρκετές φορές ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα των αντιδράσεων και το στερεό διαχωρίζεται με χρήση μαγνήτη. Τα νανοσωματίδια Fe_3O_4 που προκύπτουν από την περιγραφόμενη μέθοδο της παρούσας εφεύρεσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μορφή υδατικής
- 20 διασποράς για εφαρμογές μαγνητικής υπερθερμίας ή άλλες βιοϊατρικές εφαρμογές μετά από έγχυση στην περιοχή ενδιαφέροντος. Επιπλέον, σε ξηρή μορφή, τα νανοσωματίδια Fe_3O_4 μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές κατάλυσης αντιδράσεων ή προσρόφησης ρυπαντών όπως για παράδειγμα εξασθενούς χρωμίου.
- 25 Με τη διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω, τα νανοσωματίδια είναι δυνατό να σχηματιστούν και με την αντιστροφή των σταδίων σύνθεσης των πυρήνων αμπχουρίτη (αντιδραστήρας A1) και ανάπτυξης των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 (αντιδραστήρες A2 και A3). Ωστόσο, σε αυτήν την περίπτωση η παρουσία του αμπχουρίτη περιορίζεται μόνο στο εξωτερικό περίβλημα των νανοσωματιδίων με
- 30 αποτέλεσμα να μειώνεται η αναγωγική δράση του αμπχουρίτη καθώς επίσης και η ενεργή επιφάνεια των νανοσωματιδίων που είναι απαραίτητη για την ικανότητα απομάκρυνσης ρυπαντών από το νερό.

Η τιμή του pH στον αντιδραστήρα (A1) μπορεί να είναι και χαμηλότερη από 5,5 ωστόσο σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται αύξηση των πυρήνων αμπχουρίτη σε μεγαλύτερες διαστάσεις καθώς και σχηματισμός συσσωματωμάτων που παρεμποδίζει την ομαλή ανάπτυξη των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 στη συνέχεια.

5 Αντίστοιχα, η σύνθεση των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε τιμές pH στον αντιδραστήρα (A2) μεγαλύτερες από 9,5. Η μεγαλύτερη απόκλιση όμως ανάμεσα στις τιμές pH των αντιδραστήρων (A1) και (A2), οδηγεί σε σημαντική αλληλεπίδραση των πυρήνων αμπχουρίτη με το αλκαλικό περιβάλλον και μερική αποικοδόμηση της κρυσταλλικής του δομής προς σχηματισμό οξειδίου του δισθενούς κασσιτέρου (SnO).

10

Η διάρκεια της γήρανσης της πράσινης σκωρίας αποτελεί παράμετρο που καθορίζει το τελικό μέγεθος των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 . Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3, για διάρκεια παραμονής στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής μικρότερη από 30 s, η διάμετρος των νανοσωματιδίων παραμένει μικρότερη από

15 τα 25 nm με λειτουργία που έχει ρυθμιστεί ώστε η θερμοκρασία εξόδου να είναι 90 °C. Σταδιακά, το μέγεθος αυξάνεται φτάνοντας τα 40 nm για χρόνο παραμονής 60 s και για μεγαλύτερους χρόνους σταθεροποιείται λίγο πάνω από τα 45 nm.

Η επίδραση των διαφορετικών συνθηκών σύνθεσης των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 με την περιγραφόμενη μέθοδο της παρούσας εφεύρεσης, στην αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+}

20 και στη μαγνήτιση κορεσμού παρουσιάζεται στο Σχήμα 4. Όπως διαπιστώνεται, η ρύθμιση του pH στον αντιδραστήρα σύνθεσης των πυρήνων αμπχουρίτη (A1) στην τιμή 4 με ταυτόχρονη ρύθμιση του pH στον αντιδραστήρα σχηματισμού πράσινης σκωρίας (A2) στην τιμή 8, οδηγεί σε αρκετά χαμηλή τιμή αναλογίας Fe^{2+}/Fe^{3+} λίγο πάνω από το 0,40 ενώ και η μαγνήτιση κορεσμού μόλις που ξεπερνάει τα 80

25 emu/g. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παρεμπόδιση της ομαλής ανάπτυξης των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 στους μεγαλύτερους πυρήνες ή σε συσσωματώματα που σχηματίζονται υπό αυτές τις συνθήκες με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να αποτελεί

30 διφασικό μίγμα αμπχουρίτη και Fe_3O_4 . Επιπλέον, η μεγάλη μεταβολή του pH μεταξύ των αντιδραστήρων (A1) και (A2) που είναι σε σειρά προκαλεί μερική αποικοδόμηση του αμπχουρίτη και μείωση της αναγωγικής του δράσης. Αντίθετα, όταν η λειτουργία του αντιδραστήρα (A1) ρυθμίζεται στην τιμή 6, το μέγεθος των πυρήνων αμπχουρίτη είναι αρκετά μικρό ώστε να ευνοεί την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 σε αυτά και τον εγκλωβισμό τους στο εσωτερικό των νανοσωματιδίων. Λόγω και της μικρής μεταβολής του pH μεταξύ των

αντιδραστήρων (A1) και (A2) από την τιμή 6 στην τιμή 8, το τελικό προϊόν έχει πολύ υψηλή αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} ίση με 0,50 και μαγνήτιση κορεσμού 92 emu/g. Στην περίπτωση ρύθμισης του pH στον αντιδραστήρα (A1) στην τιμή 6 με ταυτόχρονη ρύθμιση του pH στον αντιδραστήρα (A2) στην τιμή 10, η αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} και η μαγνήτιση κορεσμού εμφανίζονται μειωμένες λόγω της επίδρασης των αλκαλικών συνθηκών στη σταθερότητα των πυρήνων αμπχουρίτη. Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα (A1) ήταν 5 min. Αύξηση του χρόνου παραμονής, ενδεικτικά στα 30 min, φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά τη μαγνήτιση κορεσμού και ελάχιστα την αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} ως συνέπεια της παρουσίας πυρήνων αμπχουρίτη μεγαλύτερης διαμέτρου που διατηρούν υψηλή αναγωγική δράση αλλά ευνοούν το σχηματισμό νανοσωματιδίων Fe_3O_4 με μικρότερο μέγεθος. Η εφαρμογή πολύ μικρού χρόνου γήρανσης στον αντιδραστήρα (A3), 15 s σε θερμοκρασία 90 °C, οδηγεί σε μείωση της αναλογίας Fe^{2+}/Fe^{3+} και της μαγνήτισης κορεσμού καθώς το μέγεθος των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 παραμένει μικρό. Μεγαλύτερη αρνητική επίδραση στη μαγνήτιση κορεσμού διαπιστώνεται όταν η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα (A3) ρυθμιστεί σε χαμηλότερο επίπεδο στους 80 °C για 60 s, λόγω της μη πλήρους μετατροπής της πράσινης σκωρίας σε νανοσωματίδια Fe_3O_4 . Τέλος, η αντιστροφή της σειράς του σχηματισμού των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 (αντιδραστήρες A(2) και A(3)) και μετά της εναπόθεσης των πυρήνων αμπχουρίτη (αντιδραστήρας A(1)), περιορίζει σημαντικά τη μαγνήτιση κορεσμού και της αναλογίας Fe^{2+}/Fe^{3+} καθώς εμφανίζονται φαινόμενα αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο φάσεων και αποικοδόμησής τους.

Οι αντίστοιχες συνθήκες καθορίζουν σημαντικά και την απόδοση απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου όπως συνοψίζεται και στο Σχήμα 5. Με τις βέλτιστες συνθήκες μικρής μεταβολής του pH μεταξύ των αντιδραστήρων (A1) και (A2) από την τιμή 6 στην τιμή 8, η ικανότητα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου όταν επιτυγχάνεται υπολειμματική συγκέντρωση 25 $\mu\text{g/L}$, όσο δηλαδή το όριο ποσιμότητας, φτάνει τα 3,2 mg/g. Σε σύγκριση με αυτή την τιμή, η αύξηση της διακύμανσης του pH μεταξύ των αντιδραστήρων (A1) και (A2), η αντιστροφή των σταδίων σχηματισμού νανοσωματιδίων Fe_3O_4 και πυρήνων αμπχουρίτη καθώς και η μείωση της θερμοκρασίας γήρανσης της πράσινης σκωρίας επηρεάζουν αρνητικά την απόδοση απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Μικρότερη είναι η επίδραση, της αύξησης του χρόνου παραμονής στον αντιδραστήρα (A1) και η μείωση του χρόνου γήρανσης στον αντιδραστήρα (A3).

Από το διάγραμμα του Σχήματος 6 γίνεται εμφανές ότι η μεγάλη απόκλιση του pH μεταξύ των αντιδραστήρων (A1) και (A2) είναι σε θέση να περιορίσει τη θερμαντική απόδοση διαλύματος διασποράς των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 κατά την εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου, έως και 80 %. Με τις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης, η θερμαντική απόδοση διαλύματος διασποράς των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 κατά την εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου έντασης 30 mT και συχνότητας 750 kHz έχει τιμή τουλάχιστον 1,3 kW/g. Η επίπτωση των παραγόντων της αύξησης του χρόνου παραμονής σχηματισμού πυρήνων αμπχουρίτη, μικρότερου χρόνου ή θερμοκρασίας γήρανσης πράσινης σκωρίας και αντιστροφή των σταδίων σχηματισμού νανοσωματιδίων Fe_3O_4 και πυρήνων αμπχουρίτη, είναι αρνητική με περιορισμό της απόδοσης γύρω στο 45 %.

Έκτος από τη βελτίωση της απόδοσης των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 που παρασκευάζονται με την περιγραφόμενη μέθοδο της παρούσας εφεύρεσης, ένα άλλο πλεονέκτημα είναι η μεγάλη διάρκεια διατήρησης των αρχικών ιδιοτήτων κατά την αποθήκευσή τους μέχρι τη χρήση. Στο Σχήμα 7 φαίνεται ότι κατά το πρώτο τρίμηνο της αποθήκευσης τόσο η αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} όσο και η μαγνήτιση κορεσμού παραμένουν στο ίδιο επίπεδο με τις τιμές για το αρχικό προϊόν που παρασκευάστηκε με τις βέλτιστες συνθήκες. Μικρή απώλεια που φτάνει το 10 % για την αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} και 5 % για τη μαγνήτιση διαπιστώνεται μετά από διάστημα 6 μηνών από το χρόνο σύνθεσης.

Παράδειγμα εφαρμογής μεθόδου 1

Διάλυμα 0,3 g/L $SnCl_2$ τροφοδοτείται με παροχή $Q_1=1$ L/h στον αντιδραστήρα (A1) πλήρους ανάμιξης όγκου 0,1 L. Το pH της αντίδρασης ρυθμίζεται στην τιμή 6 με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 10 % κ.β. με παροχή $Q_2=0,5$ L/h. Το προϊόν της αντίδρασης που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα (A1) εισέρχεται στον αντιδραστήρα (A2) όγκου 1 L, όπου προστίθεται διάλυμα 50 g/L $FeSO_4$ με παροχή $Q_3=1$ L/h και το pH ρυθμίζεται στην τιμή 8 με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 2 % κ.β. σε διάλυμα νερού/αιθανόλης αναλογίας 2:1, με παροχή $Q_4=1$ L/h. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα (A2) εισέρχεται στον αντιδραστήρα (A3) τύπου εμβολικής ροής όγκου 0,1 L, όπου προστίθεται διάλυμα $NaNO_3$ με παροχή $Q_5=1$ L/h σε συγκέντρωση 20 g/L. Ο χρόνος παραμονής σε αυτό το στάδιο ορίζεται στα 60 s. Η θερμοκρασία εξόδου στον τρίτο αντιδραστήρα ρυθμίζεται στην

τιμή 95 °C με την τοποθέτηση του σε φούρνο μικροκυμάτων ισχύος 600 W. Το προϊόν από την έξοδο του αντιδραστήρα (A3) συλλέγεται με μαγνητικό διαχωρισμό και πλένεται με απεσταγμένο νερό. Τα νανοσωματίδια που προκύπτουν έχουν συνολική διάμετρο 45 nm με το ποσοστό κατά βάρος του Fe_3O_4 να είναι 98,4 %.

5 Επίσης, διαθέτουν αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} ίση με 0,50 και η μαγνήτιση κορεσμού φτάνει τα 92 emu/g. Η ικανότητα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 όταν επιτυγχάνεται υπολειμματική συγκέντρωση 25 $\mu\text{g/L}$, όσο δηλαδή το όριο ποσιμότητας, είναι ίση με 3,2 mg/g. Η εφαρμογή του

10 διαλύματος διασποράς των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο συχνότητας 750 kHz και έντασης 30 mT οδηγεί σε θερμαντική απόδοση 1,3 kW/g.

Παράδειγμα εφαρμογής μεθόδου 2

Διάλυμα 0,3 g/L $SnCl_2$ τροφοδοτείται με παροχή $Q_1=1$ L/h στον αντιδραστήρα (A1) πλήρους ανάμιξης όγκου 0,75 L. Το pH της αντίδρασης ρυθμίζεται στην τιμή 6 με

15 προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 10 % κ.β. με παροχή $Q_2=0,5$ L/h. Το προϊόν της αντίδρασης που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα (A1) εισέρχεται στον αντιδραστήρα (A2) όγκου 1 L, όπου προστίθεται διάλυμα 50 g/L $FeSO_4$ με παροχή $Q_3=1$ L/h και το pH ρυθμίζεται στην τιμή 8 με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 2 % κ.β. σε διάλυμα νερού/αιθανόλης αναλογίας 2:1, με παροχή

20 $Q_4=1$ L/h. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα (A2) εισέρχεται στον αντιδραστήρα (A3) τύπου εμβολικής ροής όγκου 0,1 L, όπου προστίθεται διάλυμα $NaNO_3$ με παροχή $Q_5=1$ L/h σε συγκέντρωση 20 g/L. Ο χρόνος παραμονής σε αυτό το στάδιο ορίζεται στα 60 s. Η θερμοκρασία εξόδου στον τρίτο αντιδραστήρα ρυθμίζεται στην

25 τιμή 95 °C με την τοποθέτηση του σε φούρνο μικροκυμάτων ισχύος 600 W. Το προϊόν από την έξοδο του αντιδραστήρα (A3) συλλέγεται με μαγνητικό διαχωρισμό και πλένεται με απεσταγμένο νερό. Τα νανοσωματίδια που προκύπτουν έχουν συνολική διάμετρο 27 nm με το ποσοστό κατά βάρος του Fe_3O_4 να είναι 96,5 %.

30 Επίσης, διαθέτουν αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} ίση με 0,49 και η μαγνήτιση κορεσμού φτάνει τα 84 emu/g. Η ικανότητα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 όταν επιτυγχάνεται υπολειμματική συγκέντρωση 25 $\mu\text{g/L}$, όσο δηλαδή το όριο ποσιμότητας, είναι ίση με 2,8 mg/g. Η εφαρμογή του διαλύματος διασποράς των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο συχνότητας 750 kHz και έντασης 30 mT οδηγεί σε θερμαντική απόδοση 0,8 kW/g.

Παράδειγμα εφαρμογής μεθόδου 3

Διάλυμα 0,3 g/L SnCl_2 τροφοδοτείται με παροχή $Q_1=1$ L/h στον αντιδραστήρα (A1) πλήρους ανάμιξης όγκου 0,1 L. Το pH της αντίδρασης ρυθμίζεται στην τιμή 6 με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 10 % κ.β. με παροχή $Q_2=0,5$ L/h. Το προϊόν της αντίδρασης που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα (A1) εισέρχεται στον αντιδραστήρα (A2) όγκου 1 L, όπου προστίθεται διάλυμα 50 g/L FeSO_4 με παροχή $Q_3=1$ L/h και το pH ρυθμίζεται στην τιμή 8 με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 2 % κ.β. σε διάλυμα νερού/αιθανόλης αναλογίας 2:1, με παροχή $Q_4=1$ L/h. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα (A2) εισέρχεται στον αντιδραστήρα (A3) τύπου εμβολικής ροής όγκου 0,1 L, όπου προστίθεται διάλυμα NaNO_3 με παροχή $Q_5=1$ L/h σε συγκέντρωση 20 g/L. Ο χρόνος παραμονής σε αυτό το στάδιο ορίζεται στα 15 s. Η θερμοκρασία εξόδου στον τρίτο αντιδραστήρα ρυθμίζεται στην τιμή 90 °C με την τοποθέτηση του σε φούρνο μικροκυμάτων ισχύος 600 W. Το προϊόν από την έξοδο του αντιδραστήρα (A3) συλλέγεται με μαγνητικό διαχωρισμό και πλένεται με απεσταγμένο νερό. Τα νανοσωματίδια που προκύπτουν έχουν συνολική διάμετρο 18 nm με το ποσοστό κατά βάρος του Fe_3O_4 να είναι 92,5 %. Επίσης, διαθέτουν αναλογία $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ίση με 0,46 και η μαγνήτιση κορεσμού φτάνει τα 88 emu/g. Η ικανότητα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 όταν επιτυγχάνεται υπολειμματική συγκέντρωση 25 μg/L, όσο δηλαδή το όριο ποσιμότητας, είναι ίση με 2,5 mg/g. Η εφαρμογή του διαλύματος διασποράς των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο συχνότητας 750 kHz και έντασης 30 mT οδηγεί σε θερμαντική απόδοση 0,7 kW/g.

Παράδειγμα εφαρμογής μεθόδου 4

Διάλυμα 0,3 g/L SnCl_2 τροφοδοτείται με παροχή $Q_1=1$ L/h στον αντιδραστήρα (A1) πλήρους ανάμιξης όγκου 0,1 L. Το pH της αντίδρασης ρυθμίζεται στην τιμή 4 με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 5 % κ.β. με παροχή $Q_2=0,5$ L/h. Το προϊόν της αντίδρασης που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα (A1) εισέρχεται στον αντιδραστήρα (A2) όγκου 1 L, όπου προστίθεται διάλυμα 50 g/L FeSO_4 με παροχή $Q_3=1$ L/h και το pH ρυθμίζεται στην τιμή 8 με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 2 % κ.β. σε διάλυμα νερού/αιθανόλης αναλογίας 2:1, με παροχή $Q_4=1$ L/h. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα (A2) εισέρχεται στον αντιδραστήρα (A3) τύπου εμβολικής ροής όγκου 0,1 L, όπου προστίθεται διάλυμα NaNO_3 με

παροχή $Q_5=1$ L/h σε συγκέντρωση 20 g/L. Ο χρόνος παραμονής σε αυτό το στάδιο ορίζεται στα 60 s. Η θερμοκρασία εξόδου στον τρίτο αντιδραστήρα ρυθμίζεται στην τιμή 95 °C με την τοποθέτηση του σε φούρνο μικροκυμάτων ισχύος 600 W. Το προϊόν από την έξοδο του αντιδραστήρα (A3) συλλέγεται με μαγνητικό διαχωρισμό και πλένεται με απεσταγμένο νερό. Το νανοσύνθετο υλικό αμπχουρίτη/ Fe_3O_4 που προκύπτει έχει διαστάσεις μονάδας 150 nm με το ποσοστό κατά βάρος του Fe_3O_4 να είναι 90,5 %. Επίσης, διαθέτουν αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} ίση με 0,41 και η μαγνήτιση κορεσμού φτάνει τα 82 emu/g. Η ικανότητα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 όταν επιτυγχάνεται υπολειμματική συγκέντρωση 25 μg/L, όσο δηλαδή το όριο ποσιμότητας, είναι ίση με 2,6 mg/g. Η εφαρμογή του διαλύματος διασποράς των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο συχνότητας 750 kHz και έντασης 30 mT οδηγεί σε θερμαντική απόδοση 0,3 kW/g.

Παράδειγμα εφαρμογής μεθόδου 5

15 Διάλυμα 50 g/L $FeSO_4$ τροφοδοτείται με παροχή $Q_1=1$ L/h στον αντιδραστήρα (A1) πλήρους ανάμιξης όγκου 1 L και το pH ρυθμίζεται στην τιμή 8 με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 2 % κ.β. σε διάλυμα νερού/αιθανόλης αναλογίας 2:1, με παροχή $Q_2=1$ L/h. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα (A1) εισέρχεται στον αντιδραστήρα (A2) τύπου εμβολικής ροής όγκου 0,1 L, όπου προστίθεται διάλυμα 20 $NaNO_3$ με παροχή $Q_3=1$ L/h σε συγκέντρωση 20 g/L. Ο χρόνος παραμονής σε αυτό το στάδιο ορίζεται στα 60 s. Η θερμοκρασία εξόδου στον τρίτο αντιδραστήρα ρυθμίζεται στην τιμή 90 °C με την τοποθέτηση του σε φούρνο μικροκυμάτων ισχύος 600 W. Το προϊόν της αντίδρασης που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα (A2) εισέρχεται στον αντιδραστήρα (A3) όγκου 0,1 L όπου προστίθεται διάλυμα 0,3 g/L 25 $SnCl_2$ με παροχή $Q_4=1$ L/h και το pH της αντίδρασης ρυθμίζεται στην τιμή 6 με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 10 % κ.β. με παροχή $Q_5=0,5$ L/h. Το προϊόν από την έξοδο του αντιδραστήρα (A3) συλλέγεται με μαγνητικό διαχωρισμό και πλένεται με απεσταγμένο νερό. Το νανοσύνθετο υλικό αμπχουρίτη/ Fe_3O_4 που προκύπτει έχει διαστάσεις μονάδας 74 nm με το ποσοστό κατά βάρος του Fe_3O_4 να είναι 87,4 %. Επίσης, διαθέτουν αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} ίση με 0,41 και η μαγνήτιση κορεσμού φτάνει τα 76 emu/g. Η ικανότητα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 όταν επιτυγχάνεται υπολειμματική συγκέντρωση 25 μg/L, όσο δηλαδή το όριο ποσιμότητας, είναι ίση με 1,4 mg/g. Η εφαρμογή του διαλύματος διασποράς των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 υπό εναλλασσόμενο

μαγνητικό πεδίο συχνότητας 750 kHz και έντασης 30 mT οδηγεί σε θερμαντική απόδοση 0,85 kW/g.

ΑΞΙΩΣΕΙΣ

1. Υλικό που αποτελείται από σφαιρικά νανοσωματίδια με κύρια φάση μαγνητίτη Fe_3O_4 εντός των οποίων υπάρχει ομοιογενής διασπορά πυρήνων με σύσταση αμπχουρίτη και μοριακό τύπο $Sn_{21}Cl_{16}(OH)_{14}O_6$, όπου τα εν λόγω νανοσωματίδια έχουν διάμετρο 15-50 nm και οι εν λόγω πυρήνες διάμετρο 1-3 nm.
5
2. Τα νανοσωματίδια με κύρια φάση Fe_3O_4 της αξίωσης 1, που διαθέτουν αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} μεγαλύτερη από 0,45 και μαγνήτιση κορεσμού μεγαλύτερη από 87 emu/g.
10
3. Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 των αξιώσεων 1 και 2 που χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι εφαρμόζεται τουλάχιστον με τα ακόλουθα διαδοχικά βήματα:
15
 - i) την προετοιμασία των πυρήνων αμπχουρίτη σε υδατικό περιβάλλον στον αντιδραστήρα (A1) με προσθήκη ενός διαλύματος δισθενούς κασσιτέρου και ενός διαλύματος ρύθμισης του pH,
 - ii) την ενσωμάτωση πράσινης σκωρίας στους πυρήνες αμπχουρίτη στον αντιδραστήρα (A2) με προσθήκη διαλύματος δισθενούς σιδήρου και ενός διαλύματος ρύθμισης του pH,
20
 - iii) την ταχεία γήρανση της πράσινης σκωρίας και το σχηματισμό νανοσωματιδίων Fe_3O_4 στον αντιδραστήρα τύπου εμβολικής ροής (A3) με προσθήκη διαλύματος ήπιου οξειδωτικού μέσου και θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων.
25
4. Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων της αξίωσης 3, όπου οι πυρήνες αμπχουρίτη παράγονται με συγκαταβύθιση $SnCl_2$ ή $SnSO_4$ σε συγκέντρωση 0,01-0,5 g/L.
- 30 5. Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων της αξίωσης 3, όπου οι πυρήνες

αμπχουρίτη παράγονται με ρύθμιση του pH στην περιοχή 5,5-7 με προσθήκη διαλυμάτων ενός εκ των αντιδραστηρίων NaOH και KOH με συγκέντρωση 1-40 g/L.

- 5 6. Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων της αξίωσης 3, όπου οι πυρήνες αμπχουρίτη παράγονται σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης με μέγιστο χρόνο παραμονής 5 min.
- 10 7. Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων της αξίωσης 3, όπου η ενσωμάτωση πράσινης σκωρίας στους πυρήνες αμπχουρίτη πραγματοποιείται με οξειδωτική καταβύθιση FeSO_4 , FeCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, σε συγκέντρωση 0,01-0,5 g/L.
- 15 8. Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων της αξίωσης 3, όπου η ενσωμάτωση πράσινης σκωρίας στους πυρήνες αμπχουρίτη πραγματοποιείται με ρύθμιση του pH στην περιοχή 8-9,5 με προσθήκη διαλυμάτων ενός εκ των αντιδραστηρίων NaOH και KOH με συγκέντρωση 1-40 g/L σε μίγμα αιθανόλης/νερού.
- 20 9. Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων της αξίωσης 3, όπου η ενσωμάτωση πράσινης σκωρίας στους πυρήνες αμπχουρίτη πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης με χρόνο παραμονής 10-30 min.
- 25 10. Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων της αξίωσης 3, όπου η ταχεία γήρανση της πράσινης σκωρίας πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 80-95 °C με προσθήκη διαλύματος ενός εκ των αντιδραστηρίων NaNO_3 και KNO_3 με συγκέντρωση 0,1-40 g/L.
- 30 11. Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων της αξίωσης 3, όπου η ταχεία γήρανση της πράσινης σκωρίας πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα εμβολικής

ροής με χρόνο παραμονής 15-100 s.

5 12. Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων της αξίωσης 3, όπου η ταχεία γήρανση της πράσινης σκωρίας πραγματοποιείται σε φούρνο μικροκυμάτων ισχύος 200-800 W.

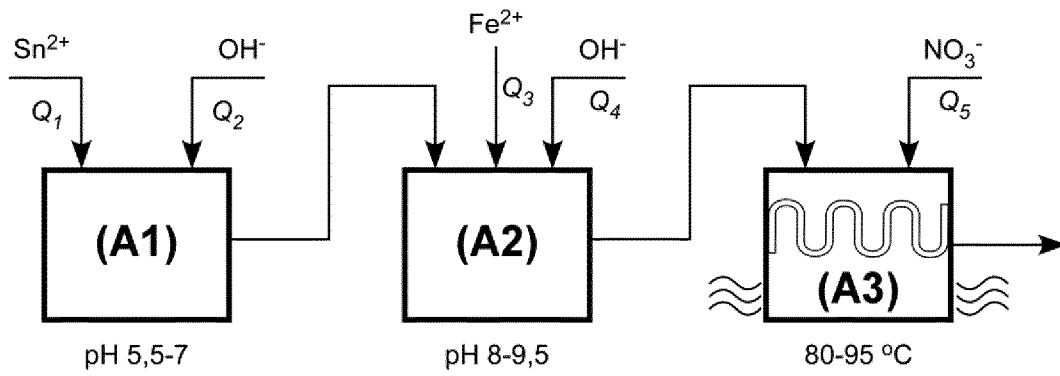
10 13. Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 κάθε μιας από τις αξιώσεις 3 έως 12, η οποία χαρακτηρίζεται από το ότι εκτελείται σε διάταξη συνεχούς ροής τριών σταδίων από εν σειρά αντιδραστήρες.

15 14. Η χρήση των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 των αξιώσεων 1 και 2, για ελεγχόμενη καθοδήγηση και απελευθέρωση σημαντικών ποσών θερμότητας προς υδατικό περιβάλλον υπό την επίδραση συνδυασμού στατικού και εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου.

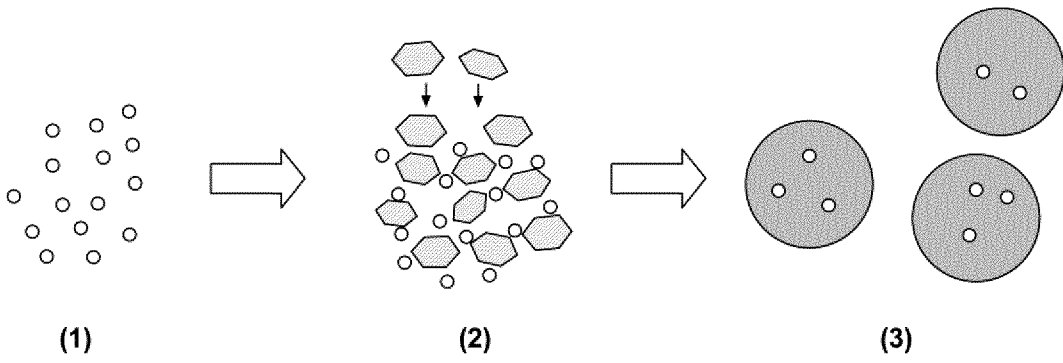
20 15. Η χρήση των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 των αξιώσεων 1 και 2, για τη μελέτη της βιωσιμότητας καρκινικών κυττάρων σε εργαστηριακό επίπεδο.

20 16. Η χρήση των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 των αξιώσεων 1 και 2, για δέσμευση εξασθενούς χρωμίου σε διεργασίες καθαρισμού πόσιμου νερού και υγρών αποβλήτων.

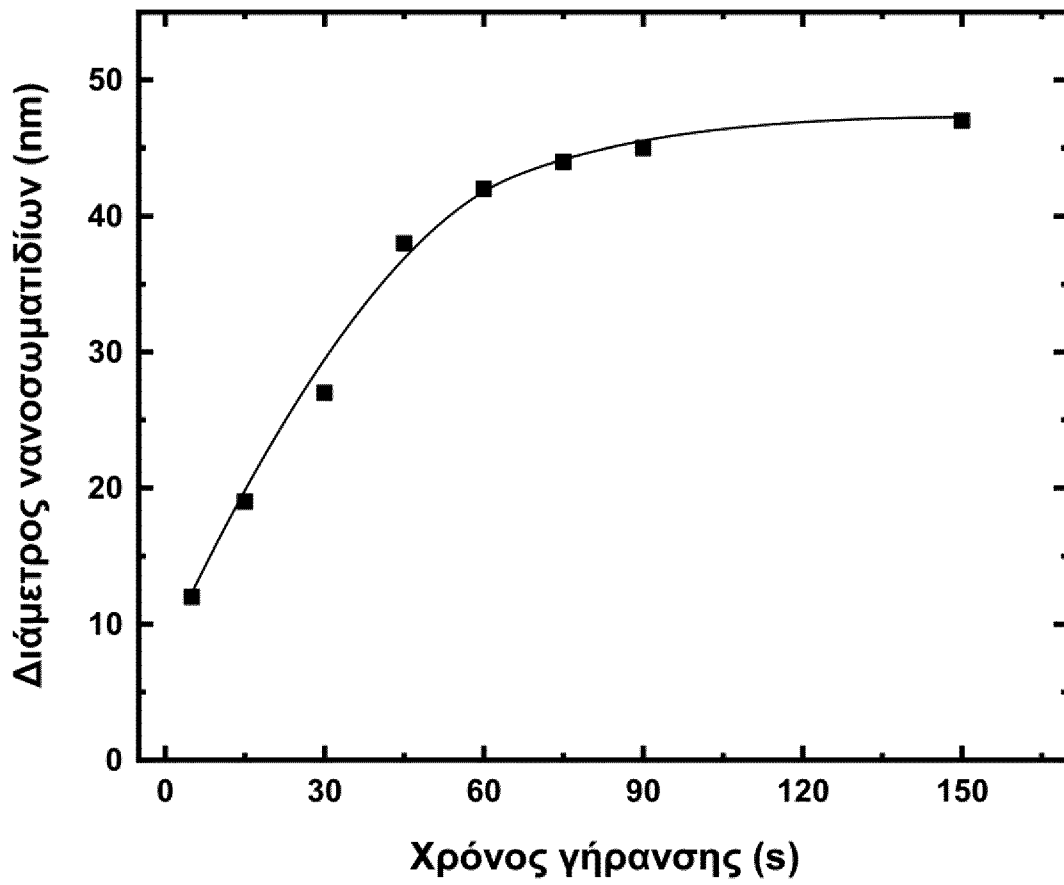
ΣΧΗΜΑ 1



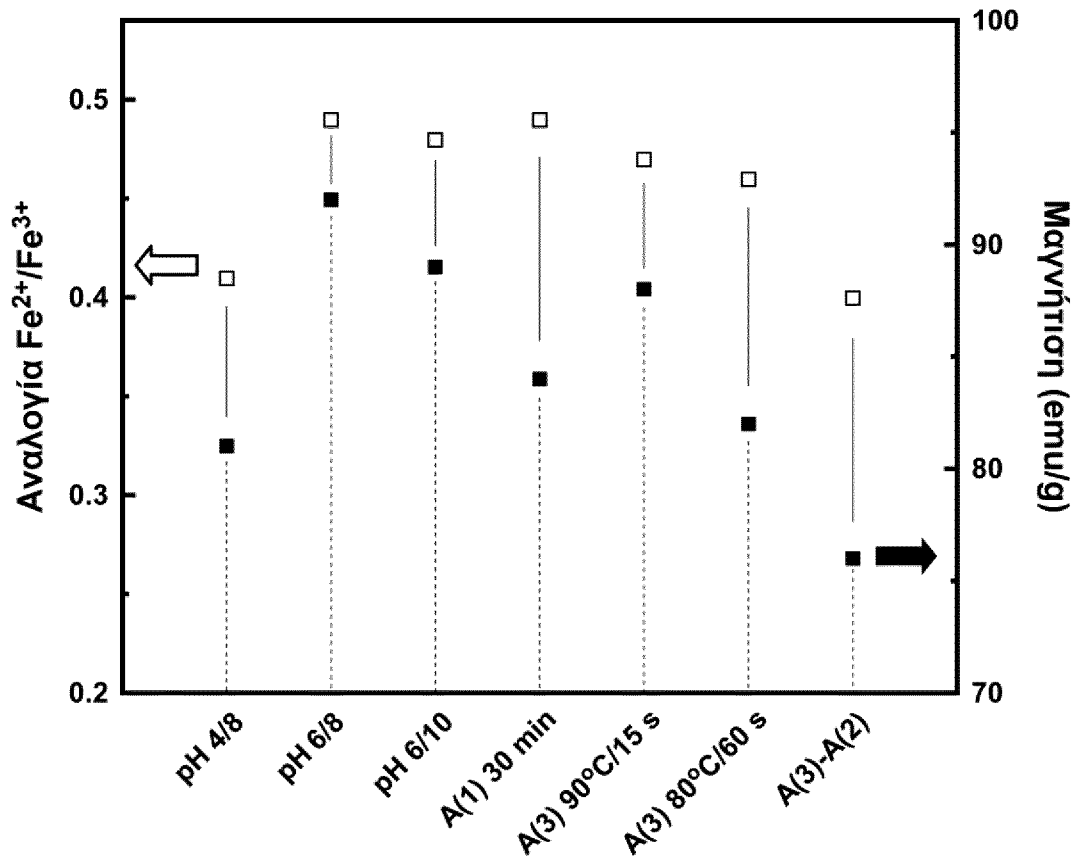
ΣΧΗΜΑ 2



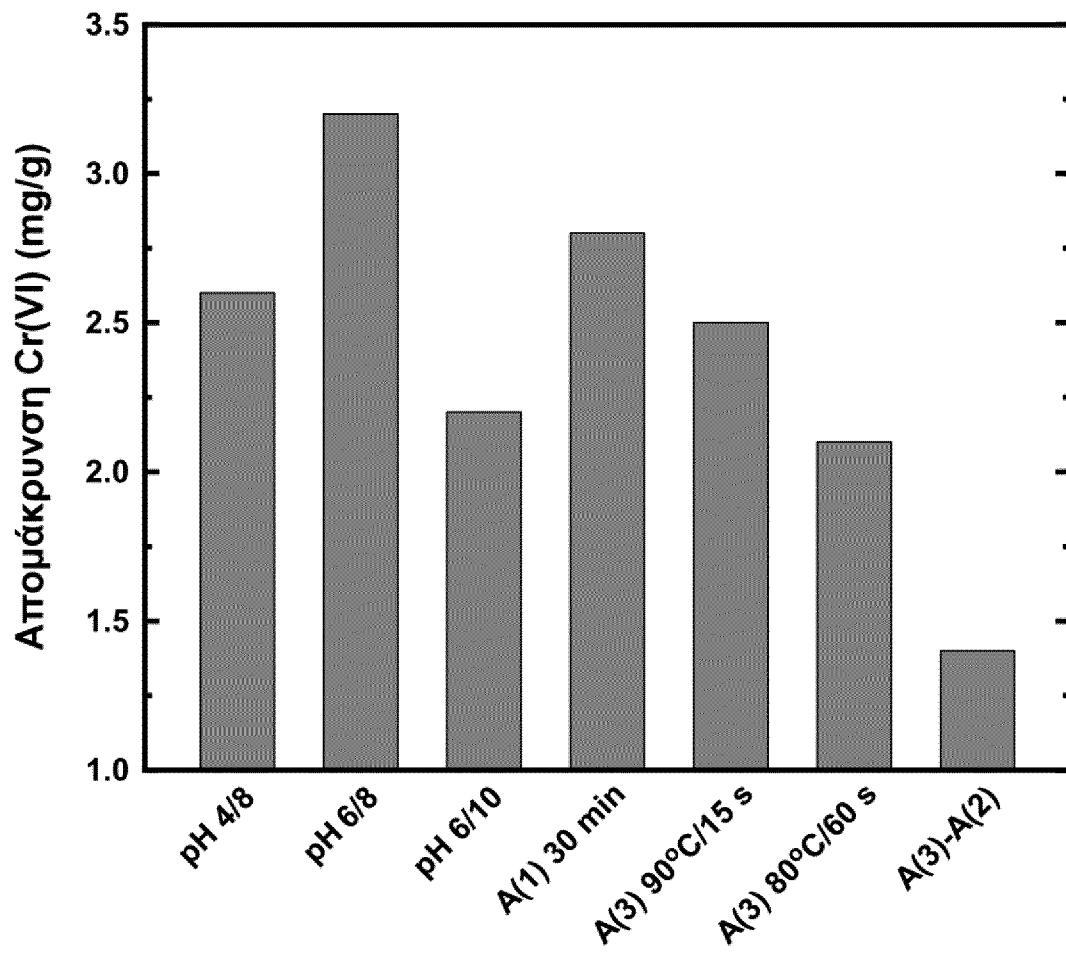
ΣΧΗΜΑ 3



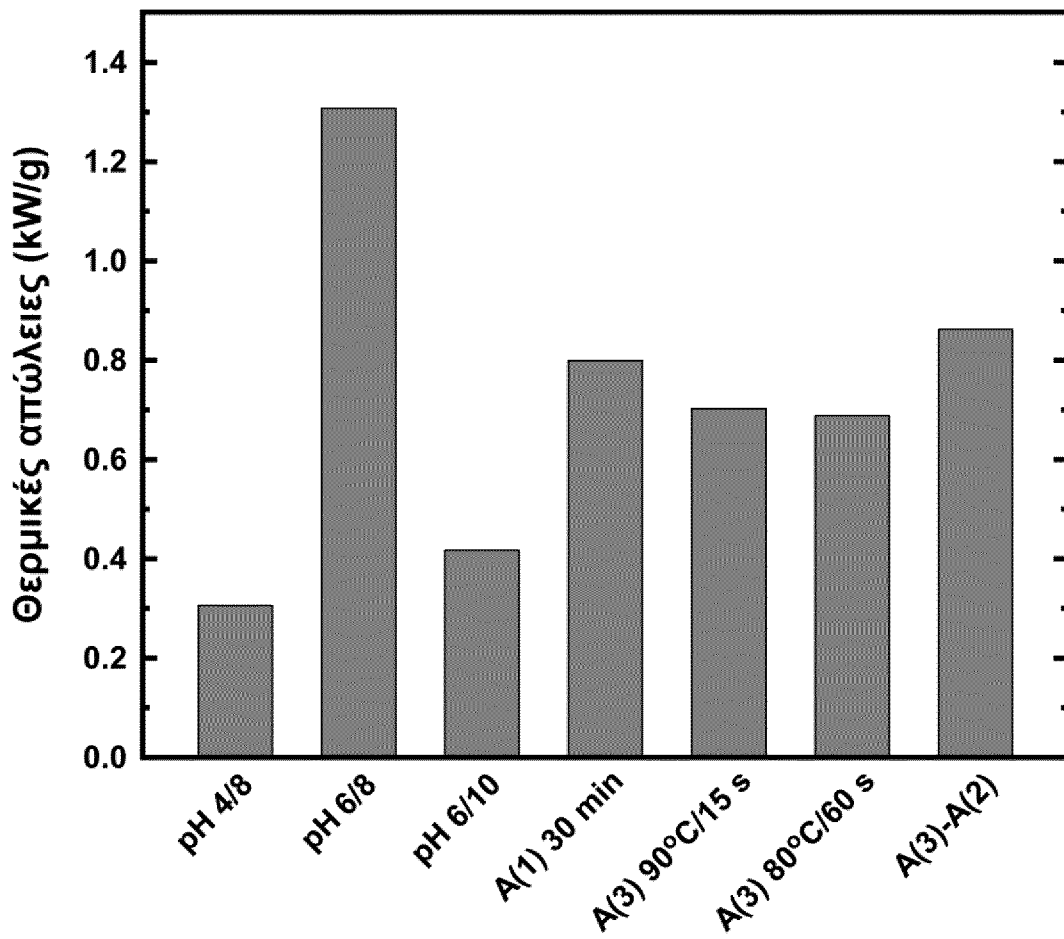
ΣΧΗΜΑ 4



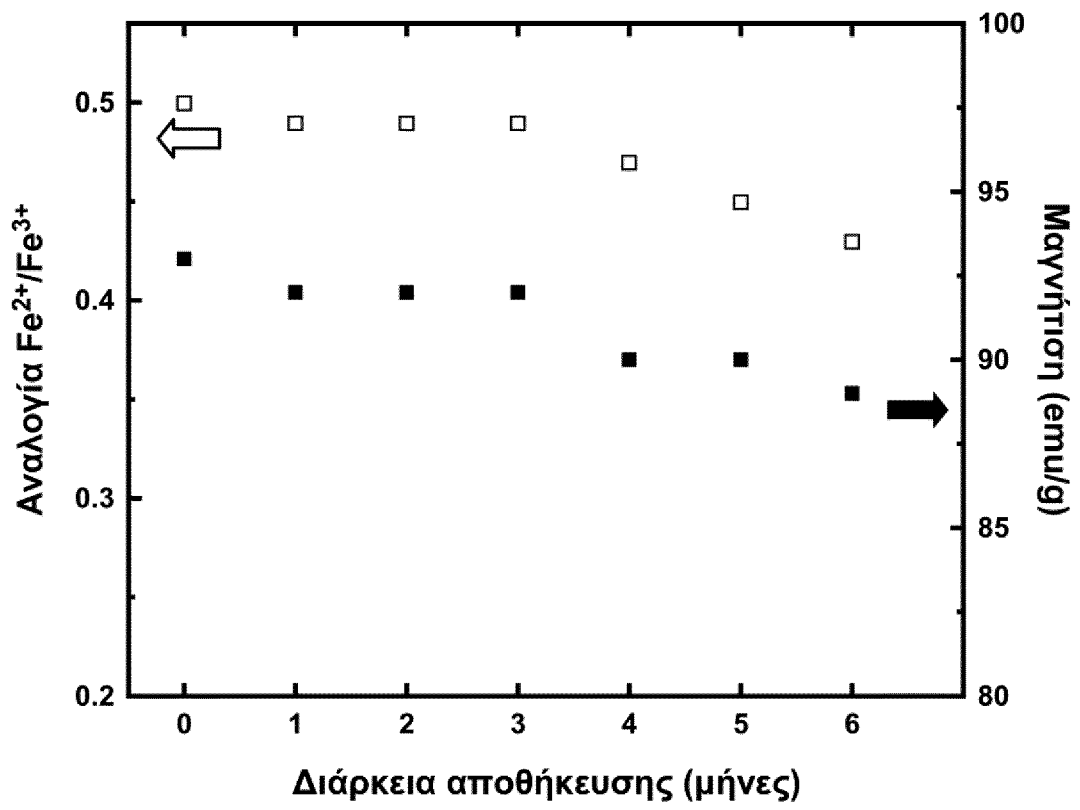
ΣΧΗΜΑ 5



ΣΧΗΜΑ 6



ΣΧΗΜΑ 7



ΕΚΘΕΣΗ ΕΡΕΥΝΑΣ

Αριθμός αίτησης
20220100942

ΕΓΓΡΑΦΑ ΘΕΩΡΟΥΜΕΝΑ ΩΣ ΣΧΕΤΙΚΑ			
Κατηγορία	Σχετικό έγγραφο με επισήμανση, όπου χρειάζεται, των σχετικών παραγράφων	Σχετικό με αξίωση	Διεθν. Ταξινόμηση Int. Cl. 01/01/2023(AL)
AD	XP093085568 / 1/8/2020 ASIMAKIDOU T. ET AL "Continuous production of magnetic iron oxide nanocrystals by oxidative precipitation", CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, τόμος 393, σελίδες 124593 AMSTERDAM, NL, ISSN: 1385-8947, DOI: 10.1016/j.cej.2020.124593 *περίληψη, σχήμα 1* *σελίδες 124593-2, στήλη 2, παράγραφος 3 - σελίδες 124593-3, στήλη 2, παράγραφος 2*	1-16	H01F 1/00
AD	GR20200100231A / ARISTOTELEIO PANEPISTIMIO THESSALONIKIS EIDIKOS LOGARIASMOS KONDYLION 9/12/2021 *αξιώσεις 1-7*	1-16	
A	XP085180058 / KAPRARA EFTHIMIA ET AL 28/6/2017 "The use of Sn(II) oxy-hydroxides for the effective removal of Cr(VI) from water: Optimization of synthesis parameters", SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, τόμος 605, σελίδες 190-198, ISSN: 0048-9697, DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2017.06.199 *περίληψη*	1-16	Τεχνικά πεδία που ερευνήθηκαν H01F
A	XP093086590 / PAPADOPOULOS GEORGIOS ET AL 24/11/2019 "An Optimized Cr(VI)-Removal System Using Sn-based Reducing Adsorbents", WATER, τόμος 11, No 12, σελίδες 2477, DOI: 10.3390/w11122477	1-16	
<p>Η Έκθεση Έρευνας συντάχθηκε με τη συνδρομή του ΕΓΔΕ σύμφωνα με το άρθρο 8, παρ. 9 του Ν. 1733/87</p>			
Ημερομηνία περάτωσης της έρευνας :		31/10/2023	
<p>ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΗΛΟΥΜΕΝΩΝ ΕΓΓΡΑΦΩΝ</p> <p>X: ιδιαίτερα σχετικό αν ληφθεί μεμονωμένα Y: ιδιαίτερα σχετικό αν συνδυαστεί με άλλο έγγραφο της ίδιας κατηγορίας A: τεχνολογικό υπόβαθρο O: μη έγγραφη αποκάλυψη P: ενδιάμεσο έγγραφο</p> <p>T: βασική θεωρία ή αρχή στην οποία βασίζεται η εφεύρεση E: προγενέστερο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας, το οποίο δημοσιεύτηκε την ημερομηνία κατάθεσης ή μετά από αυτήν D: έγγραφο αναφερόμενο στην αίτηση L: έγγραφο αναφερόμενο για άλλους λόγους</p> <p>Δ: μέλος της ίδιας οικογένειας ευρεσιτεχνιών, αντίστοιχο έγγραφο</p>			

ΕΚΘΕΣΗ ΕΡΕΥΝΑΣ

Αριθμός αίτησης
20220100942

ΕΓΓΡΑΦΑ ΘΕΩΡΟΥΜΕΝΑ ΩΣ ΣΧΕΤΙΚΑ			
Κατηγορία	Σχετικό έγγραφο με επισήμανση, όπου χρειάζεται, των σχετικών παραγράφων	Σχετικό με αξίωση	Διεθν. Ταξινόμηση Int. Cl. 01/01/2023(AL)
	περίληψη		H01F 1/00
			Τεχνικά πεδία που ερευνήθηκαν
			H01F
<p>Η Έκθεση Έρευνας συντάχθηκε με τη συνδρομή του ΕΓΔΕ σύμφωνα με το άρθρο 8, παρ. 9 του Ν. 1733/87</p>			
Ημερομηνία περάτωσης της έρευνας :		31/10/2023	
<p>ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΗΛΟΥΜΕΝΩΝ ΕΓΓΡΑΦΩΝ</p> <p>X: ιδιαίτερα σχετικό αν ληφθεί μεμονωμένα Y: ιδιαίτερα σχετικό αν συνδυαστεί με άλλο έγγραφο της ίδιας κατηγορίας A: τεχνολογικό υπόβαθρο O: μη έγγραφη αποκάλυψη P: ενδιάμεσο έγγραφο</p> <p>T: βασική θεωρία ή αρχή στην οποία βασίζεται η εφεύρεση E: προγενέστερο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας, το οποίο δημοσιεύτηκε την ημερομηνία κατάθεσης ή μετά από αυτήν D: έγγραφο αναφερόμενο στην αίτηση L: έγγραφο αναφερόμενο για άλλους λόγους &: μέλος της ίδιας οικογένειας ευρεσιτεχνιών, αντίστοιχο έγγραφο</p>			