

**Materiale cu proprietăți controlate pe  
bază de nanoparticule magnetice utilizate  
în terapia cancerului și în protecția  
mediului**

**Conducător științific,**

Prof. univ. dr. ing. Cornelia Păcurariu

**Doctorand,**

ing. Diana-Aylin Căpraru (căș. Schulze)

**TIMIȘOARA**

**2022**

## MULȚUMIRI

La finalul acestei etape educaționale, am sentimentul de grațitudine pentru colectivul de profesori dedicați și profesioniști alături de care am lucrat, de la care am învățat și am dobândit competențele necesare formării profesionale.

Doresc să îmi exprim recunoștința față de conducătorul științific, **prof. univ. dr. ing. Cornelia PĂCURARIU** pentru răbdarea cu care m-ați susținut și pentru sfaturile dăruite de-a lungul anilor de studii doctorale.

Multe mulțumiri **prof. univ. dr. ing. Robert IANOS** pentru colaborarea foarte bună, pentru profesionalismul cu care m-ați îndrumat în activitatea practică.

Aceleași mulțumiri **conf. univ. dr. ing. Radu LAZĂU** pentru încrederea acordată de a continua colaborarea în cadrul proiectului condus de dumnealui și pentru cunoștințele asimilate în cadrul acestui context.

Nu în ultimul rând, le mulțumesc părinților și soțului pentru încurajarea permanentă și pentru sacrificiile făcute în vederea finalizării stagiului de doctorat.

## Cuprins

LISTA CU TABELE .....	7
LISTA CU FIGURI .....	9
INTRODUCERE .....	14
I. Studiu Teoretic.....	18
I.1. Importanța nanoparticulelor de oxizi de fier .....	18
I.2. Proprietăți ale nanoparticulelor de oxizi de fier.....	20
I.3. Metode de sinteză – avantaje și dezavantaje .....	23
I.3.1. Metoda co-precipitării .....	25
I.3.2. Metoda hidrotermală/solvotermală .....	27
I.3.3. Metoda microemulsiei .....	29
I.3.4. Metoda sonochimică .....	31
I.3.5. Metoda descompunerii termice.....	33
I.3.6. Metoda depunerii electrochimice .....	35
I.3.7. Metoda sol-gel .....	36
I.3.8. Metoda combustiei .....	38
I.4. Acoperirea, stabilizarea și funcționalizarea nanoparticulelor magnetice ..	40
I.5. Aplicații .....	43
I.5.1. Aplicații în domeniul biomedical .....	44
I.5.2. Aplicații în domeniul protecției mediului .....	46
II. Determinări experimentale .....	48
II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate .....	50
II.1.1. Influența tipului de combustibil și a atmosferei de reacție asupra proprietăților oxizilor de fier.....	50

II.1.1.1. Mod de preparare .....	50
II.1.1.2. Caracterizarea probelor .....	52
II.1.1.3. Rezultate și discuții .....	53
II.1.1.4. Concluzii.....	68
II.1.2. Influența raportului molar oxidant/combustibil asupra proprietăților oxizilor de fier.....	69
II.1.2.1. Mod de preparare .....	69
II.1.2.2. Caracterizarea probelor .....	70
II.1.2.3. Rezultate și discuții .....	70
II.1.2.4. Concluzii.....	77
II.1.3. Influența modului de inițiere a reacției de combustie asupra proprietăților oxizilor de fier.....	78
II.1.3.1. Mod de preparare .....	78
II.1.3.2. Caracterizarea probelor .....	80
II.1.3.3. Rezultate și discuții .....	80
II.1.3.4. Concluzii.....	90
II.1.4. Influența carbonului rezidual asupra proprietăților oxizilor de fier și îndepărtarea acestuia prin tratare cu apă oxigenată.....	90
II.1.4.1. Dizolvarea selectivă a oxidului de fier.....	91
II.1.4.2. Eliminarea carbonului rezidual .....	93
II.1.4.2.1. Mod de preparare.....	93
II.1.4.2.2. Caracterizarea probelor.....	94
II.1.4.2.3 Rezultate și discuții .....	95
II.1.4.2.4 Concluzii .....	104
II.1.5. Sinteza unor suspensii coloidale cu proprietăți magnetice și aplicabilitatea lor în domeniul biomedical.....	105
II.1.5.1. Modul de preparare și caracterizarea suspensiilor coloidale .....	106

II.1.5.2. Aplicații ale suspensiilor coloidale în domeniul biomedical .....	114
II.1.5.3. Concluzii.....	123
II.1.6. Sinteza nanocompozitului Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C cu proprietăți magnetice și utilizarea sa în domeniul protecției mediului .....	125
II.1.6.1 Sinteza nanocompozitului Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C cu proprietăți magnetice	126
II.1.6.1.1. Mod de preparare.....	126
II.1.6.1.2. Caracterizarea nanocompozitului Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C.....	129
II.1.6.1.3 Rezultate și discuții .....	131
II.1.6.2. Utilizarea nanocompozitului Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C ca adsorbant.....	139
II.1.6.2.1. Influența pH-ului inițial .....	139
II.1.6.2.2 Influența dozei de adsorbant .....	141
II.1.6.2.3. Influența concentrației inițiale de colorant .....	143
II.1.6.2.4. Studii cinetice în sisteme unice și multiple.....	146
II.1.6.2.5. Izoterme de adsorbție în sisteme unice .....	147
II.1.6.3. Concluzii.....	151
II.2. Sinteza prin metoda solvothermală a feritei de mangan și a unor materiale hibride ferită de mangan/ polianilină. Proprietăți electrice și magnetice .....	153
II.2.1. Mod de lucru .....	154
II.2.1.1. Materii prime .....	154
II.2.1.2. Sinteza feritei de mangan, MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	154
II.2.1.3. Sinteza materialelor hibride MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /PANI .....	155
II.2.2. Rezultate și discuții .....	156
II.2.3. Concluzii .....	171
II.3 Concluzii generale.....	173
Contribuții originale.....	179
BIBLIOGRAFIE.....	182

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PUBLICATE .....	211
LISTA LUCRĂRILOR COMUNICATE LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE.....	212
CERERE DE BREVET DE INVENȚIE OSIM .....	214

## LISTA CU TABELE

	<b>Pagina</b>
Tabelul II.1. Compoziția probelor și condițiile de reacție.....	51
Tabelul II.2. Date termodinamice.....	56
Tabelul II.3. Caracteristicile oxizilor de fier obținute prin metoda combustiei în funcție de natura combustibilului și a atmosferei de reacție.....	60
Tabelul II.4. Poziția benzilor de absorbție și atribuirea acestora corespunzătoare probelor obținute în prezența aerului, în capsulă.....	62
Tabelul II.5. Poziția benzilor de absorbție și atribuirea acestora corespunzătoare probelor obținute în absența aerului, în balon.....	63
Tabelul II.6. Compoziția probelor.....	70
Tabelul II.7. Influența raportului molar azotat de fier/combustibil asupra proprietăților oxizilor de fier–rezultate centralizate.....	76
Tabelul II.8. Caracteristicile probelor obținute în diferite condiții de sinteză....	80
Tabelul II.9. Influența modului de inițiere a reacțiilor de combustie.....	89
Tabelul II.10. Compoziția probelor.....	93
Tabelul II.11. Caracteristicile probelor 1 și 2 obținute prin metoda combustiei.....	96
Tabelul II.12. Caracteristicile oxizilor de fier preparați cu diferiți combustibili, înainte și după tratare cu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	103
Tabelul II.13. Nanoparticulele magnetice utilizate pentru prepararea suspensiilor coloidale.....	105
Tabelul II.14. Simbolul suspensiilor coloidale preparate.....	106
Tabelul II.15. Condiții de sinteză și caracteristici ale suspensiilor coloidale preparate din proba M2.....	110
Tabelul II.16. Condiții de sinteză și caracteristici ale suspensiilor coloidale preparate din probele G24USH, G17 și G46US.....	112
Tabelul II.17. Efectul suspensiilor coloidale asupra viabilității hepatocitelor umane sănătoase.....	120
Tabelul II.18. Compoziția nanocompozitului Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C.....	126
Tabelul II.19. Structurile chimice și caracteristicile coloranților investigați.....	127
Tabelul II.20. Parametrii Mössbauer prezenți în nanocompozit.....	132

	<b>Pagina</b>
Tabelul II.21. Caracteristicile texturale ale nanocompozitului și cele ale carbonului.....	134
Tabelul II.22. Efectul pH-ului asupra eficienței îndepărtării coloranților din sistemele unice și ternare.....	141
Tabelul II.23. Efectul concentrației inițiale asupra îndepărtării coloranților din sisteme multiple.....	144
Tabelul II.24. Parametrii cinetici pentru adsorbția coloranților MB, AO7 și R6G pe Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C în sistem unic și binar.....	146
Tabelul II.25. Constantele și coeficienții de corelație ai izotermelor de adsorbție.....	149
Tabelul II.26. Compararea capacității de adsorbție a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C cu alte nanoparticule magnetice în sistem unic.....	150
Tabelul II.27. Caracteristici texturale ale pulberilor.....	164
Tabelul II.28. Parametrii utilizați la fitare.....	168
Tabelul II.29. Conductivitatea electrică DC și exponentul Jonscher al probelor.....	170



## LISTA CU FIGURI

	<b>Pagina</b>
Figura I.1. Structura cristalină și datele cristalografice ale magnetitei (A) și maghemitei (B) (negru: Fe <sup>2+</sup> , verde: Fe <sup>3+</sup> și roșu: O <sup>2-</sup> ).....	19
Figura I.2. Diferite metode de sinteză ale oxizilor de fier magnetici.....	23
Figura II.1. Montajul utilizat pentru sinteza probelor în capsulă (în prezența aerului, A) respectiv în balon închis (în absența aerului, B).....	52
Figura II.2. Culoarea probelor G1, G2, G3, G4, A6, G26 US, G56 și G53 obținute prin desfășurarea reacțiilor de combustie în aer.....	54
Figura II.3. Culoarea probelor G5 US, G6 US, G7 US, G8 US, G17, G19 US, G56b și G53b obținute prin desfășurarea reacțiilor de combustie în absența aerului, în balon.....	54
Figura II.4. Curbele TG-DSC ale amestecurilor: azotat feric și uree (a) glicină (b), acid citric (c) respectiv HMTA (d).....	55
Figura II.5. Variația entalpiei standard de reacție și a energiei libere Gibbs standard de reacție în funcție de combustibilul utilizat.....	57
Figura II.6. Temperatura adiabatică calculată comparativ cu temperatura măsurată, în funcție de combustibilul utilizat.....	58
Figura II.7. Spectrele de difracție cu raze X ale pulberilor preparate în aer, în capsulă.....	59
Figura II.8. Spectrele de difracție cu raze X ale pulberilor preparate în absența aerului, în balon.....	61
Figura II.9. Spectrele FT-IR ale pulberilor obținute prin metoda combustiei în aer, în capsulă.....	62
Figura II.10. Spectrele FT-IR ale pulberilor obținute prin metoda combustiei în absența aerului, în balon.....	63
Figura II.11. Curbele TG-DSC ale probelor obținute prin metoda combustiei condusă în aer, în capsulă.....	64
Figura II.12. Curbele TG-DSC ale probelor obținute prin metoda combustiei condusă în absența aerului, în balon.....	66
Figura II.13. Izotermele de adsorbție-desorbție ale probelor obținute prin metoda combustiei, în aer, în capsulă (G1, A6, G26, G56), respectiv în	

	<b>Pagina</b>
absența aerului, în balon (G5 US, G6 US, G7 US, G8 US, G17, G19 US și G56b).....	67
Figura II.14. Culoarea probelor obținute prin metoda combustiei cu diferite rapoarte molare.....	71
Figura II.15. Spectrele de difracție cu raze X ale probelor studiate în cadrul monitorizării influenței raportului molar azotat de fier/combustibil.....	71
Figura II.16. Spectrele FT-IR ale probelor obținute cu diferite rapoarte molare.....	72
Figura II.17. Curbele TG-DSC ale pulberilor preparate cu diferite rapoarte molare azotat de fier/ combustibil.....	73
Figura II.18. Izotermele de adsorbție-desorbție ale probelor obținute cu diferite rapoarte molare azotat de fier/ combustibil.....	74
Figura II.19. Evoluția magnetizației probelor G9US, G21 US, G29 US, G30 US în funcție de câmpul magnetic aplicat.....	75
Figura II.20. Cuibul electric (a) și cuptorul cu microunde (b) utilizate pentru inițierea reacției de combustie.....	79
Figura II.21. Spectrele de difracție cu raze X ale probelor M1 și M2.....	81
Figura II.22. Curbele TG-DSC ale probelor M1 și M2.....	82
Figura II.23. Izotermele de adsorbție-desorbție (A) și distribuția mărimii porilor (B) ale probelor M1 și M2.....	85
Figura II.24. Evoluția magnetizației de saturație a probelor M1 și M2.....	86
Figura II.25. Imagini SEM (A - M1 și E - M2), imagini TEM (B - M1 și F - M2), spectru EDX și distribuția elementală (C,D - M1 și G,H - M2).....	87
Figura II.26. Frecvența distribuției dimensiunii particulelor din nanopulberea M1 (A) și din nanopulberea M2 (B).....	88
Figura II.27. Probele înainte (a - G6 US) și după tratare cu HCl (b - G6 US HCl) în apropierea unui magnet. Spectrele de difracție cu raze X ale probelor G6 US și G6 US HCl (c).....	91
Figura II.28. Curbele TG-DSC ale probei G6 US HCl. Imaginea creuzetului după analiza termică.....	92
Figura II.29. Schema de preparare a nanoparticulelor de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> prin metoda combustiei (proba 1) și eliminarea carbonului prin tratare cu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (proba 2).....	95

	<b>Pagina</b>
Figura II.30. Spectrele de difracție cu raze X ale probelor 1 și 2.....	96
Figura II.31. Curbele TG-DSC înregistrate pe probele 1 și 2.....	97
Figura II.32. Spectrele de reflexie difuză ale probelor 1 și 2.....	98
Figura II.33. Imaginile SEM corespunzătoare probelor 1 și 2.....	99
Figura II.34. Izotermele de adsorbție-desorbție ale probelor 1 și 2.....	100
Figura II.35. Evoluția magnetizației probelor în funcție de câmpul magnetic aplicat.....	102
Figura II.36. Protocolul schematic de preparare a suspensiei coloidale stabile; Nanoparticulele magnetice M2 stabilizate cu OA/Tween 80, dispersate în apă distilată (proba SM2-O/W; SM2-T/W), respectiv PBS (proba SM2-O/PBS; SM2-T/PBS).....	107
Figura II.37. Imagini TEM ale probelor: SM2-O/W (A), SM2-O/PBS (B), SM2-T/W (C) și SM2-T/PBS (D). .....	109
Figura II.38. Intensitatea distribuției dimensiunii particulelor (DLS) suspensiilor coloidale.....	111
Figura II.39. Aspectul liniei celulare de hepatocarcinom uman – HepG2 în cultură după 24 ore (A) și 48 ore (B).....	115
Figura II.40. Impactul solvenților H <sub>2</sub> O și PBS asupra viabilității celulelor HepG2 după o stimulare de 24 ore la concentrațiile de 5, 10, 20, 25 și 50 μg/mL în raport cu celulele control.....	116
Figura II.41. Impactul solvenților (H <sub>2</sub> O și PBS) folosiți pentru realizarea suspensiilor de compuși test după 24 de ore de expunere comparativ cu celulele control – nestimulate.....	116
Figura II.42. Impactul suspensiilor asupra viabilității celulelor HepG2 după o stimulare de 24 ore la concentrațiile de 5, 10, 20, 25 și 50 μg/mL în raport cu celulele control.....	117
Figura II.43. Impactul suspensiilor coloidale asupra celulelor HepG2 după 24 ore de expunere.....	118
Figura II.44. Aspectul liniei celulare de hepatocite umane – HepaRG în cultură după 24 ore (A), 48 ore (B) și 72 ore (C) .....	119
Figura II.45. Aspectul liniei celulare de hepatocite umane HepaRG după stimularea cu solvenții H <sub>2</sub> O și PBS pentru 24 ore în raport cu celulele control nestimulate.....	121

	<b>Pagina</b>
Figura II.46. Impactul suspensiilor coloidale asupra liniei de hepatocite umane HepaRG după 24 ore de expunere.....	122
Figura II.47. Spectrul Mössbauer al probei Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C.....	131
Figura II.48. Spectrul XRD al nanocompozitului Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C.....	132
Figura II.49. Curbele TG-DSC ale nanocompozitului Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C.....	133
Figura II.50. Izotermele de adsorbție-desorbție ale nanocompozitului Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C.....	134
Figura II.51. Distribuția mărimii porilor a nanocompozitului Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C și a cărbunelui activ.....	135
Figura II.52. Analizele SEM-EDX a nanocompozitului Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C.....	135
Figura II.53. Imagini la diferite grade de amplificare (a-c), imagini HR-TEM în diferite zone ale probei compozite (d, e), spectre SAED în diferite regiuni ale II.53.a (f, g) și histograme care indică distribuția mărimii particulelor pentru magnetită, respectiv argint (h, i).....	136
Figura II.54. Curba de magnetizație a nanocompozitului Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C.....	138
Figura II.55. Dependența pH <sub>final</sub> ca funcție de pH <sub>inițial</sub> pentru nanocompozitul Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C.....	139
Figura II.56. Efectul pH-ului soluției asupra adsorbției.....	140
Figura II.57. Randamentul de îndepărtare a coloranților în funcție de doza de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C.....	142
Figura II.58. Efectul concentrației inițiale de colorant asupra capacității de adsorbție (a), respectiv asupra timpului necesar pentru obținerea echilibrului (b) .....	143
Figura II.59. Cinetica adsorbției MB (a), AO7 (b) și R6G (c) în sisteme unice și binare.....	145
Figura II.60. Graficele izotermelor pentru adsorbția (a) MB, (b) AO7 și (c) R6G pe Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C.....	149
Figura II.61. Structura surfactanților utilizați.....	155
Figura II.62. Curbele TG/DSC ale nanopulberilor de ferită de mangan și compozitelor de ferită de mangan cu polianilină.....	156
Figura II.63. Spectrele XRD (a) și spectrele FTIR (b) ale pulberilor de ferită de mangan.....	159

	<b>Pagina</b>
Figura II.64. Spectrele XRD (a) și spectrele FTIR (b) ale compozitelor feritei de mangan cu PANI.....	159
Figura II.65. Imagini SEM, TEM și spectre EDX de pulbere MnFe (a, b, e) și compozit MnFe/PANI (c, d, f).....	161
Figura II.66. Imagini SEM, TEM și spectre EDX de pulbere MnFeTW (a, b, e) și compozit MnFeTW/PANI (c, d, f).....	162
Figura II.67. Imagini SEM, TEM și spectre EDX de pulbere MnFeTBAB (a, b, e) și compozit MnFeTBAB/PANI (c, d, f).....	163
Figura II.68. Curbele magnetice ale pulberilor $MnFe_2O_4$ (curbe notate cu 1) și ale compozitelor $MnFe_2O_4/PANI$ (curbe notate cu 2).....	165
Figura II.69. Graficele Nyquist pentru (a) pulberile de ferită de mangan și (b) compozite ale acestora cu PANI.....	167
Figura II.70. Modele electrice utilizate pentru graficele Nyquist: modelul a) pentru proba MnFe și modelul b) pentru celelalte probe.....	168
Figura II.71. Dependența conductivității electrice de frecvență pentru pulberile de ferită de mangan în comparație cu compozitele lor cu PANI.....	169
Figura II.72. Dependențele $\ln(\sigma AC)$ ca funcție de $\ln(\omega)$ pentru pulberile de ferită de mangan în comparație cu compozitele lor cu PANI.....	171

## INTRODUCERE

Nanoparticulele de oxizi de fier au fost intens studiate în ultimii ani datorită utilizării lor într-o multitudine de aplicații: de la nanomedicină, folosite în separarea celulară, administrarea medicamentelor, tratamentul tumorii prin hipertermie [1] la biotehnologie, senzori chimici, catalizatori sau materiale electromagnetice [2].

Dintre nanomaterialele magnetice se evidențiază magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) și/sau maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) datorită caracteristicilor lor remarcabile cum ar fi: superparamagnetismul, valori ale magnetizației de saturație ridicate, temperatură Curie scăzută, susceptibilitate magnetică ridicată precum și biocompatibilitate, ceea ce le face atractive pentru o varietate de aplicații [3, 4].

În literatură sunt menționate numeroase metode de sinteză în vederea obținerii nanoparticulelor magnetice de oxizi de fier, cum sunt: co-precipitarea, metoda sol-gel, metoda hidrotermală, metoda electrochimică, metoda sonochimică, descompunerea termică etc. Principalele provocări privind metoda de preparare sunt reprezentate de controlul dimensiunii, formei, distribuției, proprietăților magnetice, precum și a morfologiei nanoparticulelor [5] deoarece aceste caracteristici joacă un rol esențial pentru viitoarele utilizări. În același timp, metoda de sinteză aleasă trebuie să fie prietenoasă cu mediul, simplă și ieftină.

Metoda combustiei din soluție (MCS) este o alternativă foarte promițătoare și se bazează pe reacția exotermă dintre un agent oxidant (nitratul metalic dorit) și diverși agenți reducători (combustibili). Această metodă este simplă, rapidă, versatilă, ecologică și implică materii prime la preț redus. Un avantaj major al acestei metode este faptul că procesul de ardere este însoțit de generarea unui volum mare de gaze care împiedică agregarea particulelor de oxid metalic în timpul dezvoltării, acestea rămânând astfel la scară nanometrică [6].

Interesul pentru această metodă este pe deplin justificat deoarece cel mai mare avantaj al său este posibilitatea de a obține materiale cu proprietăți specifice prin modificarea condițiilor de sinteză: natura combustibililor folosiți, raportul molar oxidant-combustibil, modul de inițiere al reacției, etc.

Pe lângă tehnica convențională de inițiere a reacției de combustie, în ultimii ani s-a acordat o atenție deosebită inițierii reacției de combustie cu ajutorul microundelor. În

inițierea convențională există un gradient de temperatură între sursa de căldură și amestecul de reacție care duce la o distribuție neomogenă a temperaturii și în consecință la o temperatură mai scăzută a reactanților decât cea programată. În schimb, în procesul de inițiere a reacției de combustie cu microunde, căldura este generată în întregul volum de reacție, ceea ce duce la o distribuție omogenă a temperaturii [7, 8].

Nanoparticulele de oxizi de fier tind, în general, să se aglomereze din cauza atracțiilor dipol-dipol magnetice între particulele de dimensiuni nanometrice. Acest lucru conduce în cele din urmă la o stabilitate și dispersie necorespunzătoare. Mai mult, oxizii de fier, în special magnetita, se oxidează ușor în aer și sunt susceptibili la pierderea proprietăților magnetice [9]. În acest sens, au fost dezvoltate diverse metode, cum ar fi grefarea sau acoperirea nanoparticulelor cu molecule organice, polimeri, biomolecule, respectiv cu specii anorganice [10]. Pentru aplicațiile biomedicale, nanoparticulele magnetice trebuie să fie acoperite cu un strat protector care trebuie să fie non-toxic și biocompatibil. Unii agenți tensioactivi pot fi utilizați și cu scopul de a îmbunătăți funcționalizarea nanoparticulelor de oxizi de fier [9]. Găsirea unui surfactant potrivit și dezvoltarea unei strategii pentru funcționalizarea nanoparticulelor, adecvată viitoarelor utilizări ale acestora, reprezintă un obiectiv important în numeroase studii de literatură.

Scopul tezei constă în sinteza, folosind metoda combustiei și respectiv metoda solvothermală, a unor nanoparticule magnetice, caracterizarea, compararea proprietăților acestora cu cele rezultate prin utilizarea altor metode raportate în literatură precum și utilizarea acestora în diferite aplicații.

În acest sens, s-au avut în considerare următoarele obiective:

- Studiul influenței naturii combustibilului și a condițiilor de desfășurare a reacției de combustie asupra caracteristicilor nanoparticulelor de oxizi de fier.
- Studiul influenței carbonului rezidual asupra proprietăților pulberilor de oxizi de fier sintetizate.
- Stabilirea condițiilor optime de obținere a suspensiilor coloidale pornind de la nanoparticule magnetice de oxizi de fier sintetizate prin metoda combustiei în vederea potențialei aplicabilități a acestora în domeniul biomedical.
- Studiul capacității de adsorbție a unui nanocompozit de tipul  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  obținut prin reacția de combustie.

- Studiul influenței naturii agentului tensioactiv asupra proprietăților pulberii de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  și a materialelor hibride de tipul  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$  obținute prin metoda solvotermală.

Pentru îndeplinirea obiectivelor descrise anterior, s-au efectuat următoarele activități:

- S-au sintetizat nanoparticule de oxizi de fier prin procedeul combustiei din soluție, urmărind influența naturii combustibilului și a raportului molar oxidant-combustibil asupra proprietăților nanoparticulelor de oxizi de fier.
- S-au sintetizat și caracterizat nanoparticule de oxizi de fier prin metoda combustiei folosind comparativ, inițierea reacției convențional, pe un cuib electric și respectiv inițierea cu microunde.
- S-a investigat influența carbonului rezidual asupra proprietăților oxizilor de fier și îndepărtarea acestuia prin tratare cu apă oxigenată.
- S-au obținut și caracterizat suspensiile coloidale magnetice utilizând diferiți agenți tensioactivi și medii de dispersie.
- S-au caracterizat suspensiile coloidale și s-a evaluat potențiala lor utilizare în aplicații biomedicale.
- S-a sintetizat și caracterizat nanocompozitul de tipul  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  prin metoda combustiei.
- S-a testat capacitatea de adsorbție a nanocompozitului  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  utilizând trei coloranți în sisteme mono- și multi-component din medii apoase.
- S-au sintetizat și caracterizat  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  și materiale hibride de tipul  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ , lucrând comparativ cu doi agenți tensioactivi ce nu au mai fost raportați anterior în literatură și s-au evaluat proprietățile lor electrice și magnetice.

Tehnicile de caracterizare folosite atât pentru nanoparticule, nanocompozite, cât și pentru suspensiile coloidale au fost: difracție de raze X, XRD (Rigaku ULTIMA IV), calorimetria cu scanare diferențială, DSC și analiza termogravimetrică, TG (Netzsch STA 449 C), suprafața specifică, diametrul și volumul porilor, izotermele de adsorbție-desorbție (Micromeritics ASAP 2020), proprietățile magnetice, precum magnetizația de saturație, susceptibilitatea paramagnetică, momentul magnetic/particulă (magnetometru Lake Shore system 7404), microscopie electronică de baleiaj, SEM (Quanta FEG 250, Hitachi



HD2700), microscopie electronică cu transmisie, TEM (Quanta FEG 250, Hitachi HD2700), dispersie energetică cu raze X, EDX (Quanta FEG 250, Hitachi HD2700), diametrul hidrodinamic, potențialul zeta și indicele de polidispersie, PDI, prin tehnica împrăștierii dinamice a luminii, DLS (Delsa Nano C - Beckman Coulter), spectroscopia Mössbauer (Wissel), spectroscopia UV-VIS prin reflexie difuză (Varian Cary 300 Bio), spectroscopia UV-VIS (Jasco B-730), spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier, FTIR (Shimadzu Prestige-21).

## I. Studiu Teoretic

### I.1. Importanța nanoparticulelor de oxizi de fier

Dintre nanoparticulele pe bază de oxizi de metal, cele pe bază de fier prezintă o atenție sporită pentru diverse aplicații datorită faptului că se găsesc din abundență pe Pământ, ceea ce implică costuri reduse, dar și datorită caracteristicilor remarcabile pe care le posedă, cum ar fi proprietățile magnetice, toxicitatea scăzută, precum și capacitatea excelentă de reciclare [11, 12].

Dintre cei opt oxizi de fier cunoscuți, magnetita și maghemita sunt cele două clase principale de oxizi de fier cu proprietăți magnetice remarcabile, ceea ce le face candidate potrivite pentru diverse aplicații precum dispozitive de înregistrare magnetică, catalizatori, adsorbânți electromagnetici în tratarea apelor uzate și în special aplicații biomedicale [13].

Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) conține atât fier bivalent cât și fier trivalent și constă într-o configurație de spinel invers, cu o celulă elementară cubică cu fețe centrate în care toți ionii  $\text{Fe}^{2+}$  sunt coordinați octaedric, iar ionii  $\text{Fe}^{3+}$  sunt coordinați jumătate octaedric și jumătate tetraedric, înconjurați de ionii de oxigen [14]. Magnetita prezintă proprietăți feromagnetice în forma sa naturală și posedă cel mai puternic magnetism dintre oxizii de fier [15].

Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) are celula elementară cubică ce conține 32 ioni  $\text{O}^{2-}$ ,  $21\frac{1}{3}$  ioni  $\text{Fe}^{3+}$  și  $2\frac{2}{3}$  vacanțe. Opt ioni  $\text{Fe}^{3+}$  ocupă poziții tetraedrice, iar restul cationilor  $\text{Fe}^{3+}$  împreună cu vacanțele ocupă poziții octaedrice astfel încât formula maghemitei este  $(\text{Fe}_8)[\text{Fe}_{13,33}\square_{2,67}]\text{O}_{32}$ , unde parantezele () și [] desemnează pozițiile tetra, respectiv octaedrice, iar  $\square$  reprezintă vacanțele [14, 16].

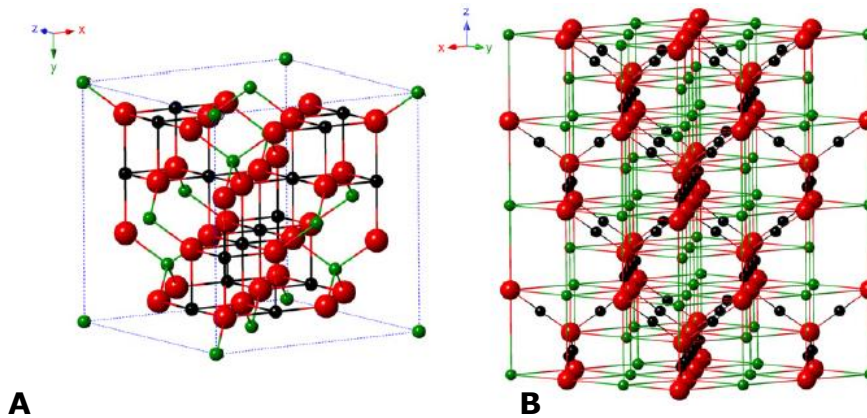


Figura I.1. Structura cristalină și datele cristalografice ale magnetitei (A) și maghemitei (B) (negru:  $\text{Fe}^{2+}$ , verde:  $\text{Fe}^{3+}$  și roșu:  $\text{O}^{2-}$ ) [14].

Importanța nanoparticulelor rezultă în primul rând din dimensiunea controlabilă a acestora (între 1 și 100 nm), ceea ce le face potrivite pentru diferite aplicații unde sunt necesare particule de dimensiuni mici. De exemplu în biomedicină, mărimea nanoparticulelor e comparabilă cu cea a celulelor (10 - 100  $\mu\text{m}$ ), a virușilor (20 - 450 nm), proteinelor (5 - 50 nm) și a genelor (2 nm lățime și 10 - 100 nm lungime) [17].

Medicamentele tradiționale afectează adesea nu doar celulele canceroase, ci și țesuturile sănătoase, iar riscul de a provoca efecte adverse severe reprezintă o limitare majoră a terapiilor de livrare țintită și imagistică [18]. Datorită caracteristicilor superparamagnetice ale nanoparticulelor de oxizi de fier acestea pot fi manipulate și conduse controlat de către un câmp magnetic extern spre o anumită zonă a corpului sau entități biologice țintă, în aplicații precum etichetarea, detectarea, separarea biomoleculilor sau livrarea de medicamente și gene [17].

S-a demonstrat că utilizarea nanoparticulelor magnetice de oxid de fier superparamagnetic îmbunătățește detectarea leziunilor și acuratețea diagnosticului RMN datorită faptului că prezența acestora acționează ca agenți de creștere a contrastului [19].

Nanoparticulele magnetice care prezintă o magnetizație de saturație ridicată și o suprafață funcționalizată corespunzător pot fi folosite într-o serie de aplicații biomedicale unde este necesar ca particulele să se poată atașa selectiv la celulele sau țesuturile dorite și să joace un rol terapeutic. În special nanoparticulele de oxid de fier sunt investigate extensiv pentru a obține o distrugere foarte eficientă a celulelor cancerigene prin tratamente cu hipertermie magnetică [20].

Suprafețele oxizilor de fier sunt înzestrate cu forțe puternice de adsorbție de natură diversă, precum interacțiuni electrostatice, tendințe de schimb de ioni și de asociere de ioni, formațiuni complexe, ceea ce le face materiale atractive în îndepărtarea eficientă a poluanților din mediile uzate [21]. La scară nanometrică, oxizii metalici anorganici sunt adsorbanti foarte eficienți deoarece dimensiunea mică a nanoparticulelor are avantajul unui raport mare suprafață față de volum, o reactivitate ridicată a suprafeței ce le conferă noi proprietăți electrice, magnetice, optice și chimice [22].

În plus, progresele recente au dovedit că nanoparticulele de oxid de fier sunt considerabil mai eficiente decât oxidul de fier convențional de dimensiuni mai mari pentru oxidarea monoxidului de carbon și piroliza oxidativă a biomasei sau a compușilor de biomasă [23].

## I.2. Proprietăți ale nanoparticulelor de oxizi de fier

Domeniile de activitate precum biomedicină, tratarea apelor uzate, stocarea datelor de înaltă densitate, ferrofluide, imagistica prin rezonanță magnetică, bioseparări, catalizatori și materiale pentru electrozi necesită nanomateriale de dimensiuni, forme, caracteristici de suprafață și proprietăți magnetice specifice [24].

Particulele pot fi clasificate în funcție de dimensiunea lor după cum urmează: particulele cu dimensiuni cuprinse între 100 și 2500 nm se numesc particule fine, iar cele cu dimensiuni cuprinse între 1 și 100 nm se numesc particulele ultrafine sau nanoparticule [25].

Roca și colaboratorii săi [26] au dovedit că morfologia nanoparticulelor (de exemplu cubic, disc, în formă de floare și alungit), obținută în baza diferitelor protocoale de preparare ale nanoparticulelor magnetice de oxid de fier, poate influența proprietățile structurale și magnetice ale nanoparticulelor magnetice.

Faza cristalografică depinde de exemplu, de starea de oxidare, dimensiunea cristalitelor și parametrii termodinamici precum presiunea și temperatura. Magnetita conține ioni de  $\text{Fe}^{2+}$ , care se vor oxida chiar și în condiții ambientale la  $\text{Fe}^{3+}$ , rezultând maghemită. Maghemita se transformă la temperaturi mai mari de 300 °C în hematită, care este cea mai stabilă fază în condiții ambiante [27].

Comportarea magnetică a nanoparticulelor pe bază de oxizi de fier este crucială pentru eficiența lor în diverse aplicații [28]. În funcție de orientarea momentelor

magnetice al unui material la aplicarea unui câmp magnetic extern, materialele pot prezenta cinci feluri de magnetism: diamagnetism, paramagnetism, feromagnetism, antiferomagnetism și ferimagnetism [29].

Toate substanțele prezintă cel puțin proprietăți intrinseci de diamagnetism slab. Diamagnetismul este caracteristic substanțelor ce nu prezintă moment magnetic permanent, care au doar electroni pari, cuplați. În prezența unui câmp magnetic exterior, în materialul diamagnetic este indus un moment magnetic slab, opus direcției câmpului astfel încât aceste substanțe sunt ușor respinse de câmpul magnetic aplicat [29, 30].

Paramagnetismul apare în cazul materialelor cu electroni impari ale căror momente magnetice au direcții aleatoare în lipsa unui câmp magnetic, iar la aplicarea unui câmp magnetic, momentele magnetice se vor alinia în același sens cu direcția câmpului magnetic aplicat [30]. Materialele paramagnetice sunt ușor atrase de câmpul magnetic [29].

Materialele fero- și ferimagnetice sunt puternic atrase de câmpul magnetic. Ele conțin electroni nepereche și își aliniază momentele magnetice la câmpul magnetic aplicat. În plus, momentele magnetice se aliniază chiar și în absența unui câmp magnetic: paralel, în cazul materialelor feromagnetice, respectiv anti-paralel în materialele ferimagnetice [23]. Dintre oxizii de fier, magnetita și maghemita sunt materiale ferimagnetice.

Într-un material antiferomagnetic, spinii electronilor sunt ordonați într-o poziție anti-paralelă și au momente magnetice egale, ceea ce conduce la un moment magnetic net al materialului egal cu zero [23]. Un exemplu de material antiferomagnetic din grupul oxizilor de fier este hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Superparamagnetismul este o formă de magnetism ce se manifestă în cazul nanomaterialelor feromagnetice și ferimagnetice. Materialele superparamagnetice au un singur domeniu magnetic și se consideră că magnetizația nanoparticulelor este un singur moment magnetic gigant rezultat prin însumarea tuturor momentelor magnetice individuale ale atomilor constituenți.

Superparamagnetismul se manifestă atunci când dimensiunea nanoparticulelor scade sub dimensiunea critică a materialului (de la câțiva nanometri la câteva zecimi de nanometri) [31].

Materialele feromagnetice prezintă o curbă de histereză deoarece nu toate domeniile revin la orientările lor inițiale atunci când câmpul magnetic aplicat scade după atingerea valorii magnetizației de saturație. În schimb, particulele superparamagnetice au coercivitate zero și nu prezintă histereză pe curba de magnetizație [29].

Dimensiunea particulelor influențează puternic momentul magnetic al particulelor și răspunsul ulterior al acestora la câmpul magnetic aplicat. Acest lucru se explică prin faptul că scăderea dimensiunii particulelor are ca rezultat creșterea suprafeței, care poate avea implicații importante asupra caracterului cristalin al particulelor și, în consecință, asupra momentului magnetic al acestora [32].

Acesta este cazul magnetitei și al maghemitei care sunt ferimagnetice în vrac la temperatura camerei, însă la dimensiuni ale particulei mai mici de 20 nm acestea prezintă un singur domeniu magnetic și astfel apare caracterul superparamagnetic [30].

Nanoparticulele superparamagnetice manifestă o rezistență puternică la un câmp exterior și prezintă valori foarte mari ale magnetizației de saturație, cu multe ordine de mărime mai mari decât ceea ce se observă la materialele paramagnetice [33]. De asemenea, superparamagnetismul este o proprietate importantă a nanoparticulelor de oxid de fier magnetice deoarece permite detectarea lor prin imagistica prin rezonanță magnetică (RMN) [34].

În funcție de aplicațiile viitoare, nanoparticulele trebuie să prezinte caracteristici specifice. De exemplu, pentru aplicații biomedicale, nanoparticulele de magnetit trebuie să posede o combinație de proprietăți pentru o performanță ridicată, dintre care:

- (1) dispersabilitate în medii apoase și biocompatibilitate,
- (2) chimia suprafeței adecvată pentru funcționalizarea ulterioară,
- (3) dimensiunea adecvată, cu dispersie uniformă, care influențează foarte mult comportamentele lor magnetice și
- (4) magnetizație de saturație ridicată [35].

Pe de altă parte, în aplicații pentru bioremedierea mediului, nanoparticulele trebuie să aibă dimensiuni mici, suprafețe mari, natură magnetică pentru o separare ușoară a fazelor, să fie biodegradabile și, prin urmare, ecologice [21].

Influența formei asupra comportamentului nanoparticulelor in vivo a fost evaluată, sugerând că forma nanoparticulelor magnetice ar putea influența biodistribuția, biocompatibilitatea și eliminarea lor [36].

Biocompatibilitatea și biodegradarea nanoparticulelor de oxizi de fier sunt, de asemenea, caracteristici cruciale în ceea ce privește utilizarea clinică. Fierul este un metal vital pentru multe reacții biochimice din organism, cum ar fi formarea hemoglobinei responsabilă de transportul oxigenului și nutrienților către celule, precum și feritina care este forma de depozitare a fierului în ficat [37].

### I.3. Metode de sinteză – avantaje și dezavantaje

Există o corelație între domeniul de utilizare a nanoparticulelor obținute și proprietățile materialului respectiv, iar proprietățile sunt influențate de metoda și condițiile de sinteză aplicată. O metodă de sinteză ideală ar trebui să poată permite ajustarea fiabilă a proprietăților nanoparticulelor oxizilor de fier, cum ar fi distribuția particulelor, controlul dimensiunii, controlul asupra formei, compoziția fazală, cristalinitatea și puritatea, prin controlul asupra unor parametri de sinteză cum sunt: temperatura, pH-ul soluției, viteza de agitare, concentrația reactanților etc. [38].

Metodele de sinteză raportate în literatura de specialitate pot fi clasificate în trei categorii: metode fizice, chimice și biologice. Cele mai utilizate metode de sinteză raportate în literatură, precum și frecvența utilizării lor sunt prezentate în figura I.2.

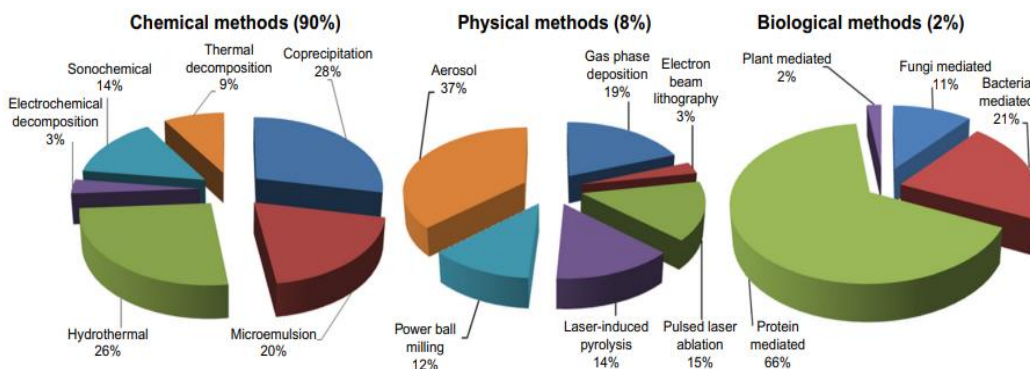


Figura I.2. Diferite metode de sinteză ale oxizilor de fier magnetici [39].

Metodele fizice pe bază de gaz/ aerosol sunt ușor de reprodus la scară industrială, dar este dificil de controlat forma și dimensiunea particulelor [40]. Acest lucru se datorează faptului că nucleul crește prin condensare și sinterizare pentru a forma nanoparticule (agregate) legate între ele. Coliziunile între agregate sau particulele primare duc la creșterea suplimentară a particulelor și la formarea de aglomerate legate fizic prin coagulare [41]. De asemenea, obținerea particulelor neaglomerate sau a materialelor cu multiple componente este dificilă [42].

În ultimii ani s-au condus studii pentru investigarea obținerii nanoparticulelor de oxizi de fier utilizând diverse organisme precum bacterii, plante, drojdie, ciuperci, alge

marine, enzimele sau proteinele lor, care joacă adesea un rol important în reducerea ionilor de fier feros/feric la nanoparticule cristalizate de fier [43]. Grupările hidroxil și carbonil prezente în extractele de plante acționează atât ca agenți reducători, cât și ca stabilizatori [44]. Nanoparticulele sintetizate pe cale biologică oferă avantajul că sunt biocompatibile și nu induc citotoxicitate față de celulele sănătoase [43]. Cu toate acestea, nu se cunoaște mecanismul exact al sintezei biologice, iar forma și dimensiunea nanoparticulelor nu pot fi controlate cu precizie [33]. De asemenea, nanoparticulele biologice nu sunt monodisperse, iar viteza de sinteză este lentă [45].

De departe, cele mai folosite metode de sinteză sunt cele chimice datorită costului scăzut de producție și randamentului ridicat [39]. Un alt avantaj față de metodele fizice îl reprezintă faptul că în metodele chimice dimensiunea particulelor poate fi controlată prin ajustarea condițiilor de sinteză [39].

Spre deosebire de alte metode, sintezele în fază lichidă a nanoparticulelor de magnetită sunt simple și presupun costuri reduse. Mai mult, nanoparticulele de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate prezintă, în general, o bună dispersabilitate în fază apoasă, stabilitate coloidală și distribuție omogenă a dimensiunii [46].

Nanoparticulele de oxid de fier sintetizate în solvent organic sunt consumatoare de energie, folosesc substanțe chimice toxice și produc nanoparticule în soluții nepolare care nu pot fi mai departe utilizate în aplicații biomedicale spre deosebire de nanoparticulele sintetizate în apă la o valoare a pH-ului aproape neutră. Astfel, este important să se selecteze metoda de sinteză adecvată pentru obținerea nanoparticulelor de oxizi de fier în funcție de aplicațiile viitoare ale acestora [47].

În continuare, sunt prezentate avantajele și dezavantajele fiecărei metode de obținere a oxizilor de fier magnetici, cu accent pe obținerea maghemitei și/sau a magnetitei. Deoarece metodele chimice de sinteză ale oxizilor de fier magnetici reprezintă 90 % dintre metodele utilizate, doar aceste metode vor fi luate în discuție în sub-capitolele următoare.



### I.3.1. Metoda co-precipitării

Metoda co-precipitării este cea mai frecvent folosită metodă de obținere a nanoparticulelor de oxizi de fier. Principiul metodei este unul simplu și constă în adăugarea unei baze într-o soluție apoasă care conține săruri acide ale ionilor feroși  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$ . Ionii feroși și ferici sunt solubili în mediu acid și precipită atunci când bazicitatea mediului crește [48].

Printre avantajele tehnicii de co-precipitare se numără faptul că procesul nu produce și nu folosește intermediari sau solvenți toxici, nu necesită precursori complecși sau scumpi și se desfășoară la temperaturi sub 100 °C [49]. De asemenea, abilitatea de a fi reproductibilă la scară industrială este unul dintre avantajele majore pentru care metoda este foarte populară [49].

Cu toate acestea, metoda prezintă limitări serioase în ceea ce privește proprietățile nanoparticulelor de oxid de fier. Dimensiunea, morfologia și stabilitatea nanoparticulelor de oxizi de fier sunt strâns legate de natura reactanților, raportul molar al ionilor feroși și ferici, temperatura de reacție, pH-ul soluției și timpul de reacție [50].

Această afirmație a fost confirmată de Alp și Aydogan [51] care au investigat efectele raportului  $\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+3}$ , al pH-ului, respectiv al tăriei ionice asupra morfologiei, a dimensiunii particulelor, a distribuției dimensiunilor și a magnetizației de saturație ( $M_s$ ) ale nanoparticulelor de oxid de fier. Rezultatele au arătat faptul că magnetizația de saturație crește direct proporțional cu creșterea puterii ionice. Mai mult, s-a constatat că prin reglarea raportului  $\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+3}$  geometria nanoparticulelor poate fi schimbată de la forme sferice la aspect de fulgi.

Roth și colaboratorii săi [52] au analizat impactul pe care îl au concentrația sărurilor de fier, temperatura de reacție, raportul ionilor de hidroxid la ionii de fier și raportul  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$  asupra caracteristicilor nanoparticulelor obținute. În baza unui studiu amplu de analize, s-a observat corelația dintre dimensiunile particulelor și magneziția de saturație. Autorii au arătat că magnetizația de saturație poate fi îmbunătățită prin utilizarea unor concentrații ridicate de săruri de fier și un raport molar de  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$  sub 2:1. Similar, dimensiunea particulelor poate fi crescută folosind concentrații ridicate de săruri de fier și un raport de ioni hidroxid la ioni de fier de 1,4:1.

Sirivat și Paradee [53] au studiat influența valorii pH-ului, iar Mascolo și colaboratorii săi [54] au variat cantitățile, respectiv reactivii folosiți pe post de baze în

reacție, precum și viteza de adăugare a bazelor în soluție. Ambii au ajuns la concluzia comună că pH-ul este un parametru esențial al sintezei și influențează dimensiunea și forma particulelor, atribute care sunt strâns corelate cu proprietățile electrice și magnetice ale particulelor.

De asemenea, un alt aspect interesant care a reieșit din studiul condus de Mascolo și colaboratorii săi [54] a fost faptul că la temperatura camerei, raportul stoichiometric  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$  egal cu 2:1 în faza solidă este cel mai bine atins și oferă cel mai mare interval de valori ale pH-ului (de la 10,0 la 13,0) pentru a obține un produs precipitat stoichiometric aproape perfect de 2:1. La temperaturi mai mari (70-80 °C), intervalul de pH în care se poate obține un produs precipitat stoichiometric dintr-o soluție stoichiometrică 2:1 este foarte îngust.

Studiul condus de Mahdavi și colaboratorii săi [55] aduce dovezi că dimensiunea particulelor, precum și magnetizația de saturație a materialului obținut sunt influențate de pH-ul la care se lucrează, de temperatura inițială a soluțiilor de  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$ , respectiv de viteza de amestecare. Aceste concluzii au fost parțial întărite și de grupul de cercetători Hua și colaboratorii săi [56] conform cărora temperatura de sinteză și gradul de agitare din timpul procesului de precipitare s-au dovedit a fi decisive în controlul dimensiunii cristalitelor, respectiv al particulelor  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Astfel, temperatura mai scăzută și gradul mai mare de agitare au fost condițiile favorabile pentru producerea unor particule cu dimensiuni mai mici.

Mai mult, Ahn și colaboratorii săi [49] au arătat că pH-ul la care se conduce reacția influențează compoziția fazală a oxizilor de fier obținuți (magnetită, maghemită sau hematită), chiar dacă amestecul precursor este același. Compoziție fazală și morfologie diferite s-au obținut și prin modificarea cantității de NaOH adăugate [57].

O altă constatare [58] a fost faptul că procedura de uscare este corelată cu morfologia și proprietățile magnetice ale nanopulberilor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Astfel, utilizând tehnica de uscare sub vid, nanopulberile tind să se aglomereze mai ușor atunci când diametrul mediu scade o dată cu evaporarea apei, în timp ce structura și morfologia sunt menținute mai bine prin uscarea în condiții ambientale. Dintre toate tratamentele de uscare, cea mai bună tehnică este cea de uscare sub vid deoarece proprietățile magnetice sunt menținute, temperatura de uscare sub vid fiind de 70 °C.

În timp ce metoda co-precipitării este una dintre cele mai des folosite rute pentru sinteza nanoparticulelor de oxizi de fier cu un randament ridicat și proprietăți magnetice

adecvate, nanoparticulele generate prin această metodă prezintă de obicei un grad scăzut de cristalinitate și o polidispersitate relativ mare [59].

### I.3.2. Metoda hidrotermală/solvotermală

Metoda hidrotermală și cea solvotermală sunt metode simple care se bazează pe reacțiile chimice dintre materiile prime conduse într-un recipient special închis sau într-o autoclavă de înaltă presiune în condiții subcritice sau supercritice ale solventului: temperatura poate varia între 100 și 1000 °C, iar presiunea între 1 și 100 MPa [60]. Diferența dintre metoda hidrotermală și cea solvotermală este dată de mediul de reacție; astfel, metoda hidrotermală presupune utilizarea apei ca mediu de reacție, în timp ce în metoda solvotermală se utilizează un solvent organic.

În procesul hidrotermal, temperatura de reacție, timpul de reacție, agenții de oxidare selectați și natura solventului joacă roluri importante în stabilirea caracteristicilor produșilor finali de reacție, precum dimensiunea particulelor, cristalinitatea și proprietățile magnetice [61].

Ahmadi și colaboratorii săi [62] au obținut nanocristale de maghemită cu comportament superparamagnetic folosind metoda hidrotermală. Ei au demonstrat existența unei corelații între dimensiunea nanocristalelor și temperatură: creșterea temperaturii (de la 100 °C la 200 °C) determină creșterea dimensiunii nanocristalelor. Acest lucru a condus la creșterea magnetizației de saturației și a coercitivității nanocristalelor rezultate odată cu creșterea temperaturii de reacție. Astfel, s-a demonstrat că temperatura este un parametru cheie al metodei hidrotermale.

Un dezavantaj major al metodei solvotermale îl reprezintă timpul de reacție care poate să dureze între câteva ore și câteva zile [63]. Pentru a înțelege mai bine mecanismul de formare al nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Chen și colaboratorii săi [64] au urmărit diferite intervale de timp ale procesului solvotermal (5 – 96 ore). După 5 ore de încălzire a materiilor prime, s-a obținut produsul de reacție  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  în locul magnetitei. După încă 4 ore, structura cristalină a produsului de reacție nu s-a modificat. După 19 ore de la începutul reacției s-a obținut amestec de magnetită cu agregate, iar după 24 ore s-au obținut nanoparticule de magnetită în stare pură.

Liu și colaboratorii săi [65] au condus o serie de experimente prin ajustarea diferitelor condiții de sinteză cum ar fi temperatura, timpul de reacție și/ sau raportul de volum al solvenților, folosind acetilacetat de fier ca sursă de fier în prezența oleilaminei

și n-hexanului. Structura cristalină obținută a fost aceeași în toate probele și anume magnetită, însă dimensiunea particulelor a fost cuprinsă între 7 nm și 12 nm, demonstrând astfel corelația între condițiile de sinteză și dimensiunea particulelor obținute.

Un studiu similar a fost prezentat de Gao și colaboratorii săi [66] în care autorii au arătat că dimensiunea particulelor (5 - 12 nm) a fost influențată de condițiile experimentale, și anume timpul de reacție, temperatură și selecția surfactanților. S-a constatat că procesul condus la o temperatură ridicată produce probe cu particule mai uniforme și relativ rotunde. De asemenea, rezultatele obținute indică faptul că dimensiunea nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  crește liniar cu creșterea temperaturii și a timpului de reacție. Nu în ultimul rând, s-a demonstrat că surfactantul are un rol cheie în obținerea unor particule cu o bună uniformitate atât a dimensiunii particulelor cât și a morfologiei. Pe de altă parte, folosirea în exces a surfactantului este dezavantajoasă în ceea ce privește uniformitatea nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  monodisperse.

Dimensiunea particulelor a fost controlată și prin variația raporturilor de volum dintre agentul reducător și solvent: cu cât este mai mare raportul de volum, cu atât este mai mică dimensiunea nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [67]. Acest lucru este determinat de concentrația ridicată de surfactant și anume prin faptul că moleculele numeroase de agent reducător din jurul nanoparticulelor limitează creșterea lor.

Un alt studiu [68] a raportat reducerea dimensiunii particulelor de magnetită obținute, prin scăderea concentrației precursorului feric. Plecând de la 0,068 M  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  produsul obținut a fost caracterizat de o dimensiune a particulelor de aproximativ 360 nm. Pe de altă parte, folosind o concentrație mai redusă de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,020 M), dimensiunea particulelor a fost de 90 nm.

Stoia și colaboratorii săi [69] au obținut prin metoda solvothermală ferita de mangan ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) și nanocompozitului acesteia cu cărbune activ ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ ). În acest studiu s-a utilizat tri-etilen glicol ca solvent și benzilamină ca și precipitant cu scopul de a asigura un mediu reducător care să prevină oxidarea Mn(II) la Mn(III) în timpul tratamentului termic. În aceste condiții s-au obținut nanoparticule mici de ferită, cu tendință mare de aglomerare formând agregate micrometrice în cazul  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  și respectiv depuse pe suprafața cărbunelui în cazul  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ . Aria suprafeței specifice BET a crescut de la 65,60  $\text{m}^2/\text{g}$  în cazul  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  la 253,5  $\text{m}^2/\text{g}$  în cazul  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  în timp ce magnetizația de saturație a scăzut de la 40 emu/g la 30 emu/g.

În general, sinteza hidrotermală poate conduce la particule cu cristalinitate ridicată și morfologie controlată, dar nanoparticulele astfel preparate au un diametru mai mare

comparativ cu cele obținute prin metoda de co-precipitare. Trebuie remarcat faptul că nanoparticulele magnetice mai mari, în special mai mari de 50 nm, pot prezenta un comportament feromagnetic în loc de un comportament superparamagnetic, care poate fi un impediment în anumite aplicații ulterioare [70].

### I.3.3. Metoda microemulsiei

Metoda microemulsiei implică prezența a două lichide nemiscibile, ulei și apă și a unui agent tensioactiv care se orientează la interfața dintre cele două faze cu lanțul hidrocarbonat (catena) în faza organică (ulei) și cu gruparea polară în faza apoasă. Prezența agenților tensioactivi duce la scăderea tensiunii superficiale dintre cele două faze și menținerea picăturilor stabile. Microemulsiile pot fi sisteme de tipul ulei-în-apă sau apă-în-ulei [23].

Alegerea surfactantului joacă un rol critic în determinarea dimensiunii și formei nanoparticulelor [71].

Principalul avantaj al acestei metode este capacitatea de a controla dimensiunea particulelor și distribuția îngustă a dimensiunii nanoparticulelor magnetice prin manipularea mediului micelar. Cu toate acestea, metoda se confruntă cu unele limitări, cum ar fi dependența de concentrație critică a micelilor de temperatura de reacție și necesitatea temperaturilor scăzute pentru a menține structurile micelilor, ceea ce duce la cristalinitate scăzută și randamente scăzute de obținere a oxizilor de fier [72].

Darbandi și colaboratorii săi [73] au obținut nanoparticule de magnetită cu o distribuție uniformă a dimensiunii și o structură cristalină bună. Reglarea dimensiunii nanoparticulelor de la 3 nm la 9 nm s-a realizat prin ajustarea raportului de volum dintre agentul tensioactiv și apă, respectiv a vitezei de agitare.

Plecând de la  $\text{FeCl}_2$  și  $\text{FeCl}_3$ , cu n-butanol și bromură de hexadecil trimetil amoniu ca agenți tensioactivi, respectiv n-octan ca fază uleioasă, Han și colaboratorii săi [74] au obținut nanoparticule de hematit ale căror dimensiuni au putut fi reglate prin ajustarea raportului de masă dintre agentul tensioactiv și faza uleioasă. Ei au demonstrat că, creșterea raportului de masă dintre agentul tensioactiv și faza uleioasă este benefică pentru a prepara nanoparticule de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cu dimensiuni mai mici.

Lu și colaboratorii săi [75] au aplicat metoda microemulsiei de tip apă în ulei folosind sulfat de fier (II) heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) și clorură ferică hexahidrat ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ca sursă de fier, respectiv soluție de amoniac (25 %  $\text{NH}_3$ ) și n-heptan ca fază

uleioasă. Au urmat o serie de experimente utilizând diverși agenți tensioactivi, precum dodecilsulfat de sodiu, polioxietilenă(4)-lauril eter, bromură de dodeciltrimetilamoniu, bromură de dodeciltrietilamoniu, bromură de dodeciltrimetilamoniu, bromură de cetiltrimetilamoniu, respectiv 1, dimetilen-1, 2-bis(bromură de dodecildimetilamoniu) care au demonstrat că nanoparticulele de magnetită obținute în fază pură au dimensiuni diferite în funcție de agentul tensioactiv utilizat.

Grupul de cercetători conduși de Maleki [76] au aplicat metoda microemulsiei de tipul apă-în-ulei pentru prepararea nanoparticulelor pe bază de oxid de fier superparamagnetice coloidale stabile, cu magnetizație de saturație ridicată. Aceștia au studiat influența mai multor factori importanți ai procesului, și anume raportul molar al sărurilor de fier ( $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Fe}^{2+}$ ), concentrația de hidroxid de amoniu folosit ca agent reducător, precum și raportul molar dintre apă și agentul tensioactiv. Astfel, creșterea concentrației de săruri de fier a determinat formarea nanoparticulelor de formă cubică, iar magnetizația de saturație a fost de asemenea ridicată. Pe de altă parte, concentrația de agent reducător a prezentat un efect minor asupra dimensiunii nanoparticulelor de oxizi de fier, dar a influențat cristalinitatea particulelor. O magnetizație de saturație mai mică a fost obținută la concentrații mai mari de hidroxid de amoniu. O altă concluzie a fost că odată cu creșterea raportului molar dintre apă și agentul tensioactiv, crește și dimensiunea nanoparticulelor obținute.

S-au raportat [77] nanoparticule de tipul  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  obținute prin metoda microemulsiei, plecând de la  $\text{NaBH}_4$  și  $\text{FeCl}_3$ , ca materii prime. Prin reglarea condițiilor de microemulsie, s-au obținut nanoparticule cu dimensiuni diferite de la 8 nm la 20 nm. S-a observat că atât magnetizația de saturație, cât și coercitivitatea cresc odată cu creșterea dimensiunii particulelor.

Folosind o metodă similară celei menționate mai sus, dar ușor îmbunătățită, Kekalo și colaboratorii săi [78] au obținut nanoparticule de magnetită cu dimensiuni ale particulelor superioare celor obținute de Zhang și colaboratorii săi [77], și anume între 8 nm și 16 nm.

Luând în considerare cele descrise mai sus, metoda microemulsiei este una avantajoasă deoarece dimensiunea nanoparticulelor poate fi controlată prin variația mărimii miceliilor. Cu toate acestea, metoda prezintă numeroase dezavantaje care includ: aglomerarea nanoparticulelor obținute chiar și în prezența surfactantului, ceea ce necesită multiple procese de spălare și tratamente de stabilizare, particulele obținute sunt

polidisperse, cu cristalinitate scăzută și randamente scăzute comparativ cu alte metode de sinteză [59].

#### I.3.4. Metoda sonochimică

Metoda sonochimică (sau sonoliza) utilizează iradierea cu ultrasunete pentru a forma cavitație acustică într-un lichid, cu căldură localizată care atinge 5000 K în mai puțin de 1 s, urmată de inducerea radicalilor liberi [37]. Cavitația acustică este un fenomen prin care microbulele unui lichid cresc și se prăbușesc sub acțiunea unui câmp ultrasonic [79]. Radicalii liberi astfel formați au fost folosiți pentru a realiza reacții chimice care includ sinteza nanomaterialelor [80].

Printre avantajele metodei sonochimice se numără faptul că este o metodă simplă, sigură, care necesită puțini reactanți și prezintă costuri relativ scăzute [38]. În ceea ce privește particulele magnetice, acestea prezintă o distribuția îngustă a dimensiunii particulelor [39]. Cu toate acestea, controlul formei particulelor obținute este necorespunzător, iar randamentul de obținere de nanoparticule preparate prin sonoliză este foarte scăzut [14, 38].

Hassanjani-Roshan și colaboratorii săi [81] au obținut nanoparticule de oxid de fier ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) printr-un proces sonochimic. Ei au arătat că parametrii de proces precum temperatura, timpul de sonicare și puterea de procesare joacă un rol important în dimensiunea și morfologia produselor finite. Astfel, dimensiunea cristalitului a variat între 5 și 7,5 nm în funcție de temperatura setată. Mai mult, investigațiile au demonstrat variația dimensiunii particulelor de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> odată cu temperatura de sinteză și intensitatea ultrasonică, indicând faptul că, creșterea temperaturii de sonicare de la 30 °C la 80 °C a dus la creșterea dimensiunii particulelor de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la 12 nm la 19 nm. Pe de altă parte, creșterea intensității undelor ultrasunete la 80 °C tinde să reducă dimensiunea particulelor de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la 24 nm la 19 nm.

Marchegiani și colaboratorii săi [82] au obținut nanoparticule de magnetită în intervalul de dimensiuni 10 – 30 nm prin aplicarea metodei sonochimice, plecând de la Fe(OH)<sub>2</sub> în soluție de di-etilen glicol/apă, respectiv și tri-etilen glicol/apă, modificând raportul de volum (7:3, 6:4, 5:5 și 3:7). De asemenea, din spectrul XRD s-a stabilit intensificarea gradului de cristalizare al magnetitei o dată cu creșterea raportului de volum între di- și tri-etilen glicol/apă.

Grupul de cercetători conduși de Lukashova [83] au comparat structura și proprietățile magnetice ale nanoparticulelor de oxizi de fier sintetizate prin două metode bazate pe obținerea unui precipitat: metoda co-precipitării și metoda sonochimică. Ambele metode au folosit săruri de fier ca sursă de fier, respectiv soluții de hidroxizi ca baze în reacții, producând un precipitant fie în condiții normale (co-precipitare), fie sub ultrasunete (metoda sonochimică). În urma sintezei prin co-precipitare s-au obținut nanoparticule de oxid de fier cu maghemit ca fază dominantă și o dimensiune medie a nanoparticulelor de aproximativ 10 nm. Pe de cealaltă parte, prin metoda sonochimică, pulberea rezultată a constat din particule mai mari comparativ cu metoda co-precipitării (dimensiune medie a nanoparticulelor de aproximativ 25 nm). O altă diferență majoră între cele două metode a fost obținerea magnetitei ca fază principală. Proprietățile magnetice diferă de asemenea în funcție de metoda de sinteză și poate fi pusă pe seama dimensiunii nanoparticulelor obținute. Astfel, nanopulberile obținute prin co-precipitare sunt superparamagnetice în condiții de temperatură ambientală, spre deosebire de nanopulberile sintetizate prin metoda sonochimică care au demonstrat în mod clar proprietăți magnetice, fără a fi însă superparamagnetice. Această formă de magnetism este caracteristică exclusiv materialelor cu dimensiuni mai mici de 20 nm [84].

Islam și colaboratorii săi [85] au îmbunătățit metoda de lucru descrisă mai sus, folosind ca materii prime o sursă de fier adițională ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pe lângă  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), respectiv amoniac în locul hidroxidului de amoniu pe post de bază. Astfel, ei au reușit să obțină nanoparticule de magnetită cu dimensiuni ale particulelor de 11 nm. Comportarea acestora a fost aproape superparamagnetică, iar magnetizația de saturație obținută a fost de 80 emu/g, aproape de valoarea oxidului de fier în vrac.

În ultimii ani, metoda sonochimică a fost folosită pentru a acoperi nanoparticulele de oxizi de fier obținute prin metoda co-precipitării cu diverși agenți tensioactivi, precum acid oleic [86], aur [87], acid folic și cisplatină [88].

Metoda sonochimică este de luat în considerare atunci când se dorește obținerea nanoparticulelor în diferite forme, de exemplu, nano-centuri, nano-inele, nano-clusteri sau nanoparticule acoperite prin înveliș, cu o distribuție controlabilă a dimensiunii particulelor [45]. Totuși, nu se pot folosi materiale sensibile la căldură deoarece acestea nu pot rezista la cavitația acustică care este un proces consumator de energie, iar scalarea este dificilă [45].



### I.3.5. Metoda descompunerii termice

Metoda descompunerii termice constă în descompunerea termică a precursorilor organometalici (cum ar fi acetilacetați, acetati, oleați, carbonil, oxalați sau ferocen) în solvenți organici (de exemplu, eter benzilic sau octadecen) care conțin agenți tensioactivi stabilizatori (alcool, acid oleic și diverse tipuri de amine organice precum, oleilamină, trioctilamină și hexadecilamină), urmată de oxidare, conducând astfel la formarea de nanoparticule de oxid de fier [89, 29].

În principiu, forma și dimensiunea nanoparticulelor depind în mare măsură de proporția de precursori organometalici, agenți tensioactivi și solvenți. În plus, timpul de reacție, temperatura de reacție, precum și perioada de îmbătrânire pot fi, de asemenea, factori importanți [33].

Hufschimid și colaboratorii săi [90] au investigat impactul parametrilor critici de proces, și anume cantitatea de agenți tensioactivi folosită, respectiv natura și concentrația precursorilor, folosind trei surse de fier: oleat de fier, pentacarbonil de fier și oxihidroxid de fier. S-au obținut particulele monodisperse cu dimensiuni cuprinse în intervalul 2 - 30 nm. S-a observat că prin adaosul de agent tensioactiv raportat la cantitatea de fier de la 5:1 până la 20:1 sau mai mult, dimensiunea particulelor poate fi reglată, până la aproximativ 25 nm. Mai mult, pe lângă creșterea particulelor, se remarcă o mai largă distribuție a dimensiunii acestora. Precursorul  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  s-a dovedit a fi mai potrivit pentru a obține nanoparticule mai mici ( $< 10$  nm), iar adăugarea de  $\text{FeOOH}$  conduce la obținerea unor nanoparticule monodisperse în intervalul 10 - 25 nm.

Lee și colaboratorii săi [91] au demonstrat că dimensiunea particulelor poate fi controlată prin ajustarea temperaturii utilizate în procesul descompunerii termice. Astfel, s-au obținut nanocristale de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cu formă sferică și dimensiuni ale diametrelor medii de 7,8, 6,5, și 5,9 nm la temperaturi de 300 °C, 270 °C și 250 °C. Potrivit lui Belaid și colaboratorii săi [92], temperatura de încălzire de 200 °C oferă o relaxivitate scăzută și o cristalinitate scăzută a nanoparticulelor, în timp ce la temperatura de încălzire de 300 °C se obține o relaxivitate ridicată, o cristalinitate ridicată, permițând dimensiunii nanomaterialelor să crească, în timp ce indicele de polidispersitate scade.

S-a demonstrat [93] de asemenea că timpul de încălzire și raportul dintre precursorul de fier și stabilizator sunt parametrii cheie care joacă un rol important în caracteristicile nanoparticulelor obținute. În primul rând, faza obținută a fost aceeași în toate condițiile, și anume amestec de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , cu deosebire în forma

nanoparticulelor (formă sferică, cubică sau plată), în funcție de condițiile de sinteză aplicate: timp mai lung sau mai scurt de reacție respectiv în condiții de stoechiometrie sau adaos de precursor. Diferențe s-au observat și în dimensiunea particulelor și anume, prelungirea timpului de reacție în condiții de raport stoichiometric determină scăderea dimensiunii particulelor. Aplicând un adaos de precursor, se observă o ușoară scădere în dimensiune de la 54,5 nm la 40,1 nm. Nu în ultimul rând, proprietățile magnetice au fost influențate de condițiile de sinteză. Magnetizația de saturație a fost îmbunătățită atât de prelungirea timpului de încălzire, cât și de conținutul bogat în fier.

Un alt studiu [94] a arătat că dimensiunea și concentrația clusterelor depind de raportul precursor-agent tensioactiv și de viteza de încălzire. În acest experiment s-a utilizat pentacarbonil de fier ca sursă de fier, acid oleic ca stabilizator și dioctil eter ca solvent, variindu-se cantitatea de stabilizator folosită, respectiv viteza de încălzire. S-a dovedit că pentru aceeași concentrație de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , o scădere a concentrației de stabilizator a condus la nanoparticule mai mici. Cele mai mici particule s-au obținut folosind viteza de încălzire ridicată, în timp ce o viteză de încălzire mai lentă favorizează creșterea dimensiunii nanoparticulelor.

Recent, Toyos-Rodríguez și colaboratorii săi [95] au obținut nanoparticule superparamagnetice de magnetită cu dimensiuni ale particulelor de  $9 \pm 4$  nm și magnetizație de saturație de 65 emu/g. Aplicarea unui proces de reflux pentru încă două ore a favorizat atât creșterea dimensiunii nanoparticulelor la  $15 \pm 5$  nm, cât și a magnetizației de saturație la o valoare de 70 emu/g.

Așa cum s-a arătat mai sus, principalul avantaj al metodei îl reprezintă controlul dimensiunii și morfologiei nanoparticulelor magnetice [12]. Cu toate acestea, metoda descompunerii termice implică de obicei procese complicate și necesită de multe ori precursori toxici, care contribuie la scăderea biocompatibilității produsului final [96, 97]. De asemenea, această metodă implică timpi de sinteză lungi și temperaturi de lucru relativ ridicate [12].

### I.3.6. Metoda depunerii electrochimice

Principiul metodei electrochimice constă în aplicarea unui curent electric între unul sau mai mulți anodi și catodi, imersați într-o soluție de electrolit. În această tehnică, anodul este oxidat la specii de ioni metalici în electrolit, iar ionul metalic este redus ulterior la metal de către catod cu ajutorul stabilizatorilor [23].

S-a observat că, în general, modificările potențialului de depunere și ale compoziției electroliților pot afecta semnificativ cristalinitatea și dimensiunea particulelor [30].

Karimzadeh și colaboratorii săi [98] au aplicat metoda depunerii electrochimice, utilizând ca precursori azotat feric nonahidrat și clorură feroasă tetrahidrat. S-a aplicat un curent cu densitate de  $10 \text{ mA/cm}^2$  timp de 30 minute la o temperatură de  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nanoparticulele obținute au fost compuse din magnetită ca fază unică. Dimensiunea particulelor a fost de  $8 - 10 \text{ nm}$ , iar diametrul hidrodinamic mediu a fost  $20 \text{ nm}$ . Nanoparticulele au prezentat o magnetizație de saturație de  $71,5 \text{ emu/g}$ , o remanență mică de  $0,71 \text{ emu/g}$  și o coercivitate de  $2,15 \text{ Oe}$ .

Radisavljević și colaboratorii săi [99] au studiat proprietățile structurale și electronice, efectul de oxidare și efectul de îmbătrânire al nanopulberilor de magnetită sintetizate electrochimic. De asemenea, s-a variat densitatea curentului aplicat, dovedind astfel că o densitate mai scăzută a curentului ( $J = 200 \text{ mA/dm}^2$ ) produce nanoparticule de tipul magnetitei, în timp ce un curent aplicat cu o densitate mai ridicată ( $J = 1000 \text{ mA/dm}^2$ ) conduce la formarea nanoparticulelor de tipul maghemitei. O altă constatare a studiului a fost aceea că învelișul de oxid format relativ rapid după sinteză în probele de maghemită le protejează de oxidarea ulterioară. Oxidarea probelor de magnetită este mai lentă, iar expunerea pe termen lung la aer provoacă aglomerarea particulelor.

În studiul grupului de cercetători conduși de Manrique-Julio [100] s-a evaluat efectul a doi parametri de proces, și anume densitatea de curent și distanța dintre electrozi. S-a demonstrat că dimensiunea cristalitelor poate fi controlată prin ajustarea densității curentului, mai precis mărimea cristalitelor a crescut proporțional cu densitatea curentului. Formarea particulelor de magnetită a fost favorizată de o distanță mică între electrozi, iar pe măsură ce distanța a crescut, randamentul reacției a scăzut, până la atingerea unei valori critice de  $6 \text{ cm}$  între electrozi, după care nu a mai fost detectată prezența magnetitei.

Un alt parametru important este apa folosită în sinteză. Așa cum reiese din studiul condus de Starowicz și colaboratorii săi [101] nanoparticulele obținute sunt compuse din maghemită ca fază principală și magnetită și au o formă rotundă. Dimensiunea medie a particulelor poate fi controlată între 5 și 40 nm prin ajustarea raportului de concentrație apă-etanol. Creșterea cantității de apă determină creșterea dimensiunii particulelor.

Nanoparticulele de oxid de fier obținute de Elrouby și colaboratorii săi [3] printr-o metodă electrochimică ușor modificată, folosind un complex compus din Fe(III)-trietanolamină în mediu alcalin au prezentat proprietăți superparamagnetice. De asemenea, potențialele de depunere aplicate ( $E_d$ ) ale oxidului de fier au fost variate astfel: -1,15, -1,20, -1,25 și -1,30 V, menținând timpul de electrodepunere la 3600 s în condiții fără agitare. Diferitele potențiale aplicate au avut impact asupra compoziției fazale, formei, morfologiei și dimensiunii particulelor, respectiv asupra proprietăților magnetice. Astfel, creșterea potențialului de depunere duce la o creștere a dimensiunii particulelor de oxid de fier. Toate probele au prezentat comportament superparamagnetic, iar magnetizația de saturație a crescut odată cu creșterea potențialului de depunere.

Rahdar și colaboratorii săi [102] au sintetizat nanoparticule de magnetită prin metoda electrochimică, utilizând sulfat de fier (II) și hidroxid de sodiu în absența agenților tensioactivi sub vid. Beneficiul utilizării vidului îl reprezintă prevenția oxidării materialelor implicate în reacție, cum ar fi oxidarea ionilor hidroxil care furnizează protoni în apropierea anodului sau hidroxidul feros în prezența oxigenului poate fi parțial oxidat pentru a forma  $\text{FeOOH}$ . În condițiile date, nanoparticulele obținute au avut diametrul mediu de 27 nm, iar magnetizația de saturație de aproximativ 40 emu/g, considerabil mai mică decât cea prezentată în literatură pentru  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  în vrac ( $M_s = 92$  emu/g).

Metoda electrochimică are multe avantaje, cel mai important fiind producerea de nanoparticule pure, omogene și în cantități ridicate [103]. Cu toate acestea, metoda este destul de complicată, necesită echipament specializat precum și timpi de reacție lungi, implicând ore sau chiar zile pentru obținerea particulelor magnetice [14].

### I.3.7. Metoda sol-gel

Metoda sol-gel de sinteză a nanoparticulelor implică procesele de hidroxilare și condensare pornind de la un precursor (uzual alcoxizi de fier sau săruri) dizolvat într-un solvent adecvat (apă sau alcool). În urma reacției de hidroxilare rezultă un sol, iar în urma reacției de condensare, solul se transformă într-un gel format din rețele tridimensionale

ale oxidului metalic. Gelul este apoi supus procesului de încălzire pentru îndepărtarea solventului, după care urmează tratamentul termic necesar pentru obținerea fazei cristaline [104].

Numeroși factori influențează procesul sol-gel cum sunt: concentrația și natura precursorului utilizat, natura solventului utilizat, pH-ul mediului de reacție, temperatura, etc. [105]. În continuare sunt prezentate diverse cercetări care au demonstrat influența unor parametri și concluziile rezultate.

Studiul condus de Riaz și colaboratorii săi [106], a investigat creșterea dimensiunii nanoparticulelor de oxizi de fier în funcție de concentrația de sol folosită în metoda sol-gel (0,6 mM, 1,0 mM, 1,4 mM și 1,8 mM). S-a observat că molaritatea solului nu numai că afectează tranziția de fază de la magnetit la maghemit, dar afectează puternic și proprietățile magnetice. Concentrația scăzută are ca rezultat formarea de faze mixte de magnetită și maghemită, în timp ce o concentrație ridicată duce la formarea de magnetită pură. Magnetizația de saturație scade ușor pe măsură ce are loc conversia de fază de la magnetit la maghemit.

Importanța rolului jucat de pH-ul mediului a fost demonstrat de Shah și colaboratorii săi [107] care au preparat nanoparticule de oxizi de fier folosind diferite valori de pH: 5, 7 și 9. Din spectrele XRD s-a observat formarea de faze mixte de magnetit și maghemit la pH = 5, respectiv pH = 7. Totuși, odată cu creșterea pH-ului la valoarea 9, s-a observat tranziția de la faza mixtă la faza de magnetită pură. Mai mult, dimensiunea cristalinului a crescut de la 25 nm la 32 nm pe măsură ce valoarea pH-ului a crescut de la 5 la 9. Nanoparticulele prezintă un comportament superparamagnetic la toate valorile de pH, însă cea mai mare valoare a magnetizației de saturație s-a obținut la pH = 9.

Nanoparticule de magnetită pură cu dimensiuni de 8 nm au fost sintetizate cu succes prin metoda sol-gel ușor modificată [108], folosind acetilacetonat de fier (III) ca precursor, dizolvat în metanol și uscat în condiții supercritice de etanol. Măsurătorile magnetice au confirmat comportamentul feromagnetic al nanoparticulelor cu o magnetizație de saturație de 47 emu/g la temperatura camerei.

Takai și colaboratorii săi [109] au obținut nanoparticule de magnetită pornind de la săruri de  $\text{FeCl}_3$  și  $\text{FeCl}_2$ , studiind influența temperaturii de încălzire (200 °C, 300 °C și 400 °C) asupra proprietăților nanoparticulelor rezultate. Nanoparticulele de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  încălzite la 400 °C s-au dovedit a fi mai sferice și parțial aglomerate, cu distribuție continuă a dimensiunilor. O altă concluzie este faptul că dimensiunea nanoparticulelor de magnetită a crescut o dată cu temperatura de încălzire.

În cazul formării nanoparticulelor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pornind de la nitrat feric și bicarbonat de sodiu ca precursori, temperatura de încălzire a jucat un rol important în formarea și definirea compoziției fazale [110]. Astfel, la temperatura de 200 °C, compoziția fazală este descrisă de un amestec de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Odată cu creșterea temperaturii la 300 °C, are loc transformarea polimorfă de la maghemită la hematită. Creșterea temperaturii în continuare până la 500 °C nu mai determină modificări ulterioare, însă cristalinitatea este îmbunătățită.

Așa cum rezultă din cele descrise mai sus, metoda sol-gel oferă avantajul controlului precis al structurii și dimensiunii particulelor prin ajustarea parametrilor cheie ai sintezei [111]. De asemenea, metoda e relativ ușor de realizat și permite introducerea în sol a unor cantități mici de dopanți și dispersarea uniformă în produsul final [45]. Cu toate acestea, metoda poate fi relativ scumpă datorită materialelor necesare, presupune timpi lungi de reacție precum și tratamente termice ulterioare [111]. Nu în ultimul rând, solvenții organici utilizați pot fi nocivi pentru organismul uman [45].

### I.3.8. Metoda combustiei

Metoda combustiei și în mod particular metoda combustiei realizată în soluție este relativ nouă și a devenit tot mai utilizată în sinteza nanomaterialelor oxidice. Metoda este foarte versatilă permițând prepararea unei game largi de nanostructuri cu proprietăți controlate [7]. Metoda se bazează pe reacția exotermă auto-propagată dintre un agent oxidant (de obicei azotat al materialului dorit) și diverși agenți reducători (combustibili) ca de exemplu: uree, glicină, alanină, acid citric, glucoză, etc. Inițierea reacției de combustie are loc prin încălzirea soluției ce conține amestecul de materii prime la temperaturi sub 500°C. Datorită caracterului exoterm al reacției, în sistem se dezvoltă o temperatură ridicată ce favorizează formarea compusului dorit fără calcinarea ulterioară a acestuia. S-a stabilit [112, 113] că reacția de combustie și respectiv caracteristicile produsului finit sunt influențate de numeroși factori cum sunt: natura agentului oxidant și a combustibilului, raportul molar combustibil/oxidant, atmosfera de reacție (prezența/absența aerului), modului de inițiere a reacției, prezența unor adaosuri, etc.

Metoda combustiei din soluție este utilizată pentru prepararea unei game largi de oxizi metalici [114 - 117] dintre care oxizii de fier cu proprietăți magnetice prezintă un interes special.

Ianoș și colaboratorii săi [113] au demonstrat că atmosfera de reacție (prezența respectiv lipsa aerului) are un impact major asupra proprietăților nanoparticulelor obținute, precum compoziție fazală, dimensiunea particulelor și chiar a proprietăților magnetice. Astfel, reacțiile conduse în atmosferă de aer favorizează formarea hematitei ca fază majoritară alături de maghemită, indiferent de natura combustibilului utilizat. Acest lucru este explicat prin faptul că efectuarea reacțiilor de combustie în aer determină oxidarea rapidă a  $\text{Fe}^{2+}$  la  $\text{Fe}^{3+}$  sub influența oxigenului atmosferic. Magnetita, ca fază unică s-a obținut doar în cazul în care reacția de combustie s-a desfășurat în lipsa aerului.

În aceeași măsură, natura combustibilului folosit în reacție are o influență semnificativă asupra proprietăților nanopulberilor. Astfel, în funcție de combustibilul utilizat, dimensiunea cristalitelor a variat de la 10 nm (glucoză) la 18 nm (acid citric), suprafața specifică a pulberilor de magnetit a variat între  $56 \text{ m}^2/\text{g}$  (acid citric) și  $106 \text{ m}^2/\text{g}$  (glucoză), iar magnetizația de saturație a variat între  $55,3 \text{ emu/g}$  (glucoză) și  $59,4 \text{ emu/g}$  (zaharoză).

Studiul comparativ condus de Kulkarni și colaboratorii săi [118] a arătat o îmbunătățire a dimensiunii particulelor obținute prin metoda combustiei ( $20 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$ ), comparativ cu metoda co-precipitării ( $35 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$ ).

Deraz și Alarifi [119] au investigat impactul folosirii a diferite rapoarte combustibil (glicină):azotat feric asupra fazelor cristaline, a dimensiunii cristalitelor, a proprietăților morfologice și magnetice ale nanoparticulelor. Astfel, s-a observat că pentru rapoarte glicină:azotat feric de 0,5 respectiv 4 s-a obținut  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ca fază unică, cu dimensiunea cristalitelor de 34 respectiv 50 nm, în timp ce pentru rapoarte glicină:azotat feric de 1 respectiv 2 s-a obținut  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (cu dimensiunea cristalitelor de 35 respectiv 38 nm) alături de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (cu dimensiunea cristalitelor 32 respectiv 35 nm). O remarcă relevantă este că amestecurile care conține nanoparticule de hematită / maghemită au condus la proprietăți magnetice mai bune datorită prezenței cristalitelor de maghemită.

În ultimul timp s-a investigat inițierea reacției de combustie cu ajutorul microundelor. Rezultatele obținute au demonstrat că unele caracteristici ale nanopulberilor de oxid de fier, cum sunt: compoziția fazală, suprafața specifică sau proprietățile magnetice sunt influențate de modul de inițiere (convențional sau cu ajutorul microundelor) al reacției de combustie.

Manikandan și colaboratorii săi [120] au obținut nanoparticule de oxizi de fier prin metoda combustiei folosind inițierea convențională, cât și cea asistată de microunde, plecând de la azotat de fier și uree ca precursori. Materiile prime au fost dizolvate în apă

distilată, transferate în creuzete de silice și plasate într-un cuptor cu aer respectiv într-un cuptor cu microunde. Ambele probe au prezentat o cristalinitate bună, cu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ca fază unică, însă nanoparticulele preparate în cuptorul cu microunde prezintă o suprafață specifică mai mare ( $71,43 \text{ m}^2/\text{g}$ ), o dimensiune medie a particulei mai mică (15 - 20 nm) și o magnetizație de saturație mai mică ( $29,93 \text{ m}^2/\text{g}$ ) în comparație cu proba preparată prin încălzire convențională.

Ahmed și colaboratorii săi [121] au realizat un studiu prin care au comparat metoda combustiei cu cea a co-precipitării, pornind de la cantități stoichiometrice de azotat feric și sulfat feros, amestecate cu un raport molar de  $\text{Fe}^{3+}$  la  $\text{Fe}^{2+}$  de 2:1, dizolvate în apă deionizată și agitate timp de 5 min. Metoda combustiei a fost condusă folosind acid citric și/sau glicină pe post de combustibili, iar reacția a fost inițiată pe o plită de încălzire respectiv într-un cuptor cu microunde, în atmosferă de aer. Rezultatele obținute arată că datorită realizării reacțiilor în prezența aerului, nanoparticulele obținute sunt caracterizate de un amestec de magnetită cu hematit: proba obținută prin inițierea combustiei în câmp cu microunde prezintă cel mai mic procent de hematită (20 %), probele realizate prin metoda combustiei convențională au un procent mai ridicat (30-40 %), în timp ce proba obținută prin co-precipitare conține cel mai însemnat procent (95 %). Prin urmare, nanoparticulele au prezentat proprietăți în acord cu faza obținută, și anume probele cu conținut ridicate de magnetită au relevat proprietăți mai bune (dimensiunea particulelor de 52 nm, suprafața specifică BET de  $47,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Metoda combustiei este considerată ca fiind cea mai inovatoare strategie de sinteză a compușilor oxidici [7].

Aceasta este o metodă simplă, prietenoasă cu mediul și necesită reactivi puțini și ieftini. Prin utilizarea metodei combustiei se economisește timp și energie în comparație cu alte metode, în special pentru prepararea oxizilor metalici care pot fi adaptați cu ușurință pentru aplicații extinse [122].

#### **I.4. Acoperirea, stabilizarea și funcționalizarea nanoparticulelor magnetice**

Deși nanoparticulele magnetice de oxizi de fier prezintă multe avantaje și pot fi folosite într-o multitudine de aplicații, una dintre provocări este tendința de aglomerare a nanoparticulelor pure de oxid de fier din cauza raportului mare dintre suprafață și volum, precum și a atracției dipol-dipol magnetic între particule, ducând la instabilitatea acestora



după perioade lungi de timp [123]. Mai mult, nanoparticulele magnetice tind să-și piardă proprietățile magnetice atunci când intervine procesul de oxidare [36].

Acoperirea nanoparticulelor magnetice este vitală pentru a îmbunătăți stabilitatea coloidală, stabilitatea fizică a particulelor, precum și activitatea superficială, proprietățile fizico-mecanice și biocompatibilitatea acestora [111]. În acest mod crește dispersabilitatea nanoparticulelor în apă și posibilitatea funcționalizării pentru conjugarea ulterioară cu molecule bioactive sau liganzi în vederea sistemelor de livrare țintită sau pentru obținerea nanoparticulelor multifuncționale [32].

Selectarea materialului pentru acoperirea adecvată a particulelor este un pas important care joacă un rol crucial în viitoarele aplicații. De exemplu, în domeniul biomedical, nanoparticulele acoperite trebuie să asigure stabilitatea coloidală și livrarea țintită, să prelungească circulația în fluxul sanguin, să interacționeze cu diferite celule și să influențeze distribuția nanoparticulelor în țesutul celular [124]. Pe de altă parte, în unele aplicații pentru remedierea mediului, acestea trebuie să fie superhidrofobe și capabile să interacționeze cu uleiurile în vederea îndepărtării acestora de pe suprafața apoasă [125].

Acoperirea nanoparticulelor poate fi realizată utilizând două tipuri de materiale:

- materiale organice: dextran, carboxidextran, chitosan, alginat, acid oleic și polimeri precum alcool polivinilic (PVA), polietilen glicol (PEG), polidopamină (PDA), polizaharidă, polietilenimină, polivinilpirolidonă (PVP), polianilină (PANI) respectiv
- materiale anorganice:  $\text{SiO}_2$ , carbon, metale anorganice (de exemplu, aur, argint), nemetale (de exemplu, grafit) sau sulfuri/oxizi metalici [32, 111].

Aceste materiale acționează ca stabilizatori prin legarea covalentă de nanoparticule și permit acestora să posede o susceptibilitate magnetică ridicată [5].

Proprietățile mecanice, biocompatibilitatea și stabilitatea chimică la temperatura camerei a polimerilor au condus la cercetări interesante în diferite domenii ale științei și tehnologiei cu aplicații specifice în materiale structurale și/sau senzori electrochimici sau biologici, celule solare și dispozitive electronice [126]. Nanoparticulele de oxid de fier acoperite cu polimeri rămân stabile steric chiar și în medii complexe și prezintă proprietăți excelente, cum ar fi suprafață mare, densitate scăzută și stabilitate chimică ridicată [127].

Polietilen glicolul (PEG) este unul dintre cei mai folosiți stabilizatori dintre materialele organice în special în domeniul biomedical deoarece este non-toxic, foarte

hidrofil, fără potență imunogenă, protejează miezul magnetic de mediul biologic și de coroziune și îmbunătățește bio-conjugarea și biocompatibilitatea [128].

Încapsularea în silice previne interacțiunile dintre nanoparticulele magentice și în consecință asigură o dispersie uniformă. Aceste caracteristici sunt esențiale pentru o performanță eficientă în majoritatea aplicațiilor unde particulele trebuie să prezinte magnetizație ridicată, să fie stabile împotriva oxidării și, cel mai important, să rămână neagregate [129]. În plus, silicea mezoporoasă este în general considerată biocompatibilă și se poate descompune în organism prin dizolvare lentă [130].

Acidul oleic este un surfactant excelent și este utilizat pe scară largă pentru a acoperi nanoparticulele de ferită. Grupările -COOH ale acidului oleic au o afinitate mare pentru atomii de Fe ai oxidului de fier [127]. Acoperirea cu acid oleic stabilizează nanoparticulele în solvenți organici, rezultând nanoparticule de oxid de fier foarte uniforme, monodisperse și biocompatibile [131].

Acoperirile folosind carbon sunt de mare interes datorită mai multor avantaje, precum o bună stabilitate chimică și termică, o conductivitate electrică intrinsecă ridicată și o barieră eficientă de oxidare ce previne coroziunea materialului magnetic. În plus, atunci când se folosește carbon hidrofil se obțin materiale cu dispersabilitate și stabilitate superioare [132]. Raportările din literatură privind eliminarea metalelor grele și a coloranților au demonstrat că modificarea suprafeței oxidului de fier cu cărbune activ folosind tehnica de acoperire îmbunătățește capacitatea de sorbție a acestuia [133]. Nanocompozitele de tipul  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  pot fi folosite în diverse aplicații, cum ar fi utilizarea pe post de catalizatori, supercondensatori cu electrozi, adsorbantți, materiale anodice pentru baterii de tipul litium-ion [111].

Aurul și argintul sunt cele două metale nobile care sunt folosite extensiv ca înveliș al nanoparticulelor magnetice. Nanoparticulele magnetice acoperite cu aur sunt utilizate în mod frecvent în aplicații biomedicale datorită proprietăților magnetice, optice și fototermice [134]. Magnetită acoperită cu aur a fost folosită cu succes ca anod în bateriile litium-ion [135].

Nanoparticulele acoperite cu argint au o nanostructură metalică nobilă și, datorită proprietăților lor unice, sunt aplicate în multe domenii, cum ar fi cataliză, optică, nanotehnologie și bioinginerie [136]. Recent, materialele hibride de tipul  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{Ag}$  au fost utilizate în biomedicină, datorită proprietăților antibacteriene notabile, dar și în alte aplicații ca adsorbantți, catalizatori sau ca sonde magneto-optice bifuncționale [111].

Materialele pe bază de sulfuri/oxizi metalici folosite ca înveliș al nanoparticulelor magnetice au diverse întrebuințări, de exemplu, nanocompozitele de tip  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  au o performanță fotocatalitică superioară comparativ cu cea a nanoparticulelor neacoperite [111].

Luând în considerare cele descrise mai sus, materialul potrivit pentru acoperire trebuie ales în funcție de utilizarea ulterioară a nanoparticulelor magnetice.

### I.5. Aplicații

Nanoparticulele magnetice pe bază de oxizi de fier sunt de mare interes pentru diferite domenii de cercetare, cum ar fi biotehnologie, biomedicină, fluide magnetice, imagistică prin rezonanță magnetică, hipertermie, stocare de date, precum și protecția mediului, datorită proprietăților fizice și chimice excelente [137].

Materialele care conțin nanoparticule de oxizi de fier au o capacitate electrochimică mare, respectiv o conductivitate electrică ridicată [135]. Acestea au fost folosite cu succes ca anodi pentru bateriile cu ioni de sodiu fie încorporate uniform într-o matrice poroasă de carbon [138], fie prin dopaj cu siliciu [139].

S-a dovedit [140] că nanomaterialele pe bază de magnetită sunt potrivite pentru o serie de aplicații în domeniul nanoelectronicii, cum ar fi nanosenzorii și dispozitivele de biomedicină, în special pentru analiza respirației în tratamentul pacienților cu diabet zaharat.

Catalizatori magnetici au fost fabricați pe bază de nanoparticule de maghemită [141, 142] sau hematită [143]. Un avantaj al utilizării catalizatorilor pe bază de magnetită îl reprezintă pierderea scăzută de fier prin levigare, respectând Directivele Uniunii Europene pentru evacuarea apelor tratate [141]. Un alt beneficiu este recuperarea cu ușurință a catalizatorului prin separare magnetică și reutilizarea acestuia [141].

S-a arătat [144] că eficiența celulelor solare realizate din polimeri poate fi crescută prin adăugarea de nanoparticule magnetice care absorb lumina solară și care, la rândul lor, produc purtători de sarcină electrică suplimentară atunci când energia este eliberată din nou de maghemită.

Nanoparticulele de oxizi de fier sunt materiale promițătoare în vederea tratării apelor uzate la scară industrială datorită proprietății unice pe care o posedă, și anume magnetismul care ajută în mod independent la purificarea apei, influențând proprietățile

fizice ale contaminanților din apă. Avantajele presupun cost redus, capacitate mare de adsorbție, separare ușoară și stabilitate sporită [145].

Deoarece domeniile biomedical și protecția mediului reprezintă obiectivele de studiu ale tezei, în ceea ce urmează vor fi evaluate pe larg cele mai recente cercetări și progrese din ultimii ani în aceste arii.

### **I.5.1. Aplicații în domeniul biomedical**

Nanoparticulele de oxizi de fier, precum maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) și magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) au câștigat mult interes în aplicațiile biomedicale în ultimele decenii, datorită proprietăților lor unice, cum ar fi dimensiunea mică a particulelor, variind de la 10 la 100 nm, deplasare țintită prin aplicarea unui câmp magnetic extern, biocompatibilitate, toxicitate scăzută, valori ridicate ale magnetizației de saturație, superparamagnetism [33, 37].

Administrația SUA pentru Alimente și Medicamente (FDA) a aprobat utilizarea nanoparticulelor de oxid de fier în aplicații biomedicale precum diagnosticarea cancerului, terapia prin hipertermie a cancerului și anemia cu deficit de fier [146, 147].

În aplicațiile biomedicale, majoritatea cercetărilor vizează sinteza și funcționalizarea nanoparticulelor magnetice în vederea diagnosticului medical prin imagistică, unde sunt folosite ca agenți de contrast, cât și în vederea acțiunilor terapeutice, de exemplu ca agenți terapeutici pentru hipertermia magnetică [148].

Proprietățile reglabile ale nanoparticulelor magnetice pe bază de fier împreună cu materialele de acoperire le conferă avantajul de a putea fi utilizate în imagistica prin rezonanță magnetică (MRI) ca agenți de contrast datorită faptului că se obține un contrast excelent în imagini. S-a demonstrat că îmbunătățirea contrastului depinde de dimensiunea, forma, compoziția, suprafața și proprietățile magnetice ale nanoparticulelor magnetice pe bază de fier care pot fi reglate prin metoda de sinteză și materialul de acoperire folosit [149].

Gharehaghaji și colaboratorii săi [150] au demonstrat că există o corelație între conținutul de fier și contrastului imaginii prin rezonanță magnetică, utilizând nanocompozite de tipul  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cu zeoliți de tipul NaA. În pofida valorilor ridicate ale magnetizațiilor de saturație și a celor de susceptibilitate, conținutul ridicat de fier a dus la agregarea nanoparticulelor și dispersia lor neomogenă pe suprafața zeolitului NaA. Kang și colaboratorii săi [151] au obținut valori mai mari ale performanței potențiale MRI în cazul nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  sintetizate, comparativ cu agenții de contrast  $T_2$

raportați anterior, ceea ce le face un candidat promițător pentru imagistica MR/PA in vivo a tumorilor.

Nanoparticule acoperite cu metale prețioase au fost folosite pentru detectarea cancerului. De exemplu, Zhao și colaboratorii săi [152] au demonstrat că nanoparticulele magnetice de oxizi de fier de tipul  $Fe_3O_4$  acoperite cu Au pot fi o alternativă promițătoare pentru detectarea tumorii. Nanocompozite de tipul magnetitei cu Ag au fost folosite cu succes pentru detectarea markerilor tumorali, asociați cancerului mamar, pulmonar și ovarian [153].

Hipertermia magnetică se realizează prin excitarea nanoparticulelor magnetice de oxid de fier cu curent alternativ și transformarea energiei electromagnetice în căldură. Căldura astfel generată poate fi folosită pentru a distruge celulele canceroase sau microbii patogeni [154]. Prin urmare, un factor important care determină eficiența acestei tehnici este capacitatea nanoparticulelor magnetice de a fi conduse și acumulate în zona dorită din interiorul corpului [20].

Grupul de cercetători conduși de Sadhukha [155] a demonstrat eficacitatea nanoparticulelor superparamagnetice de oxizi de fier în ceea ce privește hipertermia magnetică a cancerului pulmonar, obținând nanoparticule pe bază de magnetită inhalabile. Rezultatele au arătat o retenție tumorală a nanoparticulelor foarte bună, precum și inhibarea semnificativă a creșterii tumorii pulmonare in vivo.

De asemenea, combinarea nanoparticulelor de oxizi de fier cu molecule de medicamente în aceeași formulare s-a dovedit a fi un instrument promițător în aplicarea hipertermiei concomitent cu tratamentul de chimioterapie în tratarea cancerului [156].

Un alt domeniu de interes este eliberarea de medicamente pe baza unui sistem multifuncțional, atașat diferitelor unități ale sistemului magnetic, bazat pe nanoparticule de  $Fe_3O_4$ . Grupul de cercetători conduși de Kurczewska [157] a demonstrat livrarea și eliberarea unor agenți terapeutici cum ar fi ibuprofen, metotrexat și adamantan atașați nanoparticulelor de magnetită în mediu de pH fiziologic sau acid.

Studiul condus de Xu și colaboratorii săi [158] a dezvoltat nanoparticule de oxizi de fier foarte uniforme cu dimensiuni de 15 nm și o bună monodispersitate în fază apoasă. Aceste nanoparticule uniforme prezintă potențiale notabile pentru o livrare eficientă a genelor către celulele stem mezenchimale umane prin asistența forței magnetice, care se datorează parțial abilităților lor de a facilita absorbția celulară, precum și de a induce eliberarea rapidă a ADN-ului.

În concluzie, caracteristicile remarcabile ale nanoparticulelor de oxizi de fier oferă diverse avantaje și oportunități în domeniul biomedical. De aceea, una dintre principalele provocări ale cercetărilor este sintetizarea nanoparticulelor cu proprietăți compatibile acestor aplicații.

### I.5.2. Aplicații în domeniul protecției mediului

Nanoparticulele magnetice de oxizi de fier au fost folosite cu succes în numeroase aplicații pentru îndepărtarea ionilor metalelor grele din apele reziduale [159, 160]. De exemplu, Jorge și colaboratorii săi [161] au demonstrat că nanoparticulele magnetice obținute prin sinteză electrochimică au avut o eficiență de adsorbție de 80 % în ceea ce privește ionii de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  respectiv  $\text{Cu}^{2+}$  din soluții apoase în mediu alcalin (pH = 8). În ceea ce privește adsorbția ionilor de  $\text{Cr}^{6+}$  eficiența a crescut până la 90 % în mediu acid.

Într-un alt studiu [162] s-a raportat eliminarea fosfatului din apele uzate de canalizare cu un randament de 95 % în primele 5 minute, respectiv de 100 % în 20 minute prin utilizarea de nanoparticule magnetice. În plus, în același experiment s-a dovedit că materialul poate fi regenerat și reutilizat de minimum 5 ori consecutiv.

Covaliu și colaboratorii săi [163] au obținut materiale nanohibride pe bază de maghemită și poli-dl-alanină și au stabilit eficiența acestora de a îndepărta ionii de Cd (II) din apele uzate. Aceste materiale au dovedit potențialul de a fi utilizate ca materiale multifuncționale cu costuri reduse și eficiență ridicată, precum și de a fi aplicate ca adsorbanți, demonstrând o afinitate ridicată pentru Cd (II).

În studiul condus de Qureashi și colaboratorii săi [164] s-au sintetizat nanoparticule de magnetită acoperite cu citrat care au demonstrat o selectivitate ridicată pentru adsorbția ionilor de  $\text{Pb}^{2+}$ . Kumari și colaboratorii săi [165] au confirmat eficiența în eliminarea cu succes a  $\text{Pb}^{2+}$ , precum și a  $\text{Cr}^{6+}$  din apă la pH-urile optime de 4, respectiv 5 utilizând ca adsorbant nanosfere mesoporoase, goale în interior, preparate prin metoda solvothermală.

As(III) este un alt element toxic pentru mediul înconjurător și dificil de eliminat din apele reziduale. Adsorbantul magnetic pe bază de magnetită propus de Navarathna și colaboratorii săi [166] permite adsorbția facilă a As(III) și recuperarea ulterioară a materialului. În timpul și după adsorbția As(III) pe  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , porțiuni de As (III) sunt transformate în As(V), mai puțin toxic, prin reacții redox. De asemenea, concentrațiile de

As(III) din mai multe probe de apă uzată tratată, care conțin o varietate de alți contaminanți, au fost remediate sub limita de toleranță a OMS de 0,2 mg/L.

Un alt studiu [167] a relevat o eficiență ridicată (74 %) pentru adsorbția  $Hg^{2+}$  din apă chiar și la niveluri de contaminanți de până la 50  $\mu g/l$ , folosind particule de magnetită acoperite cu silice.

Lakshmanan și colaboratorii săi [168] au investigat influența nanoparticulelor de oxizi de fier asupra microorganismelor prezente în apele de suprafață din lacuri. Rezultatele au arătat că nanoparticulele magnetice pe bază de oxizi de fier ar putea reduce turbiditatea apei chiar și în probele de apă cu turbiditate scăzută. Reducerea conținutului microbial cu o eficiență de 98 % a fost observată la 37 °C și o reducere de peste 90 % a fost observată la temperatura camerei, respectiv la 30 °C în comparație cu probele netratate din apele de suprafață.

Numeroase eforturi au fost depuse în încercarea de a identifica proprietățile necesare materialelor magnetice pentru a dobândi o eficiență ridicată ca adsorbanti ai uleiului rezidual, care reprezintă o mare amenințare pentru ecosistemele marine și sănătatea umană [169-171]. Nanoparticulele magnetice au demonstrat un comportament excepțional ca superadsorbant separabil magnetic și reciclabil pentru îndepărtarea și recuperarea poluanților de mediu, precum uleiuri, fenoli, coloranți și hidrocarburi [172]. Pe lângă eficiența remarcabilă de colectare a uleiurilor reziduale, un alt avantaj este costul redus al materialelor, în comparație cu tehnicile disponibile [173 - 175].

Un alt domeniu intens studiat a fost îndepărtarea coloranților anionici [176], respectiv cationici [177] din soluții apoase cu ajutorul materialelor pe bază de oxizi de fier. Astfel, a fost studiată îndepărtarea prin adsorbție a roșului Congo, un colorant textil cancerigen, din soluții apoase cu ajutorul nanoparticulelor pe bază de maghemită [178]. S-a demonstrat că nanoparticulele pe bază de maghemită au o capacitate de adsorbție relativ mare (208,33 mg/g) în comparație cu alte materiale.

Rezultatele obținute [179] pentru eliminarea a doi coloranți anionici (acid oranj 7 și acid albastru 129), respectiv doi coloranți cationici (albastru de metilen și rodamină 6G) din ape reziduale folosind nanocompozite de tipul oxizi de fier/ carbon au fost evaluate din punct de vedere al pH-ului soluției, al dozei de adsorbant utilizat și al timpului necesar procesului de adsorbție. Abilitatea ridicată de adsorbție, capacitatea excelentă de separare, timpul scurt de echilibru și stabilitatea ridicată indică faptul că aceste materiale pot fi luate în considerare ca adsorbanti excelenți pentru îndepărtarea coloranților din apele uzate.

## II. Determinări experimentale

Tematica abordată în teza de doctorat intitulată „**Materiale cu proprietăți controlate pe bază de nanoparticule magnetice utilizate în terapia cancerului și în protecția mediului**” se referă la sinteza unor nanoparticule magnetice, cu proprietăți reglabile, pe bază de oxizi de fier cu scopul utilizării ulterioare a acestora atât în domeniul biomedical, cât și în domeniul tehnologic. Pentru obținerea acestor materiale s-a folosit metoda combustiei din soluție și metoda solvothermală.

Metoda combustiei din soluție implică o reacție redox exotermă, auto-propagată într-un mediu lichid, dintre un agent oxidant și un agent reducător (combustibil). Conform celor mai recente publicații în domeniu [180, 181], metoda combustiei din soluție întrunește toate condițiile impuse unei metode de sinteză fiind eficientă, versatilă, simplă, implicând timp redus de reacție (câteva zeci de secunde), costuri scăzute ale materiilor prime, consum minim de energie (nu este necesară calcinarea ulterioară a produsului de reacție), fiind în același timp prietenoasă cu mediul (produșii secundari de reacție sunt  $N_2$ ,  $H_2O$  și  $CO_2$ , gaze prietenoase cu mediul).

Versatilitatea ridicată a metodei combustiei din soluție este datorată în principal numărului mare de parametri ce pot fi modificați în scopul obținerii de materiale cu proprietățile necesare utilizării lor ulterioare. Cunoașterea detaliată și controlul amănunțit a principalilor parametri ce influențează această metodă prezintă o importanță primordială în asigurarea calității dorite a materialului sintetizat. Cei mai importanți parametri ce influențează caracteristicile produsului final sunt: tipul de combustibil utilizat, raportul dintre cantitatea de combustibil și cationul metalic, tipul de precursor metalic, condițiile în care are loc reacția (în prezența respectiv absența aerului) sau modul de inițiere a reacției de combustie [113, 118, 119, 120, 180].

Principalele proprietăți ale materialelor ce pot fi reglate prin alegerea judicioasă a acestor parametri sunt: compoziția fazală, microstructura, morfologia, textura, aria suprafeței specifice respectiv dimensiunea particulelor [118, 180].

În recenzia referitoare la metoda combustiei din soluție, Deganello și Tyagi [181] afirmă că „versatilitatea și potențialul metodei sunt limitate doar de creativitatea cercetătorilor care o folosesc astfel încât, este de așteptat ca aceasta să se dezvolte în viitor cu noi abordări și strategii”.



Prin urmare, abordarea acestei metode în cadrul tezei de doctorat în scopul obținerii de nanoparticule magnetice cu proprietăți controlate, în vederea utilizării acestora în diferite domenii este cu atât mai justificată cu cât cerințele legate de economia de energie sunt tot mai actuale.

În cadrul tezei de doctorat au fost aduse contribuții și în sinteza, prin metoda solvotermală, a feritei de mangan ( $MnFe_2O_4$ ) și a unor materiale hibride, ferită de mangan/polianilină (PANI), obținute în prezența a doi agenți tensioactivi ce nu au mai fost raportați până acum în literatură și anume: bromură de tetra-n-butilamoniu (TBAB) și respectiv Tween 80 (TW).

Originalitatea acestei lucrări constă în:

- stabilirea celor mai adecvați parametri de desfășurare a reacției de combustie (tipul de combustibil, raportul molar oxidant:combustibil, modul de inițiere a reacției) care să asigure obținerea de materiale magnetice cu proprietățile impuse de domeniul lor de utilizare;
- stabilirea corelației dintre natura surfactantului respectiv a mediului de dispersie și stabilitatea suspensiilor coloidale preparate cu nanopulberi sintetizate prin metoda combustiei;
- stabilirea influenței unor surfactanți (ce nu au mai fost investigați) asupra proprietăților electrice și magnetice ale nanopulberilor de  $MnFe_2O_4$  și a compozitelor feritei de mangan cu polianilină, obținute prin metoda solvotermală.

Importanța practică a tezei de doctorat constă în obținerea de nanoparticule magnetice pe bază de oxizi de fier cu proprietăți controlate prin ajustarea condițiilor de sinteză, ce pot fi utilizate în diverse aplicații practice.

### **II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate**

Așa cum s-a prezentat anterior, metoda combustiei din soluție permite obținerea unor materiale cu proprietăți reglate în funcție de domeniul lor de utilizare prin alegerea corespunzătoare a condițiilor de sinteză.

În acest capitol este investigată corelația dintre cei mai importanți parametri ce influențează reacția de combustie (tipul de combustibil utilizat, atmosfera în care se desfășoară reacția, raportul molar dintre cationul metalic și combustibil, modul de inițiere a reacției, influența carbonului rezidual) și proprietățile nanoparticulelor de oxid de fier rezultate.

#### **II.1.1. Influența tipului de combustibil și a atmosferei de reacție asupra proprietăților oxizilor de fier**

Tipul de combustibil utilizat și atmosfera în care se desfășoară reacția de combustie sunt printre cei mai importanți factori ce influențează proprietățile produsului de reacție.

Pentru a stabili influența acestor factori asupra proprietăților nanoparticulelor de oxid de fier s-a utilizat azotatul feric ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck)) ca sursă de fier și opt compuși organici diferiți cu rol de combustibil, iar din punct de vedere al atmosferei de reacție, sintezele au fost conduse în prezența aerului și respectiv în absența aerului.

##### **II.1.1.1. Mod de preparare**

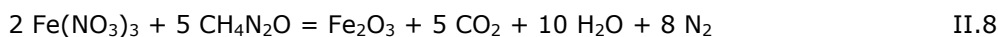
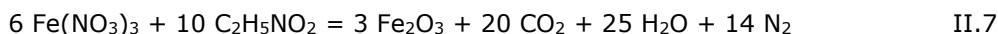
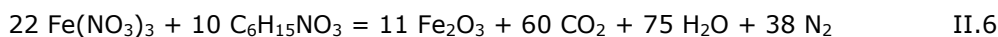
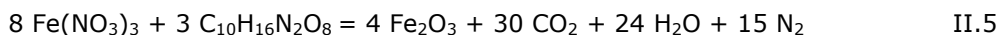
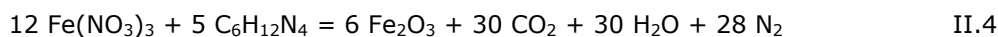
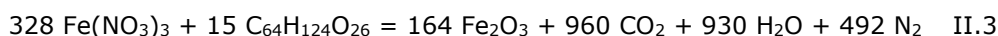
Combustibilii utilizați, compoziția probelor și condițiile de reacție sunt prezentate în tabelul II.1.

II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 51

Tabelul II.1. Compoziția probelor și condițiile de reacție

Nr. crt.	Simbol probă	Atmosfera de reacție	Combustibil	Masa de azotat feric (g)	Masa/volumul de combustibil
1	G1	A-aer	Glucoză (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> , Merck) [182, 183]	56,5600	15,7631 g
	G5 US	B-lipsă aer			
2	G2	A-aer	Acid citric (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , Merck) [182, 184]	56,5600	22,4140 g
	G6 US	B-lipsă aer			
3	G3	A-aer	Tween80 (C <sub>64</sub> H <sub>124</sub> O <sub>26</sub> , Merck) [183, 185]	56,5600	7,8 mL
	G7 US	B-lipsă aer			
4	G4	A-aer	Hexametenetetramină, HMTA (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> , reactiv) [184, 185]	56,5600	8,1778 g
	G8 US	B-lipsă aer			
5	A6	A-aer	Acid etilendiaminotetraacetic, EDTA (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Loba-Chemie) [186, 187]	56,5600	15,3431 g
	G17	B-lipsă aer			
6	G26 US	A-aer	Trietanolamină, TEA (C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> , Reactivul) [188, 189]	56,5600	8,45 mL
	G19 US	B-lipsă aer			
7	G56	A-aer	Glicină (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> , Fluka) [190]	56,5600	17,5163 g
	G56b	B-lipsă aer			
8	G53	A-aer	Uree (CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O, Merck)	56,5600	21,021 g
	G53b	B-lipsă aer			

Dozarea materiilor prime s-a făcut considerând că produsul de reacție este maghemita, iar raportul dintre azotatul feric și combustibil este cel stoichiometric conform ecuațiilor II.1-II.8.



Reacțiile au fost conduse în prezența aerului, în capsule deschise (cazul A) respectiv în absența aerului, în baloane de sticlă de 2 L prevăzute cu robinet (cazul B) (figura II.1).



Figura II.1. Montajul utilizat pentru sinteza probelor în capsulă (în prezența aerului, A) respectiv în balon închis (în absența aerului, B).

Materiile prime dozate conform datelor prezentate în tabelul II.1 s-au dizolvat în 20 mL apă distilată pe plită la cald (80 °C) sub agitare magnetică (200 rpm).

Durata de menținere a probelor pe cuibul electric a variat între 10 și 60 de minute. Ulterior, capsula sau balonul (cu robinetul închis) au fost luate de pe cuib și lăsate să se răcească la temperatura ambiantă. Peste pulberile obținute s-a adăugat apă distilată, au fost transvazate într-un pahar Berzelius și spălate de 3 ori cu apă distilată, mojarate umed, după care au fost uscate la 70 °C în etuvă și supuse caracterizării.

#### II.1.1.2. Caracterizarea probelor

Pulberile obținute au fost caracterizate prin cele mai moderne tehnici, și anume:

- Compoziția fazală a pulberilor s-a stabilit pe baza spectrelor de difracție cu raze X, înregistrate cu un difractometru Rigaku ULTIMA IV (radiația

CuK $\alpha$ ). Dimensiunea medie a cristalitelor,  $D_{RX}$ , s-a calculat cu metoda Scherrer:

$$D_{RX} = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad \text{II.9}$$

unde,

- $D_{RX}$  = diametrul cristalitelor (nm),
- k = constantă care ține cont de forma cristalitelor (frecvent se utilizează valoarea 0,9),
- $\lambda$  = lungimea de undă a radiației (nm),
- $\beta$  = semilățimea maximului de difracție la jumătatea înălțimii (rad),
- $\theta$  = unghiul Bragg (grade), corespunzător maximului de difracție.

- Analiza termică s-a realizat pe un aparat Netzsch STA 449 C. Curbele TG și DSC au fost înregistrate în atmosferă de aer respectiv azot, cu un debit de 20 mL/min folosind creuzete de alumină. Domeniul de temperatură investigat a fost 25 – 1000 °C, la o viteză de încălzire de 10 °C/minut.
- Izotermele de adsorbție-desorbție de azot s-au înregistrat cu un aparat Micromeritics ASAP 2020, la temperatura azotului lichid. În prealabil probele au fost degazate timp de 8 ore, la temperatura de 100 °C și un vid înaintat de 6  $\mu$ m Hg. Aria suprafeței specifice,  $S_{BET}$ , a pulberilor s-a calculat prin metoda BET (Brunauer, Emmet, Teller). Volumul cumulativ al porilor, diametrul mediu al porilor și suprafața cumulativă a porilor s-au calculat din ramura de desorbție prin metoda BJH (Barrett, Joyner, Halenda).
- Spectrele în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) au fost realizate folosind un spectrometru Shimadzu Prestige-21 pe domeniul 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , folosind pastile cu KBr și rezoluție de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.1.1.3. Rezultate și discuții

Pe durata desfășurării reacțiilor de combustie, s-a observat faptul că toate reacțiile au fost de tipul arderilor mocnite, caracterizate printr-o incandescență redusă sau chiar absentă însoțită de degajarea unor volume mari de gaze. O altă constatare a fost aceea că reacțiile desfășurate în prezența aerului, în capsulă, au fost mai energice decât aceleași reacții care au avut loc în absența aerului, în balon. În figurile II.2 - II.3 sunt prezentate

imagini cu pulberile de oxizi de fier, obținute prin metoda combustiei în diferite condiții. Culoarea pulberilor variază de la negru la diferite nuanțe de maro-vișiniu.



Figura II.2. Culoarea probelor G1, G2, G3, G4, A6, G26 US, G56 și G53 obținute prin desfășurarea reacțiilor de combustie în aer.



Figura II.3. Culoarea probelor G5 US, G6 US, G7 US, G8 US, G17, G19 US, G56b și G53b obținute prin desfășurarea reacțiilor de combustie în absența aerului, în balon.

Reactivitatea amestecurilor de azotat feric și acid citric, hexametilentetramină (HMTA), glicină și respectiv uree a fost investigată pe baza comportării termice a amestecurilor precursoare azotat feric-combustibil. În acest scop s-au înregistrat curbele TG-DSC ale amestecurilor precursoare lucrând în atmosferă de aer și comparativ în atmosferă de azot.

Pentru cele 4 reacții (II.1.2, II.1.4, II.1.7 și II.1.8) s-au calculat entalpia standard de reacție, energia liberă Gibbs standard de reacție și temperatura adiabatică ce a fost comparată cu temperatura măsurată în timpul desfășurării reacțiilor în capsulă, în prezența aerului.

În figura II.4 sunt prezentate curbele TG-DSC ale amestecurilor azotat feric și: uree (figura II.4.a), glicină (figura II.4.b), acid citric (figura II.4.c), respectiv HMTA (figura II.4.d) înregistrate în prezența aerului respectiv azotului.

## II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate

55

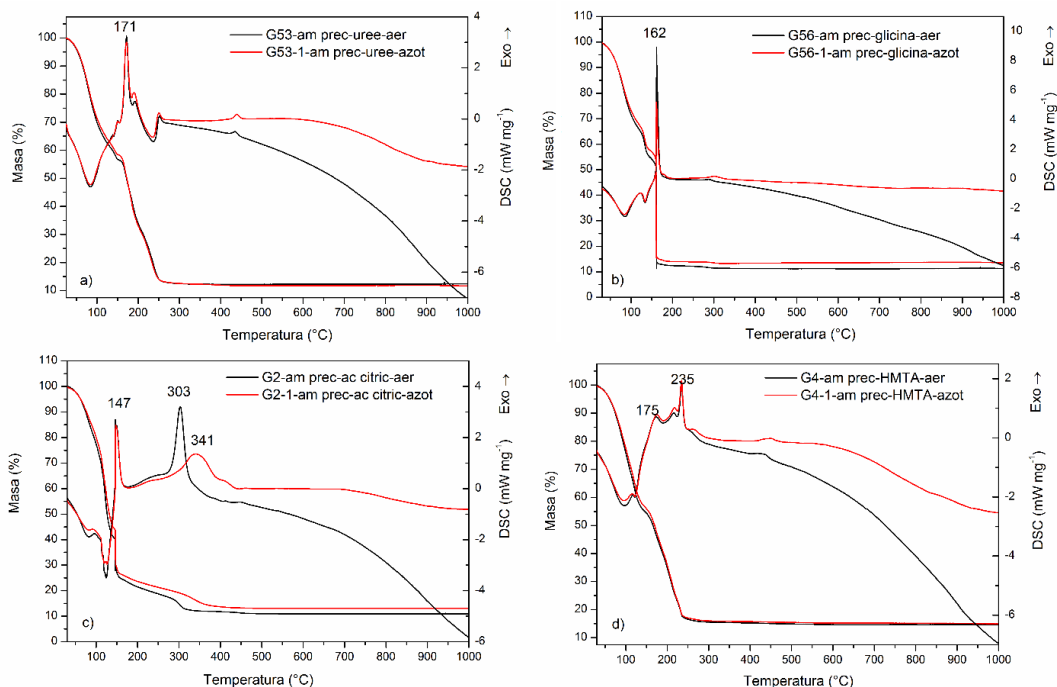


Figura II.4. Curbele TG-DSC ale amestecurilor: azotat feric și uree (a) glicină (b), acid citric (c) respectiv HMTA (d).

Curbele TG ale celor 4 amestecuri prezentate în figura II.4 indică o pierdere semnificativă de masă pe intervalul 30 - 130 °C, indiferent de atmosfera de lucru (aer sau azot) sau de combustibilul utilizat. Această pierdere de masă este corelată cu efectele endoterme indicate pe curba DSC a celor 4 amestecuri și datorate evaporării apei și descompunerii parțiale a azotatului feric. Între 130 și 180 °C, curbele DSC ale amestecurilor indică un efect exoterm, indiferent de atmosfera de lucru, însoțit de pierdere de masă pe curba TG și care este atribuit reacției redox dintre azotatul feric și combustibil.

Cel mai intens efect exoterm este evidențiat pe curba DSC la 162 °C în cazul utilizării glicinei, la 171 °C în cazul ureei și respectiv la 147 °C în cazul acidului citric. Acest efect apare foarte slab la 175 °C în cazul reacției cu HMTA (figura II.4.d). Figura II.4.c evidențiază pe curba DSC, înregistrată în aer, un efect exoterm intens la 303 °C însoțit de pierdere de masă pe cuba TG, și atribuit arderii rezidului organic rămas în urma reacției. În cazul înregistrării curbelor în azot, acest efect este situat la 341 °C, este mai puțin intens și însoțit de o pierdere mai mică de masa pe curba TG, datorită cantității mai mici de oxigen ce nu asigură o ardere intensă și completă. Curba DSC din figura II.4.d evidențiază pe intervalul 200-240 °C mai multe efecte exoterme datorate degradării

oxidative a combustibilului și însoțite de o pierdere însemnată de masă pe curba TG. Figura II.4.a evidențiază pe curba DSC un efect exoterm, fără modificare de masă pe curba TG, atât în aer cât și în azot. Acest efect este datorat transformării maghemitei în hematită. Și în cazul amestecului cu glicina se evidențiază un efect exoterm slab (atât în aer cât și în azot), situat în jur de 300 °C și atribuit de asemenea transformării de fază a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  în  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Calculule termodinamice pentru reacțiile II.2, II.4, II.7 și II.8 s-au realizat pe baza datelor din tabelul II.2.

Tabelul II.2. Date termodinamice.

Compus	$-\Delta_f H_{298}^0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$-\Delta_f G_{298}^0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$C_p = f(T)$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (aq)[191]	670,7	338,5	-
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O(c)[191]	333,1	196,8	93,1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (c)[191]	528,5	368,6	99,2
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> (c)[191]	1543,9	1236,4	-
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> (c)[191]	-125,5	-434,8	-
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (c)[192]	805,8	723,9	87,84+0,07518T (300K-700K)
CO <sub>2</sub> (g) [193]	393,521	394,39	51,128+4,368·10 <sup>-3</sup> T – 1,469·10 <sup>6</sup> T <sup>-2</sup> (298K-3000K)
H <sub>2</sub> O(g) [193]	241,856	228,61	34,376+7,841·10 <sup>-3</sup> T – 0,423·10 <sup>6</sup> T <sup>-2</sup> (298K-3000K)
N <sub>2</sub> (g) [193]	0	0	30,418+2,544·10 <sup>-3</sup> T – 0,238·10 <sup>6</sup> T <sup>-2</sup> (298K-3000K)

Entalpia standard de reacție, energia liberă Gibbs standard de reacție și temperatura adiabatică pentru reacțiile II.2, II.4, II.7 și II.8 s-au calculat cu ecuațiile II.10-II.12.

$$\Delta_r H_{298}^0 = \left[ \sum_i \nu_i (\Delta H_{298,f}^o)_i \right]_{prod.} - \left[ \sum_i \nu_i (\Delta H_{298,f}^o)_i \right]_{react.} \quad \text{II.10}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \left[ \sum_i \nu_i (\Delta G_{298,f}^o)_i \right]_{prod.} - \left[ \sum_i \nu_i (\Delta G_{298,f}^o)_i \right]_{react.} \quad \text{II.11}$$



$$-\Delta_r H_{298}^{\circ} = \int_{298}^{T_a} \sum (v_i C_{p,i}) dT \quad \text{II.12}$$

Variația entalpiei standard de reacție și a energiei libere Gibbs standard de reacție în funcție de combustibilul utilizat în cele 4 reacții este prezentată în figura II.5.

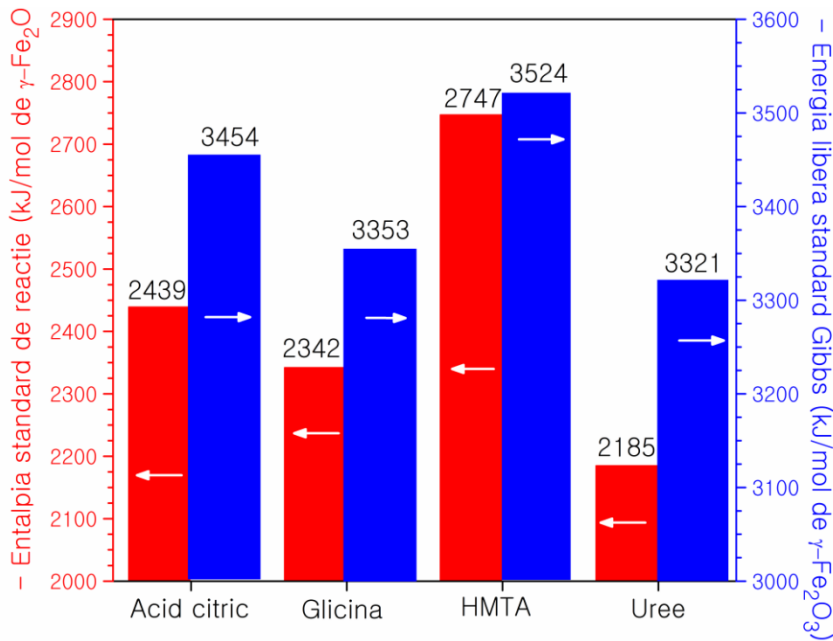


Figura II.5. Variația entalpiei standard de reacție și a energiei libere Gibbs standard de reacție în funcție de combustibilul utilizat.

Se observă că cele 4 reacții sunt puternic exoterme, cu valori destul de apropiate ale entalpiei standard de reacție, cuprinse între -2185 kJ/mol (în cazul reacției cu uree) și -2747 kJ/mol (în cazul reacției cu HMTA). De asemenea, cele 4 reacții prezintă valori negative ridicate ale energiei libere Gibbs, cuprinse între -3321 kJ/mol (în cazul reacției cu uree) și -3524 kJ/mol (în cazul reacției cu HMTA) ceea ce indică caracterul spontan al acestora, fiind favorizate termodinamic.

Temperatura dezvoltată în timpul desfășurării celor 4 reacții de combustie în capsulă, în prezența aerului, s-a măsurat cu o cameră FLIR T640. În figura II.6 se prezintă valorile temperaturii adiabatice calculate, comparativ cu valorile temperaturilor măsurate, în funcție de combustibilul utilizat pentru fiecare reacție.

Analizând valorile temperaturii adiabatice prezentate în figura II.6 se constată că cea mai ridicată temperatură, 3032 °C, este generată în cursul reacției cu HMTA, apoi 2179 °C în reacția cu glicina, 2166 °C în reacția cu acidul citric, iar cea mai scăzută temperatură, 1919 °C în reacția cu urea.

Comparând temperatura adiabatică calculată cu cea măsurată efectiv în timpul reacției de combustie (desfășurată în capsulă în prezența aerului) se constată că cea mai mică valoare se înregistrează în cazul reacției cu HMTA. Valoarea scăzută a temperaturii măsurate în acest caz indică faptul că între azotatul feric și HMTA reacția de combustie practic nu are loc. Acest lucru este confirmat de analiza termică (figura II.4.d) ce evidențiază pe curba DSC un slab efect exoterm datorat reacției redox dintre azotatul feric și combustibil, reacție ce stă la baza metodei combustiei.

În cazul celorlalți combustibili acest efect este mult mai intens comparativ cu cel înregistrat în cazul utilizării HMTA drept combustibil. Prin urmare HMTA nu este indicată a fi utilizată ca și combustibil în reacția cu azotatul feric.

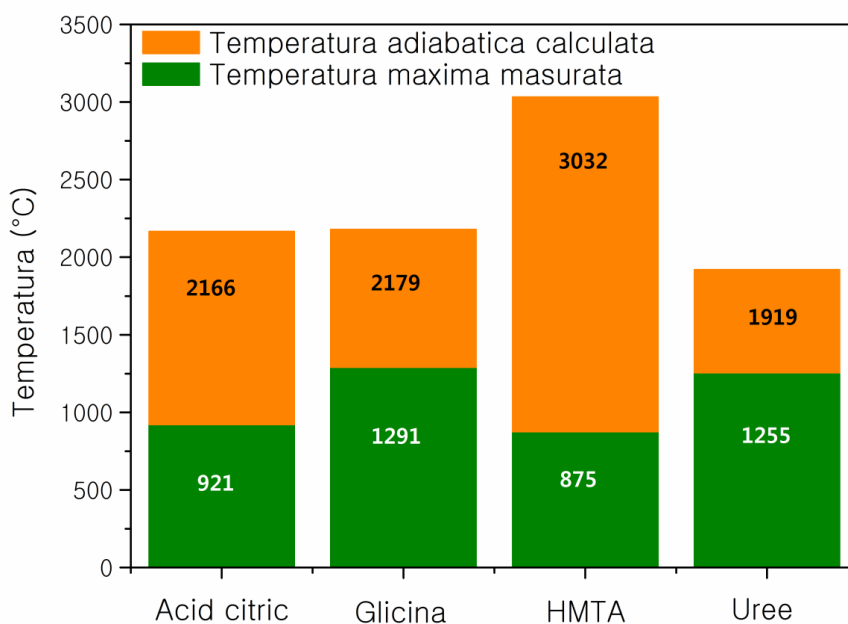


Figura II.6. Temperatura adiabatică calculată comparativ cu temperatura măsurată, în funcție de combustibilul utilizat.

II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 59

Spectrele de difracție cu raze X aferente pulberilor preparate în aer, în capsulă, coroborate cu culoarea vișinie a probelor indică faptul că faza cristalină dominantă este hematitul,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (figura II.7), alături de care se pot regăsi urme de maghemită,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

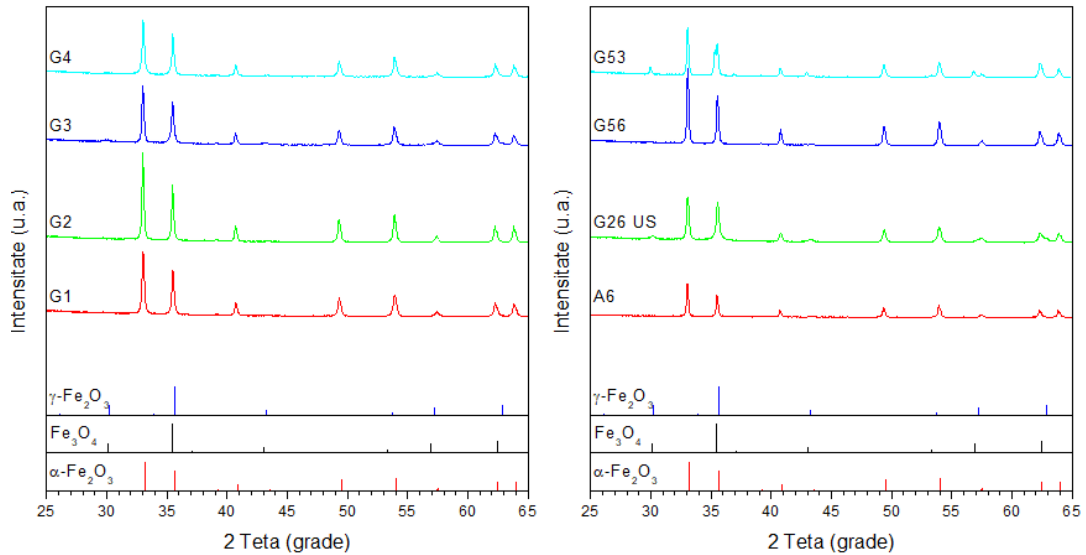


Figura II.7. Spectrele de difracție cu raze X ale pulberilor preparate în aer, în capsulă.

Prezența hematitului în probele obținute prin desfășurarea reacțiilor de combustie în capsulă (figura II.7), în prezența aerului, poate fi explicată prin faptul că oxigenul atmosferic participă la reacțiile de combustie, contribuind nu doar la realizarea unei atmosfere oxidante, defavorabilă prezenței  $\text{Fe}^{2+}$ , ci și la creșterea temperaturii din timpul combustiei, favorizând astfel transformarea polimorfă a maghemitei în hematită, care este modificarea polimorfă de temperatură ridicată a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Prezența maghemitei, în cantități mici, justifică motivul pentru care aceste pulberi sunt atrase de câmpul magnetic (tabelul II.3).

Tabelul II.3. Caracteristicile oxizilor de fier obținute prin metoda combustiei în funcție de natura combustibilului și a atmosferei de reacție.

Simbol probă	Combustibil	Atmosfera de reacție	Timp de reacție (min)	Culoarea pulberii	Compoziție fazală	D <sub>RX</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Atrasă de magnet*
G1	Glucoză	A-aer	27	Vișiniu	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	15,9	+
G5 US		B-lipsă aer	60	Negru	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7	86,0	++++
G2	Acid citric	A-aer	24	Vișiniu	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37	-	++
G6 US		B-lipsă aer	60	Negru	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	22	41,5	+++++
G3	Tween80	A-aer	14	Vișiniu închis	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	-	+++
G7 US		B-lipsă aer	60	Negru	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	29	25,0	+++++
G4	HMTA	A-aer	16	Vișiniu	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32	-	+++
G8 US		B-lipsă aer	60	Vișiniu	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	8,2	-
A6	EDTA	A-aer	19	Vișiniu	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42	-	+
G17		B-lipsă aer	38	Negru	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10	78,0	++++
G26US	TEA	A-aer	10	Maro roșcat	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	25,0	++
G19US		B-lipsă aer	10	Maro închis	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	134,3	++++
G56	Glicină	A-aer	60	Vișiniu	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (urme), Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (urme)	-	1,42	+
G56b		B-lipsă aer	60	Negru	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (urme), $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (urme)	-	1,64	+++++
G53	Uree	A-aer	60	Vișiniu	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (urme)	-	1,29	++
G53b		B-lipsă aer	60	Negru	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,45	++++

\* - nu este atrasă de magnet, + foarte slab atrasă de magnet, ++ slab atrasă de magnet, +++ moderat atrasă de magnet, ++++ puternic atrasă de magnet, +++++ foarte puternic atrasă de magnet.

În cazul pulberilor preparate în absența aerului, în balon, spectrele de difracție cu raze X coroborate cu culoarea neagră a probelor indică faptul că fazele cristaline dominante sunt maghemita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (figura II.8).

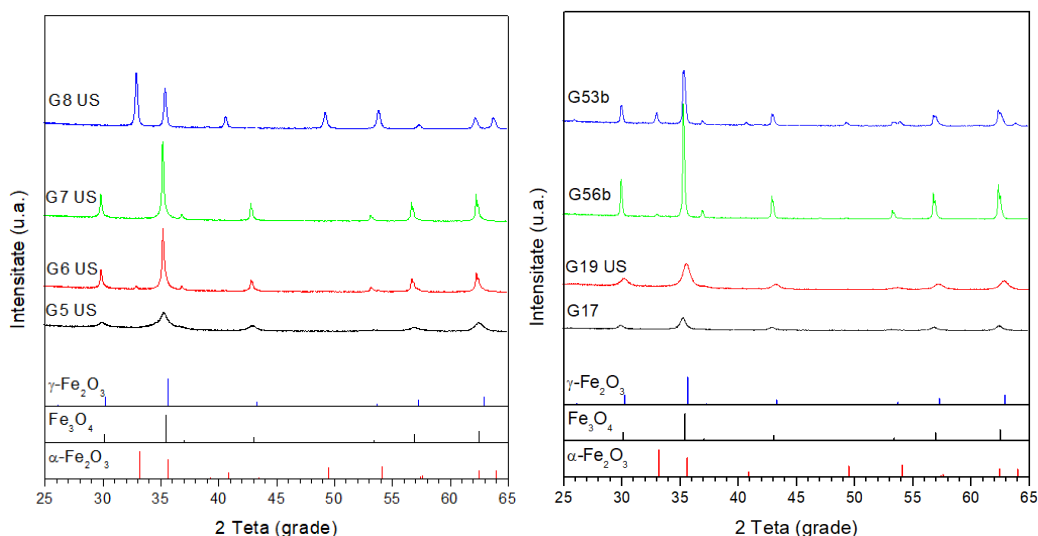


Figura II.8. Spectrele de difracție cu raze X ale pulberilor preparate în absența aerului, în balon.

Din punct de vedere al caracterului nanocristalin, se observă că probele obținute prin metoda combustiei în absența aerului prezintă cristalite cu dimensiuni mult mai mici față de probele obținute în prezența aerului (tabelul II.3). Cristalitele de maghemită/magnetită cu cele mai mici dimensiuni au fost obținute în probele preparate cu TEA (G19 US – 5 nm), glucoză (G5 US – 7 nm) și EDTA (G17 – 10 nm).

Proba preparată cu hexametilentetramină, G8 US, reprezintă o excepție, în sensul că deși a fost obținută în balon, în absența aerului, are o culoare vișinie și conține un amestec de hematită și maghemită (figura II.8).

Maghemita și magnetita au același tip de structură cristalină, cubică, iar pozițiile maximelor lor de difracție sunt foarte apropiate. De aceea decelarea celor două faze exclusiv pe baza difracției de raze X este practic imposibilă, mai ales în cazul pulberilor nanocristaline. Astfel, s-a recurs la investigații suplimentare, de tipul spectroscopiei în infraroșu cu transformată Fourier, FTIR, care să ofere informații suplimentare referitoare la compoziția fazală a acestor pulberi.

Spectrele FT-IR corespunzătoare probelor obținute prin metoda combustiei, în prezența aerului, în capsulă sunt prezentate în figura II.9.

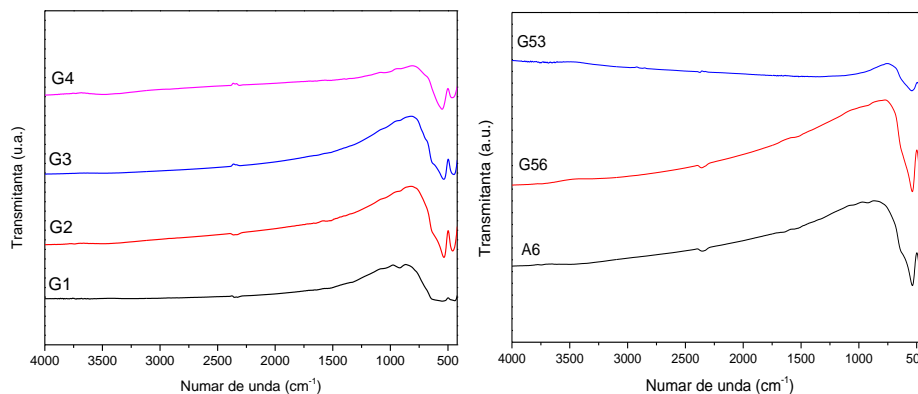


Figura II.9. Spectrele FT-IR ale pulberilor obținute prin metoda combustiei în aer, în capsulă.

Poziția benzilor de absorbție și atribuirea acestora corespunzătoare probelor obținute în prezența aerului, în capsulă este redată sintetic în tabelul II.4.

Tabelul II.4. Poziția benzilor de absorbție și atribuirea acestora corespunzătoare probelor obținute în prezența aerului, în capsulă.

Atribuire		Benzi caracteristice $\nu'$ de întindere Fe-O		Benzi caracteristice $\nu'$ întindere O-H	
Benzi de absorbție ( $\text{cm}^{-1}$ )	G1	440	550	-	-
	G2	459	534	-	-
	G3	455	536	-	-
	G4	467	552	-	3485
	A6	459	532	-	-
	G56	457	534	-	-
	G53	461	538	-	-

Spectrele FT-IR confirmă compoziția fazală stabilă prin intermediul difracției de raze X, și anume că hematita este faza dominantă în probele obținute în prezența aerului. Benzile caracteristice vibrației de întindere Fe-O din hematit sunt localizate la aproximativ  $460 \text{ cm}^{-1}$  și  $540 \text{ cm}^{-1}$ . Tendința de formare a "umărului" de la aproximativ  $670 \text{ cm}^{-1}$  indică existența în probă a maghemitei.

În ceea ce privește pulberile obținute prin metoda combustiei în absența aerului, în balon, spectrele FT-IR ale probelor sunt reprezentate în figura II.10, iar poziția benzilor de absorbție și atribuirea acestora sunt sintetizate în tabelul II.5.

II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 63

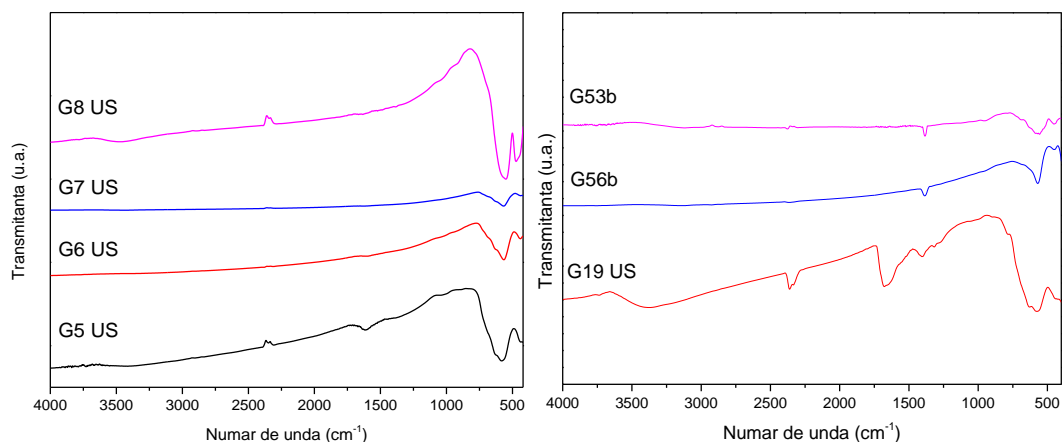


Figura II.10. Spectrele FT-IR ale pulberilor obținute prin metoda combustiei în absența aerului, în balon.

Tabelul II.5. Poziția benzilor de absorbție și atribuirea acestora corespunzătoare probelor obținute în absența aerului, în balon.

Atribuire		Benzi caracteristice $\nu'$ de întindere Fe-O		Benzi caracteristice $\nu'$ întindere O-H	
Benzi de absorbție ( $\text{cm}^{-1}$ )	G5 US	442	575	1607	3402
	G6 US	440	565	1606	-
	G7 US	442	565	-	3449
	G8 US	471	553	-	3468
	G19 US	419	581	1680	3375
	G56b	448	567	-	-
	G53b	453	557	-	-

Probele G5 US, G6 US, G7 US și G19US prezintă o bandă intensă situată la 575, 565, 565, 581  $\text{cm}^{-1}$  și o bandă foarte slabă situată în jurul valorii de 440  $\text{cm}^{-1}$  caracteristică vibrației de întindere Fe-O din magnetit. Tendința de formare a "umărului" de la aproximativ 670  $\text{cm}^{-1}$  indică existența în probă a maghemitului, ceea ce este în concordanță cu rezultate obținute prin difracție cu raze X.

Analiza spectrelor FTIR ale probelor G53b și G56b evidențiază prezența aceluiași benzi de absorbție în ambele probe. Banda situată la 557  $\text{cm}^{-1}$  în cazul probei G53b și respectiv la 567  $\text{cm}^{-1}$  în cazul probei G56b corespunde vibrației Fe-O în magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). În spectrul FTIR al probei G53b se observă un umăr situat la 690,5  $\text{cm}^{-1}$ , ce nu este sesizabil în cazul probei G56b și care atestă prezența maghemitului, într-o proporție mai mare în cazul probei G53b comparativ cu proba G56b, în conformitate cu rezultatele analizei fazale RX. Banda situată la 1384,9  $\text{cm}^{-1}$ , prezentă în spectrul FTIR al ambelor probe (G53b și G56b) este atribuită unor resturi organice rămase în probă după arderea combustibilului.

Proba G8 US reprezintă o excepție deoarece în spectrul FT-IR al probei sunt evidențiate clar benzile caracteristice vibrației de întindere Fe-O din hematit localizate la aproximativ  $470\text{ cm}^{-1}$  și  $550\text{ cm}^{-1}$ . Această probă prezintă suplimentar o bandă de absorbție specifică vibrației de întindere O-H din apă.

Analizele termice înregistrate pe pulberile obținute în prezența aerului, în capsulă nu evidențiază pierderi de masă (figura II.11). Acest lucru indică faptul că în prezența aerului au avut loc deja toate procesele exoterme și confirmă faptul că faza cristalină dominantă este hematitul deoarece din literatură [27] se cunoaște faptul că  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  este cea mai stabilă formă dintre oxizii de fier.

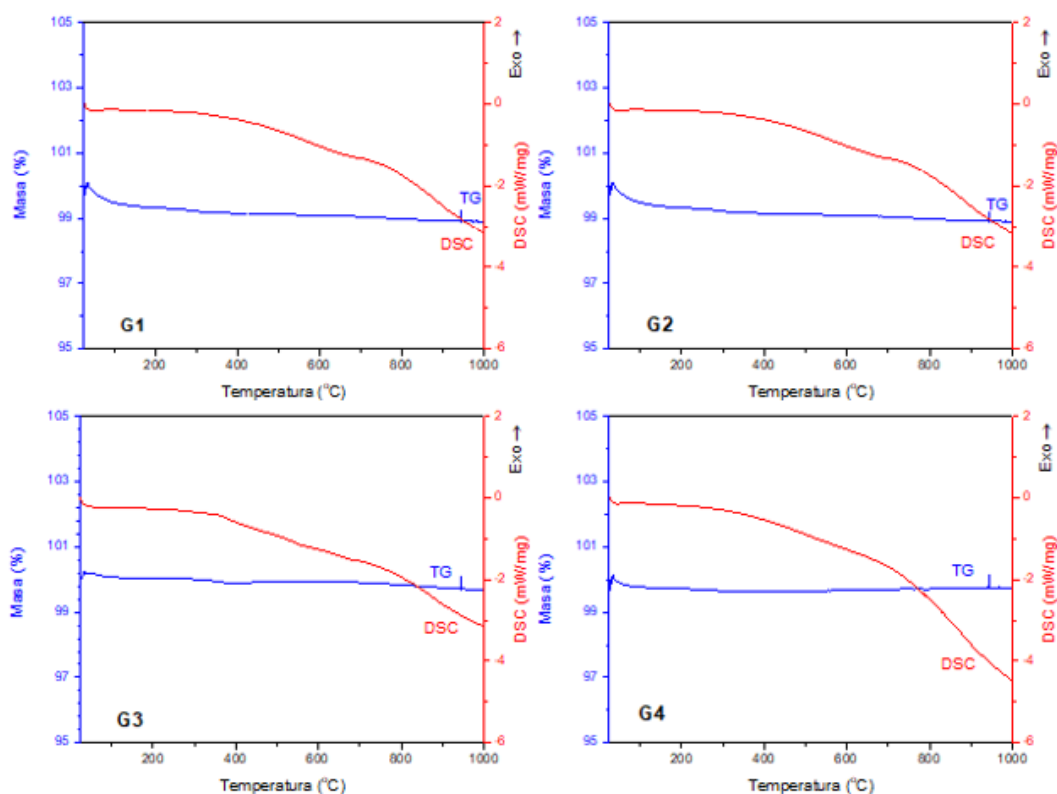


Figura II.11. Curbele TG-DSC ale probelor obținute prin metoda combustiei condusă în aer, în capsulă.



II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 65

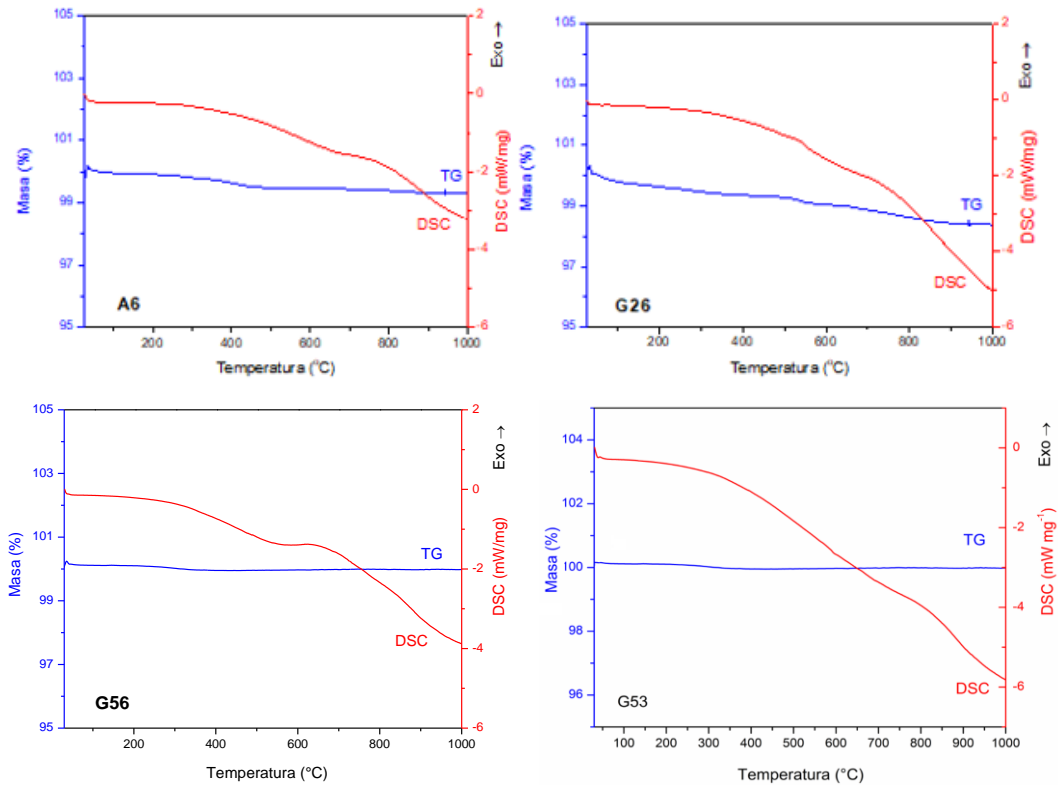


Figura II.11. continuare

Comportarea termică a probelor obținute în atmosferă controlată, în balon (figura II.12) indică faptul că până la 125 °C acestea prezintă o mică pierdere de masă care poate fi atribuită îndepărtării umidității adsorbite. Ulterior masa probei crește ușor datorită oxidării  $Fe^{2+}$  la  $Fe^{3+}$ , procesul fiind unul slab exoterm și vizibil mai ales în cazul probei G7 US (figura II.12). Această comportare accentuează ideea că din punct de vedere al compoziției fazale, probele obținute în absența aerului conțin un amestec de maghemită și magnetită.

Între 250 și 400 °C toate probele suferă o pierdere de masă care variază aproximativ între 1 și 13 %. Această scădere de masă este însoțită de un efect exoterm și se datorează oxidării carbonului rezidual, care provine din combustibilul incomplet reacționat în timpul procesului de combustie.

Transformarea polimorfă a maghemitei în hematită este evidențiată pe curbele DSC prin prezența unui slab efect exoterm, lipsit de variație de masă, care apare în jurul temperaturii de 500 °C (figura II.12). Peste această temperatură, curbele TG și DSC nu prezintă alte efecte termice sau variație de masă.

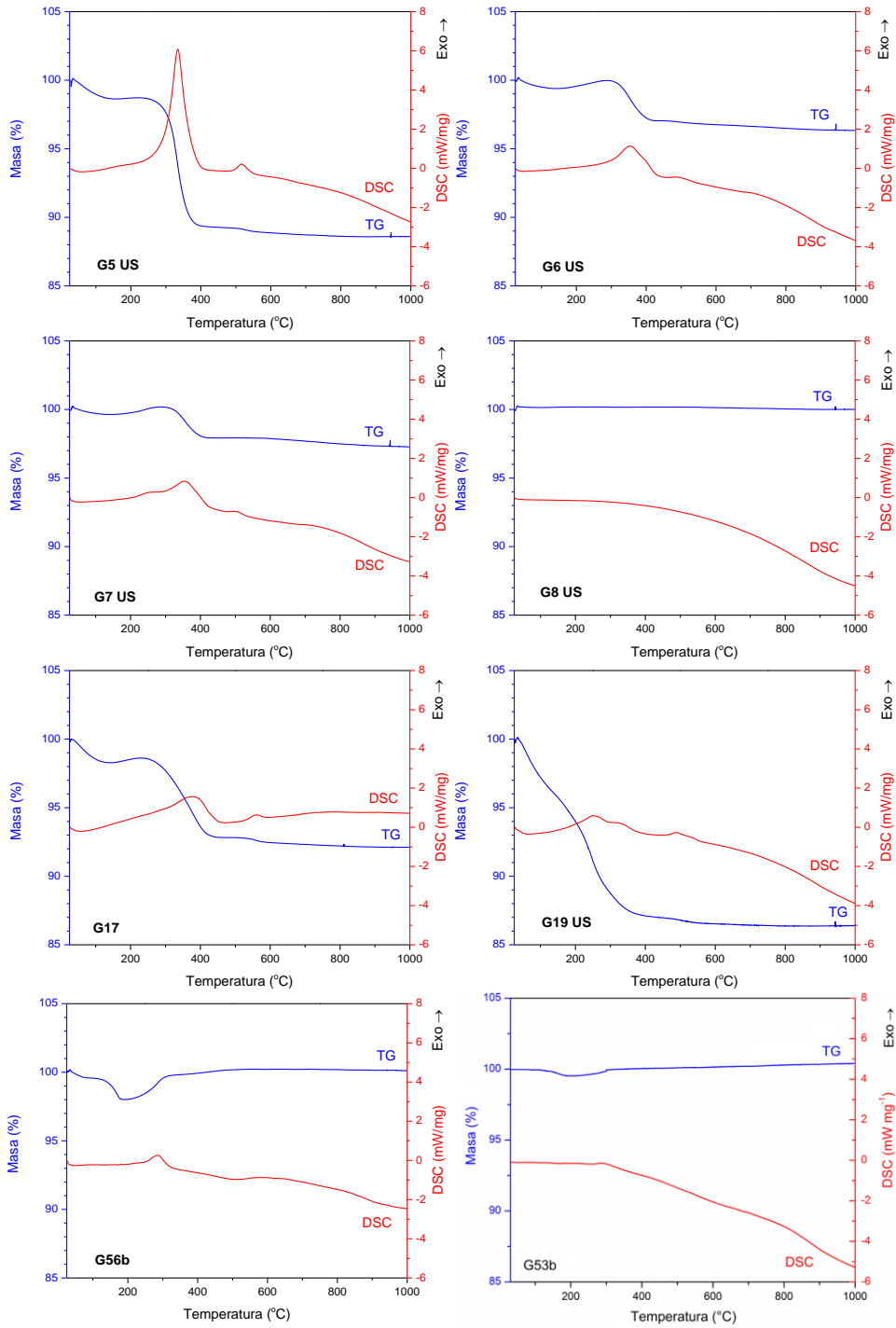


Figura II.12. Curbele TG-DSC ale probelor obținute prin metoda combustiei condusă în absența aerului, în balon.

II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 67

În cazul probei preparate cu hexametilentetramină, HMTA pe post de combustibil, indiferent de atmosfera de reacție - condusă în prezența aerului (proba G4) sau absența aerului (proba G8 US), curbele termice sunt similare și nu prezintă pierderi de masă, ceea ce confirmă concluzia că hematitul este faza cristalină dominantă.

Suprafețele specifice ale pulberilor de oxizi de fier preparate prin metoda combustiei variază în limite largi, de la 1,29 la 134 m<sup>2</sup>/g (tabelul II.3). Se remarcă faptul că pentru aceeași reacție de combustie, pulberile obținute în absența aerului au suprafețe specifice BET mai mari decât cele obținute în prezența aerului. Conform clasificării IUPAC izotermele probelor analizate sunt de tip II, având histereză de tip H3 (figura II.13).

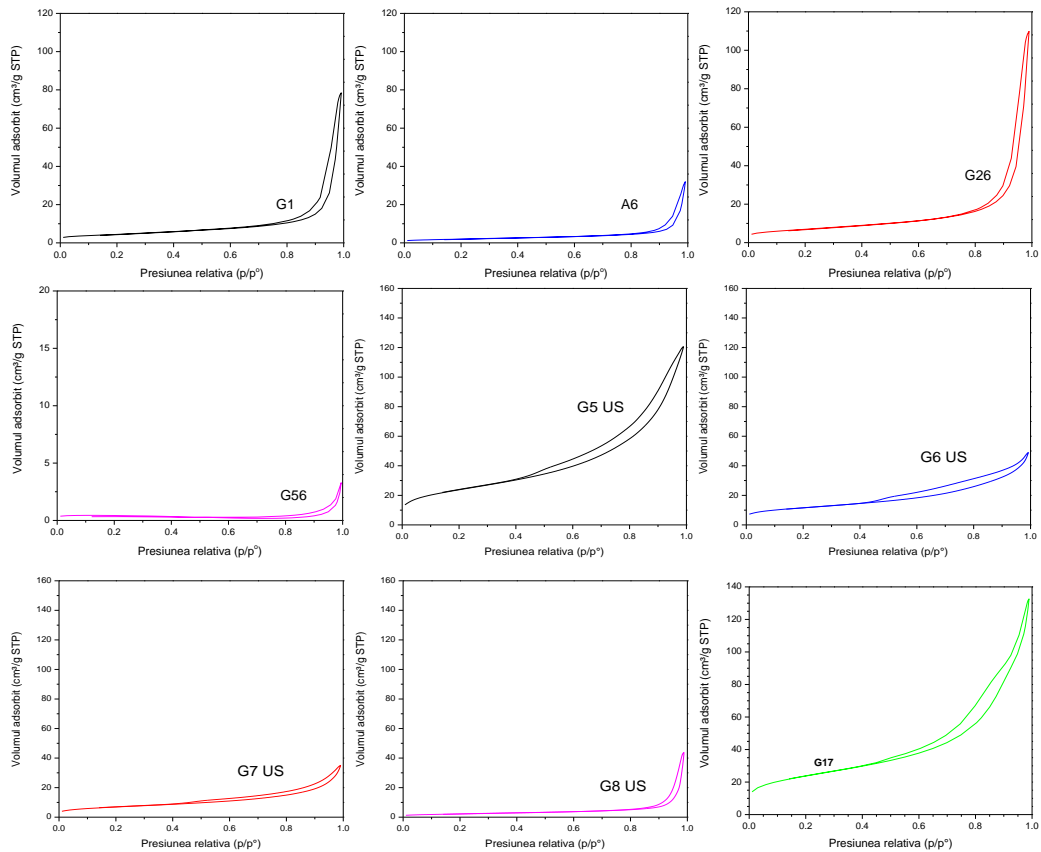


Figura II.13. Izotermele de adsorbție-desorbție ale probelor obținute prin metoda combustiei, în aer, în capsulă (G1, A6, G26, G56), respectiv în absența aerului, în balon (G5 US, G6 US, G7 US, G8 US, G17, G19 US și G56b).

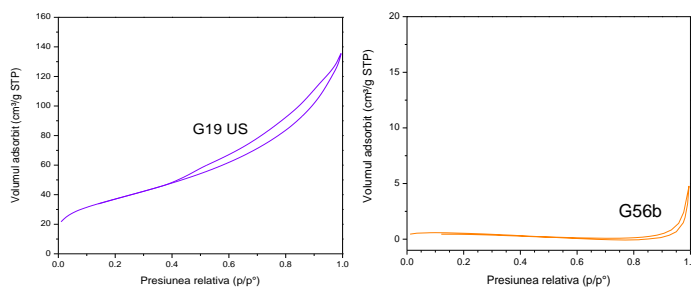


Figura II.13. continuare

Prin prisma valorilor ridicate ale suprafeței specifice BET se remarcă probele preparate în absența aerului, în balon cu ajutorul trietanolaminei (G19 US - 134 m<sup>2</sup>/g) glucozei (G5 US - 86 m<sup>2</sup>/g) și acidului etilendiaminotetraacetic (G17 - 78 m<sup>2</sup>/g).

Se remarcă faptul că ambele probe de glicină (G56 și G56b) și respectiv uree (G53 și G53b), indiferent de condițiile de sinteză se caracterizează prin valori foarte mici ale ariei suprafeței specifice BET.

#### II.1.1.4. Concluzii

S-a investigat modul în care natura combustibilului și atmosfera de lucru influențează compoziția fazală și proprietățile oxidilor de fier rezultați. În acest sens, s-au utilizat opt compuși organici diferiți cu rol de combustibil: glucoză, acid citric, Tween80, hexametilentetramină, acid etilendiaminotetraacetic, trietanolamină, glicină și uree. Reacțiile de combustie au fost conduse comparativ în prezența aerului, într-o capsulă, respectiv în absența aerului, într-un balon prevăzut cu dop de sticlă cu robinet.

Rolul atmosferei din timpul reacției de combustie asupra compoziției fazale a pulberilor rezultate este evident, în sensul că o atmosferă lipsită de aer (și implicit de oxigen) diminuează exotermicitatea reacțiilor de combustie și crește șansele de formare a maghemitei și a magnetitei în detrimentul formării hematitului.

Desfășurarea reacției de combustie în prezența aerului, în capsulă, indiferent de natura combustibilului, permite formarea hematitului,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ca fază dominantă, respectiv a maghemitei,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ca fază secundară. Pulberile de oxizi de fier preparate în atmosferă controlată, în absența aerului, prezintă un amestec între maghemită,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ca fază principală și magnetită,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ca fază secundară, indiferent de tipul combustibilului utilizat. Hexametilentetramina reprezintă o excepție, în sensul că

indiferent de atmosfera de reacție, produșii de reacție sunt aceiași: hematită respectiv hematită ca fază principală alături de maghemită ca fază secundară.

Caracteristicile oxizilor de fier au variat în funcție de natura combustibilului utilizat, dar și în funcție de atmosfera de lucru aleasă. Astfel, suprafețele specifice BET ale pulberilor obținute în absența aerului sunt mai ridicate față de cele obținute în prezența aerului și variază între 1,29 și 134,3 m<sup>2</sup>/g. Prin prisma valorilor ridicate ale suprafeței specifice BET se remarcă probele preparate în absența aerului, în balon cu ajutorul trietanolaminei (134,3 m<sup>2</sup>/g), glucozei (86 m<sup>2</sup>/g) și acidului etilendiaminotetraacetic (78 m<sup>2</sup>/g).

Din punct de vedere al caracterului nanocristalin, cea mai mică dimensiune a cristalitelor de maghemită/magnetită a fost obținută folosind trietanolamină (5 nm), glucoză (7 nm), respectiv acid etilendiaminotetraacetic (10 nm).

### **II.1.2. Influența raportului molar oxidant/combustibil asupra proprietăților oxizilor de fier**

Pe lângă natura combustibilului și atmosfera în care se desfășoară reacția de combustie, raportul molar dintre oxidant și combustibil influențează semnificativ caracteristicile pulberilor de oxid de fier, cele mai importante fiind: compoziția fazală, aria suprafeței specifice și proprietățile magnetice.

Anterior (capitolul II.1.1.) s-a demonstrat că pentru obținerea de oxizi de fier cu proprietăți magnetice (maghemită și /sau magnetită) este esențial ca reacția de combustie să se desfășoare în atmosferă controlată, în absența aerului, într-un balon închis cu robinet (figura II.1.b). Pe baza acestei constatări, influența raportului oxidant/combustibil asupra proprietăților oxizilor de fier a fost investigată conducând reacția de combustie în absența aerului în balon închis.

#### **II.1.2.1. Mod de preparare**

Combustibilii utilizați și compoziția probelor sunt prezentate în tabelul II.6.

Tabelul II.6. Compoziția probelor.

Nr. Crt.	Simbol probă	Combustibil	Masa de azotat feric (g)	Combustibil în exces (+) / deficit (-) față de raportul stoichiometric	Masa/ Volumul de combustibil
1	G9 US	Glucoză ( $C_6H_{12}O_6$ , Merck) [182]	56,5600	+900%	$15,7631 \times 10 = 157,631 \text{ g}$
2	G21 US	Acid etilendiaminotetraacetic, EDTA ( $C_{10}H_{16}N_2O_8$ , Loba-Chemie) [186]	56,5530	+100%	$15,3431 \times 2 = 30,6862 \text{ g}$
3	G29 US	Trietanolamină, TEA ( $C_6H_{15}NO_3$ , Reactivul) [188]	56,5530	+50%	$8,45 \times 1,5 = 12,675 \text{ mL}$
4	G 30 US		56,5530	-50%	$8,45 \times 0,5 = 4,225 \text{ mL}$

Materiile prime dozate conform datelor prezentate în tabelul II.6, s-au dizolvat în apă distilată pe plită la cald ( $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sub agitare magnetică (200 rpm). După finalizarea reacției de combustie, balonul cu robinetul în poziția închis a fost lăsat să se răcească la temperatura ambiantă. Peste pulberile astfel obținute s-a adăugat apă distilată și au fost transvazate într-o capsulă în care au fost mojarate manual, umed. Ulterior probele au fost supuse operației de ultrasonare, operație efectuată cu un aparat QSonica 700 (10 minute la amplitudine 100 %). După ultrasonare probele au fost spălate cu apă distilată caldă ( $60 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pe hârtia de filtru, uscate în etuvă la  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , mojarate și supuse caracterizării.

### II.1.2.2. Caracterizarea probelor

Comportarea la încălzire, compoziția fazală și suprafețele specifice ale probelor s-au investigat cu aparatura și în condițiile prezentate anterior (capitolul II.1.1.2).

Proprietățile magnetice (magnetizația de saturație –  $M_s$ , susceptibilitatea paramagnetică –  $\chi$ , momentul magnetic/ particulă –  $\mu$ ) au fost măsurate prin magnetometrie cu proba vibrantă, VSM, utilizând un magnetometru Lake Shore system 7404.

### II.1.2.3. Rezultate și discuții

Din punct de vedere al comportării probelor pe parcursul reacțiilor de combustie, toate compozițiile au fost însoțite de o degajare intensă de gaze însoțită uneori de

II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 71

incandescență. În figura II.14 sunt prezentate imagini ale probelor care au stat la baza stabilirii influenței raportului molar oxidant azotat de fier/ combustibil asupra proprietăților oxizilor de fier. Culoarea pulberilor variază de la negru la maro-roșiatic și chiar galben.

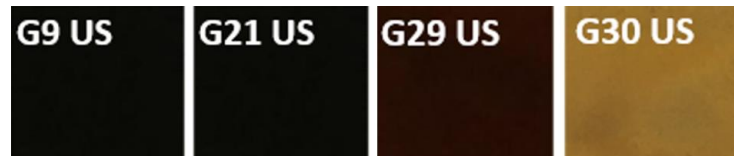


Figura II.14. Culoarea probelor obținute prin metoda combustiei cu diferite rapoarte molare.

Spectrele de difracție cu raze X (figura II.15) coroborate cu culoarea pulberilor sugerează prezența maghemitei ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) în cazul probelor preparate cu exces de combustibil.

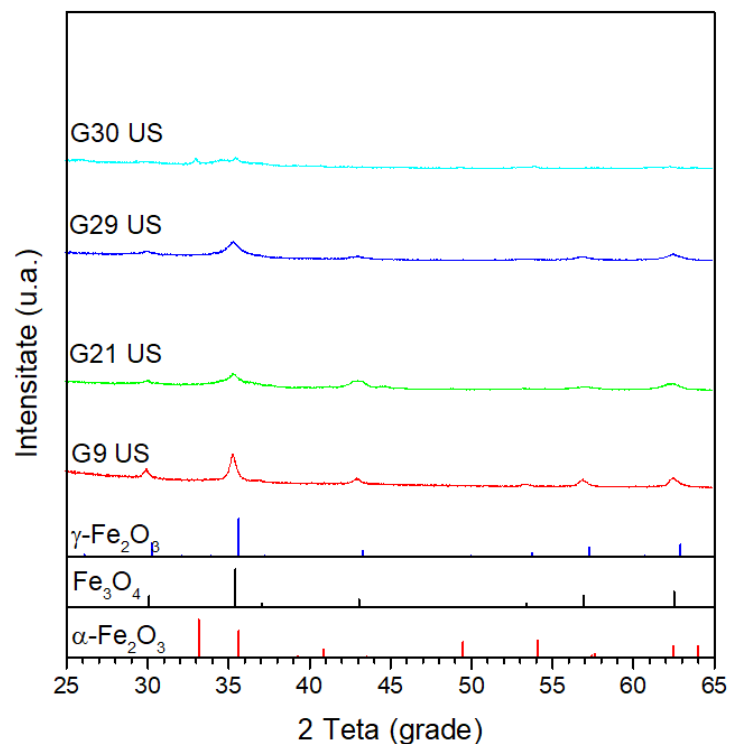


Figura II.15. Spectrele de difracție cu raze X ale probelor studiate în cadrul monitorizării influenței raportului molar azotat de fier/combustibil.

Indiferent de tipul combustibilului utilizat, glucoză (G9 US), EDTA (G21 US) sau TEA (G29 US) prezența acestuia în exces contribuie la realizarea unei atmosfere mai

reducătoare care determină într-o oarecare măsură reducerea parțială a  $\text{Fe}^{3+}$  la  $\text{Fe}^{2+}$ . În aceste condiții este foarte plauzibil ca în probele rezultate, alături de maghemită să existe și magnetită ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), dar și resturi amorfe provenite din degradarea parțială a combustibilului utilizat în exces.

Utilizarea unui deficit de combustibil, așa cum este spre exemplu proba G30 US, nu asigură formarea  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sau  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . În acest caz pulberea care rezultă este practic amorfă și nu este atrasă de magnet.

Întrucât maghemita și magnetita au același tip structural, iar spectrele lor de difracție cu raze X sunt foarte asemănătoare, punerea în evidență a celor două faze necesită informații suplimentare, precum spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier, FTIR. Spectrele FT-IR pentru probele obținute prin metoda combustiei sunt prezentate în figura II.16.

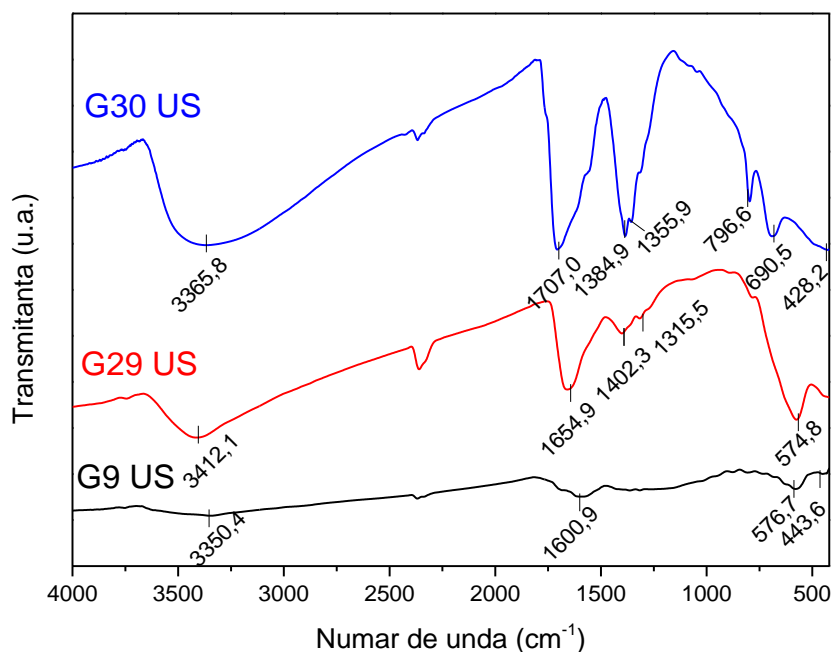


Figura II.16. Spectrele FT-IR ale probelor obținute cu diferite rapoarte molare.

Condițiile de sinteză furnizate de glucoză în cazul probei G9 US duc la apariția unor benzi de absorbție la număr de undă de  $576\text{ cm}^{-1}$  ce indică formarea magnetitei. Această probă mai prezintă o bandă de absorbție în jurul valorii de  $1600\text{ cm}^{-1}$  ce poate fi atribuită vibrației de întindere O-H.



Pe spectrul FT-IR al probei G29 US este evidențiată foarte clar o bandă de absorbție localizată la  $574,8 \text{ cm}^{-1}$  specifică vibrației de întindere Fe-O din magnetită. Benzile de absorbție specifice vibrației de întindere O-H din apă sunt localizate în jurul valorii de  $1650 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  printr-o bandă bine evidențiată, dar nu foarte pronunțată, respectiv în jurul valorii de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  reprezentată de o bandă largă. La  $1402,3 \text{ cm}^{-1}$ , poate fi semnalată o bandă slabă ca intensitate, ea datorându-se resturilor organice rămase în urma reacției de combustie caracteristică vibrației de întindere C-H.

Proba G30 US este o excepție deoarece condițiile de sinteză nu duc la formarea magnetitei, dar prezența unei benzi nu foarte intense la  $690 \text{ cm}^{-1}$  ar putea indica totuși formarea maghemitei în cantități reduse. Benzile intense și bine evidențiate din spectru probei G30 US sunt localizate la  $1707 \text{ cm}^{-1}$  cu atribuire corespunzătoare vibrației de întindere C=O și la  $1384 - 1355 \text{ cm}^{-1}$  corespunzător vibrației de întindere C-H, iar banda îngustă și slabă ca intensitate din jurul valorii de  $796 \text{ cm}^{-1}$  poate fi încadrată ca vibrație de întindere C-C.

Analizele termice ale probelor obținute cu diferite rapoarte molare azotat de fier/ combustibil sunt prezentate în figura II.17.

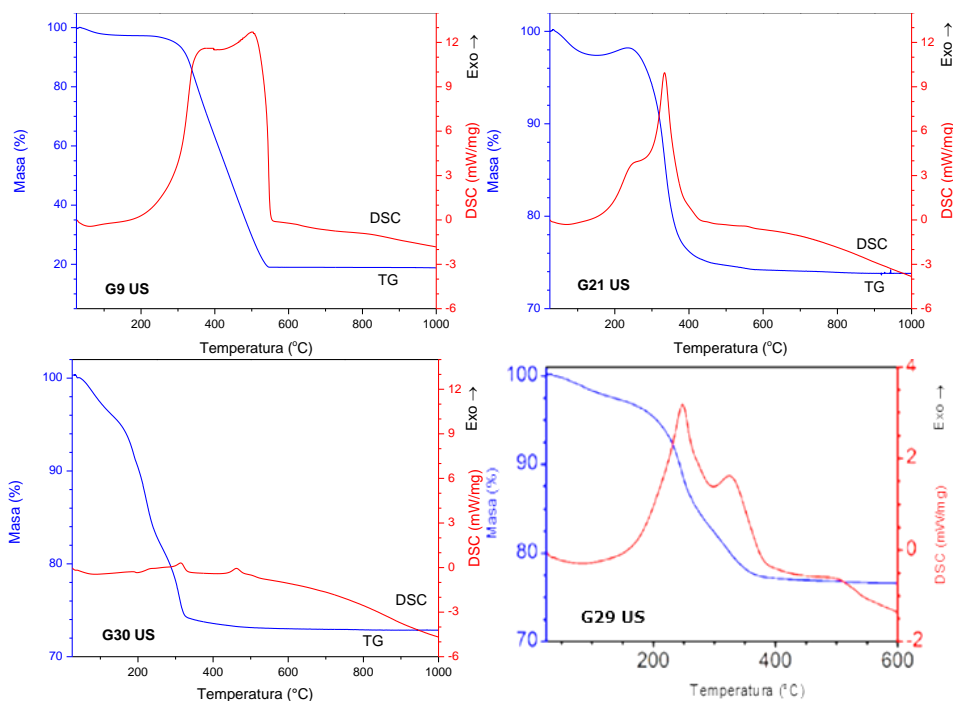


Figura II.17. Curbele TG-DSC ale pulberilor preparate cu diferite rapoarte molare azotat de fier/ combustibil.

Până la temperatura de 125 °C, toate probele sunt caracterizate de o mică pierdere de masă (aproximativ 4 %), care poate fi atribuită îndepărtării umidității adsorbite. Umărul exoterm vizibil în cazul probei G21 US (255 °C) ar putea fi corelat cel mai probabil cu prezența magnetitei care se oxidează la maghemită concomitent cu o creștere ușoară de masă, procesul fiind absent în cazul probelor G9 US, unde masa se menține constantă până la temperatura de 300 °C, respectiv G30 US, unde masa continuă să scadă până la temperatura 325 °C.

Utilizarea unui exces de combustibil contribuie la creșterea conținutului de carbon rezidual. Spre exemplu, în cazul probelor preparate cu exces de combustibil (G9 US, G21 US), îndepărtarea oxidativă a carbonului rezidual se realizează pe intervalul de temperatură 250 – 550 °C (proces exoterm), fiind însoțită o pierdere de masă pe curba TG și corelată cu proporția de exces adăugată. Astfel, în cazul probei G9 US cu exces de combustibil 900 %, pierderea masă este de 81,5 %, iar în cazul probei G21 US cu exces de combustibil 100 %, pierderea este de 23,7 %.

Izotermele probelor obținute cu diferite rapoarte molare azotat de fier/ combustibil pot fi încadrate ca fiind de tip II, cu histereză H3 și sunt reprezentate în figura II.18.

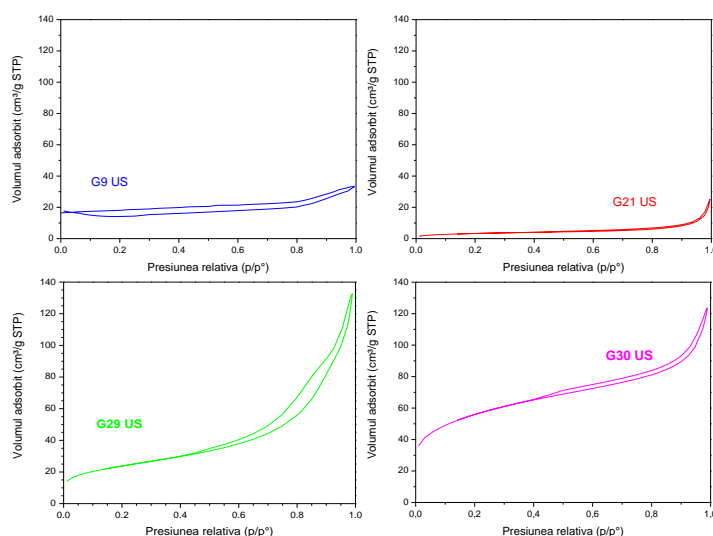


Figura I

I.18. Izotermele de adsorbție-desorbție ale probelor obținute cu diferite rapoarte molare azotat de fier/ combustibil.

Suprafețele specifice ale pulberilor de maghemită/ magnetită (Tabelul II.7) variază între 12 m<sup>2</sup>/g (G21 US) și 199 m<sup>2</sup>/g (G30 US). Utilizarea unui deficit de TEA asigură obținerea unei suprafețe specifice ridicate (G30 US – 199 m<sup>2</sup>/g), dar compoziția fazală este una necorespunzătoare.

În figura II.19 sunt prezentate curbele de magnetizație ale probelor obținute prin metoda combustiei cu exces respectiv deficit de combustibil.

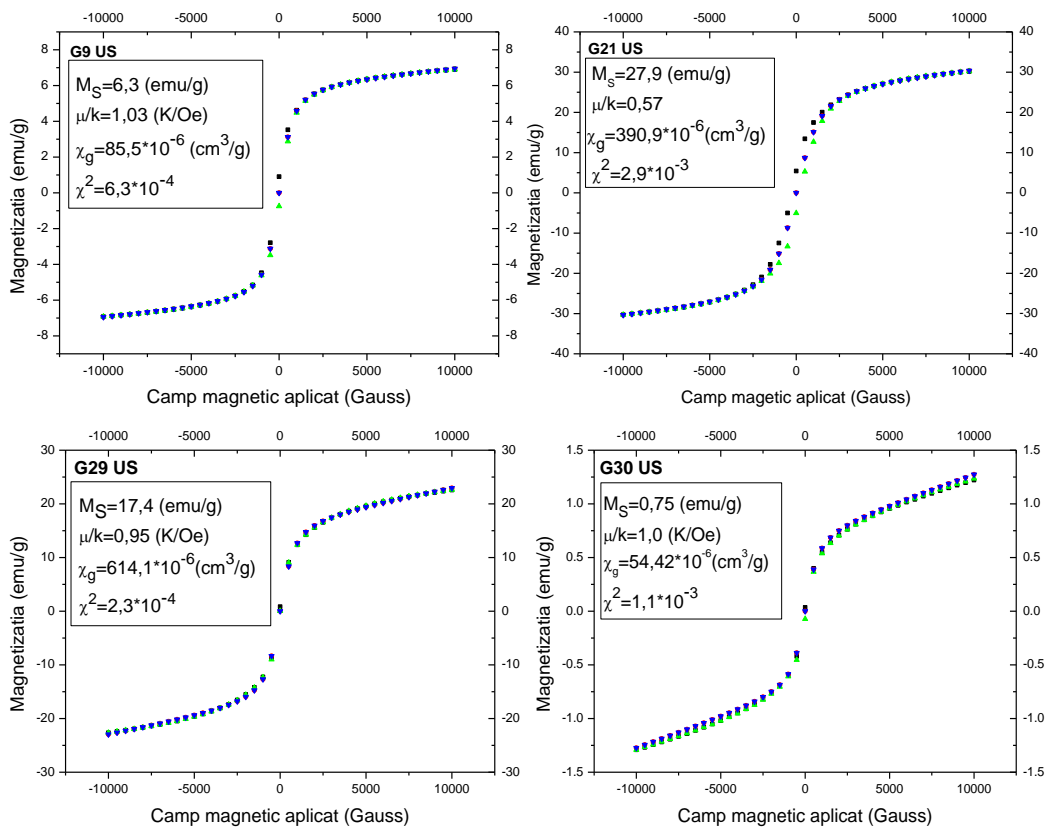


Figura II.19. Evoluția magnetizației probelor G9US, G21 US, G29 US, G30 US în funcție de câmpul magnetic aplicat.

Dintre cele patru probe, se remarcă proba obținută cu ajutorul combustibilului EDTA în exces (G21 US) având magnetizația de saturație cea mai ridicată obținută (27,9 emu/g). În cazul probelor preparate cu TEA pe post de combustibil, rolul raportului molar este evident: în cazul utilizării unui deficit magnetizația de saturație este neglijabilă (0,75 emu/g) comparativ cu utilizarea unui exces de combustibil (17,4 emu/g).

În tabelul II.7 sunt prezentate comparativ caracteristicile pulberilor de oxizi de fier obținute prin utilizarea unui raport stoichiometric (S) azotat de fier/combustibil respectiv cu exces respectiv deficit de combustibil.

Tabelul II.7. Influența raportului molar azotat de fier/combustibil asupra proprietăților oxizilor de fier—rezultate centralizate.

Nr. probă	Combustibil în exces (+) / deficit (-)		Timp (min)	Culoare pulbere	Ms (emu/g)	Compoziție fazală RX	D <sub>rx</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
G9 US	Glucoză	+ 900%	60	Negru	6,3	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11	50
G5 US		S	60	Negru	37,8	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6	86
G21 US	EDTA	+ 100%	60	Negru	27,9	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3	12
G17		S	38	Negru	59,4	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10	78
G29 US	TEA	+ 50%	10	Maro închis	17,4	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4	65
G30 US		- 50%	10	Galben-marou	0,75	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO(OH)	-	199
G19 US		S	10	Negru	30,0	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	134

Raportul molar azotat de fier/ combustibil influențează dimensiunea cristalitelor, în funcție de combustibilul utilizat:

- în cazul glucozei, utilizarea unui exces de combustibil (+ 900 %) determină creșterea dimensiunii cristalitelor de la 6 nm (G5 US, probă obținută în capitolul II.1.1) la 11 nm (G9 US);
- în cazul EDTA, prezența în exces a combustibilului (+ 100 %) favorizează reducerea dimensiunii cristalitelor de la 10 nm (G17, probă obținută în capitolul II.1.1) la 3 nm (G21 US);
- în cazul TEA, utilizarea unui exces de combustibil (+ 50 %) conduce la o scădere neglijabilă a dimensiunii cristalitelor de la 5 nm (G19 US, probă obținută în capitolul II.1.1) la 4 nm (G29 US).

De asemenea, rolul raportului molar se remarcă și în ceea ce privește suprafețele specifice, și anume în cazul probei obținute cu un exces de TEA de 50 % (G29 US), suprafața specifică obținută este de 65 m<sup>2</sup>/g. Comparând însă cu suprafața specifică obținută în condiții de sinteză similare, dar cu un raport molar stoichiometric (proba G19

US, obținută în capitolul II.1.1), se remarcă o scădere a suprafeței specifice de la 134 m<sup>2</sup>/g (G19 US) la 65 m<sup>2</sup>/g (G29 US). O evoluție similară poate fi observată și în cazul utilizării glucozei (G5 US - 86 m<sup>2</sup>/g și G9 US - 50 m<sup>2</sup>/g) sau acidului etilendiaminotetraacetic (G17 - 78 m<sup>2</sup>/g și G21 US - 12 m<sup>2</sup>/g), probele G5 US și G17 fiind obținute în capitolul II.1.1. Deși utilizarea unui deficit de TEA conduce la obținerea unei suprafețe specifice ridicate (G30 US - 199 m<sup>2</sup>/g), proba nu prezintă compoziția fazală dorită.

Din punct de vedere al proprietăților magnetice, se observă că toate probele obținute cu un exces/deficit de combustibil prezintă o reducere a magnetizației de saturație comparativ cu probele preparate în condiții identice dar cu raport molar stoichiometric. Acest lucru este în concordanță cu rezultatele obținute pentru suprafețe specifice.

#### II.1.2.4. Concluzii

S-a investigat modul în care raportul molar oxidant/ combustibil (exces sau deficit de combustibil) influențează proprietățile oxizilor de fier rezultați.

Indiferent de tipul combustibilului utilizat (glucoză, EDTA sau TEA), prezența acestuia în exces contribuie la formarea maghemitei, alături de magnetită. Pe de altă parte, s-a observat că utilizarea unui deficit de combustibil nu asigură formarea  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pulberea rezultată fiind practic amorfă.

Modul în care dimensiunea cristalitelor variază în funcție de raportul molar azotat de fier/ combustibil depinde de natura combustibilului utilizat. Astfel, în cazul probelor obținute cu EDTA și TEA, prezența în exces a combustibilului a favorizat reducerea dimensiunii cristalitelor față de probele preparate în condiții identice, dar cu raport stoichiometric. O comportare distinctă s-a observat în cazul glucozei, pentru care utilizarea unui exces de combustibil a dus la o creștere a dimensiunii cristalitelor comparativ cu proba omoloagă cu raport stoichiometric.

Analizele termice ale probelor obținute cu diferite rapoarte molare azotat de fier/ combustibil au arătat că utilizarea unui exces de combustibil contribuie la creșterea conținutului de carbon rezidual, pe curbele TG înregistrându-se pierderi considerabile de masă, comparativ cu probele pregătite în condiții identice, dar cu raport stoichiometric.

Suprafața specifică a probelor obținute cu exces de combustibil (G9 US - 50 m<sup>2</sup>/g, G21 US - 12 m<sup>2</sup>/g, G29 US - 65 m<sup>2</sup>/g) este mai mică comparativ cu cea a probelor (G5

US - 86 m<sup>2</sup>/g, G17 US - 78 m<sup>2</sup>/g, G19 US - 134 m<sup>2</sup>/g) obținute cu un raport stoichiometric între azotatul de fier și combustibil.

Magnetizația de saturație a probelor obținute cu exces de combustibil (G9 US - 6,3 emu/g, G21 US - 27,9 emu/g, G29 US - 17,4 emu/g) este mai mică comparativ cu cea a probelor (G5 US - 37,8 emu/g, G17 US - 59,4 emu/g, G19 US - 30,0 emu/g) obținute cu un raport stoichiometric între azotatul de fier și combustibil.

### **II.1.3. Influența modului de inițiere a reacției de combustie asupra proprietăților oxizilor de fier**

Pe lângă inițierea convențională, în ultimii ani s-a acordat o atenție specială inițierii cu microunde a reacției de combustie. În cazul inițierii convenționale, există un gradient de temperatură între sursa de căldură și amestecul de reacție ce determină o distribuție neomogenă a temperaturii și în consecință o temperatură mai scăzută a reactanților decât cea selectată. În cazul inițierii reacției de combustie cu ajutorul microundelor, căldura este generată în întregul volum ceea ce determină o distribuție omogenă a acesteia [7, 8, 194].

Conform studiilor din literatură [8, 137, 194-196], unele proprietăți fizico-chimice ale materialelor preparate prin inițierea cu microunde sunt diferite în comparație cu cele rezultate prin inițierea convențională a reacției de combustie.

În acest capitol s-a urmărit realizarea unei analize comparative a caracteristicilor oxizilor de fier obținute prin inițierea reacției de combustie cu ajutorul microundelor respectiv prin inițiere convențională.

#### **II.1.3.1. Mod de preparare**

Influența modului de inițiere a reacției de combustie asupra proprietăților nanoparticulelor de oxid de fier s-a investigat utilizând azotatul feric ca sursă de fier și trei combustibili diferiți, respectiv: acidul citric [197, 198], acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA) [186] și trietanolamina (TEA) [188].

S-a lucrat cu un raport stoichiometric între azotatul feric și combustibil, conform reacțiilor II.1.2, II.1.5 și II.1.6, reacția de combustie fiind condusă în atmosferă controlată, în absența aerului. Inițierea reacției de combustie s-a realizat prin încălzirea amestecurilor precursorare într-un cuib electric preîncălzit la temperatura maximă

II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 79

(aproximativ 450 °C) (figura II.20.a) și respectiv într-un cuptor cu microunde modificat (2,45 GHz, setat la 800 W) (figura II.20.b).

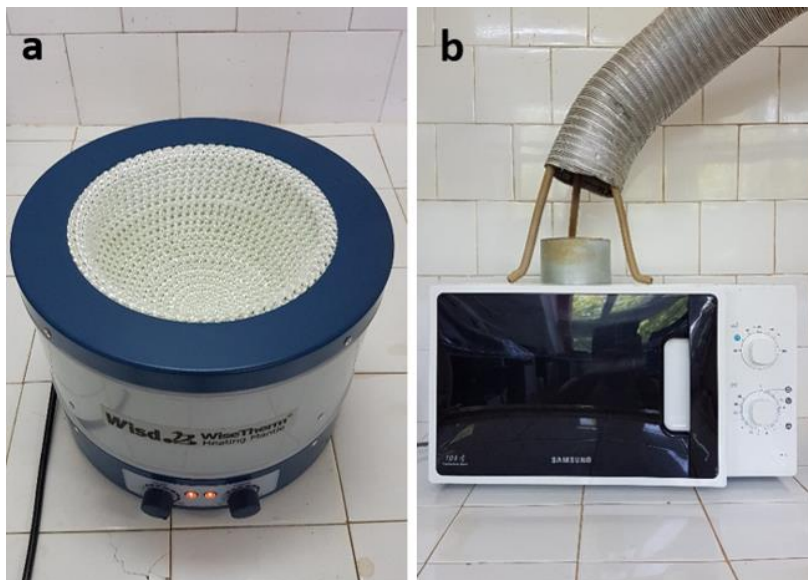


Figura II.20. Cuibul electric (a) și cuptorul cu microunde (b) utilizate pentru inițierea reacției de combustie.

Spre exemplificare se consideră cazul utilizării acidului citric drept combustibil.

S-au preparat două probe identice de oxid de fier pornind de la azotat feric și acid citric. Azotatul feric (56,5600 g) și acidul citric (22,4140 g) s-au dizolvat în apă distilată sub agitare magnetică (200 rpm). Baloanele închise cu robinet conținând soluția precursoră de azotat feric și acid citric au fost plasate în cuibul electric (proba M1 - figura II.20.a) și respectiv în cuptorul cu microunde (proba M2 - figura II.20.b). După inițierea reacției în cele două moduri diferite, a avut loc declanșarea reacției de combustie însoțită de o degajare intensă de gaze în ambele situații.

După terminarea reacției de combustie cele două baloane cu robinetul în poziția închis au fost îndepărtate de sursa de încălzire și lăsate să se răcească la temperatura ambiantă.

Peste pulberile astfel obținute s-a adăugat apă distilată și au fost transvazate într-o capsulă în care au fost mojarate manual, umed. Ulterior probele au fost supuse operației de ultrasonare, operație efectuată cu un aparat QSonica 700 (10 minute la amplitudine

100 %). După ultrasonare probele au fost spălate cu apă distilată caldă (60 - 70 °C) pe hârtie de filtru, uscate în etuvă la 70 °C, mojarate și supuse caracterizării.

### II.1.3.2. Caracterizarea probelor

Comportarea la încălzire, compoziția fazală, proprietățile magnetice și suprafețele specifice ale probelor s-au investigat cu aparatura și în condițiile prezentate anterior (capitolul II.1.2.2.).

Pulberile au fost caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX) și microscopie electronică de transmisie (TEM) utilizând un aparat Hitachi HD2700 cu emisie de câmp rece STEM, cu doi detectori EDX.

### II.1.3.3. Rezultate și discuții

În tabelul II.8 sunt prezentate caracteristicile probelor obținute în cele două condiții de sinteză.

Tabelul II.8. Caracteristicile probelor obținute în diferite condiții de sinteză.

Simbol probă	Inițiere	Compoziția fazală	$D_{XRD}$ (nm)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Suprafața cumulativă a porilor (m <sup>2</sup> /g)	Diametrul mediu al porilor (nm)	Volumul cumulativ al porilor (cm <sup>3</sup> /g)	$M_s$ (emu/g)
<b>M1</b>	Cuib	97% magnetită 3% maghemită	23	41,53	44,38	7,06	0,078	66,6
<b>M2</b>	Microunde	85% maghemită 11% magnetită 2% wüstit 2% Fe	5	70,71	57,11	5,15	0,073	41,8

Spectrele de difracție cu raze X ale probelor M1 și M2 sunt redată în figura II.21.



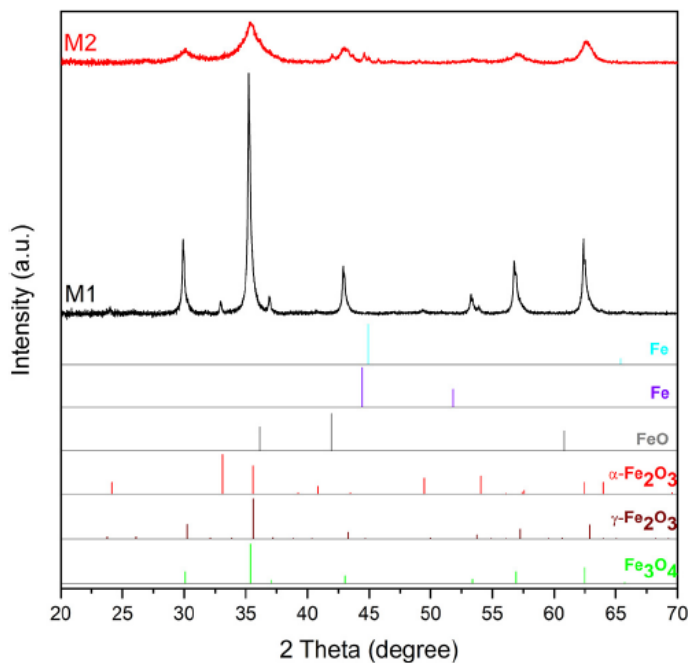


Figura II.21. Spectrele de difracție cu raze X ale probelor M1 și M2.

Compoziția fazală a probelor prezentată în tabelul II.8 a fost stabilită cu ajutorul software-ului PDXL2, pe baza modelelor de difracție RX (figura II.21), utilizând metoda raportului intensității relative (RIR). Se poate observa că procedeul de inițiere a reacției de combustie influențează semnificativ compoziția fazală: în cazul probei M1, faza principală este magnetită (97 %), alături de maghemită (3 %), în timp ce faza predominantă a probei M2 este maghemită (85 %), alături de magnetită (11 %), wüstit (2 %) și Fe (2 %). Se poate observa și profilul mai bine definit al maximelor de difracție în cazul probei M1 în comparație cu proba M2. Acest lucru indică faptul că inițierea reacțiilor de combustie folosind un cuib electric (încălzire convențională) are ca rezultat o pulbere mult mai bine cristalizată (M1) în comparație cu cea preparată în cuptorul cu microunde (M2).

O altă diferență între cele două probe este dimensiunea medie a cristalitelor fazei predominante, ( $D_{XRD}$ ) calculată din modelul de difracție RX (tabelul II.8). Dimensiunea medie a cristalitelor probei M1 (23 nm) preparată în cuibul electric este de peste 4 ori mai mare comparativ cu cea a probei M2 (5 nm) preparată în cuptorul cu microunde și se datorează probabil temperaturii mai ridicate dezvoltate în timpul reacției de combustie

inițiată în cuibul electric. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu cele raportate în literatură de către Manikandan și colaboratorii săi [8].

Caracterizarea din punct de vedere al compoziției fazelor a celor două tipuri de nanoparticule magnetice M1 și M2, a demonstrat că inițierea reacției de combustie prin încălzire convențională are ca rezultat o pulbere mult mai bine cristalizată (M1) în comparație cu cea preparată prin inițiere cu microunde (M2). Pe de altă parte, aceste rezultate sunt în dezacord cu cele afirmate de Radpour și colaboratorii [137, 195] care au raportat o valoare puțin mai mare a mărimii cristalitelor pentru particulele de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  preparate prin inițiere cu microunde în comparație cu cea a particulelor preparate prin inițierea convențională a reacției de combustie în soluție.

Dimensiunea medie a cristalitelor probei M2 este mai potrivită pentru aplicații biomedicale, având în vedere că nanoparticulele de oxizi de fier magnetice cu dimensiuni extrem de mici ( $d < 4 \text{ nm}$ ) pot fi utilizate ca agenți de contrast T1 în imagistica prin rezonanță magnetică (RMN), în timp ce nanoparticule magnetice cu dimensiuni de 10 nm sunt folosite ca agenți de contrast T2 RMN [199].

Rezultatele XRD sunt în acord cu cele obținute de Predescu și colaboratorii [200], care au observat un singur maxim de intensitate la  $35,28^\circ$  pentru magnetită în nanoparticulele de magnetită acoperite cu dextran, precum și cu datele obținute de Yew și colaboratorii [201] și Basavegowda și colaboratorii [202].

Analizele termice realizate pe probele obținute în urma reacției de combustiei sunt prezentate în figura II.22.

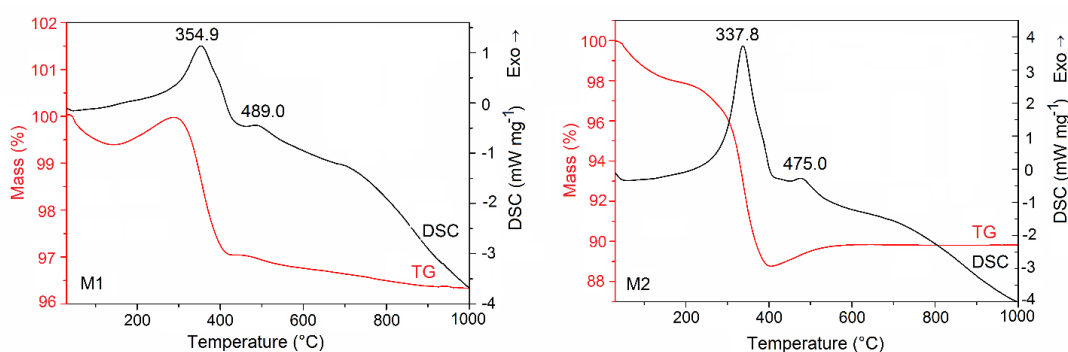


Figura II.22. Curbele TG-DSC ale probelor M1 și M2.

În cazul ambelor pulberi se observă un efect endoterm slab pe curba DSC la aproximativ 100 °C, însoțit de pierdere de masă pe curba TG, ce poate fi atribuit evaporării apei din probe.

Curbele DSC aferente ambelor probe prezintă un efect exoterm, între 150 și 450°C pentru proba M1 și între 200 și 400 °C pentru proba M2. Efectul exoterm al probei M1 este mai larg în comparație cu cel al probei M2. Acest lucru poate fi explicat prin suprapunerea a două efecte exoterme în cazul probei M1, și anume, unul slab atribuit oxidării magnetitei la maghemită, conform reacției II.13, însoțit de o creștere de masă pe curba TG (0,58 %).



Cel de-al doilea efect exoterm mai puternic poate fi atribuit degradării oxidative a rezidului organic rezultat în urma reacției de combustie alături de pierderea de masă pe curba TG (2,94 %).

Curba TG corespunzătoare pulberii M2 nu prezintă o creștere a masei între 200 și 400 °C, ceea ce este în concordanță cu prezența maghemitei ca fază principală în această probă (tabelul II.8).

Efectul exoterm evidențiat pe curba DSC a pulberii M2 este atribuit degradării oxidative a reziduurilor organice rezultate din reacția de combustie. Pierderea de masă de 9,19 % pe curba TG a probei M2 este mult mai mare comparativ cu 2,94 % în cazul probei M1, ceea ce demonstrează un conținut mai ridicat de reziduuri organice în proba M2 la care inițierea reacției de combustie a avut loc în cuptorul cu microunde.

Acest reziduu organic creează o atmosferă reducătoare în sistem favorizând formarea unei cantități reduse de FeO și Fe în cazul probei M2, confirmată de compoziția fazală (tabelul II.8), ceea ce ar putea explica creșterea masei de 1,06 % între 400 și 550°C și atribuită oxidării FeO și a Fe.

Transformarea polimorfă a maghemitei în hematită este evidențiată pe curbele DSC prin prezența unui slab efect exoterm, lipsit de variație de masă, care apare în jurul temperaturii de 500 °C. Peste această temperatură, curbele TG și DSC nu prezintă alte efecte termice sau variație de masă.

Rezultatele TG-DSC obținute prin analiză termică pentru ambele probe magnetice rezultate din reacții de combustie folosind fie microunde, fie inițiere convențională sunt în conformitate cu compoziția lor fazală evidențiată de analiza de difracție cu raze X.

După cum rezultă din analiza XRD-RIR, proba M1 are un conținut ridicat de magnetită (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Multe studii [203-205] au demonstrat tendința ridicată de oxidare a

magnetitei în aer la temperaturi scăzute. S-a dovedit [204, 205] că, prin încălzire în aer, magnetita trece prin două etape distincte caracterizate prin efecte exoterme: prima etapă (începând cu aproximativ 200 °C) se datorează oxidării magnetitei în maghemită. A doua etapă (începând cu aproximativ 375 °C) corespunde transformării polimorfe a maghemitei în hematită.

S-a demonstrat, de asemenea, că stabilitatea termică a magnetitei depinde în principal de dimensiunea granulelor, viteza de oxidare și de procedura de sinteză [204,206]. Comportamentul termic al probei M1 este în acord cu rapoartele din literatura de specialitate. Oxidarea magnetitei la maghemită este evidențiată de creșterea de masă pe curba TG și efectul exoterm evidențiat pe curba DSC la aproximativ 250 °C, care se suprapune cu un efect exoterm mult mai puternic la aproximativ 355 °C.

Procesul exoterm evidențiat pe curba DSC la 489 °C corespunde tranziției maghemitei ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) la hematită ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [207, 208]. Spre deosebire de M1, faza principală a probei M2 este maghemita (85 %) alături de magnetită (11 %) și cantități mici de wüstit (2 %) și Fe (2 %) (tabelul II.8), astfel încât curba TG nu arată creștere de masă la aproximativ 200–250 °C.

În același timp, efectul exoterm puternic evidențiat pe curba DSC la 337,8 °C este mai puțin larg în comparație cu cel prezentat pe curba DSC aferentă probei M1 la 354,9°C. În cazul probei M2 se poate observa o creștere de masă de 1,06 % între 400 și 550 °C care poate fi atribuită oxidării FeO și a Fe.

Efectul exoterm evidențiat pe curba DSC la 475 °C, corespunde atât proceselor de oxidare ale FeO și Fe, cât și transformării polimorfe a maghemitei în hematită. Cele două efecte exoterme puternice evidențiate pe curba DSC a probei M1 (354,9 °C) și a probei M2 (337,8 °C) sunt atribuite arderii reziduurilor organice de combustibil, în conformitate cu rapoartele din literatură [194, 209].

Izotermele de adsorbție-desorbție și distribuția mărimii porilor nanopulberilor M1 și M2 sunt prezentate în figura II.23.

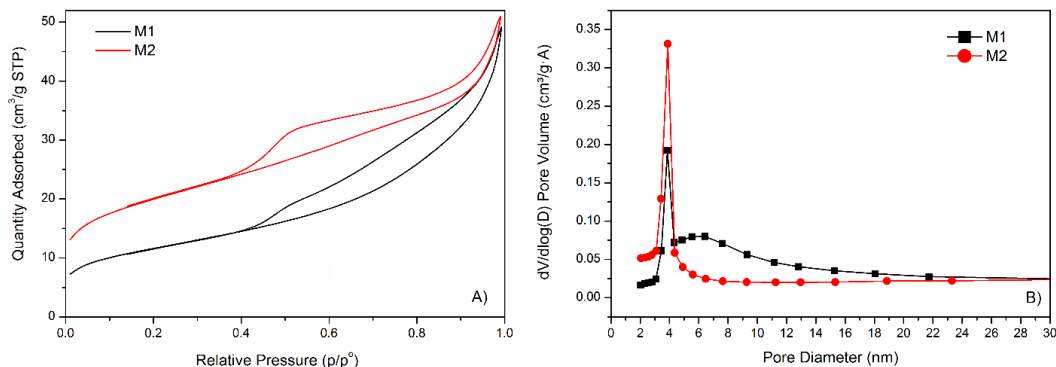


Figura II.23. Izotermele de adsorbție-desorbție (A) și distribuția mărimii porilor (B) ale probelor M1 și M2.

Se observă forma similară a celor două izoterme (figura II.23.A) ce pot fi încadrate ca tip II, cu histereză H3, în conformitate cu clasificarea IUPAC. În ceea ce privește distribuția mărimii porilor (figura II.23.B), se poate observa că ambele probe prezintă mezopori [210]. În timp ce pulberea M2 prezintă numai mezopori cu diametre cuprinse între 3 și 6 nm, în cazul probei M1 alături de pori cu diametre cuprinse între 3 și 4,5 se pot observa și pori cu diametrul cuprins între 4,5 și 11 nm. Aceste rezultate sunt în concordanță cu diametrul mediu mai mare al porilor probei M1 (7,06 nm) comparativ cu cel al probei M2 (5,15 nm)(tabelul II.8).

Se remarcă (tabelul II.8) suprafața specifică mai mare a probei M2 (70,71 m<sup>2</sup>/g) comparativ cu cea a probei M1 (41,53 m<sup>2</sup>/g). Acest rezultat este în acord cu dimensiunea mai mică a cristalitelor probei M2 obținută în cuptorul cu microunde în comparație cu proba M1.

Se observă că modul de inițiere a reacțiilor de combustie a influențat considerabil suprafața specifică a probelor, dezvoltarea unei suprafețe specifice ridicate fiind favorizată de inițierea reacției de combustie în cuptorul cu microunde. Acest rezultat este în acord cu temperatura de sinteză mai scăzută confirmată de analiza XRD.

În cazul inițierii convenționale a reacției de combustie, suprafața specifică măsurată (41,53 m<sup>2</sup>/g) este în concordanță cu valoarea determinată de Manikandan și colaboratorii săi [8] (37,95 m<sup>2</sup>/g), dar ambele sunt diferite de cea raportată de Radpur și colaboratorii [195] (71,50 m<sup>2</sup>/g) pentru sinteza Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Efectul procedurii de inițiere a reacției de combustie asupra proprietăților magnetice ale probelor M1 și M2 este prezentat în figura II.24.

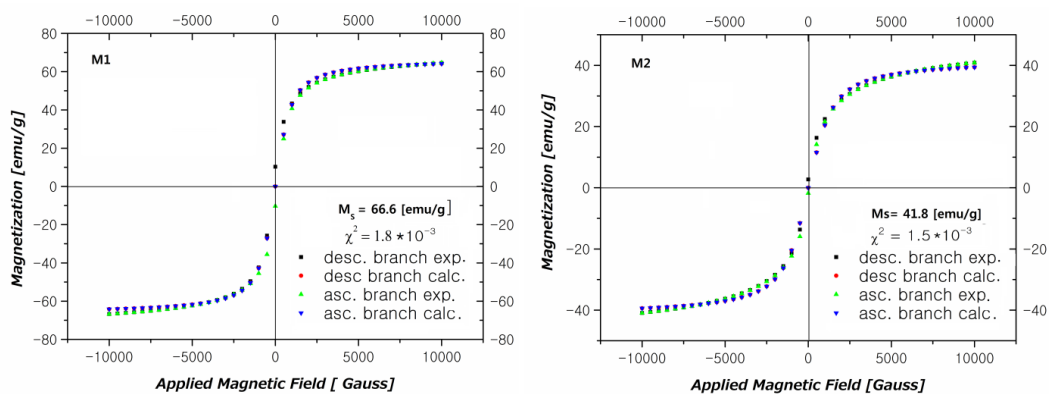


Figura II.24. Evoluția magnetizației de saturație a probelor M1 și M2.

Curbele de magnetizație ale pulberilor M1 și M2, înregistrate la temperatura camerei evidențiază remanență și coercitivitate zero, ceea ce dovedește comportamentul superparamagnetic al ambelor probe.

Prin compararea magnetizației de saturație a celor două probe se poate observa o valoare mai ridicată în cazul probei M1 (66,6 emu/g) preparată prin inițiere convențională în cuibul electric. Valoarea mai mică a magnetizației de saturație a probei M2 (41,8 emu/g), pentru care inițierea reacției de combustie s-a realizat în cuptorul cu microunde este în concordanță cu compoziția fazală diferită de cea a probei M1 (tabelul II.4) și conținutul mai ridicat de reziduuri organice care nu sunt magnetice.

Valoarea mai mică a magnetizației de saturație în cazul probei M2 (41,8 emu/g), preparată prin inițiere cu microunde, poate fi explicată prin dimensiunea mai mică a cristalitelor, suprafața specifică mai mare și conținutul mai mare de reziduuri organice în comparație cu proba M1 (66,6 emu/g) preparat prin inițiere convențională. Magnetizația de saturație a ambelor probe, M1 și M2 (figura II.24) este în conformitate cu datele din studiul realizat de Aliramaji și colaboratorii (63,13 emu/g) [211] și mult mai ridicată în comparație cu studiul realizat de Yadav și colaboratorii (2,43 emu/g) [212].

Rezultatele analizelor SEM-TEM-EDX ale pulberilor M1 and M2 sunt prezentate în figura II.25.

II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 87

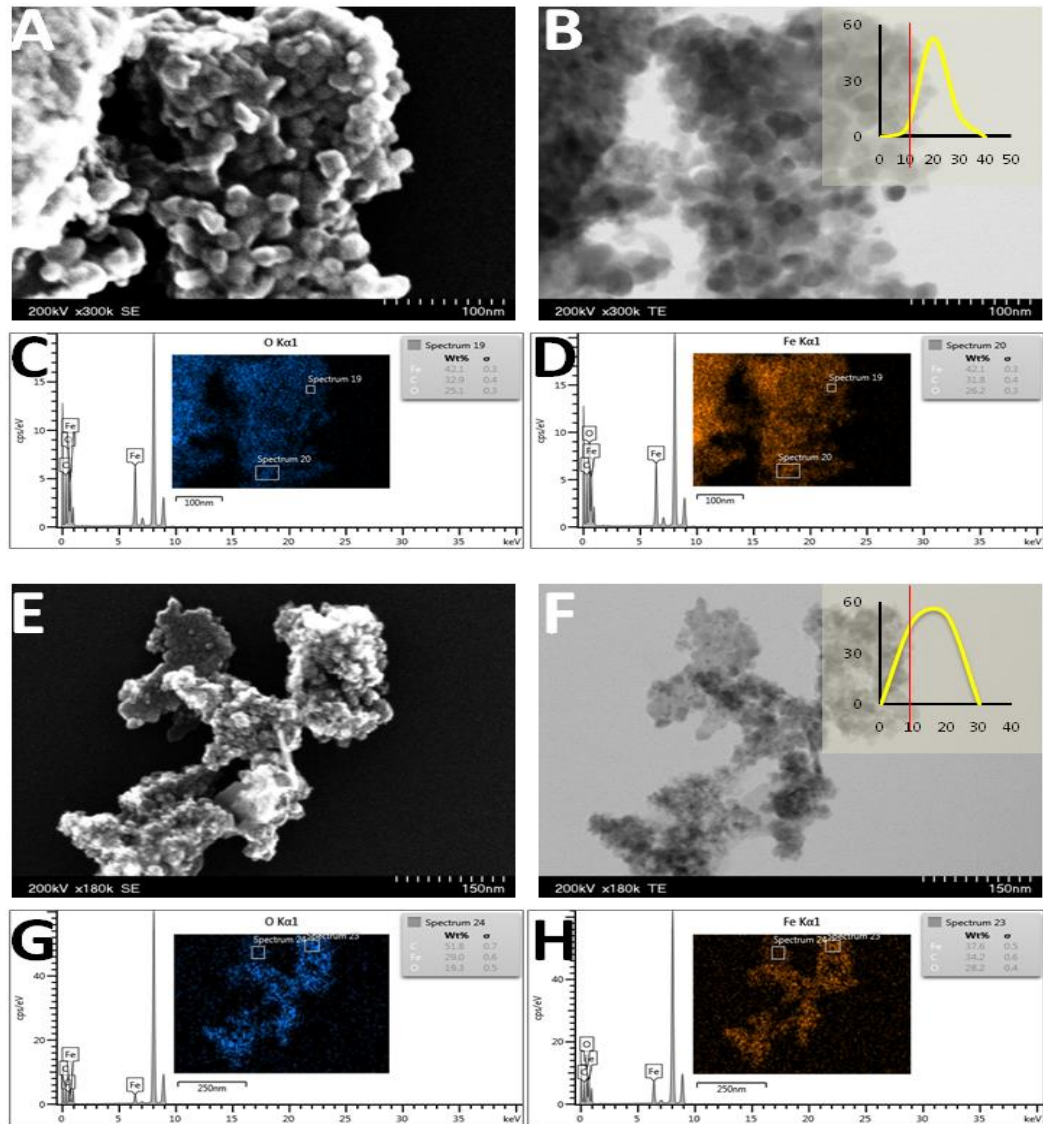


Figura II.25. Imagini SEM (A - M1 și E - M2), imagini TEM (B - M1 și F - M2), spectrul EDX și distribuția elementală (C,D - M1 și G,H - M2).

Imaginea SEM a probei M1 (figura II.25.A) indică particule agregate, ceea ce se explică prin temperatura mai ridicată dezvoltată în cuibul electric. Imaginea SEM a probei M2 (figura II.25.E) evidențiază particule mai mici și aglomerate.

Se cunoaște că gazele degajate și căldura din timpul reacției au o influență majoră asupra morfologiei probelor obținute [8, 137, 213]. După cum se poate observa din

imaginea SEM (figura II.25.A), nanoparticulele probei M1 sunt aglomerate, ceea ce se poate datora efectului de sinterizare cauzat de temperatura ridicată dezvoltată în cazul inițierii reacției de combustie prin tehnica convențională [8, 214].

Nanoparticulele probei M2 sunt mai mici și, de asemenea, aglomerate (figura 25.E), probabil datorită interacțiunilor magnetice dintre particule [8, 213].

Spectrul EDX și distribuția elementală a probei M2 (figurile II.25.G și II.25.H) demonstrează conținutul mai ridicat de carbon în comparație cu proba M1 (figurile II.25.C și II.25.D), în acord cu rezultatele TG. Cartografierea EDX a relevat faptul că proba M1 este mai omogenă decât proba M2 și că ambele probe conțin carbon amorf.

Investigațiile TEM arată că nanoparticulele M1, preparate prin inițiere convențională în cuibul electric au o distribuție a dimensiunilor îngustă de 20 nm și dimensiunea medie egală cu  $15,62 \pm 4,4$  nm (figura II.25.B). Nanoparticulele M2 preparate prin inițiere cu microunde au un model de distribuție mai larg, cu un vârf plat la 15 nm și dimensiunea medie  $10,66 \pm 3,09$  nm (figura II.25.F).

În figura II.26 este reprezentată frecvența distribuției dimensiunii particulelor corespunzătoare nanopulberilor M1 și ale M2.

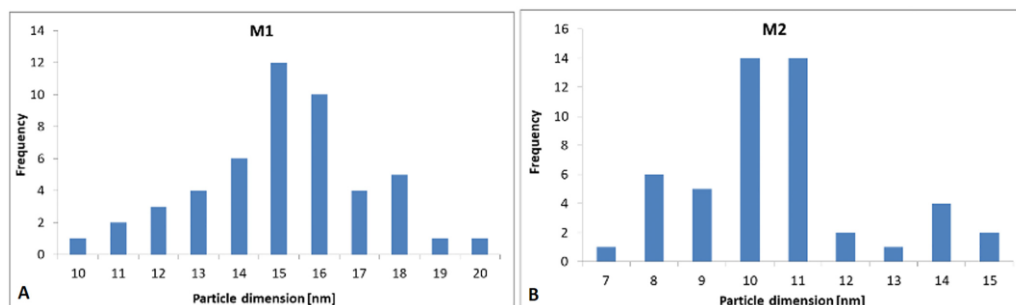


Figura II.26. Frecvența distribuției dimensiunii particulelor din nanopulberea M1 (A) și din nanopulberea M2 (B).

Valorile înregistrate sunt în intervalul 10–20 nm în cazul nanopulberilor M1 (figura II.26.A), respectiv în intervalul 7–15 nm în cazul nanopulberilor M2 (figura II.26.B), ceea ce indică o polidispersie ridicată a nanoparticulelor.

Rezultate similare au fost descrise în literatură de către Coricovac și colaboratorii săi [215], Aliramaji și colaboratorii [211], Yadav și colaboratorii [212] și Rivera-Chaverra și colaboratorii [216]. Conform lui Gupta și Gupta [217] nanoparticulele magnetice cu un interval de dimensiuni cuprinse între 10 și 100 nm, efectuează cel mai prelungit timp de circulație a fluxului sanguin, fiind cele mai potrivite pentru injectarea intravenoasă.



II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 89

Dimensiunea nanoparticulelor este un parametru cheie pentru viitoarele aplicații ale acestor particule. De exemplu, nanoparticulele magnetice mai mici de 10 nm pot fi îndepărtate rapid prin curățarea renală și astfel nu pot fi utilizate în anumite aplicații biomedicale. Mai mult, s-a stabilit că cele mai mari și cele mai mici nanoparticule par a fi toxice, interacțiunea celulară inducând moartea celulei prin apoptoză, stres oxidativ, distrugere ADN și mutagenză [218].

În tabelul II.9 se prezintă comparativ caracteristicile oxidilor de fier în cazul utilizării EDTA, respectiv TEA drept combustibil în funcție de modul de inițiere a reacției de combustie.

Tabelul II.9. Influența modului de inițiere a reacțiilor de combustie.

Simbol probă	Combustibil	Inițiere	Timp (min)	Culoare pulbere	Ms (emu/g)	Compoziție fazală RX	D <sub>RX</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
G34 US	EDTA	Microunde	60	Negru	82,3	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9	30
G35 US		Microunde	15	Negru	74,8	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4	47
G17		Cuib	38	Negru	59,4	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10	78
G25 US	TEA	Microunde	15	Maro închis	50,3	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10	65
G19 US		Cuib	10	Maro roșcat	30,0	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	134

Se observă (tabelul II.9) că dimensiunea cristalitelor, magnetizația de saturație precum și aria suprafeței specifice sunt influențate de modul de inițiere a reacției de combustie. În cazul inițierii cu microunde se constată o creștere a valorii magnetizației de saturație și o scădere a suprafeței specifice BET comparativ cu valorile obținute în cazul inițierii convenționale în cuib electric.

În cazul utilizării TEA pe post de combustibilul, inițierea reacției de combustie în cuptorul cu microunde determină creșterea dimensiunii cristalitelor de la 8 nm (G19 US, probă obținută în capitolul II.1.1) la 10 nm (G25 US).

Dimpotrivă, utilizarea combustibilului EDTA conduce la reducerea dimensiunii cristalitelor de la 10 nm (G17, probă obținută în capitolul II.1.1) la 4 nm (G35 US). Prelungirea timpului de inițiere cu microunde de la 15 minute la 60 de minute favorizează creșterea dimensiunii cristalitelor de la 4 nm (G35 US) la 9 nm (G34 US), creșterea valorii magnetizației de saturație de la 74,8 emu/g (G35 US) la 82,3 emu/g (G34 US) și respectiv scăderea suprafeței specifice de la 47 m<sup>2</sup>/g (G35 US) la 30 m<sup>2</sup>/g (G34 US).

#### **II.1.3.4. Concluzii**

S-a investigat modul în care tehnica de inițiere a reacției de combustie (pe cuib electric sau în cuptor cu microunde) influențează proprietățile oxizilor de fier rezultați.

Din punct de vedere al influenței modului de inițiere a reacțiilor de combustie, produșii cristalini ai reacțiilor de combustie sunt aceiași (maghemită și/ sau magnetită), în cazul utilizării acidului citric, EDTA sau TEA ca și combustibili.

S-a remarcat faptul că probele preparate cu acid citric sau EDTA activate în cuptorul cu microunde au dimensiuni mai mici ale cristalitelor comparativ cu probele activate pe cuibul electric. Proba obținută cu combustibilul TEA reprezintă o excepție deoarece pentru această probă s-a înregistrat o creștere a dimensiunii cristalitelor în urma inițierii în cuptorul cu microunde față de cuibul electric.

Suprafețele specifice obținute în urma inițierii cu microunde sunt considerabil mai mici iar valorile magnetizației de saturație mai mari comparativ cu cele obținute în raport stoichiometric în urma inițierii în cuib electric în cazul utilizării EDTA și respectiv TEA ca și combustibil.

O excepție o reprezintă proba preparată cu acid citric cu raport stoichiometric care prezintă dimensiuni mai mici ale cristalitelor și ale particulelor, suprafață specifică mai mare și valori mai mici ale magnetizației de saturație comparativ cu proba inițiată pe cuib.

Un aspect suplimentar care merită luat în discuție este cel legat de posibila prezență a unui conținut mai mare de magnetită în probele obținute prin inițiere în cuptorul cu microunde.

#### **II.1.4. Influența carbonului rezidual asupra proprietăților oxizilor de fier și îndepărtarea acestuia prin tratare cu apă oxigenată**

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat au evidențiat modificări însemnate ale magnetizației de saturație și ale suprafeței specifice a probelor în funcție de natura combustibilului și condițiile de lucru.

S-a demonstrat că variația în limite largi a acestor proprietăți este corelată cu prezența în probă a unor resturi organice denumite generic carbon rezidual, provenite din participarea incompletă a combustibililor la reacțiile de combustie.

Prezența carbonului rezidual a fost evidențiată cu ajutorul analizelor termice și prin dizolvarea selectivă a oxidului de fier ca urmare a tratării probelor cu acid clorhidric și izolarea carbonului și a eventualelor reziduuri organice rămase din timpul sintezei.

#### II.1.4.1. Dizolvarea selectivă a oxidului de fier

Spre exemplificare se consideră 1,5 g din proba G6 US preparată cu acid citric drept combustibil, în raport stoichiometric în balon închis (capitolul II.1.1) ce a fost tratată cu 150 mL HCl 34 % într-un pahar Erlenmeyer. După aproximativ 12 ore, soluția de HCl care inițial avea o culoare ușor gălbuie devine portocalie închis (figurile II.27.a și II.27.b), ceea ce confirmă prezența ionilor de  $\text{Fe}^{3+}$  în soluție.

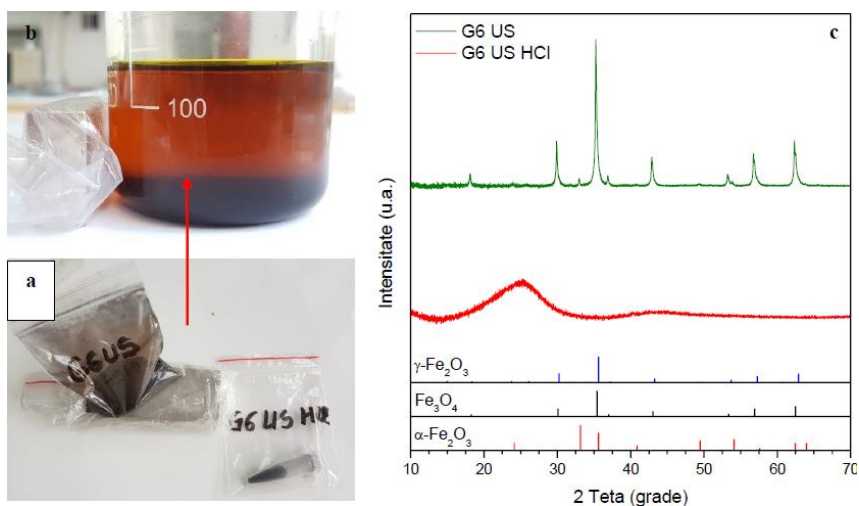


Figura II.27. Probele înainte (a – G6 US) și după tratare cu HCl (b – G6 US HCl) în apropierea unui magnet. Spectrele de difracție cu raze X ale probelor G6 US și G6 US HCl (c).

Reziduu de culoare neagră rămas nedizolvat – care nu este atras de magnet – a fost spălat cu aproximativ 2 L de apă distilată caldă (70-80 °C) pe hârtia de filtru utilizând o pâlnie Büchner, după care a fost uscat în etuvă la 70 °C. Spectrul de difracție cu raze X înregistrat pe proba tratată cu HCl (G6 US HCl) confirmă absența oricărui oxid de fier cristalin, în special maghemită – care se observă pe spectrul probei G6 US înainte de tratare cu HCl (figura II.27.c).

Analiza termică efectuată pe proba G6 US HCl indică faptul că aceasta prezintă o pierdere totală de masă foarte mare (98,3 %), care se realizează în două etape (figura

II.28 - curba TG). Pierderea de masă până la aproximativ 100 °C însoțită de un efect endoterm pe curba DSC, poate fi atribuită îndepărtării umidității (aproximativ 10 %). Pe intervalul de temperatură 300 – 500 °C curba TG prezintă o a doua etapă de pierdere de masă (aproximativ 88 %), care este însoțită de un efect puternic exoterm pe curba DSC și care poate fi atribuit oxidării carbonului rezidual.

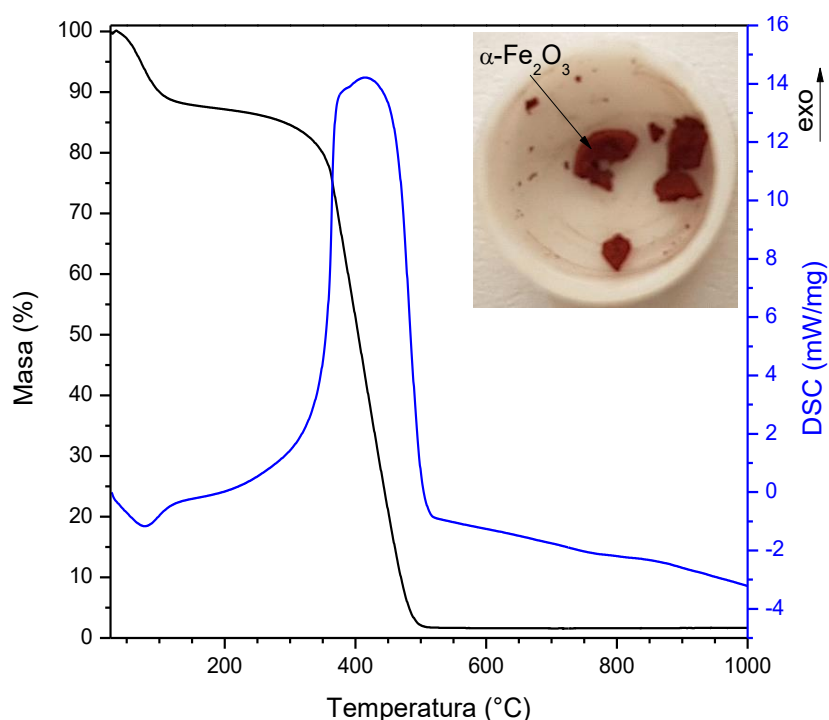


Figura II.28. Curbele TG-DSC ale probei G6 US HCl. Imaginea creuzetului după analiza termică.

Această comportare indică faptul că prin tratarea probei cu HCl s-a realizat îndepărtarea aproape integrală a oxidului de fier (figura II.28). Diferența dintre 100 % și pierderea totală de masă a probei (98,3 %), o reprezintă un reziduu de culoare roșiatică (1,7 %), care nu este atras de magnet. Culoarea acestuia indică faptul că reziduuul respectiv este de fapt oxid de fier nedizolvat (hematită). Absența maximelor de difracție ale acestuia pe spectrul de difracție cu raze X se justifică prin proporția mică a acestuia (1,7 %) și/sau caracterului său amorf.

Aceste rezultate confirmă ipoteza că tratarea probelor cu HCl reprezintă o posibilitate de izolare a carbonului și/sau a eventualelor reziduuri organice rămase din timpul sintezei. Pentru dizolvarea integrală a oxidului de fier este recomandat ca

tratamentele să se facă un timp mai îndelungat și/sau cu o cantitate mai mare de HCl și/sau cu schimbarea periodică a HCl utilizat la dizolvare.

#### II.1.4.2. Eliminarea carbonului rezidual

O metodă ce ar putea fi utilizată pentru îndepărtarea carbonului respectiv a unor resturi organice este tratamentul termic al probelor la temperaturi de până la 600 °C. Acest procedeu are însă dezavantajul unui consum ridicat de energie și în plus, creșterea temperaturii favorizează transformarea maghemitei în hematită, ce nu prezintă proprietăți magnetice.

În cadrul tezei de doctorat s-a investigat eliminarea carbonului rezidual prin tratarea probelor cu apă oxigenată (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

În acest scop s-au obținut prin metoda combustiei mai multe probe utilizând diverși combustibili (glucoză, EDTA, trietanolamină, trietilentetramină), lucrând în absența aerului pe cuib electric și cu un exces de combustibil, probe care apoi au fost tratate cu apă oxigenată.

##### II.1.4.2.1. Mod de preparare

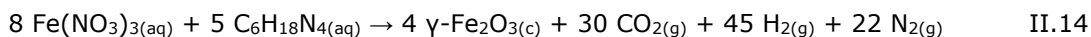
Combustibilii utilizați și compoziția probelor sunt prezentate în tabelul II.10.

Tabelul II.10. Compoziția probelor.

Nr. Crt.	Combustibil	Masa de azotat feric (g)	Combustibil în exces(+) față de raportul stoichiometric	Masa/Volumul de combustibil
1	Glucosa (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> , Merck) [219]	56,5530	+900%	15,7631x10=157,631 g
2	Acid etilendiaminotetraacetic, EDTA (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Loba-Chemie) [187]	56,5530	+100%	15,3431x2=30,6862 g
3	Trietanolamină, TEA (C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> , Reactivul)	56,5530	+50%	8,45x1,5=12,675 mL
4	Trietilentetramina, TETA (C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> , Riedel-de Haën) [220]	48,4800	+900%	11,17x10=111,7 mL

Spre exemplificare se consideră cazul utilizării trietilentetraminei (TETA) drept combustibil.

Reacția de combustie II.14 ce stă la baza formării maghemitei ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) necesită un raport molar stoichiometric de trietilentetramină:azotat de fier de 5:8.



Față de necesarul stoichiometric de combustibil, s-a lucrat cu un exces de 900% conform valorilor prezentate în tabelul II.10. Astfel, 48,4800 g de azotat feric au fost dizolvați în 25 mL apă distilată caldă (60 °C) peste care s-au adăugat 111,7 mL de trietilentetramină treptat sub agitare magnetică (500 rpm). Amestecul omogen rezultat a fost transferat într-un balon de sticlă cu capacitatea de 2 L, prevăzut cu robinet. Inițierea procesului de combustie s-a realizat prin încălzirea amestecului precursor pe cuibul electric preîncălzit la temperatura maximă (aproximativ 450 °C), montajul utilizat fiind prezentat în imaginea din capitolul anterior (figura II.20.a).

Durata de menținere a probei pe cuibul electric a fost de 30 de minute. După finalizarea reacției, balonul cu robinetul închis a fost luat de pe cuib și lăsat să se răcească la temperatura ambientală. Pulberea astfel obținută (notată „proba 1”) a fost mojarată manual, spălată cu apă distilată și uscată în etuvă la temperatura de 60 °C timp de 12 ore. În următoarea etapă, s-a prelevat o cantitate suficientă din proba 1 (14 g) și a fost tratată cu 1,5 L de apă oxigenată ( $\text{H}_2\text{O}_2$  – Silal Trading, 30 %) sub agitare magnetică (500 rpm). Proba rezultată (notată „proba 2”) a fost spălată cu apă distilată și supusă uscării la 110 °C timp de 12 ore.

#### II.1.4.2.2. Caracterizarea probelor

Comportarea la încălzire, compoziția fazală, proprietățile magnetice și suprafața specifică a probelor s-au investigat cu aparatura și în condițiile prezentate anterior (capitolul II.1.2.2).

Morfologia probelor și dimensiunea particulelor au fost studiate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) un aparat Quanta FEG 250.

Spectrele de reflexie difuză și coordonatele CIEL\*a\*b\* au fost măsurate cu un aparat UV-VIS Varian Cary 300 Bio la un unghi de observare de 10°, sub iluminantul D65. L\* reprezintă luminozitatea probei. Proporția de roșu este indicată de a\* pozitiv, în timp ce a\* negativ semnalează proporția de verde; b\* pozitiv indică proporția de galben, iar b\* negativ cea de albastru.

### II.1.4.2.3 Rezultate și discuții

Reacția de combustie a fost însoțită de degajarea unui volum mare de gaze și incandescență scăzută. Utilizarea trietilentetraminei într-un exces mare (900 %) față de cantitatea stoichiometrică necesară, precum și conducerea reacției de combustie în absența aerului, au dus la obținerea unei pulberi de culoare neagră (proba 1), care este un amestec de maghemită nanocristalin dispersat într-o matrice de carbon reziduală amorfă (figura II.29).

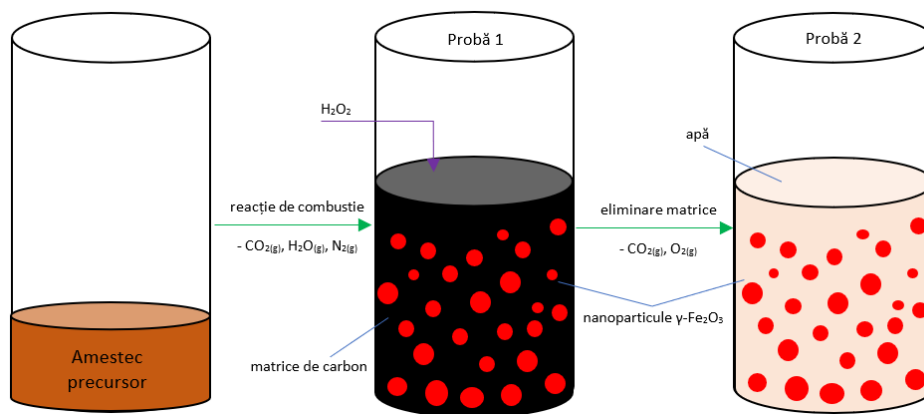


Figura II.29. Schema de preparare a nanoparticulelor de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  prin metoda combustiei (proba 1) și eliminarea carbonului prin tratare cu  $\text{H}_2\text{O}_2$  (proba 2).

În figura II.30 sunt reprezentate spectrele de difracție cu raze X ale celor două probe.

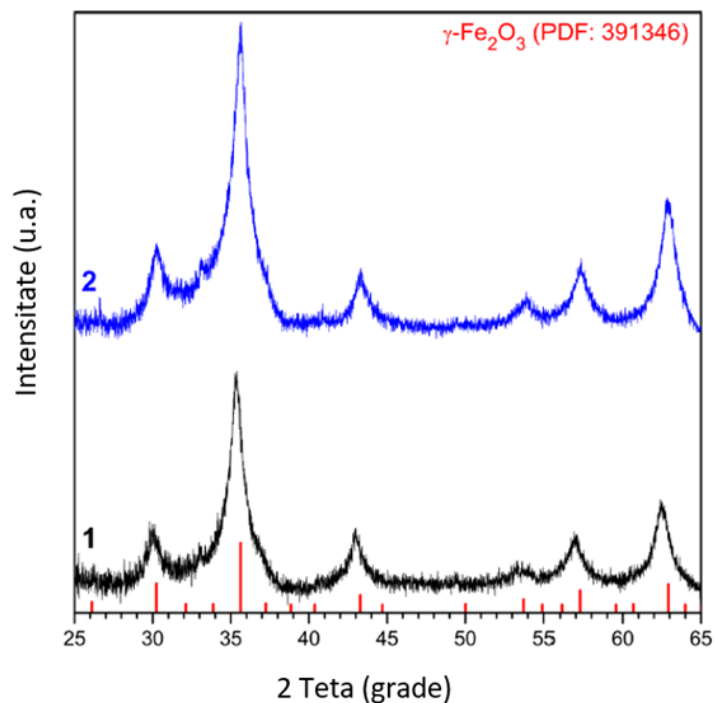


Figura II.30. Spectrele de difracție cu raze X ale probelor 1 și 2.

Spectrul de difracție cu raze X al probei 1 prezintă maxime de difracție ce pot fi atribuite maghemitei. Intensitatea redusă coroborată cu lățimea picurilor de difracție evidențiază caracterul nanocrystalin al probei sintetizate prin metoda combustiei.

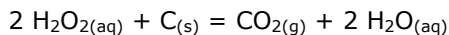
Dimensiunea medie a cristalitelor calculată pe baza spectrelor de difracție a fost de 8 nm, așa cum se poate observa din tabelul II.11.

Tabelul II.11. Caracteristicile probelor 1 și 2 obținute prin metoda combustiei.

Nr. probă	Compoziția fazală	$D_{RXD}$ (nm)	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$D_{BET}$ (nm)	$D_{SEM}$ (nm)	$M_s$ (emu/g)	$M_R$ (emu/g)	$H_c$ (kA/m)
1	Maghemită + resturi amorfe	8	3,1	6	8-12	7,4	0,4	5,0
2	Maghemită	8	191,9	6	8-12	26,2	1,0	2,9

Ca rezultat al tratamentului cu peroxid de hidrogen (proba 2), maximele de difracție ale maghemitei devin mai intense (figura II.30), ceea ce poate fi explicat prin îndepărtarea matricei de carbon rezidual amorf, ca urmare a reacției II.15:





II.15

Procesul de oxidare a carbonului este accelerat de prezența particulelor de maghemită, care catalizează reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen cu formarea de radicali  $\cdot\text{OH}$  foarte reactivi [121], în special în condițiile unei suprafețe specifice deosebit de ridicate. Din acest punct de vedere, rezultatele obținute sunt în concordanță cu cele raportate în cazul obținerii pulberilor de aluminat de zinc,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [222] sau maghemită,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [209]. După tratamentul cu peroxid de hidrogen, dimensiunea medie a cristalitelor  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  rămâne aceeași (8 nm), indicând faptul că peroxidul de hidrogen nu are nicio influență asupra maghemitei în sine, ci doar asupra matricei de carbon.

Formarea matricei de carbon reziduale este consecința conducerii reacției de combustie în absența aerului și a utilizării unui raport molar de trietilentetramină:azotat de fier cu exces de combustibil. Din punct de vedere structural, matricea de carbon este amorfă, motiv pentru care nu apare în spectrul de difracție cu raze X, dar prezența sa este dovedită de analiza termică efectuată (figura II.31).

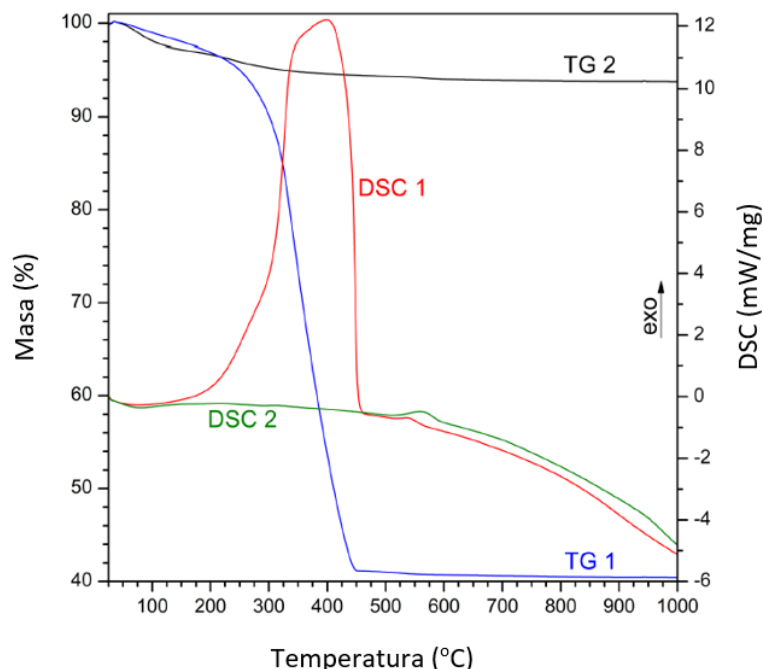


Figura II.31. Curbele TG-DSC înregistrate pe probele 1 și 2.

În intervalul de temperatură 200 - 450 °C, proba 1 prezintă o pierdere semnificativă de masă de 58,8 %. Efectul exoterm puternic care însoțește acest proces indică oxidarea carbonului rezidual. Ulterior, un mic efect exoterm poate fi observat pe curba DSC la 540 °C, care poate fi asociat cu transformarea polimorfă a maghemitei în hematită:



II.16

Proba 2, tratată cu peroxid de hidrogen, se remarcă prin absența unei pierderi notabile de masă și a efectului său exoterm asociat, cauzat de arderea oxidativă a carbonului (figura II.31). În acest caz, pierderea totală de masă este de doar 6,2 %, comparativ cu 59,6 %, așa cum a fost cazul pentru proba 1, și se datorează exclusiv eliminării umidității reziduale și a grupărilor -OH [223]. Efectul exoterm slab la 560 °C reflectă transformarea polimorfă a maghemitei în hematită, conform reacției II.16 [223].

Odată ce matricea de carbon reziduală a fost îndepărtată, culoarea probei s-a schimbat din negru în maro (figura II.32). Spectrul de reflexie difuză al probei 1 prezintă valori scăzute pe întreg domeniul al spectrului VIS, în concordanță cu culoarea neagră a probei, cauzată de prezența carbonului rezidual.

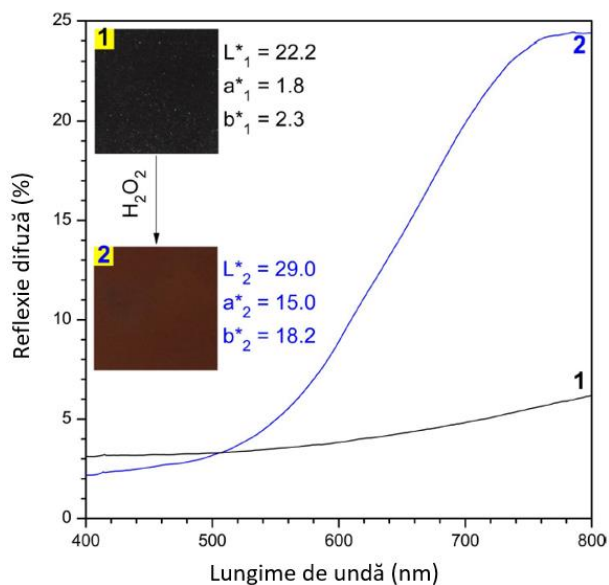


Figura II.32. Spectrele de reflexie difuză ale probelor 1 și 2.

Proba tratată cu peroxid de hidrogen (proba 2) prezintă un spectru de reflexie difuză caracterizat printr-o bandă largă de absorbție cuprinsă între 400 și 550 nm, ceea ce este tipic pentru maghemită [224]. În ceea ce privește coordonatele CIEL\*a\*b\*, proba 2 are o luminozitate mai mare și proporții mai mari de roșu ( $a^*$ ) și galben ( $b^*$ ), în acord cu culoarea maro a pulberii tratate cu peroxid de hidrogen.

În urma rezultatelor obținute prin intermediul analizei termice (figura II.31) coroborate cu valorile obținute prin spectroscopia de difracție cu raze X (figura II.30) și microscopia electronică de scanare (figura II.33), imaginea de ansamblu este că proba neagră rezultată din reacția de combustie (proba 1) este de fapt un amestec de maghemită nanocristalină dispersată într-o matrice de carbon reziduală amorfă. Matricea de carbon este îndepărtată prin tratarea cu peroxid de hidrogen, rezultând o structură poroasă a particulelor de maghemită a căror dimensiune, măsurată din imaginile SEM, variază între 8 și 12 nm. Valorile dimensiunii medii a cristalitelor de maghemită (8 nm) și cele măsurate din imaginile SEM (8-12 nm) sunt foarte apropiate și indică faptul că particulele sunt monocristaline.

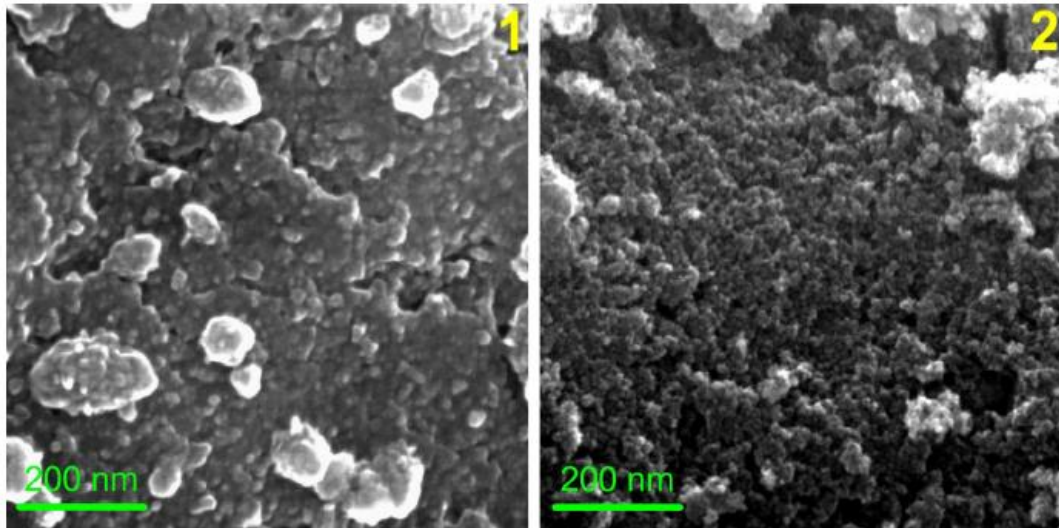


Figura II.33. Imaginile SEM corespunzătoare probelor 1 și 2.

Prezența matricei de carbon reziduale previne creșterea excesivă a particulelor de maghemită în timpul reacției de ardere și minimizează aglomerarea acestora. Prin tratamentul chimic cu peroxid de hidrogen, matricea de carbon amorf este îndepărtată

rezultând o pulbere de maghemită (proba 2) cu suprafață specifică BET foarte ridicată (191,9 m<sup>2</sup>/g) comparativ cu cea a probei 1, netratată (3,1 m<sup>2</sup>/g). Pulberea  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obținută din azotat de fier cu trietilenetetramină și tratată ulterior cu peroxid de hidrogen (proba 2) prezintă o suprafață specifică mult mai ridicată (191,9 m<sup>2</sup>/g) comparativ cu pulberea de maghemită obținută în condiții similare [209], dar utilizând azotat de fier și glucoză (149,0 m<sup>2</sup>/g).

Avantajul major al îndepărtării carbonului prin tratament cu peroxid de hidrogen este păstrarea dimensiunii mici a particulelor de maghemită, deoarece se cunoaște că prin reacția de combustie în atmosferă de aer, în același timp cu îndepărtarea carbonului are loc un proces nedorit de creștere a particulelor precum și transformarea polimorfă nedorită a maghemitei în hematită.

În ceea ce privește suprafața specifică, modificările radicale suferite de proba tratată cu peroxid de hidrogen sunt ilustrate prin aspectul diferit al celor două izoterme (figura II.34). Conform clasificării IUPAC izotermele probelor sunt de tip II, având histereză de tip H3 [225].

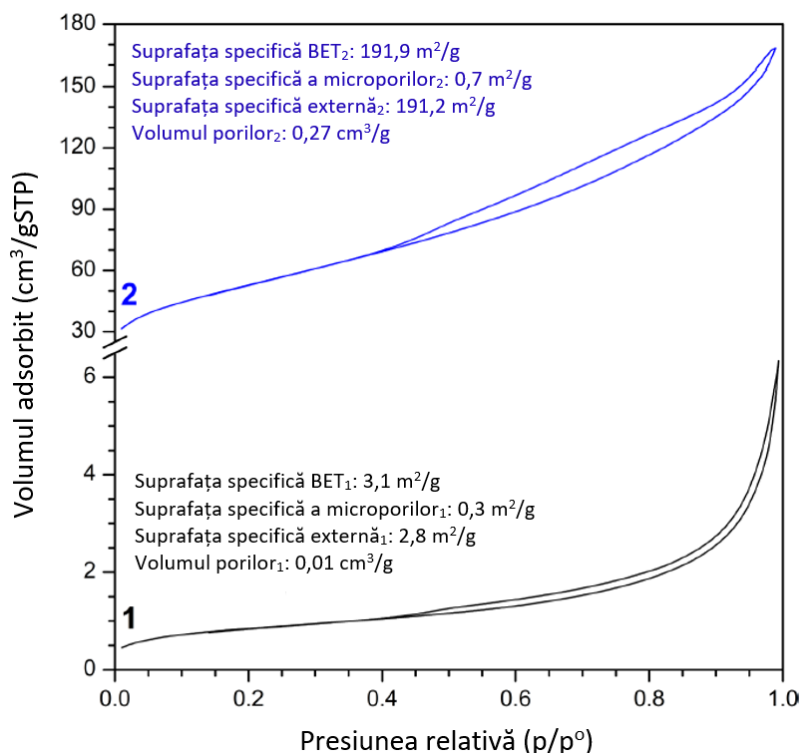


Figura II.34. Izotermele de adsorbție-desorbție ale probelor 1 și 2.

Se poate observa volumul de azot mult mai mare adsorbit de proba 2, pentru aceeași presiune relativă. Mai mult, proba tratată cu peroxid de hidrogen prezintă o suprafață specifică BET (191,9 m<sup>2</sup>/g) de aproape 62 de ori mai mare decât proba 1 (3,1 m<sup>2</sup>/g). Este de remarcat faptul că prin tratarea cu peroxid de hidrogen suprafața specifică a microporilor crește ușor de la 0,3 la 0,7 m<sup>2</sup>/g, în timp ce suprafața specifică externă crește semnificativ de la 2,8 la 191,2 m<sup>2</sup>/g (figura II.34). Această evoluție indică faptul că cea mai mare parte a suprafeței specifice BET este realizată pe baza suprafeței externe specifice, în timp ce suprafața specifică a microporilor are o contribuție minimă.

Suprafața ridicată BET (191,9 m<sup>2</sup>/g) a probei 2 poate fi corelată atât cu dimensiunea mică a particulelor de maghemită, cât și cu porozitatea lor mai mare. Îndepărtarea matricei de carbon rezidual prin tratament cu apă oxigenată a dus la formarea unei structuri foarte poroase: volumul porilor (0,27 cm<sup>3</sup>/g) al probei 2, tratată cu peroxid de hidrogen este de 27 de ori mai ridicat decât cel al probei 1 (0,01 cm<sup>3</sup>/g). Dimensiunea echivalentă a particulelor (6 nm), calculată din suprafața BET (presupunând o formă sferică a particulelor și o densitate de 4,86 g/cm<sup>3</sup>), este în concordanță atât cu dimensiunea medie a cristalitului (8 nm) calculată din modelul XRD (figura II.30), cât și cu dimensiunea particulelor (8-12 nm) măsurate din imaginile SEM (figura II.33).

Valorile scăzute ale magnetizației remanente ( $M_R$ ) și a câmpului coercitiv ( $H_C$ ) indică faptul că, din punctul de vedere al proprietăților magnetice, probele 1 și 2 au un comportament aproape superparamagnetic (figura II.35), care este în concordanță cu dimensiunea mică a particulelor de maghemită în ambele probe. Având în vedere că probele nu ating saturația peste câmpul magnetic aplicat ( $H$ ), magnetizația de saturație,  $M_S$ , a fost calculată prin reprezentarea liniară a magnetizației în funcție de  $1/H$  și extrapolarea  $1/H \rightarrow 0$ . Prezența unei cantități considerabile de carbon (material nemagnetic) este responsabilă pentru magnetizația de saturație redusă (7,4 emu/g) a probei 1. După îndepărtarea matricei de carbon, magnetizația de saturație a crescut la 26,2 emu/g în cazul probei 2.

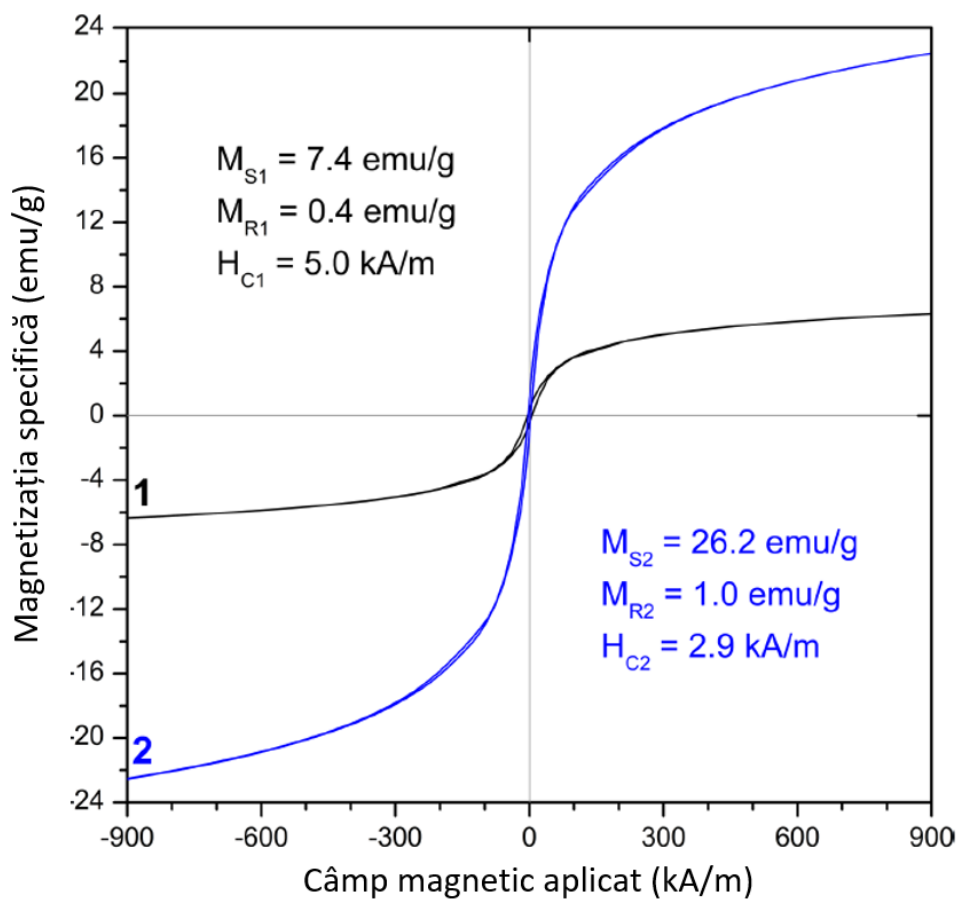


Figura II.35. Evoluția magnetizației probelor în funcție de câmpul magnetic aplicat.

Comparativ cu magnetizația de saturație a maghemitei în vrac [13], magnetizația de saturație a probei 2 este mult mai mică. Acest lucru se datorează cel mai probabil dimensiunii mici a particulelor și a suprafeței specifice mari.

În tabelul II.12 se prezintă comparativ caracteristicile oxizilor de fier în cazul utilizării glucozei, EDTA, respectiv TEA drept combustibil înainte și după tratare cu apă oxigenată.

II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 103

Tabelul II.12. Caracteristicile oxidilor de fier preparați cu diferiți combustibili, înainte și după tratare cu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Nr. probă	Combustibil în exces (+)		Timp (min)	Culoare pulbere	Ms (emu/g)	Compoziție fazală RX	D <sub>RX</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
G9 US	Glucoză	+ 900%	60	Negru	6,3	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11	50
G9 US H				Maro	56,5	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	96
G21 US	EDTA	+ 100%	60	Negru	27,9	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	12
G21 US H				Maro	31,8	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	93
G29 US	TEA	+ 50%	10	Maro închis	17,4	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4	65
G29 US H				Maro	21,6	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	159

Din punct de vedere al compoziției fazale se observă că probele netratate cu apă oxigenată conțin un amestec de maghemită și magnetită, în timp ce în probele supuse tratamentului chimic eventualele resturi de magnetită sunt cu certitudine oxidate la maghemită.

Tratamentul oxidativ favorizează o creștere ușoară a dimensiunii cristalitelor, în cazul folosirii glucozei (de la 11 nm la 13 nm) sau EDTA (de la 5 la 7 nm) pe post de combustibili. În cazul probelor preparate cu TEA dimensiunea cristalitelor este neschimbată: 4 nm înainte (G29 US) și după tratarea cu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (G29 US H).

Din punct de vedere al suprafețelor specifice s-au înregistrat creșteri remarcabile, indiferent de combustibilul utilizat:

- în cazul probelor preparate cu glucoză, suprafața specifică crește de aproximativ două ori, de la 50 m<sup>2</sup>/g înainte de tratarea cu apă oxigenată (G9 US) la 96 m<sup>2</sup>/g (G9 US H),
- în cazul utilizării EDTA, se observă o creștere de aproape 8 ori, de la 12 m<sup>2</sup>/g (G21 US) la 93 m<sup>2</sup>/g (G21 US H),
- iar utilizarea TEA conduce la o creștere de 2,5 ori, de la 65 m<sup>2</sup>/g (G29 US) la 159 m<sup>2</sup>/g (G29 US H).

Din punct de vedere al proprietăților magnetice, îndepărtarea carbonului rezidual are ca și consecință creșterea magnetizației de saturație (Tabelul II.12) de la 6,3 emu/g (G9 US) la 56,5 emu/g (G9 US H) în cazul glucozei, de la 27,9 emu/g (G21 US) la 31,8 emu/g (G21 US H) în cazul EDTA respectiv de la 17,4 (G29 US) la 21,6 (G29 US H) în cazul TEA.

#### II.1.4.2.4 Concluzii

S-a propus o metodă în două etape pentru prepararea nanopulberilor de maghemită cu suprafață specifică ridicată: prima etapă constă în obținerea unui material prin metoda combustiei din soluție compus din nanoparticule de oxid de fier magnetic încorporat într-o matrice de carbon amorfă. A doua fază implică îndepărtarea matricei de carbon reziduale prin tratare cu peroxid de hidrogen și eliberarea nanopulberii magnetice.

Pornind de la materiile prime azotat de fier și glucoză, EDTA, TEA respectiv trietilentetramină, în urma reacția de combustie condusă în atmosferă privată de aer rezultă o nanopulbere de maghemită care este un amestec de maghemită nanocristalină dispersată într-o matrice de carbon reziduală amorfă de culoare neagră.

După aplicarea tratamentului chimic prin adăugare de peroxid de hidrogen, culoarea pulberilor se schimbă din negru în maro, ceea ce este în concordanță cu spectrele de reflexie difuză.

Din analizele termice ale probei M2 reiese că după tratarea oxidativă a pulberii, conținutul de carbon scade de la 59,6 % la doar 6,2 %.

În cazul utilizării trietilentetraminei drept combustibil s-a demonstrat că valorile dimensiunii medii a cristalitelor de maghemită sunt în concordanță cu valorile măsurate din imaginile SEM și nu se modifică în urma aplicării tratamentului chimic. Acest lucru se explică prin prezența matricei de carbon rezidual care previne creșterea excesivă a particulelor de maghemită în timpul reacției de ardere și minimizează aglomerarea acestora. În aceeași măsură, îndepărtarea matricei de carbon prin tratarea cu apă oxigenată ajută la conservarea dimensiunii nanometrice a particulelor de maghemită, dimensiuni care nu se obțin în timpul arderii în atmosferă de aer.

În urma tratării pulberilor cu peroxid de hidrogen se constată o creștere semnificativă a suprafeței specifice de la 93 m<sup>2</sup>/g la 191,9 m<sup>2</sup>/g și a magnetizației de saturație de la 21,6 emu/g la 56,5 emu/g în funcție de natura combustibilului utilizat.

Rezultatele obținute arată că această abordare evită îndepărtarea carbonului prin tratament termic, păstrând astfel dimensiunea nanometrică a nanoparticulelor de maghemită permițând creșterea suprafeței specifice și a magnetizației de saturație a probelor, indiferent de natura combustibilului utilizat.



### II.1.5. Sinteza unor suspensii coloidale cu proprietăți magnetice și aplicabilitatea lor în domeniul biomedical

În vederea utilizării în domeniul biomedical, nanoparticulele trebuie să îndeplinească o serie de condiții cum sunt: stabilitate chimică, biocompatibilitate, dimensiuni ale particulelor mai mici de 100 nm, comportare superparamagnetică, magnetizație de saturație ridicată și o distribuție îngustă a dimensiunii particulelor [226].

Pentru a evita aglomerarea și sedimentarea nanoparticulelor magnetice și de asemenea, pentru a asigura proprietăți ale suprafeței corespunzătoare unor aplicații biomedicale specifice, este necesar ca acestea să fie acoperite cu un strat nemagnetic care obligatoriu trebuie să fie netoxic și biocompatibil.

Diferiți surfactanți biocompatibili cum sunt acizii grași saturați și nesaturați, dextran, polietilen glicol, amidon, chitosan etc. sunt utilizați pentru a asigura proprietăți controlate suprafeței nanoparticulelor magnetice [226].

Acidul oleic este însă de departe surfactantul cel mai frecvent utilizat în acoperirile nanoparticulelor folosite în aplicații biomedicale, datorită capacității sale de protecție, ducând la formarea unor nanoparticule uniforme și monodisperse [226]. În schimb, există puține studii în literatura de specialitate care se ocupă de prepararea și caracterizarea suspensiilor coloidale folosind Tween 80 ca surfactant [227] dar, din câte se cunoaște, niciunul dintre ele nu folosește nanoparticule magnetice de fier preparate prin metoda combustiei în soluție.

În acest capitol s-a investigat stabilitatea unor suspensii coloidale obținute plecând de la nanoparticule magnetice preparate anterior, prin metoda combustiei în diferite condiții.

Nanoparticulele selectate în vederea preparării suspensiilor coloidale sunt prezentate în tabelul II.13.

Tabelul II.13. Nanoparticulele magnetice utilizate pentru prepararea suspensiilor coloidale.

Simbol probă	Combustibil utilizat	Combustibil în exces(+)	Mod de inițiere a reacției de combustie	Tratată cu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
M2	Acid citric	Stoichiometric	Microunde	Nu
G24USH		+100%	Cuib electric	Da
G46		+100%	Cuib electric	Nu
G17	EDTA	Stoichiometric	Cuib electric	Nu

Toate probele au fost obținute în absența aerului într-un balon închis cu robinet.

Ca și agenți tensioactivi pentru prepararea suspensiilor coloidale s-au folosit acidul oleic (O), Tween 80 (T), acid citric (C), respectiv  $\text{SiO}_2$  (S), iar ca mediu de dispersie, apă distilată (W) și respectiv soluție salină fosfatică (PBS).

Simbolul suspensiilor coloidale preparate, în funcție de natura agentului tensioactiv și a mediului de dispersie este prezentat în tabelul II.14.

Tabelul II.14. Simbolul suspensiilor coloidale preparate.

Nr. Crt.	Simbol nanoparticulă magnetică	Simbol suspensie coloidală	Agent tensioactiv	Mediul de dispersie
1	M2	SM2-O/W	Acid oleic (O) dublu strat	Apă (W)
2		SM2-O/PBS	Acid oleic (O) dublu strat	soluție salină fosfatică (PBS)
3		SM2-T/W	Acid oleic + Tween 80 (T)	Apă (W)
4		SM2-T/PBS	Acid oleic + Tween 80 (T)	soluție salină fosfatică (PBS)
5	G24USH	G24USH-O/W	Acid oleic (O) dublu strat	Apă (W)
6		G24USH-O/PBS	Acid oleic (O) dublu strat	soluție salină fosfatică (PBS)
7		G24USH-T/W	Acid oleic + Tween 80 (T)	Apă (W)
8		G24USH-T/PBS	Acid oleic + Tween 80 (T)	soluție salină fosfatică (PBS)
9	G17	G17-O/W	Acid oleic (O) dublu strat	Apă (W)
10		G17-O/PBS	Acid oleic (O) dublu strat	soluție salină fosfatică (PBS)
11	G46	G46US-O/W	Acid oleic (O) dublu strat	Apă (W)
12		G46US-O/PBS	Acid oleic (O) dublu strat	soluție salină fosfatică (PBS)
13		G46-C/W	Acid citric (C)	Apă (W)
14		G46-CS/W	Acid citric (C) + $\text{SiO}_2$ (S)	Apă (W)

### II.1.5.1. Modul de preparare și caracterizarea suspensiilor coloidale

Spre exemplificare se prezintă modul de preparare a suspensiei coloidale folosind nanopulberea magnetică M2 obținută în condițiile prezentate în capitolul II.1.3.

Pentru a obține suspensii coloidale stabile, stabilizarea nanoparticulelor magnetice trebuie efectuată folosind o concentrație optimă de agent tensioactiv. Această concentrație optimă conferă surfactantului capacitatea de a dezaglomera nanoparticulele, fiind astfel un parametru important în procesul de adsorbție. Un alt parametru important este pH-ul

II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 107

alcalin în faza apoasă. Un pH alcalin și o concentrație destul de mare de surfactant duc la obținerea de nanoparticule magnetice cu stabilitate coloidală ridicată în medii apoase [228].

Nanoparticulele magnetice M2 au fost acoperite cu acid oleic (OA), respectiv cu Tween 80 (T) și apoi au fost dispersate în soluție tampon salină fosfatică (PBS) și respectiv apă distilată, conform protocolului schematic descris în figura II.36. Suspensiile coloidale stabile pe bază de nanoparticule M2 dublu acoperite cu acid oleic au fost preparate utilizând o versiune ușor modificată a tehnicii de preparare publicată anterior de Coricovac și colaboratorii [215].

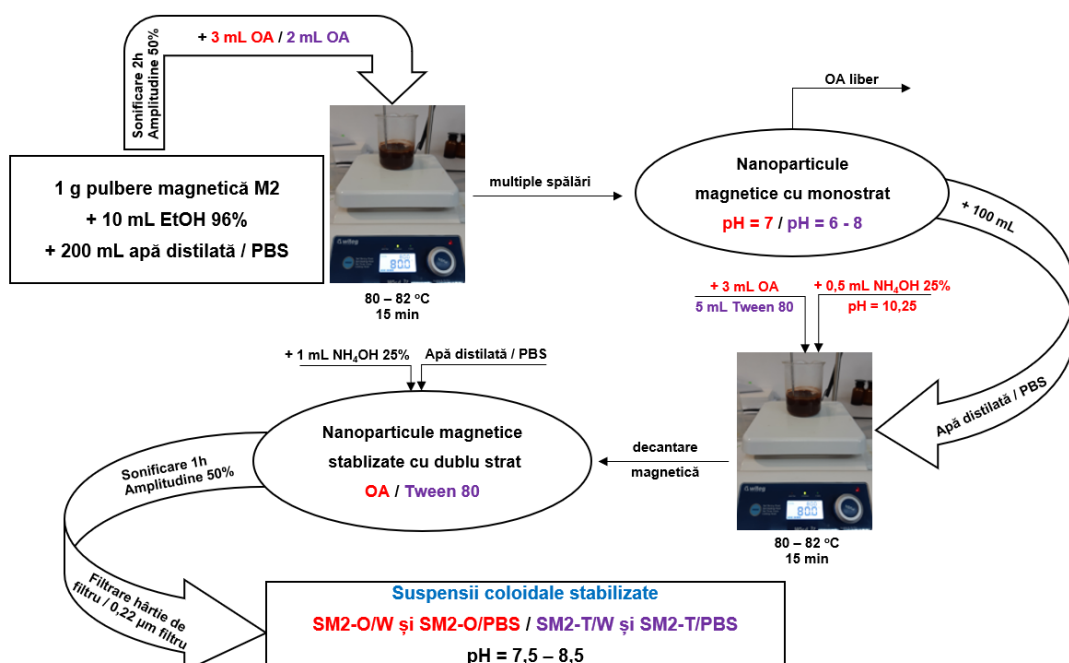


Figura II.36. Protocolul schematic de preparare a suspensiei coloidale stabile; Nanoparticulele magnetice M2 stabilizate cu OA/Tween 80, dispersate în apă distilată (proba SM2-O/W; SM2-T/W), respectiv PBS (proba SM2-O/PBS; SM2-T/PBS).

În vederea acoperirii cu primul strat de acid oleic, nanoparticulele M2 au fost umectate într-o soluție apoasă de etanol (96 %, v/v) timp de 1 zi. Suspensia a fost supusă procesului de ultrasonare timp de 2 ore la amplitudine de 50 %, cu 10 secunde puls / pornit și 5 secunde puls / oprit, pentru a dezaglomera nanoparticulele magnetice, astfel încât să fie potrivite pentru procesul de adsorbție. Acidul oleic a fost adăugat prin picurare sub agitare puternică (500 rpm) la 80 - 82 °C. Nanoparticulele M2 acoperite monostrat cu

acid oleic, au fost spălate de trei ori cu apă distilată caldă (60 - 70 °C) până când au fost îndepărtate impuritățile solubile și acidul oleic liber (probă denumită OA-M2).

Nanoparticulele magnetice OA-M2 formate au fost utilizate în continuare pentru acoperirea cu al doilea strat folosind ca agenți tensioactivi acid oleic respectiv Tween 80.

Nanoparticulele magnetice OA-M2 au fost dispersate din nou în apă distilată, respectiv în PBS și, după ajustarea valorii pH-ului (pH = 10), a avut loc adsorbția fizică a celui de-al doilea strat de acid oleic la 80-82 °C, sub agitare puternică.

Nanoparticulele magnetice dublu acoperite cu acid oleic au fost colectate după decantare magnetică și dispersate în 100 mL apă distilată și respectiv în PBS, prin ultrasonare intensă la amplitudine 50 % timp de 1 oră. Suspensiile coloidale rezultate sunt denumite în continuare SM2-O/W și SM2-O/PBS (figura II.36).

Suspensiile coloidale stabile de nanoparticule M2 acoperite cu Tween 80 au fost obținute în conformitate cu metoda ușor modificată a lui Wang și colaboratorii [229]. Nanoparticulele magnetice acoperite cu monostrat de acid oleic OA-M2 au fost dispersate din nou în apă distilată respectiv, în PBS, și o cantitate suficientă de Tween 80 a fost adăugată în suspensie prin picurare sub agitare puternică (500 rpm) la 80-82 °C.

După decantarea magnetică, nanoparticulele magnetice acoperite cu Tween 80 au fost colectate și dispersate în 100 mL apă distilată și respectiv în PBS, prin ultrasonare intensă la amplitudine 50 % timp de 1 oră. Suspensiile coloidale rezultate au fost denumite SM2-T/W și SM2-T/PBS (figura II.36).

Morfologia suspensiilor coloidale obținute prin acoperirea nanopulberii M2 cu acid oleic și Tween 80 și dispersate în diferite medii lichide, a fost investigată prin microscopie electronică cu transmisie (TEM). Echipamentul utilizat este descris în subcapitolul II.1.3.2., iar imaginile TEM corespunzătoare celor patru suspensii coloidale sunt prezentate în figura II.37.

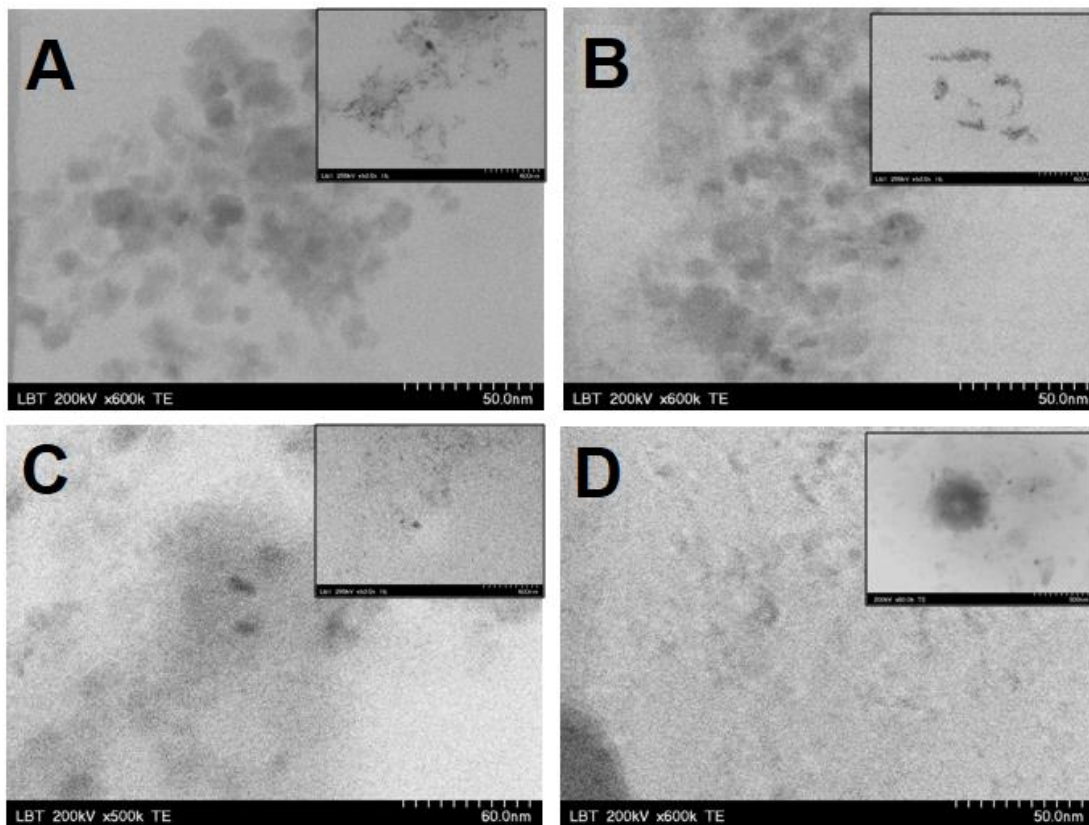


Figura II.37. Imagini TEM ale probelor: SM2-O/W (A), SM2-O/PBS (B), SM2-T/W (C) și SM2-T/PBS (D).

Imaginile TEM ale suspensiilor coloidale SM2-O/W (nanoparticule M2 acoperite cu dublu strat de acid oleic și dispersate în apă) și SM2-O/PBS (nanoparticule M2 acoperite cu dublu strat de acid oleic și dispersate în PBS) sunt foarte asemănătoare în ambele medii de dispersie (figurile II.37.A și II.37.B). Particulele sunt bine separate, ceea ce înseamnă că acidul oleic utilizat ca agent tensioactiv pentru acoperirea particulelor magnetice M2 asigură o stabilitate foarte bună, indiferent de mediul de dispersie, apă sau PBS.

De asemenea, imaginile TEM ale suspensiilor coloidale SM2-T/W (nanoparticule M2 acoperite cu acid oleic și Tween 80 și dispersate în apă) și SM2-T/PBS (nanoparticule M2 acoperite cu acid oleic și Tween 80 și dispersate în PBS) arată similar, dar se pot observa unele particule aglomerate (figurile II.37.C și II.37.D). Aceasta înseamnă că Tween 80, care este un agent tensioactiv neionic, nu asigură suficiente repulsii între particule pentru a preveni aglomerarea lor.

Diametrul hidrodinamic, indicele de polidispersie și potențialul zeta al probelor au fost determinate prin tehnica împrăștierii dinamice a luminii (DLS) utilizând un aparat de analiză a particulelor Delsa Nano C - Beckman Coulter. Acest instrument utilizează spectroscopia de corelație a fotonilor și măsoară dimensiunea particulelor în suspensie a probelor într-un interval de la 0,6 nm la 7  $\mu$ m. Potențialul Zeta a fost măsurat printr-o tehnică electroforetică de împrăștiere a luminii utilizând o celulă de flux.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul II.15.

Tabelul II.15. Condiții de sinteză și caracteristici ale suspensiilor coloidale preparate din proba M2.

Probă	Agent tensioactiv	Mediu de dispersie	Diametru hidrodinamic (nm)	Indice de polidispersie (PDI)	Potențial zeta (mV)
SM2-O/W	Acid oleic dublu strat	Apă distilată	91	0,179	- 73,98
SM2-O/PBS	Acid oleic dublu strat	PBS	105	0,326	- 47,25
SM2-T/W	Acid oleic + Tween 80	Apă distilată	105	0,315	- 13,73
SM2-T/PBS	Acid oleic + Tween 80	PBS	79	0,189	- 11,82

Se poate observa stabilitatea ridicată a suspensiilor coloidale furnizate de utilizarea acidului oleic ca agent tensioactiv, indiferent de mediul de dispersie, apă sau PBS, confirmată de valorile negative semnificative ale potențialului Zeta (- 73,98 mV pentru SM2-O/W și - 47,25 mV pentru SM2-O/PBS). Aceste valori sunt în concordanță cu rezultatele obținute prin analiza TEM (figura II.37). Prin utilizarea Tween 80 ca agent tensioactiv neionic se obțin suspensii coloidale care prezintă valori mai mici ale potențialului Zeta (- 13,73 mV pentru SM2-T/W și - 11,82 mV pentru SM2-T/PBS) și, în consecință, stabilitate mai mică.

Prin comparație, potențialul Zeta de - 73,98 mV pentru particulele de oxid de fier acoperite cu acid oleic dispersate în apă (proba SM2-O/W) este mult mai mare decât valoarea de - 36 mV raportată de Ingram și colaboratorii [228] la pH 7 și pH 9 pentru aceeași suspensie coloidală.

Natura mediului de dispersie, apa distilată sau PBS, nu influențează semnificativ stabilitatea suspensiilor coloidale. Se poate observa doar o ușoară scădere a stabilității atunci când se utilizează PBS ca mediu de dispersie. De asemenea, se remarcă faptul că

indicele de polidispersie (PDI) al celor patru suspensii coloidale are valori apropiate de zero ceea ce indică o polidispersie scăzută, deci o omogenitate dimensională a probelor.

PDI este un parametru adimensional care indică lățimea distribuției dimensionale a particulelor. O valoare PDI mai aproape de zero indică o polidispersitate mai mică, deci o omogenitate dimensională a probei. Cu cât PDI tinde mai mult la 1, cu atât polidispersitatea crește, astfel încât proba este mai neomogenă în ceea ce privește dimensiunea particulelor. În general, o probă cu un PDI mai mare de 0,7 indică o probă neomogenă care conține agregate. Rezultatele obținute din măsurătorile PDI au arătat că valorile sunt cuprinse în intervalul 0,179 - 0,326. Suspensiile coloidale denumite SM2-O/W și SM2-T/PBS prezintă cea mai scăzută polidispersie (PDI).

Datele obținute din măsurătorile DLS au arătat că valorile înregistrate pentru dimensiunea particulelor suspensiilor coloidale (tabelul II.15) sunt în intervalul 79 - 105 nm.

Figura II.38 prezintă rezultatele înregistrate pentru toate cele patru suspensii coloidale, în ceea ce privește intensitatea distribuției dimensiunii particulelor.

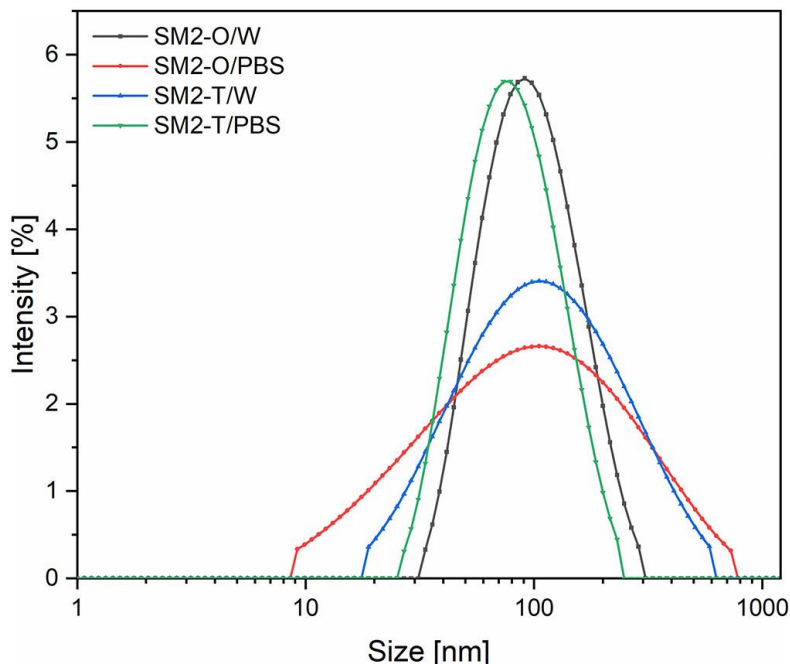


Figura II.38. Intensitatea distribuției dimensiunii particulelor (DLS) suspensiilor coloidale.

Se poate observa că toate suspensiile coloidale sunt compuse dintr-o singură populație de nanoparticule (distribuție unimodală a dimensiunii particulelor) cu un diametru hidrodinamic mediu de 91 nm (SM2-O/W), 105 nm (SM2-O/PBS și SM2-T/W), respectiv 79 nm (SM2 T/PBS). În plus, se poate observa că în cazul suspensiilor coloidale SM2-O/PBS și SM2-T/W s-a obținut o distribuție mai largă a dimensiunilor nanoparticulelor, în timp ce suspensiile coloidale SM2-O/W și SM2-T/PBS au un distribuție mai îngustă a mărimii nanoparticulelor.

Rezultatele privind caracteristicile suspensiilor coloidale (tabelul II.15) sunt în acord cu intensitatea distribuției dimensiunii particulelor (DLS) a suspensiilor coloidale (figura II.38), în sensul că probele cu distribuție îngustă a dimensiunilor (SM2-O/W și SM2-T/ PBS) au indice de polidispersitate scăzut, iar probele cu distribuție largă a dimensiunilor (SM2-O/PBS și SM2-T/W) au un indice de polidispersitate mai ridicat.

Acest comportament poate fi explicat, pe de o parte, de purtătorul lichid (în cazul probei SM2-O/PBS mediul de dispersie a fost PBS față de apa distilată) și, pe de altă parte de utilizarea Tween 80. Ca surfactant neionic, Tween 80 nu are încărcare electrică, provocând repulsie sterică între particule [230]. Valorile potențialului Zeta (tabelul II.15) dovedesc că stabilizarea sterică a suspensiilor coloidale furnizate de Tween 80 este mai puțin eficientă în comparație cu stabilizarea electrosterică furnizată de acidul oleic [231].

Aceste rezultate împreună cu valorile mici ale diametrului hidrodinamic demonstrează că toate suspensiile coloidale au caracteristicile necesare pentru a fi testate în continuare în domeniul biomedical.

În tabelul II.16 se prezintă spre comparație, diametrul hidrodinamic, indicele de polidispersie și potențialul zeta al suspensiilor coloidale obținute prin utilizarea pulberilor magnetice G24USH, G17 și G46US.

Tabelul II.16. Condiții de sinteză și caracteristici ale suspensiilor coloidale preparate din probele G24USH, G17 și G46US.

<b>Probă</b>	<b>Agent tensioactiv</b>	<b>Mediu de dispersie</b>	<b>Diametrul hidrodinamic (nm)</b>	<b>Indice de polidispersie (PDI)</b>	<b>Potențial zeta (mV)</b>
G24USH-O/W	Acid oleic dublu strat	Apă distilată	54,3	0,181	- 79,20
G24USH-O/PBS	Acid oleic dublu strat	PBS	54,1	0,117	- 75,26



Tabelul II.16. continuare

<b>Probă</b>	<b>Agent tensioactiv</b>	<b>Mediu de dispersie</b>	<b>Diametrul hidrodinamic (nm)</b>	<b>Indice de polidispersie (PDI)</b>	<b>Potențial zeta (mV)</b>
G24USH-T/W	Acid oleic + Tween 80	Apă distilată	131,5	0,092	- 15,51
G24USH-T/PBS	Acid oleic + Tween 80	PBS	1437,8 *	0,536	/ **
G17-O/W	Acid oleic dublu strat	Apă distilată	145,7	0,234	- 60,80
G17-O/PBS	Acid oleic dublu strat	PBS	95,3	0,216	- 52,01
G46US-O/W	Acid oleic dublu strat	Apă distilată	72,8	0,314	- 87,01
G46US-O/PBS	Acid oleic dublu strat	PBS	101,7	0,319	- 42,07
G46-C/W	Acid citric	Apă distilată	76,9	0,170	- 47,48
G46-CS/W	Acid citric + SiO <sub>2</sub>	Apă distilată	81,9	0,214	- 28,62

\* s-a determinat după agitare manuală.

\*\* nu s-a putut determina datorită neomogenității.

Din datele tabelului II.16 rezultă că toate probele dispersate în PBS prezintă stabilitate mai scăzută comparativ cu cele dispersate în apă distilată.

Se observă că suspensiile coloidale acoperite dublu strat cu acid oleic (G24USH-O/W, G24USH-O/PBS, G17-O/W, G17-O/PBS, G46US-O/W și G46US-O/PBS) prezintă stabilitate ridicată, indiferent de mediul de dispersie (apă, PBS), confirmată prin valorile negative însemnate ale potențialului zeta cuprinse între - 42,07 mV (G46US-O/PBS) și - 87,01 mV (G46US-O/W). Se remarcă de asemenea că indicele de polidispersie (PDI) prezintă valori apropiate de zero ceea ce indică o polidispersie mică, deci o omogenitate dimensională a acestor probe. Aceste rezultate împreună cu valorile mici ale diametrului hidrodinamic demonstrează că suspensiile coloidale acoperite dublu strat cu acid oleic prezintă caracteristicile necesare pentru a fi testate din punct de vedere al profilului toxicologic în raport cu celule normale și tumorale de ficat.

Utilizarea Tween 80 ca agent tensioactiv conduce la o stabilitate mult mai scăzută a suspensiilor coloidale comparativ cu cea rezultată prin stabilizare cu acid oleic.

Suspensia coloidală G24USH-T/W acoperită cu acid oleic – primul strat și cu Tween 80 – al doilea strat prezintă valoare mică a diametrului hidrodinamic și valoare apropiată de zero a indicelui PDI. Această probă prezintă stabilitate redusă (potential zeta mic, - 15,51 mV < -30 mV) comparativ cu celelalte probe, comportament explicat prin faptul că surfactantul este neionic. Neavând sarcină electrică, nu există repulsii între particule, motiv pentru care în această probă există cea mai mare tendință de precipitare/colapsare. Suspensia G24USH-T/PBS are un comportament diferit fiind total instabilă, potențialul Zeta nu a putut fi stabilit din cauza neomogenității probei, prezentând cele mai mari valori ale diametrului hidrodinamic, precum și a indicelui de polidispersie, comparativ cu celelalte probe, motiv pentru care a fost omisă din discuțiile ulterioare.

Comparând probele G46-C/W și G46-CS/W se observă că ambele prezintă caracteristici foarte bune din punct de vedere al diametrului hidrodinamic și al indicelui PDI. Suspensia G46-CS/W, stabilizată cu acid citric și SiO<sub>2</sub>, prezintă însă o valoare mai mică a potențialului Zeta (- 28,62 mV) comparativ cu - 47,48 mV în cazul probei G46-C/W, preparată în condiții identice, însă fără acoperire cu SiO<sub>2</sub>.

#### **II.1.5.2. Aplicații ale suspensiilor coloidale în domeniul biomedical**

##### ***Evaluarea profilului toxicologic/ activității biologice a suspensiilor coloidale în raport cu celule tumorale de ficat***

Pentru evaluarea profilului toxicologic/ activității biologice s-au utilizat suspensiile coloidale: SM2-O/W, SM2-O/PBS, SM2-T/W, SM2-T/PBS (tabelul II.14) precum și celule hepatice tumorale de origine umană. Acestea au fost izolate dintr-un hepatocarcinom obținut de la un adolescent de 15 ani, fiind celule aderente cu morfologie epitelială.

Investigațiile au fost realizate în colaborare cu Facultatea de Farmacie a Universității de Medicină și Farmacie "Victor Babeș" din Timișoara, în cadrul proiectului "Materiale avansate pe bază de nanoparticule magnetice de oxizi de fier obținute prin combustie și citotoxicitatea acestora utilizată în terapia cancerului", PN-III-P4-ID-PCE-2016-0765, finanțat de Ministerul Cercetării și Inovării, CNCS – UEFISCDI.

Linia celulară hepatică tumorală utilizată în acest experiment a fost HepG2 (cod: ATCC® HB-8065), prezentată în figura II.39. Această linie a fost achiziționată de la biobanca ATCC (American Type Culture Collection).

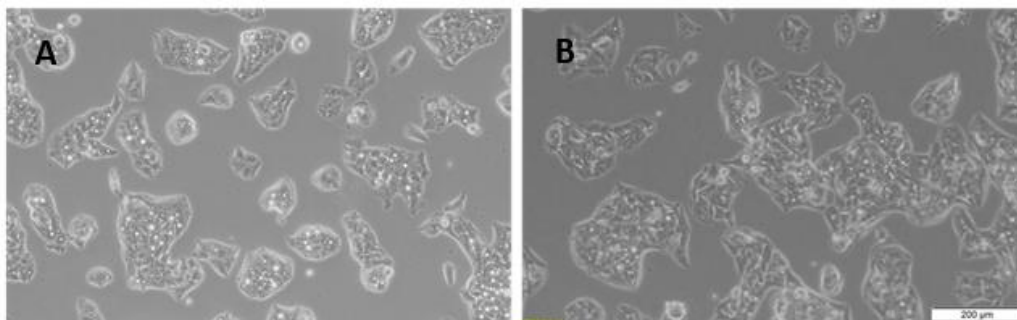


Figura II.39. Aspectul liniei celulare de hepatocarcinom uman – HepG2 în cultură după 24 ore (A) și 48 ore (B).

Pentru cultivarea și creșterea în cultură a acestor celule s-a folosit un mediu de cultură specific (Eagle's Minimum Essential Medium, EMEM) care a fost suplimentat cu 10% ser fetal bovin (FBS) și 1% un amestec de antibiotice (penicilină/ streptomycină).

În continuare s-au testat următoarele concentrații pentru suspensiile coloidale: 5, 10, 20, 25 și 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  timp de 24 de ore. S-au ales aceste concentrații deoarece este recomandat ca dozele să fie cât mai mici pentru a reduce riscul de efecte adverse, având în vedere că acești compuși sintetizați vor fi folosiți în scop biomedical.

Pentru verificarea efectelor induse de către suspensiile coloidale asupra viabilității celulelor tumorale HepG2 s-a folosit testul standard MTT. Testul de viabilitate MTT se bazează pe detecția cantitativă și sensibilă a proliferării celulare deoarece măsoară rata de creștere a celulelor prin relația liniară dintre activitatea celulară și absorbanta [232].

De asemenea, s-a urmărit impactul compușilor asupra morfologiei celulelor cu ajutorul microscopului optic Optikam Pro Cool 5 și au fost realizate poze la 24 de ore după stimularea cu suspensiile coloidale.

Solvenții folosiți la prepararea suspensiilor coloidale au fost apa și soluția tampon de fosfat salin – PBS. Pentru a dovedi că aceștia nu influențează viabilitatea celulelor au fost testate aceleași concentrații ca pentru suspensiile coloidale. Rezultatele testului de viabilitate MTT sunt prezentate în figura II.40, iar imaginile înregistrate la microscop sunt prezentate în figura II.41.

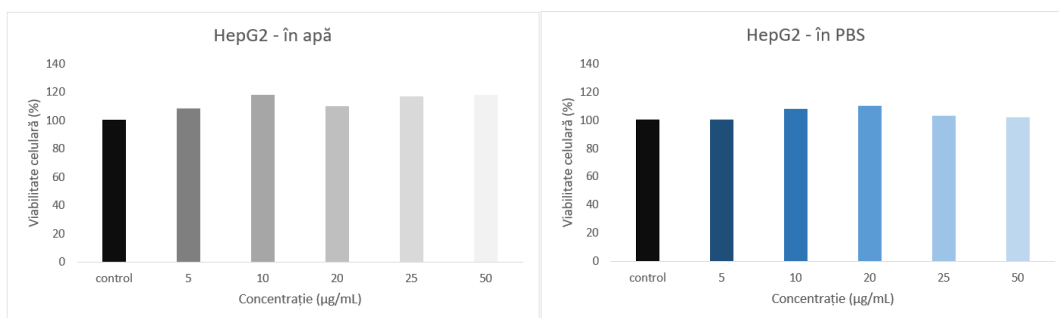


Figura II.40. Impactul solvenților H<sub>2</sub>O și PBS asupra viabilității celulelor HepG2 după o stimulare de 24 ore la concentrațiile de 5, 10, 20, 25 și 50 μg/mL în raport cu celulele control.

**Hep G2 – linie celulara de hepatocarcinom uman**

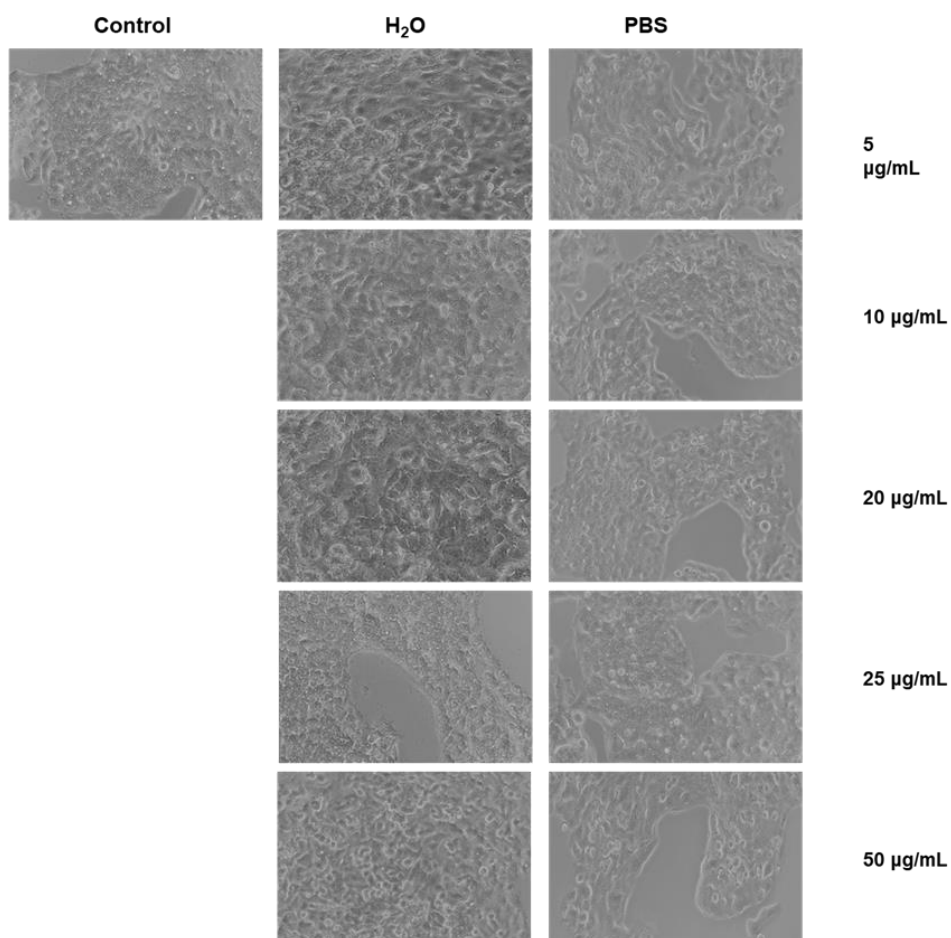


Figura II.41. Impactul solvenților (H<sub>2</sub>O și PBS) folosiți pentru realizarea suspensiilor de compuși test după 24 de ore de expunere comparativ cu celulele control – nestimulate.

Rezultatele testului MTT care reprezintă media a 3 determinări diferite obținute indică lipsa unei toxicități a acestora comparativ cu celulele control (nestimulate). De asemenea nu au fost observate nici modificări ale morfologiei celulelor.

În continuare s-a evaluat efectul suspensiilor în raport cu viabilitatea celulelor control.

În figura II.42 sunt prezentate efectele exercitate de suspensiile coloidale cu diferite concentrații asupra celulelor tumorale hepatice – HepG2.

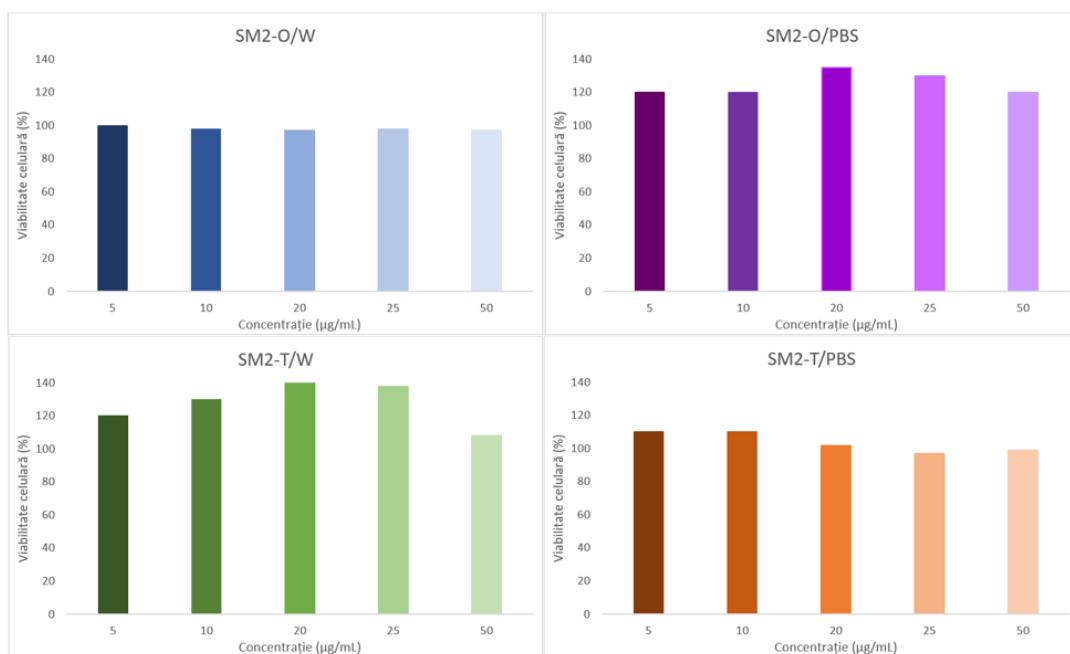


Figura II.42. Impactul suspensiilor asupra viabilității celulelor HepG2 după o stimulare de 24 ore la concentrațiile de 5, 10, 20, 25 și 50 µg/mL în raport cu celulele control.

Se poate observa (figura II.42) că viabilitatea celulelor nu este afectată, indiferent de suspensia coloidală testată.

Mai mult, se remarcă efectul stimulator asupra viabilității celulare în cazul suspensiei coloidale cu Tween 80 dispersate în apă distilată (proba SM2-T/W) cu până la 40% mai mult comparativ cu aceeași suspensie dispersată în PBS. Valori similare s-au obținut și în cazul suspensiei coloidale cu acid oleic și dispersată în PBS (proba SM2-O/PBS).

În figura II.43 este prezentat impactul suspensiilor coloidale asupra morfologiei celulelor tumorale HepG2.

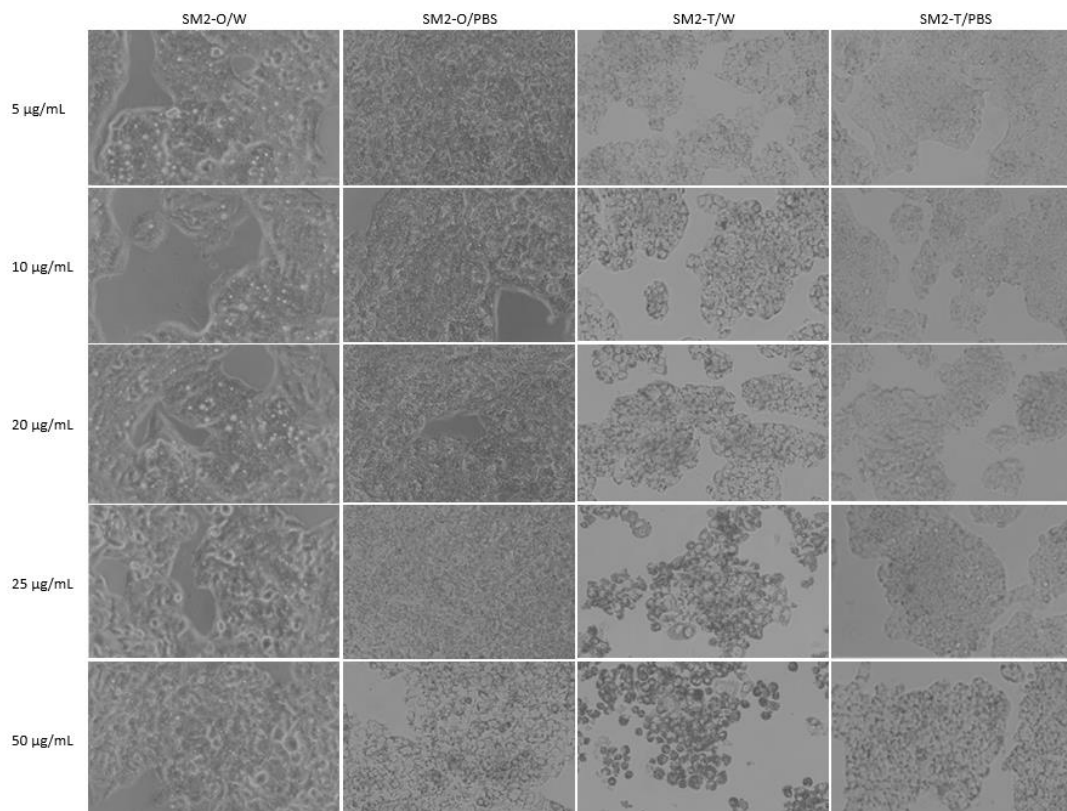


Figura II.43. Impactul suspensiilor coloidale asupra celulelor HepG2 după 24 ore de expunere.

Se observă că probele preparate cu Tween 80 indiferent de mediul de dispersie apă distilată (SM2-T/W) sau PBS (SM2-T/PBS) au produs un fenomen rar, și anume enuclearea celulelor încă de la cea mai mică concentrație (5 µg/mL). Este important de subliniat că aceste modificări nu au afectat viabilitatea celulelor (figura II.43).

În cazul probei acoperite cu acid oleic și dispersată în PBS (SM2-O/PBS) fenomenul de enucleere a apărut doar la cele mai mari concentrații, respectiv 25 și 50 µg/mL. Proba pregătită cu cu acid oleic și dispersată în apă distilată (SM2-O/W) nu a modificat forma celulelor.

***Evaluarea profilului toxicologic/ activității biologice a suspensiilor coloidale în raport cu celule sănătoase de ficat***

Pe baza rezultatelor obținute la testarea suspensiilor coloidale pe linia celulară tumorală și pe considerentul că un compus citotoxic pe celule tumorale trebuie să fie testat și pe linii sănătoase pentru a putea fi folosit în scop terapeutic, experimentele au fost conduse și pe celulele sănătoase. În acest scop, s-au folosit suspensiile care au indus fenomenul de enucleere, și anume SM2-O/PBS, SM2-T/W, SM2-T/PBS. De asemenea s-a urmărit dacă acest fenomen apare și în cazul celulelor sănătoase sau este un semn specific doar pentru cele tumorale.

Linia celulară de hepatocite umane - HepaRG a fost achiziționată de la Thermo Fisher Scientific și este prezentată în figura II.44.

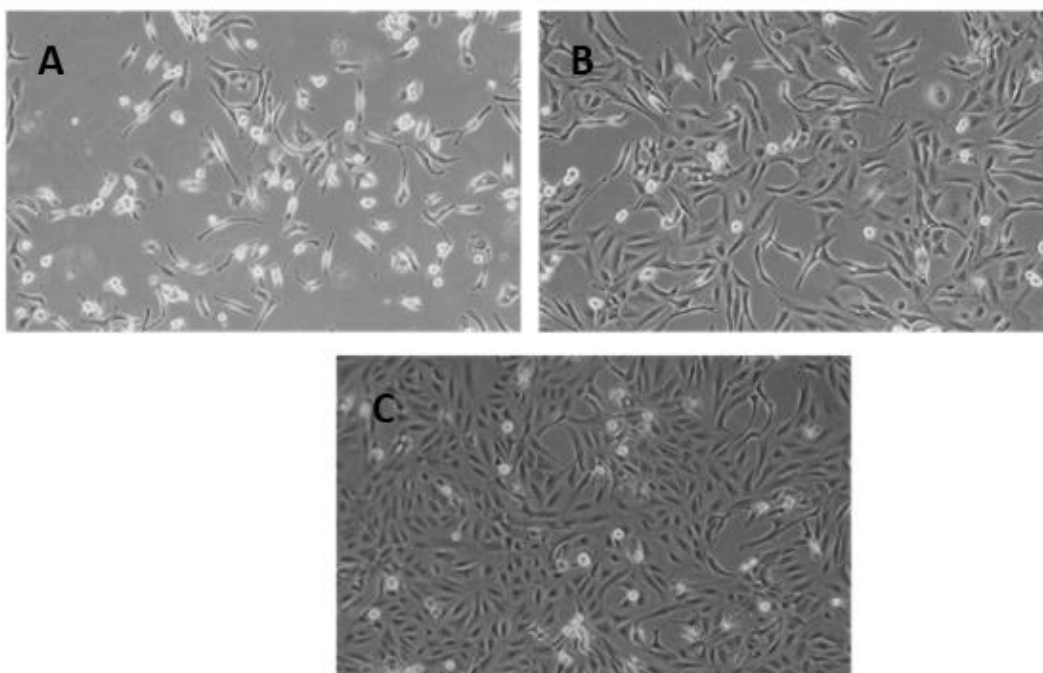


Figura II.44. Aspectul liniei celulare de hepatocite umane – HepaRG în cultură după 24 ore (A), 48 ore (B) și 72 ore (C).

Experimentul pe liniile celulare hepatice sănătoase s-a desfășurat în aceleași condiții ca cel realizat pe liniile tumorale. În acest sens, s-au folosit aceleași concentrații ale suspensiilor coloidale, și anume 5, 10, 20, 25 și 50  $\mu\text{g/mL}$ . Efectul asupra viabilității a

fost verificat prin intermediul testului MTT după 24 de ore de expunere a celulelor la suspensii. De asemenea, s-au monitorizat modificările morfologiei celulare cu ajutorul unui microscop.

În tabelul II.17 sunt prezentate rezultatele obținute în urma testării prin tehnica MTT a suspensiilor coloidale asupra viabilității hepatocitelor umane sănătoase HepaRG după stimularea pentru 24 ore.

Tabelul II.17. Efectul suspensiilor coloidale asupra viabilității hepatocitelor umane sănătoase.

<b>Denumire compus testat</b>	<b>Valoarea medie a procentului (%) viabilității celulare după 24 ore</b>				
	<i>5 μg/mL</i>	<i>10 μg/mL</i>	<i>20 μg/mL</i>	<i>25 μg/mL</i>	<i>50 μg/mL</i>
<i>Control - celule nestimulate</i>	100	100	100	100	100
<i>H<sub>2</sub>O</i>	97,87	102,13	111,27	101,95	96,45
<i>PBS</i>	119,15	131,91	97,87	96,60	91,48
<i>SM2-O/PBS</i>	97,87	103,03	94,80	99,50	82,61
<i>SM2-T/W</i>	105,67	106,38	44,68	68,09	34,04
<i>SM2-T/PBS</i>	44,68	72,34	131,91	117,73	119,15

Din datele prezentate în tabelul II.17 se remarcă lipsa toxicității solvenților folosiți, H<sub>2</sub>O și PBS în raport cu celulele control (celule nestimulate). Se observă o citotoxicitate marcată dozo-dependentă în cazul suspensiei coloidale cu Tween 80 dispersate în apă distilată (SM2-T/W). În cazul probei preparată cu acid oleic și dispersată în PBS (SM2-O/W), toxicitatea a fost observată doar la cea mai mare doză (50 μg/mL). Proba preparată cu Tween 80 și dispersată în PBS (SM2-T/PBS) are o comportare diferită, și anume: cu cât crește concentrația, cu atât crește viabilitatea.

În figura II.45 sunt prezentate imaginile la microscop ale liniei celulare de hepatocite umane HepaRG după stimularea cu solvenții H<sub>2</sub>O și PBS la diferite concentrații pentru 24 ore în raport cu celulele control nestimulate.



**HepaRG – linie celulara de hepatocite umane**

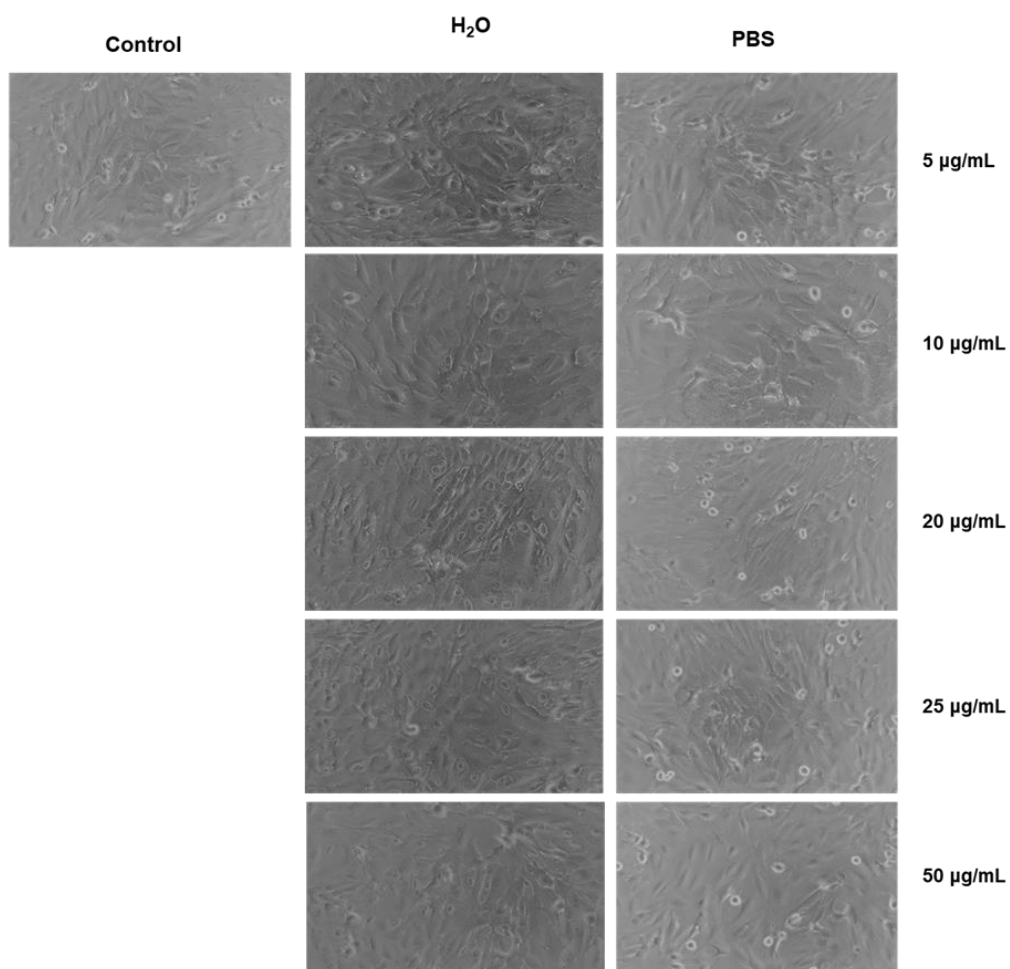


Figura II.45. Aspectul liniei celulare de hepatocite umane HepaRG după stimularea cu solvenții H<sub>2</sub>O și PBS pentru 24 ore în raport cu celulele control nestimulate.

După cum se observă, hepatocitele sănătoase expuse la H<sub>2</sub>O și PBS timp de 24 ore nu prezintă modificări ale formei și confluentei celulelor comparativ cu cele control.

În figura II.46 sunt prezentate imaginile la microscop ale liniei celulare de hepatocite umane HepaRG după stimularea cu suspensiile coloidale (SM2-O/PBS, SM2-T/W și SM2-T/PBS) la diferite concentrații pentru 24 ore în raport cu celulele control nestimulate.

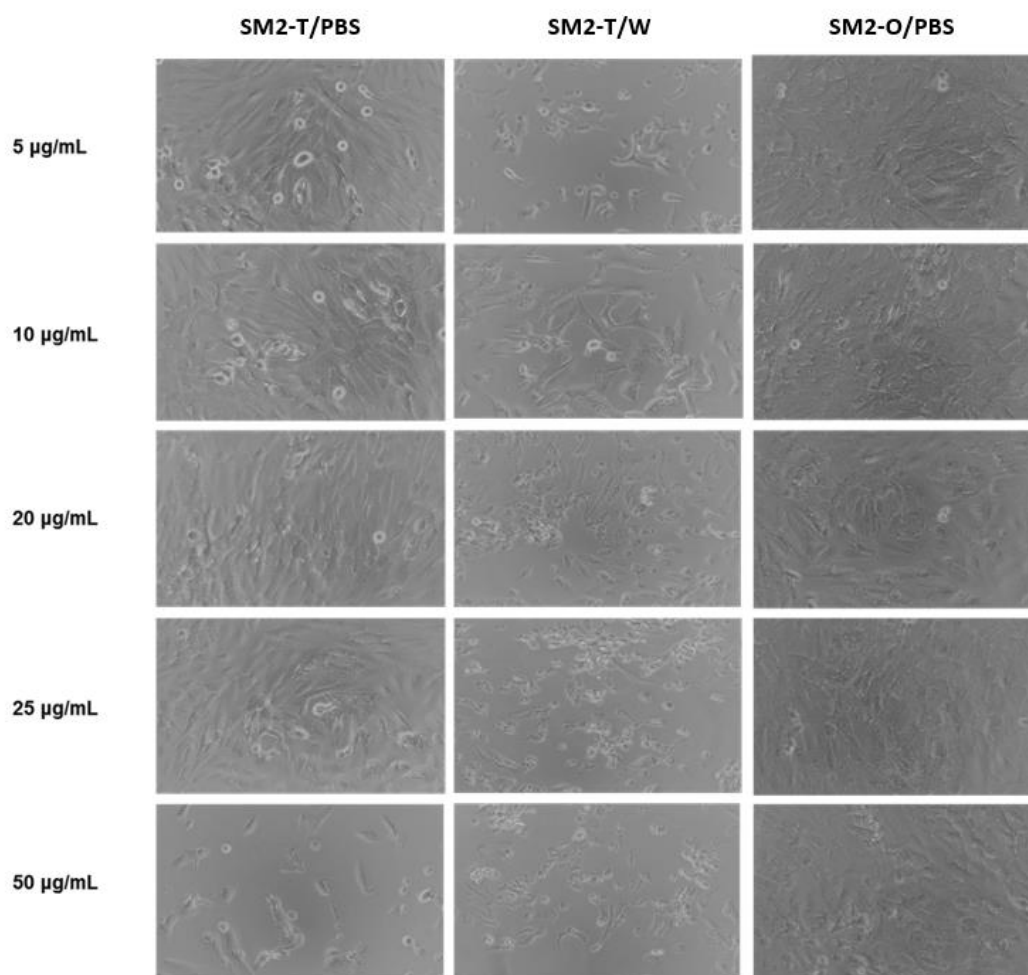
**HepaRG – linie celulara de hepatocite umane**

Figura II.46. Impactul suspensiilor coloidale asupra liniei de hepatocite umane HepaRG după 24 ore de expunere.

Rezultatele obținute în urma testelor de viabilitate sunt confirmate de verificarea morfologiei celulare. Astfel că, dintre cele trei suspensii coloidale testate, cele mai multe modificări ale formei și confluenței celulelor sunt produse de SM2-T/W dozo-dependent.

Un aspect interesant este reprezentat de faptul că a fost observat fenomenul de enucleere și la celulele sănătoase. În cazul probelor preparate cu Tween 80 independent de mediul de dispersie apă sau PBS (SM2-T/W, SM2-T/PBS), fenomenul de enucleere apare la concentrații mici de 5  $\mu\text{g/mL}$ . Totodată, în cazul acestor probe la concentrații mari s-a observat citotoxicitate.

În ceea ce privește proba pregătită cu acid oleic și dispersată în PBS (SM2-O/PBS), acest fenomen apare doar la concentrații ridicate. În același timp, se remarcă lipsa toxicității la aceste concentrații.

Dintre cele patru probe testate pentru evaluarea profilului toxicologic/activității biologice în raport cu celule tumorale respectiv sănătoase de ficat, cele mai bune rezultate le-a prezentat suspensia SM2-O/PBS. Aceasta a fost obținută plecând de la nanoparticule de oxid de fier magnetic rezultate prin inițierea reacției de combustie în cuptorul cu microunde, lucrând cu un raport molar stoichiometric între azotatul feric și acidul citric folosit ca și combustibil. Suspensia s-a obținut prin acoperirea nanoparticulelor astfel sintetizate cu acid oleic dublu strat și dispersare în PBS.

Aceste rezultate demonstrează că metoda combustiei permite obținerea de nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate, deschizând o nouă perspectivă privind potențiala utilizare a acestora în terapia cancerului.

### II.1.5.3. Concluzii

S-au preparat suspensii coloidale plecând de la nanoparticule magnetice obținute anterior prin metoda combustiei în diferite condiții, folosind acidul oleic (O), Tween 80 (T), acid citric (C), respectiv  $\text{SiO}_2$  (S) ca agenți tensioactivi, iar ca mediu de dispersie, apă distilată și respectiv soluție salină fosfatică (PBS).

Folosind acidului oleic ca agent tensioactiv pentru acoperirea nanoparticulelor magnetice s-au obținut suspensii coloidale cu stabilitate ridicată, indiferent de mediul de dispersie (apă, PBS), confirmată prin valorile negative însemnate ale potențialului zeta ce variază între - 42,07 mV (G46US-O/PBS) și - 87,01 mV (G46US-O/W). Se remarcă de asemenea că indicele de polidispersie (PDI) prezintă valori apropiate de zero ceea ce indică o polidispersie mică, deci o omogenitate dimensională a acestor probe.

Utilizarea Tween 80 ca agent tensioactiv conduce la o stabilitate mult mai scăzută a suspensiilor coloidale comparativ cu cea rezultată prin stabilizare cu acid oleic, cu valori ale potențialului Zeta cuprinse între - 11,82 mV (SM2-T/PBS) și - 15,51 mV (G24USH-T/W).

În ceea ce privește mediul de dispersie, se observă o ușoară scădere a stabilității atunci când se utilizează PBS ca mediu de dispersie.

Suspensiile obținute prin acoperirea nanoparticulelor magnetice cu acid citric respectiv acid citric și  $\text{SiO}_2$  prezintă de asemenea caracteristici bune, cu valori ale potențialului Zeta cuprinse între - 47,48 mV și - 28,62 mV, diametru hidrodinamic ce variază între 76,9 și 81,9 nm și un indice de polidispersie între 0,170 și 0,214.

Analizele DLS au demonstrat că diametrul hidrodinamic al particulelor prezintă valori între 54,1 nm (G24USH-O/PBS) și 145,7 nm (G17-O/W) ceea ce indică faptul că suspensiile preparate sunt potrivite pentru aplicații biomedicale, având de asemenea în vedere stabilitatea, precum și solubilitatea lor bună în soluții apoase.

Indicele de polidispersie (PDI) al suspensiilor coloidale are valori apropiate de zero, ce variază între 0,092 (G24USH-T/W) și 0,326 (SM2-O/PBS) ceea ce indică o polidispersie scăzută, deci o omogenitate dimensională a probelor.

S-a investigat influența a patru suspensii coloidale (SM2-O/W, SM2-O/PBS, SM2-T/W, SM2-T/PBS) asupra celulelor hepatice tumorale comparativ cu cele sănătoase.

Trei dintre suspensiile testate (SM2-T/W, SM2-T/PBS, SM2-O/PBS) au produs un fenomen rar și anume enucleerea celulelor, primele două încă de la cea mai mică concentrație, 5  $\mu\text{g/mL}$ , iar ultima de la concentrații mai mari, respectiv 25 și 50  $\mu\text{g/mL}$ . Este important de subliniat că aceste modificări nu au afectat viabilitatea celulelor (figura II.43).

Proba pregătită cu acid oleic și dispersată în apă distilată (SM2-O/W) nu a modificat forma celulelor.

În ceea ce privește celulele umane sănătoase de ficat, s-a remarcat că acestea sunt mult mai sensibile la acțiunea compușilor test, observându-se o citotoxicitate dozo-dependentă în cazul probelor SM2-T/W și SM2-O/PBS. În cazul suspensiei SM2-T/PBS s-a constatat creșterea viabilității cu creșterea concentrației.

Fenomenul de enucleere a fost observat și la celulele sănătoase de ficat, în funcție de concentrația suspensiilor. În cazul probelor SM2-T/W și SM2-T/PBS, la concentrații mici a fost evidențiat fenomenul de enucleere iar la concentrații mari citotoxicitate în timp ce în cazul probei SM2-O/PBS s-a observat fenomenul de enucleere doar la concentrații mari și lipsa toxicității.

Rezultatele obținute justifică continuarea cercetărilor în vederea descifrării mecanismului citostatic demonstrând că utilizarea suspensiilor coloidale stabilizate obținute pe baza nanopulberilor magnetice de oxid de fier prin metoda combustiei poate fi considerată o aplicație de perspectivă în domeniul biomedical.

### **II.1.6. Sinteza nanocompozitului Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C cu proprietăți magnetice și utilizarea sa în domeniul protecției mediului**

Nanocompozitele de tipul Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C au atras atenția cercetătorilor în multe aplicații datorită proprietăților lor valoroase. Aceste nanocompozite combină avantajul separării magnetice ușoare datorate magnetitei (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) cu buna activitate catalitică și antibacteriană oferită de argint (Ag) și capacitatea excelentă de adsorbție furnizată de cărbunele activ (C). În plus, prezența carbonului previne oxidarea și aglomerarea compozitului în soluție apoasă [179, 233].

În general, metodele raportate pentru obținerea nanocompozitelor Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C necesită sinteze în mai multe etape, temperaturi ridicate sau timpi lungi de reacție [233].

În acest capitol s-a preparat nanocompozitul Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C cu raportul de masă 0,94:0,06:5, utilizând metoda combustiei [234,235].

Nanocompozitul sintetizat a fost apoi caracterizat și testat ca adsorbant în vederea îndepărtării unor coloranți (albastru de metilen, acid oranj 7 și rodamina 6G) din soluții apoase.

Albastru de metilen este un medicament și un colorant, folosit ca pată bacteriologică și ca indicator. Este un medicament sigur atunci când este utilizat în doze terapeutice (< 2 mg/kg), dar poate provoca toxicitate în doze ridicate. În doze mari, albastrul de metilen a fost asociat cu o toxicitate severă a sistemului nervos central și poate provoca, de asemenea, toxicitate serotoninergică [236, 237].

Acid Oranj 7 este un colorant azoic utilizat în principal pentru vopsirea mătăsii și a lânii, în cosmetică, precum și ca indicator biologic [238]. Acesta este un iritant puternic pentru piele și ochi putând provoca reacții alergice la persoanele sensibile.

Rodamina 6G este un colorant adecvat pentru utilizarea ca colorant cu laser. Acesta poate cauza reacții fototoxice sau fotoalergice grave precum și disconfort gastric, iritație respiratorie, la nivelul ochilor sau iritații ale pielii la persoanele sensibile. [239].

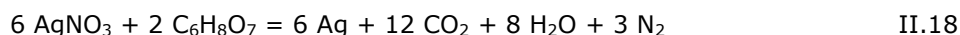
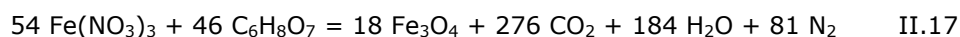
Din câte se cunoaște, utilizarea nanocompozitului Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C ca adsorbant pentru îndepărtarea coloranților anionici și cationici în sisteme mono și multicomponent din soluții apoase nu a mai fost raportată în literatura de specialitate.

### II.1.6.1 Sinteza nanocompozitului Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C cu proprietăți magnetice

#### II.1.6.1.1. Mod de preparare

Materiile prime care au stat la baza preparării nanocompozitului cu proprietăți magnetice au fost azotatul de fier nonahidrat (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, Roth), azotatul de argint (AgNO<sub>3</sub>, Merck), acidul citric monohidrat (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O, Merck) și cărbunele activ granular (Utchim).

S-a admis că procesele redox au fost finalizate și produșii de reacție au fost Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> și Ag, alături de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O, conform reacțiilor II.17 și II.18.



Reactivii azotat de fier, acid citric și azotat de argint au fost cântăriți conform gramajelor prezentate în tabelul II.18 și dizolvați în 50 mL apă distilată. Soluția omogenă rezultată a fost transvazată într-un balon de sticlă, peste care s-a adăugat cantitatea corespunzătoare de cărbune activ.

Tabelul II.18. Compoziția nanocompozitului Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C.

Probă	Masă azotat de fier (g)	Masă combustibil (g)	Masă carbon (g)	Masă azotat de argint (g)	Raport de masă Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag/C	34,1089	15,3733	34,7295	0,6559	0,94:0,06:5

Balonul a fost apoi plasat într-un cuib electric (figura II.1.b) și încălzit la 400 °C timp de 60 de minute pentru inițierea reacției de combustie. Sinteza a fost condusă în atmosferă controlată, în absența aerului. După evaporarea apei, a avut loc reacția de combustie cu eliberarea unei cantități mari de gaze. După 60 de minute, pulberea neagră rezultată a fost spălată cu apă distilată caldă și supusă uscării în cuptor la 60 °C.

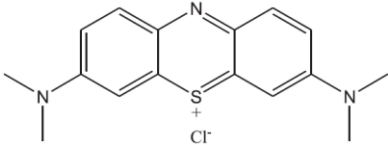
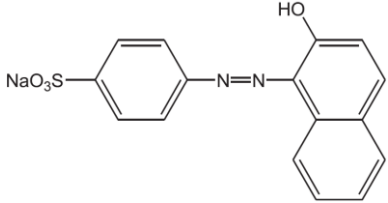
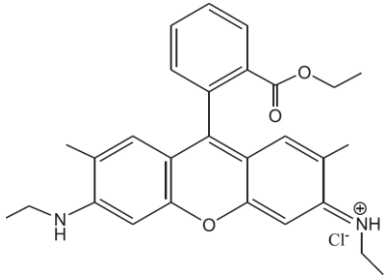
#### **Experimentele de adsorbție**

Pe post de adsorbanți s-au folosit 3 coloranți industriali furnizați de Colorom Codlea (România) și anume: albastru de metilen (notat cu MB), un colorant cationic, investigat

II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 127

în sisteme unice, binare și ternare cu un colorant anionic, acid oranj 7 (notat AO7) și un colorant cationic, rodamina 6G (notat R6G). Structurile și caracteristicile lor chimice sunt prezentate în tabelul II.19.

Tabelul II.19. Structurile chimice și caracteristicile coloranților investigați.

Colorant	Structură chimică	Formulă moleculară	Masă moleculară (g/mol)	Nr. CAS
Albastru de metilen		C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	319,85	61-73-4
Acid oranj 7		C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S	350,32	633-96-5
Rodamina 6G		C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl	479,02	989-38-8

Eficiența nanocompozitului Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C ca adsorbant a fost testată folosind MB, AO7 și R6G ca adsorbați. Experimentele de adsorbție au fost efectuate folosind o baie termostatăă cu agitare, cu o viteză de operare de 180 rpm, prin adăugarea a 20 mg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C în 20 mL soluție de colorant la o anumită concentrație a fiecărui colorant.

Soluțiile de coloranți au fost preparate prin dizolvarea colorantului investigat în apă distilată pentru a obține soluții stoc (1 g/L) urmată de diluare în serie.

S-a investigat influența dozei de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C, a concentrației inițiale și a pH-ului soluției asupra procesului de adsorbție; pH-ul soluției a fost ajustat la valorile dorite folosind soluții de HCl (0,1 mol/L) sau NaOH (0,1 mol/L).

La diferite perioade de timp și la stabilirea echilibrului, adsorbantul a fost separat prin aplicarea unui câmp magnetic extern și probele au fost colectate pentru măsurarea concentrației de colorant.

În sisteme singulare, concentrațiile coloranților în soluție au fost determinate folosind un spectrofotometru JASCO B-730, prin măsurarea absorbanței.

Valorile absorbantei au fost măsurate la lungimea de undă a absorbantei maxime a fiecărui colorant în parte și anume 608, 483, 524 nm pentru MB, AO7 și respectiv R6G.

Curbele standard de calibrare pentru toate sistemele investigate au fost realizate pentru a obține coeficienții de adsorbție în scopul estimării concentrației necunoscute a coloranților [240].

Evaluarea cantitativă a procesului de adsorbție a fost efectuată prin calculul capacității de adsorbție,  $q_t$  (II.19) și a procentului de îndepărtare a coloranților,  $\eta$  (II.20).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{W} \quad \text{II.19}$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{II.20}$$

unde,

$C_0$  = concentrația soluției de colorant la timpul inițial (mg/L);

$C_t$  = concentrația soluției de colorant la diferiți timpi (mg/L);

$C_e$  = concentrația soluției de colorant la echilibru (mg/L);

$V$  = volumul soluției (L);

$W$  = masa de adsorbant (mg).

Condițiile optime obținute pentru adsorbția individuală au fost selectate drept condiții inițiale pentru adsorbția simultană a coloranților din sistemele cu adsorbați multipli.

În sistemele de adsorbție binară, adsorbatul primar și cel coexistent au avut aceeași concentrație inițială, un raport de masă de 1:1, iar studiile experimentale au urmat aceeași procedură ca și pentru experimentele de adsorbție cu adsorbat unic [240].

Concentrația fiecărui colorant în sistemele binare a fost calculată folosind ecuațiile II.21 și II.22 [241, 242]:

$$C_A = \frac{k_{B2} \cdot A_1 - k_{B1} \cdot A_2}{k_{A1} \cdot k_{B2} - k_{A2} \cdot k_{B1}} \quad \text{II.21}$$

$$C_B = \frac{k_{A1} \cdot A_2 - k_{A2} \cdot A_1}{k_{A1} \cdot k_{B2} - k_{A2} \cdot k_{B1}} \quad \text{II.22}$$

unde,



II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 129

$C_A$  = concentrația componentei A;

$C_B$  = concentrația componentei B;

$A_1$  = absorbanța totală la lungimea de undă  $\lambda_{1\max}$ ;

$A_2$  = absorbanța totală la lungimea de undă  $\lambda_{2\max}$ ;

$k_{A1}$  = constanta de calibrare pentru componenta A la lungimea de undă  $\lambda_{1\max}$ ;

$k_{B1}$  = constanta de calibrare pentru componenta B la lungimea de undă  $\lambda_{1\max}$ ;

$k_{A2}$  = constanta de calibrare pentru componenta A la lungimea de undă  $\lambda_{2\max}$ ;

$k_{B2}$  = constanta de calibrare pentru componenta B la lungimea de undă  $\lambda_{2\max}$ .

Pentru determinarea concentrației fiecărui colorant (A, B sau C) în sistemul ternar au fost utilizate ecuațiile descrise de Mahmoodi (ecuațiile II.23-II.25) [243, 244]:

$$C_A = \frac{d_1 X + d_2 Y + d_3 Z}{k_{A1} \cdot X + k_{A2} \cdot Y + k_{A3} \cdot Z} (X = k_{B3} k_{C2} - k_{B2} k_{C3}; Y = k_{B1} k_{C3} - k_{B3} k_{C1}; Z = k_{B2} k_{C1} - k_{B1} k_{C2}) \quad \text{II.23}$$

$$C_B = \frac{d_1 X' + d_2 Y' + d_3 Z'}{k_{A1} \cdot X' + k_{A2} \cdot Y' + k_{A3} \cdot Z'} (X' = k_{A2} k_{C3} - k_{A3} k_{C2}; Y' = k_{A3} k_{C1} - k_{A1} k_{C3}; Z' = k_{A1} k_{C2} - k_{A2} k_{C1}) \quad \text{II.24}$$

$$C_C = \frac{d_1 X'' + d_2 Y'' + d_3 Z''}{k_{A1} \cdot X'' + k_{A2} \cdot Y'' + k_{A3} \cdot Z''} (X'' = k_{A2} k_{B3} - k_{A3} k_{B2}; Y'' = k_{A3} k_{B1} - k_{A1} k_{B3}; Z'' = k_{A1} k_{B2} - k_{A2} k_{B1}) \quad \text{II.25}$$

unde,  $k_{A1}$ ,  $k_{B1}$ ,  $k_{C1}$ ,  $k_{A2}$ ,  $k_{B2}$ ,  $k_{C2}$ ,  $k_{A3}$ ,  $k_{B3}$  și  $k_{C3}$  sunt constantele de calibrare pentru componentele A, B și C la cele trei lungimi de undă  $\lambda_{1\max}$ ,  $\lambda_{2\max}$  și  $\lambda_{3\max}$ ;  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  sunt densitățile optice ale absorbanței.

#### II.1.6.1.2. Caracterizarea nanocompozitului $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$

Structura și morfologia nanocompozitului magnetic au fost investigate prin spectroscopie Mössbauer, difracție cu raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM), dispersie energetică cu raze X (EDX) și microscopie electronică cu transmisie (TEM).

Spectroscopia Mössbauer s-a efectuat folosind un aparat Wissel în modul de transmisie cu izotopul  $^{57}\text{Co}$  prin difuzie într-o matrice Rh ca sursă care se desplasează cu

același nivel constantă. Spectrometrul a fost calibrat cu ajutorul unei folii standard  $\alpha$ -Fe și deplasarea izomerului a fost exprimată în raport cu acest standard la 20 °C. Trasarea spectrelor a fost realizată cu programul NORMOS.

Compoziția fazală a pulberii a fost investigată prin difracție cu raze X (XRD), folosind un difractometru Rigaku Ultima IV (radiație CuK $\alpha$ ).

Suprafața specifică,  $S_{\text{BET}}$ , a fost măsurată prin tehnica de adsorbție-desorbție cu azot BET (Brunauer, Emmett, Teller), cu un instrument Micromeritics ASAP 2020. Volumul cumulativ al porilor, diametrul mediu al porilor și suprafața cumulată a porilor au fost calculate din ramura izotermei de desorbție.

Comportamentul termic al pulberii a fost studiat folosind un instrument Netzsch STA 449C, în atmosferă de aer cu un debit de 200 mL/min. Curbele TG/DSC au fost înregistrate în intervalul 25–1000 °C cu o viteză de încălzire de 10 K/min, folosind creuzete de platină.

Morfologia nanocompozitului Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C a fost investigată prin microscopie electronică cu scanare (SEM), utilizând un microscop FEI Quanta FEG 250. Pentru o estimare de înaltă precizie a mărimii și gradului de cristalinitate al nanoparticulelor constitutive ale compozitului Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C, s-au efectuat investigații cu microscopie electronică de transmisie (TEM/HR-TEM) și difracție electronică pentru zona selectată (SAED). Imaginile cu câmp luminos (TEM) și de înaltă rezoluție (HR-TEM) au fost colectate cu ajutorul unui microscop electronic cu transmisie Tecnai™ G2 F30 S-TWIN (FEI Co.). În vederea analizei, o cantitate mică de probă sub formă de pulbere a fost suspendată în etanol și suspusă ultrasonării timp de 15 minute.

Dimensiunea medie a particulelor de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> și Ag a fost determinată utilizând programul OriginPro 9.0, luând în considerare măsurătorile dimensiunii pe ~ 50 particule (din imagini cu mărimi corespunzătoare obținute din diferite câmpuri microscopice), efectuate prin intermediul software-ului microscopului DigitalMicrograph 1.8.0.

Comportamentul magnetic al Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C a fost studiat în câmp magnetic aplicat (50 Hz) până la 300 kA/m folosind o instalație de laborator dotată cu sistem de achiziție de date.

### II.1.6.1.3 Rezultate și discuții

Starea de oxidare a fierului în nanocompozit a fost investigată prin spectroscopie Mössbauer.

Compoziția chimică moleculară a probei și structura cristalografică pot fi identificate prin măsurarea intensității radiației  $\gamma$  transmise, care oferă informații despre starea de ionizare a atomului absorbant. Spectrul Mössbauer al probei este prezentat în figura II.47.

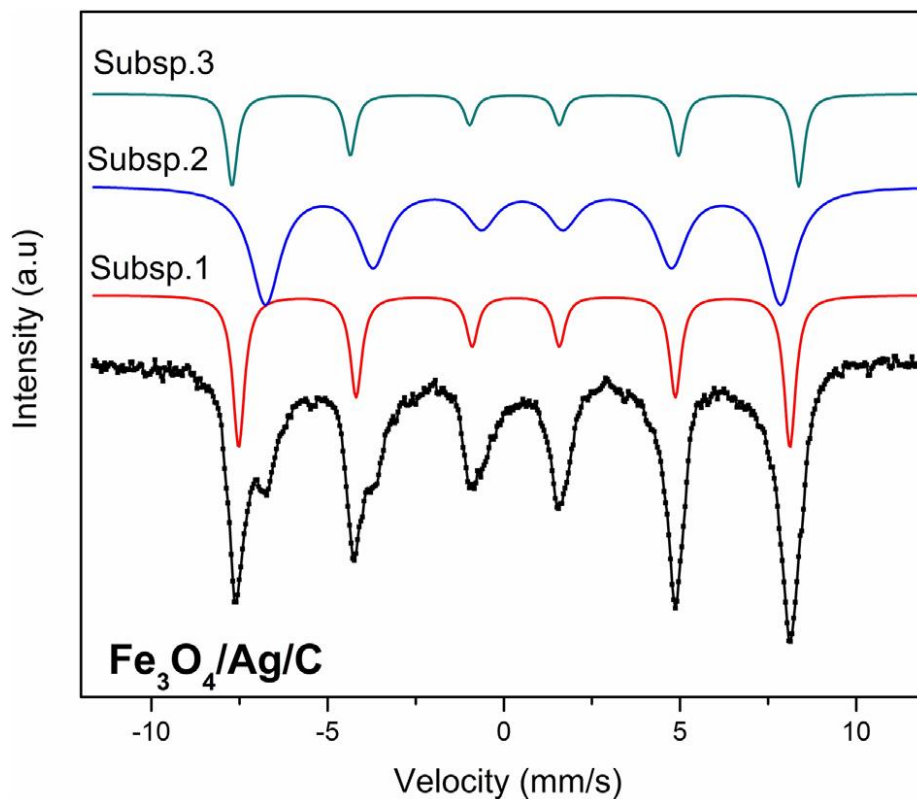


Figura II.47. Spectrul Mössbauer al probei Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C.

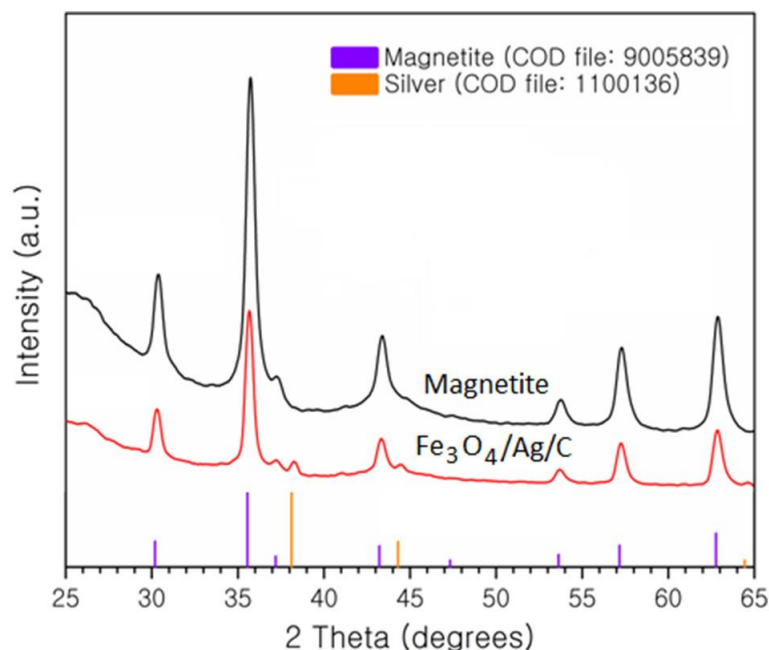
Conform parametrilor Mössbauer prezentați în tabelul II.20, nanocompozitul conține atât ioni de Fe<sup>2+</sup>, cât și ioni de Fe<sup>3+</sup>.

Tabelul II.20. Parametrii Mössbauer prezenți în nanocompozit.

Probă		Deplasările izomerilor $\delta$ (mm/s)	Divizare cvadрупol $\Delta E_Q$ (mm/s)	Câmp hiperfin $B_{Hf}$ (T)	Suprafața relativă (%)
$Fe_3O_4/Ag/C$	Subspectrul 1	0,32	-0,041	48,6	28,3
	Subspectrul 2	0,53	0,021	45,4	55,8
	Subspectrul 3	0,32	0,027	50,0	15,9

Analiza Mössbauer a evidențiat prezența magnetitei ( $Fe_3O_4$ ) ca fază principală în probă, alături de cantități mici de maghemită ( $\gamma-Fe_2O_3$ ). Se cunoaște că particulele mici de magnetită sunt susceptibile la oxidare chiar și la temperatura camerei, deci este foarte probabil ca procentul mic de maghemită din probă să se datoreze oxidării parțiale a  $Fe^{2+}$  la  $Fe^{3+}$ . În consecință, atmosfera reducătoare generată de prezența cărbunelui activ a condus la obținerea magnetitei ca fază principală.

În figura II.48 se prezintă comparativ spectrul de difracție RX al  $Fe_3O_4/Ag/C$  și al magnetitei,  $Fe_3O_4$ . Analiza XRD evidențiază prezența magnetitei și a argintului în probă. Maximele de difracție intense indică natura cristalină ridicată a  $Fe_3O_4$  și Ag în nanocompozit.

Figura II.48. Spectrul XRD al nanocompozitului  $Fe_3O_4/Ag/C$ .

Lipsa maximelor de difracție ale cărbunelui activ în spectrul XRD sugerează prezența sa ca fază amorfă în nanocompozit. Prin urmare, analiza de difracție cu raze X confirmă rezultatele obținute prin intermediul analizei Mössbauer în ceea ce privește

prezența magnetitei ca fază cristalină principală și evidențiază de asemenea prezența argintului în probă.

Curbele TG-DSC aferente nanocompozitului obținute prin analiza termică sunt prezentate în figura II.49.

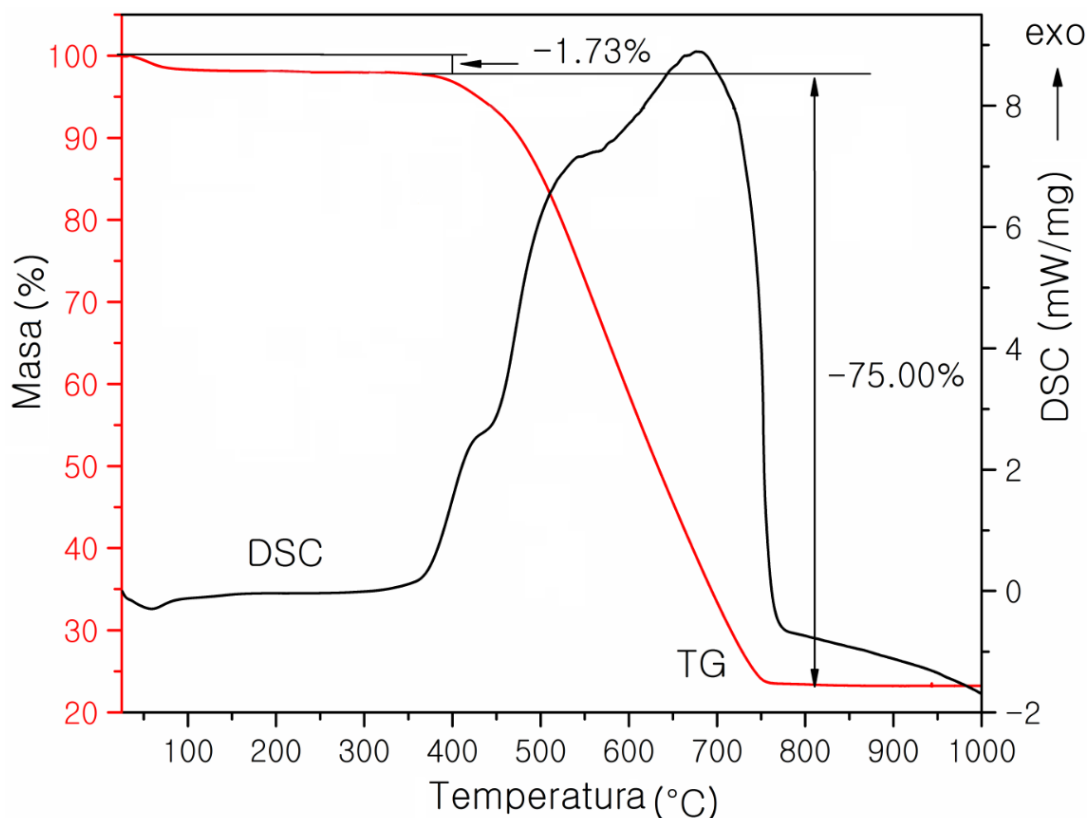


Figura II.49. Curbele TG-DSC ale nanocompozitului Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C.

Efectul endoterm slab evidențiat pe curba DSC la aproximativ 70 °C, însoțit de pierderea de masă de 1,73 % pe curba TG este atribuit evaporării apei prezente în probă.

Un efect exoterm puternic poate fi observat pe curba DSC între 350 și 770 °C, însoțit de o pierdere semnificativă de masă (75 %) pe curba TG. Acest efect exoterm larg ascunde multiple efecte exoterme atribuite arderii reziduurilor organice rezultate din combustibil (acid citric) și a cantității mari de carbon prezentă în nanocompozit.

Peste 770 °C, curbele TG și DSC nu prezintă alte efecte termice sau variație de masă.

Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului pentru nanocompozitul  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  sunt prezentate în figura II.50, iar caracteristicile texturale corespunzătoare nanocompozitului în comparație cu cele ale carbonului utilizat în sinteza sa sunt prezentate în tabelul II.21.

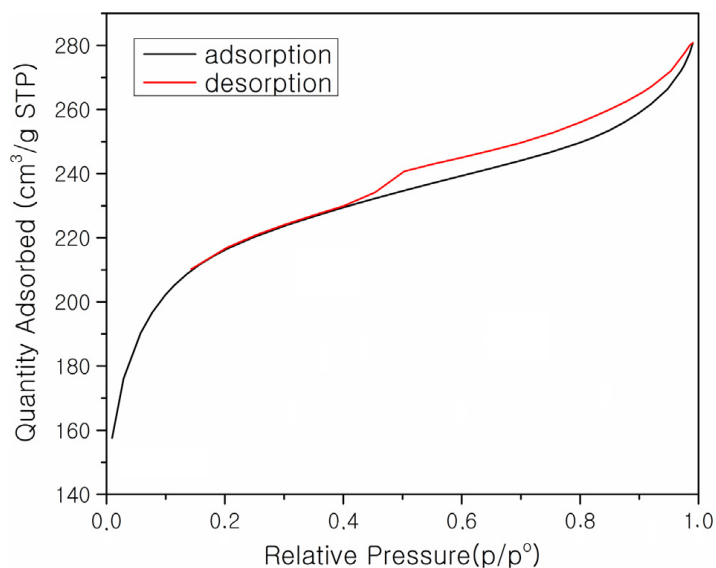


Figura II.50. Izotermele de adsorbție-desorbție ale nanocompozitului  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ .

Tabelul II.21. Caracteristicile texturale ale nanocompozitului și cele ale carbonului.

Probă	Suprafață specifică BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumul cumulativ al porilor ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diametrul mediu al porilor (nm)	Suprafață cumulativă a porilor ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$	744,7	0,181	4,06	178,67
Carbon	889,9	0,199	4,19	196,65

Conform clasificării IUPAC, nanocompozitul prezintă izotermă de tip II cu buclă de histerază H3. Forma izotermei poate fi explicată prin cantitatea mare de carbon din nanocompozit.

Suprafața specifică BET ridicată a nanocompozitului ( $744,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) este apropiată de cea a cărbunelui activ ( $889,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) utilizat în sinteză. Prezența magnetitei, precum și a argintului nu modifică semnificativ caracteristicile texturale ale nanocompozitului, cum ar fi volumul cumulativ al porilor, diametrul mediu al porilor și suprafața cumulativă a porilor în comparație cu cele ale cărbunelui activ.

II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 135

Această constatare este confirmată și de distribuția mărimii porilor nanocompozitului (figura II.51) în comparație cu cea a cărbunelui activ.

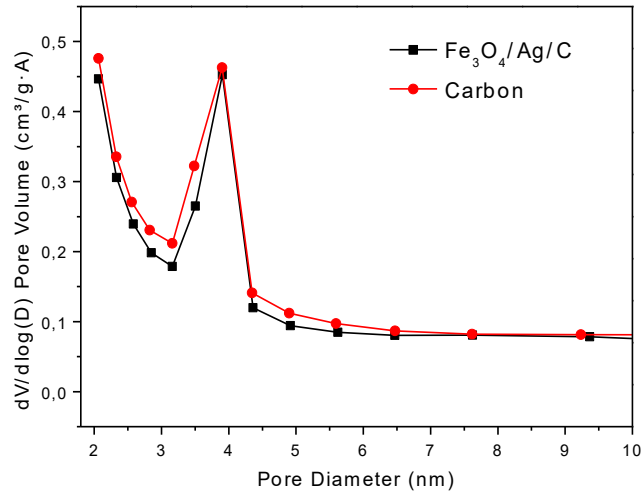


Figura II.51. Distribuția mărimii porilor a nanocompozitului Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C și a cărbunelui activ.

Se poate observa că nanocompozitul prezintă micropori cu diametre cuprinse între 3,2 și 4,3 nm, la fel ca și cărbunele activ. Cantitatea mare de carbon din probă explică proprietățile foarte similare ale nanocompozitului Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C cu cele ale carbonului utilizat în sinteza sa.

Rezultatele analizei SEM-EDX și TEM sunt prezentate în figurile II.52 și II.53.

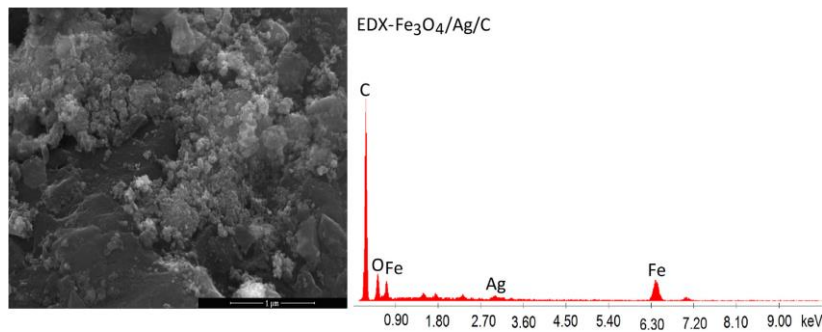


Figura II.52. Analizele SEM-EDX a nanocompozitului Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C.

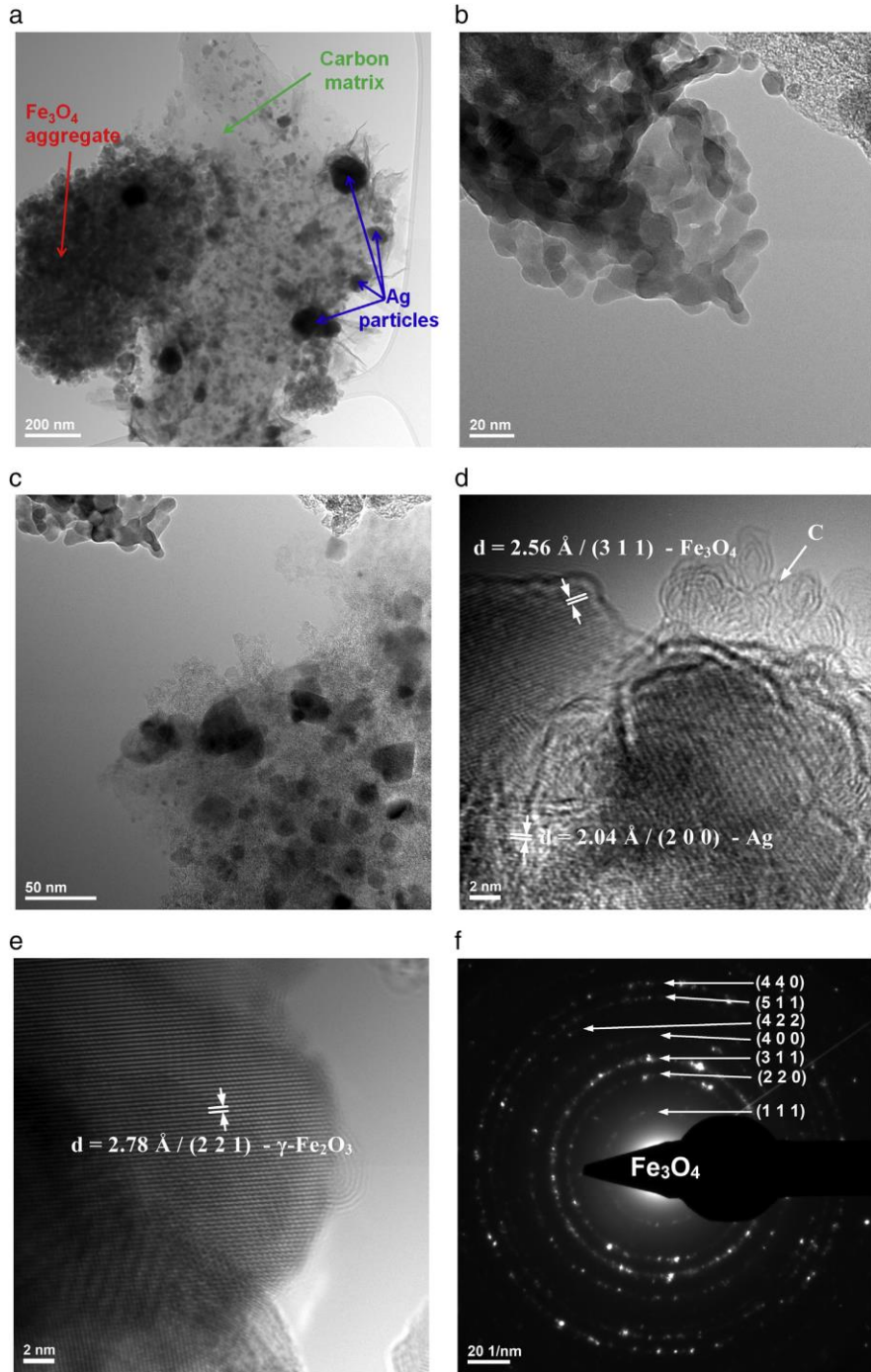


Figura II.53. Imagini la diferite grade de amplificare (a-c), imagini HR-TEM în diferite zone ale probei compozite (d, e), spectre SAED în diferite regiuni ale II.53.a (f, g) și histograme care indică distribuția mărimii particulelor pentru magnetită, respectiv argint (h, i).



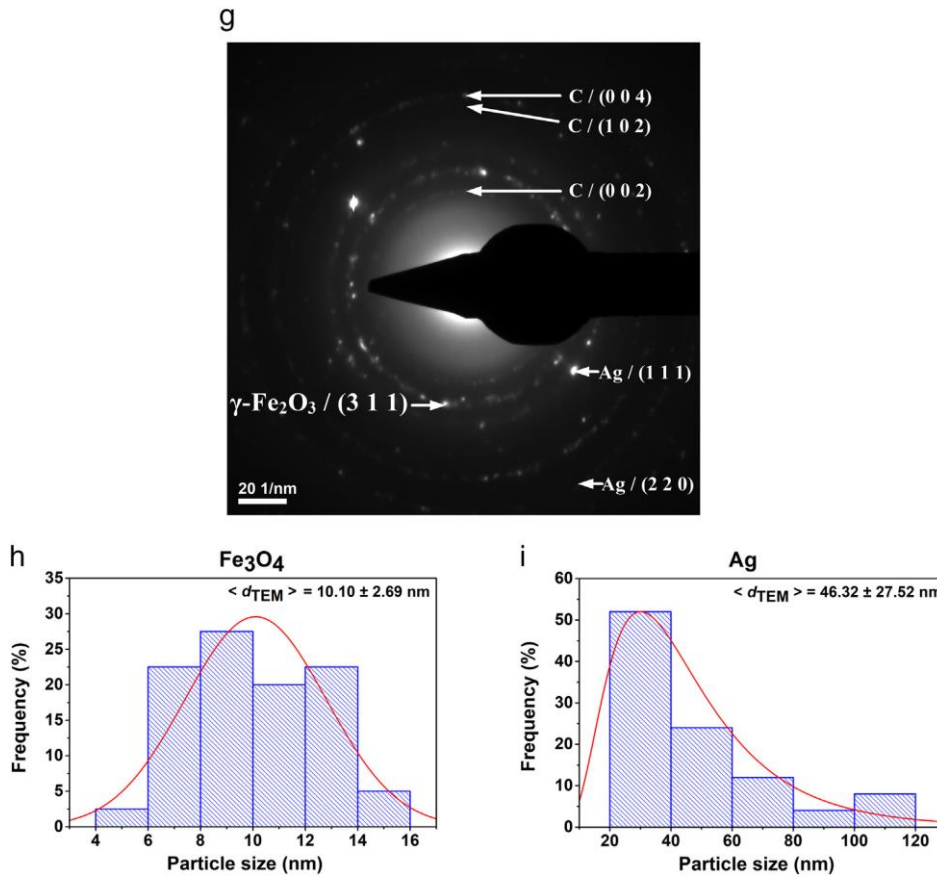


Figura II.53. (continuare)

Din analiza SEM (figura II.52) se pot observa aglomerate, particule mici de magnetită și argint, de formă neregulată, situate pe suprafața mare de carbon. Spectrul EDX a confirmat prezența Fe și O (elementele magnetitei), precum și a Ag și C, în conformitate cu compoziția nanocompozitului (tabelul II.18). Vârfurile nemarcate corespund materialului din aluminiu, care a fost folosit ca suport de probă.

Investigațiile TEM / HR-TEM împreună cu analizele SAED au relevat prezența celor trei faze principale, și anume carbonul amorf, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) și argintul (Ag), care formează compozitul. Astfel, imaginea TEM globală cu rezoluție mai mică din figura II.53.a prezintă o matrice amorfă, cu particule de diferite dimensiuni, fie încorporate în interiorul matricei, fie formând agregate la suprafață.

Imaginile TEM la grade de amplificare mai mari au evidențiat două morfologii diferite ale particulelor, și anume o fracțiune mare de particule foarte mici, aproape sferice

(majoritatea aglomerate la suprafața matricei de carbon) (figura II.53.b) și o fracțiune mai puțin semnificativă particule mai mari, poliedrice în interiorul matricei (figura II.53.c).

Mai mult, unele particule de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemită) au fost, de asemenea, identificate prin planul cristalin specific (221), după cum a indicat imaginea HR-TEM din figura II.53.e.

Aceste investigații sunt în concordanță cu rezultatele obținute prin analiza Mössbauer. Modelul SAED din figura II.53.f, care prezintă inele de difracție concentrice bine definite constând din pete luminoase, dovedește gradul ridicat de cristalinitate al particulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  orientate aleatoriu în interiorul agregatului indicat în figura II.53.a. Pe de altă parte, modelul SAED al unei regiuni aparținând matricei de carbon din figura II.53.a prezintă inele de difracție specifice unor planuri cristaline ale particulelor de argint și maghemită, alături de unele inele difuze corespunzătoare carbonului amorf (figura II.53.g).

Histogramele din figurile II.53.h și II.53.i indică distribuții unimodale ale dimensiunii particulelor atât pentru faza magnetitei, cât și pentru cea a argintului, cu valori ale dimensiunii medii a particulelor de 10,10 nm, respectiv 46,32 nm.

Curba de magnetizație a nanocompozitului sintetizat înregistrată la temperatura camerei este prezentată în figura II.54.

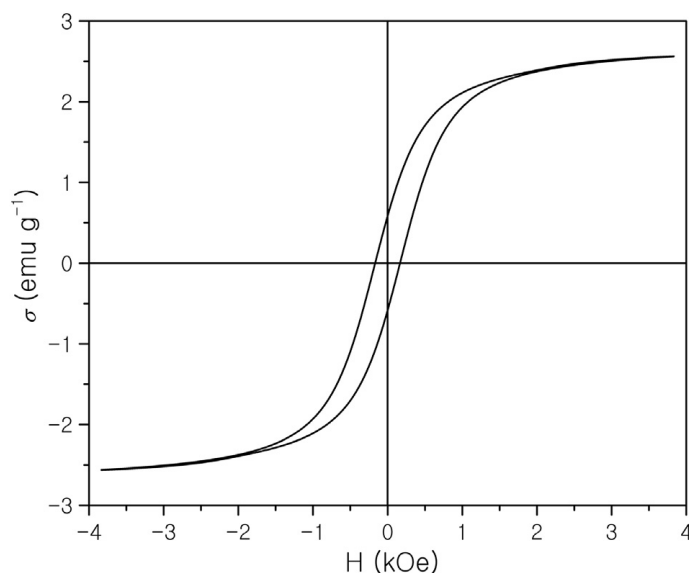


Figura II.54. Curba de magnetizație a nanocompozitului  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ .

Curba de magnetizație prezintă o buclă de histereză și o magnetizație remanentă de 0,6 emu/g care poate fi îndepărtată numai prin aplicarea unui câmp coercitiv de 165 Oe în direcția opusă câmpului aplicat inițial. Acest lucru confirmă faptul că nanocompozitul sintetizat nu prezintă proprietăți superparamagnetice la temperatura camerei. Se poate observa valoarea scăzută a magnetizației de saturație a probei (2,6 emu/g) datorată în principal cantității mari de carbon, care nu este magnetic, prezentă în nanocompozit.

### II.1.6.2. Utilizarea nanocompozitului $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ ca adsorbant

#### II.1.6.2.1. Influența pH-ului inițial

Un factor important în tratarea apelor uzate prin adsorbție este pH-ul soluției. Acesta afectează sarcina de suprafață a adsorbantului, precum și stabilitatea moleculară a coloranților. Un parametru important este  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (pH-ul de sarcină zero) ce influențează abilitatea de adsorbție a suprafeței materialului adsorbant și tipul centrilor activi de pe suprafața acestuia. În vederea determinării sarcinii la suprafața a  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ , s-a stabilit pH-ul la punctul de sarcină zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) conform metodei aducerii la echilibru [245-248].

Din figura II.55 rezultă că pH-ul de sarcină zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) este 7, aproape de valoarea obținută de Chou și colaboratorii săi [249] pentru nanoparticulele de argint (6,5).

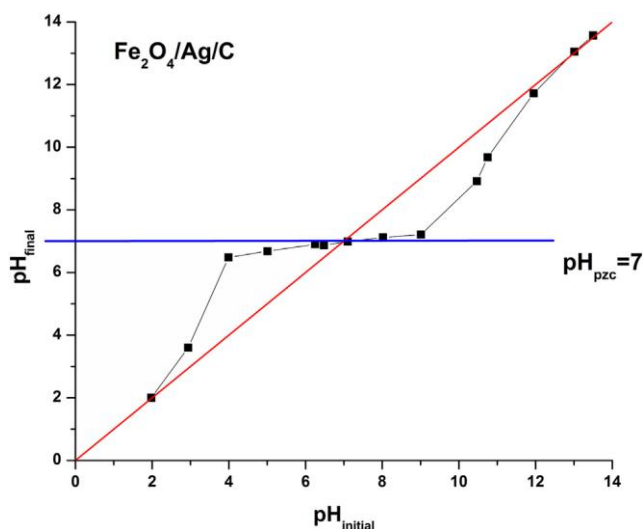


Figura II.55. Dependența  $\text{pH}_{\text{final}}$  ca funcție de  $\text{pH}_{\text{inițial}}$  pentru nanocompozitul  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ .

Acest lucru indică faptul că, la o soluție cu pH mai mare decât  $pH_{PZC} = 7$ , suprafața  $Fe_3O_4/Ag/C$  este încărcată negativ în timp ce la pH mai mic decât  $pH_{PZC} = 7$ , suprafața adsorbantului este încărcată pozitiv. Deci, este de așteptat ca adsorbția colorantului anionic să fie eficientă la pH scăzut ( $pH < 7$ ) în soluție în timp ce adsorbția coloranților cationici să fie eficientă la pH mai mare de 7, datorită interacțiunilor electrostatice.

Experimentele au arătat că, creșterea pH-ului soluției de la 2,7 la 12,1 nu a avut niciun efect semnificativ asupra adsorbției coloranților cationici și anionici investigați (figura II.56). Concentrația inițială a fost 50 mg/L, cea a dozei de adsorbant de 1 g/L, iar temperatura la care s-a realizat măsurarea a fost de 25 °C.

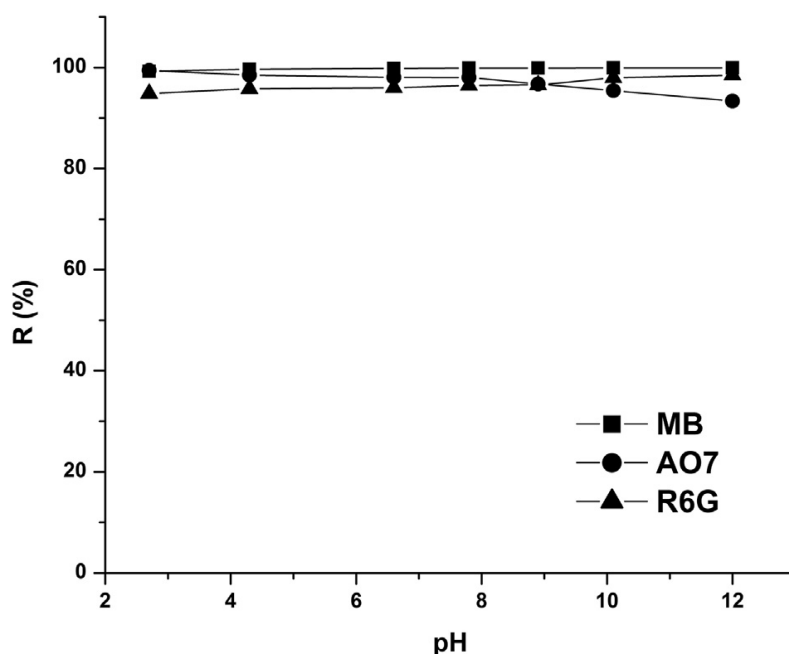


Figura II.56. Efectul pH-ului soluției asupra adsorbției.

Eficiența îndepărtării coloranților investigați a fost  $> 90\%$  pe întreg intervalul de pH analizat, așa cum este redat în tabelul II.22. Acest lucru înseamnă că procesul de adsorbție nu a fost controlat în principal de interacțiuni electrostatice, ci și de alte interacțiuni mai puternice decât forțele pur electrostatice, ceea ce face ca efectul sarcinii de suprafață să nu fie atât de important.

Efectele scăderii ușoare a eficienței eliminării AO7 de la 99,43 la 93,36 % și creșterii eficienței eliminării R6G de la 94,87 la 97,94 % cu creșterea valorii pH-ului pot fi explicate pe baza interacțiunilor electrostatice. Rezultate similare au fost obținute de Yang

II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 141

și colaboratorii săi [241], Liu și colaboratorii săi [250] și Shi și colaboratorii săi [251] în cazul utilizării nanoparticulelor magnetice ca adsorbantți.

Tabelul II.22. Efectul pH-ului asupra eficienței îndepărtării coloranților din sistemele unice și ternare.

<b>pH</b>	<b>Randament sistem unic (%)</b>	<b>Randament sistem ternar (%)</b>
	<b>MB</b>	<b>MB (AO7+MB+R6G)</b>
2,7	99,25	72,97
7,8 <sup>a</sup>	99,89	76,76
12,1	99,92	89,77
	<b>AO7</b>	<b>AO7(AO7+MB+R6G)</b>
2,7	99,43	94,86
7,3 <sup>a</sup>	98,03	84,16
12,1	93,36	77,20
	<b>R6G</b>	<b>R6G(AO7+MB+R6G)</b>
2,7	94,87	83,48
6,6 <sup>a</sup>	95,99	85,76
12,1	97,94	94,46

<sup>a</sup> pH-ul natural al soluției.

În cazul sistemelor ternare, pH-ul soluției are un efect negativ asupra eficienței îndepărtării. Ca și în cazul sistemelor unice, eficiența eliminării scade pe măsură ce pH-ul crește pentru colorantul anionic și crește pentru coloranții cationici datorită interacțiunilor electrostatice, dar diferențele dintre valorile maxime și minime sunt scăzute: - 17,66% (AO7) + 16,8% (MB), respectiv + 10,98% (R6G).

După cum se poate vedea în tabelul II.22, lucrând la pH-ul soluției, s-a obținut o eficiență a îndepărtării de 99,89% MB, 98,03% AO7 și 95,99% R6G, prin urmare, pentru următoarele studii, soluțiile au fost utilizate fără ajustare preliminară a pH-ului.

Pentru a determina parametrii optimi ai procesului de adsorbție pentru care se obțin viteze ridicate de îndepărtare a coloranților, s-au efectuat studii pentru soluții cu un singur component (sistem unic).

#### II.1.6.2.2 Influența dozei de adsorbant

Influența dozei de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C asupra îndepărtării coloranților a fost investigată la pH-ul natural al soluției, concentrația de colorant a fost fixată la 50 mg/L, iar temperatura

la care s-au realizat măsurătorile a fost de 25 °C (temperatura camerei). Masa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  a fost variată de la 0,25 la 2 g/L.

Randamentul de îndepărtare a coloranților în funcție de doza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  este redat în figura II.57.

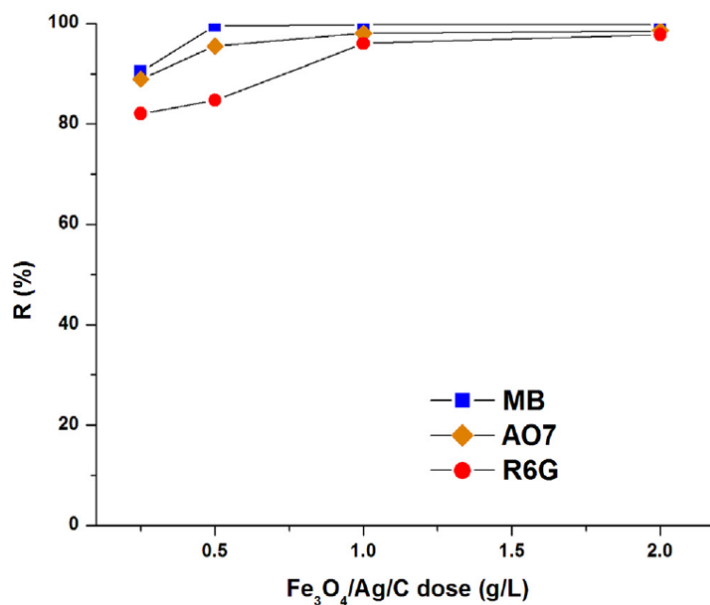


Figura II.57. Randamentul de îndepărtare a coloranților în funcție de doza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ .

Eficiența îndepărtării a fost mai mare de 80%, folosind cea mai mică doză de adsorbant (0,25 g/L) și a crescut pe măsură ce dozajul a crescut până la 1 g/L. Acest lucru se explică prin prezența unui număr mare de centre active pe suprafața  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ .

Creșterea suplimentară a dozei de adsorbant de la 1 la 2 g/L a condus doar la o creștere foarte scăzută a eficienței îndepărtării. La doze mari de adsorbant, sunt disponibile prea multe centre active pentru o cantitate limitată de adsorbat. Pentru a obține o eficiență bună de îndepărtare, dar folosind mai puțin sorbent, s-au efectuat studii ulterioare folosind o masă de 1 g/L nanocompozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ .

### II.1.6.2.3. Influența concentrației inițiale de colorant

În figura II.58 este prezentată influența concentrației inițiale a colorantului asupra capacității de adsorbție a nanocompozitului  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  (a), precum și asupra timpului necesar pentru a atinge echilibrul (b).

În vederea conducerii investigațiilor s-a variat concentrația colorantului utilizat și s-au fixat următorii parametri: pH-ul natural al soluției, temperatura de măsurare (25 °C) și masa adsorbantului (1 g/L).

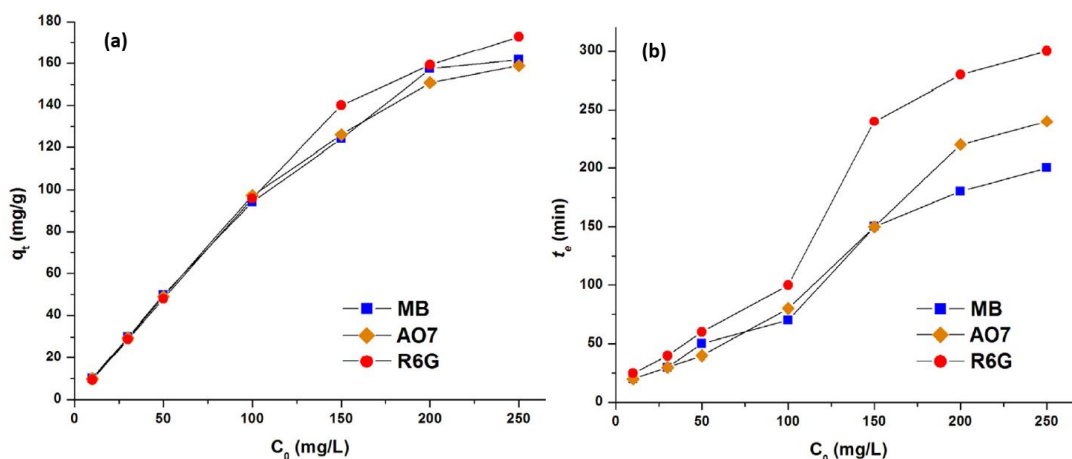


Figura II.58. Efectul concentrației inițiale de colorant asupra capacității de adsorbție (a), respectiv asupra timpului necesar pentru obținerea echilibrului (b).

Pentru toți coloranții investigați, cantitatea de colorant adsorbit a crescut odată cu creșterea concentrației inițiale, indicând faptul că îndepărtarea coloranților este dependentă de concentrație. Timpul necesar pentru atingerea echilibrului crește odată cu creșterea concentrației de colorant, datorită faptului că adsorbția implică difuzia filmului lichid și difuzia internă, iar difuzia în centrele interne de adsorbție este stimulată de creșterea concentrației inițiale de colorant.

Efectul concentrației inițiale asupra îndepărtării coloranților în sisteme binare și ternare la două concentrații diferite (50 mg/L și 100 mg/L) este prezentat în tabelul II.23.

Tabelul II.23. Efectul concentrației inițiale asupra îndepărtării coloranților din sisteme multiple.

Colorant	Randament (%)	
	Concentrație 50 mg/L	Concentrație 100 mg/L
MB	99,69	99,27
MB (MB+AO7)	99,57	85,58
MB (MB+R6G)	98,09	83,22
MB (MB+AO7+R6G)	76,76	67,54
AO7	98,03	97,27
AO7 (AO7+MB)	99,54	81,85
AO7 (AO7+R6G)	94,48	66,29
AO7 (MB+AO7+R6G)	84,16	61,65
R6G	95,99	95,87
R6G (R6G+MB)	86,59	50,90
R6G (R6G+AO7)	92,73	70,52
R6G (MB+AO7+R6G)	85,76	43,22

Pentru toate sistemele studiate, capacitatea de adsorbție a nanocompozitului  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  crește, dar randamentul de îndepărtare a colorantului scade odată cu creșterea concentrației inițiale a colorantului (figura II.58). Acest lucru poate fi explicat prin scăderea numărului de centri activi de pe suprafața adsorbantului disponibili pentru îndepărtarea colorantului odată cu creșterea concentrației acestuia [243, 250].

Așa cum se poate vedea în figura II.59, adsorbția a fost rapidă în etapele inițiale pentru toate sistemele investigate și a rămas constantă după atingerea echilibrului. Acest lucru s-ar putea explica prin existența unui număr mare de centre active libere la începutul adsorbției și saturația acestor centre pe suprafața  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  la atingerea echilibrului [252, 253]. Viteza de difuzie internă în centrele de adsorbție scade odată cu creșterea concentrației inițiale de colorant.



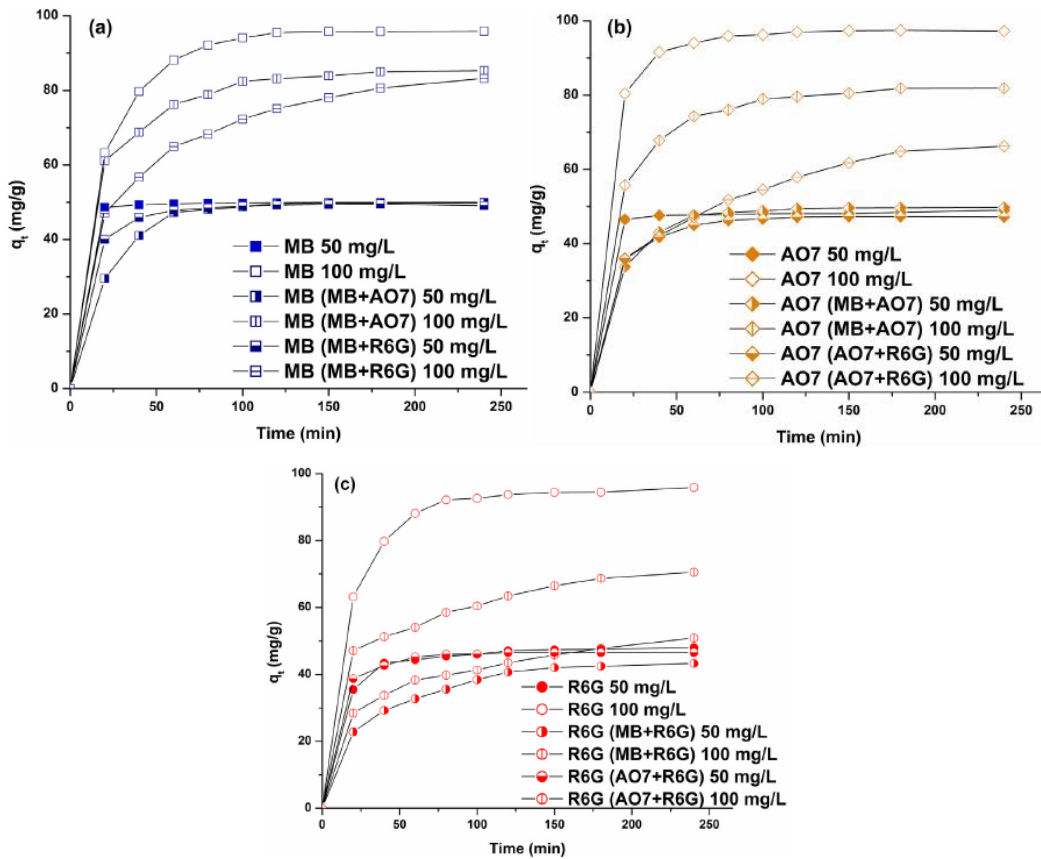


Figura II.59. Cinetica adsorbției MB (a), AO7 (b) și R6G (c) în sisteme unice și binare.

După cum se vede în tabelul II.23, procentul de îndepărtare a coloranților a scăzut în sistemele binare și ternare în comparație cu adsorbția în sistemele cu un singur component (sisteme unice), datorită efectului sinergic dintre coloranți.

În sistemele binare la concentrații scăzute, randamentul de îndepărtare a rămas aproape același ca în cazul sistemelor unice. Diferențele apar la concentrații mai mari datorită acțiunii competitive a coloranților pentru centrele active în timpul adsorbției.

S-a observat că adsorbția MB a fost ușor afectată de prezența AO7 sau R6G în soluțiile binare de tipul MB + AO7 și MB + R6G.

Adsorbția colorantului AO7 în sistemele binare care conțin MB a fost îmbunătățită (la concentrații mici) în comparație cu sistemele unice, indicând faptul că adsorbția sinergică a MB a forțat retenția AO7 pe centrele de sorbție.

Rezultate similare au fost obținute pentru alte sisteme binare de Yang și colaboratorii [241], Deng și colaboratorii [254] și An și colaboratorii [255].

Este interesant de observat că R6G a fost afectat de prezența MB în timpul adsorbției competitive în sistemele binare și ternare. O explicație ar fi că ambii sunt coloranți cationici (încărcați pozitiv) și adsorbția a fost efectuată la pH-ul soluției (7.1) foarte aproape de  $pH_{PZC}$  (7), la care încărcarea suprafeței  $Fe_3O_4/Ag/C$  cu sarcini negative este minimă.

Cea mai afectată a fost eficiența eliminării în sistemul ternar din cauza concurenței dintre MB, AO7 și R6G pe centrele active de pe suprafața nanocompozitului  $Fe_3O_4/Ag/C$ .

#### II.1.6.2.4. Studii cinetice în sisteme unice și multiple

Cinetica adsorbției coloranților albastru de metilen, acid oranj 7 și rodamină 6G în sisteme unice și binare a fost investigată folosind modelele de pseudo-ordinul unu (II.26) [256] și pseudo-ordinul doi (II.27) [257].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{II.26}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{II.27}$$

unde:  $k_1$  este constanta de viteză pentru pseudo-ordinul unu ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  este constanta de viteză pentru pseudo-ordinul doi ( $\text{g/mg min}$ ).

Parametrii cinetici obținuți la două concentrații diferite pentru ambele modele sunt prezentați în tabelul II.24.

Tabelul II.24. Parametrii cinetici pentru adsorbția coloranților MB, AO7 și R6G pe  $Fe_3O_4/Ag/C$  în sistem unic și binar.

Sistem adsorbat	$C_0$ (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-ordin întâi			Pseudo-ordin doi		
			$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_1 \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2 \cdot 10^3$ (g/mg·min)	$R^2$
MB	50	49,95	10,26	15,56	0,7925	50,00	40,00	1,0000
MB (MB+AO7)	50	49,79	78,88	17,07	0,9677	52,49	2,98	0,9981
MB (MB+R6G)	50	49,04	38,95	25,24	0,9811	50,15	6,09	0,9998
MB	100	95,87	31,11	13,03	0,9162	100,40	3,73	0,9999
MB (MB+AO7)	100	85,28	57,65	12,26	0,9714	89,37	1,12	0,9997
MB (MB+R6G)	100	83,22	60,37	7,48	0,9766	90,91	0,46	0,9990
AO7	50	49,01	13,13	7,10	0,5469	49,04	11,64	0,9998
AO7 (AO7+MB)	50	49,77	61,45	15,84	0,9741	51,68	2,27	0,9993
AO7 (AO7+R6G)	50	47,24	22,11	9,45	0,9069	48,71	3,85	0,9996

Tabelul II.24. continuare.

Sistem adsorbat	C <sub>0</sub> (mg/L)	q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	Pseudo-ordin întâi			Pseudo-ordin doi		
			q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> ·10 <sup>3</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> ·10 <sup>3</sup> (g/mg·min)	R <sup>2</sup>
AO7	100	97,27	39,91	13,80	0,9407	100,91	2,21	0,9998
AO7 (AO7+MB)	100	81,85	66,03	13,92	0,9298	85,84	1,16	0,9998
AO7 (AO7+R6G)	100	66,27	58,47	8,00	0,9536	74,29	0,44	0,9953
R6G	50	47,99	38,72	10,14	0,8979	49,26	3,23	0,9998
R6G (R6G+MB)	50	43,29	21,18	18,03	0,9343	48,43	0,81	0,9985
R6G (R6G+AO7)	50	46,55	42,62	10,49	0,9822	47,44	6,07	0,9998
R6G	100	95,87	44,78	10,04	0,8952	99,90	1,09	0,9995
R6G (R6G+MB)	100	70,52	34,61	5,82	0,9491	75,58	0,66	0,9965
R6G (R6G+AO7)	100	50,90	47,61	7,43	0,9516	55,01	0,67	0,9947

Din valorile obținute pentru coeficientul de corelație ( $R^2 = 0,9947 - 1,000$ ) s-a stabilit că modelul cinetic corespunzător pseudo-ordinului doi se potrivește cel mai bine cu datele experimentale, ceea ce înseamnă că procesul de adsorbție respectă ecuația de pseudo-ordin doi în sistemele unice și binare.

Capacitățile de adsorbție calculate ( $q_{e,calc}$ ) din modelul de pseudo-ordin doi sunt în concordanță cu valorile experimentale obținute ( $q_{e,exp}$ ). Constanta de viteză corespunzătoare modelului de pseudo-ordin doi a scăzut odată cu creșterea concentrației de colorant pentru toate sistemele investigate, ceea ce înseamnă că timpul necesar pentru a ajunge la echilibru este mai mare pentru o concentrație mai ridicată. De asemenea, valorile constantelor aferente modelului de pseudo-ordin doi au scăzut în sistemele binare comparativ cu valorile din sistemele unice, ceea ce înseamnă că timpul de echilibru este mai mare, așa cum se observă din datele experimentale. Rezultate similare au fost obținute de Yang și colaboratorii săi [241], Kafshgari și colaboratorii să [247], Jung și colaboratorii să [248] și Wang și colaboratorii să [258], pentru nanoparticulele magnetice utilizate ca materiale adsorbante.

#### II.1.6.2.5. Izoterme de adsorbție în sisteme unice

Izotermele de adsorbție oferă informații importante referitoare la proprietățile suprafeței adsorbantului, afinitățile dintre adsorbant și adsorbit precum și la mecanismul de adsorbție.

Datele experimentale de echilibru au fost analizate folosind izotermele teoretice de adsorbție Freundlich (ecuația II.28) [259], Langmuir (ecuația II.29) [260] și Sips (ecuația II.30) [261].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{II.28}$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{II.29}$$

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^{1/n}}{1 + K_S C_e^{1/n}} \quad \text{II.30}$$

unde,

$q_e$  = capacitatea de adsorbție la echilibru (mg/g),

$C_e$  = concentrația colorantului la echilibru (mg/L),

$q_m$  = capacitatea maximă de adsorbție (mg/g),

$n$  = exponent (adimensional) și

$K_F, K_L, K_S$  = constantele de adsorbție Freundlich, Langmuir și Sips.

Principalele criterii statistice pentru analiza datelor experimentale și determinarea parametrilor izotermelor au fost coeficientul de regresie ( $R^2$ ) și analiza chi-pătrat ( $\chi^2$ ).

În figura II.60 sunt reprezentate izotermele de adsorbție la echilibru pentru adsorbția coloranților MB, AO7 și R6G pe  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  în sistem unic, iar parametrii izotermelor de adsorbție sunt prezentați în tabelul II.25.

II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate 149

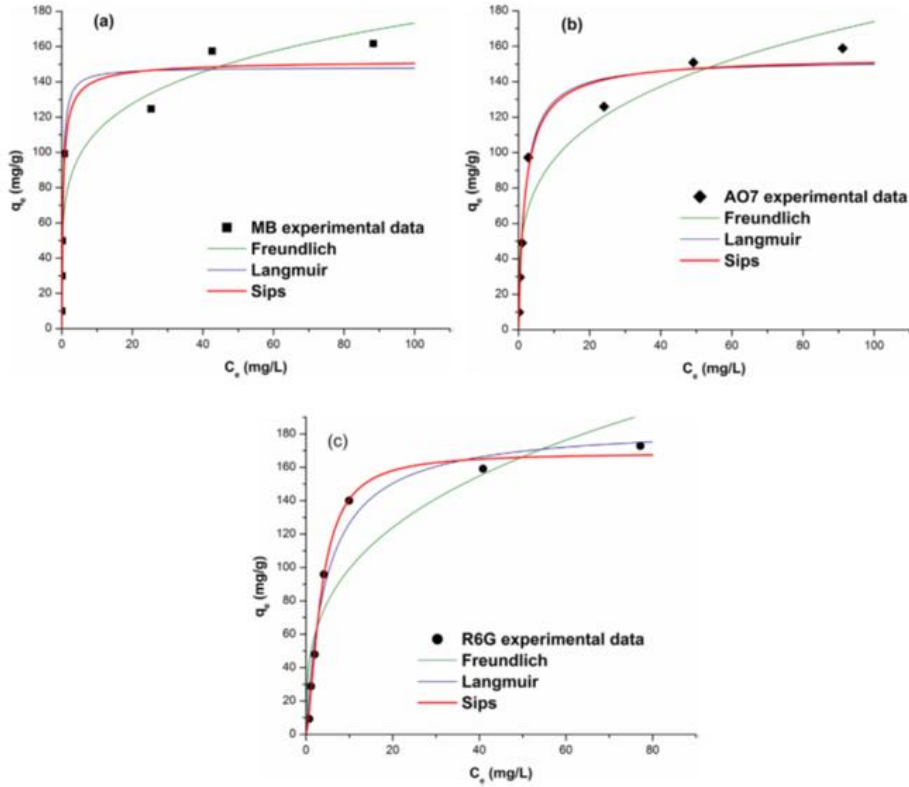


Figura II.60. Graficele izotermelor pentru adsorbția (a) MB, (b) AO7 și (c) R6G pe Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C.

Tabelul II.25. Constantele și coeficienții de corelație ai izotermelor de adsorbție.

Model	Parametru	Colorant		
		MB	AO7	R6G
Freundlich	$K_F$ (mg/g(mg/L) <sup>1/n</sup> )	72,17 ± 9,47	53,11 ± 9,01	47,42 ± 8,88
	n	5,254 ± 0,97	3,882 ± 0,68	3,118 ± 0,74
	R <sup>2</sup>	0,9203	0,9234	0,8415
	$\chi^2$	360,30	329,85	328,19
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	148,24 ± 7,51	152,58 ± 5,99	185,52 ± 10,45
	$K_L$ (L/mg)	3,165 ± 1,20	0,543 ± 0,15	0,214 ± 0,04
	R <sup>2</sup>	0,9631	0,9807	0,9738
	$\chi^2$	180,25	100,63	137,07
Sips	$q_m$ (mg/g)	152,62 ± 6,64	154,57 ± 5,05	168,68 ± 4,06
	$K_s$ ((mg/L) <sup>1/n</sup> )	2,67 ± 0,89	0,518 ± 0,11	0,285 ± 0,02
	n	1,322 ± 0,42	1,074 ± 0,25	0,646 ± 0,06
	R <sup>2</sup>	0,9781	0,9861	0,9961
	$\chi^2$	166,61	82,94	25,22

Din datele tabelului II.25 rezultă că modelul Sips se potrivește cel mai bine cu datele experimentale, iar capacitățile maxime de adsorbție ale Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C au fost determinate ca fiind 152,62 mg/g, 154,57 mg/g și 168,68 mg/g pentru MB, AO7, respectiv

R6G, cu limite de încredere de 95 %. Acest lucru înseamnă că procesul de adsorbție se desfășoară după un model combinat: adsorbție difuză la o concentrație scăzută de colorant și o adsorbție monomoleculară până la o valoare de saturație la concentrații ridicate de adsorbat.

Pentru a evalua capacitatea  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  de a îndepărta coloranții anionici și cationici, capacitățile de adsorbție obținute au fost comparate cu alte valori raportate în literatură și rezultatele sunt prezentate în tabelul II.26.

Tabelul II.26. Comparația capacității de adsorbție a  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  cu alte nanoparticule magnetice în sistem unic.

Colorant	Adsorbant	$q_e$ (mg/g)	Referință
Metil oranj	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	181,20	[262]
Roșu congo	$\text{CaFe}_2\text{O}_4$	39,23	[250]
Albastru de metilen	Nanotub de carbon	59,70	[263]
Acid Roșu 183		45,20	[263]
Albastru de metilen	nanoparticule de Ni/C	6,98	[264]
Rodamină B		7,49	[264]
Roșu congo	celuloză magnetică / $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / cărbune activat	66,09	[265]
Albastru de metilen	nanoparticule de oxid de cupru pe cărbune activat	110,00	[266]
Sunset Yellow		113,00	[266]
Eosin B		137,00	[266]
Albastru de metilen	$\text{MG@m-SiO}_2$	139,64	[267]
Albastru de metilen	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$	152,62	studiul curent
Metil oranj	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$	154,57	studiul curent
Rodamină 6G	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$	168,68	studiul curent

După cum se poate observa, valorile raportate în acest studiu au fost mai mari sau comparabile cu alte date raportate în literatura de specialitate.

### II.1.6.3. Concluzii

S-a preparat un nanocompozit pe bază de magnetită, argint și carbon ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ ) prin metoda combustiei din soluție, cu proprietăți adecvate utilizării acestuia ca adsorbant pentru îndepărtarea coloranților anionici și cationici din sisteme mono- și multi-componente.

Prin difracție cu raze X și analiză Mössbauer s-a stabilit prezența magnetitei ca fază principală, alături de argint.

Analizele termice au evidențiat prezența carbonului amorf în probe, confirmată de analiza elementară EDX, precum și de investigațiile microscopiei electronice de baleiaj și microscopiei electronice cu transmisie.

Pe baza investigațiilor TEM, s-a stabilit că dimensiunea medie a particulelor de magnetită este de 10,10 nm, iar a particulelor de argint de 46,32 nm, cu o distribuție unimodală a dimensiunii particulelor.

Caracteristicile nanocompozitului obținut sunt foarte apropiate de cele ale carbonului, în ceea ce privește suprafața specifică, volumul cumulativ al porilor, diametrul mediu al porilor și suprafața cumulativă a porilor. De asemenea, nanocompozitul prezintă micropori cu diametre cuprinse între 3,2 și 4,3 nm, la fel ca și cărbunele activ. Cantitatea mare de carbon din probă explică proprietățile foarte similare ale nanocompozitului  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  cu cele ale carbonului utilizat în sinteza sa. Acest lucru reprezintă garanția unor bune proprietăți de adsorbție a nanocompozitului sintetizat.

În plus, nanocompozitul prezintă proprietăți magnetice și, spre deosebire de carbon, are avantajul separării ușoare a fazelor, cu ajutorul unui magnet, atunci când este utilizat ca adsorbant pentru îndepărtarea diferiților poluanți din apele uzate.

În vederea stabilirii celor mai bune condiții pentru realizarea experimentelor de adsorbție, s-a studiat influența unor parametri și anume: pH-ul soluției, doza de adsorbant necesară, precum și concentrația inițială de colorant asupra capacității de adsorbție a nanocompozitului  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ .

S-a obținut un randament foarte ridicat (> 90 %) al îndepărtării coloranților în sisteme unice în intervalul pH-ului de 3 - 12. O ușoară scădere a randamentului de la 99,43 la 93,36 % cu creșterea pH-ului a fost observată pentru acid oranj 7 și respectiv o ușoară creștere de la 94,87 la 97,94 % cu creșterea pH-ului în cazul rodaminei 6G și respectiv de la 99,25 la 99,92 % în cazul metilen blue care poate fi pusă pe seama

interacțiunilor electrostatice. În cazul sistemelor ternare, eficiența eliminării scade pe măsură ce pH-ul crește pentru coloranții anionici și crește pentru coloranții cationici datorită interacțiunilor electrostatice, dar diferențele nu sunt semnificative.

Randamentul îndepărtării coloranților a fost îmbunătățit prin creșterea dozei de adsorbant de la 0,25 g/L până la 1 g/L, peste această valoare eficiența crescând nesemnificativ.

Pentru toate sistemele studiate (unice, binare și ternare), capacitatea de adsorbție a nanocompozitului  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  tinde să crească odată cu creșterea concentrației inițiale a colorantului. Totodată, randamentul de îndepărtare a coloranților scade din cauza faptului că numărul de centri activi disponibili pe suprafața adsorbantului scade odată cu creșterea concentrației colorantului.

În plus, procentul de îndepărtare a coloranților a scăzut în sistemele binare și ternare comparativ cu adsorbția în sistemele unice, datorită efectului sinergic dintre coloranți.

Pentru toate sistemele, cinetica de adsorbție poate fi descrisă prin modelul cinetic de pseudo-ordin doi. Viteza de adsorbție a albastrului de metilen (MB) este cea mai mare atât în sistemul unic, cât și în cel binar sau în sistemul ternar. Eficiența îndepărtării coloranților este influențată de efectul competitiv în sistemele multicomponent.

Modelul izotermei Sips descrie procesul de adsorbție în sistem unic, iar capacitățile de adsorbție maxime estimate au fost 152,62 mg/g, 154,57 mg/g și 168,68 mg/g pentru albastru de metilen (MB), Acid Oranj 7 (AO7), respectiv Rodamina 6G (R6G), care sunt mai mari sau comparabile cu valorile raportate în literatură în cazul utilizării altor nanocompozite magnetice. Rezultatele obținute au arătat că  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  a prezentat o capacitate ridicată de adsorbție atât pentru coloranții anionici cât și pentru cei cationici în soluții apoase.

În concluzie, nanocompozitul propus ca adsorbant este o alternativă viabilă pentru îndepărtarea coloranților din soluțiile apoase datorită avantajelor prezentate mai sus, și anume: sinteză ușoară și rapidă, proprietăți magnetice bune, precum și capacitatea de adsorbție ridicată a îndepărtării atât a coloranților anionici cât și a celor cationici din sistemele unice și multicomponente.



## **II.2. Sinteza prin metoda solvotermală a feritei de mangan și a unor materiale hibride ferită de mangan/ polianilină. Proprietăți electrice și magnetice**

Nanocompozitele magnetice constând din nanoparticule de ferită încorporate în matrici de polimeri conductori prezintă un interes din ce în ce mai mare datorită diverselor aplicații potențiale ale acestora precum memorii și stocare a informațiilor [268], distribuția puterii, permeabilitatea și absorbția microundelor [269], dispozitivele electromagnetice [270], dispozitive de memorie [271], ecranare de interferență electromagnetică (EMI), etc.

Polianilina (PANI) este, fără îndoială, cel mai studiat polimer conductor, fiind un candidat excelent pentru diferite aplicații, datorită costului redus, proprietăților electrice și optice bune, procesabilității bune și stabilității excelente [272]. Compozitele magnetice cu PANI care conțin nanoparticule de ferită sunt foarte interesante datorită caracteristicilor lor electrice și magnetice [273]. Astfel, nanocompozitele ferită/PANI sunt buni candidați ca absorbanti de radiații electromagnetice, deoarece atât constantele lor dielectrice, cât și proprietățile lor magnetice pot fi adaptate prin compoziția și morfologia celor două componente: matricea PANI și umplutura de ferită [274]. Până în prezent, au fost raportate studii cu privire la nanocompozite ale PANI cu diferite nanoparticule de ferită, cum ar fi: ferită de cobalt [274, 275], ferită de nichel [273],  $Zn_{0.6}Cu_{0.4}Cr_{0.5}Fe_{1.5}O_4$  [276], ferită de zinc [277], ferită de mangan și magnetită [272].

În cadrul tezei de doctorat s-a utilizat o metodă solvotermală originală pentru sinteza pulberilor de  $MnFe_2O_4$  în absența și în prezența a doi agenți tensioactivi diferiți: bromură de tetra-n-butilamoniu (TBAB) și respectiv Tween80 (TW), ce nu au mai fost raportați în literatură până acum în sinteza  $MnFe_2O_4$  și a compozitelor sale cu PANI. Materialele hibride  $MnFe_2O_4$ /PANI, cu proprietăți magnetice și electrice s-au obținut prin polimerizarea *in situ* a polianilinei pe suprafața  $MnFe_2O_4$ , în mediu acid, folosind persulfatul de amoniu (APS) ca oxidant [278].

Scopul cercetărilor efectuate a fost investigarea influenței naturii agentului tensioactiv asupra proprietăților pulberii de  $MnFe_2O_4$  și a compozitelor sale cu PANI, realizându-se o caracterizare complexă și comparativă privind proprietățile lor magnetice și electrice.

### II.2.1. Mod de lucru

#### II.2.1.1. Materii prime

Reactivii utilizați au fost: clorură de fier hexahidrat,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (extra pur, Ph. Eur., Scharlau), clorură de mangan tetrahidrat,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (pentru sinteză, puritate > 99 %, Merck), trietilen glicol (TEG),  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$  (pentru sinteză,  $\geq 98\%$ , Roth), hidroxid de potasiu, KOH ( $\geq 99,5\%$ , Sigma-Aldrich), bromură de tetra-n-butilamoniu (TBAB),  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$  (pentru sinteză,  $\geq 98\%$ , Merck), polioxietilenă (20) sorbitan monooleat,  $\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$ , Tween80 (TW) (pentru sinteză, Roth), anilină  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  (GPR Rectapur, VWR Prolabo Chemicals), persulfat de amoniu (APS),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (pentru sinteză,  $\geq 98\%$ , Roth), etanol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (reactiv analitic, Merck).

#### II.2.1.2. Sinteza feritei de mangan, $\text{MnFe}_2\text{O}_4$

Ferita de mangan,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  a fost preparată prin metoda solvotermală folosind  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  în raportul molar 1:2. Rețeta a fost calculată pentru a obține 0,015 moli de ferită de mangan. În acest scop, 8,1099 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și 2,9686 g  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  au fost dizolvate în 30 mL TEG, în timp ce cantitatea necesară de precipitant (KOH), având în vedere excesul de 40 %, a fost dizolvată într-o altă porție de 30 mL TEG. Dizolvarea a fost efectuată la  $\sim 80^\circ\text{C}$ , sub agitare magnetică. După dizolvare, s-au adăugat 3 g de TBAB și respectiv 3 ml de Tween80 la soluția de cloruri și s-au agitat timp de alte 30 de minute. Soluțiile limpezi obținute au fost amestecate, prin adăugarea treptată a soluției de KOH în soluția de cloruri metalice, până când s-a obținut o suspensie neagră. Această suspensie a fost lăsată sub agitare magnetică timp de o jumătate de oră, apoi a fost transferată într-o autoclavă din oțel inoxidabil căptușită cu teflon cu o capacitate de  $75\text{ cm}^3$  (ducând până la aproximativ 80 % grad de umplere a autoclavei). Autoclava a fost introdusă într-un cuptor și menținută la  $200^\circ\text{C}$  timp de 12 ore, apoi lăsată să se răcească la temperatura camerei.

Precipitatul a fost separat de faza lichidă prin filtrare. Produsul a fost spălat cu apă distilată și etanol de mai multe ori pentru a îndepărta substanțele organice și ionii  $\text{Cl}^-$  reziduali (detectați prin reacție cu ioni  $\text{Ag}^+$ ) care au rămas în precipitat. Precipitatul spălat a fost lăsat să se usuce la temperatura camerei timp de o zi, apoi a fost suspus mojarării, iar pulberea obținută a fost caracterizată în continuare prin diferite tehnici. Probele au fost

denumite astfel: ferită de mangan fără surfactant (MnFe), ferită de mangan obținută cu surfactant TBAB (MnFeTBAB), ferită de mangan obținută cu surfactant TWEEN80 (MnFeTW) respectiv, compozitele corespunzătoare cu PANI: MnFe/PANI, MnFeTBAB/PANI, MnFeTW/PANI.

### II.2.1.3. Sinteza materialelor hibride MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI

Pentru a obține materiale hibride MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI, 0,5 g pulbere de ferită de mangan a fost suspendată în 100 ml soluție HCl 0,1 M într-o fiolă conică, apoi suspensia a fost introdusă într-o baie cu ultrasunete și menținută la 45 kHz timp de 30 de minute pentru a avea o mai bună dispersie a nanoparticulelor de ferită de mangan în soluție. Suspensia rezultată a fost supusă răcirii în frigider, la 4 °C, timp de două ore. Flacoanele au fost apoi agitate într-un agitator orbital (Heidolph) la 200 rpm.

La suspensie, s-a adăugat 1,0 mL anilină sub agitare, apoi în flacoane s-a adăugat lent, prin picurare, soluția răcită obținută prin dizolvarea a 2,000 g persulfat de amoniu în 10,0 mL soluție HCl 0,1 M. După 3 ore de agitare, flacoanele au fost sigilate și ținute la frigider timp de 12 ore. Precipitatele obținute au fost spălate cu soluție hidro-alcoolică (H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:1), până când culoarea filtratului se schimbă de la maro la galben, apoi de câteva ori cu soluție hidro-alcoolică (H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH =2:1) și în cele din urmă cu apă distilată, pe filtru, până când filtratul și-a pierdut culoarea galbenă.

Structurile celor doi surfactanți sunt prezentate în figura II.61.

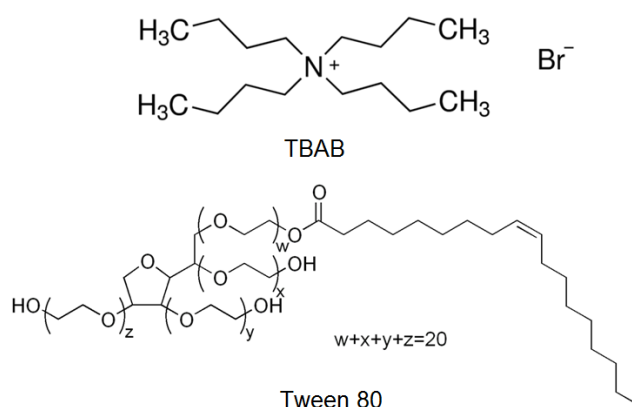


Figura II.61. Structura surfactanților utilizați.

### II.2.2. Rezultate și discuții

Pentru a demonstra polimerizarea anilinei pe nanoparticulele de ferită de mangan, toate probele, cu și fără polianilină, au fost caracterizate prin analize termice TG/DSC.

Comportamentul termic al probelor a fost studiat pe un instrument Netzsch STA 449C, în aer la un debit de  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Curbele termogravimetrice (TG) / calorimetrie de scanare diferențială (DSC) au fost înregistrate în intervalul 25 - 1000 °C cu o viteză de încălzire de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , folosind creuzete de alumină.

Curbele termoanalitice ale pulberilor  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  și ale compozitelor acestora cu PANI sunt prezentate în figurile II.62.a-c, comparativ cu cele corespunzătoare polianilinei (figura II.62.d).

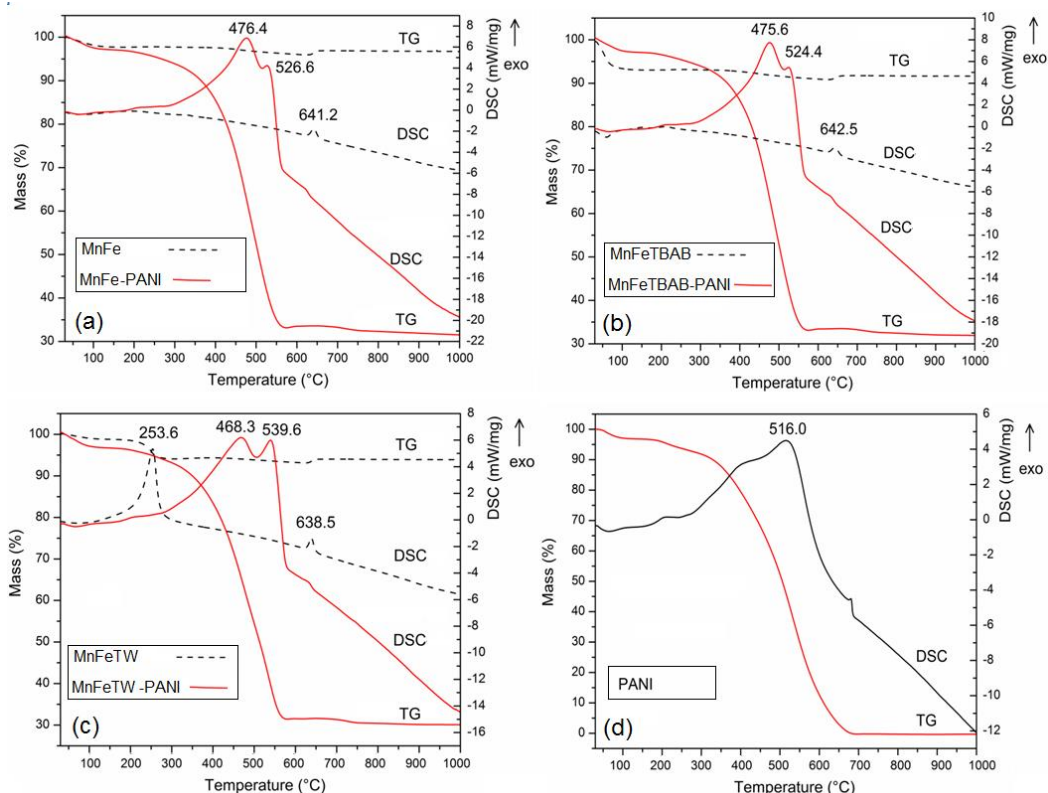


Figura II.62. Curbele TG/DSC ale nanopulberilor de ferită de mangan și compozitelor de ferită de mangan cu polianilină.

Se poate observa că, comportamentul termic al probelor fără polianilină obținute fără surfactant (MnFe) și cu TBAB (MnFeTBAB) sunt destul de similare (figurile II.62.a și II.62.b, curbe punctate). Pe lângă pierderea de masă a apei adsorbite până la 150 °C, singurul proces semnificativ este oxidarea Mn (II) la Mn (III), evidențiată prin creșterea de masă și efectul exoterm înregistrat în jurul valorii de 640 °C [69]. În cazul MnFeTW, sintetizat cu Tween 80 (figura II.62.c, curbe punctate), există un proces suplimentar în jurul valorii de 250 °C, generând o pierdere de masă pe curba TG și un efect exoterm pe curba DSC. Acest proces poate fi atribuit arderii agentului tensioactiv atașat la nanoparticulele de ferită de mangan, deoarece molecula sa este semnificativ mai mare decât cea a TBAB.

Compozitele obținute cu polianilină prezintă un comportament termic similar. Astfel, pe lângă pierderea apei adsorbite, înregistrată până la 150 °C, există un proces exoterm major cu pierderi mari de masă, cel mai probabil datorită arderii (degradării termice) a polianilinei. Această ipoteză este confirmată de curbele termice TG/DSC ale polianilinei obținute în aceleași condiții, dar în absența nanoparticulelor de ferită de mangan (figura II.62.d). Curba DSC a PANI pur prezintă un efect endoterm slab atribuit vaporizării apei în polianilină, însoțit de o pierdere de masă de aproximativ 10% pe curba TG. Între 300 °C și 700 °C, PANI pur prezintă un puternic efect exoterm cu cea mai mare pierdere de masă (aproximativ 90%) atribuită degradării oxidative a polianilinei. Acest proces are loc în două etape. Conform datelor din literatură [279, 280], primul proces exoterm (care apare ca un umăr la aproximativ 430 °C (figura II.62.d) se datorează degradării oxidative a polimerului cu greutate moleculară mică, în timp ce al doilea, cu maxim la 516 °C este rezultatul degradării oxidative a polimerului cu greutate moleculară mare. Informațiile despre stabilitatea termică a PANI raportate în literatură diferă semnificativ, în funcție de metoda de sinteză, atmosfera de degradare termică, viteza de încălzire etc. [279-281].

În cazul compozitelor, comportamentul termic al PANI este puțin diferit (figurile II.62.a-c, curbe pline). Degradarea compozitelor cu PANI are loc de asemenea în două etape. Se poate observa că temperaturile efectelor exoterme din compozite sunt deplasate spre valori mai mari în comparație cu cele ale PANI pur. Acest comportament sugerează că probele cu PANI sunt mai stabile decât PANI pur, ceea ce ar putea fi explicat prin interacțiunile puternice dintre PANI și MnFe, MnFeTBAB și respectiv MnFeTW. Cea mai

mare deplasare a temperaturii celui de-al doilea efect exoterm (de aproximativ 23 °C) poate fi observată în cazul compozitului MnFeTW/PANI.

Aceste rezultate demonstrează că, compozitul obținut prin utilizarea Tween 80 ca agent tensioactiv are cea mai mare stabilitate.

Această comportare s-ar explica prin faptul că prezența surfactantului Tween 80 (cu molecula sa mare) pe suprafața particulelor de ferită de mangan duce la interacțiuni puternice cu PANI care încetinesc degradarea PANI și, în consecință, sporesc stabilitatea termică a compozitului. Curbele înregistrate pentru MnFe/PANI și MnFeTBAB/PANI prezintă, de asemenea, deplasarea celui de-al doilea efect exoterm la temperaturi mai ridicate în comparație cu PANI pur, dar aceste temperaturi sunt cu aproximativ 10 °C mai scăzute decât în cazul compozitului MnFeTW/PANI ceea ce sugerează că aceste compozite sunt, de asemenea, mai stabile decât PANI pur. Se poate observa, de asemenea, că utilizarea TBAB ca agent tensioactiv nu îmbunătățește stabilitatea MnFeTBAB/PANI comparativ cu compozitul MnFe/PANI. Acest lucru poate fi cauzat de molecula mai mică a TBAB în comparație cu Tween 80, care nu îmbunătățește interacțiunile cu PANI mai mult decât în cazul MnFe/PANI (obținut fără surfactant) și, în consecință, stabilitatea compozitelor MnFeTBAB/PANI și MnFe/PANI este similară.

Comparând curbele din figurile II.62.a-c (marcate cu linie punctată) cu cele din figurile II.62.a-c (marcate prin linie neîntreruptă) se poate observa că efectul exoterm în jurul valorii de 640 °C atribuit oxidării Mn(II) la Mn(III), însoțit de creștere de masă pe curbele TG nu poate fi observat în cazul compozitelor. Această comportare confirmă creșterea stabilității MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> în compozite ca urmare a polimerizării anilinei. Procentul de masă aproximativ de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> în compozitele MnFe/PANI, MnFeTBAB și MnFeTW a fost estimat din curbele TG ca fiind: 32,5%, 32,9% și respectiv 31,1%.

Pulberile de ferită de mangan și compozitele lor au fost caracterizate structural prin difracție cu raze X și spectroscopie FTIR. Compoziția fazală a probelor a fost stabilită prin difracție cu raze X (XRD), utilizând un difractometru Rigaku Ultima IV (radiație CuK $\alpha$ ). Spectrele în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) au fost realizate folosind un spectrometru Shimadzu Prestige-21 pe domeniul 400-4000 cm<sup>-1</sup>, folosind pastile de KBr și rezoluție de 4 cm<sup>-1</sup>.

Spectrele corespunzătoare pulberilor de ferită de mangan sunt prezentate în figura II.63, iar cele corespunzătoare compozitelor acestora în figura II.64. Conform spectrelor de difracție RX (figura II.63.a), toate pulberile conțin ferită de mangan ca fază cristalină unică. Prezența feritei de mangan este evidențiată în spectrele FTIR (figura II.63.b) de

banda puternică situată în jur de  $570\text{ cm}^{-1}$  [282], alături de moleculele de apă adsorbite, cu benzi caracteristice la  $1629\text{ cm}^{-1}$  (pentru vibrațiile de deformare O-H) și  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  (pentru vibrațiile de întindere O-H) [283]. În cazul pulberii obținute cu Tween 80, există câteva benzi caracteristice suplimentare ale agentului tensioactiv atașat la suprafața nanoparticulelor de ferită:  $2920\text{ cm}^{-1}$  și  $2852\text{ cm}^{-1}$ , caracteristică vibrațiilor legăturilor C-H din grupele  $\text{CH}_2$  aferente Tween 80 [284].

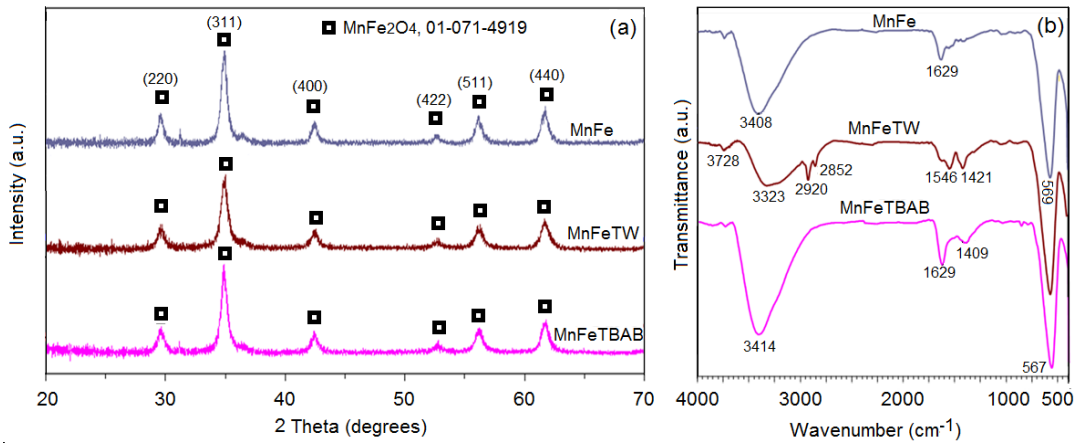


Figura II.63. Spectrele XRD (a) și spectrele FTIR (b) ale pulberilor de ferită de mangan.

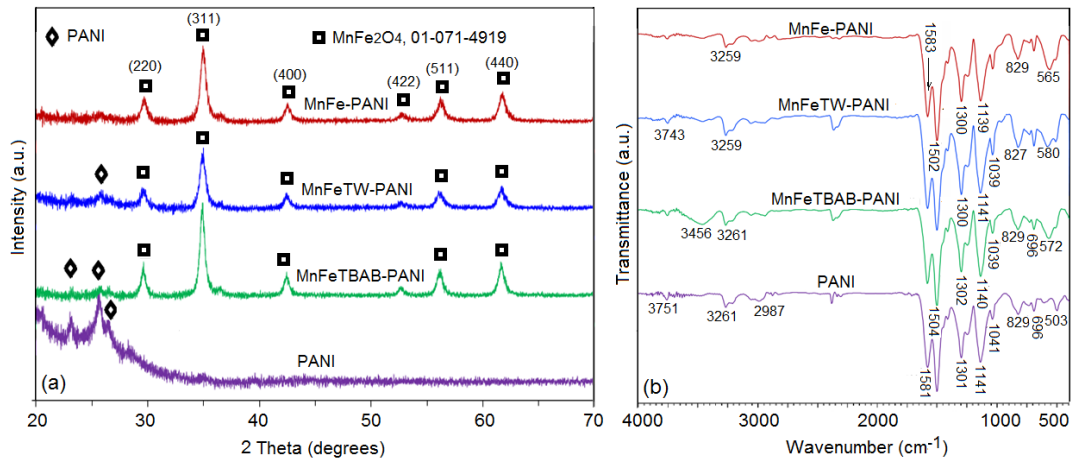


Figura II.64. Spectrele XRD (a) și spectrele FTIR (b) ale compozitelor feritei de mangan cu PANI.

În cazul compozitelor cu PANI (figura II.64.a), ferita de mangan este singura fază cristalină prezentă. PANI pur are o stare parțial cristalină cu două maxime de difracție la aproximativ  $2\theta = 23^\circ$  și  $25^\circ$ , așa cum rezultă din spectrul XRD corespunzător, în acord cu datele raportate în literatură [273]. Maximele de difracție foarte scăzute ale PANI în spectrele XRD ale compozitelor ferită de mangan-PANI (figura II.64.a) demonstrează prezența sa ca fază amorfă în compozitele corespunzătoare.

Spectroscopia FTIR a confirmat prezența în compozite atât a PANI, cât și a feritei de mangan (figura II.64.b). Astfel, banda situată în jurul valorii de  $3260\text{ cm}^{-1}$ , prezentă în toate spectrele FTIR este caracteristică polianilinei, și corespunde vibrației de întindere N-H din aminele protonate [273]. Benzile puternic evidențiate, situate în jurul valorilor de  $1580\text{ cm}^{-1}$  și  $1500\text{ cm}^{-1}$  sunt caracteristice vibrațiilor de întindere ale inelelor quinoide și respectiv benzenoide. Aceste două benzi, împreună cu banda situată la  $1141\text{ cm}^{-1}$  (tipică formei de emeraldină) par să fie legate de comportamentul conductiv al PANI [285]. Banda de absorbție în jurul a  $1300\text{ cm}^{-1}$  este atribuită întinderii C-N în amine secundare și vibrației de deformare în plan a C-H [273]. Aceste benzi sunt prezente în spectrele FTIR ale tuturor compozitelor (foarte asemănătoare cu spectrele FTIR ale PANI pur), alături de banda în jurul valorii de  $570\text{ cm}^{-1}$  caracteristică feritei de mangan, confirmând formarea compozitelor  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$  în toate cazurile.

Morfologia pulberilor de ferită de mangan și a compozitelor lor, în fiecare variantă de sinteză, a fost studiată prin microscopie electronică cu scanare (SEM), utilizând un microscop FEI Quanta FEG 250, precum și prin microscopie electronică de transmisie (TEM), folosind un instrument FEI Tecnai 12 Biotwin. Spectrele de raze X cu dispersie a energiei (EDX) au fost realizate cu microscopul FEI Quanta FEG 250.

Prima concluzie care rezultă din imaginile TEM (figurile II.65-67 imagini (b)) este că pulberile de ferită de mangan constau în nanoparticule cu diametre cuprinse între 10 și 40 nm, aglomerate în agregate micrometrice, conform imaginilor SEM (figurile II.65-67 imagini (a)). Morfologia compozitelor este diferită. Astfel, imaginile SEM (figurile II.65-67 imagini (c)) indică pulberi mai structurate, mai ales în cazul compozitelor obținute cu surfactanți, care prezintă structuri tridimensionale de plăci, ca niște foi, mai clare în cazul compozitului obținut în prezența Tween, probabil datorită prezenței moleculelor Tween atașate la nanoparticulele de ferită. Imaginile TEM ale compozitelor (figurile II.65-67 imagini (d)) prezintă nanoparticulele de ferită încorporate în PANI și ramificații cu structura PANI.



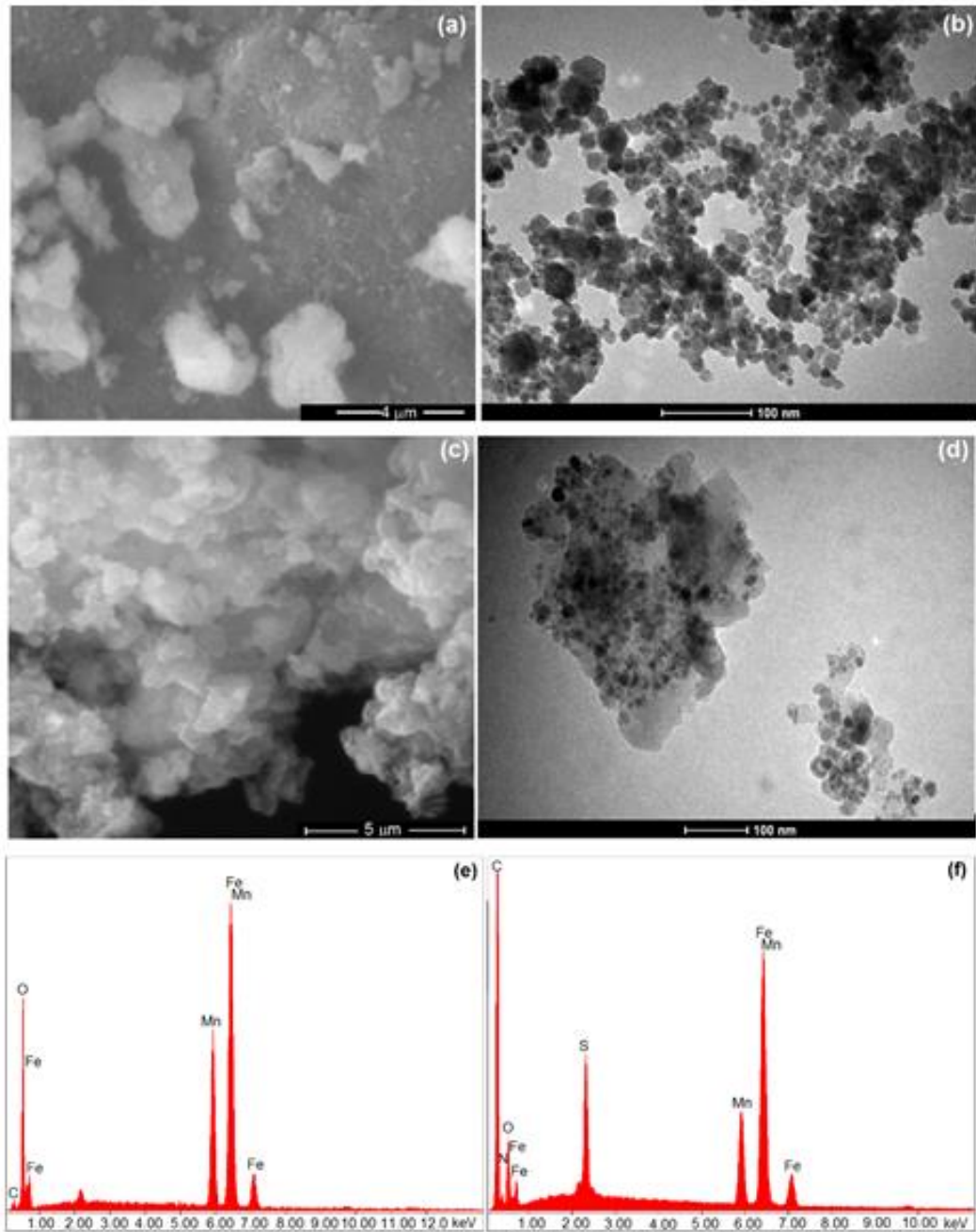


Figura II.65. Imagini SEM, TEM și spectre EDX de pulbere MnFe (a, b, e) și compozit MnFe/PANI (c, d, f).

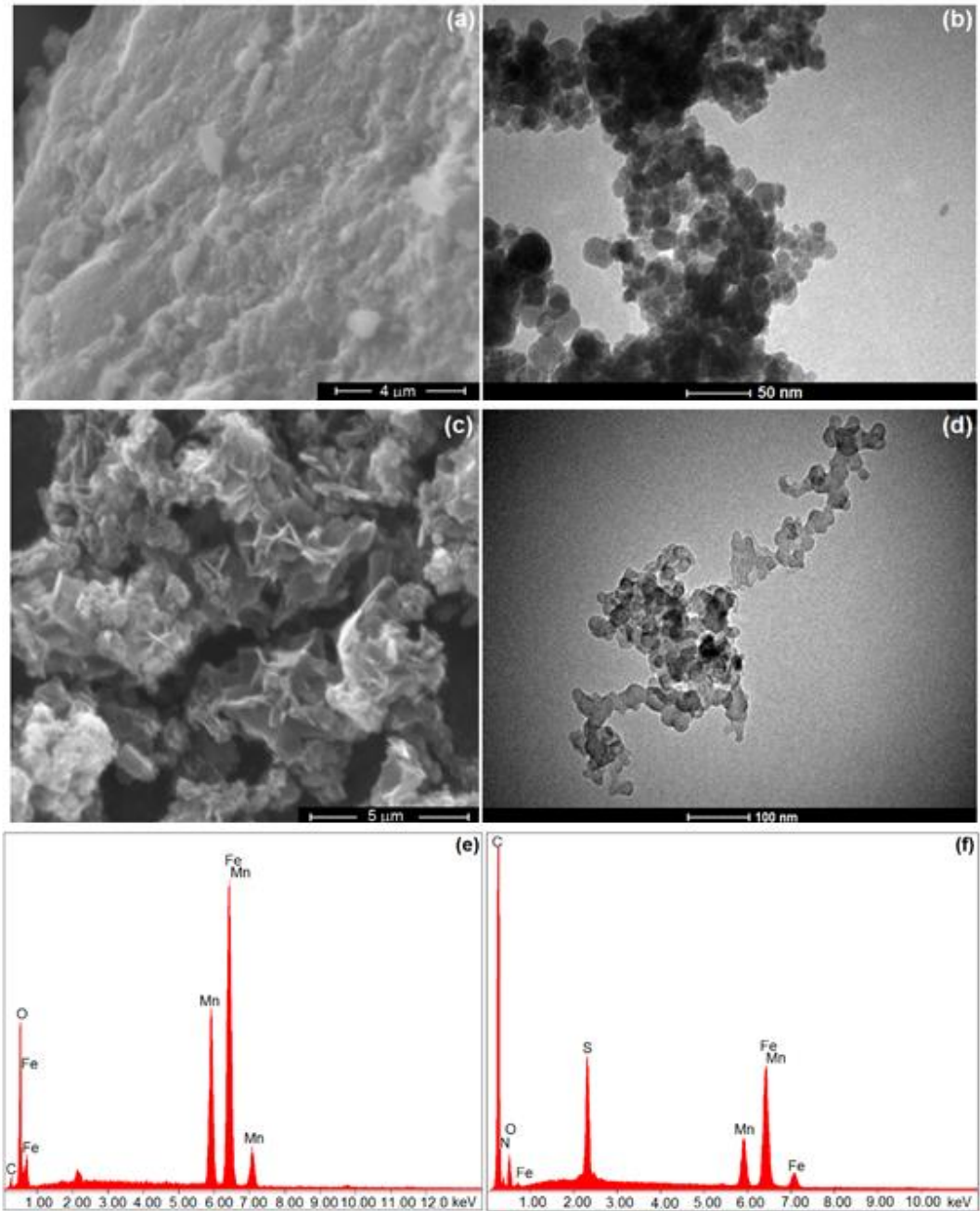


Figura II.66. Imagini SEM, TEM și spectre EDX de pulbere MnFeTW (a, b, e) și compozit MnFeTW/PANI (c, d, f).

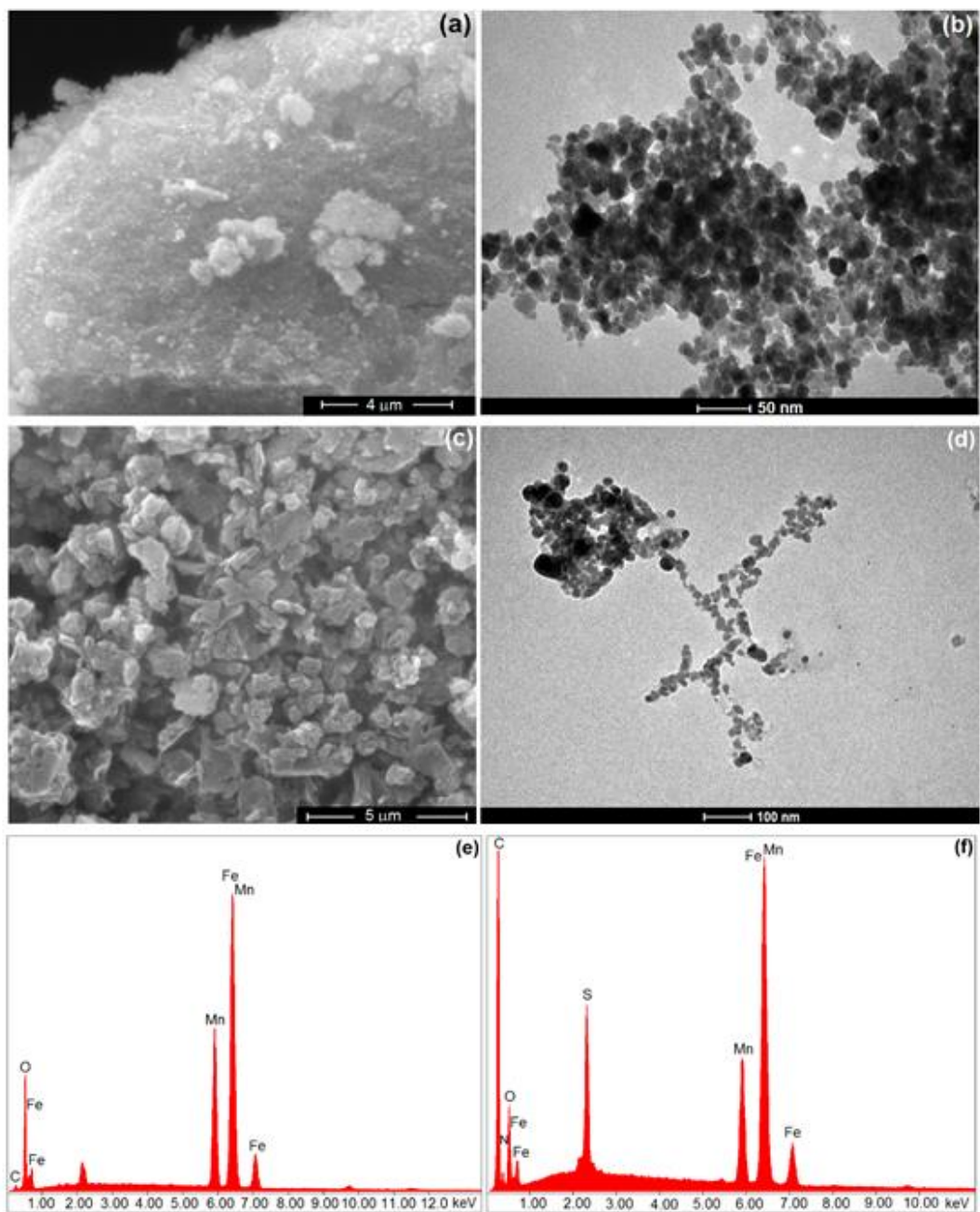


Figura II.67. Imagini SEM, TEM și spectre EDX de pulbere MnFeTBAB (a, b, e) și compozit MnFeTBAB/PANI (c, d, f).

Analiza elementară EDX (figurile II.65-67 imagini (e)), evidențiază prezența feritei de mangan în pulberile inițiale, cu cantități foarte mici de carbon, probabil datorită prezenței unor materii organice (TEG, surfactanți) pe suprafața particulelor de ferită. Spectrele EDX ale compozitelor (figurile II.65-67 imagini (f)), evidențiază prezența polianilinei alături de ferita de mangan, prin conținutul ridicat de carbon și azot, din grupele funcționale ale aminelor. De asemenea, sulful este prezent în toate compozitele, datorită grupelor  $\text{SO}_4^{2-}$  reziduale, rămase în PANI (spălare incompletă).

Toate pulberile, fără sau cu PANI au fost caracterizate prin izoterme de adsorbție-desorbție a azotului și distribuție a mărimii porilor. Suprafața specifică a pulberilor,  $S_{\text{BET}}$ , a fost măsurată prin tehnica BET (Brunauer, Emmett și Teller) de adsorbție a azotului gaz, folosind un instrument Micromeritics ASAP 2020. Suprafața și volumul cumulativ al porilor, precum și diametrul mediu al porilor au fost calculate folosind metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH) din curba de desorbție.

Conform rezultatelor prezentate în tabelul II.27, se poate observa că pulberile de ferită de mangan au o suprafață BET relativ ridicată, cuprinsă între  $79,8 \text{ m}^2/\text{g}$  în cazul pulberii de ferită de mangan sintetizată cu TBAB și  $97 \text{ m}^2/\text{g}$ , în cazul celei sintetizate cu Tween 80. Această diferență poate fi corelată cu volumul cumulativ mai mare de pori ( $0,274 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) în cazul celei sintetizate cu Tween 80 în timp ce diametrul mediu al porilor este similar (în jur de  $9 \text{ nm}$ ) pentru cele trei probe.

Tabelul II.27. Caracteristici texturale ale pulberilor.

Probă	Suprafață specifică BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Suprafața cumulativă a porilor ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumul cumulativ al porilor ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diametrul mediu al porilor (nm)
MnFeTBAB	79,8	96,8	0,240	9,93
MnFeTW	97,1	121,1	0,274	9,05
MnFe	84,7	105,8	0,236	8,93
MnFeTBAB/PANI	33,9	35,9	0,163	18,1
MnFeTW/PANI	34,0	38,6	0,180	18,6
MnFe/PANI	21,6	23,2	0,119	20,5
PANI	43,6	42,5	0,250	23,5

În cazul compozitelor cu PANI, suprafețele BET sunt semnificativ mai mici, mai apropiate de suprafața specifică a PANI pur ( $43,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Totuși, în timp ce compozitele obținute cu surfactanți au valori ale suprafeței specifice BET în jur de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , suprafața specifică a compozitului fără surfactant este de  $21,6 \text{ m}^2/\text{g}$ , datorită volumului cumulativ mai mic de pori. Astfel, proprietățile texturale au confirmat concluziile studiilor de microscopie SEM, referitoare la o morfologie PANI mai structurată în cazul compozitelor

sintetizate cu surfactanți (MnFeTBAB/PANI și MnFeTW/PANI), în comparație cu compozitul sintetizat fără surfactant (MnFe/PANI).

Comportamentul magnetic al tuturor pulberilor și compozitelor de ferită de mangan a fost analizat sub acțiunea unor câmpuri magnetice aplicate în curent alternativ (50 Hz) cu amplitudini de până la 160 kA/m, prin intermediul unui histerezigraf convențional cu inducție [286], calibrat la o referință de Ni cu puritate ridicată (99,98 %); semnalele de ieșire ale dispozitivului au fost înregistrate în format numeric (fișiere ASCII) pe un computer, prin intermediul unei plăci de achiziție de date. Curbele de magnetizație obținute sunt prezentate în figura II.68.

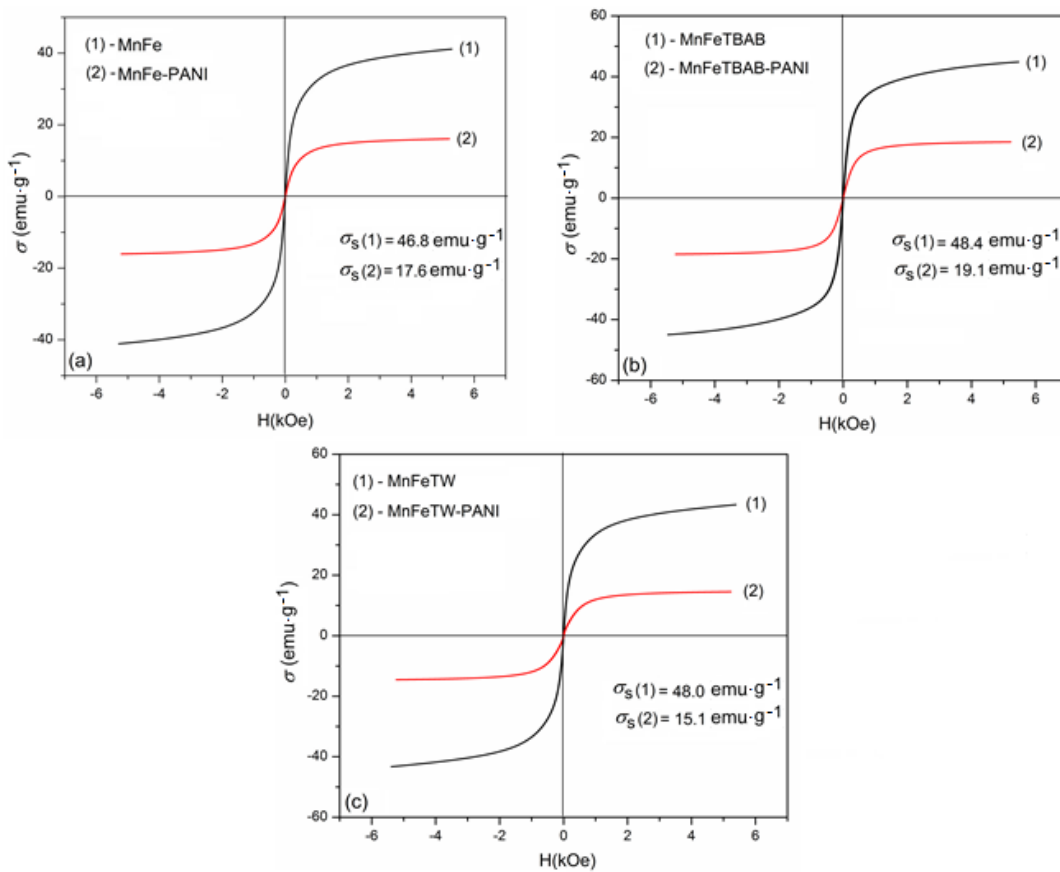


Figura II.68. Curbele de magnetizație ale pulberilor  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (curbe notate cu 1) și ale compozitelor  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$  (curbe notate cu 2).

Prima caracteristică interesantă care poate fi observată este comportamentul superparamagnetic al tuturor pulberilor. Astfel, nu există curbă de histereză în nici una din cele șase curbe de magnetizație. Acest comportament se datorează dimensiunii reduse a nanoparticulelor de ferită de mangan ( $< 40$  nm). Conform lui Gnanaprakash și colaboratorii săi [287], diametrul critic al nanoparticulelor de ferită de mangan este de 42 nm. Aceasta înseamnă că nanoparticulele obținute se află sub această limită de dimensiune, ceea ce explică comportamentul superparamagnetic.

Se poate observa că valorile magnetizației de saturație corespunzătoare pulberilor de ferită sunt foarte apropiate una de cealaltă, de aproximativ 48 emu/g, în comparație cu valoarea caracteristică feritei de mangan în vrac, de aproximativ 80 emu/g [288]. Valorile obținute pentru magnetizația de saturație a nanopulberilor de ferită de mangan sunt în concordanță cu cele raportate în literatură (aproximativ 47 emu/g pentru nanoparticule de 30 nm [289], aproximativ 58 emu/g pentru nanoparticule de ferită de mangan 8 nm [290] sau 62 emu/g pentru nanoparticule cu diametrul mediu de 25 nm [291]). În general, diferențele dintre valorile magnetizației de saturație ale nanopulberilor de ferită de mangan sintetizate prin diferite metode, cu excepția influenței mărimii granulelor, se explică prin existența defectelor de rețea, a interacțiunilor magnetice de super-schimb mai slabe între siturile A și siturile B, existența unui strat magnetic inert la suprafața nanoparticulelor [292] și migrarea  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Mn}^{2+}$  de la situl B către situl A [293].

Valorile magnetizației de saturație a compozitelor corespunzătoare sunt semnificativ mai mici, datorită cantității mari de polianilină (în jur de 67%) care a încorporat nanoparticulele de ferită de mangan. Calculele efectuate pe baza rezultatelor analizei termice conduc la valoarea teoretică a magnetizației de saturație de aproximativ 16 emu/g. Această valoare este în acord cu valorile experimentale rezultate pentru compozitele obținute (17,6 emu/g pentru MnFe/PANI, 15,1 emu/g pentru MnFeTW/PANI și 19,1 emu/g pentru MnFeTBAB/PANI). În literatură, a fost raportată o valoare de 1,59 emu/g pentru compozite care conțin 15% ferită de mangan [294], mult sub valorile obținute în acest studiu. Proprietățile magnetice bune ale compozitelor preparate permit separarea pulberilor corespunzătoare de soluții, cu ajutorul unui magnet, de exemplu în cazul utilizării acestor compozite ca adsorbanți pentru îndepărtarea diferiților poluanți din apele uzate.

Proprietățile electrice ale pulberilor de ferită de mangan și ale compozitelor acestora cu PANI au fost investigate prin spectroscopie de impedanță. Spectroscopia de



impedanță a fost efectuată pe un RLC-meter Agilent E4980A la temperatura camerei [295, 296].

Dependența de frecvență ( $f$ ) a componentelor (reală ( $Z'$ ) și imaginară ( $Z''$ )) impedanței complexe  $Z^*(f) = Z'(f) - i \cdot Z''(f)$  a probelor (unde  $i = \sqrt{-1}$ ), pe domeniul de frecvență 20 Hz - 2 MHz a fost măsurată la temperatura camerei.

Dependența componentei imaginare,  $Z''$ , a impedanței complexe în funcție de componenta reală  $Z'$  (graficul Nyquist) a fost reprezentată grafic atât pentru pulberile de ferită de mangan (figura II.69.a), cât și pentru compozitele lor cu PANI (figura II.69.b), la temperatura camerei.

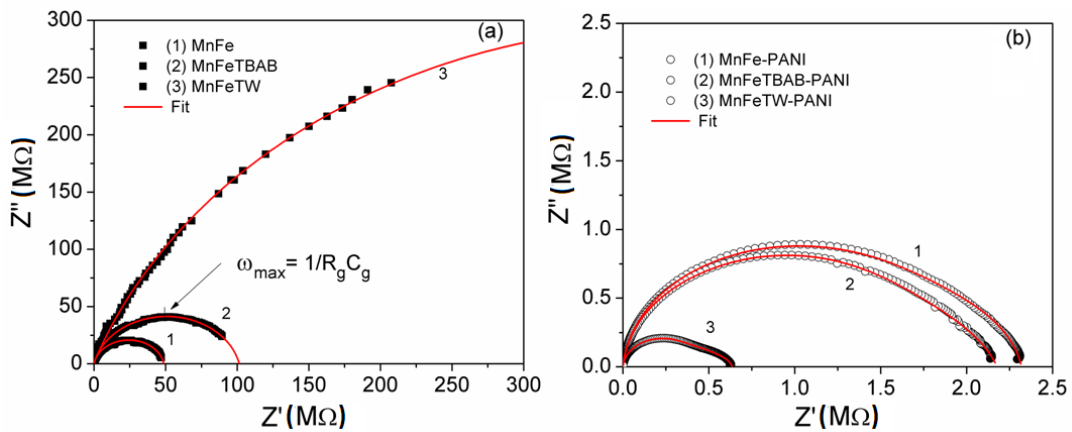


Figura II.69. Graficele Nyquist pentru (a) pulberile de ferită de mangan și (b) compozitele ale acestora cu PANI.

Așa cum se observă în figura II.69, graficul Nyquist al fiecărei probe este caracterizat prin apariția arcurilor semicirculare. Procesele electrice care apar în cadrul fiecărei probe sunt corelate cu microstructura probei, și anume:

- granule de  $MnFe_2O_4$  separate prin goluri de aer - pentru proba MnFe,
- agent tensioactiv care înconjoară granulele  $MnFe_2O_4$ , cu posibile goluri de aer între granulele surfactate - pentru probele MnFeTBAB și MnFeTW și
- învelișul de graniță al PANI care înconjoară granulele  $MnFe_2O_4$ , cu goluri de aer între granule - pentru probele MnFe-PANI, MnFeTBAB-PANI și MnFeTW-PANI.

În conformitate cu microstructura probelor, modelul electric constă din grupuri R-CPE paralele (R-CPE înseamnă Rezistor - Element de fază constantă) conectate în serie între ele și cu un rezistor de serie suplimentar (figura II.70). Fiecare grup R-CPE a fost

atribuit unei faze chimice (adică ferită de mangan, TBAB, TW, PANI și aer), în acord cu microstructura probelor menționată anterior.

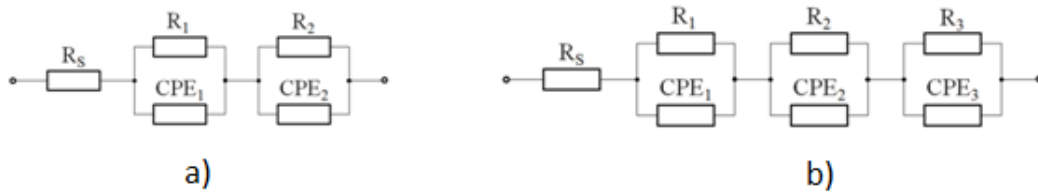


Figura II.70. Modele electrice utilizate pentru graficele Nyquist: modelul a) pentru proba MnFe și modelul b) pentru celelalte probe.

Fiecare diagramă experimentală Nyquist din figura II.69 a fost adaptată (fitată) la dependența teoretică,  $Z''(Z')$  așa cum a rezultat din modelul electric. Parametrii sunt prezentați în tabelul II.28, unde  $C_k$  și  $n_k$  ( $k=1, 2$  și  $3$ ) sunt parametrii impedanței CPE ( $Z_{CPE,k} = C_k^{-1}(i2\pi f)^{-n_k}$ ),  $R_s$  e rezistor în serie, iar  $R_k$  ( $k=1, 2$  și  $3$ ) sunt rezistori în paralel (figura II.70).

Tabelul II.28. Parametrii utilizați la fitare.

Probă	$R_s$ ( $\Omega$ )	$C_1$ ( $s^{n_1}/\Omega$ )	$R_1$ ( $\Omega$ )	$n_1$	$C_2$ ( $s^{n_2}/\Omega$ )	$R_2$ ( $\Omega$ )	$n_2$	$C_3$ ( $s^{n_3}/\Omega$ )	$R_3$ ( $\Omega$ )	$n_3$
MnFe	2,91 $\cdot 10^{-12}$	4,20 $\cdot 10^{-11}$	3,09 $\cdot 10^7$	0,95	2,38 $\cdot 10^{-11}$	1,74 $\cdot 10^7$	0,95	-	-	-
MnFeTBAB	4,69 $\cdot 10^{-13}$	1,69 $\cdot 10^{-13}$	1,08 $\cdot 10^{-13}$	0,94	2,90 $\cdot 10^{-11}$	1,99 $\cdot 10^7$	0,95	3,22 $\cdot 10^{-11}$	7,78 $\cdot 10^7$	0,96
MnFeTW	81,8	3,18 $\cdot 10^{-11}$	3,62 $\cdot 10^7$	0,95	2,30 $\cdot 10^{-11}$	4,85 $\cdot 10^8$	0,97	3,08 $\cdot 10^{-3}$	1,61 $\cdot 10^{-13}$	0,004
MnFe/PANI	5,44 $\cdot 10^{-16}$	6,39 $\cdot 10^{-10}$	6,17 $\cdot 10^5$	0,87	2,49 $\cdot 10^{-11}$	9,99 $\cdot 10^5$	0,95	4,18 $\cdot 10^{-11}$	7,02 $\cdot 10^5$	0,99
MnFeTBAB/ PANI	1,97 $\cdot 10^{-15}$	1,53 $\cdot 10^{-9}$	7,17 $\cdot 10^5$	0,75	2,46 $\cdot 10^{-11}$	4,61 $\cdot 10^5$	0,98	2,35 $\cdot 10^{-11}$	1,00 $\cdot 10^6$	0,99
MnFeTW/ PANI	1,22 $\cdot 10^{-23}$	4,76 $\cdot 10^{-10}$	1,38 $\cdot 10^5$	0,92	6,51 $\cdot 10^{-9}$	1,11 $\cdot 10^5$	0,82	1,81 $\cdot 10^{-11}$	3,85 $\cdot 10^5$	0,95

Folosind măsurătorile de impedanță complexă, conductivitatea electrică  $\sigma$ , poate fi calculată cu ecuația II.31:

$$\sigma = \frac{Z'}{|Z^*|^2} \cdot \frac{d}{A} \quad \text{II.31}$$



unde,  $d$  și  $A$  reprezintă lungimea și aria secțiunii transversale a probei, iar  $|Z^*| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$  reprezintă modulul impedanței complexe al probei.

În figura II.71, este prezentată dependența conductivității electrice de frecvență în cazul probelor MnFe și MnFe-PANI (figura II.71.a), MnFeTBAB și MnFeTBAB-PANI (figura II.71.b) și respectiv MnFeTW și MnFeTW-PANI (Fig. II.71.c).

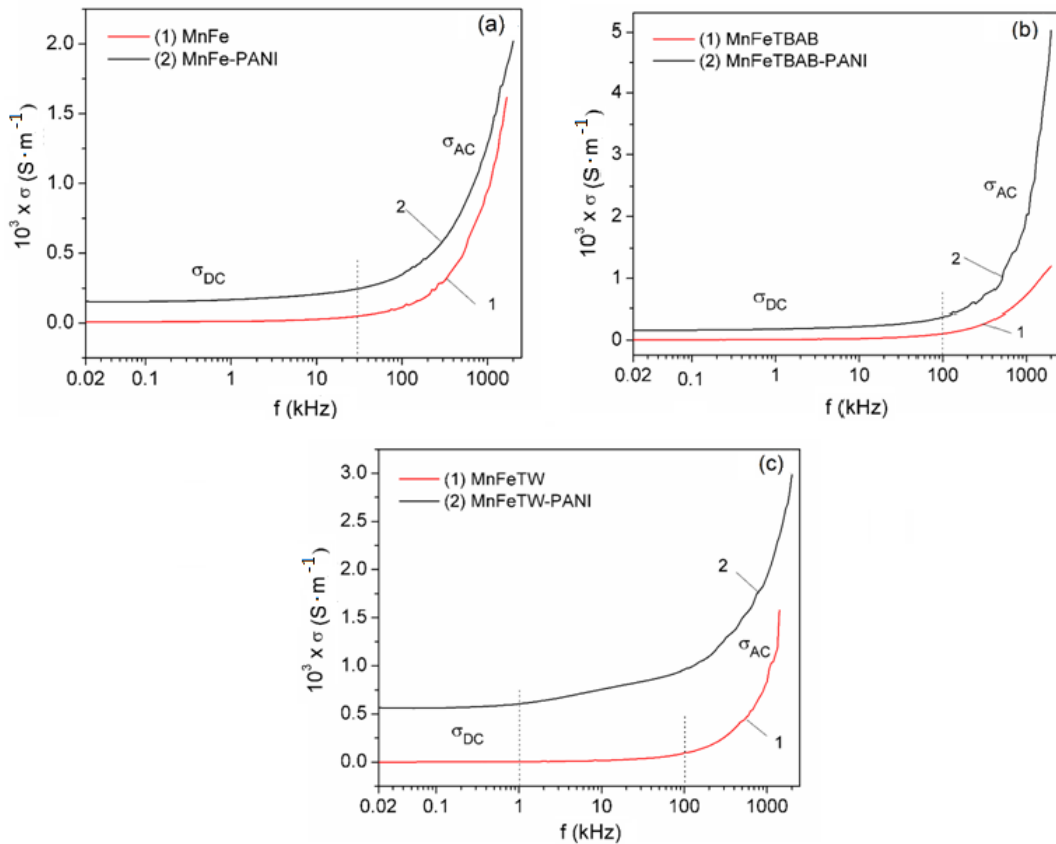


Figura II.71. Dependența conductivității electrice de frecvență pentru pulberile de ferită de mangan în comparație cu compozitele lor cu PANI.

După cum se poate observa din figura II.71, conductivitatea prezintă două regiuni:

- i. o primă regiune în care conductivitatea,  $\sigma$  rămâne constantă la frecvență joasă (componenta  $\sigma_{DC}$ ) și
- ii. o regiune de dispersie, unde conductivitatea,  $\sigma$  crește odată cu creșterea frecvenței (componenta  $\sigma_{AC}$ ).

În tabelul II.29 sunt prezentate valorile conductivității  $\sigma_{DC}$  pentru toate probele. Se poate observa că prin adăugarea polianilinei în ferita de mangan, conductivitatea DC  $\sigma_{DC}$  crește foarte mult, de la  $0,780 \cdot 10^{-5}$  pentru MnFe la  $15,3 \cdot 10^{-5}$  pentru MnFePANI. Compozitul MnFeTW-PANI obținut folosind Tween80 ca agent tensioactiv prezintă cea mai mare valoare a conductivității electrice ( $\sigma_{DC} = 54,5 \cdot 10^{-5}$  S/m) care este apropiată de valoarea PANI pur ( $\sigma_{DC} = 61,2 \cdot 10^{-5}$  S/m).

Tabelul II.29. Conductivitatea electrică DC și exponentul Jonscher al probelor.

Probă	$\sigma_{DC} \cdot 10^5$ (S/m)	n (T)
MnFe	0,780	0,915
MnFeTBAB	0,588	0,845
MnFeTW	0,608	0,991
MnFe/PANI	15,3	0,652
MnFeTBAB/PANI	17,2	0,969
MnFeTW/PANI	54,5	0,408

În regiunea de dispersie, corespunzătoare frecvențelor înalte ( $f > 100$  kHz, figura II.71), conductivitatea AC,  $\sigma_{AC}$  este corelată cu procesele de relaxare dielectrică care sunt determinate de purtătorii de sarcină electrică localizați și este exprimată sub forma legii puterii a lui Jonscher [297]:

$$\sigma_{AC}(\omega, T) = A(T)\omega^{n(T)} \quad \text{II.32}$$

unde,  $A(T)$  și  $n(T)$  sunt parametri dependenți de temperatură, iar exponentul  $n(T)$  este un număr pozitiv, mai mic decât unitatea ( $0 < n(T) < 1$ ).

Prin logaritmare a ecuației II.32 rezultă o dependență liniară între  $\ln(\sigma)$  și  $\ln(\omega)$  (figura II.72), pe baza căreia poate fi determinat exponentul  $n(T)$  corespunzător fiecărei probe. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul II.29.

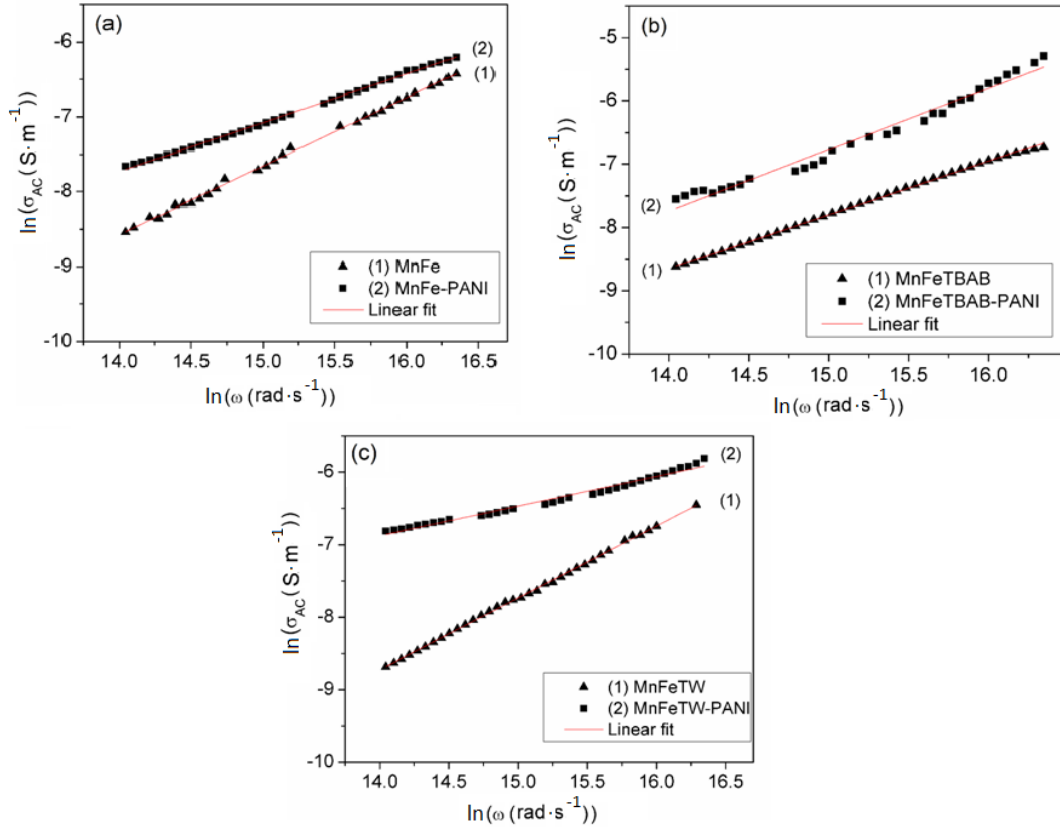


Figura II.72. Dependentele  $\ln(\sigma_{AC})$  ca funcție de  $\ln(\omega)$  pentru pulberile de ferită de mangan în comparație cu compozitele lor cu PANI.

### II.2.3. Concluzii

S-au sintetizat nanopulberi magnetice de  $MnFe_2O_4$  cu diametre cuprinse între 10 și 40 nm, în absența și în prezența TBAB și Tween 80 ca surfactanți (ce nu au mai fost raportați în literatură până acum), folosind o metodă solvotermală originală.

Analizele termice și spectroscopia FTIR au confirmat obținerea materialelor hibride  $MnFe_2O_4/PANI$  prin polimerizarea anilinei pe suprafața nanopulberilor  $MnFe_2O_4$ .

Utilizarea agenților tensioactivi permite obținerea unor proprietăți specifice a nanopulberilor de ferită, cum ar fi suprafața specifică, suprafața cumulativă a porilor și volumul cumulativ al porilor. Efectul utilizării Tween 80 ca agent tensioactiv a fost creșterea suprafeței specifice de la 84,7 la 97,1  $m^2/g$ , a suprafeței cumulative a porilor de la 105,8 la 121,1  $m^2/g$  și a volumului cumulativ al porilor de la 0,236 la 0,274  $cm^3/g$ .

Compozitele MnFeTBAB/PANI și MnFeTW/PANI prezintă valori practic identice ale suprafeței specifice, ale suprafeței cumulative a porilor și ale volumului cumulativ al porilor, puțin mai mici în comparație cu PANI pur, dar mai mari decât MnFe/PANI. Microscopia SEM și TEM au demonstrat că morfologia compozitelor a fost influențată de natura surfactantului.

Valorile magnetizației de saturație atât a pulberilor de ferită de mangan, cât și a compozitelor nu sunt influențate de natura surfactantului; aceste valori sunt mai mari în cazul pulberilor de ferită de mangan în comparație cu compozitele, deoarece PANI are un efect de ecranare al particulelor magnetice de ferită de mangan. Valorile ridicate ale magnetizației de saturație și ale suprafeței specifice ale pulberilor de ferită de mangan permit utilizarea lor ca adsorbantți pentru îndepărtarea diferiților poluanți din apele uzate, deoarece pot fi separați ușor de soluție cu ajutorul unui magnet.

Conductivitățile electrice ale compozitelor au crescut semnificativ în comparație cu cele ale pulberilor de ferită de mangan. Valorile conductivității electrice a compozitelor sunt influențate semnificativ de natura surfactantului; cea mai mare valoare a fost obținută în cazul compozitului MnFeTW/PANI, utilizând Tween 80 ca agent tensioactiv ( $\sigma_{DC} = 54,5 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$ ) care este apropiată de valoarea PANI pur ( $\sigma_{DC} = 61,2 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$ ).

Nu în ultimul rând, s-a dovedit experimental că probele sintetizate de ferită de mangan-polianilină sunt materiale valoroase care prezintă potențial în aplicații magnetoelectrice, deoarece proprietățile lor magnetice și electrice pot fi modificate prin condițiile de sinteză.

### II.3 Concluzii generale

Obiectivele stabilite în cadrul tezei au fost îndeplinite, cu următoarele concluzii:

- S-a demonstrat influența naturii combustibilului și a condițiilor de desfășurare a reacției de combustie asupra compoziției fazale și a proprietăților oxizilor de fier rezultați:
- ✓ Pentru a investiga influența naturii combustibilului asupra caracteristicilor oxizilor de fier rezultați s-au utilizat opt compuși organici diferiți: glucoză, acid citric, Tween80, hexametilentetramină, acid etilendiaminotetraacetic, trietanolamină, glicină și uree.
  - ✓ Rezultatele obținute au demonstrat că formarea maghemitei și/sau a magnetitei în detrimentul hematitei este favorizată în cazul desfășurării reacțiilor de combustie în absența aerului, în cazul a șapte din cei opt combustibili investigați (glucoza, acidul citric, Tween80, acidul etilendiaminotetraacetic, trietanolamina, glicina și ureea).
  - ✓ Hexametilentetramina face excepție, în sensul că indiferent de atmosfera de reacție, produșii de reacție sunt aceiași, hematită respectiv hematită ca fază principală alături de maghemită.
  - ✓ Suprafețele specifice BET ale pulberilor obținute în absența aerului sunt mai ridicate decât cele obținute în prezența aerului și variază între 25 și 134,3 m<sup>2</sup>/g folosind drept combustibili: glucoza, acidul citric, Tween80, EDTA, TEA.
  - ✓ Valorile mici ale ariei suprafeței specifice ale pulberilor magnetice reprezintă un impediment în utilizarea lor ca și adsorbanți respectiv în obținerea unor suspensii coloidale stabile; din acest motiv, nu se recomandă prepararea de suspensii coloidale din pulberile obținute prin utilizarea ureei și a glicinei drept combustibil caz în care aria suprafeței specifice a variat între 1,29 și 1,64 m<sup>2</sup>/g indiferent de atmosfera de reacție.
  - ✓ Pe baza calculelor termodinamice și a analizelor termice ale amestecurilor precursoare: azotat feric și uree, glicină, acid citric respectiv HMTA s-a

stabilit că HMTA prezintă o reactivitate scăzută și nu este indicat a fi utilizată ca și combustibil.

- ✓ În cazul utilizării unor rapoarte azotat de fier/combustibil stoichiometrice sau a unui exces de combustibil, este favorizată formarea maghemitei și/sau a magnetitei. Utilizarea unui deficit de combustibil nu asigură formarea  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sau  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pulberea rezultată fiind practic amorfă.
- ✓ Utilizarea excesului de combustibil coroborată cu desfășurarea reacțiilor de combustie într-o atmosferă privată de aer conduce la impurificarea produsului de reacție cu resturi organice, care contribuie la micșorarea suprafeței specifice și a magnetizației de saturație a produsului de reacție obținut.
- ✓ Investigațiile privind influența modului de inițiere a reacției de combustie asupra caracteristicilor pulberilor magnetice au arătat că produșii finali de reacție sunt maghemită și magnetită, indiferent dacă inițierea reacției de combustie are loc pe cuib electric sau în cuptor cu microunde.
- ✓ Proba obținută în urma inițierii în cuptorul cu microunde, folosind acid citric ca și combustibil a prezentat o suprafață specifică mai mare și dimensiuni mai mici ale cristalitelor comparativ cu cea rezultată în urma inițierii reacției de combustie în cuibul electric.
- ✓ S-a demonstrat posibilitatea eliminării carbonului rezidual, prezent ca urmare a arderii incomplete a combustibilului, printr-o nouă abordare ce constă în oxidarea acestuia cu apă oxigenată,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- ✓ Tratarea cu apă oxigenată asigură nu doar îndepărtarea carbonului rezidual ci și o creștere semnificativă a suprafeței specifice de la  $93 \text{ m}^2/\text{g}$  la  $191,9 \text{ m}^2/\text{g}$  și a magnetizației de saturație de la  $21,6 \text{ emu/g}$  la  $56,5 \text{ emu/g}$  în funcție de natura combustibilului utilizat.
- ✓ S-a demonstrat că tratarea probelor cu HCl reprezintă o posibilitate de dizolvare selectivă a oxidului de fier și izolare a carbonului și/sau a eventualelor reziduuri organice rămase din timpul sintezei, a cărui (eventuală) acțiune citotoxică va putea fi astfel pusă în evidență prin comparație cu probele tratate cu apă oxigenată și cele netratate.

- S-au stabilit condițiile optime de obținere a suspensiilor coloidale pornind de la nanoparticule magnetice de oxizi de fier sintetizate prin metoda combustiei și testarea acestora în aplicații biomedicale:
- ✓ S-au preparat suspensii coloidale, plecând de la pulberile care au prezentat cele mai bune caracteristici, prin stabilizarea cu ajutorul mai multor tipuri de surfactanți (acid oleic, Tween 80, acid citric,  $\text{SiO}_2$ ) care acționează atât prin mecanismul împiedecării sterice cât și/sau prin intermediul repulsiilor electrostatice. Ulterior, particulele stabilizate au fost dispersate în diferite medii de dispersie, ca de exemplu apă sau soluție salină fosfatică (PBS).
  - ✓ Suspensiile coloidale stabilizate cu acid oleic prezintă stabilitate ridicată, confirmată de valorile negative semnificative ale potențialului Zeta, ce variază între - 42,07 mV și - 87,01 mV, indiferent de mediul de dispersie, apă sau PBS.
  - ✓ Stabilizarea suspensiilor coloidale cu Tween 80 (surfactant neionic) conduce la valori ale potențialului Zeta cuprinse între -11,82 mV și -15,51 mV, mult mai mici comparativ cu cele rezultate în urma stabilizării cu acid oleic ceea ce dovedește că stabilizarea sterică a suspensiilor coloidale cu Tween 80 este mai puțin eficientă în comparație cu stabilizarea electrosterică furnizată de acidul oleic.
  - ✓ Natura mediului de dispersie, apa distilată sau PBS, nu influențează semnificativ stabilitatea suspensiilor coloidale, remarcându-se doar o ușoară scădere a stabilității atunci când se utilizează PBS ca mediu de dispersie.
  - ✓ Indicele de polidispersie (PDI) prezintă valori apropiate de zero ceea ce indică o polidispersie mică, deci o omogenitate dimensională a suspensiilor preparate.
  - ✓ Diametrul hidrodinamic al particulelor prezintă valori cuprinse între 54,1 nm și 145,7 nm ceea ce indică faptul că suspensiile preparate sunt potrivite pentru aplicații biomedicale, luând de asemenea în considerare stabilitatea precum și solubilitatea lor bună în soluții apoase.
  - ✓ Patru dintre suspensiile coloidale preparate în diferite condiții au fost testate în scopul evaluării profilului toxicologic/activității biologice în

- raport cu celule hepatice tumorale umane - HepG2 respectiv în raport cu celule umane sănătoase de ficat – HepaRG.
- ✓ Viabilitatea celulelor tumorale nu este afectată, indiferent de suspensia coloidală testată și de concentrația utilizată, în timp ce în cazul celulelor sănătoase se observă o scădere a viabilității celulare începând de la concentrația de 20  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .
  - ✓ A fost observat un fenomen rar, de enucleere la celulele tumorale, dar și la cele sănătoase în cazul suspensiilor stabilizate cu Tween 80 în timp ce în cazul suspensiei stabilizate cu acid oleic și dispersată în PBS acest fenomen apare începând cu concentrații mari, de 25  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .
  - ✓ În urma evaluării profilului toxicologic/activității biologice în raport cu celule tumorale respectiv sănătoase de ficat, cele mai bune rezultate le-a prezentat suspensia SM2-O/PBS, obținută plecând de la nanoparticule de oxid de fier magnetic rezultate prin inițierea reacției de combustie în cuptorul cu microunde, lucrând cu un raport molar stoichiometric între azotatul feric și acidul citric folosit ca și combustibil. Suspensia s-a obținut prin acoperirea nanoparticulelor astfel sintetizate cu acid oleic dublu strat și dispersare în PBS.
- S-a investigat obținerea unui nanocompozit de tipul  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  prin metoda combustiei și s-a testat ca adsorbant în vederea eliminării unor coloranți din medii apoase:
- ✓ Metoda combustiei permite obținerea nanocompozitului  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  cu suprafața specifică de 744,7  $\text{m}^2/\text{g}$  și susceptibilitatea magnetică de 2,6 emu/g, caracteristici favorabile utilizării acestuia ca adsorbant pentru îndepărtarea coloranților anionici și cationici din sisteme mono- și multi-componente.
  - ✓ S-a stabilit că nanocompozitul  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  prezintă un randament foarte ridicat (> 90 %) al îndepărtării celor trei coloranți investigați (albastru de metilen, acid oranj 7 și rodamina 6G) din soluții apoase pe întreg intervalul de pH analizat (2,7 - 12,1) și pentru o doză de 1 g/L.
  - ✓ În cazul sistemelor ternare, eficiența eliminării scade pe măsură ce pH-ul crește pentru colorantul anionic (acid oranj 7) și crește pentru coloranții



- cationici (albastru de metilen și rodamina 6G) datorită interacțiunilor electrostatice, dar diferențele nu sunt semnificative.
- ✓ Pentru toate sistemele investigate, cinetica de adsorbție poate fi descrisă prin modelul cinetic de pseudo-ordin doi, iar modelul izotermei Sips descrie procesul de adsorbție în sistem unic. Capacitățile de adsorbție maxime estimate au fost 152,62 mg/g, 154,57 mg/g și 168,68 mg/g pentru albastru de metilen, Acid Oranj 7, respectiv Rodamina 6G, care sunt mai mari sau comparabile cu valorile raportate în literatură în cazul utilizării altor nanocompozite magnetice.
  - ✓ Rezultatele obținute au arătat că  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  prezintă atât avantajul unei capacități ridicate de adsorbție pentru coloranții anionici și cationici în soluții apoase, cât și cel al separării ușoare a fazelor cu ajutorul unui magnet, ceea ce îl recomandă ca alternativă viabilă pentru aplicații în domeniul protecției mediului.
- S-a studiat influența naturii agentului tensioactiv asupra proprietăților pulberii de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  și a materialelor hibride de tipul  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$  obținute prin metoda solvotermală:
- ✓ Utilizarea surfactanților influențează atât caracteristicile nanopulberilor de ferită, cât și compozitele acestora cu PANI, cele mai bune rezultate obținându-se în cazul probelor preparate cu Tween 80.
  - ✓ Pulberile de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  prezintă o suprafață specifică cuprinsă între 79,8 și 97,1  $\text{m}^2/\text{g}$ , mult mai mare comparativ cu cea obținută în cazul materialelor hibride  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$  cu valori între 21,6 și 34,0  $\text{m}^2/\text{g}$ .
  - ✓ În cazul materialelor hibride  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ , cea mai mare valoare a suprafeței specifice s-a obținut prin utilizarea Tween 80 ca și agent tensioactiv (34,0  $\text{m}^2/\text{g}$ ).
  - ✓ Prezența agenților tensioactivi TBAB și Tween 80 nu modifică semnificativ valoarea magnetizației de saturație nici în cazul  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  și nici în cazul compozitelor  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ .
  - ✓ Magnetizația de saturație a materialelor hibride  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$  prezintă valori cuprinse între 15, 1 și 19,1 emu/g, ce sunt mult mai mici comparativ cu cele ale  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  sintetizat în absența respectiv în prezența celor doi agenți tensioactivi, ce variază între 46,8 și 48,4 emu/g.

### II.3. Concluzii generale 178

- ✓ Conductivitățile electrice ale compozitelor cu PANI au crescut semnificativ, prezentând valori între  $15,3 \cdot 10^{-5}$  și  $54,5 \cdot 10^{-5}$  S/m, în comparație cu cele ale pulberilor de ferită de mangan ce au valori între  $0,588 \cdot 10^{-5}$  și  $0,780 \cdot 10^{-5}$  S/m.
- ✓ Cea mai mare valoare a conductivității electrice a fost obținută în cazul compozitului MnFeTW/PANI, utilizând Tween 80 ca agent tensioactiv ( $54,5 \cdot 10^{-5}$  S/m) care este apropiată de valoarea PANI pur ( $61,2 \cdot 10^{-5}$  S/m).

### Contribuții originale

- ✓ S-a demonstrat versatilitatea metodei combustiei care permite obținerea de particule magnetice de oxid de fier cu suprafața specifică, dimensiuni ale particulelor și proprietăți magnetice ce pot fi dirijate prin natura combustibilului utilizat și prin raportul molar dintre azotatul feric și combustibil.
- ✓ S-a stabilit că atmosfera în care se desfășoară reacția de combustie (prezența sau absența aerului) are un rol esențial în obținerea fazei dorite: hamatită sau maghemită/magnetită.
- ✓ S-a folosit pentru prima dată acidul etilendiaminotetraacetic ca și combustibil în reacția de combustie stabilindu-se caracteristicile pulberilor obținute cu un raport stoichiometric respectiv cu exces de combustibil.
- ✓ S-a demonstrat că modul de inițiere a reacției de combustie (cuib electric sau cuptor cu microunde) nu modifică compoziția fazală a probelor influențând suprafața specifică, dimensiunea cristalitelor respectiv valorile magnetizației de saturație.
- ✓ S-a aplicat o metodă inovatoare de eliminare a carbonului rămas pe pulberile magnetice în urma reacției de combustie prin tratarea acestora cu apă oxigenată; această metodă este mai eficientă comparativ cu tratamentul termic al probelor, menționat în literatură, ce are dezavantajul consumului de energie și a modificării compoziției fazale a probelor odată cu creșterea temperaturii.
- ✓ S-a demonstrat că în urma tratării cu apă oxigenată pulberile rezultate prezintă proprietăți specifice superioare comparativ cu cele ale pulberilor care nu au fost supuse oxidării.
- ✓ S-a demonstrat că pornind de la pulberi magnetice obținute în diferite condiții prin metoda combustiei se pot prepara suspensii coloidale stabile, folosind diferiți surfactanți și diferite medii de dispersie.
- ✓ S-a stabilit influența naturii mai multor tipuri de surfactanți (acid oleic, Tween 80, acid citric,  $\text{SiO}_2$ ) precum și impactul mediului de dispersie (apă și soluție salină tampon fosfat) asupra caracteristicilor suspensiilor coloidale preparate.

- ✓ A fost observat un fenomen rar, de enucleere (expulzare a nucleului) în cazul suspensiilor coloidale testate pe celule tumorale și sănătoase umane de ficat; acest comportament oferă posibilitatea unei noi direcții de cercetare privind potențiala utilizare a acestora în terapia cancerului.
- ✓ S-a demonstrat că metoda combustiei permite sinteza nanocompozitului  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  cu proprietăți dirijate, ce prezintă atât suprafață specifică mare datorită carbonului cât și proprietăți magnetice datorate magnetitei. Inovația acestui material combină pe de o parte capacitatea excelentă de adsorbție furnizată de cărbunele active, avantajul separării magnetice date de magnetit cu buna activitate catalitică și antibacteriană oferită de argint.
- ✓ Nanocompozitul  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  a fost testat pentru prima dată ca adsorbant pentru îndepărtarea atât a unui colorant anionic (acid oranj 7) cât și a doi coloranți cationici (albastru de metilen și rodamina 6G) din soluții apoase. Rezultatele obținute au demonstrat că  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$  a prezentat o capacitate ridicată de adsorbție a coloranților din sisteme mono- și multi-component, mai mari sau comparabile cu rezultate obținute pentru materiale similare din literatura de specialitate.
- ✓ S-a demonstrat că metoda combustiei permite obținerea de nanoparticule magnetice cu caracteristicile necesare pentru a fi testate în domeniul biomedical și în protecția mediului.
- ✓ S-a studiat influența a doi agenți tensioactivi ce nu au mai fost raportați anterior în literatură (TBAB și Tween 80) asupra caracteristicilor  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  și a materialelor hibride de tipul  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$  obținute prin metoda solvotermală.
- ✓ S-a stabilit că utilizarea Tween 80 ca surfactant în sinteza compozitului  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$  a determinat o valoare foarte ridicată a conductivității electrice ( $54,5 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$ ) care este apropiată de valoarea pentru PANI pur ( $61,2 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$ ).
- ✓ S-a dovedit experimental că proprietățile magnetice și electrice ale materialelor hibride ferită de mangan-polianilină pot fi controlate prin condițiile de sinteză astfel încât acestea prezintă un real potențial în aplicații magnetoelectrice.

Caracterul original al tezei este susținut de 5 lucrări științifice publicate în reviste ISI, 1 cerere de brevet și 11 lucrări științifice comunicate.

O parte a determinărilor din cadrul tezei au fost realizate în cadrul proiectului "Materiale avansate pe bază de nanoparticule magnetice de oxizi de fier obținute prin combustie și citotoxicitatea acestora utilizată în terapia cancerului" cu numărul PN-III-P4-ID-PCE-2016-0765, finanțat de Ministerul Cercetării și Inovării, CNCS – UEFISCDI.

**BIBLIOGRAFIE**

1. A.M. Mazrouaa, M.G. Mohamed, M. Fekry, Physical and magnetic properties of iron oxide nanoparticles with a different molar ratio of ferrous and ferric, *Egyptian journal of petroleum*, 28(2), 2019, 165–171.
2. A.I. Argüelles-Pesqueira, N.M. Diéguez-Armenta, A.K. Bobadilla-Valencia, S.K. Nataraj, A. Rosas-Durazo, R. Ezquivel, M.E. Alvarez-Ramos, R. Escudero, P. Guerrero-German, J.A. Lucero-Acuña, P. Zavala-Rivera, Low Intensity Sonosynthesis of Iron Carbide@Iron Oxide Core-Shell Nanoparticles, *Ultrasonics Sonochemistry*, 49, 2018, 303-309.
3. M. Elrouby, N.A. El-Maali, R.A. El-Rahman, A promising electrodeposited iron oxide nanoparticles of very high saturation magnetization and superparamagnetic properties for remediation of polluted water with lead ions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 93, 2018, 379-387.
4. X. Wang, M. Qin, F. Fang, B. Jia, H. Wu, X. Qu, A.A. Volinsky, Solution combustion synthesis of nanostructured iron oxides with controllable morphology, composition and electrochemical performance, *Ceramics International*, 44, 2018, 4237-4247.
5. S. Khizar, N.M. Ahmad, N. Zine, N. Jaffrezic-Renault, A. Errachid-el-salhi, A. Elaissari, Magnetic nanoparticles: from synthesis to theranostic applications, *ACS Applied Nano Materials*, 4, 2021, 4284–4306.
6. Z. Kozakova, I. Kuritka, P. Bazant, M. Pastorek, V. Babayan, Magnetic needle-like iron oxide particles prepared by microwave-assisted thermal decomposition technique, *Materials Letters*, 138, 2015, 116–119.
7. R. Rosa, C. Ponzoni, C. Leonelli, Direct energy supply to the reaction mixture during microwave-assisted hydrothermal and combustion synthesis of inorganic materials, *Inorganics*, 2(2), 2014, 191-210.
8. A. Manikandan, J.J. Vijaya, J.A. Mary, L.J. Kennedy, A. Dinesh, Structural, optical and magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by a facile microwave combustion method, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2014, 2077-2085.
9. U.S. Ezealigo, B.N. Ezealigo, S.O. Aisida, F.I. Ezema, Iron oxide nanoparticles in biological systems: antibacterial and toxicology perspective, *Journal of Colloid and Interface Science*, 4, 2021, 100027.

10. C. Maccato, G. Carraro, D. Peddis, G. Varvaro, D. Barreca, Magnetic properties of  $\epsilon$  iron(III) oxide nanorod arrays functionalized with gold and copper(II) oxide, *Applied Surface Science*, 427B, 2018, 890-896.
11. T.A. Aragaw, F.M. Bogale, B.A. Aragaw, Iron-based nanoparticles in wastewater treatment: a review on synthesis methods, applications, and removal mechanisms, *Journal of Saudi Chemical Society*, 25(8), 2021, 101280.
12. R.K. Gautam, M.C. Chattopadhyaya, Chapter 7 - Functionalized Magnetic Nanoparticles: Adsorbents and Applications, *Nanomaterials for Wastewater Remediation*, 2016, 139-159.
13. H. Shokrollahi, A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 426, 2017, 74-81.
14. W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, W.S. Kim, Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications, *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(2), 2015, 023501 (43pp)(open access).
15. A. Biedrzycka, E. Skwarek, U.M. Hanna, Hydroxyapatite with magnetic core: Synthesis methods, properties, adsorption and medical applications, *Advances in colloid and interface science*, 291, 2021, 102401.
16. G.A. Waychunas, Chapter 2 - Crystal chemistry of oxides and oxyhydrides, *Oxide minerals petrolic and magnetic significance*, in *Reviews in Mineralogy*, D.H. Lindsley (editor), Mineralogical Society of America, 25, 1991, 11-68.
17. B.K. Sodipo, A.A. Aziz, Recent advances in synthesis and surface modification of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with silica, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 416, 2016, 275-291.
18. M. Musielak, I. Piotrowski, W.M. Suchorska, Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) as a multifunctional tool in various cancer therapies, *Reports of practical oncology and radiotherapy*, 24, 2019, 307-314.
19. M. Colombo, S. Carregal-Romero, M.F. Casula, L. Gutierrez, M.P. Morales, I.B. Böhm, J.T. Heverhagen, D. Prospero, W.J. Parak, Biological applications of magnetic nanoparticles, *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(11), 4306-4334.
20. M. Banobre-López, A. Teijeiro, J. Rivas, Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment, *Reports of practical oncology and radiotherapy*, 18, 2013, 397-400.

21. W.K. Biftu, K. Ravindhranath, M. Ramamoorthy, New research trends in the processing and applications of iron-based nanoparticles as adsorbents in water remediation methods, *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 5(12), 2020, 1-12.
22. D. Morillo, G. Pérez, M. Valiente, Efficient arsenic(V) and arsenic(III) removal from acidic solutions with Novel Forager Sponge-loaded superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 453, 2015, 132–141.
23. D. Ramimoghadam, S. Bagheri, S.B.A. Hamid, Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368, 2014, 207–229.
24. S.F. Hasany, I. Ahmed, Rajan J, A. Rehman, Systematic Review of the Preparation Techniques of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles, *Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, 2(6), 148-158.
25. R. Bhateria, R. Singh, A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal, *Journal of Water Process Engineering*, 31, 2019, 100845.
26. A.G. Roca, L. Gutiérrez, H. Gavilána, M.E. Fortes Brollo, S. Veintemillas-Verdaguer, M. del Puerto Morales, Design strategies for shape-controlled magnetic iron oxide nanoparticles, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 138, 2019, 68–104.
27. A. Ullrich, N. Rölle, S. Horn, From wustite to hematite: thermal transformation of differently sized iron oxide nanoparticles in air, *Journal of Nanoparticle Research*, 21(168), 2019, 1-8.
28. M. Nedyalkova, B. Donkova, J. Romanova, G. Tzvetkov, S. Madurga, V. Simeonov, Iron oxide nanoparticles – In vivo/in vitro biomedical applications and in silico studies, *Advances in Colloid and Interface Science*, 249, 2017, 192-212.
29. Y.L. Pang, S.Lim, H.C. Ong, W.T. Chong, Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications, *Ceramics International*, 42(1), 2016, 9-34.
30. S.N. Sun, C. Wei, Z.Z. Zhu, Y.L. Hou, S.V. Subbu, Z.C. Xu, Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface coating techniques for biomedical applications, *Chinese Physics B*, 23(3), 2014, 037503.
31. R. Dinali, A. Ebrahiminezhad, M. Manley-Harris, Y. Ghasemi, A. Berenjian, Iron oxide nanoparticles in modern microbiology and biotechnology, *Critical reviews in microbiology*, 43(4), 2017, 493-507.



32. L.H. Reddy, J.L. Arias, J. Nicolas, P. Couvreur, Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications, *Chemical Reviews*, 112(11), 2012, 5818–5878.
33. Z. Chen, C. Wu, Z. Zhang, W. Wu, X. Wang, Z. Yu, Synthesis, functionalization, and nanomedical applications of functional magnetic nanoparticles, *Chinese Chemical Letters* 29, 2018, 1601–1608.
34. G. Liu, J. Gao, H. Ai, X. Chen, Applications and Potential Toxicity of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, *Small*, 9(9-10), 2012, 1533-1545.
35. J. Jing, Y. Zhang, J. Liang, Q. Zhang, E. Bryant, C. Avendano, V.L. Colvin, Y. Wang, W. Li, W.W. Yu, One-step reverse precipitation synthesis of water-dispersible superparamagnetic magnetite nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 14(4), 2012, 827-834.
36. L.M. Ngema, S.A. Adeyemi, T. Marimuthu, Y.E. Choonara, A review on engineered magnetic nanoparticles in Non-Small-Cell lung carcinoma targeted therapy, *International Journal of Pharmaceutics*, 606, 2021, 120870.
37. A.A.A. Elrahman, F.R. Mansour, Targeted magnetic iron oxide nanoparticles: Preparation, functionalization and biomedical application, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 52, 2019, 702–712.
38. N. Ajinkya, X. Yu, P. Kaithal, H. Luo, P. Somani, S. Ramakrishna, Magnetic Iron Oxide Nanoparticle (IONP) Synthesis to Applications: Present and Future, *Materials*, 13(20), 2020, 4644.
39. A. Ali, H. Zafar, M. Zia, I. ul Haq, A.R. Phull, J.S. Ali, A. Hussain, Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, Science and Applications*, 9, 2016, 49–67.
40. L.C. Varanda, C.G.S. Souza, D.A. Moraes, H.R. Neves, J. B. Souza Junior, M.F. Silva, R.A. Bini, R.F. Albers, T.L. Silva, W. Beck Junior, Size and shape-controlled nanomaterials based on modified polyol and thermal decomposition approaches. A brief review, *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, 91(4), 2019.
41. E. Goudeli, Nanoparticle growth, coalescence, and phase change in the gas-phase by molecular dynamics, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 23, 2019, 155–163.
42. S. Salameh, J. Gómez-Hernández, A. Goulas, H. Van Bui, J. Ruud van Ommen, Advances in scalable gas-phase manufacturing and processing of nanostructured solids: a review, *Particuology*, 30, 2017, 15-39.

43. E. Alphandéry, Bio-synthesized iron oxide nanoparticles for cancer treatment, *International Journal of Pharmaceutics*, 586, 2020, 119472.
44. A.K. Singh, Chapter 2 - Structure, synthesis, and application of nanoparticles, *Engineered Nanoparticles Structure, Properties and Mechanisms of Toxicity*, 2016, 19-76.
45. A.V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, S. Thomas, Chapter 5 - Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, S.M. Bhagyaraj, O.S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas (editors), 1st edition Elsevier, 2018, 121-139.
46. J. Li, S. Wang, X. Shi, M. Shen, Aqueous-phase synthesis of iron oxide nanoparticles and composites for cancer diagnosis and therapy, *Advances in Colloid and Interface Science*, 249, 2017, 374-385.
47. A. Gholizadeh, A comparative study of physical properties in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by coprecipitation and citrate methods, *Journal of the American Ceramic Society*, 100(8), 2017, 3577-3588.
48. A. Walter, A. Garofalo, A. Parat, H. Martinez, D. Felder-Flesch, S. Begin-Colin, Functionalization strategies and dendronization of iron oxide nanoparticles, *Nanotechnology Reviews*, 4(6), 2015, 581-593.
49. T. Ahn, J.H. Kim, H.M. Yang, J.W. Lee, J.D. Kim, Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method, *Journal of Physical Chemistry C*, 116(10), 2012, 6069-6076.
50. C. Song, W. Sun, Y. Xiao, X. Shi, Ultrasmall iron oxide nanoparticles: synthesis, surface modification, assembly, and biomedical applications, *Drug Discovery Today*, 24(3), 2019, 835-844.
51. E. Alp, N. Aydogan, A Comparative Study: Synthesis of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles in Air and N<sub>2</sub> Atmosphere, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 510, 2016, 205-212.
52. H.C. Roth, S.P. Schwaminger, M. Schindler, F.E. Wagner, S. Berensmeier, Influencing factors in the co-precipitation process of superparamagnetic iron oxide nanoparticles: A model based study, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377, 2015, 81-89.
53. A. Sirivat, N. Paradee, Facile synthesis of gelatin-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle: Effect of pH in single-step co-precipitation for cancer drug loading, *Materials and Design*, 181, 2019, 107942.

54. M.C. Mascolo, Y. Pei, T.A. Ring, Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases, *Materials*, 6, 2013, 5549-5567.
55. M. Mahdavi, M.B. Ahmad, Md J. Haron, F. Namvar, B. Nadi, M.Z.A Rahman, J. Amin, Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications, *Molecules*, 18, 2013, 7533-7548.
56. C.C. Hua, S. Zakaria, R. Farahiyah, L.T. Khong, K.L. Nguyen, M. Abdullah, S. Ahmad, Size-controlled Synthesis and Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles by Chemical Coprecipitation Method, *Sains Malaysiana*, 37(4), 2008, 389-394.
57. Y.Y. Zheng, Q. Sun, Y.H. Duan, J. Zhai, L.L. Zhang, J.X. Wang, Controllable synthesis of monodispersed iron oxide nanoparticles by an oxidation-precipitation combined with solvothermal process, *Materials Chemistry and Physics*, 252, 2020, 123431.
58. W. Wu, Q. He, R. Hu, J. Huang, H. Chen, Preparation and characterization of magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopowders, *Rare Metal Materials and Engineering*, 34, 2007, 238-243.
59. S.M. Dadfar, K. Roemhild, N.I. Drude, S. von Stillfried, R. Knüchel, F. Kiessling, Twan Lammers, Iron oxide nanoparticles: Diagnostic, therapeutic and theranostic applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 138, 2019, 302-325.
60. S.H. Feng, G.H. Li, Chapter 4 - Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, R. Xu, Y. Xu, (editors), 2nd edition Elsevier, 2017, 73-104.
61. J. Li, X. Shi, M. Shen, Hydrothermal Synthesis and Functionalization of Iron Oxide Nanoparticles for MR Imaging Applications, *Particle and Particle System Characterization*, 31(12), 2014, 1223-1237.
62. S. Ahmadi, C.H. Chia, S. Zakaria, K. Saeedfar, N. Asim, Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals using hydrothermal approach, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 2012, 4147-4150.
63. L.J. You, S. Xu, W.F. Ma, D. Li, Y.T. Zhang, J. Guo, J.J. Hu, C.C. Wang, Ultrafast Hydrothermal Synthesis of High Quality Magnetic Core Phenol-Formaldehyde Shell Composite Microspheres Using the Microwave Method, *Langmuir*, 28, 2012, 10565-10572.

64. Y. Chen, H. Xi, L. Lu, J. Xue, Synthesis of porous hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  beads and their applications in lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 2012, 5006–5012.
65. J. Liu, L. Wang, J. Wang, L. Zhang, Simple solvothermal synthesis of hydrophobic magnetic monodispersed  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, 48, 2013, 416–421.
66. G. Gao, R. Shi, W. Qin, Y. Shi, G. Xu, G. Qiu, X. Liu, Solvothermal synthesis and characterization of size-controlled monodisperse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, *Journal of Materials Science*, 45, 2010, 3483–3489.
67. Y. Tian, B. Yu, X. Li, K. Li, Facile solvothermal synthesis of monodisperse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocrystals with precise size control of one nanometre as potential MRI contrast agents, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2011, 2476–2481.
68. J. Liang, H. Ma, W. Luo, S. Wang, Synthesis of magnetite submicrospheres with tunable size and superparamagnetism by a facile polyol process, *Materials Chemistry and Physics*, 139(2-3), 2013, 383–388.
69. M. Stoia, E. Muntean, C. Păcurariu, C. Mihali, Thermal behavior of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  nanocomposite synthesized by a solvothermal method, *Thermochimica Acta*, 652, 2017, 1–8.
70. X.M. Li, G. Xu, Y. Liu, T. He, Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles: Synthesis and Application in Water Treatment, *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, 1, 2011, 14–24.
71. T.T.Y. Tan, S. Liu, Y. Zhang, M.Y. Han, S.T. Selvan, Microemulsion Preparative Methods (Overview), *Comprehensive Nanoscience and Technology*, 2011, 399–441.
72. M. Ahmadi, Iron oxide nanoparticles for delivery purposes, *Nanoengineered Biomaterials for Advanced Drug Delivery*, 16, 2020, 373–393.
73. M. Darbandi, F. Stromberg, J. Landers, N. Reckers, B. Sanyal, W. Keune, H. Wende, Nanoscale size effect on surface spin canting in iron oxide nanoparticles synthesized by the microemulsion method, *Journal Of Physics D: Applied Physics*, 45, 2012, 195001 (11pp).
74. L.H. Han, H. Liu, Y. Wei, In situ synthesis of hematite nanoparticles using a low-temperature microemulsion method, *Powder Technology*, 207, 2011, 42–46.
75. T. Lu, J. Wang, J. Yin, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, Surfactant effects on the microstructures of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by microemulsion method,

- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 436, 2013, 675– 683.
76. H. Maleki, A. Simchi, M. Imani, B.F.O. Costa, Size-controlled synthesis of superparamagnetic iron oxide nanoparticles and their surface coating by gold for biomedical applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 2012, 3997–4005.
  77. G. Zhang, Y. Liao, I. Baker, Surface engineering of core/shell iron/iron oxide nanoparticles from microemulsions for hyperthermia, *Materials Science and Engineering C*, 30, 2010, 92–97.
  78. K. Kekalo, K. Koo, E. Zeitchick I. Baker, Microemulsion synthesis of iron core/iron oxide shell magnetic nanoparticles and their physicochemical properties, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 1416, 2012, 61-66.
  79. M.A. Dheyab, A.A. Aziz, M.S. Jameel, P.M. Khaniabadi, B. Mehrdel, Mechanisms of Effective Gold Shell on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Core Nanoparticles Formation using Sonochemistry Method, *Ultrasonics Sonochemistry*, 64, 2020, 104865.
  80. M. Ashokkumar, The characterization of acoustic cavitation bubbles – An overview, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (4), 2011, 864-872.
  81. A. Hassanjani-Roshan, M.R. Vaezi, A. Shokuhfar, Z. Rajabali, Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization, *Particuology*, 9, 2011, 95–99.
  82. G. Marchegiani, P. Imperatori, A. Mari, L. Pilloni, A. Chiolerio, P. Allia, P. Tiberto, L. Suber, Sonochemical synthesis of versatile hydrophilic magnetite nanoparticles, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(4), 2012, 877-882.
  83. N.V. Lukashova, A.G. Savchenko, Yu.D. Yagodkin, A.G. Muradova, E.V. Yurtov, Investigation of structure and magnetic properties of nanocrystalline iron oxide powders for use in magnetic fluids, *Journal of Alloys and Compounds*, 586, 2014, S298–S300.
  84. M. Wahajuddin, S. Arora, Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: magnetic nanoplatforms as drug carriers, *International Journal of Nanomedicine*, 7, 2012, 3445–3471.
  85. M.N. Islam, L.V. Phong, J.R. Jeong, C.G. Kim, A facile route to sonochemical synthesis of magnetic iron oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles, *Thin Solid Films*, 519, 2011, 8277–8279.

86. V. Harnchana, A. Phuwongkrai, C. Thomas, V. Amornkitbamrung, Facile and economical synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles coated with oleic acid using sonochemical route, *Materials Today Proceedings*, 5, 2018, 13995–14001.
87. S.V. Salihov, Y.A. Ivanenkov, S.P. Krechetov, M.S. Veselov, N.V. Sviridenkova, A.G. Savchenko, N.L. Klyachko, Y.I. Golovin, N.V. Chufarova, E.K. Beloglazkina, A.G. Majouga, Recent advances in the synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AU, CORE/shell nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 394, 2015, 173-178.
88. R. Dolores, S. Raquel, G.L. Adianez, Sonochemical synthesis of iron oxide nanoparticles loaded with folate and cisplatin: Effect of ultrasonic frequency, *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, 2015, 391–398.
89. E.A. Campos, D.V.B.S. Pinto, J.I.S. Oliveira, E.C. Mattos, R.C.L. Dutra, Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles – a short review, *Journal of Aerospace Technology and Management*, 7(3), 2015, 267-276.
90. R. Hufschmid, H. Arami, R.M. Ferguson, M. Gonzales, E. Teeman, L.N. Brush, N.D. Browning, K.M. Krishnan, Synthesis of phase-pure and monodisperse iron oxide nanoparticles by thermal decomposition, *Nanoscale*, 7, 2015, 11142–11154.
91. S.W. Lee, J.S. Yoon, S. Kang, K. Kwon, K.S. Chang, S.G. Lee, S.I. Choi, J.R. Jeong, G. Lee, K.M. Nam, Sustainable method for the large-scale preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals, *Journal of the American Ceramic Society*, 99(8), 2016, 2578-2584.
92. S. Belaid, S. Laurent, M. Vermeersch, L.V. Elst, D. Perez-Morga, R.N. Muller, A new approach to follow the formation of iron oxide nanoparticles synthesized by thermal decomposition, *Nanotechnology*, 24, 2013, 055705.
93. R. Snovski, J. Grinblat, M.T. Sougrati, J.C. Jumas, S. Margel, Synthesis and characterization of iron, iron oxide and iron carbide nanostructures, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 349, 2014, 35-44.
94. A. Lassenberger, T.A. Grünwald, P.D.J. van Oostrum, H. Rennhofer, H. Amenitsch, R. Zirbs, H.C. Lichtenegger, E. Reimhult, Monodisperse iron oxide nanoparticles by thermal decomposition – elucidating particle formation by second-resolved in situ small-angle X-ray scattering, *Chemistry of Materials*, 29 (10), 2017, 4511–4522.
95. C. Toyos-Rodríguez, J. Calleja-García, L. Torres-Sánchez, A. López, A.M. Abu-Dief, A. Costa, L. Elbaile, R.D. Crespo, J.S. Garitaonandia, E. Lastra, J.A. García, F.J. García-Alonso, A Simple and Reliable Synthesis of Superparamagnetic Magnetite

- Nanoparticles by Thermal Decomposition of  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , *Journal of Nanomaterials*, 2019, 2464010.
96. D. Stanicki, L.V. Elst, R.N. Muller, S. Laurent, Synthesis and processing of magnetic nanoparticles, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 8, 2015, 7-14.
  97. L. Uson, M. Arruebo, V. Sebastian, J. Santamaria, Single Phase Microreactor for the continuous, high-temperature synthesis of < 4nm Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 340, 2018, 66-72.
  98. I. Karimzadeh, M. Aghazadeh, M.R. Ganjali, T. Doroudi, P.H. Kolivand, Preparation and characterization of iron oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles coated with polyvinylpyrrolidone/polyethylenimine through a facile one-pot deposition route, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 433, 2017, 148–154.
  99. I. Radisavljević, B. Kuzmanović, N. Novaković, H.E. Mahnke, Lj. Vulićević, S. Kurko, N. Ivanović, Structural stability and local electronic properties of some EC synthesized magnetite nanopowders, *Journal of Alloys and Compounds*, 697, 2017, 409-416.
  100. J. Manrique-Julio, F. Machuca-Martinez, N. Marriaga-Cabrales, M. Pinzon-Cardenas, Production of magnetite by electrolytic reduction of ferric oxyhydroxide, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401, 2016, 81–85.
  101. M. Starowicz, P. Starowicz, J. Zukrowski, J. Przewoznik, A. Lemanski, C. Kapusta, J. Banas, Electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles with controlled size, *Journal of Nanoparticle Research*, 13(12), 2011, 7167–7176.
  102. A. Rahdar, P. Taboada, M. Aliahmad, M.R. Hajinezhad, F. Sadeghfar, Iron oxide nanoparticles: synthesis, physical characterization, and intraperitoneal biochemical studies in *Rattus norvegicus*, *Journal of Molecular Structure*, 1173, 2018, 240-245.
  103. A. Hajnorouzi, N. Modaresi, Direct sono electrochemical method for synthesizing  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 505, 2020, 166732.
  104. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, R. N. Muller, Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications, *Chemical Reviews*, 2008, 108, 2064–2110.

105. N.N. Al-Rawi, B.A. Anwer, N.H. Al-Rawi, A.T. Uthman, I.S. Ahmed, Magnetism in drug delivery: The marvels of iron oxides and substituted ferrites nanoparticles, *Saudi Pharmaceutical Journal*, 28, 2020, 876–887.
106. S. Riaz, S.Z.H. Shah, Z.N. Kayani, S. Naseem, Magnetic and structural phase transition in iron oxide nanostructures, *Materials Today Proceedings*, 2, 2015, 5280–5287.
107. S.Z.H. Shah, U. Khan, S. Riaz, S. Naseem, Effect of pH on iron oxide nanoparticles, *Materials Today Proceedings*, 2, 2015, 5214–5219.
108. O.M. Lemine, K. Omri, B. Zhang, L. El Mi, M. Sajieddine, A. Alyamani, M. Bououdina, Sol–gel synthesis of 8 nm magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles and their magnetic properties, *Superlattices and Microstructures*, 52, 2012, 793–799.
109. Z.I. Takai, M.K. Mustafa, S. Asman, K.A. Sekak, Preparation and characterization of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles by sol-gel method, *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, 12(1), 2019, 37-46.
110. R.T. Rasheed, S.D. Al-Algawi, H.H. Kareem, H.S. Mansoor, Preparation and characterization of hematite iron oxide ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) by sol-gel method, *Chemical Sciences Journal*, 9(4), 2018, 1000197.
111. N. Zhu, H. Ji, P. Yu, J. Niu, M.U. Farooq, M.W. Akram, I.O. Udego, H. Li, X. Niu, Surface Modification of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, *Nanomaterials*, 8, 2018, 810.
112. R. Ianoş, I. Lazău, C. Păcurariu, The influence of combustion synthesis conditions on the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder preparation, *Journal of Materials Science*, 44, 2009, 1016–1023.
113. R. Ianoş, A. Tăculescu, C. Păcurariu, I. Lazău, Solution Combustion Synthesis and Characterization of Magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Nanopowders, *Journal of the American Ceramic Society*, 95, 2012, 2236-2240.
114. R. Ianoş, R. Babuţa, C. Păcurariu, R. Lazau, R. Istratie, C. Butaciu, Combustion synthesis of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  powders with tuned surface area, *Ceramics International*, 43(12), 2017, 8975–8981.
115. B.N. Sherikar, B. Sahoo, A.M. Umarji, One-step synthesis of diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) ceramic powder by solution combustion method, *Advanced Powder Technology*, 31(8), 2020, 3492–3499.



116. N. Betancur-Granados, J.C. Restrepo, J.I. Tobón, O.J. Restrepo-Baena, Dicalcium silicate ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) synthesized through flame spray pyrolysis and solution combustion synthesis methods, *Ceramics International*, 45(7), 2019, 9589–9595.
117. R. Lazău, R. Ianoș, C. Păcurariu, **A. Căpraru**, Comparative study on  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  formation using different approaches, *Ceramics International*, 48(9), 2022, 13271-13276.
118. S.A. Kulkarni, P.S. Sawadh, P.K. Palei, K.K. Kokate, Effect of synthesis route on the structural, optical and magnetic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles, *Ceramics International*, 40, 2014, 1945-1949.
119. N.M. Deraz, A. Alarifi, Novel processing and magnetic properties of hematite/maghemite nano-particles, *Ceramics International*, 38, 2012, 4049–4055.
120. A. Manikandan, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, Structural, optical and magnetic properties of porous  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanostructures prepared by rapid combustion method, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13, 2013, 2986–2992.
121. M.A. Ahmed, S.M. Ali, S.I. El-Dek, A. Galal, Magnetite–hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water, *Materials Science and Engineering B*, 178, 2013, 744-751.
122. F. Li, J. Ran, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion, *Nanoscale*, 7, 2015, 17590.
123. A. Kobylukh, K. Olszowska, U. Szeluga, S. Pusz, Iron oxides/graphene hybrid structures – preparation, modification, and application as fillers of polymer composites, *Advances in Colloid and Interface Science*, 285, 2020, 102285.
124. V. Patsula, M. Moskvin, S. Dutz, D. Horák, Size-dependent magnetic properties of iron oxide nanoparticles, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 88, 2016, 24–30.
125. G.V.S. Dutra, O.A. Araújo, W.S. Neto, V.K. Garg, A.C. Oliveira, A.F. Júnior, Obtaining superhydrophobic magnetic nanoparticles applicable in the removal of oils on aqueous surface, *Materials Chemistry and Physics*, 200, 2017, 204-216.
126. P. Montoya, S. Mejía, V.R. Goncales, S.I. Córdoba de Torresi, J.A. Calderón, Performance improvement of macroporous polypyrrole sensor for detection of ammonia by incorporation of magnetite nanoparticles, *Sensors and Actuators B*, 213, 2015, 444–451.

127. K. Qiao, W. Tian, J. Bai, L. Wang, J. Zhao, Z. Du, X. Gong, Application of magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for oil spill remediation: A review, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 97, 2019, 227–236.
128. L. Khanna, N.K. Verma, S.K. Tripathi, Burgeoning tool of biomedical applications - superparamagnetic nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 752, 2018, 332-353.
129. G.J. Owens, R.K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C.M. Han, C. Mahapatra, H.W. Kim, J.C. Knowles, Sol-gel based materials for biomedical applications, *Progress in Materials Science*, 77, 2016, 1–79.
130. K.R. Hurley, H.L. Ring, M. Etheridge, J. Zhang, Z. Gao, Q. Shao, N. Klein, V. Szlag, C. Chung, T.M. Reineke, M. Garwood, J.C. Bischof, C.L. Haynes, Predictable heating and positive mri contrast from a mesoporous silica-coated iron oxide nanoparticle, *American Chemical Society, Molecular Pharmaceutics*, 13(7), 2016, 2172–2183.
131. N. Fernandez-Bertolez, C. Costa, M.J. Bessa, M. Park, M. Carriere, F. Dussert, J.P. Teixeira, E. Pasaro, B. Laffon, V. Valdiglesias, Assessment of oxidative damage induced by iron oxide nanoparticles on different nervous system cells, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 845, 2019, 402989.
132. M. Wegmann, M. Scharr, Chapter 8 - Synthesis of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles in *Precision Medicine, Tools and Quantitative Approaches*, H.P. Deigner and M. Kohl (editors), 1<sup>st</sup> Edition Elsevier, 2018, 145-181.
133. M. Jain, M. Yadav, T. Kohout, M. Lahtinen, V.K. Garg, M. Sillanpää, Development of iron oxide/activated carbon nanoparticle composite for the removal of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solution, *Water Resources and Industry*, 20, 2018, 54–74.
134. S. Rajkumar, M. Prabaharan, Chapter 29 - Theranostic Application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au Hybrid Nanoparticles in *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles Fundamentals and Applications Micro and Nano Technologies*, S. Mohapatra, T. A. Nguyen, P. Nguyen-Tri (editors), 1<sup>st</sup> Edition Elsevier, 2019, 607-623.
135. M. Fadeev, A. Kozlovskiy, I. Korolkov, K. Egizbek, A. Nazarova, D. Chudoba, V. Rusakov, M. Zdorovets, Iron oxide @ gold nanoparticles: synthesis, properties and potential use as anode materials for lithium-ion batteries, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603, 2020, 125178.

136. R. Ladj, A. Bitar, M. Eissa, Y. Mugnier, R. Le Dantec, H. Fessi, A. Elaissari, Individual inorganic nanoparticles: preparation, functionalization and in vitro biomedical diagnostic applications, *Journal of Materials Chemistry B*, 1, 2013, 1381-1396.
137. M. Radpour, S. Alamolhoda, S.M. Masoudpanah, Effects of pH value on the microstructure and magnetic properties of solution combusted  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  powders, *Ceramics International*, 43(16), 2017, 13729-13734.
138. N. Zhang, X. Han, Y. Liu, X. Hu, Q. Zhao, J. Chen, 3D Porous  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @C Nanocomposite as High-Performance Anode Material of Na-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*, 5(5), 2014, 1401123.
139. F. Michele, G. Longoni, S. Santangelo, F. Pantò, S. Stelitano, P. Frontera, P. Antonucci, R. Ruffo, Electrochemical characterization of highly abundant, low cost iron (III) oxide as anode material for sodium-ion rechargeable batteries, *Electrochimica Acta*, 269, 2018, 367-377.
140. O. Lupan, V. Postica, N. Wolff, O. Polonskyi, V. Duppel, V. Kaidas, E. Lazari, N. Ababii, F. Faupel, L. Kienle, R. Adelung, Localized Synthesis of Iron Oxide Nanowires and Fabrication of High Performance Nanosensors Based on a Single  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Nanowire, *Small*, 13 (16), 2017, 1602868.
141. L.M. Pastrana-Martínez, N. Pereira, R. Lima, J.L. Faria, H.T. Gomes, A.M.T. Silva, Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 261, 2015, 45-52.
142. V. Hajdu, G. Muranszky, M. Hashimoto, F. Kristaly, M. Szori, B. Fiser, Z. Konya, B. Viskolcz, L. Vanyorek, Combustion method combined with sonochemical step for synthesis of maghemite-supported catalysts for the hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene, *Catalysis Communications*, 159, 2021, 106342.
143. M. Mishra, D.M. Chun,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  as a photocatalytic material: A Review, *Applied Catalysis A: General*, 498, 2015, 126-141.
144. S. Kour, R.K. Sharma, R. Jasrotia, V.P. Singh, A brief review on the synthesis of maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) for medical diagnostic and solar energy applications, *AIP Conference Proceedings*, 2142, 2019, 090007.
145. P. Xu, G.M. Zeng, D.L. Huang, C.L. Feng, S. Hu, M.H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, C. Huang, G.X. Xie, Z.F. Liu, Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review, *Science of the Total Environment*, 424, 2012, 1-10.

146. F. Soetaert, P. Korangath, D. Serantes, S. Fiering, R. Ivkov, Cancer therapy with iron oxide nanoparticles: agents of thermal and immune therapies, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 163–164, 2020, 65-83.
147. Y. Abo-zeid, N.S.M. Ismail, G.R. McLean, N.M. Hamdy, A molecular docking study repurposes FDA approved iron oxide nanoparticles to treat and control COVID-19 infection, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 153, 2020, 105465.
148. G. Cotin, S. Piant, D. Mertz, D. Felder-Flesch, S. Begin-Colin, Chapter 2-Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications, *Synthesis, Functionalization, and Application in Metal Oxides*, M. Mahmoudi, S. Laurent (editors), 1<sup>st</sup> Edition Elsevier, 2018, 43-88.
149. H. Fatima, K.S. Kim, Iron-based magnetic nanoparticles for magnetic resonance imaging, *Advanced Powder Technology*, 29(11), 2018, 2678-2685.
150. N. Gharehaghaji, B. Divband, L. Zareei, Nanoparticulate NaA zeolite composites for MRI: Effect of iron oxide content on image contrast, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 456, 2018, 136–141.
151. N. Kang, D. Xu, Y. Han, X. Lv, Z. Chen, T. Zhou, L. Ren, X. Zhou, Magnetic targeting core/shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au nanoparticles for magnetic resonance/photoacoustic dual-modal imaging, *Materials Science & Engineering C*, 98, 2019, 545–549.
152. X. Zhao, L. Zeng, N. Hosmane, Y. Gong, A. Wu, Cancer cell detection and imaging: MRI-SERS bimodal splat-shaped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au nanocomposites, *Chinese Chemical Letters*, 30, 2019, 87–89.
153. A. Balzerová, A. Opletalová, V. Ranc, R. Zboril, Multiplex competitive analysis of HER2 and EpCAM cancer markers in whole human blood using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Ag nanocomposite, *Applied Materials Today*, 13, 2018, 166–173.
154. E.C. Abenojar, S. Wickramasinghe, J. Bas-Concepcion, A.C.S. Samia, Structural effects on the magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles, *Progress in natural science: materials international*, 26, 2016, 440–448.
155. T. Sadhukha, T.S. Wiedmann, J. Panyam, Inhalable magnetic nanoparticles for targeted hyperthermia in lung cancer therapy, *Biomaterials*, 34(21), 2013, 5163-5171.
156. A. Hervault, N.T.K. Thanh, Magnetic nanoparticle-based therapeutic agents for thermo-chemotherapy treatment of cancer, *Nanoscale*, 6, 2014, 11553–11573.

157. J. Kurczewska, M. Cegłowski, G. Schroeder, Preparation of multifunctional cascade iron oxide nanoparticles for drug delivery, *Materials Chemistry and Physics*, 211, 2018, 34-41.
158. Q. Xu, T. Zhang, Q. Wang, X. Jiang, A. Li, Y. Li, T. Huang, F. Li, Y. Hu, D. Ling, J. Gao, Uniformly sized iron oxide nanoparticles for efficient gene delivery to mesenchymal stem cells, *International Journal of Pharmaceutics*, 552, 2018, 443-452.
159. I. Ahmad, W.A. Siddiqui, T. Ahmad, Synthesis and characterization of molecularly imprinted magnetite nanomaterials as a novel adsorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution, *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 2019, 4239-4252.
160. I.G. Yi, J.K. Kang, S.C. Lee, C.G. Lee, S.B. Kim, Synthesis of an oxidized mesoporous carbon-based magnetic composite and its application for heavy metal removal from aqueous solutions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 279, 2019, 45-52.
161. M.J. Jorge, M.C. Nilson, H.R. Aracely, F. Machuca-Martínez, Data on the removal of metals ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) from aqueous solution by adsorption using magnetite particles from electrochemical synthesis, *Data in Brief*, 24, 2019, 103956.
162. R. Lakshmanan, C. Okoli, M. Boutonnet, S. Jaras, G.K. Rajarao, Microemulsion prepared magnetic nanoparticles for phosphate removal: Time efficient studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 2014, 185-189.
163. C.I. Covaliu, G. Paraschiv, S.S. Biriş, I. Jitaru, E. Vasile, L. Diamandescu, T.C. Velickovic, M. Krstic, V. Ionita, H. Iovu, E. Matei, Maghemite and poly-dl-alanine based core-shell multifunctional nanohybrids for environmental protection and biomedicine applications, *Applied Surface Science*, 285P, 2013, 86-95.
164. A. Qureashi, A.H. Pandith, A. Bashir, T. Manzoor, L.A. Malik, F.A. Sheikh, Citrate coated magnetite: A complete magneto dielectric, electrochemical and DFT study for detection and removal of heavy metal ions, *Surfaces and Interfaces*, 23, 2021, 101004.
165. M. Kumari, C.U. Pittman Jr., D. Mohan, Heavy Metals [Chromium (VI) and Lead (II)] Removal from Water Using Mesoporous Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) Nanospheres, *Journal of Colloid and Interface Science*, 442, 2015, 120-132.

166. C.M. Navarathna, A.G. Karunanayake, S.R. Gunatilake, C.U. Pittman Jr., F. Perez, D. Mohan, T. Mlsna, Removal of Arsenic(III) from water using magnetite precipitated onto Douglas fir biochar, *Journal of Environmental Management*, 250, 2019, 109429.
167. P.I. Girginova, A.L. Daniel-da-Silva, C.B. Lopes, P. Figueira, M. Otero, V.S. Amaral, E. Pereira, T. Trindade, Silica coated magnetite particles for magnetic removal of  $Hg^{2+}$  from water, *Journal of Colloid and Interface Science*, 345, 2010, 234–240.
168. R. Lakshmanan, C. Okoli, M. Boutonnet, S. Jaras, G.K. Rajarao, Effect of magnetic iron oxide nanoparticles in surface water treatment: Trace minerals and microbes, *Bioresource Technology*, 129, 2013, 612–615.
169. S. Mirshahghassemi, J.R. Lead, Oil recovery from water under environmentally relevant conditions using magnetic nanoparticles, *Environmental Science and Technology*, 49, 2015, 11729–11736.
170. L. Yu, G. Hao, J. Gu, S. Zhou, N. Zhang, W. Jiang,  $Fe_3O_4/PS$  magnetic nanoparticles: synthesis, characterization and their application as sorbents of oil from waste water, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 394, 2015, 14–21.
171. K.G. Raj, P.A. Joy, Coconut shell based activated carbon-iron oxide magnetic nanocomposite for fast and efficient removal of oil spills, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 2015, 2068–2075 .
172. A. Banerjee, R. Gokhale, S. Bhatnagar, J. Jog, M. Bhardwaj, B. Lefez, B. Hannoyer, S. Ogale, MOF derived porous carbon- $Fe_3O_4$  nanocomposite as a high performance, recyclable environmental superadsorbent, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 2012, 19694-19699.
173. M.M.S. Abdullah, H.A. Al-Lohedan, A.M. Atta, Novel magnetic iron oxide nanoparticles coated with sulfonated asphaltene as crude oil spill collectors, *The Royal Society of Chemistry*, 6, 2016, 59242–59249.
174. S. Palchoudhury, J.R. Lead, A facile and cost-effective method for separation of oil-water mixtures using polymer-coated iron oxide nanoparticles, *Environmental Science and Technology*, 48, 2014, 14558–14563.
175. L. Zhu, C. Li, J. Wang, H. Zhang, J. Zhang, Y. Shen, C. Li, C. Wang, A. Xie, A simple method to synthesize modified  $Fe_3O_4$  for the removal of organic pollutants on water surface, *Applied Surface Science*, 258, 2012, 6326–6330.

176. I.M. Minisy, B.A. Zasońska, E. Petrovský, P. Veverka, I. Šeděnková, J. Hromádková, P. Bober, Poly(p-phenylenediamine)/maghemite composite as highly effective adsorbent for anionic dye removal, *Reactive and Functional Polymers*, 146, 2020, 104436.
177. D. Talbot, S. Abramson, N. Griffete, A. Bée, pH-sensitive magnetic alginate/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles for adsorption/desorption of a cationic dye from water, *Journal of Water Process Engineering*, 25, 2018, 301-308.
178. A. Afkhami, R. Moosavi, Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 2010, 398-403.
179. R. Ianoş, C. Păcurariu, S.G. Muntean, E. Muntean, M.A. Nistor, D. Niznansky, Combustion synthesis of iron oxide/carbon nanocomposites, efficient adsorbents for anionic and cationic dyes removal from wastewaters, *Journal of Alloys and Compounds*, 741, 2018, 1235-1246.
180. F. Deganello, A.K. Tyagi, Solution combustion synthesis, energy and environment: best parameters for better materials, *Progress in Crystall Growth and Characterization of Materials*, 64, 23-61, 2018.
181. A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, K.V. Manukyan, Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials, *Chemical Reviews*, 116, 2016, 2314493-14586.
182. **A. Căpraru**, R. Ianoş, R. Lazău, C. Păcurariu, R. Racoviceanu, Combustion synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles, *New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection*, 11th Edition, 28-29 Iunie, 2018, Timișoara, România.
183. **A. Căpraru**, R. Ianoş, R. Lazău, C. Păcurariu, R. Racoviceanu, Facile preparation of magnetite nanoparticles by solution combustion synthesis, *New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection*, 12th Edition, 6-7 Iunie, 2019, Timișoara, România.
184. **A. Căpraru**, R. Ianoş, C. Păcurariu, R. Lazău, R. Racoviceanu, Influence of the fuel and reaction atmosphere on magnetite preparation via combustion synthesis, *New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection*, 12th Edition, 6-7 Iunie, 2019, Timișoara, România.

185. **A. Căpraru**, R. Ianoș, C. Păcurariu, R. Lazău, R. Racoviceanu, Effect of fuel type and reaction atmosphere on the preparation of maghemite by combustion synthesis, ESTAC12 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, 27-30 August, 2018, Brașov, România.
186. C.S. Păcurariu, **A.D. Căpraru**, R.G. Ianoș, R.I. Lazău, Metodă de obținere a pulberilor de oxizi de fier,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, cu proprietăți reglabile, Brevet (11) 134214 A0, RO-BOPI, 6, 2020, 37.
187. **A. Căpraru**, R. Ianoș, R. Lazău, C. Păcurariu, R. Racoviceanu, Reaction conditions optimization for preparing maghemite by combustion synthesis, New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection, 11th Edition, 28-29 Iunie, 2018, Timișoara, România.
188. **A. Căpraru**, R. Ianoș, R. Lazău, C. Păcurariu, Combustion synthesis of iron oxide nanoparticles using triethanolamine as fuel, 18<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM, 30 Iunie-8 Iulie, 2018, Albena, Bulgaria.
189. R. Ianoș, **A. Căpraru**, R. Lazău, C. Păcurariu, Preparation of tunable iron oxide nanoparticles via solution combustion synthesis, XVI Conference and exhibition of the European Ceramic Society ECERS, 16-20 Iunie, 2019, Torino, Italia.
190. **A. Căpraru**, R. Ianoș, C. Păcurariu, R. Lazău, R. Racoviceanu, Iron nitrate/ fuel mixtures reactivity in the iron oxides synthesis by combustion method, 28th Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry – Eugen Segal – of the Commission for Thermal Analysis and Calorimetry of the Romanian Academy (CATCAR28) & 2nd Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry of Moldova (MoldTAC2), 9-10 Mai, 2019, Timișoara, România.
191. J.A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, 15th Edition McGraw-Hill, Inc., New York, 1999.
192. I.I. Diakonov, Thermodynamic properties of iron oxides. II. Estimation of the surface and bulk thermodynamic properties of ordered and disordered maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) European Journal of Mineralogy, 10, 1998, 17-29.
193. O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Second Edition Springer-Verlag, Berlin, 1991.
194. E. Esmaeili, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, Microwave-induced combustion process variables for MgO nanoparticle synthesis using polyethylene glycol and sorbitol, Journal of the European Ceramic Society, 29, 2009, 1061–1068.



195. M. Radpour, S.M. Masoudpanah S. Alamolhoda, Microwave-assisted solution combustion synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powders, *Ceramics International*, 43(17), 2017, 14756–14762.
196. N.C.S. Selvam, R.T. Kumar, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures, *Journal of Alloys and Compounds*, 509(41), 2011, 9809–9815.
197. **A. Căpraru**, C. Păcurariu, E.A. Moacă, R. Ianoș, R. Lazău, L. Barbu-Tudoran, Development and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles using microwave for the combustion reaction ignition, as possible candidates for biomedical applications, *Powder Technology*, 394, 2021, 1026–1038.
198. **A. Căpraru**, R. Ianoș, E.A. Moacă, R. Lazău, A. Ianculescu, V.A. Surdu, C. Păcurariu, Preparation and characterization of stable colloidal suspensions based on magnetic iron oxide nanoparticles obtained by combustion synthesis, 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5) and 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Medicta2019), 27-30 August, 2019, Roma, Italia.
199. C. De Montferrand, L. Hu, I. Milosevic, V. Russier, D. Bonnin, L. Motte, A. Brioude, Y. Lalatonne, Iron oxide nanoparticles with sizes, shapes and compositions resulting in different magnetization signatures as potential labels for multiparametric detection, *Acta Biomaterialia*, 9(4), 2013, 6150–6157.
200. A.M. Predescu, E. Matei, A.C. Berbecaru, C. Pantilimon, C. Drăgan, R. Vidu, C. Predescu, V. Kuncser, Synthesis and characterization of dextran-coated iron oxide nanoparticles, *Royal Society Open Science*, 5(3), 2018, 171525.
201. Y.P. Yew, K. Shameli, M. Miyake, N.B.B. Khairudin, S.E.B. Mohamad, T. Naiki, K.X. Lee, Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: a review, *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 2020, 2287–2308.
202. N. Basavegowda, K. Mishra, Y.R. Lee, Sonochemically synthesized ferromagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a recyclable catalyst for the preparation of pyrrolo [3,4-c]quinoline-1,3-dione derivatives, *RSC Advances*, 4, 2014, 61660–61666.
203. K. Haneda, A.H. Morrish, Magnetite to maghemite transformation in ultrafine particles, *Journal de Physique Colloques*, 38, 1977.

204. H. Lepp, Stages in the oxidation of magnetite, *The American Mineralogist*, 42(9–10), 1957, 679–681.
205. J.P. Sanders, P.K. Gallagher, Thermomagneto-metric evidence of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an intermediate in the oxidation of magnetite, *Thermochimica Acta*, 406(1-2), 2003, 241–243.
206. B.K. Szostko, U. Wykowska, D. Satula, P. Nordblad, Thermal treatment of magnetite nanoparticles, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6, 2015, 1385–1396.
207. X. Ye, D. Lin, Z. Jiao, L. Zhang, The thermal stability of nanocrystalline maghemite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(20), 1998, 2739–2744.
208. D.E. Fouad, C. Zhang, H. El-Didamony, L. Yingnan, T.D. Mekuria, A.H. Shah, Improved size, morphology and crystallinity of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized via the precipitation route using ferric sulfate precursor, *Results in Physics*, 12 2019, 1253–1261.
209. R. Ianoş, E.A. Tăculescu (Moacă), C. Păcurariu, D. Niznansky,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared by combustion synthesis, followed by chemical oxidation of residual carbon with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Materials Chemistry and Physics*, 148(3), 2014, 705–711.
210. L. Espinal, Porosity and its measurement, *Characterization of Materials*, edited by E.N. Kaufmann in John Wiley & Sons, Inc., 2012.
211. S. Aliramaji, A. Zamanian, Z. Sohrabijam, Characterization and synthesis of magnetite nanoparticles by innovative sonochemical method, *Procedia Materials Science*, 11, 2015, 265–269.
212. V.K. Yadav, D. Ali, S.H. Khan, G. Gnanamoorthy, N. Choudhary, K.K. Yadav, V.N. Thai, S.A. Hussain, S. Manhrdas, Synthesis and characterization of amorphous iron oxide nanoparticles by the sonochemical method and their application for the remediation of heavy metals from wastewater, *Nanomaterials*, 10, 2020, 1551–1568.
213. A. Manikandan, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, M. Bououdina, Structural, optical and magnetic properties of Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by microwave combustion method, *Journal of Molecular Structure*, 1035, 2013, 332–340.
214. H. Fathi, S.M. Masoudpanah, S. Alamolhoda, H. Parnianfar, Effect of fuel type on the microstructure and magnetic properties of solution combusted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powders, *Ceramics International*, 43, 2017, 7448–7453.

215. D.E. Coricovac, E.A. Moacă, I. Pinzaru, C. Cîtu, C. Soica, C.V. Mihali, C. Păcurariu, V.A. Tutelyan, A. Tsatsakis, C.A. Dehelean, Biocompatible colloidal suspensions based on magnetic Iron oxide nanoparticles: synthesis, characterization and toxicological profile, *Frontiers in Pharmacology*, 8(154), 2017, 1-18.
216. M.J. Rivera-Chaverra, E. Restrepo-Parra, C.D. Acosta-Medina, A. Mello, R. Ospina, Synthesis of oxide iron nanoparticles using laser ablation for possible hyperthermia applications, *Nanomaterials*, 10, 2020, 2099–2111.
217. A.K. Gupta, M. Gupta, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials*, 26(18), 2005, 3995–4021.
218. M. Ajdary, M.A. Moosavi, M. Rahmati, M. Falahati, M. Mahboubi, A. Mandegary, S. Jangjoo, R. Mohammadinejad, R.S. Varma, Health concerns of various nanoparticles: a review of their in vitro and in vivo toxicity, *Nanomaterials*, 8, 2018, 634–662.
219. **A. Căpraru**, R. Ianoş, C. Păcurariu, R. Lazău, Combustion synthesis of maghemite with tailored specific surface area, ESTAC12 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, 27-30 August, 2018, Braşov, România.
220. R. Ianoş, E.A. Moacă, **A. Căpraru**, R. Lazău, C. Păcurariu, Maghemite,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanoparticles preparation via carbon-templated solution combustion synthesis, *Ceramics International*, 44(12), 2018, 14090-14094.
221. S.R. Pouran, A.A.A. Raman, W.M.A.W. Daud, Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions, *Journal of Cleaner Production*, 64, 2014, 24–35.
222. R. Ianoş, R. Lazău, I. Lazău, C. Păcurariu, Chemical oxidation of residual carbon from ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders prepared by combustion synthesis, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 2012, 1605–1611.
223. L.B. Tahar, M.H. Oueslati, M.J.A. Abualreish: Synthesis of magnetite derivatives nanoparticles and their application for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 512, 2018, 115–126.
224. M.E. Mejia-Santillan, N. Pariona, J. Bravo-C., M. Herrera-Trejo, F. Montejo-Alvaro, A. Zarate, D.L. Perry, A.I. Mtz-Enriquez, Physical and arsenic adsorption properties of maghemite and magnetite sub-microparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 451, 2018, 594–601.
225. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the

- evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87, 2015, 1051–1069.
226. S. Shukla, A. Jadaun, V. Arora, R. K. Sinha, N. Biyani, and V. K. Jain, In vitro toxicity assessment of chitosan oligosaccharide coated iron oxide nanoparticles, *Toxicology Reports* 2, 2015, 27-39.
227. Y. Huang, B. Zhang, S. Xie, B. Yang, Q. Xu, J. Tan, Superparamagnetic iron oxide nanoparticles modified with tween 80 pass through the intact blood-brain barrier in rats under magnetic field, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(18), 2016, 11336–11341.
228. D.R. Ingram, C. Kotsmar, K.Y. Yoon, S. Shao, C. Huh, S.L. Bryant, T.E. Milner, K.P. Johnston, Superparamagnetic nanoclusters coated with oleic acid bilayers for stabilization of emulsions of water and oil at low concentration, *Journal of Colloid and Interface Science*, 351, 2010, 225–232.
229. Y.M. Wang, X. Cao, G.H. Liu, R.Y. Hong, Y.M. Chen, X.F. Chen, H.Z. Li, B. Xu, D.G. Wei, Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic fluid used for magnetic resonance imaging and hyperthermia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 2011, 2953–2959.
230. B.J. Palla, D.O. Shah, Stabilization of high ionic strength slurries using surfactant mixtures: molecular factors that determine optimal stability, *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, 2002, 143–152.
231. C. Vasilescu, M. Latikka, K.D. Knudsen, V.M. Garamus, V. Socoliuc, R. Turcu, E. Tombácz, D. Susan-Resiga, R.H.A. Ras, L. Vékás, High concentration aqueous magnetic fluids: structure, colloidal stability, magnetic and flow properties, *Soft Matter*, 14, 2018, 6648-6666.
232. S.D. Mahajan, W.C. Law, R. Aalinkeel, J. Reynolds, B.B. Nair, K.T. Yong, I. Roy, P.N. Prasad, S.A. Schwartz, Chapter three - Nanoparticle-Mediated Targeted Delivery of Antiretrovirals to the Brain, *Methods in Enzymology*, edited by N. Düzgüneş 509, 2012, 41-60.
233. A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth, Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application, *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 2007, 1222–1244.
234. S.G. Muntean, M.A. Nistor, R. Ianoş, C. Păcurariu, **A. Căpraru**, V.A. Surduc, Combustion synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C nanocomposite and application for dyes

- removal from multicomponent systems, *Applied Surface Science*, 481, 2019, 825–837.
235. S.G. Muntean, M.A. Nistor, R. Ianoș, C. Păcurariu, **A. Căpraru**, Efficient separation and removal of dyes from single and binary systems by magnetite/silver/carbon nanoparticles, 10th International Conference on Environmental Engineering and Management ICEEM 10, 18-21 September, 2019, Iași, România.
236. A. Ercuta, M. Chirita, Highly crystalline porous magnetite and vacancy-ordered maghemite microcrystals of rhombohedral habit, *Journal of Crystal Growth*, 380, 2013, 182–186.
237. P.R. Ginimuge, S.D. Jyothi, Methylene blue: revisited, *Journal of Anaesthesiology Clinical Pharmacology*, 26(4), 2010, 517–520.
238. W.M.C. Top, P.K. Gillman, C.J. de Langen, A. Kooy, Fatal methylene blue associated serotonin toxicity, *The Netherlands Journal of Medicine*, 72(3), 2014, 179–181.
239. J. Barot, A. Bahadur, Toxic impacts of C.I. acid Orange 7 on behavioural, haematological and some biochemical parameters of *Labeo rohita* Fingerlings, *International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences*, 3(8), 2015, 0284–0290.
240. N.C. Respicio, J.R. Heitz, Comparative toxicity of Rhodamine B and Rhodamine 6G to the house fly (*Musca domestica* L.), *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 27(1), 1981, 274–281.
241. L. Yang, Y. Zhang, X. Jiang, Z. Zhang, T. Zhang, L. Zhang, The investigation of synergetic and competitive interaction between dye Congo red and methyl blue on magnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , *Chemical Engineering Journal*, 246, 2014, 88–96.
242. K. Vijayaraghavan, Y.-S. Yun, Competition of Reactive red 4, Reactive orange 16 and Basic blue 3 during biosorption of Reactive blue 4 by polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 2008, 478–486.
243. N.M. Mahmoodi, M. Banijamali, B. Noroozi, Surface modification and ternary system dye removal ability of manganese ferrite nanoparticle, *Fibers and Polymers*, 15, 2014, 1616–1626.
244. N.M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of ternary system dye removal using a biopolymer, *Industrial Crops and Products*, 35(1), 2012, 295–301.

245. K. Dastafkan, M. Khajeh, M. Bohlooli, M. Ghaffari-Moghaddam, N. Sheibani, Mechanism and behavior of silver nanoparticles in aqueous medium as adsorbent, *Talanta*, 144, 2015, 1377–1386.
246. D. Kołodyńska, Marzena Gęca, Ievgen V. Pylypchuk, Zbigniew Hubicki, Development of new effective sorbents based on nanomagnetite, *Nanoscale Research Letters*, 11, 2016, 152.
247. L.A. Kafshgari, M. Ghorbani, A. Azizi, Fabrication and investigation of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs nanocomposite by hydrothermal technique and adsorption of cationic and anionic dyes, *Applied Surface Science*, 419, 2017, 70–83.
248. K.W. Jung, B.H. Choi, K.H. Ahna, S.H. Lee, Synthesis of a novel magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid composite using electrode-alternation technique for the removal of an azo dye, *Applied Surface Science*, 423, 2017, 383–393.
249. K.S. Chou, M.Y. Lin, H.H. Wu, Studies on the removal of 2-propanol by Ag@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell structured catalyst, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(2), 2013, 228–232.
250. X. Liu, S. An, Y. Wang, Q. Yang, L. Zhang, Rapid selective separation and recovery of a specific target dye from mixture consisted of different dyes by magnetic Caferrites nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 262, 2015, 517–526.
251. W. Shi, F. Guo, H. Wang, C. Liu, Y. Fu, S. Yuan, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang, Carbon dots decorated magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with enhanced adsorption capacity for the removal of dye from aqueous solution, *Applied Surface Science*, 433, 2018, 790–797.
252. S.G. Muntean, A. Todea, M.E. Rădulescu-Grad, A. Popa, Decontamination of colored wastewater using synthetic sorbents, *Pure and Applied Chemistry*, 86(11), 2014, 1771–1780.
253. S.G. Muntean, A. Todea, S. Bakardjieva, C. Bologa, Removal of non benzidine direct red dye from aqueous solution by using natural sorbents: beech and silver fir, *Desalination and Water Treatment*, 66, 2017, 235–250.
254. J.H. Deng, X.R. Zhang, G.M. Zeng, J.L. Gong, Q.Y. Niu, J. Liang, Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic grapheme oxide nanocomposite as an adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, 226, 2013, 189–200.
255. S. An, X. Liu, L. Yang, L. Zhang, Enhancement removal of crystal violet dye using magnetic calcium ferrite nanoparticle: study in single- and binary-solute systems,

- Chemical Engineering Research and Design, 94, 2015, 726–735.
256. J.W. Moore, R.G. Pearson, Kinetics and Mechanism, Third edition, John Wiley & Sons, Canada, 1981.
  257. Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochemistry, 34(5), 1999, 451–465.
  258. W. Wang, Z. Ding, M. Cai, H. Jian, Z. Zeng, F. Li, J.P. Liu, Synthesis and high efficiency methylene blue adsorption of magnetic PAA/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites, Applied Surface Science, 346, 2015, 348–353.
  259. H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, Journal of Physical Chemistry, 57, 1906, 385–471.
  260. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Ceramic Society, 40, 1918, 1361–1403.
  261. R. Sips, On the structure of a catalyst surface, The Journal of Chemical Physics, 16, 1948, 490–495.
  262. X. Wang, Y. Guo, L. Yang, M. Han, J. Zhao, X. Cheng, Nanomaterials as sorbents to remove heavy metal ions in wastewater treatment, Journal of Environmental & Analytical Toxicology, 2(7), 2012, 154.
  263. S. Wang, C.W. Ng, W. Wang, Q. Li, Z. Hao, Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes, Chemical Engineering Journal, 197, 2012, 34–40.
  264. T.-S. Kim, H.J. Song, M.A. Dar, H.-J. Lee, D.-W. Kim, Fast adsorption kinetics of highly dispersed ultrafine nickel/carbon, nanoparticles for organic dye removal, Applied Surface Science, 439, 2018, 364–370.
  265. H.Y. Zhu, Y.Q. Fu, R. Jiang, J.H. Jiang, L. Xiao, G.M. Zeng, S.L. Zhao, Y. Wang, Adsorption removal of Congo Red onto magnetic cellulose/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon composite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Chemical Engineering Journal, 173(2), 2011, 494–502.
  266. S. Agarwal, I. Tyagi, V.K. Gupta, A.R. Bagheri, M. Ghaedi, A. Asfaram, S. Hajati, A.A. Bazrafshan, Rapid adsorption of ternary dye pollutants onto copper (I) oxide nanoparticle loaded on activated carbon: experimental optimization via response surface methodology, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, 2016, 1769–1779.

267. X.L. Wu, Y. Shi, S. Zhong, H. Lin, J.R. Chen, Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene@mesoporous SiO<sub>2</sub> nanocomposites for efficient removal of Methylene Blue, *Applied Surface Science*, 378, 2016, 80–86.
268. P. Martins, Y.V. Kolen'ko, J. Rivas, S. Lanceros-Mendez, Tailored magnetic and magnetoelectric responses of polymer-based composites, *ACS Applied Materials Interfaces*, 7(27), 2015, 15017-15022.
269. H. Sözeri, U. Kurtan, R. Topkaya, A. Baykal, M.S. Toprak, Polyaniline (PANI)-Co<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: Synthesis, characterization and magnetic properties evaluation, *Ceramics International*, 39, 2013, 5137-5143.
270. H. Bayrakdar, Electromagnetic propagation and absorbing property of ferrite-polymer nanocomposite structure, *Progress in Electromagnetics Research M*, 25, 2012, 269-281.
271. R. Mohr, K. Kratz, T. Weigel, M. Lucka-Gabor, M. Moneke, A. Lendlein, Initiation of shape-memory effect by inductive heating of magnetic nanoparticles in thermoplastic polymers, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(10), 2006, 3540–3545.
272. A.H. Elsayed, M.S. Mohy Eldin, A.M. Elsyed, A.H. Abo Elazm, E.M. Younes, H.A. Motaweh, Synthesis and properties of polyaniline/ferrites nanocomposites, *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 2011, 206 – 221.
273. M. Khairy, M. E. Gouda, Electrical and optical properties of nickel ferrite/polyaniline nanocomposite, *Journal of Advanced Research*, 6(4), 2015, 555-562.
274. Y. Xu, G. Shen, H. Wu, B. Liu, X. Fang, D. Zhang, J. Zhu, Double-layer microwave absorber based on nanocrystalline CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI multi-core/shell composites, *Materials Science Poland*, 35(1), 2017, 94-104.
275. E.E. Tanriverdi, A.T. Uzumcu, H. Kavas, A. Demir, A. Baykal, Conductivity study of polyaniline-cobalt ferrite (PANI-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanocomposite, *Nano-Micro Letters*, 3(2), 2011, 99-107.
276. J. Jiang, L. Li, M. Zhu, Polyaniline/magnetic ferrite nanocomposites obtained by in situ polymerization, *Reactive Functional Polymers*, 68, 2008, 57–62.
277. G.D. Prasanna, H.S. Jayanna, V. Prasad, Preparation, structural, and electrical studies of polyaniline/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites, *Journal Applied Polymers Science*, 120(5), 2011, 2856–2862.



278. M. Stoia, C. Păcurariu, C. Mihali, I. Mălăescu, C.N. Marin, **A. Căpraru**, Manganese ferrite-polyaniline hybrid materials: Electrical and magnetic properties, *Ceramics International*, 45, 2019, 2725-2735.
279. S. Wang, Z. Tan, Y. Li, L. Sun, T. Zhang, Synthesis, characterization and thermal analysis of polyaniline/ZrO<sub>2</sub> composites, *Thermochimica Acta*, 441(2), 2006, 191-194.
280. S. Yoshimoto, F. Ohashi, T. Kameyama, Characterization and thermal degradation studies on polyaniline-intercalated montmorillonite nanocomposites prepared by a solvent-free mechanochemical route, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 43(19), 2005, 2705-2714.
281. M.S. Rather, K. Majid, R.K. Wanchoo, M.L. Singla, Synthesis, characterization, and thermal study of polyaniline composite with the photoadduct of potassium hexacyanoferrate (II) involving hexamine ligand, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 112(2), 2013, 893-900.
282. Z. Lazarević, C. Jovalekić, A. Milutinović, M.J. Romcević, N. Romcević, Preparation and characterization of nano ferrites, *Acta Physica Polonica Series a*, 121(3), 2012, 682-686.
283. R. Kofenstein, T. Walther, D. Hesse, S. G. Ebbinghaus, Preparation and characterization of nanosized magnesium ferrite powders by a starch-gel process and corresponding ceramics, *Journal of Materials Science*, 48, 2013, 6509-6518.
284. S.R. Choudhuri, A.M. Bera, D. Chkaravorty, A. Goswami, Evaluation of physicochemical properties, and antimicrobial efficacy of monoclinic sulfur-nanocolloid, *Journal Nanoparticles Research*, 15(4), 2013, 1-11.
285. C.D. Pina, A.M. Ferreti, A. Ponti, E. Falletta, A green approach to magnetically-hard electrically-conducting polyaniline/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 110, 2015, 138-144.
286. I. Mihalca, A. Ercuta, Structural relaxation in Fe<sub>70</sub>Cr<sub>10.5</sub>P<sub>11.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>C<sub>6.5</sub> amorphous alloy, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(1), 2003, 245-250.
287. G. Gnanaprakash, J. Philip, B. Raj, Effect of divalent metal hydroxide solubility product on the size of ferrite nanoparticles, *Materials Letters*, 61(23), 2007, 4545-4548.
288. K. Zipare, J. Dhumal, S. Bandgar, V. Mathe, G. Shahane, Superparamagnetic manganese ferrite nanoparticles: synthesis and magnetic properties, *Journal of Nanoscience and Nanoengineering*, 1(3), 2015, 178-182.

289. A. Nakano, J. Nakano, S. Seetharaman, Synthesis of nano-manganese ferrite by an oxalate method and characterization of its magnetic properties, *International Journal of Materials Research*, 106(12), 2015, 1264-1268.
290. K. Vamvakidis, D. Sakellari, M. Angelakeris, C. Dendrinou-Samara, Size and compositionally controlled manganese ferrite nanoparticles with enhanced magnetization, *Journal of Nanoparticle Research*, 15(6), 2013, 1743.
291. E. Mazarío, A. Mayoral, E. Salas, N. Menéndez, P. Herrasti, J. Sánchez-Marcos, Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles obtained by electrochemical/chemical method, *Materials & Design*, 111, 2016, 646–650.
292. M. Muroi, R. Street, P. G. McCormick, J. Amighian, Magnetic properties of ultrafine  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  powders prepared by mechanochemical processing, *Physical Review B*, 63, 2001, 184414.
293. N.M. Deraz, A. Alarifi, Controlled synthesis, physicochemical and magnetic properties of nano-crystalline Mn ferrite system, *International Journal of electrochemical science*, 7, 2012, 5534-5543.
294. S.H. Hosseini, R. Rahimi, H. Kerdari, Preparation of a nanocomposite of magnetic, conducting nanoporous polyaniline and hollow manganese ferrite, *Polymer Journal*, 43, 2011, 745–750.
295. I. Mălăescu, A. Lungu, C. N. Marin, P. Vlăzan, P. Sfirloagă, G. M. Turi, Experimental investigations of the structural transformations induced by the heat treatment in manganese ferrite synthesized by ultrasonic assisted co-precipitation method, *Ceramics International*, 42, 2016, 16744–16748.
296. I. Mălăescu, A. Lungu, C. N. Marin, P. Vlăzan, P. Sfirloagă, Complex impedance of manganese ferrite powders obtained by two different methods, *Analele Universității de Vest din Timișoara, Seria Fizică*, LVIII, 2015, 14-26.
297. A.K. Jonscher, *Universal Relaxation Law*, 1st edition, Chelsea Dielectrics Press, London, 1996.

**LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PUBLICATE*****În tematica tezei***

1. **A. Căpraru**, E.A. Moacă, C. Păcurariu, R. Ianoș, R. Lazău, L. Barbu-Tudoran, Development and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles using microwave for the combustion reaction ignition, as possible candidates for biomedical applications, Powder Technology, 394, 2021, 1026–1038 (Q1, F.I. = 5,64).
2. S.G. Muntean, M.A. Nistor, R. Ianoș, C. Păcurariu, **A. Căpraru**, V.A. Surduc, Combustion synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/C nanocomposite and application for dyes removal from multicomponent systems, Applied Surface Science, 481, 2019, 825–837 (Q1, F.I. = 7,392).
3. M. Stoia, C. Păcurariu, C. Mihali, I. Mălăescu, C.N. Marin, **A. Căpraru**, Manganese ferrite-polyaniline hybrid materials: electrical and magnetic properties, Ceramics International, 45(2), 2019, 2725-2735 (Q1, F.I. = 5,532).
4. R. Ianoș, E.A. Moacă, **A. Căpraru**, R. Lazău, C. Păcurariu, Maghemite,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanoparticles preparation via carbon-templated solution combustion synthesis, Ceramics International, 44(12), 2018, 14090-14094 (Q1, F.I. = 5,532).

***În tematica adiacentă tezei***

1. R. Lazău, R. Ianoș, C. Păcurariu, **A. Căpraru**, Comparative study on SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formation using different approaches, Ceramics International, 48(9), 2022, 13271-13276 (Q1, F.I. = 5,532).

**LISTA LUCRĂRILOR COMUNICATE LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE**

1. **A. Căpraru**, R. Ianoș, R. Lazău, C. Păcurariu, R. Racoviceanu, Combustion synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles, New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection, 11th Edition, 28-29 Iunie, 2018, Timișoara, România.
2. **A. Căpraru**, R. Ianoș, R. Lazău, C. Păcurariu, R. Racoviceanu, Reaction conditions optimization for preparing maghemite by combustion synthesis, New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection, 11th Edition, 28-29 Iunie, 2018, Timișoara, România.
3. **A. Căpraru**, R. Ianoș, R. Lazău, C. Păcurariu, Combustion synthesis of iron oxide nanoparticles using triethanolamine as fuel, 18<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM, 30 Iunie-8 Iulie, 2018, Albena, Bulgaria.
4. **A. Căpraru**, R. Ianoș, C. Păcurariu, R. Lazău, R. Racoviceanu, Effect of fuel type and reaction atmosphere on the preparation of maghemite by combustion synthesis, ESTAC12 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, 27-30 August, 2018, Brașov, România.
5. **A. Căpraru**, R. Ianoș, C. Păcurariu, R. Lazău, Combustion synthesis of maghemite with tailored specific surface area, ESTAC12 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, 27-30 August, 2018, Brașov, România.
6. **A. Căpraru**, R. Ianoș, C. Păcurariu, R. Lazău, R. Racoviceanu, Iron nitrate/ fuel mixtures reactivity in the iron oxides synthesis by combustion method, 28th Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry – Eugen Segal – of the Commission for Thermal Analysis and Calorimetry of the Romanian Academy (CATCAR28) & 2nd Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry of Moldova (MoldTAC2), 9-10 Mai, 2019, Timișoara, România.
7. **A. Căpraru**, R. Ianoș, R. Lazău, C. Păcurariu, R. Racoviceanu, Facile preparation of magnetite nanoparticles by solution combustion synthesis, New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection, 12th Edition, 6–7 Iunie, 2019, Timișoara, România.

8. **A. Căpraru**, R. Ianoș, C. Păcurariu, R. Lazău, R. Racoviceanu, Influence of the fuel and reaction atmosphere on magnetite preparation via combustion synthesis, New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection, 12th Edition, 6–7 Iunie, 2019, Timișoara, România.
9. R. Ianoș, **A. Căpraru**, R. Lazău, C. Păcurariu, Preparation of tunable iron oxide nanoparticles via solution combustion synthesis, XVI Conference and exhibition of the European Ceramic Society ECERS, 16-20 Iunie, 2019, Torino, Italia.
10. **A. Căpraru**, R. Ianoș, E.A. Moacă, R. Lazău, A. Ianculescu, V.A. Surdu, C. Păcurariu, Preparation and characterization of stable colloidal suspensions based on magnetic iron oxide nanoparticles obtained by combustion synthesis, CEEC-TAC5 & MEDICTA, 5<sup>th</sup> Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry & 14<sup>th</sup> Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, 27-30 August, 2019, Roma, Italia.
11. S.G. Muntean, M.A. Nistor, R. Ianoș, C. Păcurariu, **A. Căpraru**, Efficient separation and removal of dyes from single and binary systems by magnetite/silver/carbon nanoparticles, 10th International Conference on Environmental Engineering and Management ICEEM 10, 18-21 September, 2019, Iași, România.

## **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE OSIM**

C.S. Păcurariu, **A.D. Căpraru**, R.G. Ianoș, R.I. Lazău, Metodă de obținere a pulberilor de oxizi de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cu proprietăți reglabile, Brevet (11) 134214 A0, RO-BOPI, 6, 2020, 37.