

Universitatea Politehnica Timișoara
Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului

TEZĂ DE ABILITARE

**Dezvoltarea de noi variante de sinteză a feritelor
spinelice nanostructurate
cu potențiale aplicații în protecția mediului**

Dr. Ing. Marcela-Elena STOIA

Timișoara
2017

CUPRINS

REZUMAT.....	3
ABSTRACT.....	5
LISTA CELOR 10 LUCRARI CARE SUSȚIN CONȚINUTUL TEZEI.....	7
PARTEA I. PRINCIPALELE REALIZĂRI PROFESIONALE, ACADEMICE ȘI ȘTIINȚIFICE.....	8
I.1. PRINCIPALELE REALIZĂRI PROFESIONALE, ACADEMICE SI ȘTIINȚIFICE.....	8
I.1.1 Principalele realizări profesionale și academice.....	8
I.1.2. Principalele realizări științifice	10
I.2 REZULTATELE ACTIVITĂȚII DE CERCETARE: Dezvoltarea de noi variante de sinteză a feritelor spinelice nanostructurate cu potențiale aplicații în protecția mediului.....	13
I.2.1. Metoda descompunerii termice a precursorilor.....	14
I.2.1.1. Studiu privind interacțiunea dintre PVA și azotații metalici. Sinteza feritelor de zinc și magneziu nanostructurate.....	15
I.2.1.2. Studiu comparativ al utilizării ca agenți reducători a diferiți polioli. Sinteza feritei de mangan.....	24
I.2.1.3. Utilizarea unui amestec de polioli. Sinteza feritei de nichel nanocristalină.....	31
I.2.2. Metoda sol-gel modificată: o combinație a metodei sol-gel clasice cu metoda descompunerii termice a precursorilor. Sinteza compozitelor MFe_2O_4/SiO_2	37
I.2.2.1 Studiul formării matricei de silice pentru înglobarea nanoparticulelor magnetice. Utilizarea amestecurilor de polioli.....	38
I.2.2.2 Interacțiunea redox a azotaților metalici cu polioli în porii gelurilor de silice. Sinteza nanocompozitelor MFe_2O_4/SiO_2	45
I.2.2.3. Influența naturii polioliilor asupra formării feritei de nichel nanocristaline în matrice de silice. Utilizarea unui amestec de polioli.....	54
I.2.2.4 Sinteza și caracterizarea nanocompozitelor $MnFe_2O_4/SiO_2$, pornind de la diferiți polioli.....	62
I.2.3 Metoda solvotermala. Sinteza nanocompozitelor de tip ferite magnetice/carbune active.....	72
I.2.3.1 Sinteza solvotermală a nanocompozitelor magnetice Fe_xO_y/C	73
I.2.3.2 Sinteza solvotermală a nanocompozitelor magnetice $MnFe_2O_4/C$	80
I.2.4 Metoda precipitării (coprecipitării). Sinteza magnetitei.....	89
I.2.4.1 Sinteza magnetitei sub formă de nanoparticule și studiul stabilității în aer a acestora.....	90
I.2.5. Testarea nanomaterialelor pe bază de ferrite spinelice magnetice în aplicații de mediu.....	104
I.2.5.1 Testarea nanopulberilor de $MnFe_2O_4$ ca și catalizator pentru degradarea oxidativă a fenolului.....	105
I.2.5.2 Composite magnetice de tipul Fe_xO_y/AC cu potențiale aplicații de mediu: adsorbția coloranților organici din ape.....	116
PARTEA A II-A. PLANUL DE EVOLUȚIE ȘI DEZVOLTARE A PROPRIEI CARIERE PROFESIONALE, ȘTIINȚIFICE ȘI ACADEMICE.....	126
PARTEA A III-A. BIBLIOGRAFIE.....	129

REZUMAT

În teza de abilitare cu titlul **“Dezvoltarea de noi variante de sinteză a feritelor spinelice nanostructurate cu potențiale aplicații în protecția mediului”** sunt prezentate sintetic cele mai importante rezultate științifice obținute în activitatea de cercetare desfășurată de mine după susținerea tezei de doctorat (2007). Lucrarea conține rezultatele obținute în domeniul sintezei, caracterizării și aplicațiilor sistemelor oxidice nanostructurate, concretizate în 38 lucrări științifice cotate ISI (publicate după susținerea tezei de doctorat), dintre care la 22 sunt autor principal.

Domeniul de bază în care s-a desfășurat activitatea mea de cercetare este cel al sintezei prin variante originale ale unor metode deja existente, a nanopulberilor oxidice, în particular a nanopulberilor de ferite magnetice și a compozitelor acestora și caracterizarea lor prin metode adecvate acestor tipuri de nanomateriale (analiză termică, spectroscopie FT-IR, difractometrie de raze X, microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectroscopie EDX, microscopie electronică de transmisie (TEM)).

Prin modificările inovative pe care le-am aplicat unor metode de sinteză consacrate (metoda descompunerii termice a precursorilor, metoda sol-gel modificată, metoda solvotermală, metoda coprecipitării) am deschis noi perspective în sinteza nanopulberilor oxidice, în particular a feritelor spinelice (NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , Fe_3O_4) și a compozitelor acestora cu faze amorfe ($\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ și $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{C}$). Activitățile de cercetare s-au concentrat și asupra posibilității utilizării pulberilor de ferite spinelice nanocristaline (în special cele magnetice) și a compozitelor acestora în aplicații de mediu, cum ar fi îndepărtarea poluanților organici din ape prin adsorbție sau degradare catalitică oxidativă. Fezabilitatea și originalitatea soluțiilor propuse au fost validate de comunitatea științifică internațională, prin acceptarea publicării rezultatelor obținute în reviste cotate ISI din acest domeniu.

Teza este structurată în trei părți: partea I în care sunt prezentate principale realizări profesionale, științifice și academice obținute după acordarea titlului de doctor cu detalierea rezultatelor științifice reprezentative, partea a II-a care prezintă planul de evoluție și dezvoltare a carierei profesionale, științifice și academice, obiectivele propuse și direcțiile de cercetare viitoare, respective partea a III-a care cuprinde referințele bibliografice.

În prima parte a tezei de abilitare sunt prezentate principale realizări profesionale, științifice și academice obținute după acordarea titlului de doctor, precum și o selecție a rezultatelor științifice reprezentative pentru activitatea mea în domeniul dezvoltării de noi variante de sinteză a feritelor spinelice nanostructurate cu potențiale aplicații în protecția mediului. Este binecunoscut faptul că reducerea dimensiunii particulelor de ferite la scară nanometrică imprimă acestor materiale proprietăți speciale, diferite de cele ale materialului compact (micrometric). De asemenea s-a demonstrat că proprietățile chimice și magnetice ale nanoparticulelor în general (și ale celor de ferite spinelice în special) sunt puternic influențate de compoziția, structura și morfologia particulelor, care sunt, la rândul lor, dependente de metodologia de obținere. De aici rezultă și importanța dezvoltării de noi variante de sinteză, prin modificarea metodelor de sinteză deja cunoscute, astfel încât să se asigure un control cât mai avansat în ceea ce privește forma și dimensiunea nanoparticulelor și, implicit, a proprietăților acestora. În acest context, activitățile mele de cercetare privind dezvoltarea de noi variante de sinteză au vizat patru dintre metodele de sinteză deja consacrate ca metode de obținere a feritelor spinelice nanocristaline: metoda descompunerii termice a precursorilor, metoda solvotermală, metoda coprecipitării și metoda sol-gel.

Astfel, în cazul metodei descompunerii termice a precursorilor obținuți în reacția redox dintre azotații metalici și dioli, am extins cercetările prin utilizarea ca agenți reducători a unor polioli ca alcoolul polivinilic, cu moleculă mare. Interacția redox dintre amestecul de azotați metalici

(necesari obținerii feritei spinelice) și alcoolul polivinilic, care are loc în urma unui tratament termic controlat, în condiții bine stabilite și descrise în teză, conduce la obținerea unor precursori voluminoși, cu aspect spongios, care pot fi definiți ca amestecuri de carboxilați ai ionilor metalici implicați. Descompunerea termică controlată a acestor precursori la temperaturi joase (300 - 400 °C), urmată de calcinare la temperaturi mai înalte, permite obținerea de nanopulberi de ferită cu proprietăți caracteristice sistemelor nanostructurate. Exemplele prezentate în teză se referă la sinteza feritei de nichel – NiFe_2O_4 , de magneziu – MgFe_2O_4 , de zinc – ZnFe_2O_4 și de mangan – MnFe_2O_4 .

Modificarea adusă metodei solvotermale constă în utilizarea, pentru prima dată la obținerea feritelor sub formă de nanoparticule, a unor polioli (1,2 propandiol, polietilenglicoli) ca solvenți, respectiv a unor amine ca agenți precipitanți. Variantele propuse ale metodei solvotermale au fost utilizate pentru obținerea diferitelor sisteme oxidice, în teză fiind prezentate ca studiu de caz obținerea magnetitei/maghemitei, respectiv a feritei de mangan. Această metodă a fost de asemenea utilizată pentru prima dată la obținerea de nanocompozite MnFe_2O_4 /cărbune activ, respectiv Fe_xO_y /cărbune activ.

Metoda coprecipitării a fost modificată prin utilizarea unor agenți precipitanți care nu au mai fost raportați în literatură în vederea obținerii de nanopulberi de magnetită, pornind doar de la sulfat feros, constând în precipitarea hidroxidului feros, urmată de oxidarea lentă a acestuia sub acțiunea oxigenului dizolvat în apă. În acest fel se evită necesitatea unui control riguros al raportului molar Fe(II):Fe(III) , respectiv a unor condiții speciale de lucru (atmosferă inertă).

Metoda sol-gel de sinteză a compozitelor de tip nanoparticule oxidice înglobate în matrice de silice a fost modificată prin utilizarea alcoolului polivinilic ca agent reducător și modifier al matricei de silice. În timpul tratamentului termic controlat al silicagelurilor ce conțin amestecul de azotați metalici și alcool polivinilic, are loc, la temperaturi cuprinse între 100 și 150 °C, interacția redox polioli - azotați, cu formarea în porii gelurilor de silice a precursorilor de tip carboxilat, a căror descompunere termică, urmată de calcinare la temperaturi ridicate, conduce la obținerea compozitelor $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. În teza de abilitare a fost prezentată obținerea compozitelor $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ și $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$.

Un capitol important inclus în partea științifică a tezei de abilitare îl constituie testarea compozitelor de tip MFe_2O_4 /cărbune activ ($\text{M} = \text{Fe(II)}, \text{Mn(II)}$) în vederea eliminării poluanților organici (fenol, coloranți organici) din ape. Aceste compozite îmbină suprafața specifică mare a cărbunelui activ (care conferă compozitelor capacități mari de adsorbție) cu proprietățile magnetice ale nanopulberilor de ferită, care asigură o separare simplă a compozitei din suspensie.

În partea a doua a tezei de abilitare este prezentat planul de evoluție și dezvoltare a carierei profesionale, științifice și academice, obiectivele propuse și direcțiile de cercetare viitoare.

Teza de abilitare se încheie cu capitolul de bibliografie care conține 303 referințe bibliografice.

ABSTRACT

In this habilitation thesis, with the title "Development of new variants of synthesis for spinel nanostructures with potential applications in environmental protection", are presented the most important scientific results obtained in the research activity carried out after defending my PhD Thesis (2007). This thesis synthetically presents the results obtained in the field of synthesis, characterization and environmental applications of nanostructured oxides systems, materialized in 38 ISI scientific papers (published after defending the PhD Thesis), out of which at 22 I am the main author.

The main field of my research activity is the synthesis, through original variants of some existing methods, of oxide nanopowders, especially magnetic ferrite nanopowders and their composites, as well as their characterization by techniques appropriate for these types of nanomaterials: Thermal analysis, FT-IR spectroscopy, X-ray diffractometry, Scanning Electronic Microscopy (SEM), EDX spectroscopy, Transmission Electron Microscopy (TEM).

Through the innovative modifications I have applied to well-known synthesis methods (precursor decomposition method, modified sol-gel method, solvothermal method, coprecipitation method), I have opened new perspectives in oxidic nanopowders synthesis, especially that of spinel ferrites (NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , Fe_3O_4) and their composites with amorphous phases ($\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ and $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{C}$). My research activities have also focused on the use of nanocrystalline spinel ferrite powders (especially the magnetic ones) and their composites in environmental applications, such as the removal of organic pollutants from water through adsorption or oxidative catalytic degradation. The feasibility and originality of the proposed solutions have been validated by the international scientific community, by accepting the publication of the obtained results in ISI-ranked journals in this field.

The thesis is structured in three parts: Part I, in which are presented the main professional, scientific and academic achievements obtained after the granting of PhD title, detailing the representative scientific results, Part II presenting the plan for development of my professional, scientific and academic career, proposed goals and future research directions, and Part III that contains bibliographic references.

The first part of this Habilitation Thesis presents the main professional, scientific and academic achievements obtained after granting the PhD title, as well as a selection and scientific results representative for my activity in the field of development of new variants of synthesis for spinel ferrite nanoparticles with potential environmental applications. It is well known that the reduction in size of ferrite particles to nanometric scale leads to special properties for these materials, different from those of the bulk (micrometric) material. It has also been demonstrated that the chemical and magnetic properties of nanoparticles in general (and in particular spinel ferrites) are strongly influenced by their composition, structure and morphology, which, in turn, are dependent on the synthesis methodology. Hence the importance of developing new synthesis variants by modifying the already known synthesis methods so as to provide the most advanced control over the shape and size of nanoparticles and, implicitly, over their properties. In this context, my research activities on the development of new synthesis variants, focused on four of the synthesis methods employed to obtain nanocrystalline spinel ferrite: the thermal decomposition of the precursors, the solvothermal method, the coprecipitation method and the sol-gel method.

Thus, in the case of the method based on the thermal decomposition of the precursors obtained in the redox reaction between the mixture of nitrates and diols, I have expanded the research by using polyols as reducing agents, such as high molecular weight polyvinyl alcohol. The redox interaction between the mixture of metal nitrates and polyvinyl alcohol, which takes place

during a controlled thermal treatment, under well-established conditions described in the thesis, leads to the formation of voluminous, sponge-like precursors, which can be defined as mixtures of carboxylates of the metal cations involved. The controlled thermal decomposition of these precursors at low temperatures (300-400 °C), followed by calcination at higher temperatures, allows the obtaining of ferrite nanopowders with properties characteristic to nanoparticulate systems. Examples presented in the thesis refer to ferrite synthesis: nickel ferrite - NiFe_2O_4 , magnesium ferrite - MgFe_2O_4 , zinc ferrite - ZnFe_2O_4 and manganese ferrite - MnFe_2O_4 .

The changes applied to the solvothermal method consist in the use of polyols (1,2 propanediol, polyethylene glycols) as solvents or amines as precipitating agents for the first time in the production of ferrite nanoparticles. The proposed variants of the solvothermal method were used to obtain various oxide systems, in the thesis being presented as case study the obtaining of magnetite/maghemite, and manganese ferrite. This method was also used for the first time to obtain MnFe_2O_4 /active carbon and Fe_xO_y /active carbon nanocomposites.

The co-precipitation method has been modified by the use of precipitating agents not reported in the literature for magnetite nanopowders; this new variant starts from ferrous sulphate only, and consists in the precipitation of ferrous hydroxide and its slow oxidation under the action of oxygen dissolved in water. This avoids the need for a rigorous control of $\text{Fe(II)} : \text{Fe(III)}$ molar ratio and for particular working conditions (inert atmosphere).

The sol-gel method for the synthesis of oxide composites like ferrite nanoparticles embedded in silica matrix was modified by using polyvinyl alcohol as a reducing agent, which also modifies the structure of silica matrix. During the controlled thermal treatment of silicagels containing the mixture of metal nitrates and polyvinyl alcohol, the redox interaction between the polyol and the metal nitrates takes place at temperatures between 100 and 150 °C, with formation of the carboxylate type precursors in the silica gels pores. The thermal decomposition of these precursors, followed by calcination at high temperatures, leads to the formation of $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ composites. In the thesis, the synthesis of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ and $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ composites was presented.

An important chapter included in the scientific part of this thesis is the testing of MFe_2O_4 /active carbon composites ($\text{M} = \text{Fe(II)}, \text{Mn(II)}$) for the removal of organic pollutants (phenol, organic dyes) from water. These composites combine the high specific surface area of the activated carbon (which gives the composites high adsorption capacity) with the magnetic properties of ferrite nanopowders, which ensure a simple separation of the composite from the suspension.

The second part of this thesis presents the evolution and development plan of the professional, scientific and academic career, the proposed objectives and the future research directions.

The Habilitation Thesis ends with 303 bibliographic references.

LISTA CELOR 10 LUCRARI REPREZENTATIVE CARE SUSȚIN CONȚINUTUL TEZEI

- 1 **Stoia M**, Barbu Tudoran L, Barvinschi P. Nanosized zinc and magnesium ferrites obtained from PVA-metal nitrates' solutions. J Therm Anal Calorim. 2013; 113(1): 11-19.
- 2 **Stoia M**, Barvinschi P, Barbu TL, Barbu M, Ștefănescu M. Synthesis of nanocrystalline nickel ferrite by thermal decomposition of organic precursors, J Therm Anal Calorim. 2012; 108(3): 1033.
- 3 **Stoia M**, Pacurariu C, Istrate R, Barvinschi P, Locovei C. Thermoanalytical techniques: Excellent tools for the characterization of ferrite/SiO₂ nanocomposites and their precursors. J Therm Anal Calorim. 2016; 125: 1249.
- 4 **Stoia M**, Ștefănescu O, Vlase G, Barbu TL, Barbu M, Ștefănescu M. Silica matrices for embedding of magnetic nanoparticles. J Sol-Gel Sci Technol. 2012; 62(1): 31.
- 5 **Stoia M**, Barvinschi P, Barbu TL. Thermal decomposition of metal nitrates PVA-TEOS gels for obtaining M(II) ferrite/silica nanocomposites. J Therm Anal Calorim. 2013; 113(1): 21.
- 6 **Stoia M**, Barvinschi P, Barbu TL, Bunoiu M. Influence of polyols on the formation of nanocrystalline nickel ferrite inside silica matrices, J. Cryst. Growth. 2017; 457: 294.
- 7 **Stoia M**, Pacurariu C, Istrate R, Niznansky D. Solvothermal synthesis of magnetic Fe_xO_y/C nanocomposites used as adsorbents for the removal of methylene blue from wastewater. J Therm Anal Calorim. 2015; 121(3): 989.
- 8 **Stoia M**, Muntean E, Pacurariu C, Ciprian M. Thermal behavior of MnFe₂O₄ and MnFe₂O₄/C nanocomposite synthesized by a solvothermal method, Thermochim Acta. 2017; 652: 1.
- 9 **Stoia M**, Istrate R, Păcurariu C. Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy. J Therm Anal Calorim. 2016; 125: 1185.
- 10 **Stoia M**, Muntean C, Militaru B, MnFe₂O₄ nanoparticles as new catalyst for oxidative degradation of phenol by peroxydisulfate, J Environ Sci. 2017;53: 269.

PARTEA I. PRINCIPALELE REALIZĂRI PROFESIONALE, ACADEMICE ȘI ȘTIINȚIFICE

I.1. PRINCIPALELE REALIZĂRI PROFESIONALE, ACADEMICE SI ȘTIINȚIFICE

I.1.1 Principalele realizări profesionale și academice

Am început cariera didactică și științifică, imediat după absolvirea (în 1995 cu media generală de licență 9,91) a Facultății de Chimie Industrială, secția Tehnologia Substanțelor Anorganice, din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara, fiind angajată prin concurs pe postul de preparator universitar în anul 1996, la disciplinele de Chimie Anorganică și Chimie Analitică. În această perioadă am urmat și ciclul de Studii aprofundate, specializarea: Tehnologii de proces nepoluante, din cadrul Facultății de Chimie Industriale și Ingineria Mediului a Universității „Politehnica” din Timișoara. Perfecționarea activității didactice a constituit una din prioritățile activității mele, încercând să aduc o contribuție temeinică instruirii studenților în primii ani (I și II) ai activității lor din cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, în domeniile Inginerie Chimică și Ingineria Mediului. În perioada 1999-2007, în care am activat pe postul de asistent, am aprofundat cunoștințele teoretice prin participare la cursuri predate studenților și prin studiu individual. În această perioadă am introdus lucrări de laborator noi, aferente disciplinei “Chimie Analitică I” și “Chimie Analitică II”. De asemenea, în această perioadă am fost coautor la două cărți în domeniul chimiei analitice:

- D. Oprescu, V. Chiriac, **M. Stoia**, C. Muntean, Titrimetrie Chimică, Editura Politehnica Timisoara, Cod ISBN 973-8247-44-6, 2001, 274 pg;
- D. Oprescu, M. Ștefănescu, **M. Stoia**, C. Muntean, Analiză Chimică Cantitativă. Principii și aplicații, Editura Politehnica Timisoara, ISBN 973-625-033-4, 2002, 420 pg.;

Activitatea de cercetare desfășurată în cadrul stagiului de doctorat, 1999-2007, a completat pregătirea didactică prin aprofundarea cunoștințelor legate de sinteza compușilor anorganici, respectiv la utilizarea tehnicilor fizico-chimice de caracterizare a compușilor anorganici (analiză termică, spectroscopie FT-IR, difractometrie de raze X). Teza de doctorat a îmbinat domeniul ingineriei chimice cu cel al științei materialelor și al chimiei anorganice și analitice, înscriindu-se pe direcția nouă a nanotehnologiei și nanomaterialelor.

Începând cu anul 2009 am ocupat prin concurs postul de șef de lucrări. În calitate de șef de lucrări universitar, am predat cursuri și am condus activitatea de laborator la disciplinele: Chimie Anorganică (an I, IM și IPA) – curs, laborator, seminar; Chimie Generală (an I, Mecanică) – curs; Chimie Analitică Instrumentală (an II, IC, IM și IPA) – curs, laborator; Chimie Analitică 1 (an I, IC) – laborator; Chimie Analitică 2 (an II, IC, IM) – laborator. Am contribuit la elaborarea programei analitice a disciplinei de Chimie Analitică Instrumentală la studenții anului II, domeniul Ingineria Produselor Alimentare, începând cu anul universitar 2014-2015. În această perioadă am elaborat materiale electronice pentru studenți atât pentru curs cât și pentru laborator, la disciplinele de Chimie Anorganică și Chimie Analitică Instrumentală, care urmează a fi incluse în materialele didactice în pregătire la aceste discipline.

În anul 2012 am publicat în calitate de coautor cartea:

- C. Muntean, **M. Stoia**, I. Julean Echilibre în soluție apoasă. Constante condiționale - Principii. Aplicații numerice. Programe dedicate, Editura Politehnica, Timișoara, 400 pag., 2012, ISBN 978-606-554-472-7,

împreună cu un CD ce conține un pachet de programe elaborate în Visual Basic și este destinat rezolvării aplicațiilor numerice (CD – ISBN: 978-606-554-473-4). Această carte poate fi utilizată de studenți la disciplina de Chimie Analitică, dar constituie suport bibliografic și pentru disciplina de Chimie Anorganică, pentru studiul echilibrului în soluție apoasă.

Capitolul “Nanocomposites with controlled properties obtained by the thermal treatment of some tetraethyl orthosilicate- diols- metal nitrates gels” publicat în cartea “The Sol-Gel Process: Uniformity, Polymers and Applications”, Ed. Rachel E. Morris, Nova Science Publisher, ISBN 978-1-61761-321-0, 2011, în calitate de coautor (M. Stefanescu, **M. Stoia**, O. Stefanescu) constituie suport bibliografic atât pentru disciplina de Chimie Anorganică (obținere de precursori ai oxizilor anorganici de tip compuși coordinativi, prin reacția redox dintre azotații metalici și dioli), cât și pentru cea de Chimie Analitică Instrumentală (utilizarea tehnicilor instrumentale pentru caracterizarea materialelor anorganice și interpretarea rezultatelor acestora).

În perioada în care am activat ca șef de lucrări, am condus în medie 2 proiecte de diplomă/an, în domeniul sintezei de compuși anorganici nanostructurați (pentru specializarea Ingineria Substanțelor Anorganice și Protecția Mediului - ISAPM), respectiv a utilizării acestora ca adsorbanti și catalizatori în vederea eliminării poluanților organici din ape (specializarea Ingineria și Managementul Mediului în Industrie - IMMI), cumulând un total de 14 lucrări de licență/proiecte de diplomă. În urma activităților de cercetare desfășurate cu studenții în cadrul proiectelor de licență din ultimii 5 ani, au fost publicate trei lucrări științifice în reviste cotate ISI (2 lucrări în Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1 lucrare în Studia Babeș Bolyai).

Laboratorul de adsorbție și cataliză care este în dezvoltare în cadrul proiectului **PN-II-RU-TE-2014-4-0514**, 2015-2017, în curs de derulare, permite realizarea în condiții corespunzătoare a activității de cercetare realizată cu studenții în cadrul proiectelor de diplomă.

În cadrul proiectului **POSDRU/161/2.1/G/132889**, “**Parteneriat regional și euro-regional pentru tranziția spre piața muncii prin consiliere pentru carieră și stagii de practică la angajator –PRACTICOR ® EURO-REGIO**” am participat în grupul țintă ca și cadru didactic coordonator al studenților implicați din partea facultății noastre în proiect. În cadrul acestui proiect am avut ocazia să colaborez cu 11 studenți absolvenți ai anului II, interesați de desfășurarea activității de cercetare, în cadrul unor companii având domeniul de activitate apropiat de cel al Ingineriei Chimice și Ingineriei Mediului) – Azur, Aquatim, S.C. BergMetalChem. Pe baza activității desfășurate studenții au elaborat o serie de lucrări, în care au inclus rezultatele originale obținute în cadrul activității desfășurate în cadrul stagiului de practică, lucrări la care am fost recenzor și care au fost prezentate în sesiunea de încheiere a stagiului de practică.

În anul 2017 am promovat pe postul de conferențiar, desfășurând activități de curs și laborator la disciplinele: Chimie Generală (an I, Mecanică), Chimie anorganică (anul I, Ingineria Mediului și Ingineria Produselor Alimentare) și Metode spectroscopice de analiză (anul I Master – IMMI). În această perioadă am coordonat 2 lucrări de disertație.

Din anul 2012 sunt membru în Comisia de elaborare a subiectelor pentru disciplina Chimie anorganică (clasele a IX-a și a XII-a), în cadrul Concursului Național de Chimie "Coriolan Drăgulescu" organizat de Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului.

De-a lungul carierei universitare, am acordat o importanță deosebită perfecționării pregătirii profesionale prin participarea la o serie de cursuri și programe:

- 2002-2003 – cursul postuniversitar, profil Psihopedagogic în cadrul Departamentului pentru Pregătirea Personalului Didactic, Universitatea Politehnica Timișoara;
- 15-25 noiembrie 2013 - cursul “Managementul antreprenorial al proiectelor de cercetare, dezvoltare, inovare”, în cadrul proiectului POSDRU/86/1.2/S/56872, Comunitate Virtuală Interuniversitară pentru știință, tehnologie, inovare și valorificare a proprietății intelectuale, coordonat de Universitatea de Vest din Timișoara;

- training-uri pentru utilizarea unor echipamente de caracterizare a materialelor: difracție de raze X (Rigaku Ultima IV), , microscopie electronică de baleiaj (FEI Quanta FEG 250, FEI Quanta 3D 200i) și de transmisie (FEI TECNAI TWIN XT G2).

În ceea ce privește experiență managerială, am activat ca membru în Consiliul profesoral a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului (din 2015), membru în Consiliul Departamentului Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului (din 2017), membru al Comisiei de Syllabus-uri la nivelul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, secretar al Comisiei de admitere la nivelul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului respectiv membru în comitetul de organizare al simpozionului: International Symposium "Environmental Protection & Ecological Education" EPEE, Timișoara, 2015.

Activitatea în comunitatea academica s-a concretizat prin apartenența ca membru la Societatea Română de Chimie, precum și membru invitat al American NanoSociety în anul 2011 (Invitation Code: STOIA739W7E47). De asemenea am făcut parte din 15 Comisii de Indrumare a activității doctoranzilor în timpul stagiului de doctorat, în cadrul Scolii doctorale a Universității Politehnica Timișoara.

Am desfășurat o activitate intensă ca referent științific pentru **20 de reviste cotate ISI din străinătate**: Scientific Reports, Ceramic International, Chemical Engineering Journal, Colloids and Surfaces A, ACS Applied Materials and Interfaces, RCS Advances, Water, Oil and Soil Pollution, Journal of Alloys and Compounds, Journal of American Ceramic Society, Journal of Cluster Science, Journal of Molecular Structure, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Materials Research Bulletin, Materials Science and Engineering B, NanoResearch, Arabian Journal of Chemistry, Silicon Phosphor Sulfur and its Related Elements, Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, The Korean Journal of Chemical Engineering, Journal of King Saud University (Science), cu peste **45 de recenzii** la activ.

Începând cu anul 2017 am fost solicitată ca expert evaluator în competițiile interne de proiecte de cercetare pentru Universitatea Tehnică din Cluj (2 propuneri de proiecte), respectiv Universitatea Politehnica Bucuresti (10 propuneri de proiecte) și sunt înregistrată, începând cu anul 2017, în baza de experți evaluatori pentru competițiile naționale de proiecte de cercetare.

I.1.2. Principalele realizări științifice

După finalizarea și susținerea tezei de doctorat, activitatea de cercetare a continuat în domeniul dezvoltării și perfecționării metodelor de sinteză neconvenționale a oxizilor simpli și micști nanostructurați, precum și a nanocompozitelor de tipul oxizi/matrici amorfe. Activitatea de cercetare în perioada postdoctorală s-a desfășurat în cadrul unor proiecte de cercetare naționale de tip CEEEX, PNII-parteneriate, în care am făcut parte din echipa de cercetare ca membru, precum și a unui proiect de tip PN-II-TE la care sunt director de proiect:

1. **PN-II-RU-TE-2014-4-0514**, 2015-2017, „Dezvoltarea de materiale compozite magnetice nanostructurate utilizate ca nanoadsorbanti și catalizatori de înaltă performanță în aplicații de mediu”, 550 000 RON, **director de proiect**
2. PN II Parteneriate, 26/2007, 2007-2010, „Cercetari complexe privind obtinerea si proprietatile magnetice ale sistemelor de nanoparticule feromagnetice de $\text{Co}_8\text{Fe}_{3-8}\text{O}_4$ surfactate/n surfactate si biocompatibile cu potentiale aplicatii in terapia cancerului”, coordonator, Universitatea de Vest din Timișoara, membru
3. CEEEX PC-D04-PT04-259/2005-2007, subcontract 4/ contract 37, Obținerea prin metode alternative de nanocristale de TiO_2 dopate cu ioni metalici. Studiul aplicațiilor pentru sanatate, biologie și mediu, conducator de proiect ICEMC Timisoara, 33.000 RON/2005-2007, membru

Din finanțările obținute în cadrul proiectelor, precum și din premierile lucrărilor ISI acordate de Universitatea Politehnica Timișoara, am obținut suportul financiar pentru participarea cu lucrări științifice la conferințe internaționale cu profil legat direct de tematica granturilor și a orientărilor mele științifice reprezentative pentru întreaga activitate didactică și științifică (manifestări cu tematică de inginerie chimică și ingineria materialelor):

- 1st Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 6th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Budapesta, Ungaria, 06-09.06.2017
- 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Lisbon, Portugal, 06-10.03.2017
- 12th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis CCTA 12, September 2015, Zakopane, Poland (invited speaker și chairperson al unei secțiuni a conferinței);
- XXXVI National Congress on Calorimetry, Thermal Analysis and Applied Thermodynamics Cagliari, ITALY, sept. 2014;
- 11th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis CCTA 11, 9-13 September 2012, Zakopane, Poland;
- 33rd International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques (ICVMTT33) and 3-rd COMPOSITUM Conference Hybrid Nanocomposites and Their Applications, June 26-30, 2011, Zamość, Poland;

O parte din activitatea de cercetare am desfășurat-o în cadrul programului POSDRU (Contract nr. **POSDRU/21/1.5/G/13798**): **Școala doctorală în sprijinul cercetării în context european**, derulat în perioada 2010 – 2012, în care a făcut parte din grupul ținta ca potențial conducător de doctorat, coordonând o parte din activitatea doctorandei Mirela Barbu, care și-a susținut în anul 2012 teza de doctorat cu titlul „Noi metode de sinteză a nanomaterialelor pe bază de MCr_2O_4 ”, cu care am publicat în colaborare pe perioada stagiului de doctorat un număr de 7 lucrări științifice în reviste internaționale cotate ISI cu factor de impact >1 , în domeniul utilizării metodelor de sinteză originale inițiate prin teza de doctorat și pentru sinteza altor sisteme oxidice (cromiți), dar și a introducerii unor variante noi, originale de sinteză a acestora.

Activitățile de cercetare s-au desfășurat în continuare atât în direcția dezvoltării de noi variante originale ale metodelor neconvenționale de sinteză a pulberilor oxidice nanostructurate, ca atare sau dispersate în matrici, cât și în direcția utilizării acestora ca materiale avansate pentru îndepărtarea poluanților organici din ape, fie prin adsorbție pe pulberile magnetice sintetizate fie prin degradare oxidativă catalitică.

În acest domeniu de cercetare s-a derulat proiectul **PN-II-RU-TE-2014-4-0514**, 2015-2017, intitulat „**Dezvoltarea de materiale compozite magnetice nanostructurate utilizate ca nanoadsorbanti și catalizatori de înaltă performanță în aplicații de mediu**”, 550 000 RON, pe care l-am coordonat în calitate de **director de proiect**. În cadrul acestui proiect am constituit un colectiv de cercetare tânăr, dar cu experiență în domeniu, din care fac parte un cercetător experimentat, doi cercetători postdoc și doi doctoranzi care vor include o parte din rezultatele obținute în tezele de doctorat. Rezultatele obținute până acum au arătat că materialele magnetice nanostructurate sintetizate prin metoda solvothermală utilizând solvenți (din clasa polioliolilor) și agenți precipitanți (din clasa aminelor) care nu au mai fost raportați în literatură, respectiv compozitele $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ prezintă excelente proprietăți adsorbante pentru coloranții cationici, asigurând îndepărtarea avansată a acestora din ape și permițând, datorită proprietăților magnetice excelente o separare rapidă și eficientă a materialului adsorbant. Rezultatele obținute în cadrul proiectului au fost valorificate prin publicarea a 5 lucrări științifice în reviste cotate ISI, participarea la 4 internaționale și depunerea unei cereri de brevet de invenție.

În ultimii ani m-am specializat în utilizarea (exploatarea aparaturii și interpretarea rezultatelor) tehnicilor fizico-chimice adecvate pentru caracterizarea nanomaterialelor oxidice ca:

spectroscopie FTIR, analiza termica, difractometrie RX, microscopie electronica de transmisie (TEM) și de baleiaj (SEM), făcând parte din colectivul Laboratorului de Microscopie Electronica al Institutului de Cercetare pentru Energii Regenerabile, din cadrul Universității Politehnica Timișoara.

Activitatea științifică personală desfășurată până în prezent s-a concretizat într-un număr de **66** lucrări științifice din care: **45** în reviste cotate ISI din țară și străinătate (32 articole în reviste ISI și 13 articole în Proceedings-uri ISI) dintre care la 23 sunt autor principal, **11** articole în reviste de specialitate BDI, **4** articole publicate în alte reviste din țară, **7** articole/studii publicate în volumele unor manifestări științifice internaționale din țară și din străinătate și un capitol de carte: M. Stefanescu, **M. Stoia**, O. Stefanescu “Nanocomposites with controlled properties obtained by the thermal treatment of some tetraethyl orthosilicate- diols- metal nitrates gels” în cartea “The Sol-Gel Process: Uniformity, Polymers and Applications”, Ed. Rachel E. Morris, Nova Science Publisher, ISBN 978-1-61761-321-0, 2011.

Aceste articole însumează un număr total de **362** citări conform ISI Web of Knowledge, respectiv un număr total de citări **392** conform bazei Scopus, cumulând un indice Hirsch $h_{index} = 11$.

O dovadă a recunoașterii contribuției mele științifice la domeniul sintezei și caracterizării nanomaterialelor oxidice și compozitelor acestora, o constituie participarea mea ca invitat (invited session lecture) cu prelegerea: THERMOANALYTICAL TECHNIQUES - EXCELLENT TOOLS FOR THE CHARACTERIZATION OF FERRITE/SiO₂ NANOCOMPOSITES AND THEIR PRECURSORS, la secțiunea “Inorganic Chemistry, adsorption, catalysis and related materials”, a conferinței: 12th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis CCTA 12, September 2015, Zakopane, Poland; în cadrul acestei conferințe am fost chairperson al secțiunii: „Coordination and supramolecular chemistry”.

De asemenea recunoașterea contribuției mele științifice în domeniul sintezei și caracterizării nanomaterialelor oxidice magnetice este reflectată și de **activitatea mea ca recenzor pentru lucrări științifice din domeniul științei materialelor la 20 reviste internaționale cotate ISI**, cu peste **45** de recenzii efectuate până în prezent.

I.2 REZULTATELE ACTIVITĂȚII DE CERCETARE

Dezvoltarea de noi variante de sinteză a feritelor spinelice nanostructurate cu potențiale aplicații în protecția mediului

Feritele reprezintă o clasă binecunoscută de materiale și totodată apreciată datorită numeroaselor aplicații în domeniul materialelor magnetice și electronice, precum și în domeniul catalizatorilor și foto-catalizatorilor [1]. Numeroase ferite cu structură spinelică, MFe_2O_4 (unde M poate fi Ni, Zn, Mn, Co, Cd sau amestecuri ale acestor ioni) sunt intensiv utilizate pentru diferite dispozitive electronice [2]. Această utilizare pe scară largă a feritelor se datorează permeabilității ridicate a acestora la frecvențe înalte, rezistivității electrice remarcabile, durității mecanice, stabilității chimice și prețului de cost relativ scăzut. S-a raportat în literatura de specialitate că proprietățile chimice și magnetice ale nanoparticulelor de ferrite spinelice sunt puternic influențate de compoziția, structura și morfologia acestora care sunt, la rândul lor, dependente de metodologia de obținere [3]. În ultimul timp, ca urmare a reducerii dimensiunilor particulelor de ferrite spinelice la scară nanometrică, au fost raportate proprietăți noi și interesante ale feritelor spinelice nanocristaline. Feritele nanostructurate prezintă proprietăți chimice și fizice neobișnuite, care sunt semnificativ diferite de cele ale materialului compact, datorită dimensiunilor extreme de mici ale granulelor și, implicit suprafeței specifice mari a acestora [4]. Drept consecință, nanoparticulele de ferite spinelice au câștigat un interes deosebit din partea cercetătorilor în ultimii ani, ca urmare a performanțelor electromagnetice bune și utilizării acestora în stocarea informațiilor, tehnologiile de diagnosticare medicală, tehnologia senzorilor, tehnologia încălzirii și răcirii magnetice [5]. Totodată nanoparticule feritelor spinelice au fost testate ca agenți eficienți de hipertermie pentru terapia cancerului [6], catalizatori pentru descompunerea CO_2 și a apei [7], precum și ca senzori de gaz pentru gaze ca etanol, CO și CH_4 [8]. Una din aplicațiile feritelor magnetice nanostructurate extensiv studiate în ultima perioadă o reprezintă îndepărtarea din apele uzate ale ionilor metalelor grele [9] și a poluanților organici cu toxicitate ridicată (cum sunt fenolul și derivații acetuii) [10], care pot avea efecte negative considerabile asupra ecosistemelor și sănătății umane, chiar și la concentrații foarte mici.

Astfel, obținerea și caracterizarea pulberilor de ferite spinelice nanocristaline au atras o atenție crescută în ultima perioadă [11]. Numeroase investigații au fost concentrate asupra sintezei controlate a nanoparticulelor de ferită și asupra corelării între proprietățile, respectiv dimensiunile nanoparticulelor și parametrii de proces [12]. Studiile publicate în acest domeniu au raportat dezvoltarea a numeroase variante ale metodelor de sinteză a pulberilor nanometrice ale oxizilor micști ca faze cristaline unice, cum ar fi: coprecipitarea [13, 14], metodele chimice asistate de ultrasonare [15], sau de iradierea cu microunde [16], metoda microemulsiilor [17, 18], reducerea alcalină [19], metoda sol-gel [20], metoda mecano-chimică [21], metoda hidrotermală [22], metoda descompunerii termice a precursorilor [23] și altele.

Activitatea mea de cercetare s-a încadrat perfect în acest context, fiind concentrată, imediat după susținerea tezei de doctorat, pe obținerea feritei de nichel-zinc și a feritei de cobalt prin cele două variante originale ale metodelor neconvenționale de sinteză dezvoltate în cadrul cercetărilor din stagiul doctoral: metoda descompunerii termice a precursorilor obținuți prin reacția redox dintre amestecul de azotați metalici și diverși dioli, respectiv metoda sol-gel modificată, care combină metoda descrisă anterior cu metoda sol-gel clasică, permitând obținerea de nanoparticule de ferită mai mici de 10 nm, cu proprietăți superparamagnetice, înglobate în matrice amorfă de silice [24-30].

În continuare am extins activitatea de cercetare în acest domeniu, direcțiile principale de cercetare fiind:

- i) dezvoltarea unor noi variante ale metodelor neconvenționale de sinteză în vederea obținerii de oxizi simpli sau micști, cu morfologie și proprietăți magnetice dorite [31-40]:

- **metoda descompunerii termice a precursorilor:** am introdus alcoolul polivinilic (PVA) ca polioli reducător în interacția cu azotații metalici pentru obținerea precursorilor – amestec de carboxilați ai metalelor implicate – feritelor nanostructurate urmărite;
 - **metoda solvotermală:** am utilizat polioli (1,2 propandiol, polietilenglicoli) ca solvent, respectiv diferite amine (care nu au mai fost raportate în literatură) ca agenți precipitanți, în vederea obținerii de ferite sub formă de nanopulberi cu proprietăți controlate;
 - **metoda coprecipitării:** am utilizat diferite amine ca agenți de precipitare din soluție apoasă a hidroxizilor metalici, în vederea obținerii de nanopulberi de magnetită.
- ii) dezvoltarea de noi variante a metodelor cunoscute de sinteză a compozitelor constituite din nanoparticule oxidice dispersate în/depuse pe matrici anorganice amorfe (carbon, silice) [41-51]:
- **metoda sol-gel modificată,** am utilizat alcool polivinilic și amestecuri de polioli ca reducători pentru azotații metalici din silicagel, în vederea obținerii precursorilor de tip carboxilat în porii gelurilor de silice, respectiv, în urma descompunerii termice a precursorilor, a nanoparticulelor de oxizi simpli sau micști înglobați în matrice de silice (nanocompozite);
 - **metoda solvotermală:** am utilizat cărbunele activ sub formă de pulbere, pentru obținerea, prin varianta originală descrisă mai sus, a unor compozite de tipul nanoparticule de ferită/cărbune activ.
- iii) utilizarea nanopulberilor de ferită și a compozitelor acestora ca adsorbanti și catalizatori pentru îndepărtarea poluanților organici din ape uzate [52-55]:
- utilizarea pulberilor de ferită de mangan ca și catalizatori pentru degradarea oxidativă a fenolului din soluții apoase, în prezența peroxodisulfatului ca agent oxidant;
 - utilizarea nanocompozitelor de tip MFe_2O_4/CA sintetizate pentru adsorbția coloranților și a poluanților fenolici din soluții apoase.

1.2.1. Metoda descompunerii termice a precursorilor

Descompunerea termică a precursorilor este o metodă utilizată pe scară largă pentru sinteza oxizilor micști nanostructurați în general [56-59] și a feritelor în particular [60-62], dovedindu-se a fi în majoritatea cazurilor o metodă versatilă, relativ ieftină și prietenoasă mediului. Pe lângă descompunerea termică directă a compușilor care conțin ionii metalici necesari pentru sinteza oxidului mixt dorit, numeroase metode de descompunere termică utilizează ca și precursori produși intermediari de reacție care conțin ionii metalici în raportul molar dorit, amestecate la scară atomică, asigurând o omogenitate ridicată atât a precursorilor cât și a produsului final.

În această categorie se înscriu și precursorii – carboxilați ai metalelor implicate – obținuți în urma reacției dintre amestecul de azotați metalici, necesari obținerii sistemului oxidic urmărit, cu o serie de dioli (etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol) utilizați pentru sinteza a diferiți oxizi simpli și micști nanostructurați [63-70]. Reacția redox dintre azotații metalici și dioli au loc la temperatura de $\sim 100^\circ C$, cu oxidarea, în funcție de condiții, a diolilor la anioni dicarboxilat, care coordonează la cationii metalici formând compuși coordinativi.

În studiile publicate anterior, [71], am constatat că, odată cu creșterea lanțului organic al diolilor (poliolilor), nanoparticulele erau mai fine, conducând la nanopulberi de ferită mai dispersate.

Astfel, am pornit de la ideea utilizării ca reactanți reducători, în interacția cu amestecul de azotați metalici, a unor polialcooli cu lanțuri mai lungi, respectiv a alcoolului polivinilic (PVA), în scopul obținerii unor particule de ferită foarte fine.

Alcoolul polivinilic (PVA) a fost utilizat încă din 1999 pentru sinteza unor oxizi micști, fie prin polimerizare și arderea gelului rezultat [72, 73], fie prin evaporarea din soluții apoase [74] sau prin combustie [75]. Procesul sol-gel asistat de PVA poate conduce la particule uniforme, monofazice și chiar nanometrice pentru mulți oxizi micști cum sunt feritele spinelice (NiFe_2O_4 , LiMn_2O_4 , CoFe_2O_4) [76, 77].

De regulă, metodele de sinteză bazate pe utilizarea PVA-ului constau într-o singură etapă de tratament termic a soluției azotați metalici – PVA, sau în gelifiere urmată de combustie. Avantajul acestor metode constau în aceea că oxizii spineli micști se obțin la temperaturi mai joase, pentru timpi de calcinare (tratament termic) mai mici [76]. Unul din avantajele utilizării PVA îl constituie prezența în sistem a unui reziduu carbonic generat în urma descompunerii termice, care acționează ca un surfactant pentru particulele oxidice împiedicând agregarea acestora. De asemenea PVA acționează ca un agent de chelare a ionilor metalici care împiedică separarea metalelor în timpul încălzirii [75, 77]. PVA acționează și ca un combustibil furnizând căldură prin combustia sa în timpul tratamentului termic al precursorului. Saha a precizat că ionii azotat asigură un mediu oxidant in-situ pentru descompunerea PVA [76].

Pornind de la metoda de sinteză propusă de Saha, am dezvoltat o variantă nouă de sinteză, stabilind, după numeroase experimente, condițiile de lucru necesare pentru o bună reproductibilitate a caracteristicilor produsului final. Un prim aspect important îl reprezintă cel al transferului soluției apoase de azotați metalici și PVA într-un cristalizor larg, astfel încât înălțimea stratului de soluție să fie de maxim 0.5 cm. Cristalizorul se încălzește lent, până la temperatura de 100 °C, unde se menține până la gelifiere (ca urmare a evaporării apei și polimerizării PVA). După gelifiere, temperatura este ridicată treptat până la 150 °C, unde se menține până la declanșarea și finalizarea reacției redox dintre PVA și azotații metalici. După ~4 ore de tratament termic la 150°C încetează degajarea de oxizi de azot, cu obținerea unui produs brun cu aspect spongios, ușor, care după mojarare este utilizat ca precursor al feritei dorite. Izolarea acestor intermediari și descompunerea termică controlată permite un control mai avansat asupra dimensiunii nanoparticulelor și morfologiei acestora, alături de celelalte avantaje ale prezenței PVA. Utilizând această metodă am sintetizat diferiți oxizi simpli și micști [31,32, 35-37], o parte din rezultatele acestor cercetări fiind prezentate în continuare.

I.2.1.1. Studiu privind interacțiunea dintre PVA și azotații metalici. Sinteza feritelor de zinc și magneziu nanostructurate

Studiul interacțiunii azotaților metalici cu PVA-ul a fost realizat pentru a înțelege mai bine importanța naturii cationului metalic și a tratamentului termic asupra formării oxizilor simpli și micști nanostructurați, pornind de la soluțiile de azotat metalic și PVA. În urma studiilor efectuate am stabilit că mai multe nanopulberi de ferită pot fi obținute la temperatură scăzută, cum ar fi 400 °C, prin tratament termic în două trepte, utilizând PVA ca agent de reducere. Obținerea unui precursor feritic prin interacțiunea redox între azotații metalici și PVA permite adaptarea morfologiei și proprietăților nanoparticulelor de ferită prin multiplicarea parametrilor de proces care pot fi folosiți ca parametri de control.

Ca studiu de caz, în acest subcapitol voi prezenta obținerea feritelor de zinc și magneziu nanocristaline, prin descompunerea termică a precursorilor obținuți pornind de la o soluție apoasă de PVA de concentrație procentuală masică 4% (folosind PVA cu grad de hidrolizare de 96% și masă moleculară 60 000 g/mol) și azotații metalici corespunzători $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}$ – proba ZnFePVA, $\text{M} = \text{Mg}$ – proba MgFePVA). Acest studiu a fost publicat în lucrarea: Stoia, Marcela; Tudoran, Lucian Barbu; Barvinschi, Paul. Nanosized zinc and magnesium ferrites obtained from PVA-metal nitrates' solutions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol.: 113(1), (2013) 11-19 [35].

Experimental

În sinteze, raportul molar PVA(monomer) : NO_3^- a fost de 1: 1 pentru toate probele (acest raport molar a fost ales după studii preliminare, deoarece asigură reacția completă a ionilor nitrați, fără exces semnificativ de PVA nereacționat), iar raportul molar Fe : M(II) a fost 2 : 1, (corespunzător raportului stoechiometric în ferite). Tratamentul termic controlat al acestor soluții (la 100 °C pentru gelifiere urmat de încălzirea timp de 4 ore la 150 °C) a permis izolarea produșilor solizi intermediari, utilizați ca precursori ai feritelor urmărite. Pentru a înțelege interacțiunea PVA cu nitrații metalici implicați, au fost de asemenea preparate soluțiile fiecărui azotat de metal implicat în soluția apoasă de PVA: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - proba FePVA, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - proba ZnPVA și $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - proba MgPVA (tratate termic în același mod).

Precursorii obținuți au fost caracterizați prin spectroscopie FTIR, cu un spectrometru FTIR Shimadzu Prestige în pastille de KBr, în domeniul 400- 4000 cm^{-1} , și prin analiză termică pe un derivatograf 1500D MOM Budapest Derivatograph, în atmosferă static de aer, cu o viteză de încălzire de 10°C/min, pe talere din platină.

Tratamentul termic controlat al precursorilor a constat în descompunere la 350 °C, obținându-se pulberi fine care au fost calcinate apoi la diferite temperaturi. Pulberile de ferită obținute au fost caracterizate prin difractometrie RX cu un difractometru D8 Advance-Bruker AXS utilizând radiația Mo- K_α radiation ($\lambda_{\text{Mo}} = 0.7093 \text{ \AA}$), spectroscopie FT-IR și prin microscopie SEM pe un microscop Quanta 3D FEG (FEI).

Rezultate și discuții

Pentru a evidenția interacția PVA cu azotații metalici și influența naturii ionului metalic, gelurile binare ZnPVA, MgPVA, și FePVA, precum și gelurile ternare MgFePVA au fost caracterizate prin analiză termică simultană TG/DTA și spectroscopie FTIR. Gelul simplu de PVA a fost de asemenea caracterizat pentru comparație. Curbele termice TG/DTA ale gelului simplu de PVA (fig. 1[32]), evidențiază două procese endoterme până la 500 °C, atribuite desorbției apei absorbite fizic și deshidratării cu formarea de polienă [78], și posibil, eterificării grupărilor -C-OH [79], urmată de descompunerea polienei. Singurul proces exoterm, înregistrat în domeniul de temperatură 500 – 600 °C corespunde combustiei rezidului carbonic, proces demonstrat de lipsa unui reziduu la 700 °C.

Prezența azotaților metalici în gelul PVA conduce la schimbări semnificative ale comportamentului termic (fig. 1b-d [35]), care depinde de natura ionului metalic.

Degradarea termică a gelului ZnPVA (fig. 1b) prezintă două etape exoterme. Prima pierdere semnificativă de masă (~ 30%) se înregistrează la aproximativ 180 °C, cu un efect exoterm clar. Acest proces corespunde finalizării reacției redox incomplete între $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ și PVA. Produsul acestei reacții se descompune termic la 350 °C, cu un efect exotermic slab.

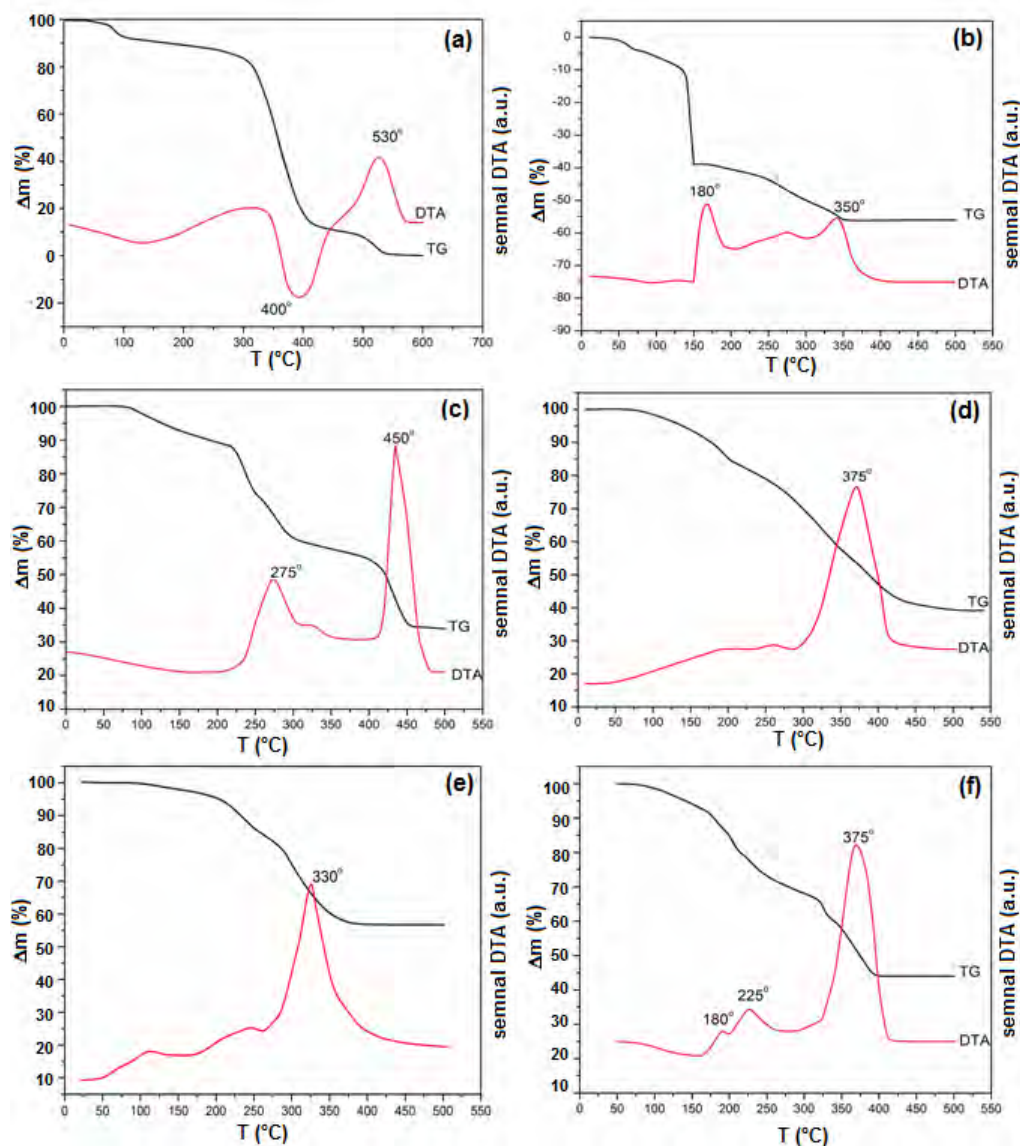


Fig. 1 Curbele TG și DTA ale pudrelor obținute la 150 °C:
PVA(a), ZnPVA (b), MgPVA (c), FePVA (d), ZnFePVA (e) și MgFePVA (f)

În cazul $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Fig. 1c), reacția redox a avut loc la aproximativ 250 °C, cu combustia masei de reacție la MgO . Pentru a evidenția interacțiunea azotatului de magneziu cu PVA s-a preparat o altă soluție, pentru un raport molar $\text{NO}_3^- : \text{PVA} = 1 : 2$ (exces de PVA). Curbele DTA și TG obținute în acest caz (fig.1c) evidențiază un proces exoterm cu pierdere de masă în intervalul 250-300 °C, atribuit reacției redox între azotatul de magneziu și PVA (a fost observată degajarea de oxizi de azot). Cel de-al doilea proces exoterm, în intervalul 400 °C-500 °C, corespunde descompunerii oxidative a carboxilatului format și probabil a PVA-ului nereacționat.

Gelului FePVA (Fig. 1d), nu a prezentat efectul exoterm al interacție redox dintre azotatul de fier și PVA. Aceasta se datorează faptului că interacția $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a avut loc la temperaturi mai joase, similar cu interacția azotatului feric cu alți dioli studiați anterior [68], astfel că, în urma tratamentului termic la 150 °C este finalizată. Astfel, descompunerea termică a gelului PVA decurge în două etape. Prima etapă de pierdere de masă în domeniul 100 °C-200 °C, este datorată cel mai probabil deshidratării, fără efect termic semnificativ pe DTA. Cea de-a doua etapă este reprezentată

de un proces puternic exoterm, însoțit de o pierdere semnificativă de masă de 45%, datorat descompunerii oxidative a compușilor formați de ionii Fe(III) cu produșii de oxidare ai PVA.

În concluzie, comportamentul termic al celor două probe obținute cu azotați ai metalelor bivalente este similar, dar este evident diferit de cel al probei FePVA. Azotații metalelor divalente reacționează cu PVA la temperaturi mai ridicate (200 °C - 275 °C) cu combustie. Produșii intermediari sunt dificil de izolat în acest caz. Această diferență se poate datora tendinței mai scăzute a ionilor divalenți Zn(II) și Mg(II) (comparativ cu Fe(III)) de a forma compuși de coordinare cu anionii de tip carboxilat rezultați prin oxidarea PVA.

Comportarea termică a amestecurilor ternare este mai asemănătoare cu cea a amestecului Fe-PVA. În cazul precursorului FeZnPVA obținut la 150 °C, reacția redox este completă, deoarece nu se înregistrează nici un efect exotermic semnificativ până la 250 °C. Precursorul se descompune termic în două etape principale: un proces slab endoterm până la 275 °C, datorat probabil eliminării moleculelor de apă coordonate sau a grupărilor -OH; un proces puternic exoterm însoțit de o pierdere semnificativă de masă în intervalul 275 °C - 375 °C, corespunzătoare descompunerii oxidative a părții organice. În cazul precursorului MgFePVA, două procese slab exoterme cu pierderi de masă au loc în intervalul 170 °C - 250 °C, datorate reacției redox incomplete dintre azotatul de magneziu și PVA. Este posibil ca, în acest caz, reacția redox a celor doi azotați metalici implicați (Fe(III) și Mg(II)) să aibă loc separat. Descompunerea termică a carboxilaților Mg(II) și Fe(III) formată în aceste reacții redox se suprapune, generând un efect exotermic puternic cu maximum la 375 °C.

Evoluția termică a gelurilor a fost confirmată prin spectroscopie FT-IR (fig. 2) [32, 35]. Spectrul FT-IR al PVA încălzit la 150 °C (fig. 2a) prezintă benzi de absorbție caracteristice pentru apă și grupările -OH asociate prin legături H în intervalul 3200-3600 cm⁻¹, benzi datorate vibrațiilor de deformare la C-OH la 1400-1340 cm⁻¹, precum și benzi caracteristice vibrațiilor de legătură C-OH pentru alcooli secundari la 1125-1085 cm⁻¹ [80].

După calcinare la 350 °C, se observă o creștere a intensităților benzilor în regiunea 1750-1550 cm⁻¹ caracteristică vibrațiilor de întindere a legăturilor C = C și C = O, datorită oxidării termice a PVA. Apariția în spectrul IR a gelului PVA calcinat la 350 °C a unei noi benzi de absorbție cu maximum 3055 cm⁻¹ poate fi atribuită vibrației de valență C-H în gruparea CH = C, caracteristică vibrației legăturii duble C = C izolate, respectiv conjugate în polimer. Benzile din regiunea 1300-1000 cm⁻¹ (vibrațiile de întindere ale grupărilor C-O și vibrațiile de deformare în plan a grupărilor -OH) și 700-500 cm⁻¹ (datorată în principal vibrațiilor de torsiune ale grupărilor hidroxil) au scăzut considerabil în intensitate după încălzire la 350 °C. Benzile cu localizate în regiunea 700-760 cm⁻¹ pot fi atribuite conform lui Prosanoc și Matvienko [81] vibrațiilor de deformare a legăturilor C-H în conformațiile trans- și cis- ale fragmentelor -CH=CH- ale lanțului polimeric.

Evoluția spectrelor FT-IR ale gelurilor MPVA (M = Zn, Mg, Fe) (fig. 2 b-d) cu temperatura de calcinare este diferită de cea a probei PVA (fig. 2a), confirmând concluziile analizei termice. Astfel, reacția redox nu a avut loc într-o proporție semnificativă în gelurile ZnPVA și MgPVA încălzite la 150 °C, benzile caracteristice ionilor de NO₃⁻, situate în jurul valorii de 1384 cm⁻¹ și 825 cm⁻¹ [24] fiind încă prezente. În cazul gelului ZnPVA, după tratament termic la 250 °C, aceste benzi au dispărut complet, fiind înlocuite cu trei benzi principale situate la 1651 cm⁻¹ (ν_{as,COO-}), 1307 cm⁻¹ (ν_{sim,COO-}) [82] și 800 cm⁻¹ (ρ_{w,OCO}) [82]. Diferența dintre numerele de undă caracteristice vibrațiilor (ν_{as,COO-}) și (ν_{sim,COO-}) ale grupărilor carboxilat, de 344 cm⁻¹ sugerează fie formarea de compuși ionici, fie formarea de compuși coordinative în care grupările carboxilat funcționează ca liganzi monodentați [83]. Descompunerea termică a carboxilaților de Zn(II) are loc doar parțial până la 350 °C, fiind însă completă după calcinarea la 500 °C. În ambele cazuri, formarea ZnO a fost evidențiată prin banda foarte intensă de la 427 cm⁻¹ [84].

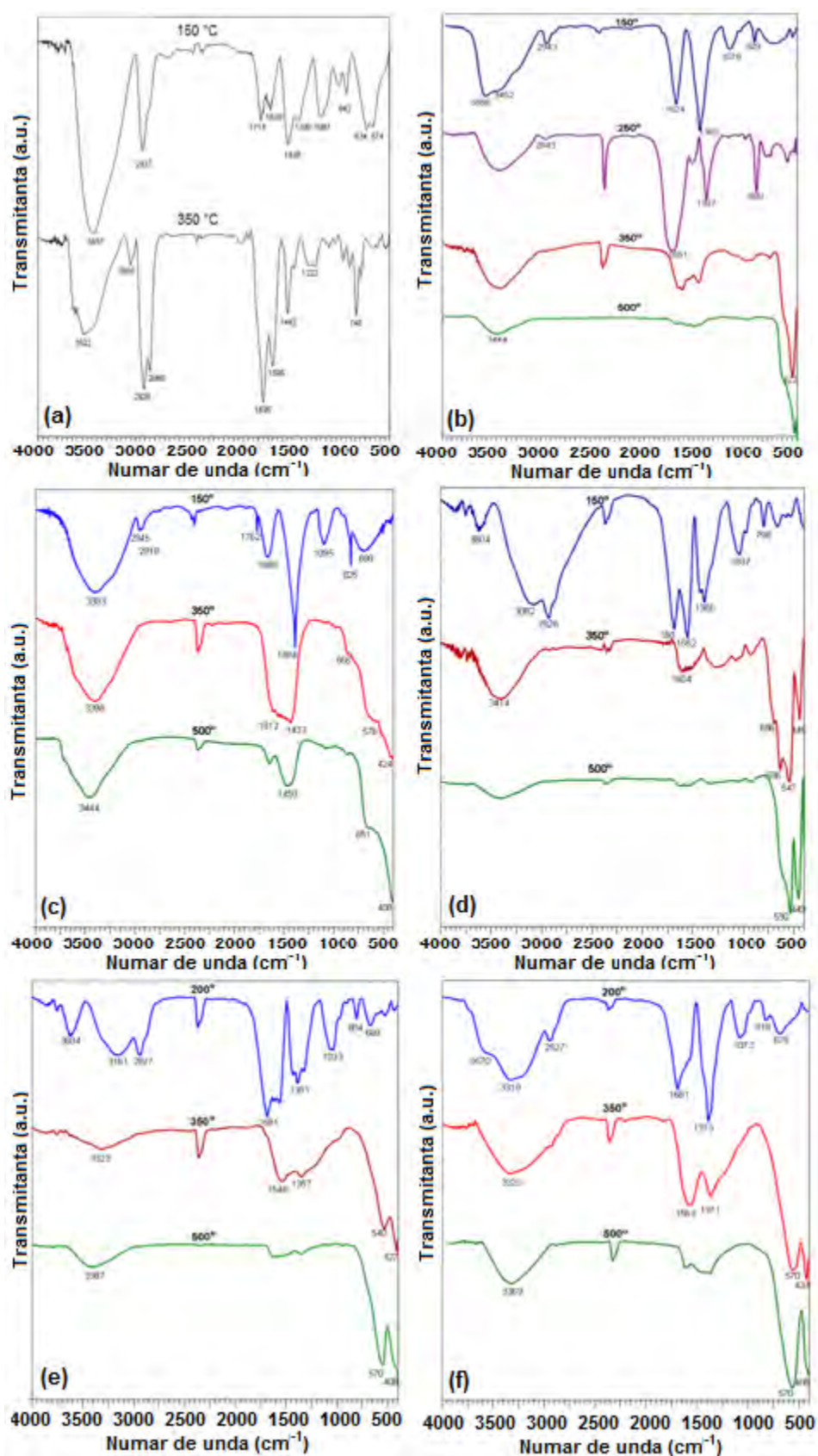


Fig. 2 Spectrele FTIR ale pulberilor tratate termic la diferite temperaturi: PVA (a), MgPVA (b), ZnPVA (c), FePVA (d) ZnFePVA (e) și MgFePVA (f).

Evoluția spectrelor FT-IR ale probei MgPVA (fig. 2c) este similară cu cea a probei ZnPVA. Este greu de apreciat dacă în acest caz se formează un intermediar. Banda intensă din intervalul $1300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ se poate datora și descompunerii parțiale a PVA (în exces în această probă). Benzile caracteristice vibrațiilor legăturilor Mg-O apar în regiunea $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ începând cu $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, probabil datorită arderii parțiale a gelului. Aceste benzi sunt mai bine definite la $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, prin banda situată la $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ cu un umăr la 650 cm^{-1} [85, 86].

Spectrul FT-IR al gelului FePVA obținut la $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (fig. 2d) prezintă trei benzi puternice localizate la 1681 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1552 cm^{-1} ($\nu_{\text{as,COO}^-}$) și 1386 cm^{-1} ($\nu_{\text{sim,COO}^-}$), caracteristice grupărilor COO^- coordonate la cationii metalici [82, 87], confirmând formarea compușilor coordinativi între ionii Fe^{3+} și ionii carboxilat rezultați din oxidarea PVA. Banda localizată la 1037 cm^{-1} , caracteristică grupărilor -OH, poate aparține grupurilor -OH neoxidate din PVA sau grupărilor individuale -OH coordonate. Prezența lanțurilor organice este confirmată de benzile de absorbție situate în intervalul $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, caracteristice vibrațiilor legăturilor C-H [88]. După calcinare la $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, partea organică este în cea mai mare parte descompusă, unele benzi slabe situate în intervalul $1000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, dezvăluind prezența reziduurilor organice. Benzile situate la 696 cm^{-1} , 636 cm^{-1} și 547 cm^{-1} pot fi atribuite fazei $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [89], în timp de banda de la 445 cm^{-1} , poate fi atribuită prezenței fazei oxidice $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [90]. După ce a fost calcinată la $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, faza $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se transformă complet în $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, proces evidențiat de cele două benzi situate la 449 cm^{-1} și 560 cm^{-1} . Formarea lui $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prin descompunerea termică a carboxilatului de Fe(III) este favorabilă formării feritelor datorită reactivității sale ridicate și structurii spinelice.

Spectrele FT-IR ale precursorilor FeZnPVA și FeMgPVA și a produșilor de calcinare la $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ și $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sunt prezentate în figurile 2(e) și 2(f). Spectrul FT-IR al precursorului FeZnPVA (fig. 2e) prezintă benzi intense caracteristice vibrațiilor din grupul COO^- localizate la 1681 cm^{-1} și 1560 cm^{-1} ca și în cazul probei FePVA (fig. 2d). De asemenea există benzi în intervalul $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ care corespund vibrațiilor simetrice ale grupărilor COO^- . Această particularitate conduce la ideea că în reacția redox între amestecul de azotați și PVA se formează un amestec de carboxilați de Zn(II) și Fe(III). În intervalul $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ sunt prezente câteva benzi caracteristice moleculelor de apă asociate prin legături de hidrogen (3161 cm^{-1}) sau grupărilor -OH izolate (neasociate) (3604 cm^{-1}) din lanțurile PVA-ului. Benzile caracteristice vibrațiilor legăturilor C-H sunt situate la 2927 cm^{-1} și 2860 cm^{-1} [29].

În cazul precursorului FeMgPVA (fig. 3b), formarea carboxilaților corespunzători nu este atât de evidentă, probabil datorită reacției incomplete între $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ și PVA. Banda puternică localizată la 1379 cm^{-1} include banda caracteristică vibrațiilor simetrice ale grupărilor carboxilat și banda caracteristică ionilor NO_3^- nereacționați (din $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$). Spectrele FT-IR ale produselor de calcinare la $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ și $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sunt similare pentru cele două probe: FeZnPVA și FeMgPVA. Astfel, dacă produșii de calcinare la $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ conțin unii carboxilați reziduali de M(II) și Fe(III) (evidențiați prin benzile situate la $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$), produșii calcinați la $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ nu conțin reziduuri organice. Ferrita corespunzătoare este evidențiată în spectrele FT-IR începând cu $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, prin benzile situate la $\sim 570\text{ cm}^{-1}$ și 420 cm^{-1} [91].

Luând în considerare rezultatele FT-IR se poate concluziona că în interacțiunea redox a PVA cu nitrații metalici studiați s-au format compuși de tip carboxilat ai cationilor metalici implicați. Acești carboxilați au fost utilizați în continuare ca precursori pentru oxizii corespunzători. Difractogramele RX ale produșilor de calcinare obținuți la $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, prezentate în figura 3, evidențiază formarea $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ impurificată cu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în cazul probei FePVA (trecerea lui $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a început, datorită arderii PVA care probabil duce la creșterea temperaturii până la $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ - temperatura de tranziție), în timp ce în probele ZnPVA și MgPVA sunt prezente fazele oxidice ZnO și MgO slab cristalizate.

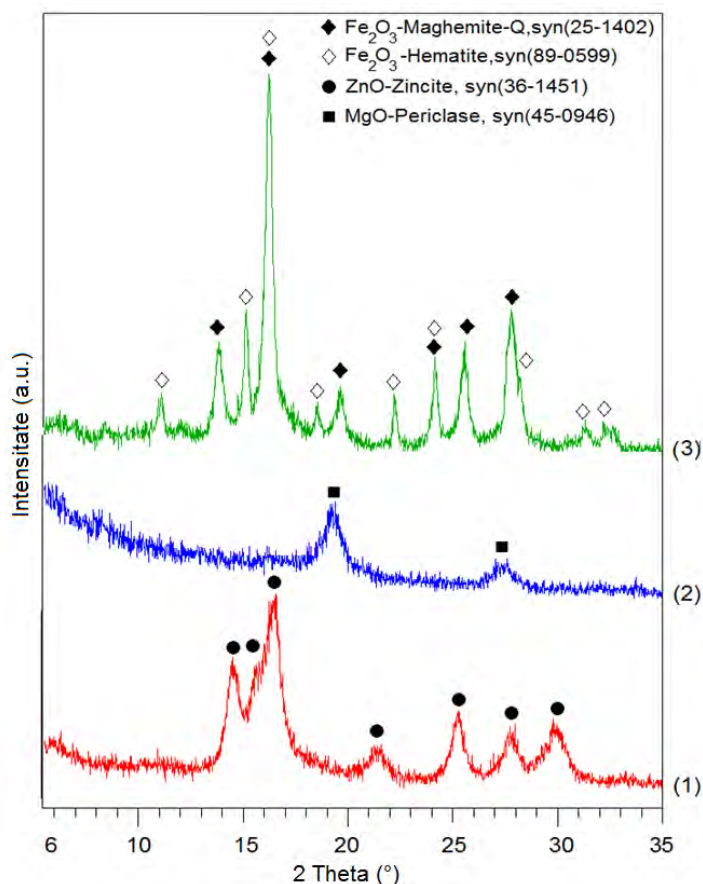


Fig. 3 Difractogramele RX ale produşilor de calcinare la 350 °C ale probelor: (1) FePVA; (2) ZnPVA and (3) MgPVA

Este clar că MgO are gradul cel mai scăzut de cristalizare. Un avantaj al acestei metode este formarea lui γ -Fe₂O₃, cu structură de tip spinel şi reactivitate bună, care probabil reacţionează mai uşor (în comparaţie cu α -Fe₂O₃) cu oxizii MO slab cristalizaţi pentru a forma ferita corespunzătoare, cu structura spinelică.

Pentru a obţine feritele urmărite (ZnFe₂O₄ şi MgFe₂O₄) precursorii FeZnPVA şi FeMgPVA au fost mai întâi descompuşi termic la 350 °C timp de 3 ore şi apoi calcinaţi la temperaturi diferite. Pulberile obţinute au fost caracterizate prin difracţie de raze X. Ferita de zinc (fig. 4) începe să cristalizeze ca fază cristalină unică încă de la 350 °C (JCPDS nr. 82-1049) [92]. În cazul pulberilor FeMgPVA (fig. 5), ferita de magneziu începe să cristalizeze de la 350 °C (JCPDS nr. 73-2410) [92], dar este probabil prezentă şi faza spinelică γ -Fe₂O₃, după cum reiese din cristalizarea α -Fe₂O₃ în pulberile calcinate la temperaturi mai ridicate. Gradul de cristalizare atât a ZnFe₂O₄ cât şi a MgFe₂O₄ creşte, după cum era de aşteptat, cu temperatura de calcinare. Diametrul mediu al cristalitelor din pulberile de ferită obţinute la temperaturi diferite, estimat prin metoda Williamson-Hull (după eliminarea contribuţiei instrumentului la lărgirea picurilor de difracţie, folosind un etalon de cuarţ) este prezentat în tabelul 1. Din valorile estimate rezultă că ambele ferite sunt nanocristaline. Dimensiunea cristalitelor creşte cu creşterea temperaturii de calcinare.

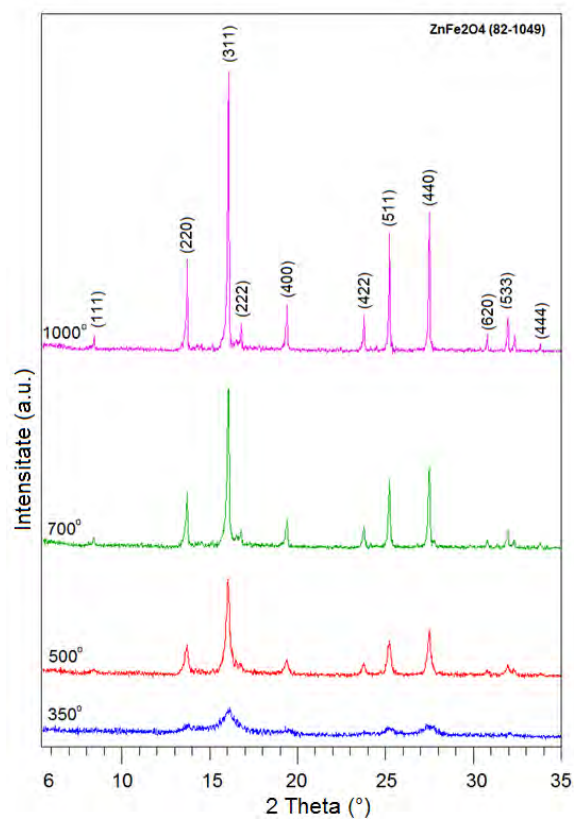


Fig. 4 Difractogramele RX ale produșilor de calcinare la diferite temperaturi a probei FeZnPVA

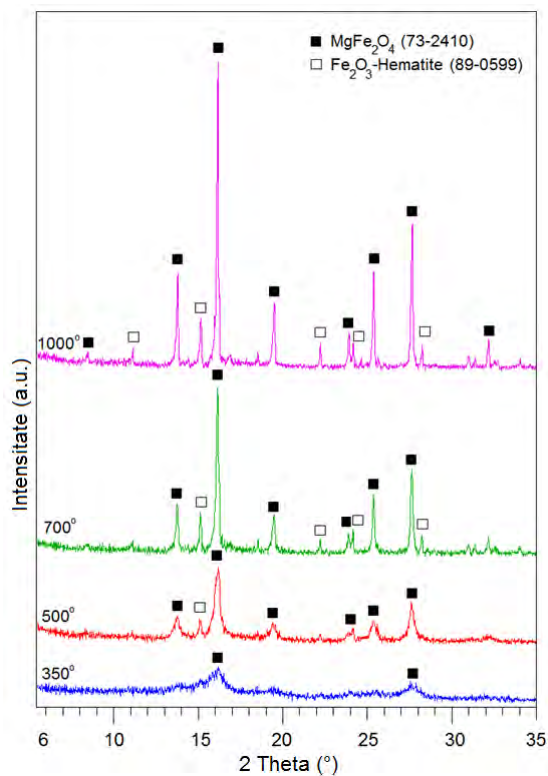
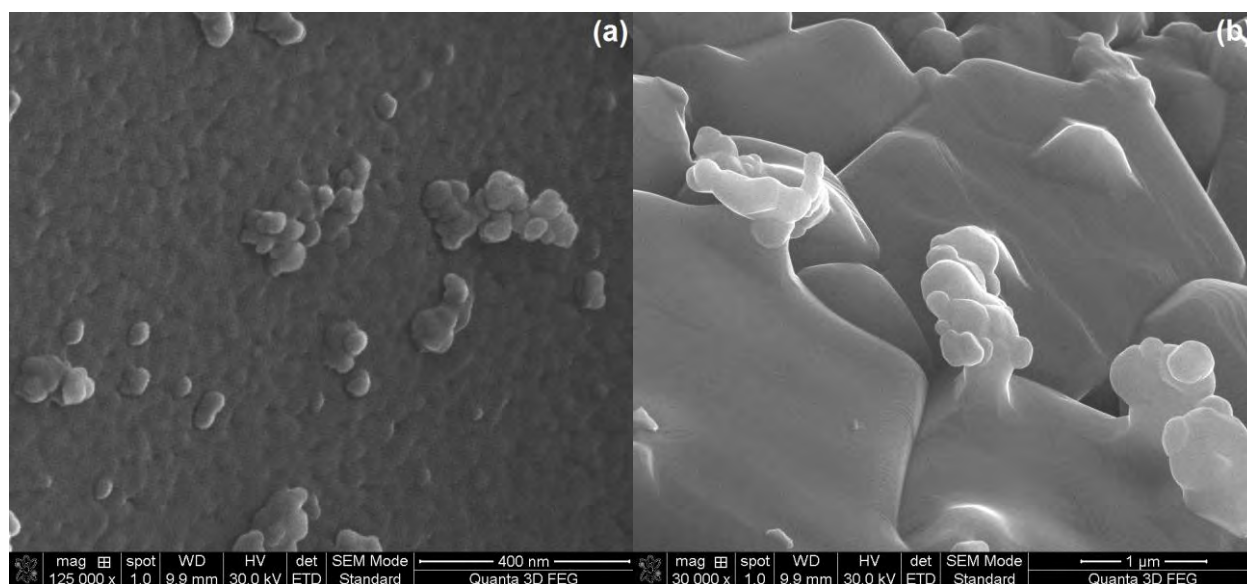
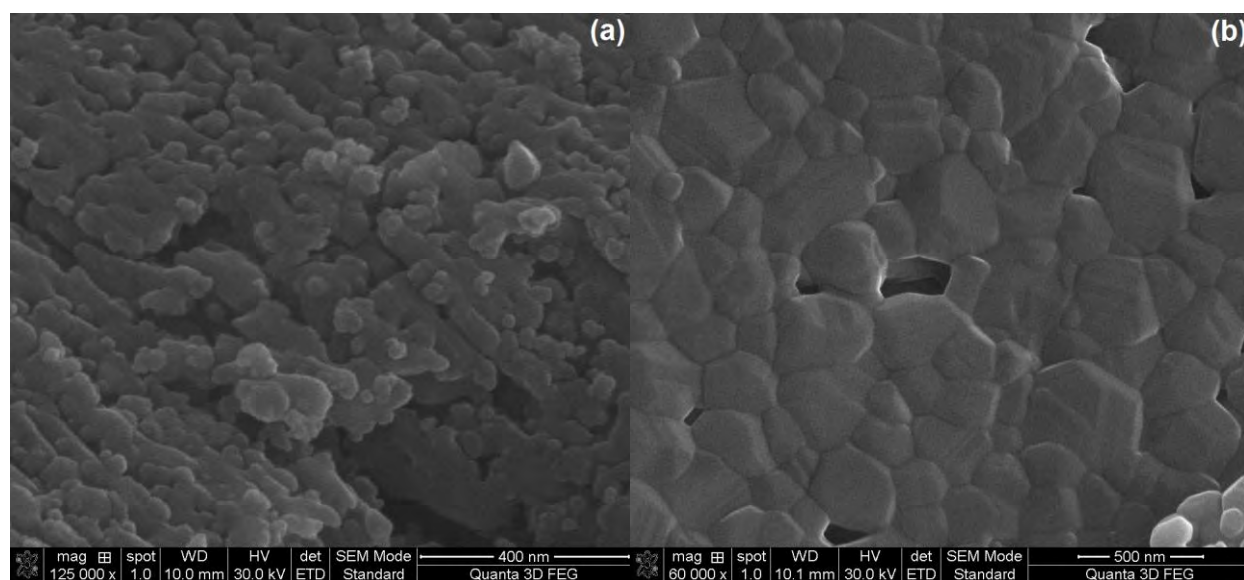


Fig. 5 Difractogramele RX ale produșilor de calcinare la diferite temperaturi a probei MgZnPVA

Tabel 1. Diametrul mediu al cristalitelor estimat din date de difracție RX

Temperatura/°C	500	700	1000
Proba	Diametrul mediu /nm		
ZnFe ₂ O ₄	13	24	48
MgFe ₂ O ₄	14	21	39

Imaginile SEM ale pulberilor ZnFe₂O₄ și MgFe₂O₄ obținute la 500 °C și 1000 °C sunt prezentate în figurile 6 și 7. Ambele ferite sunt obținute la 500 °C sub formă de pulberi nanometrice, formate din particule cu cel puțin o dimensiune sub 40 nm (fig. 6a și 7a). Datorită diametrelor mai mici ale cristalitelor pentru aceeași temperatură (500 °C), putem concluziona că particulele de ferită sunt policristaline. După calcinare la 1000 °C ambele pulberi sunt sinterizate (fig. 6b și 7b). Măsurătorile de suprafețe specifice efectuate pe pulberile obținute la 500 °C conduc la valori caracteristice pentru nanopulberile oxidice: 32,2 m²/g pentru ZnFe₂O₄ și 21,7 m²/g pentru MgFe₂O₄.

Fig. 6 Imaginile SEM ale pulberilor de ZnFe₂O₄ obținute la (a) 500°C și (b) 1000°CFig. 7 Imaginile SEM ale pulberilor de MgFe₂O₄ obținute la (a) 500°C și (b) 1000°C

Concluzii:

- Reacția redox între nitrații M(II) și Fe(III) și PVA are loc la aproximativ 150 °C cu formarea unui amestec de carboxilați Fe(III) și M(II).
- Amestecul de carboxilați metalici se descompune termic sub 400 °C cu formarea fazei spinelice MFe_2O_4 .
- Formarea feritei este promovată prin formarea de ZnO, MgO și $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ slab cristalizate, foarte reactive, care interacționează pentru a forma ferita dorită până la 400 °C.

I.2.1.2. Studiu comparativ al utilizării ca agenți reducători a diferiți polioli. Sinteza feritei de mangan

Ferita de mangan este o ferită magnetică cu structură spinelică, care a fost utilizată în numeroase aplicații tehnologice (material magnetice, senzori de gaz, adsorbanti de gaze) [93-95]. Proprietățile feritei de mangan depend de compoziția acesteia, de morfologie și dimensiunea particulelor, care sunt la rândul lor dependente de parametrii de proces [96]. Numeroase metode de sinteză au fost raportate pentru obținerea feritei de mangan, cum ar fi: metoda ceramică [97, 98], metoda măcinării cu bile [99], descompunerea termică [100], metoda hidrotermala [101], metoda coprecipitării [102], metoda combustiei [103] și metoda microemulsiilor [104]. S-a raportat în literatura de specialitate că, la temperaturi ridicate, $MnFe_2O_4$ este instabil în aer și ioni Mn^{2+} de pe suprafață se oxidează pentru a forma ioni Mn^{3+} conducând la disocierea $MnFe_2O_4$ formată. Astfel, s-a concluzionat că orice metodă de preparare care implică o etapă de calcinare nu este adecvată pentru prepararea nanoparticulelor de ferită de mangan [103].

În acest context, metoda de sinteză propusă, bazată pe descompunerea termică a precursorilor obținuți în reacția redox dintre amestecul de azotați metalici și polioli este totuși o metodă de sinteză în două etape de tratament termic. În vederea stabilirii influenței naturii poliolului utilizat, am efectuat un studiu comparativ, privind formarea și evoluția termică a feritei de mangan, obținută pornind de la amestecul de azotați de Mn(II) și Fe(III) și 3 polioli (agenți reducători) diferiți: alcool polivinilic (PVA), etilenglicol (EG) și 1,2 propandiol (PD).

Experimental

În sinteză, cantitățile necesare de azotat de mangan și azotat de fier (într-un raport molar de 1: 2) au fost dizolvate într-un volum corespunzător de polioli (soluție apoasă 4% în cazul PVA) și un raport molar polioli(monomer): $NO_3^- = 1: 1$. De asemenea, a fost preparată o probă fără polioli, pentru comparație, utilizând 2 ml de apă distilată în loc de polioli. Probele preparate au fost numite MnFePVA, MnFePD, MnFeEG, respectiv MnFe, proba fără polioli. Soluțiile au fost agitate timp de o oră pe agitatorul magnetic, după care au fost transferate într-un cristalizor și au fost încălzite treptat până la 100 °C; soluțiile au fost menținute la această temperatură până au devenit geluri, cu excepția probei fără diol, care a devenit o pulbere neagră în această fază. În unele cazuri reacția redox a început deja la această etapă de încălzire (EG, PD). Temperatura a fost în cele din urmă mărită până la 150 °C, unde probele au fost păstrate timp de 5 ore, pentru a completa reacția redox între polioli și nitrați metalici. Produsele de reacție din această fază s-au obținut ca mase maronii voluminoase (cu excepția probei fără polioli, care a fost o pulbere compactă neagră), care au fost apoi mojarate cu obținerea unor pulberi ușoare. Pulberile precursorare obținute au fost descompuse termic timp de 6 ore la 300 °C, apoi au fost calcinate la 400 °C, 500 °C și 700 °C timp de 2 ore.

Toate pulberile obținute la temperaturi diferite au fost caracterizate prin tehnici de analiză termică simultană TG/DSC, spectroscopie FT-IR, analiză XRD, microscopie SEM și TEM și măsurători magnetice.

Comportamentul termic al precursorilor a fost studiat utilizând un instrument Netzsch STA 449C, în atmosferă de aer la un debit de 20 mL min⁻¹. Curbele TG/DSC s-au înregistrat în intervalul de 25 °C - 1000 °C cu o viteză de încălzire de 10 K min⁻¹, folosind creuzete de alumina. Compoziția de fază a pulberilor de ferită de mangan a fost determinată prin XRD, utilizând un difractometru Rigaku Ultima IV (radiație CuK α) și un difractometru D8 Advance-Bruker AXS, folosind radiația Mo-K α ($\lambda_{\text{Mo}} = 0,7093 \text{ \AA}$). Dimensiunea cristalitelor a fost calculată utilizând metoda fitării profilului difractogramei (WPPF). Influența instrumentului a fost scăzută utilizând difractograma unui standard de Si înregistrat în aceleași condiții ca și difractogramele probelor. Spectrele FTIR au fost înregistrate utilizând un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în intervalul 400-4000 cm⁻¹, în pastile de KBr, cu o rezoluție de 4 cm⁻¹. Morfologia nanopulberilor de ferită de mangan a fost evidențiată prin microscopie SEM utilizând un microscop FEI Quanta FEG 250 SEM.

Rezultate și discuții

Interacțiunea redox între amestecul de azotați de Fe(III) și Mn(II) și fiecare poliol a fost evidențiată prin analiza termică simultană TG/DTG/DSC și spectroscopie FT-IR a gelului obținut prin păstrarea soluției de azotați de Mn(II) și Fe(III) în poliol la temperatura camerei timp de câteva zile. Curbele termice TG/DTG/DSC ale gelurilor obținute și spectrele FT-IR ale produselor de descompunere la temperaturi diferite sunt prezentate în figurile 8-11.

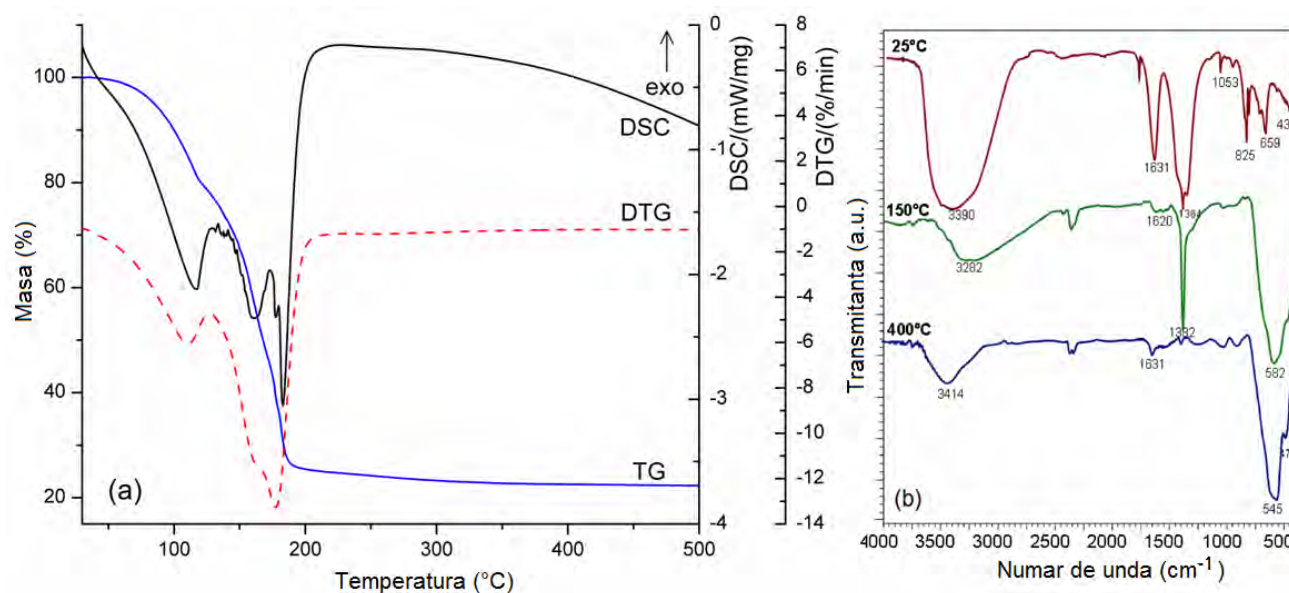


Fig. 8 (a) Curbele TG/DTG/DSC și (b) spectrul FT-IR ale probei MnFe fără poliol

Proba MnFe (soluție de azotați de mangan (II) și de fier (III) în câteva picături de apă) se descompune termic în trei etape endoterme. Descompunerea termică se finalizează până la 200 °C. Acest comportament este caracteristic azotaților metalici implicați. Pe baza raportărilor din literatură privind descompunerea termică a azotaților metalici individuali [105-109] putem presupune că prima etapă a descompunerii corespunde pierderii apei, în timp ce celelalte două etape suprapuse corespund descompunerii ionilor azotat și pierderii apei rămase.

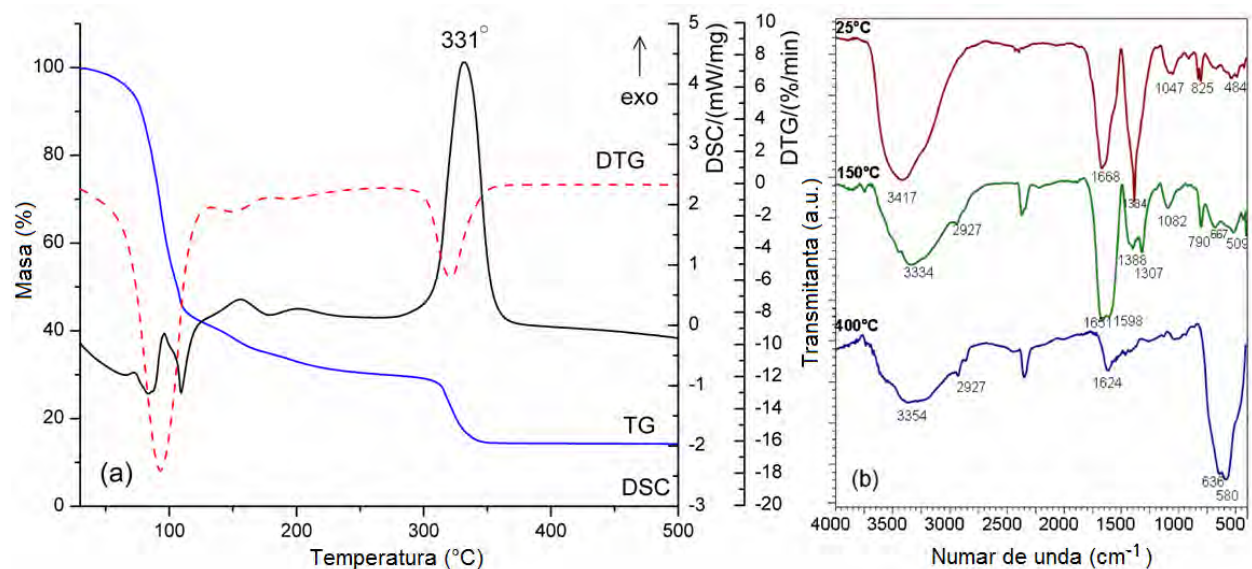


Fig. 9 (a) Curbele TG/DTG/DSC și (b) spectrul FT-IR ale probei MnFePVA sintetizată cu PVA

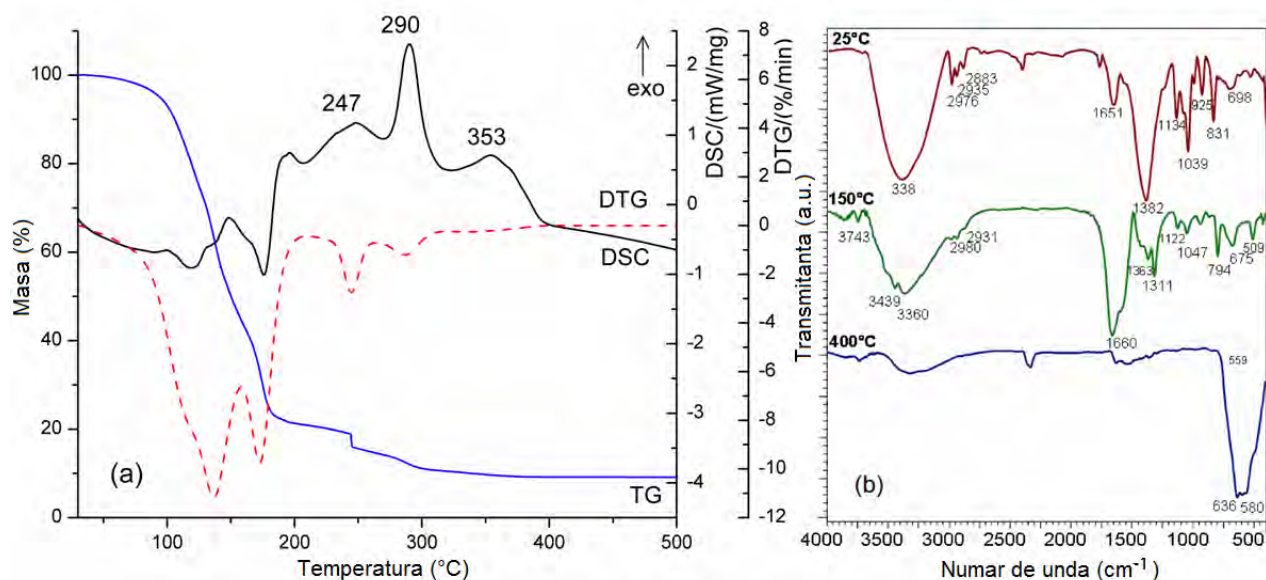


Fig. 10 (a) Curbele TG/DTG/DSC și (b) spectrul FT-IR ale probei MnFePD sintetizată cu PD

Aceste concluzii sunt susținute de spectrele FT-IR ale gelurilor inițiale și ale probelor obținute prin calcinarea lor la 150 °C și 400 °C (fig. 8b). Astfel, banda largă situată în intervalul 3000 cm⁻¹ - 3700 cm⁻¹ și banda ascutită localizată la 1631 cm⁻¹, caracteristică vibrațiilor $\nu(\text{OH})$ și $\delta(\text{HOH})$ ale moleculelor de apă asociate legăturilor de hidrogen [110], precum și banda puternică la 1384 cm⁻¹ și banda la 825 cm⁻¹, ambele caracteristice modului de vibrații al ionilor azotați [111] sunt mai slabe în spectrul probei încălzite la 150 °C, confirmând descompunerea parțială a azotaților de Mn (II) și Fe (III). În cazul probei încălzită la 400 °C, benzile ionilor azotați sunt complet absente, datorită descompunerii totale a acestor ioni. Banda largă, intensă, cu un maxim de 582 cm⁻¹, prezentă în spectrul FT-IR al probei calcinate la 400 °C, poate fi atribuită vibrațiilor legăturilor Fe-O și Mn-O, în oxizii formați prin descompunerea termică a amestecului de azotați corespunzători.

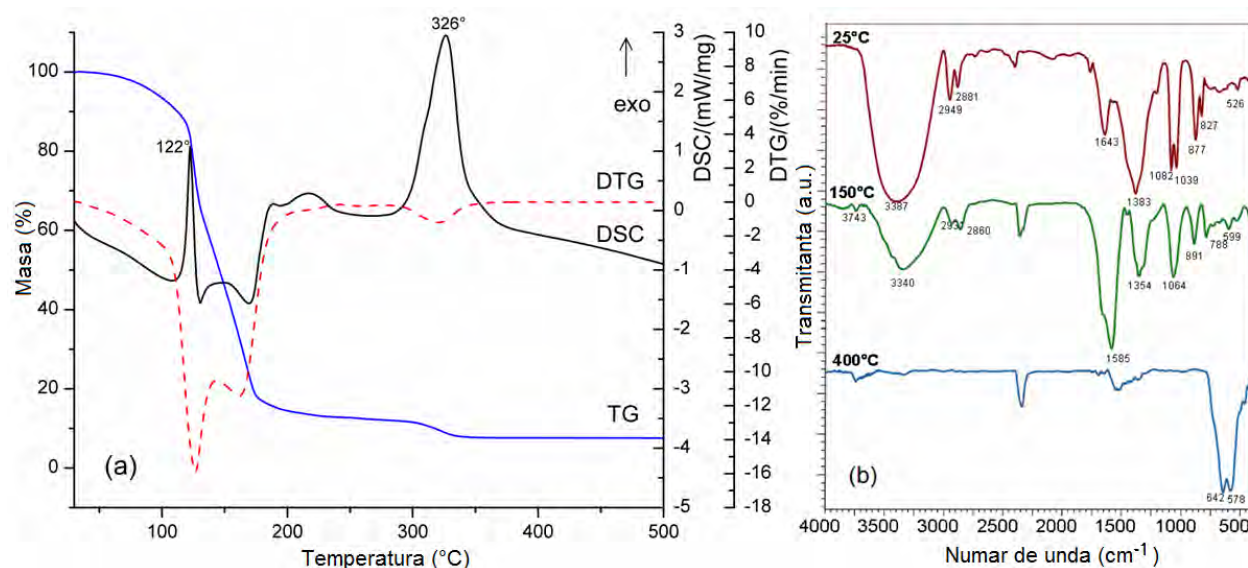


Fig. 11 (a) Curbele TG/DTG/DSC și (b) spectrul FT-IR ale probei MnFeEG sintetizată cu EG

Comportamentul termic al gelurilor cu polioli (figurile 9a - 11a) este în mod clar diferit de cel al amestecului de azotați (fig. 9a). Astfel, până la 200 °C, cel puțin un proces exoterm este evidențiat pe curba DSC, suprapus cu procesul endoterm al evaporării apei și însoțit de o pierdere considerabilă de masă pe curba TG (60-80%). Aceste efecte exoterme pot fi atribuite reacțiilor redox ale azotatului de Fe (III) și azotatului de Mn (II) cu polioliul [35, 37, 64]. Ca urmare a reacției redox dintre polioli și ionii azotați, primii se oxidează la acizi carboxilici, care coordonează la cationii Mn(II) și Fe(III), formând un amestec de carboxilați corespunzători [35]. În intervalul 200-400 °C sunt înregistrate efecte exoterme puternice, atribuite degradării oxidative a amestecului de carboxilați de Fe(III) și Mn(II), cu formarea oxidului mixt. Spectrele FT-IR ale gelurilor obținute la 25 °C (figurile 9b-11b) evidențiază în mod clar prezența ionilor azotați, prin benzile lor caracteristice situate la 1384 cm⁻¹ și 825 cm⁻¹. Banda puternică situată la 1668 cm⁻¹ ce se suprapune cu banda la 1630 cm⁻¹ (caracteristică vibrațiilor δ(OH) ale moleculei de apă) poate fi atribuită grupărilor carboxilice formate prin oxidarea polioliului, evidențiind faptul că interacțiunea redox are loc în timp, chiar și la temperatura camerei. După tratamentul termic la 150 °C, benzile caracteristice ionilor azotați dispar complet, în timp ce benzile noi, caracteristice vibrațiilor de întindere asimetrică, simetrică și de îndoire ale grupărilor carboxilat, apar în jur de 1600 cm⁻¹, 1360 cm⁻¹ și 790 cm⁻¹ [112]. Banda situată între 1000 și 1100 cm⁻¹ poate fi atribuită vibrațiilor de întindere a legăturilor C-O, respectiv de îndoire a grupărilor -OH din polioli [88, 113, 114]. Benzile situate în regiunea 600-400 cm⁻¹ corespund vibrațiilor legăturilor M-O. Aceste benzi devin intense în cazul pulberilor calcinate la 400 °C, evidențiind formarea unui amestec de oxizi datorită degradării termice oxidative a amestecului de carboxilați.

Pentru a obține ferita de mangan, precursorii sintetizați la 150 °C au fost descompuși termic la 300 °C, apoi au fost calcinați la 400 °C, 500 °C și 700 °C. Difractogramele RX obținute sunt prezentate în figurile 12 (a) - (d). Difractograma RX a probei MnFe - sintetizată fără polioli - la 300 °C (fig. 12a, difractograma (1)) nu prezintă vârfuri de difracție caracteristice feritei de mangan. În acest caz, există un oxid mixt bogat în fier (Mn_{0.176}Fe_{1.824}O₃), cu ambii cationi în stare de oxidare (III) și dioxid de mangan (pyrolusit, MnO₂) [115].

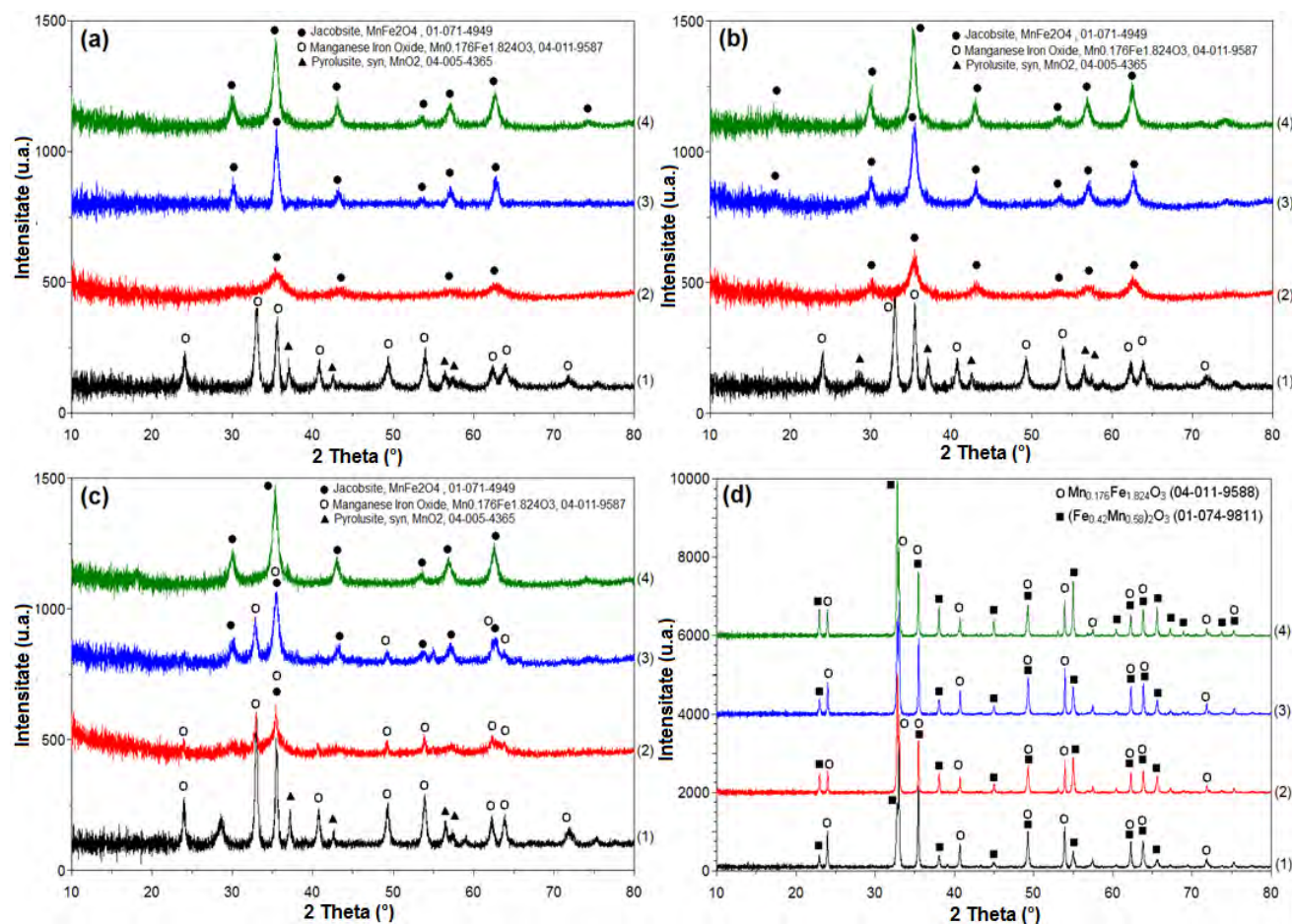


Fig. 12 Difractogramele RX (înregistrate cu radiația $\text{CuK}\alpha$) ale pulberilor (1) MnFe; (2) MnFePVA; (3) MnFePD; (4) MnFeEG calcinate la diferite temperaturi: (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 700 °C

În cazul probelor sintetizate cu poliol, difractogramele RX corespunzătoare (2-4) evidențiază cristalizarea feritei de mangan, foarte slab în cazul pulberii sintetizate cu PVA. Se poate concluziona că prezența substanțelor organice în sistem păstrează starea bivalentă a cationului de mangan, datorită caracterului lor reducător. Prin ridicarea temperaturii de calcinare la 400 °C (fig. 12b) nu apar schimbări în compoziția de fază a pulberilor, cu excepția unui grad de cristalizare mai mare în cazul probei MnFePVA. O creștere a temperaturii de calcinare la 500 °C (fig. 12c), conduce la descompunerea parțială a feritei de mangan în oxid de fier și mangan ($\text{Mn}_{0.176}\text{Fe}_{1.824}\text{O}_3$) descompunere mai avansată în cazul probei MnFePVA. Descompunerea feritei de mangan nu a avut loc în cazul probei MnFeEG. O posibilă explicație este formarea unui precursor mai omogen, cel mai probabil un complex heteropolinuclear care promovează formarea directă a feritei de mangan, în loc de un amestec de oxizi individuali care ar putea forma în cazul celorlalți precursori [63]. Rezultă că în cazul feritei de mangan, cel mai potrivit poliol pentru sinteză este etilenglicolul. După calcinarea pulberilor la 700 °C (fig. 12d), ferita de mangan nu mai este prezentă, un amestec de $\text{Mn}_{0.176}\text{Fe}_{1.824}\text{O}_3$ și $(\text{Fe}_{0.42}\text{Mn}_{0.58})_2\text{O}_3$ fiind identificat în difractogramele RX ale tuturor celor patru pulberi.

Valorile diametrului mediu al cristalitelor, pentru toate fazele cristaline, estimate din datele de difractometrie RX (tabel 2), arată că utilizarea poliolilor asigură formarea unor cristalite mai mici, în special în cazul utilizării PVA ca poliol. Creșterea temperaturii de calcinare, la 500 °C, crește ușor dimensiunea cristalitelor. Creșterea temperaturii de calcinare la 700 °C conduce la o schimbare clară a compoziției fazei cristaline și a dimensiunilor cristalitelor, așa cum era de așteptat.

Table 2 Crystalline phase composition and crystallite average size from XRD data

Temp	Sample	Phase	DB card no.	Content/%	Crystallite size/nm
300 °C	MnFe	$\text{Mn}_{0.176}\text{Fe}_{1.824}\text{O}_3$	04-011-9587	76	13
		MnFe_2O_4	01-071-4949	19	3
		MnO_2	03-065-2821	5	6
	MnFePVA	MnFe_2O_4	01-071-4949	100	3
	MnFePD	MnFe_2O_4	01-071-4949	100	8
	MnFeEG	MnFe_2O_4	01-071-4949	100	8
400 °C	MnFe	$\text{Mn}_{0.176}\text{Fe}_{1.824}\text{O}_3$	04-011-9587	77	16
		MnFe_2O_4	01-071-4949	5	3
		MnO_2	03-065-2821	18	8
	MnFePVA	MnFe_2O_4	01-071-4949	100	4
	MnFePD	MnFe_2O_4	01-071-4949	100	8
	MnFeEG	MnFe_2O_4	01-071-4949	100	9
500 °C	MnFe	$\text{Mn}_{0.176}\text{Fe}_{1.824}\text{O}_3$	04-011-9587	71	16
		MnFe_2O_4	01-071-4949	8	4
		MnO_2	03-065-2821	21	8
	MnFePVA	MnFe_2O_4	01-071-4949	83	8
		$\text{Mn}_{0.176}\text{Fe}_{1.824}\text{O}_3$	04-011-9587	17	3
	MnFePD	MnFe_2O_4	01-071-4949	60	8
		$\text{Mn}_{0.176}\text{Fe}_{1.824}\text{O}_3$	04-011-9588	30	10
	MnFeEG	$(\text{Fe}_{0.42}\text{Mn}_{0.58})_2\text{O}_3$	01-074-981	10	16
700 °C	MnFe	MnFe_2O_4	01-071-4949	100	9
		$\text{Mn}_{0.176}\text{Fe}_{1.824}\text{O}_3$	04-011-9588	60	38
	MnFePVA	$(\text{Fe}_{0.42}\text{Mn}_{0.58})_2\text{O}_3$	01-074-9811	40	27
		$\text{Mn}_{0.176}\text{Fe}_{1.824}\text{O}_3$	04-011-9588	46	52
	MnFePD	$(\text{Fe}_{0.42}\text{Mn}_{0.58})_2\text{O}_3$	01-074-9811	54	48
		$\text{Mn}_{0.176}\text{Fe}_{1.824}\text{O}_3$	04-011-9588	58	46
	MnFeEG	$(\text{Fe}_{0.42}\text{Mn}_{0.58})_2\text{O}_3$	01-074-9811	42	34
		$\text{Mn}_{0.176}\text{Fe}_{1.824}\text{O}_3$	04-011-9588	47	34

Imaginile SEM ale pulberilor de ferită de mangan obținute la 400 °C sunt prezentate în figura 13. Pulberea obținută fără polioli are o morfologie eterogenă fără structură bine definită (fig. 13a). Pulberile obținute cu polioli care conțin ferită de mangan ca fază cristalină unică constau în nanoparticule fine, cvasi-sferice, până la 10 nm în cazul probelor MnFePVA (fig. 13b) și MnFeEG (fig. 13d). În cazul probei MnFePD (fig. 14c) particulele sunt mai mari în dimensiune (până la 20 nm).

Imaginile SEM ale pulberii MnFePVA calcinate la 500 °C și 1000 °C (figura 13 e, f) arată că, datorită naturii fine a particulelor, sinterizarea începe chiar și la 500 °C, când se obține o masă poroasă. Procesul de sinterizare este mai avansat la 1000 °C.

Toate pulberile de ferită de mangan au prezentat proprietăți magnetice. Comportamentul magnetic al pulberilor obținute a arătat o scădere semnificativă a magnetizării de saturație, cu creșterea temperaturii de calcinare peste 400 °C, datorită descompunerii feritelor de mangan în faze nonmagnetice. Pulberea MnFePVA obținută la 400 °C a prezentat un comportament superparamagnetic, confirmând natura fină a nanoparticulelor de ferită. Valoarea mică (16 emu g^{-1}) a magnetizării atinsă la un câmp de 5 kOe este de asemenea o consecință a dimensiunii reduse a nanoparticulelor de ferită [100]. Cu toate acestea, această valoare a magnetizării prin saturație este suficient de mare pentru a asigura posibilitatea separării magnetice a pulberii dintr-o suspensie în soluție apoasă, cu un magnet normal.

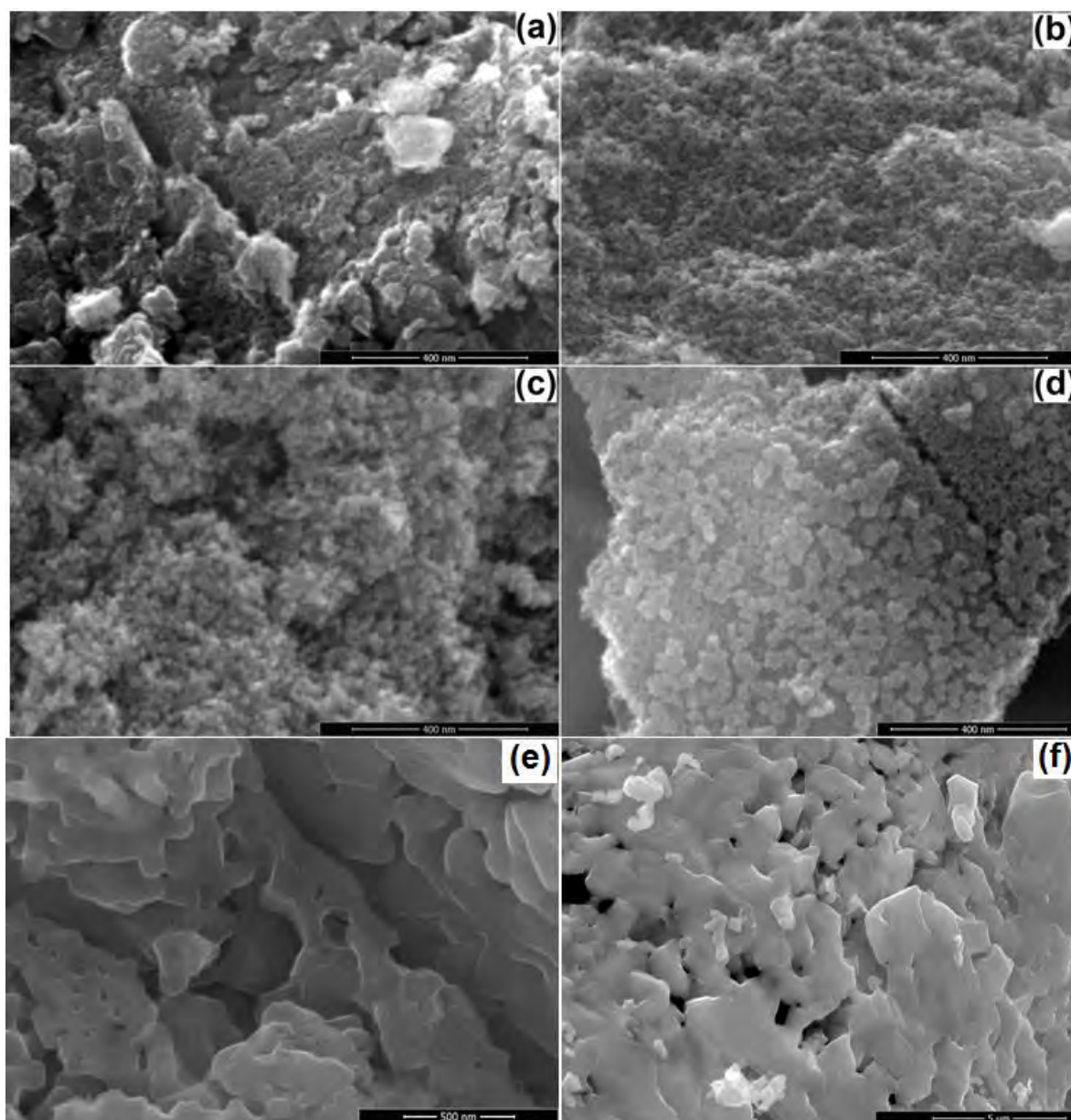


Fig. 13 SEM images of manganese ferrite powders, obtained at 400 °C: (a) MnFe; (b) MnFePVA; (c) MnFePD; (d) MnFeEG and of MnFePVA annealed at (e) 500°C and (f) 700°C

Concluzii

- Ferita de mangan MnFe_2O_4 nanopulbere a fost obținută cu succes printr-o metodă de sinteză facilă bazată pe reacția redox între azotații de mangan (II) și fier (III) și diferiți poliolii, cu formarea intermediară a precursorilor de tip carboxilat.
- Interacțiunea redox a amestecului de azotați de mangan (II) și de fier (III) cu poliolii studiați a fost evidențiată în curbele TG/DTA corespunzătoare.
- Descompunerea termică completă a precursorului până la 300 °C permite feritei de mangan nanocristalină.
- Dintre poliolii studiați, etilenglicolul asigură stabilizarea feritei de mangan până la 500°C, în timp ce PVA asigură formarea unor nanoparticule mai fine de ferită.

I.2.1.3. Utilizarea unui amestec de polioli. Sinteza feritei de nichel nanocristalină

Ferita de nichel, NiFe_2O_4 , este unul dintre cele mai importante ferite spinelice, prezentând proprietăți atractive pentru utilizarea în aplicații ca senzori de gaz, fluide magnetice, catalizatori, sisteme de stocare magnetică, materiale fotomagnetice, imagistică prin rezonanță magnetică, dispozitive de eliberare a medicamentelor specifice locului și dispozitive cu microunde [116]. Ferita de nichel stoichiometrică este considerată a fi un semiconductor de tip n și poate prezenta comportament paramagnetic, superparamagnetic sau ferimagnetic în funcție de dimensiunea și morfologia particulelor [117]. De asemenea, este cunoscut faptul că toate feritele prezintă proprietăți fizice și chimice neobișnuite atunci când sunt reduse la scară nanometrică. NiFe_2O_4 este un material ferimagnetic moale, tipic, care cristalizează într-o structură de spinel complet inversă, cu toți ionii de nichel situați în golurile octaedrice și ionii de fier care ocupă goluri tetraedrice și octaedrice [118]. Mai multe studii au fost dedicate sintezei și proprietăților magnetice ale nanoparticulelor NiFe_2O_4 preparate printr-o varietate de metode chimice cum ar fi: metoda sol-gel [119], metoda coprecipitării [120], metoda microemulsiilor [18], metoda combustiei [121], metoda pirolizei [122], metoda hidrotermală [123] și descompunerea termică a precursorilor [124].

În studiul de caz prezentat în cele ce urmează am utilizat pentru sinteza feritei de nichel nanocristaline, descompunerea termică a precursorilor obținuți prin reacția redox dintre amestecul de azotați de Ni(II) și Fe(III) și polioli: PVA, 1,4 butandiol (BG) și un amestec al celor doi: PVA-BG. Ideea utilizării amestecului de polioli a pornit de la constatarea că prezența în proporție mai mare a substanțelor organice asigură obținerea unor nanoparticule mai fine de ferită cu proprietăți magnetice mai interesante. Totodată, datorită faptului că interacția cu PVA decurge la temperatură mai ridicată, am introdus un diol mai puțin utilizat, respectiv 1,4 butandiol, care să interacționeze mai ușor ca reducător cu amestecul de azotați.

Experimental

Sinteza a constat în dizolvarea cantităților corespunzătoare de azotați de Ni(II) și Fe(III) în 1,4 butandiol (pentru raportul molar BG: $\text{NO}_3^- = 0,567: 1$) sau într-un volum corespunzător de soluție apoasă de PVA 4% (pentru un raport molar PVA monomer: $\text{NO}_3^- = 0,567: 1$); în al treilea caz azotații s-au dizolvat în amestecul echimolar de BG și soluție PVA (pentru un raport molar polioli: $\text{NO}_3^- = 0,567: 1$). În cazul probei cu BG, s-a adăugat și $1,0 \text{ cm}^3$ apă distilată. Soluțiile obținute au fost încălzite cu grijă în etuvă până la 160°C , când a avut loc o reacție redox între azotații metalici și polioli, formând produse de oxidare pufoase, cu aspect spongios, utilizate în continuare (după mojarare) ca precursori pentru ferita de nichel. Precursorii sintetizați au fost caracterizați prin analiză termică și spectroscopie FTIR. Prin descompunerea termică controlată a precursorilor la 290°C , s-a obținut o pulbere magnetică care a fost calcinată în continuare la temperaturi diferite. Pulberile obținute au fost caracterizate prin difractometrie cu raze X, spectrometrie FT-IR, suprafață specifică și măsurători magnetice.

Analiza termică a fost efectuată pe un Derivatograf MOM Budapest 1500D. Încălzirea a fost realizată în atmosferă statică de aer, până la 500°C , cu o viteză de încălzire de 5°C min^{-1} , pe plăci din Pt utilizând ca material inert material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pulberile sintetizate au fost caracterizate prin spectrometrie FT-IR cu un spectrometru Shimadzu Prestige FT-IR, în pastile de KBr, în intervalul $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Analiza fazelor cristaline a fost realizată cu ajutorul difractometrului D8 Advance-Bruker AXS, utilizând radiația Mo- K_α ($\lambda_{\text{Mo}} = 0,7093 \text{ \AA}$). Imaginile SEM au fost înregistrate pe un microscop Quanta 3D FEG (FEI), în timp ce microscopia TEM a fost efectuată pe un microscop JEOL JEM 1010. Măsurătorile magnetice pe pulberi au fost efectuate la temperatura camerei sub câmpuri magnetice aplicate AC (50 Hz) cu amplitudini de până la 160 kA/m . Măsurătorile de suprafețe specifice, au fost efectuate pe un aparat Micromeritics ASAP-2020.

Rezultate și discuții

Precursorul FeNiBG (fig.14a) se descompune termic în două etape exoterme suprapuse, cu maxime pe curba DTA la 230 °C și 360 °C. Descompunerea termică se finalizează până la 400 °C, formând sistemul oxidic corespunzător, care prezintă proprietăți magnetice. În acest caz, reacția redox nu este pusă în evidență (printr-un proces exoterm cu pierdere de masă sub 200 °C), datorită faptului că s-a finalizat în urma tratamentului termic la 160 °C. În cazul precursorului FeNiPVA (fig.14b) sunt înregistrate două efecte exoterme separate asociate cu două pierderi de masă: una la 170 °C, corespunzătoare reacției redox neterminată dintre ionii NO_3^- și PVA, cealaltă la 300 °C, corespunzătoare descompunerii termice a precursorului format. Descompunerea termică se finalizează până la 300 °C, ducând la o pulbere magnetică (probabil ferită de nichel). Precursorul FeNiBGPVA (fig. 14c), se descompune termic într-un interval mai larg: 150-350 °C, conducând la 350 °C la o pulbere magnetică. Nici în acest caz nu este pusă în evidență interacția redox, probabil datorită faptului că este prezent BG care inițiază reacția redox la temperaturi mai joase.

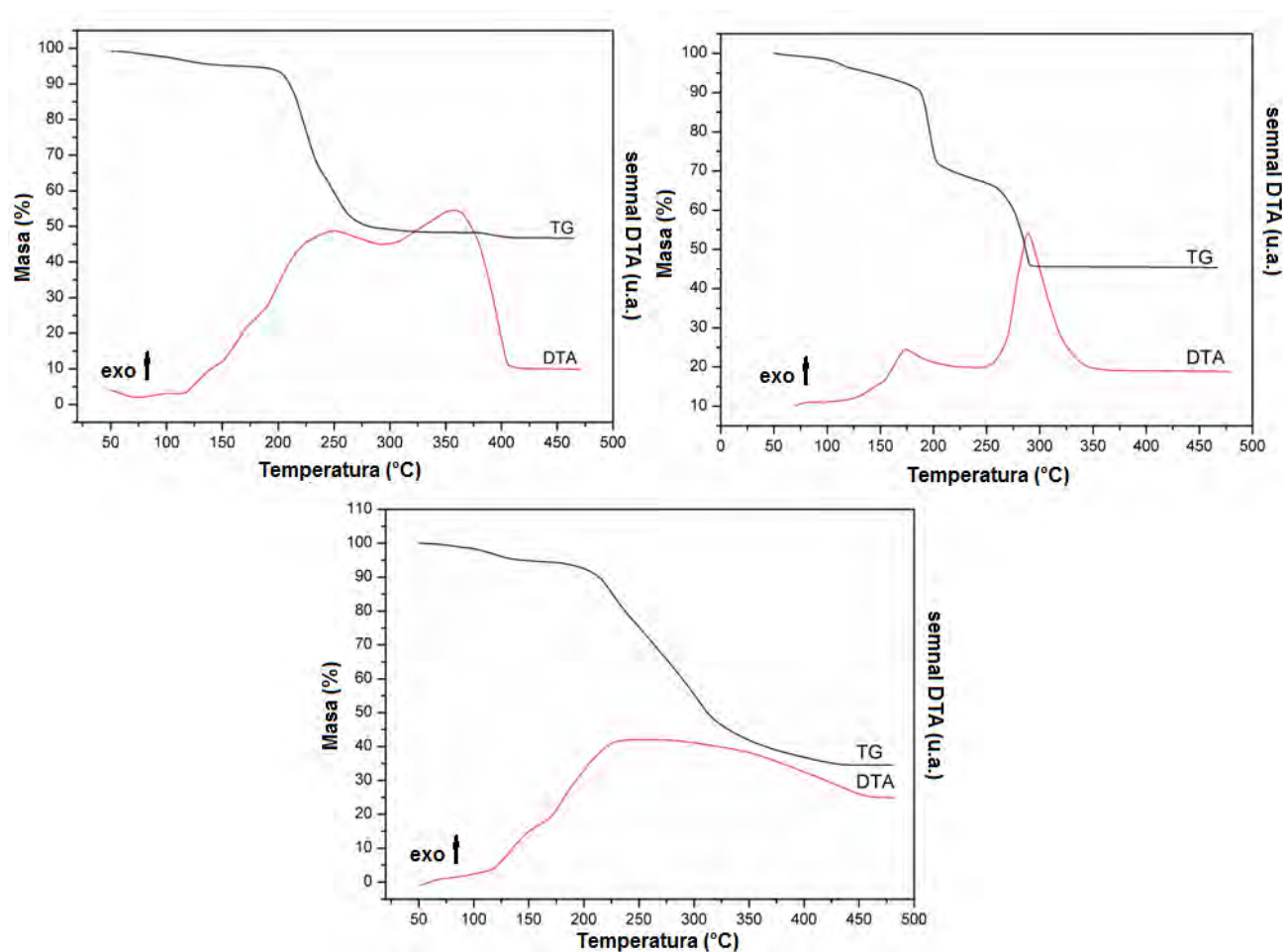


Fig.14 Curbele TG/DTA ale precursorilor obținuți la 160°C: (a) FeNiBG, (b) FeNiPVA, și (c) FeNiPVABG

Spectrele FT-IR ale precursorilor obținuți la 160 °C (fig. 15a) evidențiază prezența în toate cazurile la $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ a benzilor caracteristice vibrațiilor de întindere simetrice și asimetrice ale grupărilor COO^- [125] formate prin oxidarea grupărilor C-OH din polioli și coordonate la ionii metalici. În cazul precursorilor cu PVA (FeNiPVA și FeNiPVABG), în acest interval apare o bandă situată la $\sim 1425 \text{ cm}^{-1}$, atribuită vibrațiilor modului de deformare simetrică a legăturilor C-H [126].

Prin tratamentul termic la 300 °C numai FeNiBG și FeNiPVABG se descompun termic complet conducând la formarea feritei de nichel, evidențiată prin cele două benzi de la 680 cm⁻¹ și 400 cm⁻¹, la această temperatură scăzută. Precursorul FeNiPVA nu este complet descompus la 300 °C; există câteva benzi reziduale la 1342 cm⁻¹, 1485 cm⁻¹ și 1614 cm⁻¹, dar și o bandă la 680 cm⁻¹, caracteristică vibrațiilor legăturilor M-O. Rezultă că prezența butandiolului promovează formarea feritei de nichel, probabil datorită formării anionilor carboxilat mai scurți care coordonează ionii Fe(III) și Ni(II) și se descompun termic la temperaturi mai scăzute, favorizând formarea feritei la temperaturi mai joase (începând cu 300 °C).

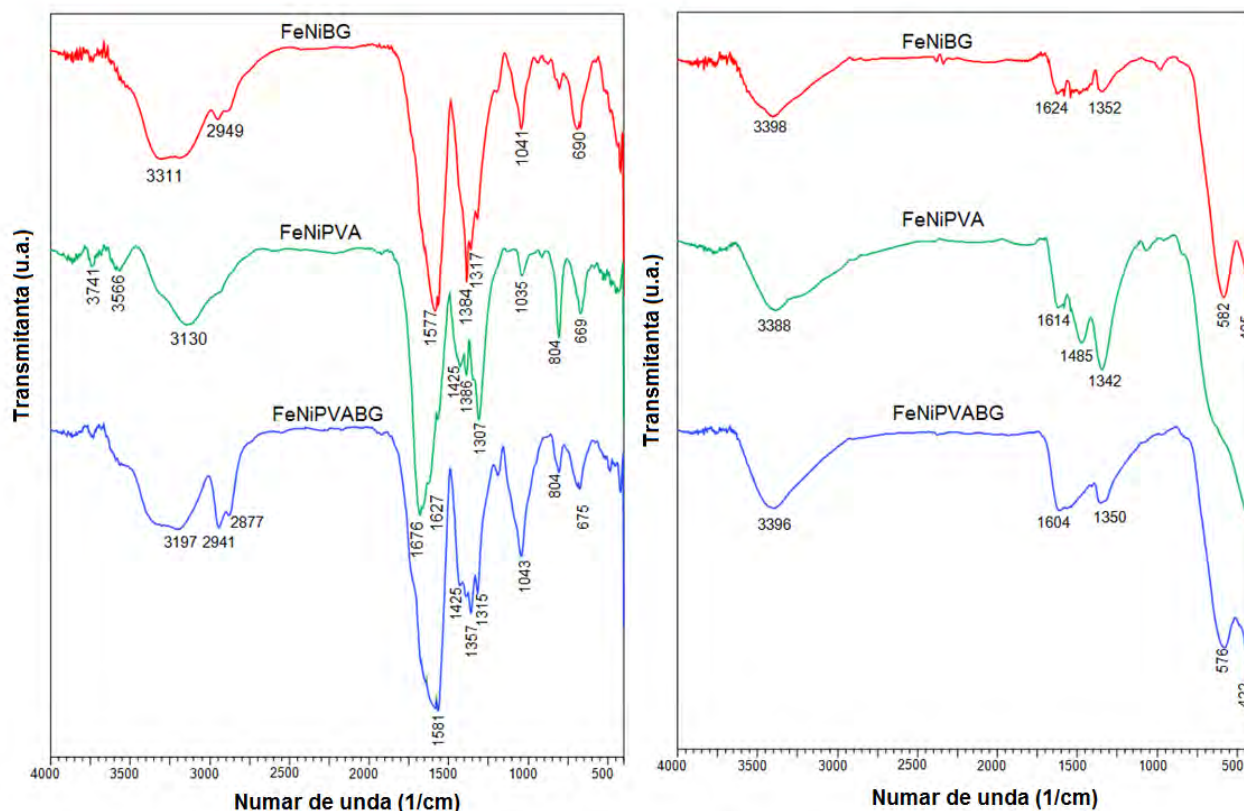


Fig. 15 Spectrele FTIR ale precursorilor sintetizați la 160°C (a) și ale pulberilor calcinate la 300°C (b)

Pentru a obține pulberile de ferită de nichel nanocristalină, precursorii au fost mai întâi descompuși la 350 °C (când toți cei trei precursori se descompun complet), apoi calcinați la temperaturi mai ridicate. Prin calcinarea produselor de descompunere pentru 3 ore la 500 °C, 700 °C și 1000 °C, s-au obținut pulberi de ferită de nichel cristalizate cu proprietăți magnetice caracteristice. Difractogramele RX ale pulberilor calcinate la temperaturi diferite, obținute din cei trei precursori, sunt prezentate în figura 16 (a, b, c). Toate difractogramele RX evidențiază prezența unei faze spinelice de ferită de nichel (JCPDS nr. 86-226725 [92]), ca fază cristalină unică. Gradul de cristalizare este scăzut la 350 °C, dar crește semnificativ cu temperatura de calcinare.

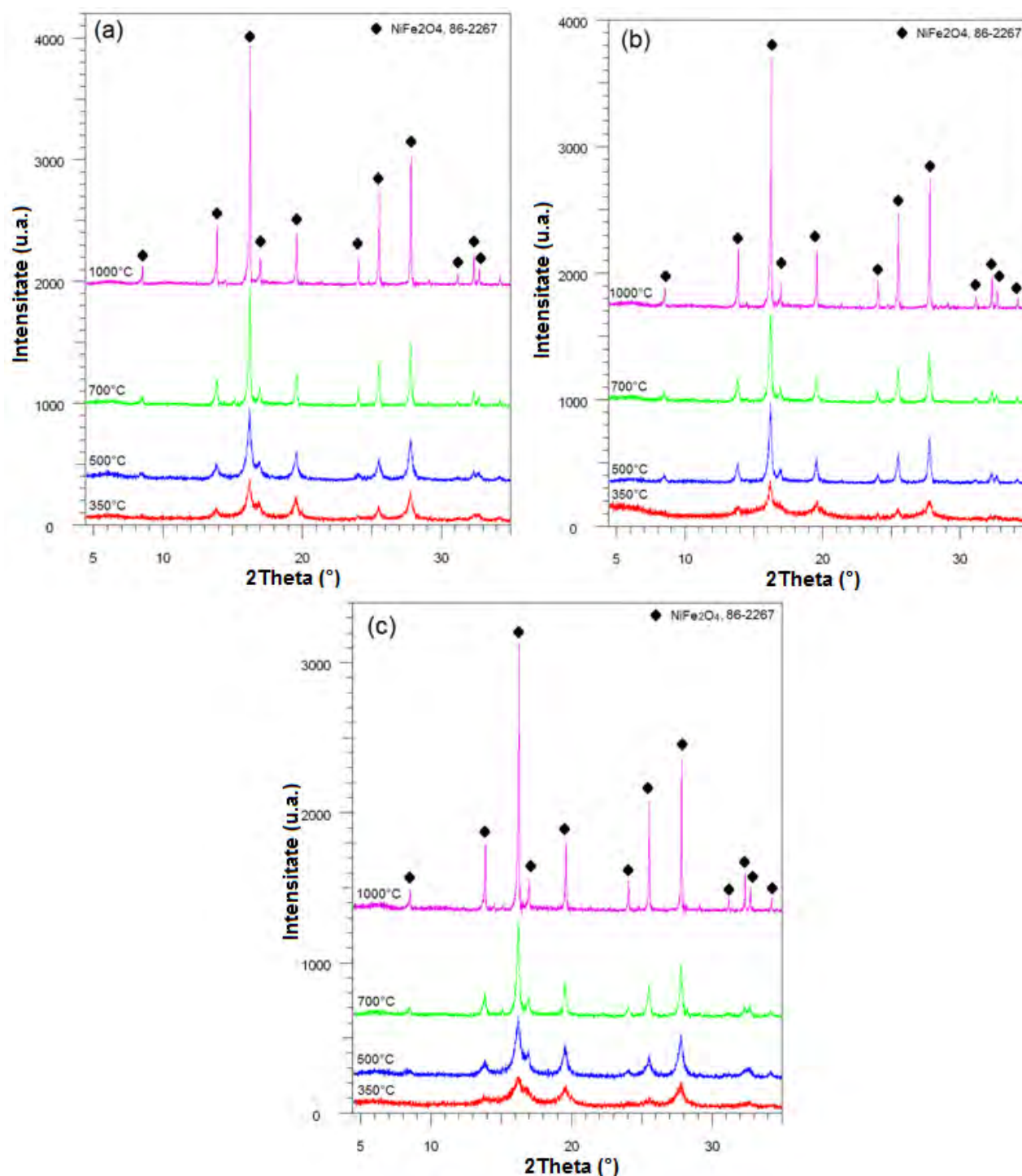


Fig. 16 Difractogramele RX ale pulberilor calcinate la diferite temperaturi:
(a) FeNiBG; (b) FeNiPVA și (c) FeNiPVABG

Natura fină a nanoparticulelor de ferită este evidentă din imaginile SEM (fig. 17). În cazul pulberilor obținute la 700 °C (fig. 17 a, b și c), toate probele constau în agregate micrometrice de nanoparticule omogene, cvasisferice, fine, cu dimensiuni similare, în jur de 50 nm, ușor mai mari pentru pulberile obținute din precursorul FeNiPVA (fig. 18b), posibil datorită acoperirii nanoparticulelor cu un film de carbon rezidual. O tendință de sinterizare timpurie este vizibilă în acest caz. Este de remarcat că, în cazul pulberii obținute din precursorul FeNiPVABG (fig. 17 c),

sunt prezente micro-agregate poroase de nanoparticule de ferită de nichel, sugerând o suprafață specifică mai mare. Concluziile studiului de microscopie SEM au fost confirmate și prin microscopia TEM (fig. 18 (a, b, c)).

Pulberile obținute prin calcinarea precursorilor la 500 °C au fost caracterizate și prin măsurători de suprafețe specifice (metoda BET). Valorile rezultate au confirmat o suprafață specifică mai mare în cazul pulberii obținute din precursorul FeNiPVABG ($S_{\text{BET}} = 42,0 \pm 0,3 \text{ m}^2/\text{g}$) comparativ cu pulberea obținută din precursorul FeNiPVA ($S_{\text{BET}} = 26,1 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$).

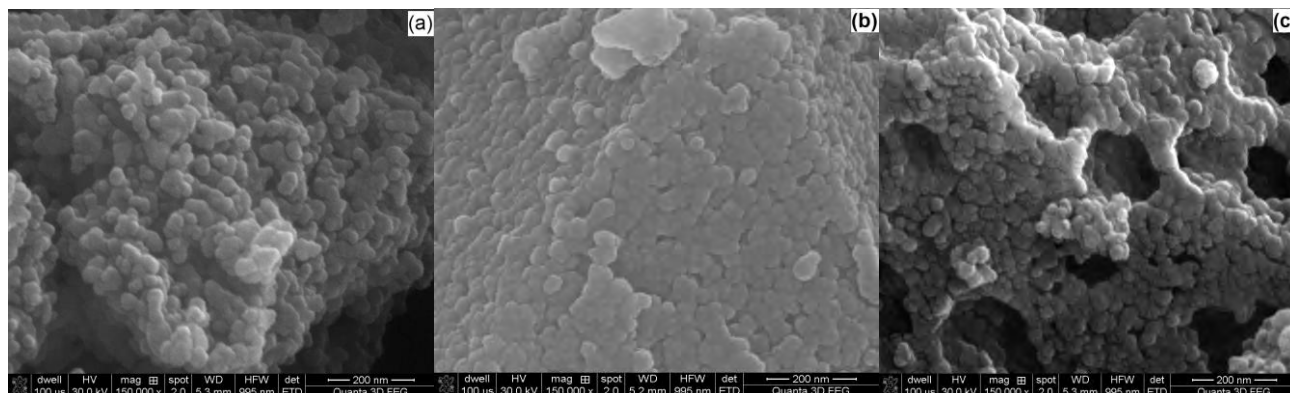


Fig.17 Imaginile SEM ale pulberilor de NiFe_2O_4 obținute la 700 °C a) FeNiBG; b) FeNiPVA; c) FeNiPVABG

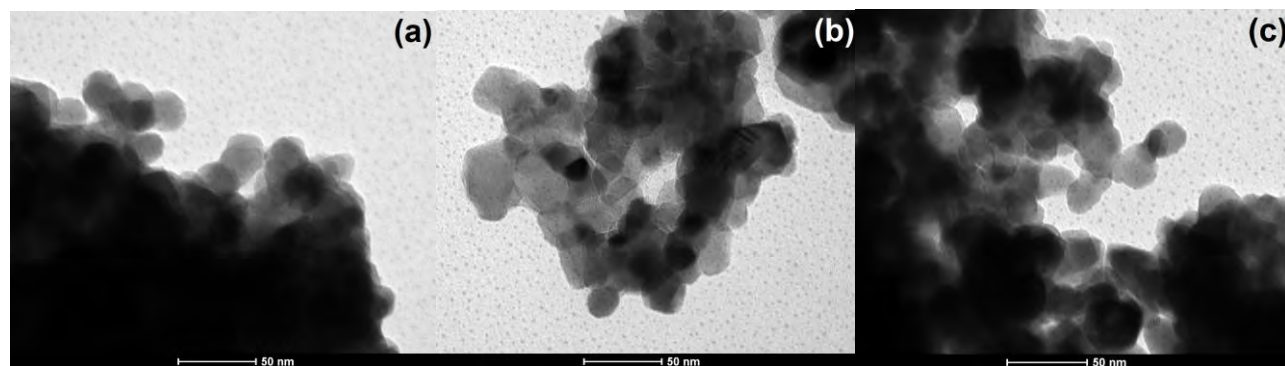


Fig.17 Imaginile TEM ale pulberilor de NiFe_2O_4 obținute la 700 °C a) FeNiBG; b) FeNiPVA; c) FeNiPVABG

Proprietățile magnetice (magnetizarea de saturație și câmpul coercitiv) ale pulberilor sintetizate sunt prezentate în tabelul 3. Curbele de magnetizare ale pulberilor obținute la 700 °C sunt prezentate în figura 19. Se poate observa că valorile magnetizării de saturație scad ușor cu creșterea conținutului organic în precursor, probabil datorită mărimii particulelor mai mici și eventualei prezențe a carbon rezidual, nemagnetic. Valorile magnetizării de saturație cresc în mod semnificativ cu temperatura de calcinare (după cum rezultă din datele obținute pentru proba FeNiPVABG). Câmpul coercitiv crește semnificativ cu creșterea temperaturii de calcinare de la 500 °C la 700 °C, probabil datorită creșterii dimensiunii nanoparticulelor. Cu creșterea temperaturii de calcinare la 1000 °C, magnetizarea de saturație crește la 47 emu/g, apropiindu-se de valoarea caracteristică materialului compact (55 emu/g), datorită procesului de sinterizare.

Conform literaturii de specialitate [127], valoarea M_s crește și valoarea H_c scade cu creșterea cristalinității feritei de nichel; astfel, valoarea mai mare a saturației și coercitivitatea mai mică a probei NiFe_2O_4 sintetizate la 1000 °C se datorează cristalinității superioare.

Tabel 3. Proprietățile magnetice ale pulberilor de ferită de nichel

Precursor	Temperatura /°C	Ms/emu/g	Hc /Oe
FeNiBG	700	38	340
FeNiPVA	700	35	320
FeNiPVABG	700	31	400
FeNiPVABG	500	17	240
FeNiPVABG	1000	47	180

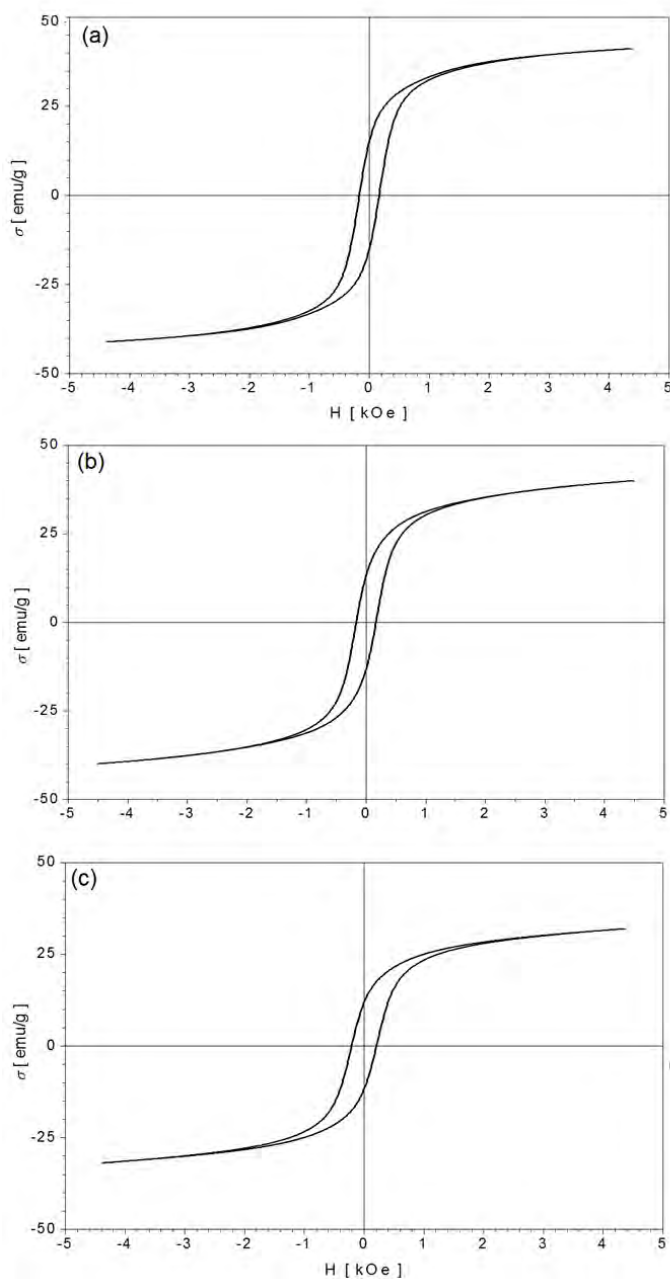


Fig. 19 Curbele de magnetizare ale pulberilor calcinate la 700°C: (a) FeNiBG; (b) FeNiPVA; (c) FeNiPVABG

Concluzii

- Ferita de nichel nanocristalină a fost sintetizată cu succes prin descompunerea termică a precursorilor organici obținuți prin reacția redox dintre polioli studiați și amestecul de azotați metalici.
- S-au folosit doi polioli: alcool polivinilic și pentru prima dată în sinteza feritei de nichel 1,4-butandiol; în al treilea caz a fost utilizat un amestec de 1,4-butandiol cu alcool polivinilic.
- Toți precursorii s-au descompus până la 350 °C conducând la ferita de nichel slab cristalizată. Prin tratarea termică a pulberilor la temperaturi mai ridicate s-a obținut ferita de nichel nanocristalină, formată din nanoparticule sferice de circa 50 nm la 700 °C.
- Utilizarea amestecului de 1,4-butandiol și alcool polivinilic, a condus la o pulbere mai fină, cu o suprafață specifică mai mare. În cazul pulberii de ferită de nichel obținută cu PVA sinterizarea a avut loc la 1000 °C, vizibilă chiar și la 700 °C.
- Proprietățile magnetice ale pulberilor de ferită de nichel obținute la 700 °C depind de natura precursorului, datorită morfologiei diferite a pulberilor.

I.2.2. Metoda sol-gel modificată: o combinație a metodei sol-gel clasice cu metoda descompunerii termice a precursorilor. Sinteza compozitelor MFe_2O_4/SiO_2

Particulele de dimensiuni nanometrice prezintă proprietăți chimice și fizice unice, comparativ cu materialul compact. Aplicațiile moderne ale diferitelor tehnologii necesită nanomateriale cu un control mai bun asupra mărimii particulelor și a proprietăților acestora. Materialele compozite sunt ideale din acest punct de vedere, combinând fazele cristaline, amorfă și polimerice pentru a îmbogăți și îmbunătăți proprietățile materialului final [128]. Materialele nanocompozite formate din nanoparticule de oxizi metalici simpli sau micști încorporate în matrice amorfă prezintă proprietăți mai interesante, în special în ceea ce privește proprietățile magnetice, electrice și catalitice [129].

Proprietățile nanocompozitelor constituite din particule oxidice dispersate într-o matrice inertă, depind în mod semnificativ de dimensiunea și distribuția mărimii particulelor, dar și de morfologia și porozitatea matricei. Sinteza sol-gel este o tehnică de succes în obținerea nanocompozitelor datorită controlului avansat asupra compoziției, purității, omogenității, mărimii și proprietăților nanoparticulelor dispersate [130]. În general, procesul sol-gel are la bază hidroliza și condensarea alcoxizilor de siliciu, cei mai utilizați fiind tetraetilortosilicatul (TEOS), respectiv tetrametilortosilicatul (TMOS), însă în ultimul timp se utilizează numeroși derivați ai acestora. Nanoparticulele oxidice ce se dorește a fi înglobate în matricea de silice sunt fie dispersate ca atare în solul inițial, fie generate în timpul tratamentului termic al compozitei prin descompunerea termică a unor precursori introduși inițial în sistemul TEOS- H_2O - C_2H_5OH . Există posibilități, datorită suprafeței mari a interfeței dintre particulele dispersate și matricea de silice, ca în timpul tratamentului termic să aibă loc interacțiunea celor două componente, conducând la formarea, la temperatură ridicată, dar în cantități mici, a fazei secundare M_2SiO_4 corespunzătoare [131].

Au existat raportări în literatura de specialitate cu privire la diferite variante ale metodelor de sinteză sol-gel care implică diferiți precursori incluzând diferiți polioli ca propandiolul [132]. Prezența acestor aditivi organici, în special a celor cu molecule mari ca polimerii, influențează morfologia și porozitatea matricei, precum și formarea nanoparticulelor dispersate, datorită carbonului rezidual care creează un mediu reducător [133, 134].

Metoda sol-gel modificată a fost introdusă pentru prima oară de echipa de cercetare din care am făcut parte, în timpul activității mele de cercetare din cadrul stagiului de doctorat. Această metodă sol-gel modificată constă în introducerea de dioli cum ar fi etilenglicol, 1,2-propandiol sau

1,3-propandiol [135] în solul TEOS - H_2O - C_2H_5OH , alături de azotații de metale. S-a constatat că, în afară de rolul lor ca agent reducător în interacțiunea cu azotații metalici, diolul interacționează de asemenea cu matricea de silice, conducând la formarea unei matrice hibride [136]. După obținerea titlului de doctor, activitatea de cercetare în acest domeniu a continuat prin utilizarea unor polioli cu lant mai lung, cum ar fi 1,4 butandiol și alcoolul polivinilic, precum și utilizarea unor amestecuri de polioli, în vederea obținerii compozitelor MFe_2O_4/SiO_2 .

I.2.2.1 Studiul formării matricei de silice pentru înglobarea nanoparticulelor magnetice. Utilizarea amestecurilor de polioli

Datorită moleculei foarte mari, alcoolul polivinilic afectează într-o măsură semnificativă proprietățile matricei de silice, astfel încât primul obiectiv al cercetărilor a fost studiul efectului PVA asupra structurii matricei de silice și a morfologiei acesteia. PVA este un polimer sintetic biocompatibil, cu un număr mare de grupe hidroxil, care poate reacționa cu mai multe grupuri funcționale, ceea ce face posibilă o serie de modificări prin grefare și reacții de reticulare ale lanțului polimeric [128, 129]. Metoda reticulării chimice poate fi utilizată pentru crearea sau modificarea de polimeri cu stabilitate mecanică, termică și chimică îmbunătățită [129]. Hidrogelurile de PVA au atras atenția deosebită datorită solubilității lor în apă și datorită proprietăților biocompatibile (non-toxice, non-carcinogene) și biodezive. Majoritatea polimerilor solubili în apă au fost utilizați ca reactivi pentru procesele fizice sau chimice de reticulare [130]. Hibrizii organici și anorganici care combină caracteristicile polimerilor organici cu cele ale polimerilor anorganici conduc la noi materiale de înaltă performanță sau materiale funcționalizate, care vor prezenta avantajele celor două componente. Hibrizii PVA/ SiO_2 au fost obținuți din geluri PVA/TEOS utilizând agenți de reticulare ca glutaraldehidă [131] și acid sulfosuccinic [132]. Alte studii au evidențiat faptul că în gelurile hibride PVA/TMOS [133] și PVA/TEOS [134] se pot realiza legături reticulare de natură fizică și chimică prin reacții de eterificare între grupările Si-OH (din lanțul siloxanic) și grupările C-OH (din PVA). Luând în considerare toate aceste constatări, putem presupune că, în timpul procesului de polimerizare în prezența TEOS, poate apărea un proces de reticulare, conducând la polimeri hibridi organic - anorganici.

Astfel, am extins cercetările pentru a studia evoluția gelurilor hibride PVA-TEOS ca atare și în prezența 1,3-propandiolului, pentru a stabili posibila interacțiune între diol și polimerul organic, respectiv anorganic și efectul acestor interacțiuni asupra proprietăților finale ale matricei hibride PVA-silice și matricei finale de silice. Rezultatele prezentate în acest subcapitol au fost publicate în lucrarea: Silica matrices for embedding of magnetic nanoparticles, publicată în Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012 [41].

Experimental

În vederea sintezelor s-a preparat o soluție PVA de concentrație 4% (procente de masă) prin dizolvarea PVA în apă distilată fierbinte și agitare energetică la 90 °C, utilizând un agitator magnetic. După dizolvarea totală a polimerului, soluția a fost acidulată cu HNO_3 concentrat, în picături, până la pH = 3. Soluția de PVA 4% a fost utilizată pentru sinteza hidrogelului de PVA, și a hibrizilor PVA/TEOS, PVA/PD/TEOS. Hibrizii au fost preparați prin adăugarea masei corespunzătoare a soluției PVA la soluția TEOS- H_2O -EtOH (pentru gelul hibrid PVA/TEOS) sau la soluția TEOS- H_2O -PD-EtOH (pentru gelul hibrid PVA/PD/TEOS) sub agitare energetică cu un agitator magnetic. Rapoartele molare ale reactanților pentru fiecare probă sunt prezentate în tabelul 4. Solurile obținute au fost lăsate să gelificeze la temperatura camerei în recipiente acoperite. După gelifiere, hibrizii obținuți au fost caracterizați prin analiză termică, spectrometrie FT-IR și microscopie SEM.

Analiza termică a fost realizată cu o termobalanță Diamond Perkin Elmer. Experimentele s-au efectuat în aer, în intervalul de temperatură 20 °C - 500 °C, cu o viteză de încălzire de 10 °C.min⁻¹, folosind ca referință α -Al₂O₃. Spectrometria FT-IR a fost efectuată pe un dispozitiv Perkin Elmer Spectrum 100 în domeniul 650 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹, folosind tehnica U-ATR. Compoziția de fază a pulberilor a fost determinată prin XRD utilizând un sistem Bruker D8 Advance (radiație monocromatică Mo-K α) care funcționează la 40 kV și 40 mA. Microscopia TEM a fost efectuată pe un microscop JEOL JEM 1010.

Tabel 4. Raportul molar al reactanților pentru obținerea gelurilor

Tabel 4. Raportul molar al reactanților pentru obținerea gelurilor						
Proba	Cantitate/mol		Raport molar			
	TEOS	PD	PVA	[C-C] unit	H ₂ O	TEOS:PD:PVA([C-C])
			PVA			
PVA	-	-	1.217·10 ⁻⁵	0.0166	1.11	0:0:1
TEPVA	0.0166	-	1.217·10 ⁻⁵	0.0166	1.11	1:0:1
TEPVAPD _{0.5}	0.0166	0.0083	1.217·10 ⁻⁵	0.0166	1.11	2:1:2
TEPVAPD ₁	0.0166	0.0166	1.217·10 ⁻⁵	0.0166	1.11	1:1:1

Rezultate și discuții

Pentru a evidenția posibila interacțiune dintre PVA și TEOS, în absența și în prezența 1,3-propandiolului, am studiat comparativ gelurile TEPVA și TEPVAPD (la diferite rapoarte PVA: PD) prin analiza termică și spectrometrie FT-IR. Figura 20 prezintă curbele TG, DTG și DTA ale hidrogelului PVA obținut prin gelifiere la temperatura camerei. Curba TG a acestui gel prezintă patru etape de descompunere termică, în conformitate cu comportamentul termic al PVA raportat în literatura de specialitate [78]: pierderea apei adsorbite (până la 200 °C), deshidratarea parțială a PVA cu formarea polienelor (până la 370 °C) urmată de descompunerea acestora în intervalul 370 °C - 430 °C. Reziduul carbonic arde în a patra etapă, până la 500 °C, generând pe DTA un efect exoterm ascuțit.

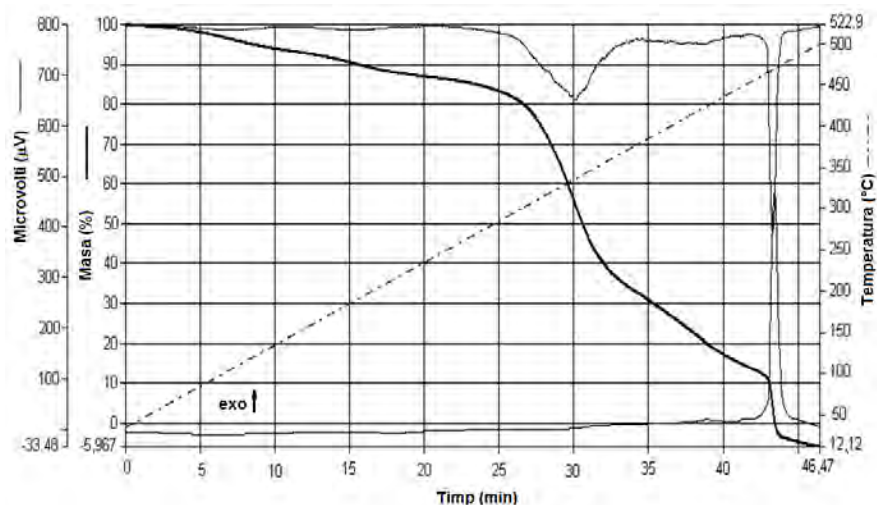


Fig. 20 Curbele TG, DTG și DTA ale gelului de PVA

Figurile 21 și 22 prezintă curbele termice TG,DTG și DTA până la 500 °C pentru gelurile TEPVA (raport molar TEOS: PVA = 1: 1) (fig. 21) și gelurile TEPVAPD uscate la 40 °C, cu raport molar diferit PD/PVA: 0,5 - TEPVA_{0,5} (fig. 22 curbele (a)), respectiv 1 - TEPVA₁ (fig. 22 curbele

(b)). Evoluția curbei termice pentru gelul TEPVA arată că descompunerea termică este departe de a fi finalizată până la 500 °C și este diferită de cea a gelului PVA. Până la 300 °C apare o pierdere de masă de 15%, datorită eliminării substanțelor volatile (apă, etanol) din porii gelurilor.

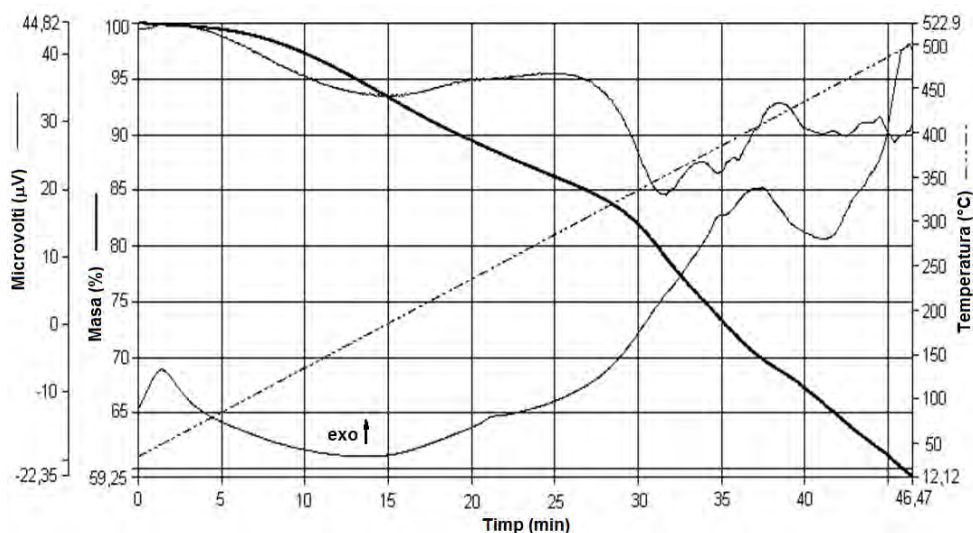


Fig. 21 Curbele TG, DTG și DTA ale gelului TEPVA uscat la 40°C

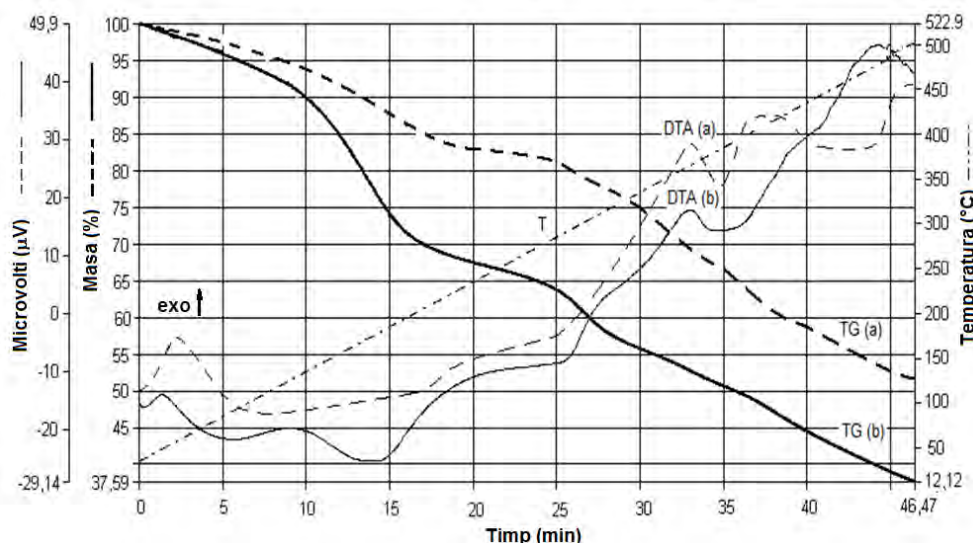


Fig. 22 Curbele TG, DTG și DTA ale gelurilor (a) TEPVAPD_{0.5} și (a) TEPVAPD₁ uscate la 40°C

În intervalul 300 °C - 450 °C are loc o pierdere de masă de 20% asociată cu un efect exoterm larg, care poate fi atribuit arderii grupărilor reziduale $-OC_2H_5$ din rețeaua de silice [137]. Un alt proces care poate apărea în acest interval de temperatură este dehidroxilarea (deshidratarea) PVA, dar mai puțin semnificativă în acest caz, probabil datorită interacțiunii grupelor C-OH ale PVA cu grupările Si-OH din rețeaua de silice, conducând la legături C - O - Si [134]. Acest fapt, împreună cu dispersia PVA în SiO_2 conduce la o creștere a stabilității termice a PVA. Astfel, până la 500 °C nu există nici un efect exoterm ascuțit caracteristic arderii lanțurilor organice ale PVA. Această ardere are loc la peste 500 °C, după cum s-a menționat anterior în literatură [29]. Adăugarea PD în sistemul TEOS-PVA (fig. 22) duce la o anumită schimbare a comportamentului termic al gelurilor. Astfel, pierderea de masă înregistrată până la 250 °C crește datorită volatilizării parțiale a 1,3PD

liber ($T_f = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$) împreună cu celelalte substanțe volatile, generând un efect endoterm larg pe curba DTA în acest interval de temperatură. O altă schimbare, mai vizibilă în cazul unui conținut mai mare de PD (fig. 22 curbele (b)) este pierderea de masă clară de $\sim 10\%$ în intervalul $250\text{--}320\text{ }^{\circ}\text{C}$ care inițiază un efect exoterm pe curba DTA, atribuit procesului de descompunere termică oxidativă a lanțului $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ legată chimic în rețeaua de silice [136].

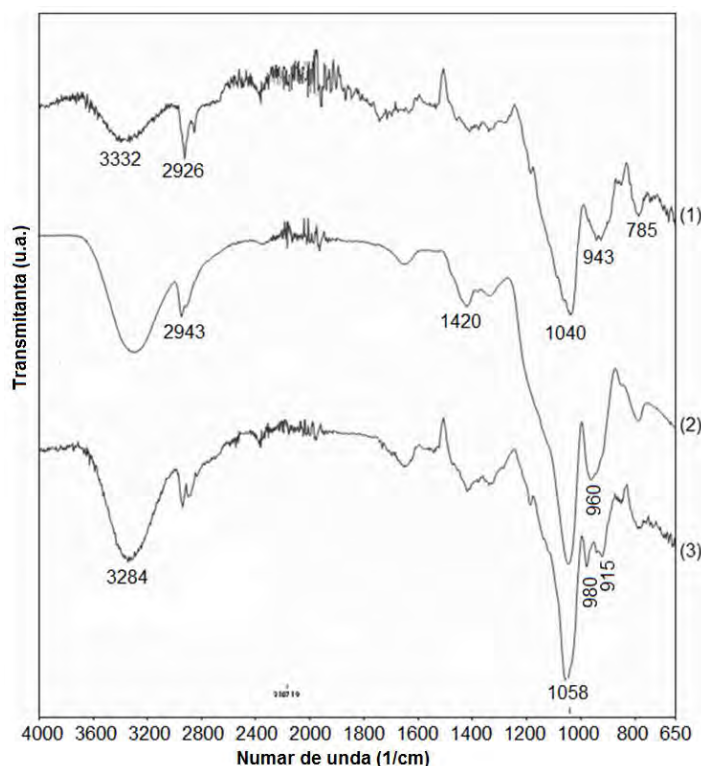


Fig.23 Spectrele FTIR ale gelurilor TEPVAPD (1), TEPVAPD_{0,5} (2) și TEPVAPD₁ (3)

Fig. 23 prezintă spectrele FT-IR ale gelurilor TEPVAPD cu raport molar PVA: PD diferit (0, 0,5 și 1) uscate la temperatura camerei. Principalele benzi caracteristice ale rețelei de silice [138] apar la: $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, $950\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ și $800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ atribuite vibrațiilor $\nu(\text{Si-O-Si})$, $\nu(\text{Si-OH})$ și $\rho(\text{Si-O-Si})$. Banda de la 3430 cm^{-1} a fost atribuită vibrațiilor legăturilor O-H de la suprafața silicei. Toate benzile atribuite hidrolizei și condensării TEOS sunt de intensitate mai mică după adăugarea de PVA. Deoarece multe din grupările silanol au condensat cu grupările hidroxil din lanțul PVA-ului pentru a forma legăturile Si-O-C, intensitatea vibrațiilor legăturilor Si-O-Si, Si-OH și O-H este scăzută și acoperită de benzile PVA, în conformitate cu literatura de specialitate [134]. Cu creșterea conținutului PD, intensitatea benzii de la $800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ caracteristică vibrațiilor $\rho(\text{Si-O-Si})$ scade, confirmând interacțiunea dintre grupările propandiolului și grupările Si-OH, conducând la un grad scăzut de condensare între grupările Si-OH. Conform literaturii, vibrațiile de întindere a legăturilor C-O-C formate ca rezultat al policondensării PVA apar la 1148 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} și 1062 cm^{-1} [139].

Pentru a evidenția omogenitatea materialului și posibila separare între faza organică și cea anorganică am tratat termic compozitele obținute la $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ și le-am analizat prin microscopie SEM și analiză elementală EDX. Datorită faptului că harta distribuției elementale pentru elementele constitutive (C, O și Si) este capabilă să demonstreze omogenitatea compozitelor, respectiv dispersia uniformă a fazei organice în faza anorganică [140], matricele hibride TEPVA (fig. 24) și TEPVAPD1 (fig. 25) tratate termic la $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ au fost caracterizate prin analiză elementală EDX. Din imaginile prezentate rezultă că fracțiunile organice sunt dispersate omogen în cadrul rețelei tridimensionale siloxanice. În imaginea de distribuție elementală pentru Si, nu pot fi văzute agregate

mari, iar uniformitatea distribuției punctelor albe indică faptul că nu există aglomerări evidente de nanoparticule de SiO_2 . Pe suprafața nanocompozitului PVA/ SiO_2 nu există aglomerări de C, datorită dispersiei omogene a PVA în rețeaua SiO_2 și legării sale chimice prin condensare cu grupe Si-OH.

Prin calcinarea hibrizilor TEPVA și TEPVAPD la 600 °C am obținut SiO_2 amorf cu mezopori fini, așa cum rezultă din imaginile SEM prezentate în figura 26 (a) și (b), împreună cu distribuțiile dimensiunii porilor.

Imaginile SEM arată că suprafața silicei conține canale omogen dispersate, formate probabil prin arderea fragmentelor organice. Aceste canale pot fi considerate ca micropori (cu diametre sub 2 nm) și ca mezopori (cu diametre mai mari). Rezultă din distribuția mărimii porilor că mezoporii sunt ușor mai mari, cu o distribuție mai largă în cazul SiO_2 obținut din gelul hibrid TEPVAPD, în timp ce în cazul TEPD porii sunt mai mici, mai apropiați de limita dintre mezopori și micropori. Se poate concluziona că prezența PVA are o influență favorabilă asupra porozității matricei de silice; astfel, prezența acestui poliol lângă TEOS în timpul gelifierii influențează în mod favorabil formarea matricei finale de silice.

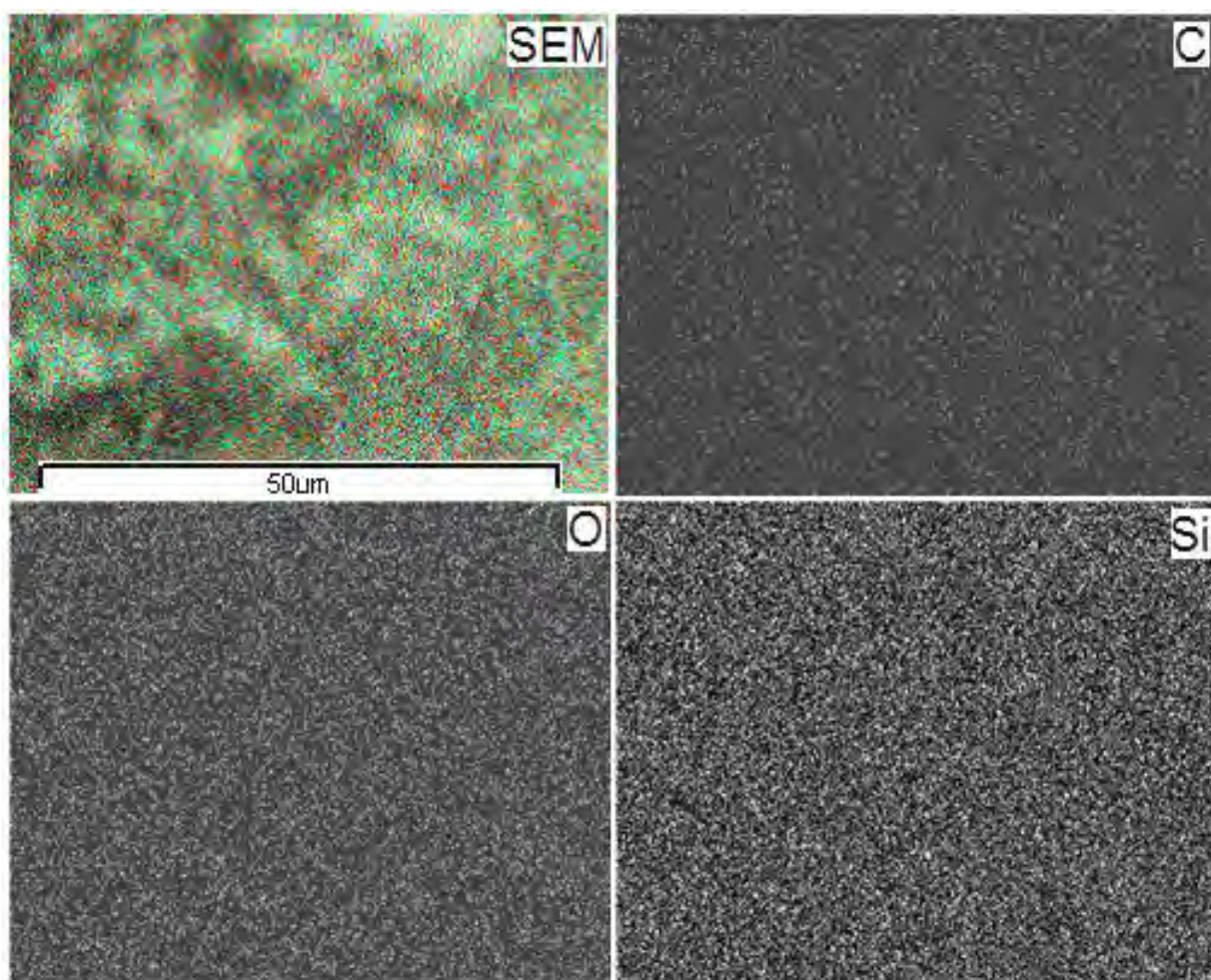


Fig.24 Distribuțiile elementale pentru C, O și Si ale nanocompozitei TEPVA obținută la 200°C

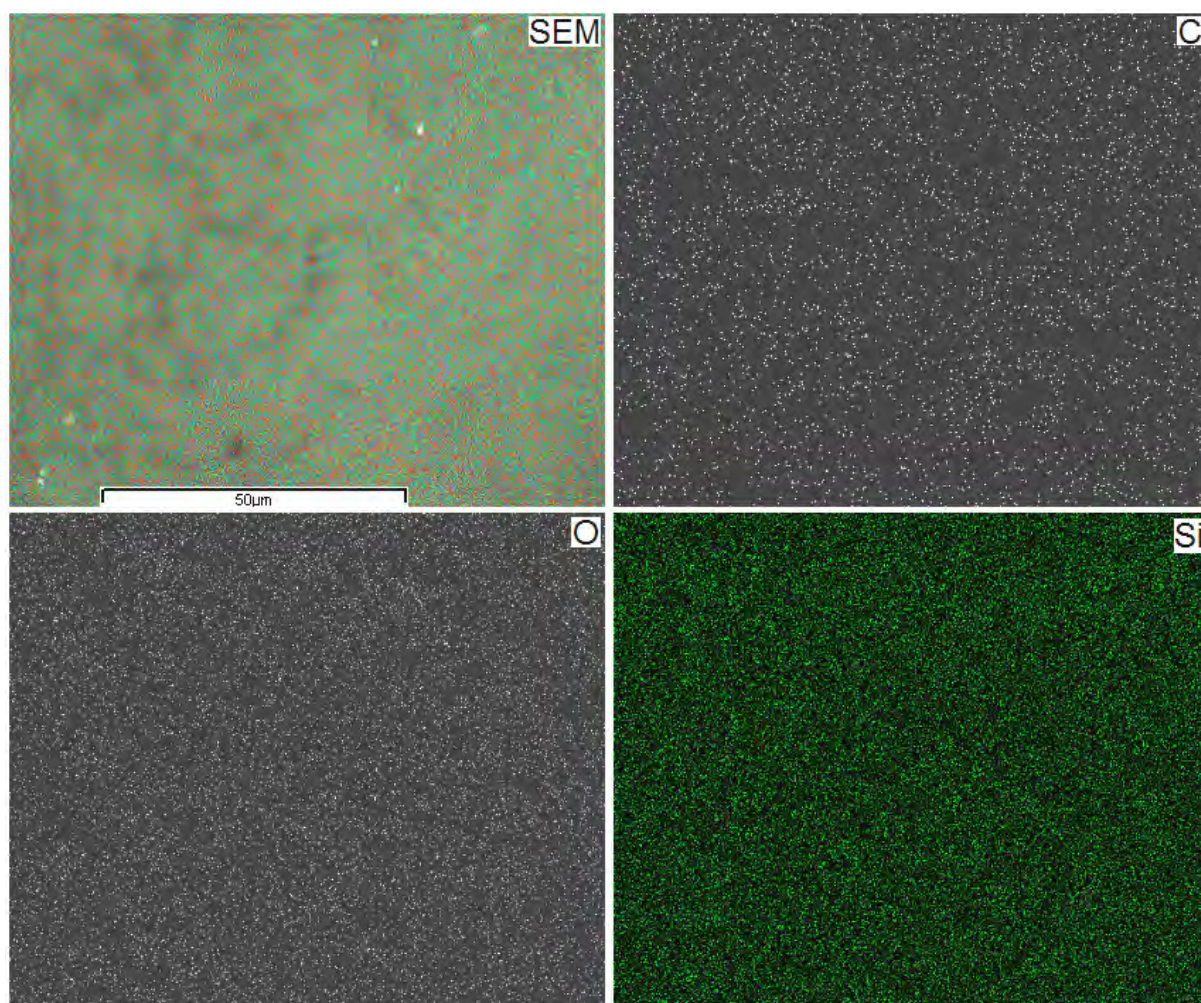


Fig. 25 Distribuțiile elementale pentru C, O și Si ale nanocompozitei TEPVAPD₁ obținută la 200 °C

Concluzii

- Prezența PVA în amestecul TEOS-1,3-propandiol în timpul gelifierii duce la formarea unui gel hibrid prin legarea chimică a grupărilor C-OH din PVA și din PD cu grupe Si-OH din rețeaua siloxanică. Aceste interacțiuni au fost evidențiate prin analiza termică și spectroscopia FT-IR.
- Analiza EDX a arătat o distribuție omogenă a fazei organice în cadrul matricei anorganice, atât pentru TEPD, cât și pentru TEPVAPD. Nu se produce nici o precipitare a PVA în timpul formării gelului, datorită legăturilor fizice și chimice dintre faza organică și cea anorganică.
- Prin descompunerea termică a gelurilor hibride s-a obținut matrice de silice mezoporoasă, cu pori mai mari în cazul gelului cu PVA și PD. Omogenitatea hibridului obținut demonstrează posibilitatea folosirii PVA în afară de azotații metalici pentru obținerea nanocompozitelor oxizi/silice.
- Dispersia uniformă a lanțurilor organice în rețeaua siloxanică este un argument bun pentru utilizarea PVA alături de azotații metalici și dioli la sinteza nanoparticulelor oxidice omogene dispersate în interiorul matricei de silice.

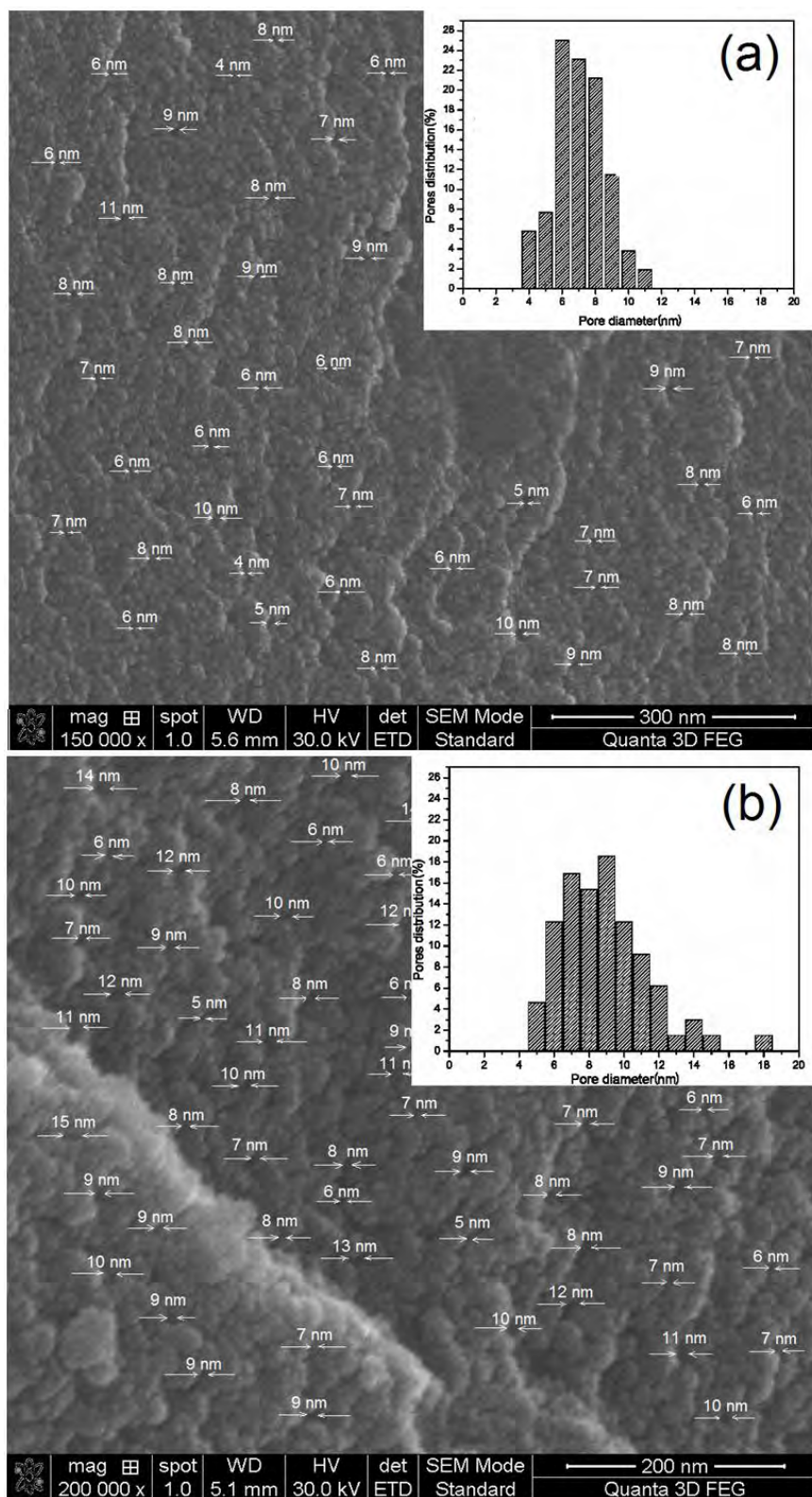


Fig. 26 Imaginile SEM și distribuția dimensiunii porilor matricei amorfe de SiO_2 obținută din (a) TEPVA și (b) TEPVAPD prin calcinare la 600°C .

I.2.2.2 Interacțiunea redox a azotaților metalici cu polioli în porii gelurilor de silice. Sinteza nanocompozitelor MFe_2O_4/SiO_2

Nanoparticulele de ferite magnetice au o tendință puternică de agregare datorită interacțiunilor magnetice dintre acestea și a reactivității mari a suprafeței nanoparticulelor. Pentru a evita creșterea nedorită a cristalitelor și agregarea particulelor, s-au adoptat diferite căi, cum ar fi dispersia particulelor în diferite matrici (rășină schimbătoare de ioni [141], polimeri [142] și silice [143, 144]), acoperirea suprafeței particulelor [145] și altele. Materialele compozite formate din particule metalice sau de oxid dispersate în matrici ceramice sau vitroase au aplicații importante în domenii precum cataliza și electronica [146]. Materialele mezoporoase formate prin sinteza $<template>$ au atras atenție sporită ca materiale potențiale pentru cataliză, separare și adsorbție [147]. Metoda coprecipitării sau metoda microemulsiilor pot fi utilizate pentru a obține nanoparticule de ferită bine încapsulate într-un înveliș de silice și izolate unele de altele, în timp ce nanoparticulele de ferită preparate prin tehnica sol-gel sunt înglobate în matricea de silice [148]. În general, tehnica sol-gel este considerată o metodă facilă de fabricare a nanoparticulelor de ferită înglobate într-o matrice de silice, asigurând un control ușor al condițiilor experimentale, o operare simplă, o dispersie omogenă și un control bun al [149].

Matricea de silice amorfă rezultată prin metoda sol-gel este o „gazdă” excelentă pentru înglobarea diferitelor tipuri de nanoparticule dispersate [146]. Tetraalcoxisilani (tetrametoxisilan - TMOS și tetraetilortosilicat - TEOS) sunt cei mai frecvenți precursori ai matricelor de silice. Hidroliza lor în soluții apoase și alte reacții de policondensare determină formarea de particule de sol, din care reticularea duce la autoorganizare într-o rețea tridimensională poroasă în vrac.

Pentru a obține ferite spinelice MFe_2O_4 înglobate în matrice de silice, am folosit o nouă variantă a metodei sol-gel modificată (inițiată în stagiul de doctorat) înlocuind diolul (etilen glicol, 1,2-propandiol, 1,3- propan diol) cu PVA sau alți polioli, respectiv utilizând amestecuri de polioli. Ca studiu de caz, va fi discutată obținerea nanocompozitelor 40% MFe_2O_4 /60% SiO_2 ($M^{II} = Zn^{II}$ și Cu^{II}) prin descompunerii termică în matricea de SiO_2 a precursorilor obținuți în reacția redox între azotații metalici și PVA. Descompunerea termică a precursorilor formați conduce la formarea unui amestec intim al celor doi oxizi într-o stare foarte reactivă, care reacționează în continuare pentru a forma sistemul spinelic încorporat în matricea de silice. Produsele de descompunere la 400 °C ale sistemului precursor/silice au fost calcinate la diferite temperaturi de până la 1000 °C pentru a studia evoluția celor două sisteme oxidice din interiorul matricei de silice. Rezultatele obținute în acest studiu au fost publicate în lucrarea: Thermal decomposition of metal nitrates PVA-TEOS gels for obtaining M(II) ferrite/silica nanocomposites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 113(1): 21-30 [45].

Experimental

Pentru obținerea gelurilor, cantitățile corespunzătoare de nitrați metalici ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ și $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $M = Zn, Cu$) pentru obținerea a 3 g de nanocompozite 40% MFe_2O_4 /60% SiO_2 s-au dizolvat în volumul corespunzător de soluție apoasă de PVA de concentrație 4% (PVA Merck, $M = 60000$ g/mol) pentru a asigura un raport molar PVA (monomer): $NO_3^- = 2: 1$. La soluțiile clare obținute s-a adăugat prin picurare soluție etanolică de TEOS (1: 1), iar amestecul s-a menținut sub agitare timp de 30 de minute, pentru ca solul să devină limpede. Soluțiile limpezi au fost lăsate să gelificeze la temperatura camerei. Gelurile clare obținute au fost uscate la 60°C, apoi au fost mojarate și încălzite treptat până la 150 °C, când a început reacția $PVA-NO_3^-$ cu emisie de oxizi de azot. Masa de reacție a fost menținută la această temperatură timp de 5 ore. Produsele solide obținute au fost mojarate, descompuse termic la 350 °C când se formează sistemul oxidic primar, apoi calcinate la 600 °C, 800 °C și 1000 °C.

Pentru a stabili evoluția sistemului oxidic cu temperatura de calcinare, s-au preparat nanocompozitele oxizi simpli/silice pentru toate metalele implicate (Zn(II), Cu(II) și Fe(III)) folosind aceeași procedură. Precursorii obținuți au fost caracterizați prin spectrometrie FT-IR și analiză termică. Produsele de calcinare au fost caracterizate prin spectrometrie FT-IR, difracție cu raze X, analiză EDX și microscopie TEM.

Analiza termică a fost efectuată pe un Derivatograf MOM Budapest din 1500D. Încălzirea a fost realizată în aer static, până la 500 °C, cu o viteză de încălzire de 5 °C min⁻¹, pe plăci Pt utilizând α -Al₂O₃ ca material inert, utilizând probe de 0,100 g. Pulberile sintetizate au fost caracterizate prin spectrometrie FT-IR cu un spectrometru Shimadzu Prestige FT-IR, în pastile de KBr, în intervalul 400-4000 cm⁻¹. Analiza fazală a fost realizată cu ajutorul difractometrului D8 Advance-Bruker AXS, utilizând radiația Mo-K α ($\lambda_{\text{Mo}} = 0,7093$ Å). Distribuțiile elementale EDX au fost înregistrate pe un microscop Quanta 3D FEG (FEI). Imaginile TEM au fost obținute utilizând un microscop Jeol-Jem 1010.

Rezultate și discuții

Conform studiilor prezentate anterior [41], prezența PVA alături de TEOS în stadiul de gelifiere conduce la formarea de geluri hibride PVA-SiO₂, influențând morfologia matricelor în timpul tratamentului termic. De asemenea, în timpul încălzirii gelurilor, interacțiunea dintre PVA și azotații metalici prezenți în geluri are loc în intervalul 100 °C – 150 °C, conducând la carboxilați de M(II) și Fe(III), precursori pentru oxizii micști urmăriți. Interacțiunea dintre PVA și azotații metalici în gelurile de silice a fost evidențiată prin analiza DTA a gelurilor sintetizate cu fiecare azotat de metal în parte: Fe(NO₃)₃, Zn(NO₃)₂ și Cu(NO₃)₂ (fig. 27). Toate curbele DTA au evidențiat în intervalul 100 °C-150 °C un efect exoterm atribuit reacției redox între PVA și ionii azotat, confirmată și prin emisia de oxizi de azot (brun roșcați). Ca rezultat al acestei reacții, probabil se formează carboxilați metalici, care se descompun oxidativ la o temperatură de peste 300 °C, conducând la alte efecte exoterme mai largi pe curba DTA.

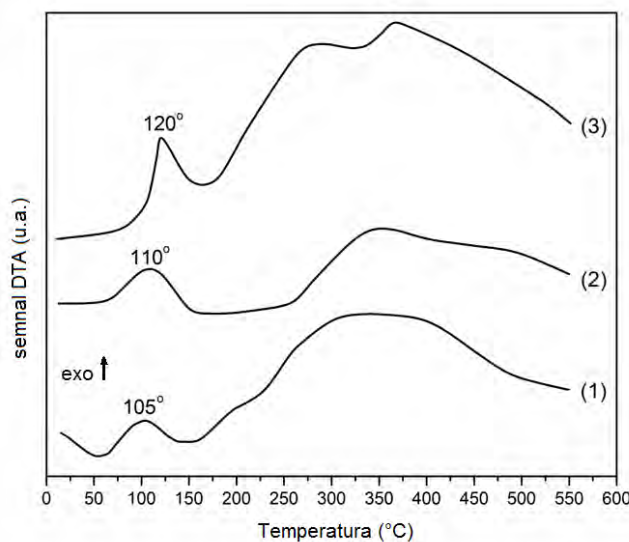


Fig. 27 Curbele DTA ale gelurilor uscate la 60°C: (1) FePVSi; (2) ZnPVSi; (3) CuPVSi

Pentru a confirma atribuirea procesului exoterm care are loc în gelurile sintetizate, am tratat termic toate gelurile la 150 °C timp de 5 ore, când nu s-a mai observat emisie de oxizi de azot. Toate gelurile (uscate la 60 °C și tratate termic la 150 °C) au fost caracterizate prin spectroscopie FT-IR

(fig. 28). Spectrele gelurilor uscate la 60 °C (fig. 28 a) prezintă o bandă puternică la $\sim 1384 \text{ cm}^{-1}$ caracteristică vibrațiilor legăturilor N-O în speciile NO_3^- [150], evidențiind prezența acestor ioni în geluri. Se poate observa o asemănare între spectrele gelurilor FePVSi și CuPVSi, unde prezența benzilor puternice în domeniul $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ caracteristice grupărilor -COOH evidențiază începutul reacției redox PVA- NO_3^- încă din timpul uscării (60 °C). De asemenea, în aceste cazuri benzile caracteristice gelurilor de silice ($\sim 460 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ și $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$) [151] sunt mai intense, ceea ce sugerează un grad mai mare de condensare. În cazul gelurilor încălzite la 150 °C, în toate spectrele FT-IR (fig. 28 b) banda la $\sim 1384 \text{ cm}^{-1}$ lipsește, datorită oxidării complete a ionilor NO_3^- în reacția cu PVA. În schimb, în toate spectrele apare o bandă medie în domeniul $1300-1400 \text{ cm}^{-1}$, care poate fi atribuită benzilor suprapuse caracteristice vibrațiilor simetrice ale grupărilor -COO⁻ [83] și ale celor caracteristice vibrațiilor C-H. De asemenea, toate spectrele prezintă și o bandă puternică situată în intervalul $1600 \text{ cm}^{-1} - 1700 \text{ cm}^{-1}$, caracteristică vibrațiilor de întindere asimetrice ale grupărilor -COO⁻ coordonate la cationii prezenți în sistem. Toate spectrele FT-IR prezintă benzi caracteristice matricelor de silice ($\sim 460 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ și $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$), moleculelor de apă sau grupărilor -OH asociate prin legături de hidrogen ($3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) și grupărilor -CH₂ și -CH din lanțurile PVA-ului ($2800-3000 \text{ cm}^{-1}$).

Rezultă din spectrele FT-IR că PVA interacționează cu ionii azotat pentru a forma specii carboxilat care coordonează la cationii conținuți în porii gelurilor, formând astfel, precursorii feritici înglobați în xerogelul de silice.

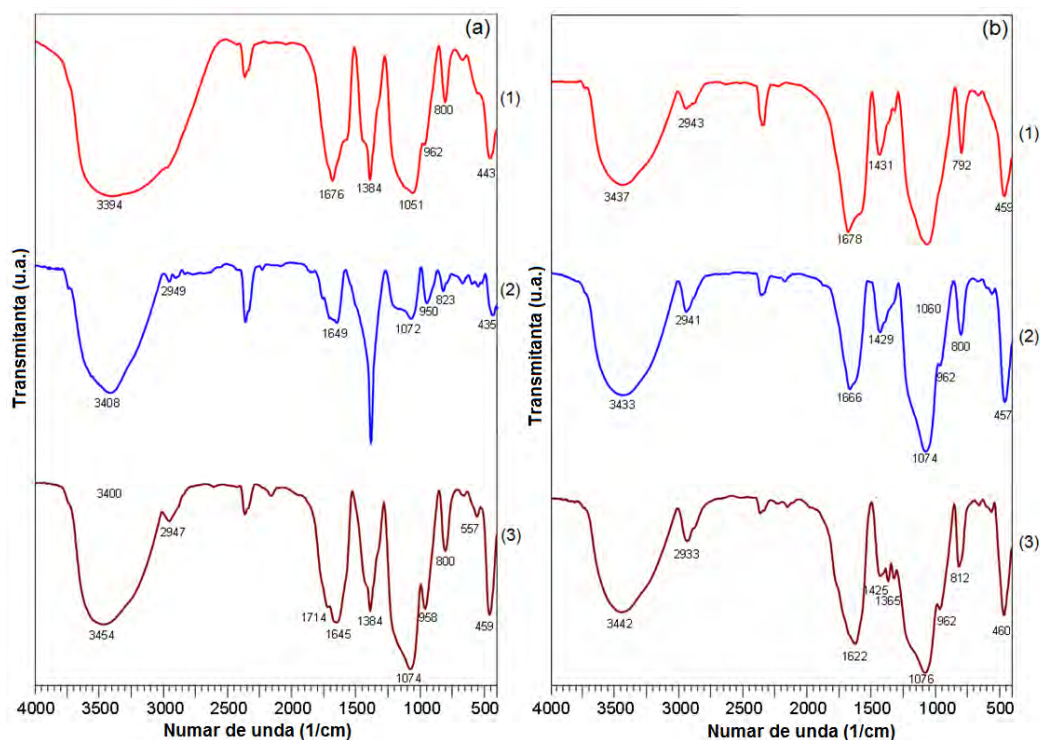


Fig. 28 Spectrele FT-IR ale gelurilor uscate la 60°C (a), respectiv tratate termic la 150°C (b):
(1) FePVSi; (2) ZnPVSi; (3) CuPVSi

Pentru a obține nanocompozitele $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ corespunzătoare, gelurile conținând amestecuri de doi nitrați metalici: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ și $\text{M}(\text{NO}_3)_2$, cu $\text{M} = \text{Zn}$ (gel FeZnPVSi) și $\text{M} = \text{Cu}$ (gel FeCuPVSi) au fost uscate la 60 °C, apoi tratate termic la 150 °C și caracterizate prin analiză termică și spectroscopie FT-IR, comparativ cu gelul PVSi (fără azotați metalici)

Figura 29 prezintă curbele TG și DTA ale gelurilor PVSİ (a) și FeZnPVSİ (b) uscate la 60 °C. Cele două geluri studiate prezintă un comportament termic complet diferit. Astfel, gelul PVSİ prezintă până la 400 °C numai efecte endoterme, atribuite pierderii de apă din reacția de condensare și din deshidratarea PVA. Descompunerea oxidativă a lanțurilor PVA, probabil condensată în rețeaua de silice, are loc după 400 °C, cu formarea de reziduu carbonic care arde în jur de 500 °C. Gelul FeZnPVSİ (fig. 29b) prezintă un efect exotermic cu maxim la 170 °C, care corespunde reacției redox între ionii PVA și NO_3^- , cu formarea compușilor de tip carboxilat încorporați în silicagel. Acești compuși se descompun termic cu un efect exoterm puternic în intervalul 250 °C – 400 °C.

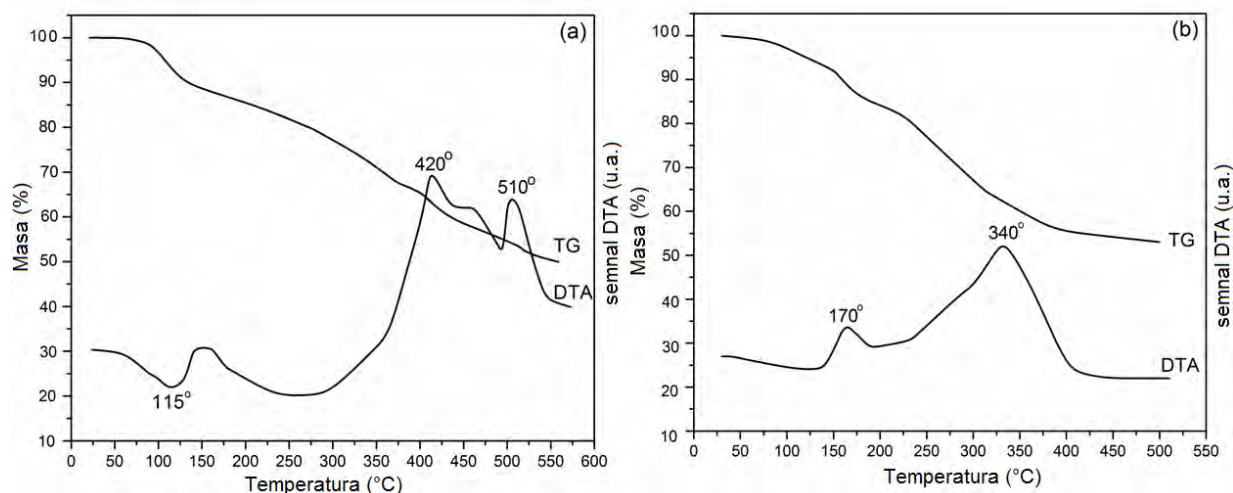


Fig. 29 Curbele TG și DTA ale gelurilor uscate la 60 °C: (a) PVSİ și (b) FeZnPVSİ

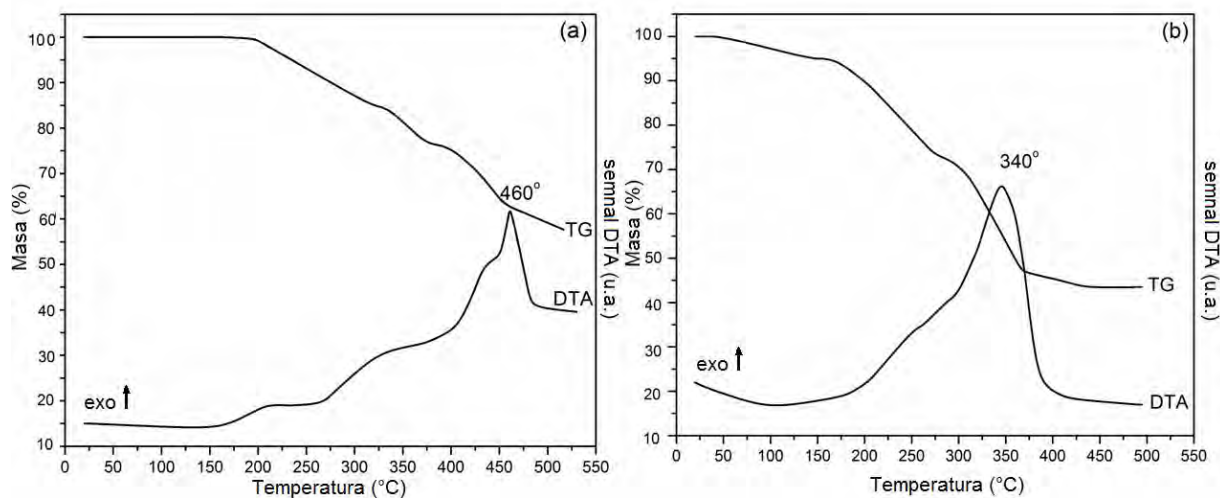


Fig. 30 Curbele TG și DTA ale gelurilor tratate termic la 150 °C: (a) PVSİ; (b) FeCuPVSİ

Comportamentul termic gelurilor încălzite la 150 °C a fost similar. Figura 30 prezintă comparativ curbele TG și DTA ale gelurilor PVSİ și FeCuPVSİ obținute la 150 °C. Curbele termice ale gelului PVSİ, fără azotați metalici, prezintă o descompunere termică în trei etape, ultima etapă fiind asociată cu un efect exoterm, cu maximumul la 460 °C, care corespunde arderii produșilor de degradare ai PVA. Gelul FeCuPVSİ prezintă o pierdere de masă mică până la

150 °C, corespunzând eliminării produşilor volatili ai reacţiei de condensare şi a apei adsorbite, etapă asociată cu un efect endoterm slab. Descompunerea termică a carboxilaţilor formaţi în porii silicagelului are loc în intervalul 200 °C – 400 °C cu o pierdere de masă de 45% şi un efect exoterm larg, cu maximum la 320 °C.

Conform analizei termice, descompunerea termică a precursorilor de ferită din porii silicagelului are loc până la 400 °C, deci temperaturile de calcinare trebuie să fie mai mari decât această temperatură.

Pentru a confirma evoluţia termică a gelurilor am caracterizat gelurile PVSî (sintetizat fără azotaţi de metale) şi FeMPVSî tratate termic la temperaturi diferite prin spectroscopie FT-IR (fig. 31). Spectrele FT-IR ale gelurilor uscate la 60 °C sunt clar diferite. Spectrul gelului PVSî (fig. 31a) prezintă benzi caracteristice reţelei siloxanice (450 cm^{-1} , 794 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 3332 cm^{-1}), dar nu foarte pronunţate, evidenţiind un grad scăzut de condensare, probabil datorită interacţiunii dintre reţeaua siloxanică şi PVA, care conduce la condensarea celor doi polimeri. Deplasarea benzii situată la 1040 cm^{-1} la valori mai mici decât cele obişnuite pentru gelurile de silice (1080 cm^{-1}) poate fi datorată suprapunerii benzii caracteristice grupărilor -OH din PVA. De asemenea, o bandă situată la 1750 cm^{-1} caracteristică grupărilor acetatului nehidrolizat din PVA [152] apare în spectru împreună cu umerele situate în domeniul $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ caracteristice grupărilor -CH- şi -CH₂- din lanţul PVA. Prezenţa polimerului PVA, intercalat cu polimerul siloxanic, este confirmată de banda situată la 1190 cm^{-1} atribuită de unii autori polimerului PVA [153].

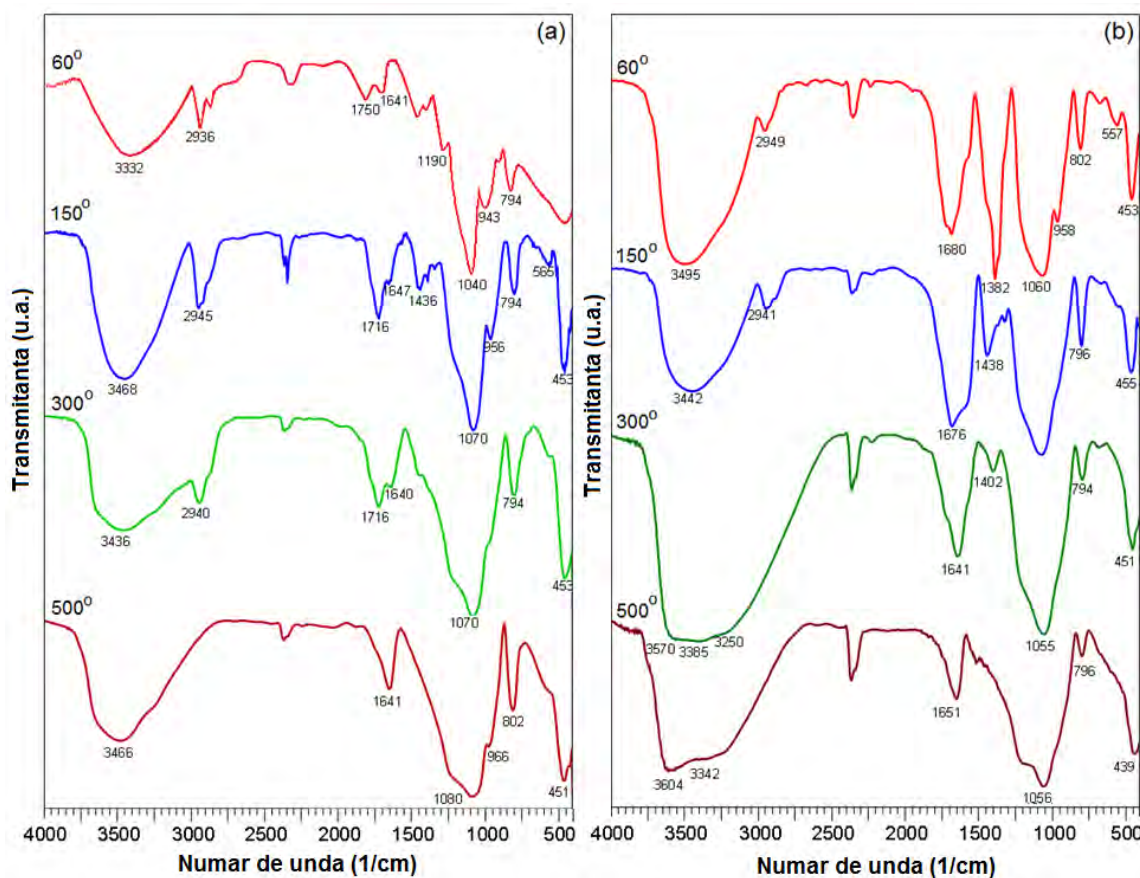


Fig. 31 Spectrele FT-IR ale gelurilor (a) PVSî; (b) FeZnPVSî tratate termic la diferite temperaturi

În cazul gelului FeZnPVA, uscat la 60 °C, reţeaua siloxanică prezintă un grad mai ridicat de condensare, probabil datorită coordinării PVA la cationii prezenţi în gel şi implicit a interacţiunii

scăzute a grupărilor -OH ale PVA cu grupele de Si-OH din rețeaua siloxanică. Astfel, benzile caracteristice (453 cm^{-1} , 802 cm^{-1} , 958 cm^{-1} , 1060 cm^{-1}) sunt mai puternice în acest caz. Banda puternică la 1382 cm^{-1} evidențiază prezența ionilor azotați în gel. Totuși, reacția redox cu PVA începe deja de la această temperatură după cum rezultă din banda intensă de la 1680 cm^{-1} incluzând banda caracteristică apei adsorbite (1640 cm^{-1}) și banda caracteristică vibrației de întindere asimetrică a grupărilor -COO^- formate prin oxidarea PVA. După tratamentul termic la $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, ambele spectre FT-IR (fig. 31) prezintă modificări. Astfel, în ambele cazuri benzile caracteristice matricei de silice ($\sim 450\text{ cm}^{-1}$, $\sim 800\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1070\text{ cm}^{-1}$) sunt mai pronunțate, arătând un grad mai avansat de condensare și prezentând în regiunea $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ benzi specifice vibrațiilor grupărilor CH și CH_2 din lanțul PVA-ului [88].

Diferența dintre cele două spectre constă în banda foarte puternică situată la 1676 cm^{-1} care apare în spectrul gelului FeZnPVS_i corespunzător vibrațiilor asimetrice de întindere ale grupărilor -COO^- formate prin oxidarea PVA, care coordonează la ionii metalici prezenți în sistem. Reacția redox este completă, după cum reiese din absența benzii situate la 1384 cm^{-1} . Spectrele gelurilor tratate termic la $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ sunt asemănătoare, datorită descompunerii oxidative preponderente a părții organice din carboxilați metalici și a lanțurilor PVA condensate în interiorul rețelei de silice. În cazul gelului FeZnPVS_i, banda corespunzătoare vibrațiilor legăturilor O-H din moleculele H_2O sau grupările -OH asociate prin legăturile de hidrogen este largă, cu umeri multipli, arătând existența diferitelor tipuri de grupări -OH în acest compozit. În cazul compozitelor obținute la $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, spectrele FT-IR sunt foarte similare, datorită descompunerii complete a părții organice. Banda din intervalul $3000 - 3700\text{ cm}^{-1}$ face diferența între spectrele celor două pulberi PVS_i și FeZnPVS_i; în ultimul caz un umăr pronunțat la 3604 cm^{-1} indică prezența unor grupări -OH izolate în interiorul rețelei siloxanice [29], sugerând o structură mai neregulată a matricei în acest caz.

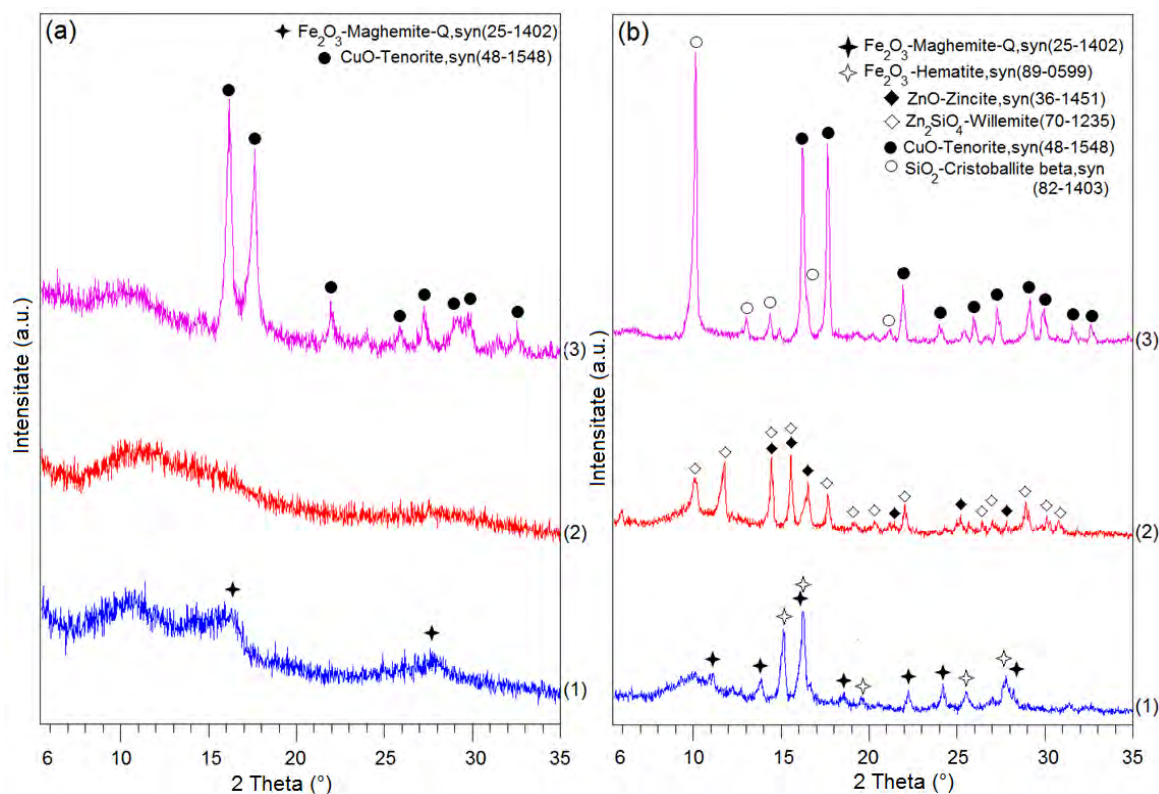


Fig. 32 Difractogramele RX ale compozitelor obținute la (a) 600°C și (b) 1000°C din gelurile: (1) FePVS_i; (2) ZnPVS_i; (3) CuPVS_i

Ținând cont de comportamentul termic al gelurilor, am optat pentru calcinarea tuturor gelurilor la temperaturi mai mari de 400 °C, respectiv la 600 °C, 800 °C și 1000 °C. Pentru a studia comportamentul fiecărui oxid metalic în interiorul matricei de silice am caracterizat compozitele FePVS_i, ZnPVS_i, CuPVS_i calcinate la 600 °C și 1000 °C prin difractometrie de raze X. Difractograma RX (1) a gelului FePVA calcinat la 600 °C (fig. 32a) evidențiază o stare amorfă, cu un început de cristalizare în regiunea 2-Theta caracteristică fazei de maghemită. Pulberea ZnPVS_i obținută la 600 °C este complet amorfă, picurile de difracție fiind absente în difractograma corespunzătoare (2). În cazul probei CuPVS_i, difractograma - (3) din figura 32a - prezintă picurile de difracție corespunzătoare CuO cristalin.

După calcinarea gelurilor la 1000 °C (fig. 32b) difractogramele RX se modifică semnificativ. Astfel, în cazul probei FePVS_i, în difractograma RX (1), apar picuri de difracție caracteristice Fe₂O₃ sub formă atât de hematită, cât și de maghemită. Aceasta confirmă formarea γ -Fe₂O₃ la temperatură mai scăzută, care se transformă în α -Fe₂O₃ la temperaturi mai ridicate. Prezența γ -Fe₂O₃ în compozit după calcinare la 1000 °C indică o stabilizare a acestei faze în interiorul matricei de silice. Acest lucru este favorabil pentru obținerea de ferite spinelice înglobate în matricea de silice, datorită reactivității mai ridicate și structurii similare a fazei γ -Fe₂O₃, în comparație cu α -Fe₂O₃. În cazul gelului ZnPVS_i calcinat la 1000 °C, difractograma RX (2) evidențiază în afară de cristalizarea ZnO, formarea Zn₂SiO₄, datorită interacțiunii ZnO cu matricea de silice. În cazul compozitului CuPVS_i, există doar o singură fază cristalină pentru cupru - CuO, dar apar picuri de difracție suplimentare datorită cristalizării silicei sub formă de cristobalit. Aceasta se poate datora unei posibile interacțiuni fizice între ionii cuprului și matricea de silice care promovează cristalizarea silicei.

Ținând cont de apariția fazelor secundare după tratamentul termic direct al gelurilor la 1000 °C, am decis aplicarea unui tratament termic controlat asupra gelurilor FeZnPVS_i și FeCuPVS_i pentru a obține nanoparticule pure de ferită în matricea de silice. Astfel, am descompus precursorii de tip carboxilat prin calcinarea probelor la 400 °C timp de 3 ore, după care i-am calcinat la 600 °C timp de 6 ore. Pulberile obținute la 600 °C au fost calcinate în continuare la 800 °C și 1000 °C și caracterizate prin difracție de raze X.

În cazul precursorului FeZnPVS_i (fig. 33a), datorită tratamentului termic controlat nu există faze cristaline secundare alături de faza urmărită ZnFe₂O₄, care începe să cristalizeze de la 600 °C și este foarte bine cristalizată la 1000 °C. Se poate observa că în acest caz nu există nici un semn al unei faze rezultate din cristalizarea matricei de silice. Acest fenomen este prezent în cazul compozitelor obținute prin calcinarea precursorului FeCuPVS_i (fig. 33b) la temperaturi ridicate. Astfel, difractogramele RX ale pulberii calcinate la 1000 °C prezintă vârfuri pronunțate caracteristice fazei cristobalit a SiO₂ [92]. Așa cum s-a observat deja (fig. 32a), se pare că ionii de cupru sunt responsabili pentru această cristalizare avansată a matricei de silice ca cristobalit, întrucât celelalte compozite nu prezintă acest fenomen. În literatura de specialitate, acest efect a fost raportat anterior pentru compozitele cu CuFe₂O₄/SiO₂, dar nu s-au dat explicații clare.

Pentru a analiza distribuția particulelor MFe₂O₄ în interiorul matricei de silice, am înregistrat hărțile de distribuție elementală pentru compozitele MFe₂O₄/SiO₂ obținute la 800 °C. Din imaginile prezentate în figura 34 reiese că feritele sunt dispersate omogen în matricea de silice.

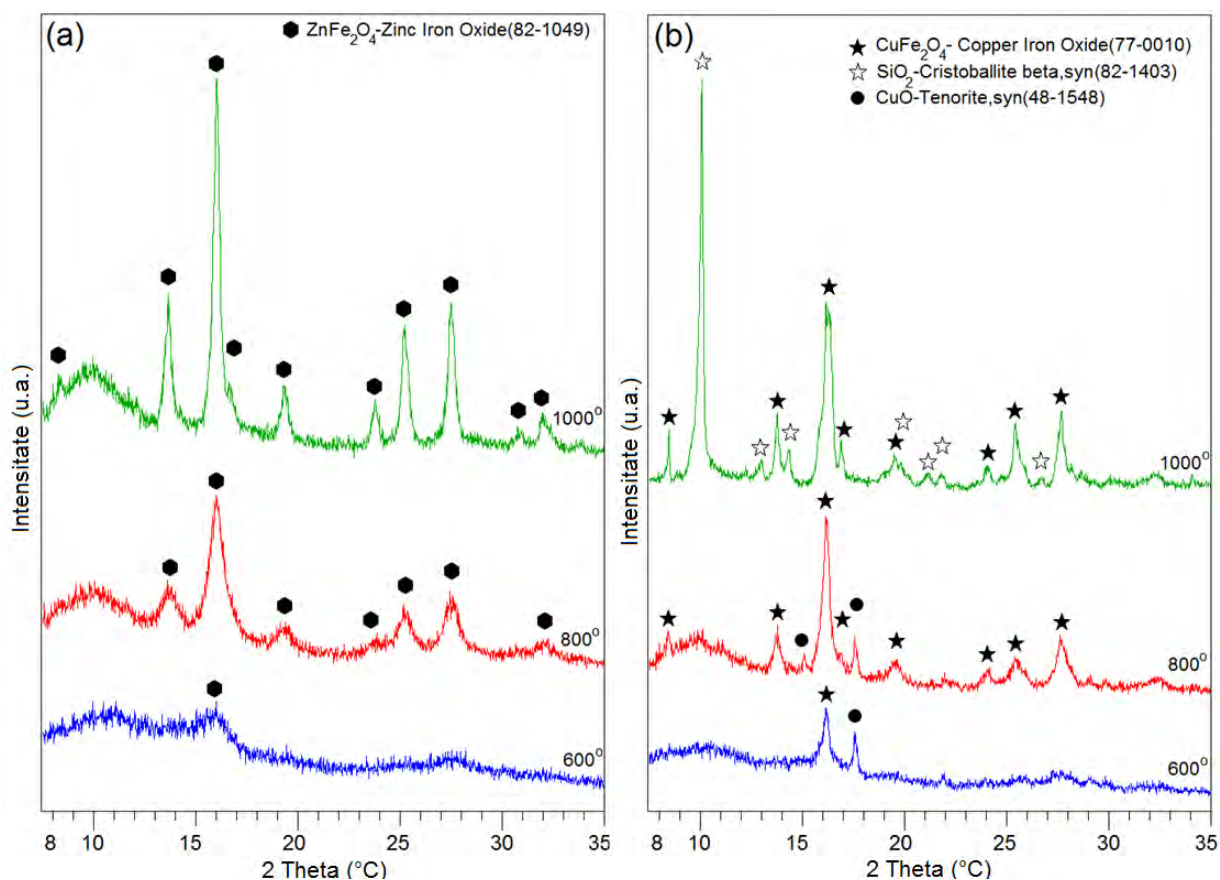


Fig. 33 Difractogramele RX ale compozitelor obținute prin calcinarea la diferite temperaturi a precursorilor (a) FeZnPVS și (b) FeCuPVS

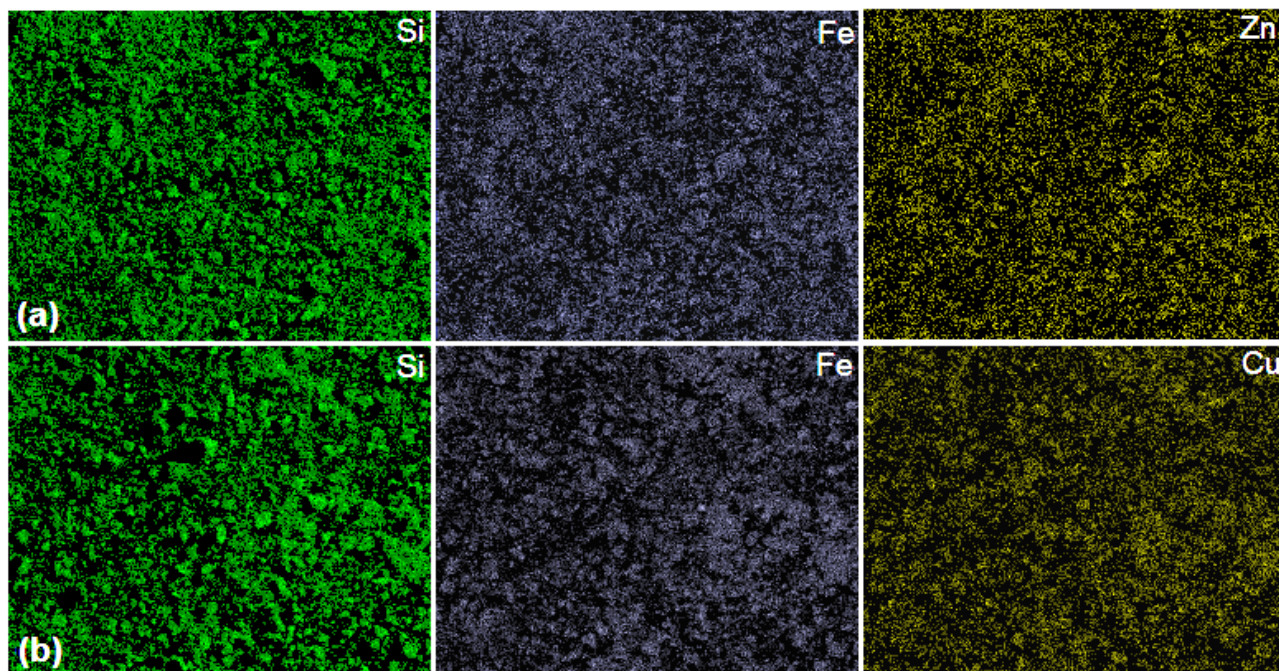


Fig. 34 Hărțile de distribuție elementală pentru compozitele calcinate la 800 °C: (a) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$; (b) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$;

Microscopia electronică de transmisie (TEM) a confirmat dimensiunea nanometrică a particulelor de ferită MFe_2O_4 înglobate în matricea de silice. După cum rezultă din imaginile TEM prezentate în figura 35 (a), nanoparticulele de ZnFe_2O_4 sunt cubice, cu diametre de până la 30 nm, uniform dispersate în matricea de silice. În cazul $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (fig. 35b), particulele de ferită sunt mai mici, dar mai puțin vizibile, probabil datorită cristalizării avansate a matricei de silice sub forma de cristobalit.

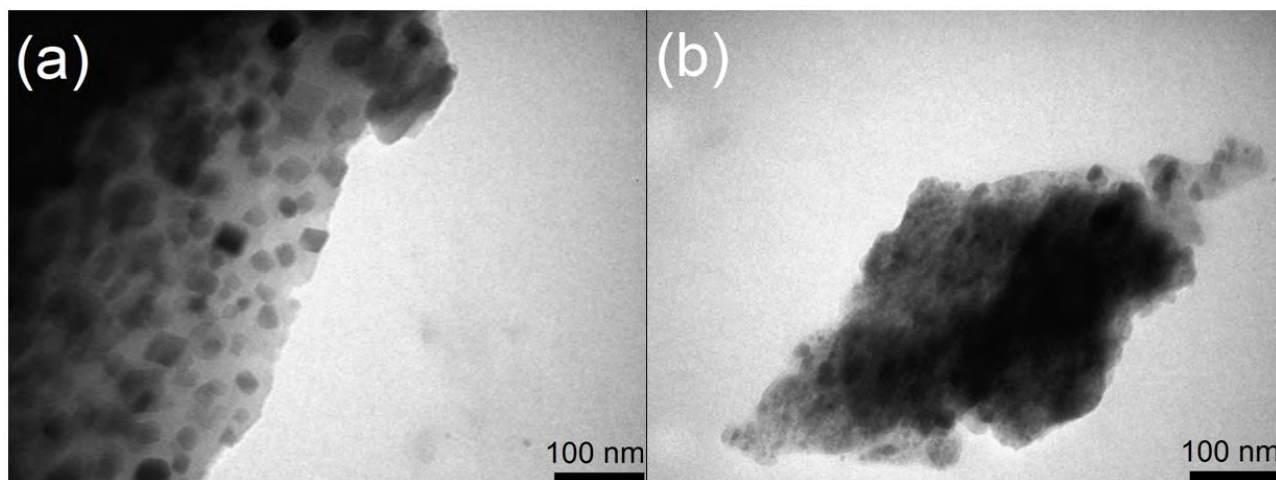


Fig. 35 Imaginile TEM ale nanocompozitelor calcinate la 1000 °C: (a) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$; (b) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

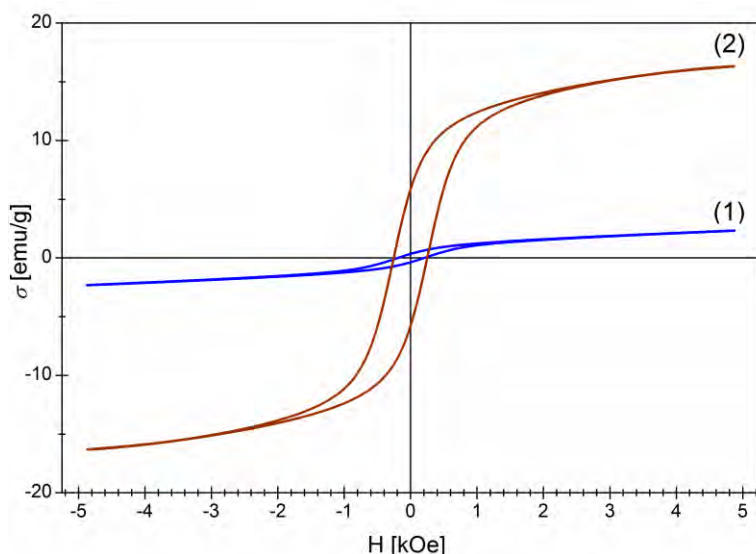


Fig. 36 Curbele de magnetizare ale nanocompozitelor $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ calcinate la 1000 °C:
(1) $\text{M}=\text{Zn}$; (2) $\text{M}=\text{Cu}$.

S-a studiat, de asemenea, comportamentul magnetic al nanocompozitelor $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ obținute la 1000 °C în câmp magnetic extern (fig. 36). Din curbele de magnetizare prezentate rezultă că nu se atinge saturația completă la câmpul maxim de 5 kOe. Acest lucru este frecvent observat în materialele nanostructurate și poate fi atribuit prezenței la suprafață a unui strat dezordonat de spin care necesită un câmp mai mare pentru a fi saturat, alături de efectul mărimii mici a nanoparticulelor de ferită cu o anizotropie nu foarte ridicată [154]. Valorile estimate pentru magnetizările de saturație

ale celor trei nanocompozite sunt: 6,5 emu/g pentru $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ și 21,8 emu/g pentru $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Toate valorile estimate sunt mai mici decât cele raportate pentru materialele compacte, datorită mărimii mici a nanoparticulelor magnetice dispersate în matricea de silice nemagnetică și efectului de suprafață (influența mare a atomilor plasați la suprafață). Câmpul coercitiv ridicat (H_c) pentru nanocompozita $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ poate fi explicat prin cristalizarea avansată a matricei de silice, care creează tensiuni suplimentare în rețeaua de ferită de cupru.

Concluzii:

- Nanocompozitele $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ și $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ au fost obținute cu succes prin metoda sol-gel folosind alcool polivinilic, tetra(etil)ortosilicat și amestecul de azotați metalici.
- Interacțiunea dintre PVA și ionii azotați din interiorul matricei de silice a fost studiată pentru fiecare azotat în parte.
- Interacțiunea redox între PVA și amestecul de azotați metalici în porii matricei de silice a fost evidențiată prin analiza termică; ca urmare a acestei interacțiuni, se formează carboxilații de M(II) și Fe(III), încorporați în matricea de silice.
- Ținând cont de interacțiunea zincului cu matricea de silice, s-a aplicat un tratament termic controlat al gelurilor care conțin amestecul de azotați M(II) și Fe(III).
- Prin descompunerea termică a acestor precursori și calcinării controlate, s-au obținut în toate cazurile, nanoparticule de ferită dispersate omogen în matricea de silice. În cazul nanocompozitelor $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, a apărut o cristalizare avansată a matricei de silice.
- Comportamentul magnetic al nanocompozitelor finale $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ a fost caracteristic acestui tip de nanocompozite, dar pentru $M = \text{Cu}$ a fost influențat de cristalizarea matricei de silice.

I.2.2.3. Influența naturii poliolilor asupra formării feritei de nichel nanocristaline în matrice de silice. Utilizarea unui amestec de poliooli

Compozitele de tipul $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ au fost obținute anterior pornind de la diferiți generatori de silice fără modificatori, sau cu modificatori ca: formamidă [155], acid citric [145] și PVA [45]. Studiile anterioare au arătat că poliolii sunt modificatori eficienți pentru matricea de silice, conducând la obținerea de nanocompozite magnetice omogene de ferită/silice [41].

Tinând cont de rezultatele obținute la sinteza feritei de nichel nanocristaline utilizând BG, PVA și ameste BG-PVA (subcapitolul I.2.1.3), precum și de rezultatele obținute la sinteza matricilor de silice în prezența PVA, PD și amestecului acestora (subcapitolul I.2.2.1), am extins studiile în vederea obținerea feritei de nichel înglobată în matrice de silice, pornind de la azotații de Ni(II) și Fe(III), TEOS ca generator de silice, iar ca poliooli alcoolul polivinilic-PVA, 1,4 butandiol-BG respectiv amestecul PVA-BG.

Experimental

Solurile (i) $\text{TEOS-PVA-Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3$ (proba NiFePVS_i), (ii) $\text{TEOS-BD-Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3$ (proba NiFeBDS_i), (iii) $\text{TEOS-PVA-BD-Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3$ (proba NiFePVBDS_i) au fost sintetizate folosind raporturile molare $\text{TEOS:PVA} = 1:1$, $\text{TEOS:BD} = 1:1$, respectiv $\text{TEOS:PVA:BD} = 1:1:1$. Raportul molar $\text{TEOS:Ni}(\text{NO}_3)_2\text{:Fe}(\text{NO}_3)_3$ corespunde unui conținut final de 30% NiFe_2O_4 în SiO_2 . Pentru a demonstra influența poliolilor, solul $\text{TEOS-Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3$ (proba NiFeSi) a fost preparat în aceleași condiții, dar fără poliol.

În sinteză, cantitatea necesară de TEOS a fost prehidrolizată prin adăugarea apei dublu distilate într-un raport molar $\text{TEOS: H}_2\text{O} = 1:4$, sub agitare magnetică și cu adăugare treptată de

etanol până când soluția devine limpede. Separat, cantitățile necesare de azotați metalici s-au dizolvat în volumul necesar de polioli (în cazul PVA, în soluție apoasă 4%). Soluția obținută a fost adăugată foarte încet, sub agitare magnetică intensă și încălzire la 50 °C, până când s-a obținut o soluție limpede. În cazul PVA, datorită conținutului ridicat de H₂O, cantități suplimentare de etanol au fost adăugate încet și cu grijă în picături după adăugarea PVA, până când soluția a devenit limpede.

Cele patru soluții au fost lăsate pentru gelifiere la temperatura camerei. Gelurile obținute au fost uscate la 50 °C și apoi supuse unui tratament termic controlat: (1) încălzire la 150 °C (când în geluri se formează precursorii de ferită); (2) descompunerea termică la 300 °C (când se formează în interiorul matricei de silice amestecul de oxizi); (3) calcinare la temperaturi ridicate (400 °C, 600 °C, 800 °C și 1000 °C) când s-au obținut nanocompozitele 30% NiFe₂O₄/70%SiO₂. Xerogelurile au fost caracterizate prin analiză termică și spectroscopie FT-IR. Nanocompozitele finale au fost caracterizate prin spectroscopie FT-IR, difractometrie cu raze X (XRD), microscopie electronică de scanare (SEM), analiză elementală (EDX), microscopie electronică de transmisie (TEM) și măsurători magnetice.

Comportamentul termic al precursorilor și al nanocompozitelor finale a fost studiat folosind un derivatografie Budapesta de 1500 MOM. Încălzirea a fost realizată în aer static, în intervalul 25-500 °C, utilizând o viteză de încălzire de 10 °C min⁻¹, pe plăci Pt și utilizând α-Al₂O₃ ca material inert. Nanocompozitele sintetizate au fost caracterizate prin spectroscopie FT-IR cu un spectrometru Shimadzu Prestige FT-IR, în pastile de KBr, în intervalul 400-4000 cm⁻¹, în aer. Analiza fazelor cristaline a fost realizată cu un difractometru D8 Bruker Advance, utilizând radiația MoK_α (λ_{Mo} = 0,7093 Å). Imaginile SEM au fost înregistrate utilizând un microscop Quanta 3D FEG (FEI). Imaginile TEM au fost înregistrate utilizând un microscop Jeol-Jem 1010.

Investigarea magnetică a nanocompozitelor în starea astfel pregătită a fost efectuată la temperatura camerei sub câmpuri magnetice aplicate AC (50 Hz) cu amplitudini de până la 5 kOe. Magnetizarea de saturație a fost estimată prin extrapolare la 50 kOe, utilizând o fitare cu funcții de tipul Langevin.

Rezultate și discuții

Gelurile obținute au fost uscate la 50°C apoi supuse tratamentului termic controlat, conform celor prezentate mai sus. În timpul tratamentului termic, ca o consecință a interacțiunilor redox între azotații metalici și polioli, gelurile degajă oxizi de azot, fiind menținute la 150 °C până la încetarea emisiilor oxizi de azot. Xerogelurile obținute au fost caracterizate prin analiză termică simultană TG/DTA, curbele termice obținute fiind prezentate în figura 37 (a-d).

În cazul gelului sintetizat fără polioli (fig. 37a) pierderea totală de masă este de ~ 17% și procesul are loc treptat, cu creșterea temperaturii până la 350 °C; în același timp, pe curba DTA nu sunt evidențiate procese exoterme. Singurul efect semnificativ înregistrat pe curba DTA este efectul endoterm din intervalul 50 °C - 150 °C, corespunzător eliminării apei și a alcoolului, precum și descompunerii termice a Fe(NO₃)₃ și Ni(NO₃)₃. Dehidroxilarea gelului nu generează efecte endoterme vizibile pe curba DTA.

În cazul gelurilor cu polioli, pierderea totală de masă este semnificativ mai mare în comparație cu gelul fără polioli: ~ 28% pentru gelul NiFeBDSi, ~ 38% în cazul gelului NiFePVSİ și ~ 43 % pentru gelul NiFeBDPVSİ. Principala etapă de descompunere termică este înregistrată în intervalul 200 °C - 400 °C, cu pierderi în masă de ~ 23%, ~ 30% și ~ 37% pentru cele trei geluri (în aceeași ordine). Așa cum se observă pe curbele DTA, aceste pierderi de masă sunt însoțite de efecte exoterme largi, care rezultă din suprapunerea a două procese: descompunerea oxidativă a carboxilaților metalici formați în porii matricei de silice, respectiv descompunerea oxidativă a

lanțurilor organice intercalate în rețeaua siloxanică, în urma interacțiunii dintre grupările C – OH ale polioliilor și grupările Si-OH [43].

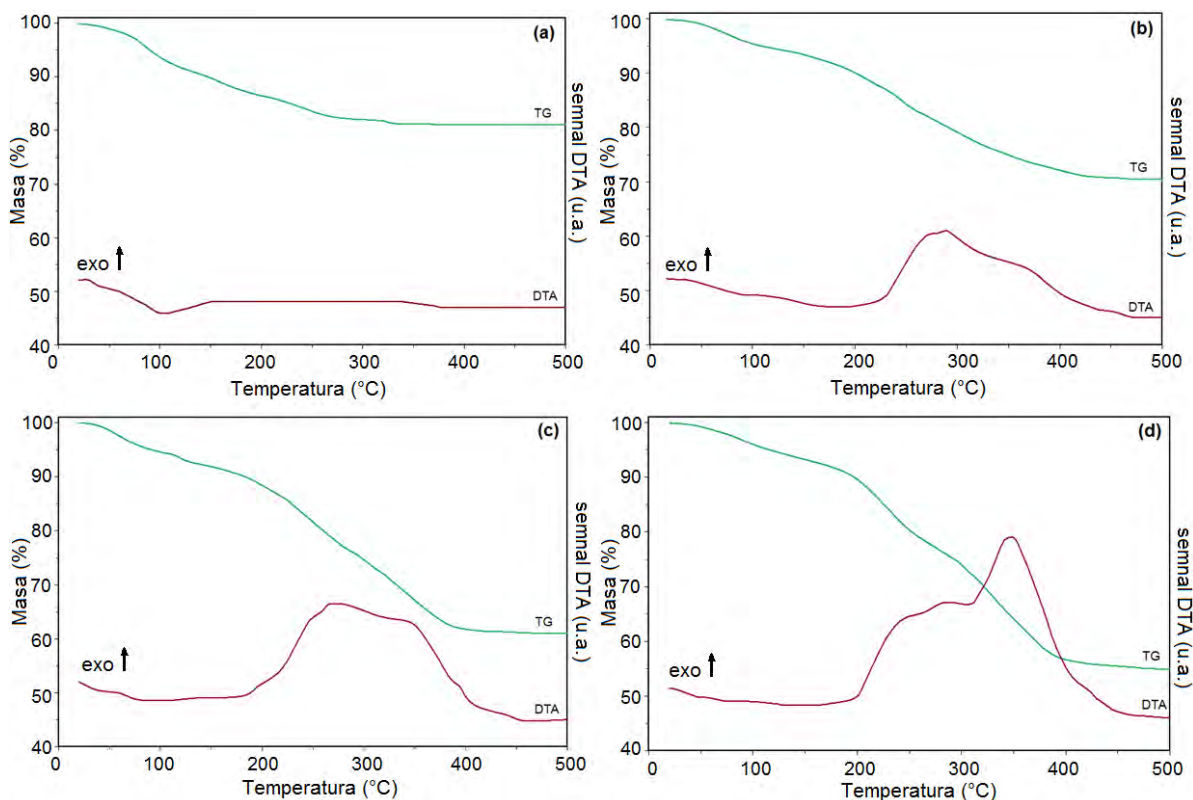


Fig. 37 Curbele TG și DTA ale gelurilor tratate termic la 150 °C:
(a) NiFeSi; (b) NiFeBDSi; (c) NiFePVSi; (d) NiFeBDPVSi.

Se poate observa din evoluția curbelor termice TG/DTA pentru proba cu polioli, că butandiolul asigură o descompunere termică mai rapidă a precursorului format, conducând la oxidul mixt final la temperaturi mai scăzute (fig. 37b), comparativ cu proba cu PVA (fig. 37d). Creșterea conținutului de PVA crește temperatura de finalizare a descompunerii termice a precursorului format, dar nu depășește 400 °C. Se poate concluziona că un raport molar mai mare BD:PVA va fi favorabil în ceea ce privește scăderea temperaturii la care este generat oxidul mixt în interiorul matricei de silice, având ca rezultat o mai bună cristalizare a nanoparticulelor de ferită de nichel la o temperatură dată. În toate cazurile descompunerea termică se finalizează înainte de 400 °C; prin urmare, pentru a ajunge la sistemul oxidic primar înglobat în matrice de silice, gelurile au fost calcinate la 400 °C.

Pentru a confirma evoluția termică a gelurilor, s-au înregistrat spectrele FT-IR ale gelurilor tratate termic la temperaturi diferite, fiind prezentate în figura 38 (a-d). În cazul gelului FeNiSi fără polioli (fig. 38a) după tratamentul termic la 50 °C și 150 °C spectrele FT-IR obținute sunt similare, întrucât nu apar modificări semnificative în sistem, ci numai evoluția rețelei de silice prin condensare, reflectată de creșterea intensității benzilor de absorbție caracteristice silicagelului: 456 cm^{-1} , 798 cm^{-1} , 952 cm^{-1} și 1070 cm^{-1} [143]. Banda largă cu valoarea maximă în intervalul 1050-1090 cm^{-1} poate fi atribuită vibrațiilor Si-O-Si ale tetraedrelor SiO_4 . Banda de absorbție la aproximativ 960 cm^{-1} se datorează vibrațiilor de întindere ale grupărilor Si-O-H nelegate, dar poate include și vibrații de legătură Si-O-M [156]. Banda de absorbție la ~ 800 cm^{-1} se datorează

vibrațiilor de întindere simetrice Si-O-Si, în timp ce banda la $\sim 460\text{ cm}^{-1}$ este caracteristică modului de îndoire Si-O-Si sau O-Si-O. Se observă în ambele spectre FT-IR banda puternică la 1382 cm^{-1} , împreună cu banda slabă la 821 cm^{-1} , caracteristice vibrațiilor ionilor azotat [66]. Spectrul FT-IR al pulberii FeNiSi calcinată la $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ prezintă toate benzile caracteristice matricei de silice, în timp ce benzile caracteristice ionilor azotați nu mai sunt prezente datorită descompunerii lor termice. La această temperatură de calcinare, benzile de ferită de nichel nu sunt încă vizibile, dar ele sunt foarte clare în spectrele FT-IR ale compozitei NiFeSi calcinate la $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Astfel, în spectrul corespunzător, o bandă suplimentară apare la 609 cm^{-1} , care poate fi atribuită vibrațiilor legăturilor Fe-O [143]. Benzile de la numere de undă mai mici, caracteristice legăturilor octaedrice Ni(II) – O și Fe(III) – O, se suprapun probabil cu cele ale matricei de silice.

Evoluția spectrelor FT-IR ale gelurilor cu polioli (fig. 38 b-d), în special la temperaturi scăzute ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$ și $150\text{ }^{\circ}\text{C}$), este destul de apropiată, dar este clar diferită de cea a gelului NiFeSi fără polioli. Primul aspect care trebuie observat în toate cazurile, după tratamentul termic la $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, este dispariția din spectrul FT-IR a benzii situate la $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$, caracteristică ionilor azotat, datorită reacției redox a amestecului de azotați cu polioliul, cu formarea amestecului de carboxilați M(II) și Fe(III). Formarea acestor carboxilați este evidențiată în spectrele FT-IR ale xerogelurilor încălzite la $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ prin prezența benzilor caracteristice grupărilor -COO-: o bandă de $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$, caracteristică vibrațiilor asimetrice de întindere și o bandă situată între $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, caracteristică vibrațiilor simetrice. Prezența lanțurilor organice este evidențiată prin benzile situate între $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, caracteristice vibrațiilor legăturilor C-H din grupările CH_2 și CH_3 . În compozitele obținute prin utilizarea unui singur polioli, partea organică este arsă complet prin calcinare la $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, astfel încât în spectrele FT-IR nu sunt prezente benzile caracteristice fracțiunilor organice (fig. 38 b-c). În cazul compozitului obținut cu amestecul de PVA și BD (fig. 39d), unele benzi caracteristice vibrațiilor grupărilor -COO- sunt încă prezente în spectrul FT-IR al compozitei calcinate la $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, ceea ce înseamnă că descompunerea termică nu este completă. În cazul compozitelor calcinate la $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, benzile caracteristice feritei de nichel sunt prezente în toate spectrele FT-IR.

Pentru a evidenția evoluția fazelor cristaline, compozitele obținute la $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ și calcinate timp de trei ore în aer la $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ și $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ au fost caracterizate prin difracție de raze X (fig. 39). Difractogramele RX pentru compozitele obținute la $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ nu prezintă picuri de difracție, fiind caracteristice pulberilor amorfe. Aceasta nu exclude formarea în porii matricei de silice a particulelor de ferită de nichel foarte mici. Difractogramele RX ale compozitelor calcinate la $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (fig. 39a) evidențiază începutul cristalizării unei faze spinelice, cel mai probabil ferita de nichel, în probele obținute fără polioli (NiFeSi) sau cu un singur polioli (NiFeBDSi și NiFePVSi). În cazul compozitei NiFePVBDSi, obținută cu amestecul celor două polioli, difractogramele RX prezintă picuri de difracție ale fazei spinelice, dar și unele picuri de difracție caracteristice fazei NiO [92]. Aceasta se poate datora formării unui anumit amestec de carboxilați individuali Ni(II) și Fe(III), care prin descompunere generează un amestec de NiO și $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (fază spinelică).

După calcinarea la $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, toate compozitele au conținut ferită de nichel ca fază cristalină unică (NiFe₂O₄, fișa JCPDS 74-2081, $a = 8,337\text{ \AA}$ [92]) în matricea de silice amorfă. Dimensiunea cristalitelor feritei de nichel a fost estimată utilizând ecuația Scherrer,

$$D = 0.9\lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (1)$$

unde λ este lungimea de undă a razei X, θ este unghiul Bragg și β este lățimea totală a picului de difracție (101) la jumătate din intensitatea maximă (FWHM). Valorile β s-au găsit prin aplicarea unei corecții pentru contribuția instrumentului la lărgirea picului de difracție, care a fost calculată utilizând linia (112) a unui etalon $\alpha\text{-SiO}_2$ și urmând procedura dată în referința [157]. Rezultatele au arătat că nu există diferențe semnificative în ceea ce privește mărimea cristalitelor în cele patru probe. După calcinare la $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ mărimea cristalitelor crește, dar depășește 5 nm numai în cazul compozitei obținute cu 1,4-butandiol (BD).

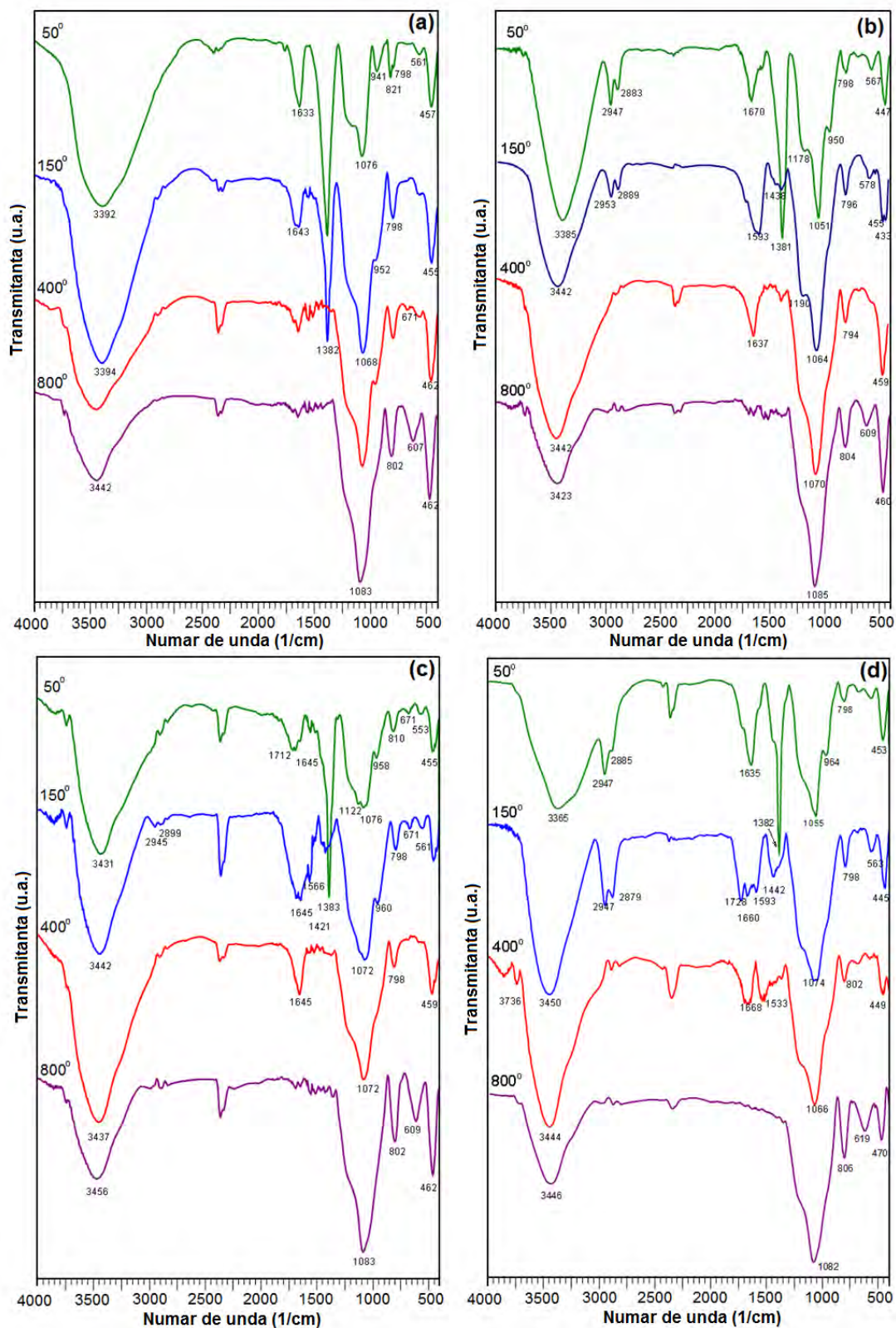


Fig. 39 Spetrelle FT-IR ale gelurilor inițiale și ale compozitelor obținute la diferite temperaturi:
(a) NiFeSi; (b) NiFeBDSi; (c) NiFePVSi; (d) NiFeBDPVSi.

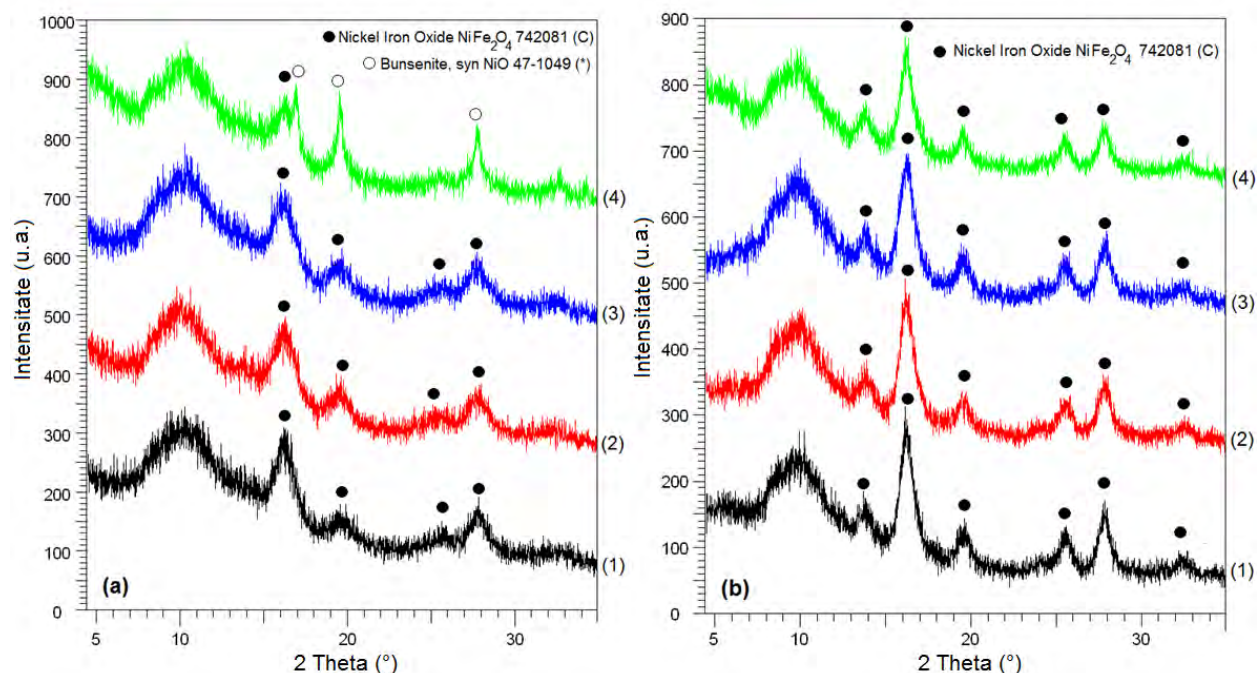


Fig. 39 Difractogramele RX ale compozitelor NiFeSi (1), NiFeBDSi (2), NiFePVSi (3) și NiFeBDPVSi (4) obținute la (a) 800°C și (b) 1000°C:

Valorile constantei de rețea scad ușor, în general, odată cu creșterea temperaturii de calcinare de la 800 °C la 1000 °C, fiind aproape de valoarea din fișa JCPDS ($a = 8,337 \text{ \AA}$). În cazul compozitei obținute cu PVA, constanta rețelei este mai mare ($a = 8,361 \text{ \AA}$) probabil datorită unei structuri mai dezordonate. Dimensiunea foarte mică a cristalitelor de ferită ar putea influența distribuția ionilor Ni^{2+} și Fe^{3+} în golurile octaedrice și tetraedrice și, ca rezultat, parametrii de rețea ai feritelor au valori ușor diferite.

În ciuda influenței slabe a naturii poliolului asupra structurii feritei de nichel obținute în matricea de silice, imaginile SEM prezentate în figura 40 arată că natura poliolului are o influență semnificativă asupra morfologiei matricei. Din aceste imagini rezultă că în cazul compozitei FeNiSi (fig. 40a) matricea de silice are o morfologie compactă, fără pori vizibili sau alte structuri pe suprafața sa. În cazul compozitei obținute cu 1,4-butandiol apar unele caracteristici morfologice, în timp ce în cazul compozitelor NiFePVSi și NiFePVBDSi, morfologia matricei de silice prezintă particule de silice sferice cu diametre sub 40 nm. Astfel, alcoolul polivinil are o influență semnificativă în ceea ce privește formarea matricei de silice. Hărțile distribuțiilor elementale pentru Si, O, Ni și Fe, înregistrate prin tehnica EDX, au demonstrat distribuția omogenă a feritei de nichel în matricea de silice în toate compozitele calcinate la 1000 °C; figura 41 prezintă hărțile de distribuție elementală obținute pentru compozita NiFePVBDSi.

Imaginile TEM ale compozitelor calcinate la 1000 °C (fig. 42) au evidențiat prezența nanoparticulelor fine de ferită de nichel, dispersate omogen în interiorul matricei de silice. Diametrele nanoparticulelor de ferită de nichel sunt de până la 10 nm pentru NiFeSi, fiind puțin mai mici pentru compozitele NiFeBDSi, NiFePVSi și NiFeBDPVSaSi. Utilizarea unui amestec de PVA și BD favorizează formarea unor nanoparticule de ferită de nichel mai mici.

Ciclurile de magnetizare ale compozitelor obținute la 1000 °C, prezentate în figura 43, evidențiază magnetizarea slabă (aproximativ 7 emu/g) atinsă în câmpul magnetic de 5 kOe, caracteristic compozitelor $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ cu conținut redus de ferită de nichel [158]. Este clar că dintre compozite, NiFeSi și NiFePVBDSi prezintă un comportament superparamagnetic aproape perfect, în timp ce celelalte două compozite au un câmp coercitiv foarte mic ($\sim 50 \text{ Oe}$).

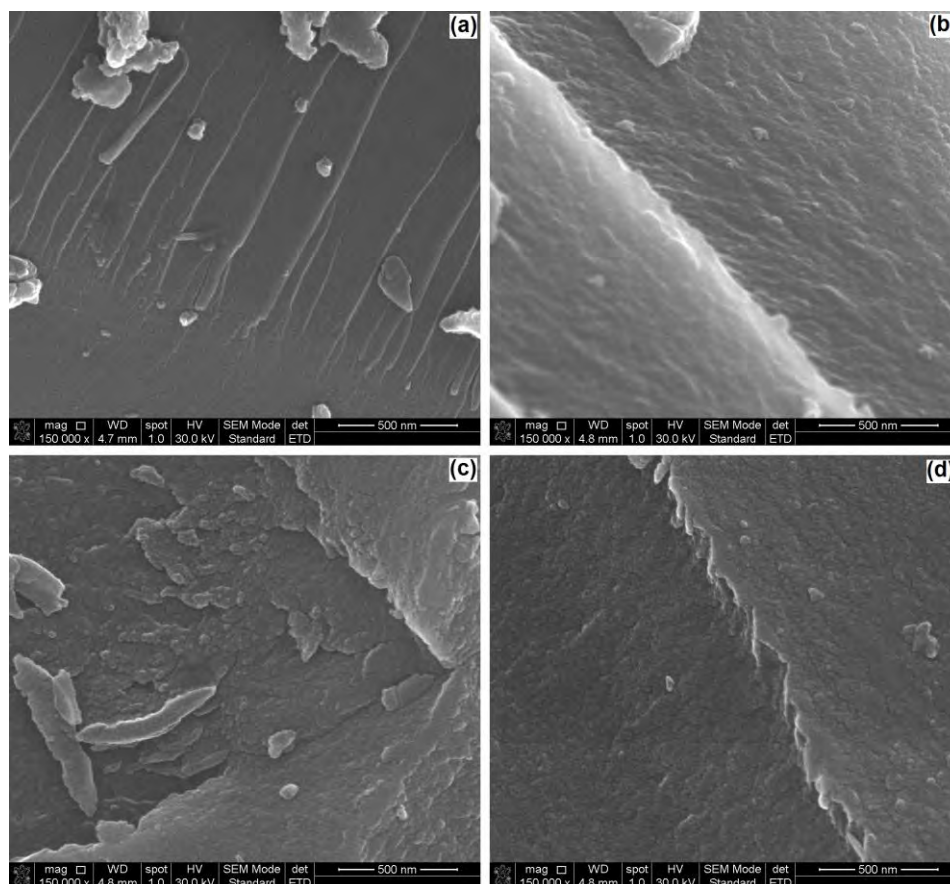


Fig. 40 Imaginile SEM ale compozitelor obținute la 1000 °C: (a) NiFeSi; (b) NiFeBDSi; (c) NiFePVSi; d) NiFeBDPVSi

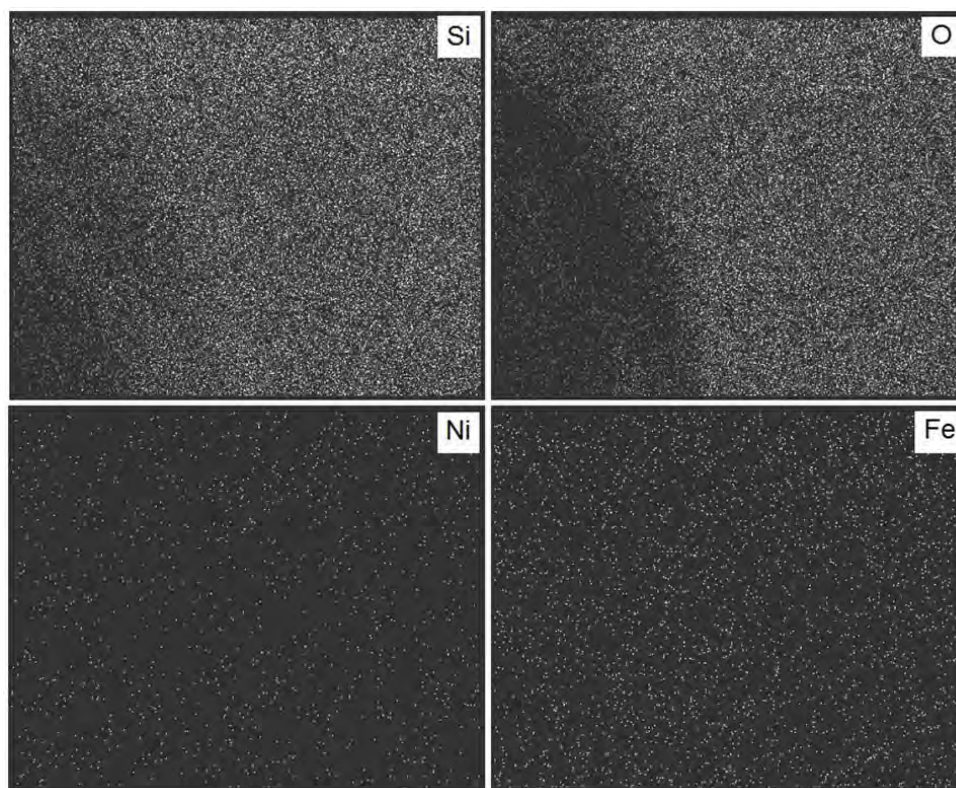


Fig. 41 Hărțile de distribuție elementală pentru Si, O, Ni și Fe la suprafața compozitei NiFePVBDSi calcinată la 1000°C

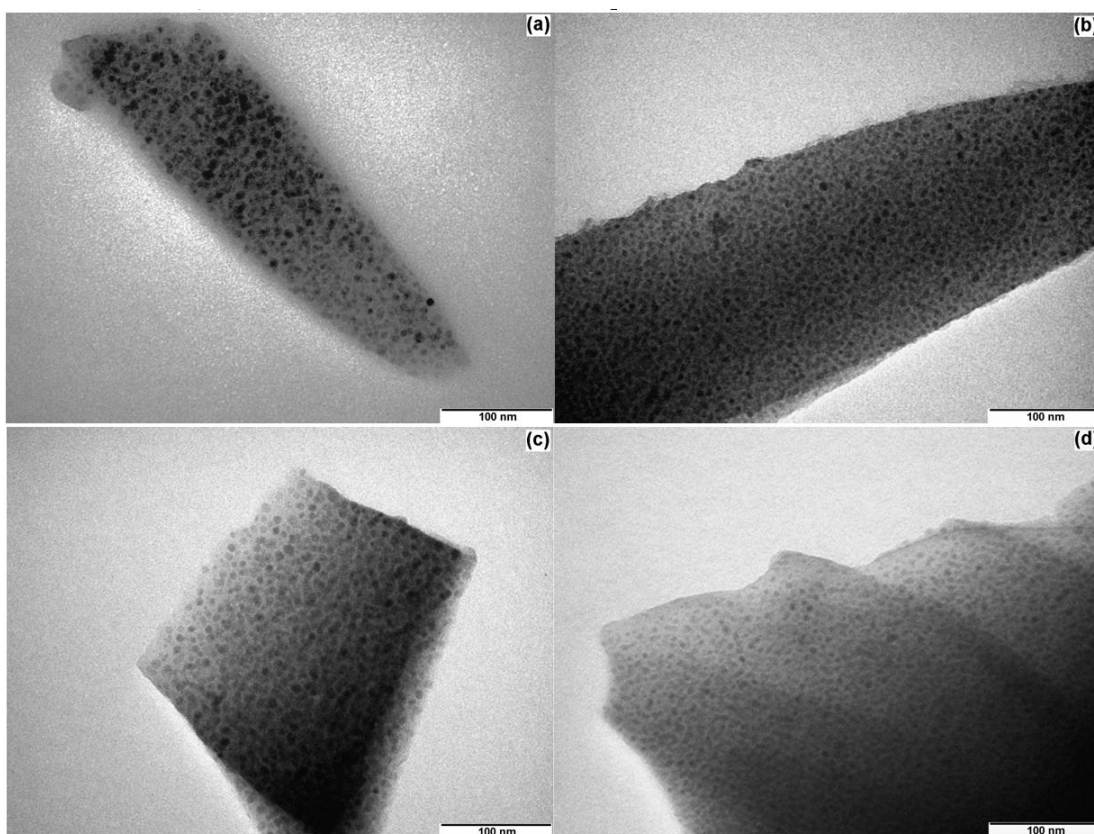


Fig. 42 Imaginile TEM ale compozitelor obținute la 1000°C: (a) NiFeSi; (b) NiFeBDSi; (c) NiFePVSi; (d) NiFeBDPVS.

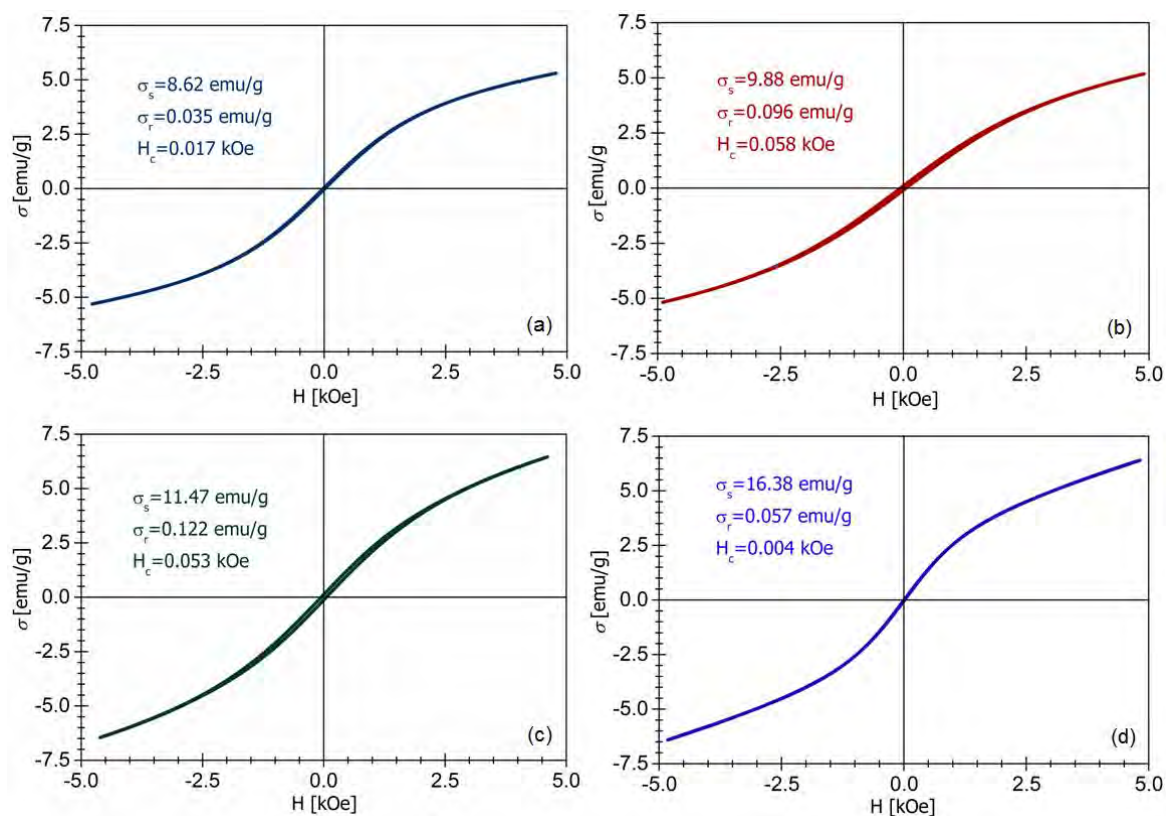


Fig. 43 Curbele de magnetizare ale compozitelor obținute la 1000 °C: (a) NiFeSi; (b) NiFeBDSi; (c) NiFePVSi; (d) NiFeBDPVS.

Cu toate acestea, magnetizarea de saturație a nanocompozitelor obținute cu polioli este mai mare comparativ cu cea a compozitului preparat fără polioli (NiFeSi), în ciuda dimensiunilor nanoparticulelor NiFe_2O_4 puțin mai mici. Cea mai mare valoare estimată a magnetizării de saturație ($\sigma_s = 16,38 \text{ emu/g}$) aparține nanocompozitului NiFeBDPVASi, comparativ cu numai $8,62 \text{ emu/g}$ pentru nanocompozita NiFeSi. Se știe că modificările proprietăților magnetice ale probelor pot fi atribuite nu numai modificării cristalinității și dimensiunilor cristalitelor [159], dar și interacțiunii dintre particulele încorporate și matrice, care produce modificări asupra structurii atât a particulelor cât și a matricei [160], influențând probabil valoarea magnetizării prin saturație. Această interacțiune conduce totodată, conform literaturii [160], la creșterea coercitivității, posibil datorită unei creșteri a interacțiunii dipolare dintre particulele magnetice.

Concluzii

- Nanocompozitele $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ au fost preparate folosind o metodă sol-gel pornind de la amestecul de azotați metalici și TEOS, cu sau fără adăugare de polioli. Au fost utilizați diferiți polioli pentru a interacționa ca agenți reducători cu azotații metalici cu formarea unui amestec de carboxilați de Ni(II) și Fe(III), utilizați ca precursori ai nanoparticulelor de ferită de nichel în interiorul matricei de silice.
- Evoluția fazelor cristaline a evidențiat faptul că utilizarea unui amestec de polioli conduce, la 800°C , la formarea oxizilor de Ni(II) și Fe(III) corespunzători. Cu toate acestea, la 1000°C , toate compozitele au conținut ferita de nichel nanocristalină înglobată în matrice de silice amorfă.
- Conform imaginilor SEM, morfologia matricei de silice a fost în mod clar influențată de prezența și natura poliolilor. Datorită raportului $\text{NiFe}_2\text{O}_4:\text{SiO}_2$ scăzut, natura poliolilor are o mică influență asupra mărimii și distribuției particulelor de ferită în matricea de silice.
- Valoarea magnetizării la câmpul magnetic de $\sim 5\text{kOe}$ este scăzută ($\sim 7\text{emu/g}$), iar acest lucru se datorează conținutului scăzut de ferită și dimensiunii foarte mici ale nanoparticulelor (sub 10 nm).

I.2.2.4 Sinteza și caracterizarea nanocompozitelor $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, pornind de la diferiți polioli

Tinând cont de influența semnificativă pe care natura poliolilor a avut-o asupra morfologiei și stabilității termice a feritei de mangan, raportată în subcapitolul 1.2.1.2, studiul a fost extins și pentru obținerea compozitelor $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$.

În studiile anterioare am stabilit că unele faze cristaline cvasi-stabile ale oxizilor metalici pot fi stabilizate prin încorporarea în matricea de silice (de exemplu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, care trece la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în jurul valorii de 450°C , dacă este înglobată în matricea de silice este stabilizată până la 800°C sub tratament termic controlat [161]). Intrucât ferita de mangan este susceptibilă la oxidare în timpul tratamentului termic în aer, am urmărit îmbunătățirea stabilității de mangan în aer, prin înglobarea acesteia în matrice de silice. Astfel, am realizat un studiu privind formarea feritei de mangan înglobată în matrice de silice, utilizând diferiți polioli: etilenglicol, 1,2 propandiol și alcool poli(vinil), în comparație cu o probă fără polioli.

Experimental

Cantitatea necesară de azotat de fier și azotat de mangan (pentru a obține 3 g compozită 40% $\text{MnFe}_2\text{O}_4/60\% \text{SiO}_2$) s-a dizolvat la 50°C în volumul de polioli corespunzător (în cazul PVA, soluție apoasă 4%) pentru un raport molar $\text{NO}_3^-:\text{Poliol}_{(\text{monomer})} = 1:1$ și o cantitate suplimentară corespunzătoare unui raport molar $\text{TEOS}:\text{Poliol}_{(\text{monomer})} = 1:1$. Volumul corespunzător de TEOS a fost prehidrolizat prin adăugarea unui volum de apă distilată corespunzător unui raport molar $\text{H}_2\text{O}:$

TEOS = 4:1, apoi s-au adăugat 0,2 ml de HNO_3 concentrat pentru a cataliza hidroliza. Emulsia rezultată a fost menținută sub agitare magnetică, cu adăugare de etanol prin picurare până la limpezire. Soluția de azotați metalici și poliol (încălzită la 50 °C) s-a adăugat lent la TEOS-ul prehidrolizat sub agitare magnetică intensă, cu adăugare de etanol pentru a obține o soluție limpede. În cazul PVA, temperatura soluției finale a fost în jur de 50 °C, iar etanolul a fost adăugat în porțiuni foarte mici datorită solubilității scăzute a PVA în etanol. Pentru proba fără poliol, azotați metalici s-au dizolvat în 4 ml de apă distilată și apoi s-au adăugat în picături la soluția de TEOS prehidrolizată. Probele preparate au fost denumite în funcție de poliolul utilizat în sinteza: MnFePVASi, MnFePDSi, MnFeEGSi și MnFeSi (proba fără poliol). Soluțiile limpezi obținute au fost lăsate să gelificeze la temperatura camerei în pahare de 400 ml acoperite. Gelurile obținute au fost mojarate și uscate în cuptor la 60 °C. În timpul uscării, reacția redox între ionii nitrat și poliol a început în probele MnFePVASi, MnFePDSi și MnFeEGSi. Reacția redox a fost evidențiată prin emisia de oxizi de azot brun-roșcați. Pentru a finaliza interacțiunea redox, xerogelurile obținute au fost încălzite la 150 °C timp de mai multe ore (până când nu s-a mai observat emisie de oxizi de azot). Precursorii obținuți au fost descompuși termic la 400 °C timp de 6 ore și apoi calcinați la 700 °C și 1000 °C timp de 3 ore.

Toate pulberile obținute la diferite temperaturi au fost caracterizate prin analiză termică simultană TG/DSC, spectroscopie FT-IR, analiză XRD, microscopie SEM și TEM și măsurători magnetice. Comportamentul termic al precursorilor și al nanocompozitelor a fost studiat utilizând un instrument Netzsch STA 449C în atmosferă de aer la un debit de 20 mL min⁻¹. Curbele TG/DSC s-au înregistrat în intervalul de la 25 °C la 1000 °C, cu o viteză de încălzire de 10 K min⁻¹ utilizând creuzete de alumina. Compoziția fazală a compozitelor a fost determinată prin XRD utilizând un difractometru Advance-Bruker AXS D8 utilizând radiația Mo-K α ($\lambda_{\text{Mo}} = 0,7093 \text{ \AA}$). Spectrele FTIR au fost înregistrate cu un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în intervalul 400-4000 cm⁻¹ utilizând pastile de KBr și o rezoluție de 4 cm⁻¹.

Distribuția nanoparticulelor MnFe₂O₄ în matricea de silice a fost studiată prin microscopie TEM (STEM, TEM, HRTEM) prin utilizarea unui microscop FEI TECNAI TWIN XT TEM (200 kV, G2). Imaginile TEM au fost tratate cu software ImageJ pentru a calcula distribuția mărimii nanoparticulelor de ferită de mangan. Comportamentul în câmpul magnetic extern al nanocompozitelor obținute a fost studiat în câmpuri magnetice aplicate AC (50 Hz) cu amplitudini de până la 160 kA / m [162].

Rezultate și discuții

Gelurile uscate la 60 °C au fost studiate prin analiză termică pentru a evidenția interacțiunea redox între ionii poliolici și nitrați. În cazul xerogelului MnFeSi, fără poliol (fig. 44a), curba DSC prezintă doar efecte endoterme. Conform curbelor TG și DTG, descompunerea termică are loc în trei etape: prima, principală, până la 150 °C, asociată unui efect endotermic larg pe curba DSC, poate fi atribuită eliminării alcoolului și a apei din silicagel și azotați metalici; celelalte două etape suprapuse, în intervalul 150 °C - 300 °C, corespund, cel mai probabil, la descompunerea termică a azotaților de Mn (II) și Fe (III), în porii silicagelului. Este clar faptul că descompunerea termică a amestecului de azotați are loc în porii gelului de silice și se finalizează la temperaturi mai ridicate în comparație cu amestecul de azotați metalici ca atare (fig. 8a). Spectrele FT-IR ale xerogelului MnFeSi (fig.45a) tratat termic la 60 °C și 150 °C, evidențiază prezența ionilor azotați până la 150 °C, prin benzile lor caracteristice (la 1382 cm⁻¹ și 820 cm⁻¹). Scăderea intensității benzilor caracteristice vibrațiilor moleculelor de apă (3300 cm⁻¹ - 3400 cm⁻¹ și 1625 cm⁻¹) cu creșterea temperaturii confirmă prima etapă a descompunerii termice. Benzile caracteristice rețelei de silice (~ 1050 cm⁻¹, ~ 950 cm⁻¹, ~ 800 cm⁻¹, ~ 570 cm⁻¹ și ~ 450 cm⁻¹) sunt prezente în toate spectrele, devenind benzile

principale în cazul spectrului gelului calcinat la 400 °C, când benzile caracteristice ionilor azotat dispar, confirmând descompunerea termică a azotatului de metal până la această temperatură.

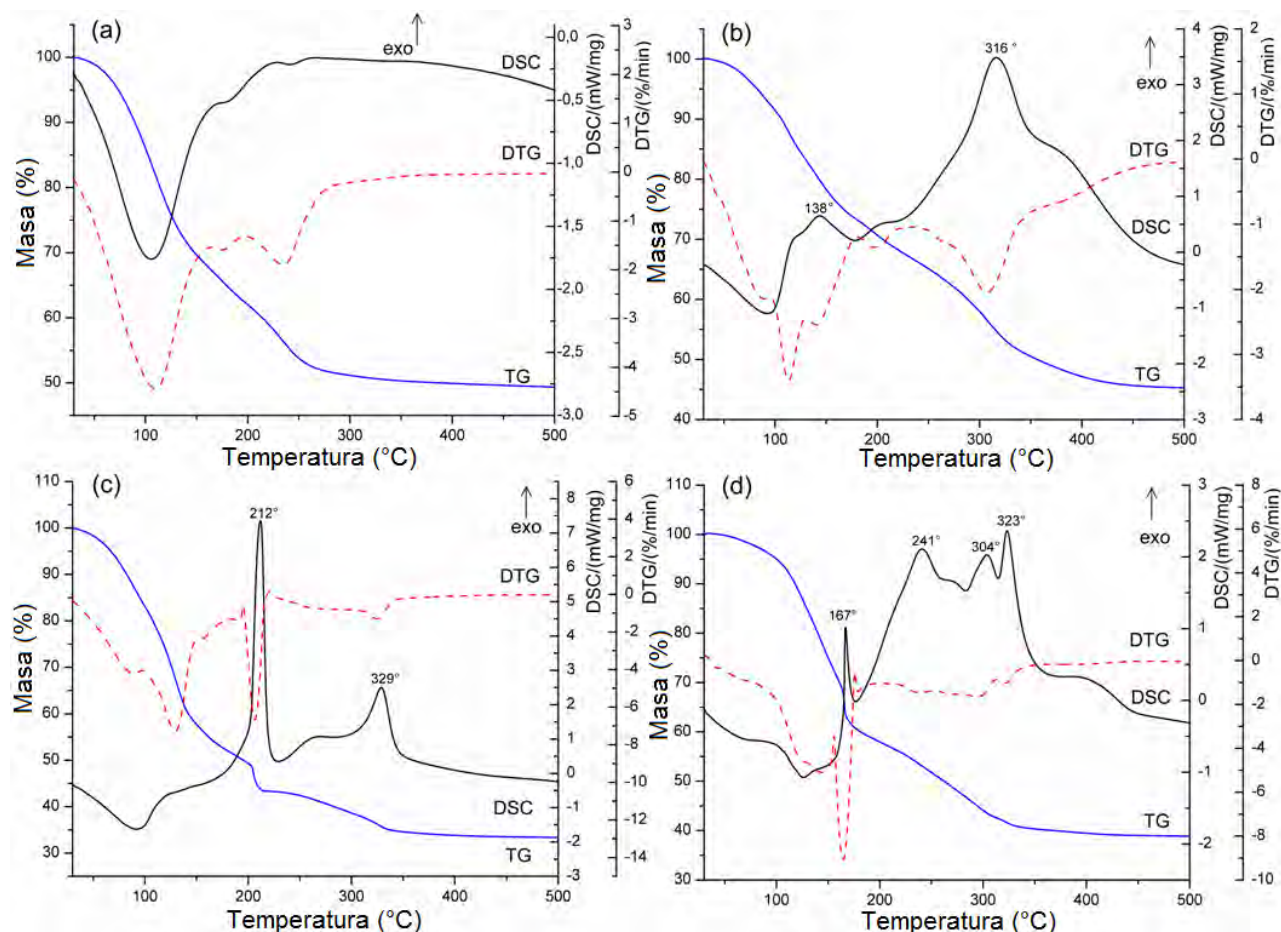


Fig. 44 Curbele TG/DTG/DSC ale compozitelor obținute la 150 °C:
(a) MnFeSi; (b) MnFePVASi; (c) MnFePDSi; (d) MnFeEGSi

În cazul xerogelurilor sintetizate cu polioli (fig. 44 b - d), comportamentul termic este diferit de cel al xerogelului fără polioli și depinde în mod semnificativ de natura polioliilor. Curbele TG/DTG/DSC ale xerogelului MnFePVASi (fig. 44b) evidențiază până la 250 °C o succesiune de patru procese termice suprapuse: două endoterme datorate eliminării volatilizelor și două efecte exoterme slabe la 138 °C și 200 °C care poate fi atribuită interacțiunii redox între azotații de Mn(II) și Fe(III) și PVA, cu formarea unui amestec de carboxilați Mn(II) și Fe(III) (precursori de ferită) în porii matricei de silice. Această interacțiune este confirmată de spectrele FT-IR ale xerogelului tratat termic la 60 °C și 150 °C (fig. 45b) prin dispariția benzii caracteristice a ionilor azotat (1384 cm^{-1}) după tratamentul termic la 150 °C. De asemenea, banda puternică cu maximul la 1672 cm^{-1} și banda situată la 1313 cm^{-1} , corespunzătoare vibrațiilor de întindere simetrică și asimetrică a grupărilor -COO^- , dovedește formarea speciilor carboxilat în această interacțiune. Ultima etapă care are loc în intervalul 250 °C - 450 °C cu pierdere de masă de 20% și cu efect exoterm larg poate fi atribuită descompunerii termice oxidative a părții organice din precursorii de ferită, dar și din rețeaua de siliciu, ca rezultat al interacțiunii PVA cu grupările Si-OH. Spectrul FT-IR al xerogelului calcinat la 400 °C prezintă benzile caracteristice matricei de silice și

ale vibrațiilor legăturilor M-O și este foarte asemănător cu cel al probei MnFeSi calcinată la aceeași temperatură.

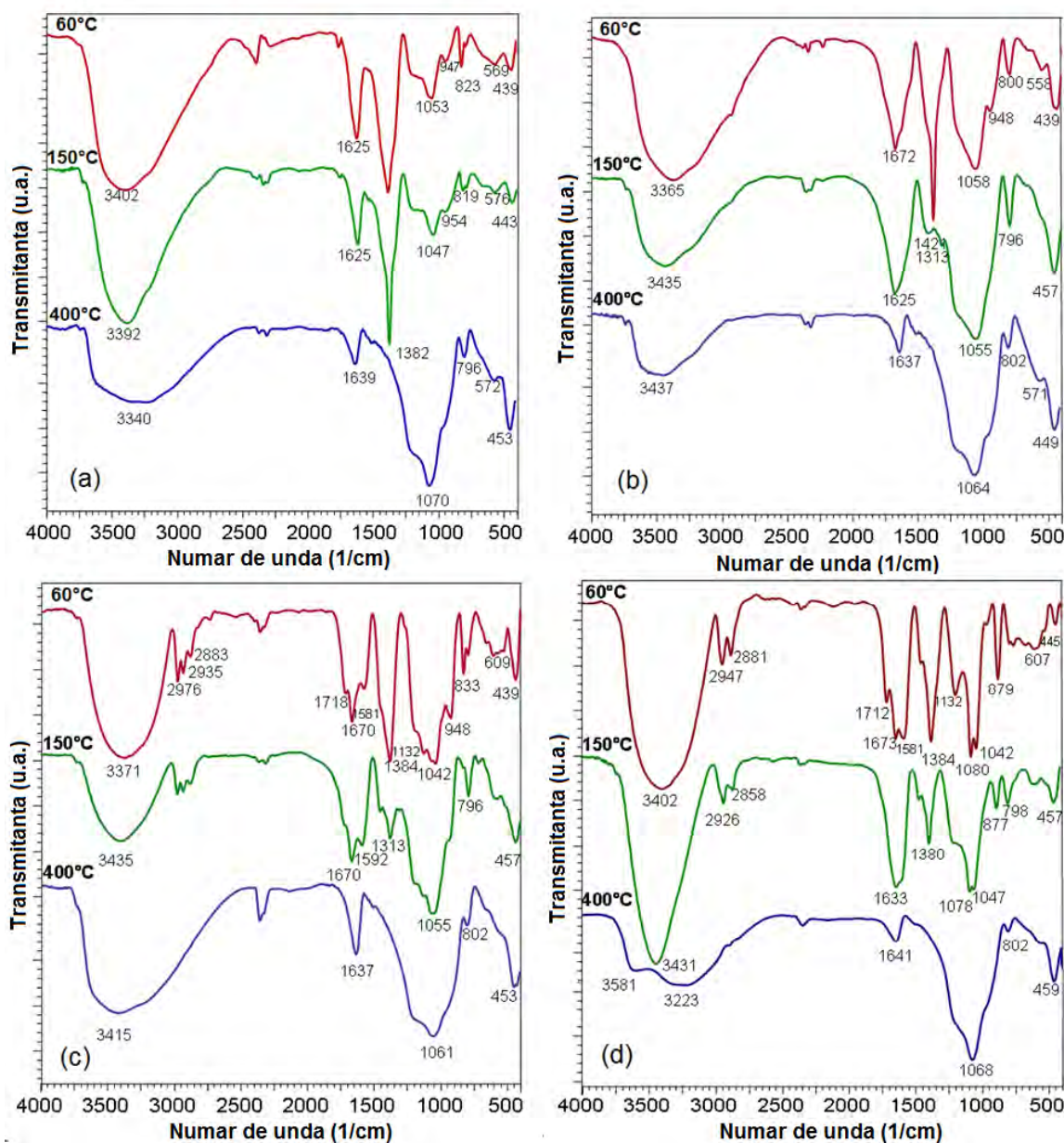


Fig.45 Spectrele FT-IR ale gelurilor tratate termic la diferite temperaturi:
(a) MnFeSi; (b) MnFePVASi; (c) MnFePDSi; (d) MnFeEGSi

În cazul probei MnFePDSi (fig. 44c), comportamentul termic este clar diferit. Pierderea de masă până la 150 °C are loc în două etape, primul fiind endoterm, datorită eliminării volatilizelor, iar al doilea fără efecte termice semnificative. Această etapă ulterioară poate corespunde interacțiunii redox între ionii azotat și 1,2-propandiol. Conform spectrului FT-IR al gelului uscat la 60 °C (fig. 45c), care conține deja benzile caracteristice speciilor carboxilat (1670 cm^{-1} și 1581 cm^{-1}), interacțiunea redox a început și a avut probabil loc într-o măsură semnificativă în timpul procesului de uscare a gelurilor la 60 °C. Interacțiunea redox este completă în cazul probei MnFePDSi calcinată la 150 °C. Spectrul FT-IR corespunzător acestui xerogel nu conține banda caracteristică

ionilor azotat, dar banda care corespunde vibrației simetrice de întindere a grupării -COO^- devine vizibilă (1313 cm^{-1}). Prezența lanțurilor organice este evidențiată de benzile din intervalul $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ care corespund vibrațiilor grupărilor CH_2 și CH_3 . Efectul exoterm pronunțat, înregistrat în jur de $210\text{ }^\circ\text{C}$, asociat cu o pierdere de masă de aproximativ 8% în intervalul $200\text{ }^\circ\text{C} - 220\text{ }^\circ\text{C}$, poate corespunde descompunerii termice oxidative a carboxilaților metalici formați. Efectul exoterm mai slab înregistrat ulterior poate fi datorat arderii părții organice intercalate în rețeaua siloxanică, în urma interacțiunii dintre grupările C-OH ale 1,2-propandiol și grupările Si-OH în timpul gelifierii.

Comportamentul termic al gelului MnFeEGSi (fig. 44d) evidențiază în mod clar interacțiunea redox care are loc în porii silicagel în jurul valorii de $160\text{ }^\circ\text{C}$, cu o pierdere bruscă de masă și efect exoterm ascuțit. Ca urmare a acestei interacțiuni, etilenglicolul este oxidat în anion glioxilat conducând la formarea glicoxilaților de Fe(III) și Mn(II) corespunzători [163]. Acest lucru este confirmat de spectrul FT-IR al gelului uscat la $60\text{ }^\circ\text{C}$, comparativ cu gelul încălzit la $150\text{ }^\circ\text{C}$ (fig. 45d), prin consumarea ionilor azotat și scăderea intensității benzii caracteristice grupărilor C-OH din EG (1080 cm^{-1}), respectiv prin apariția benzilor caracteristice grupărilor -COO^- (1633 cm^{-1} și 1380 cm^{-1}).

Pentru obținerea compozitelor $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ dorite, pulberile obținute la $400\text{ }^\circ\text{C}$, care au fost amorfe, au fost calcinate în aer la $700\text{ }^\circ\text{C}$ și $1000\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 3 ore și caracterizate prin difractometrie cu raze X și spectroscopie FT-IR.

Tratamentul termic la $700\text{ }^\circ\text{C}$ a favorizat cristalizarea unei faze spinelice (fig. 46a), atribuită cel mai probabil feritei de mangan. În cazul probei MnFeEGSi, cristalizarea este mai avansată și există două faze cristaline: faza dorită, ferită de mangan (MnFe_2O_4) și o fază secundară, FeMnO_3 , datorită oxidării Mn(II) la Mn(III). Se poate observa că în acest caz ferita de mangan este mai stabilă în comparație cu ferita neînglobată în matrice de silice (care începe să se descompună în jurul valorii de $500\text{ }^\circ\text{C}$, probabil datorită accesului aerului îngreunat în porii matricei de silice), în funcție de structura poroasă cu matrice de silice, care este influențată de natura poliolului utilizat în sinteză [41]. Astfel nanoparticulele de ferită sunt mai mult sau mai puțin protejate de oxidarea aerului, ceea ce poate explica diferența care apare de la un poliol la altul. Spectrele FT-IR ale compozitelor obținute la $700\text{ }^\circ\text{C}$ (fig. 45b) conțin, în afară de benzile caracteristice moleculelor de apă H_2O ($3000\text{ cm}^{-1} - 3500\text{ cm}^{-1}$ și 1637 cm^{-1}) și cele ale matricei de silice ($\sim 1080\text{ cm}^{-1}$, $\sim 800\text{ cm}^{-1}$, $\sim 460\text{ cm}^{-1}$), o bandă la $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ caracteristică feritei de mangan [164]. În cazul compozitei MnFeEGSi, alături de banda caracteristică feritei de mangan situată în jurul a 600 cm^{-1} este prezent un umăr în jurul a 670 cm^{-1} . Acest umăr poate fi atribuit vibrațiilor M-O ale fazei secundare, FeMnO_3 .

După calcinarea la $1000\text{ }^\circ\text{C}$ în aer (fig. 47a), faza secundară apare în toate compozitele, pe lângă ferita de mangan (încă prezentă chiar și la această temperatură). Este remarcabil faptul că, în cazul compozitei MnFeSi, FeMnO_3 este prezentă doar ca impuritate. Spectrele FT-IR ale compozitelor corespunzătoare sunt prezentate în figura 48. Umărul situat în jurul valorii de 640 cm^{-1} este prezent numai în cazul celor trei compozite obținute cu polioli, ceea ce confirmă atribuirea sa fazei MnFeO_3 .

Pentru a evita oxidarea parțială a Mn(II) la Mn(III), compozitele obținute la $400\text{ }^\circ\text{C}$ în aer au fost calcinate la $1000\text{ }^\circ\text{C}$ în argon. Difractogramele RX ale compozitelor obținute sunt prezentate în figura 47b. Se poate observa că singura fază cristalină în matricea de silice amorfă este în acest caz, pentru toate probele, ferita de mangan. Spectrele FT-IR (fig. 48b) prezintă în cazul compozitelor MnFePDSi și MnFeEGSi un umăr slab în jurul valorii de 634 cm^{-1} lângă banda caracteristică feritei de mangan ($\sim 570\text{ cm}^{-1}$), ceea ce ar putea sugera că o mică parte din cationi de Mn(II) a fost oxidată la Mn (III), cel mai probabil datorită oxigenul existent în pori.

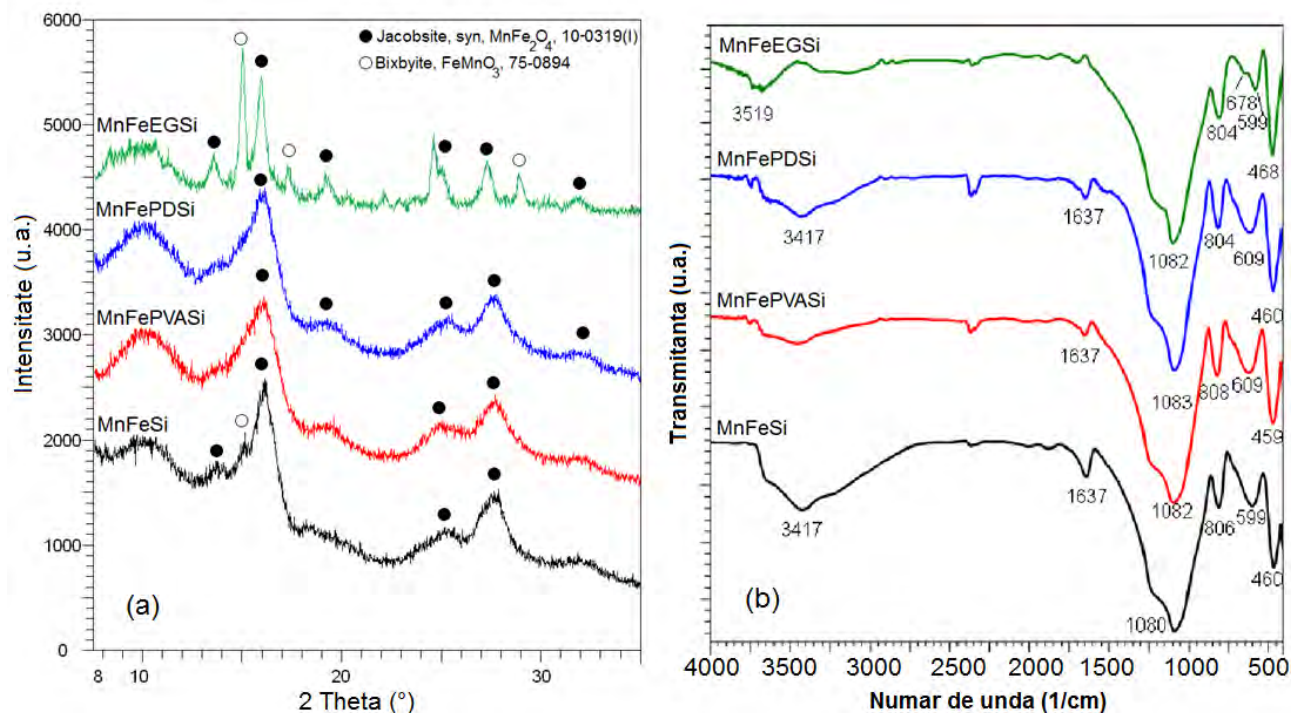


Fig. 46 (a) Difractogramele RX și (b) spectrele FT-IR ale compozitelor calcinate la 700 °C în air

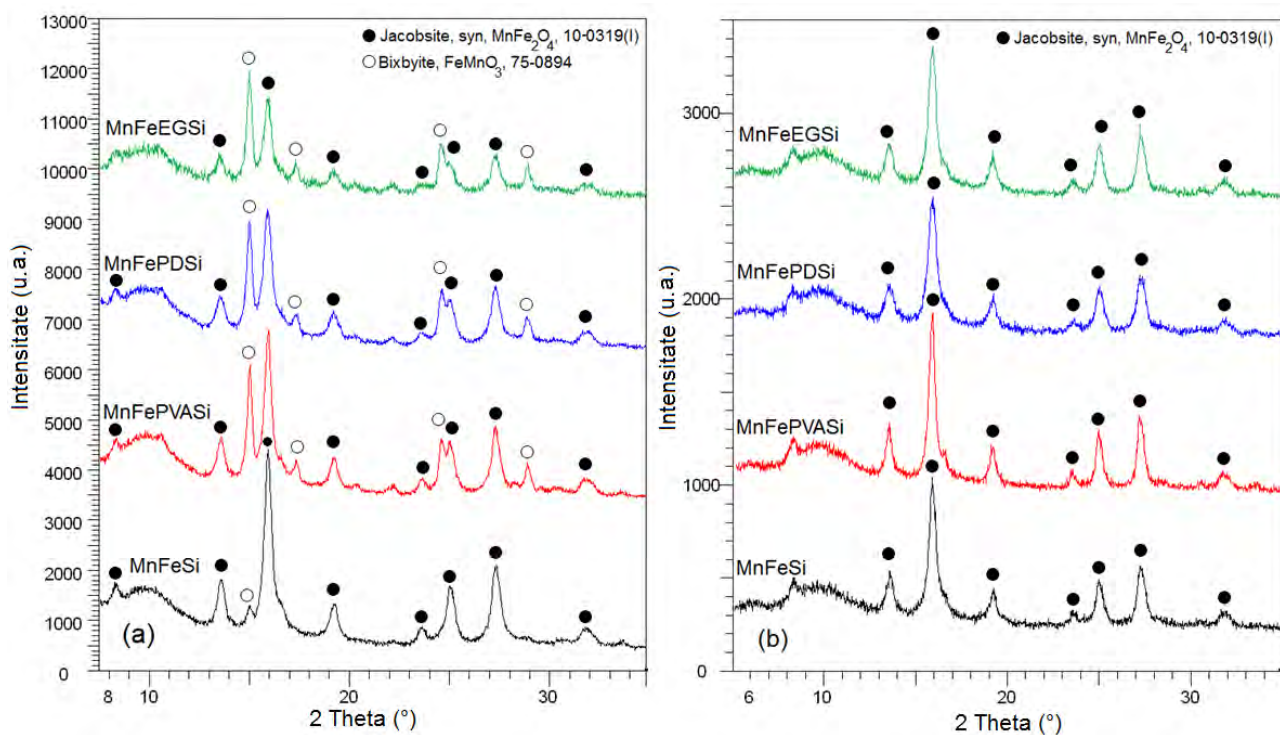


Fig. 47 Difractogramele RX ale compozitelor calcinate la 1000 °C în air (a) și în argon (b)

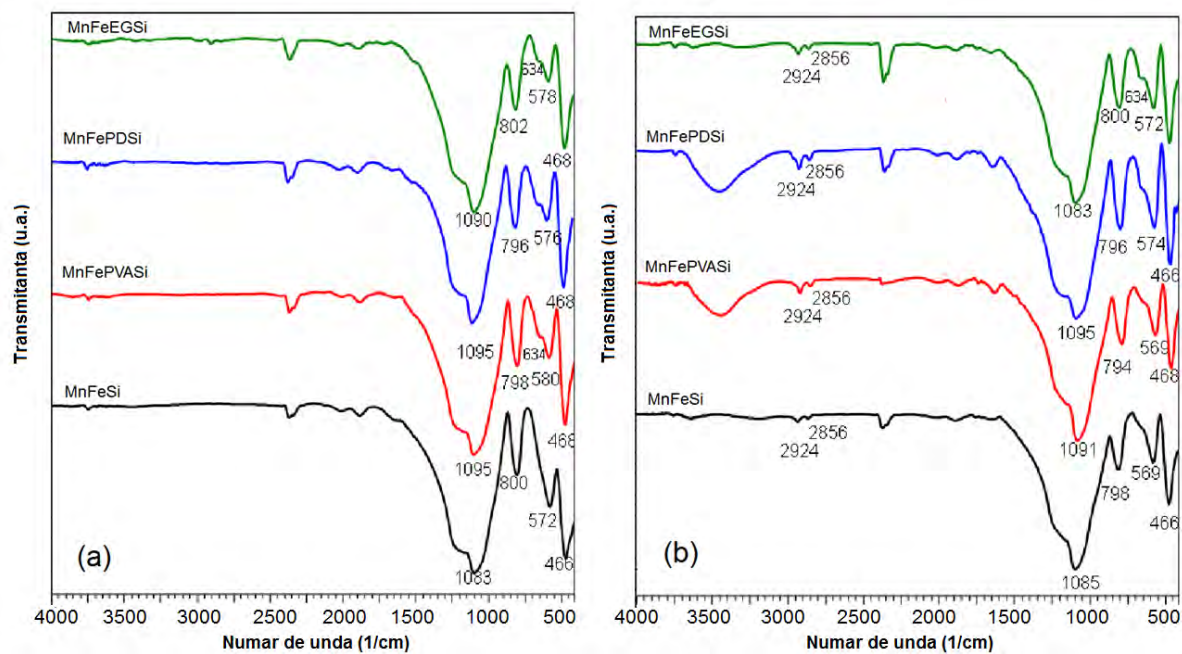


Fig.48 Spectrele FT-IR ale compozitelor calcinate la 1000°C în aer (a) și în argon (b)

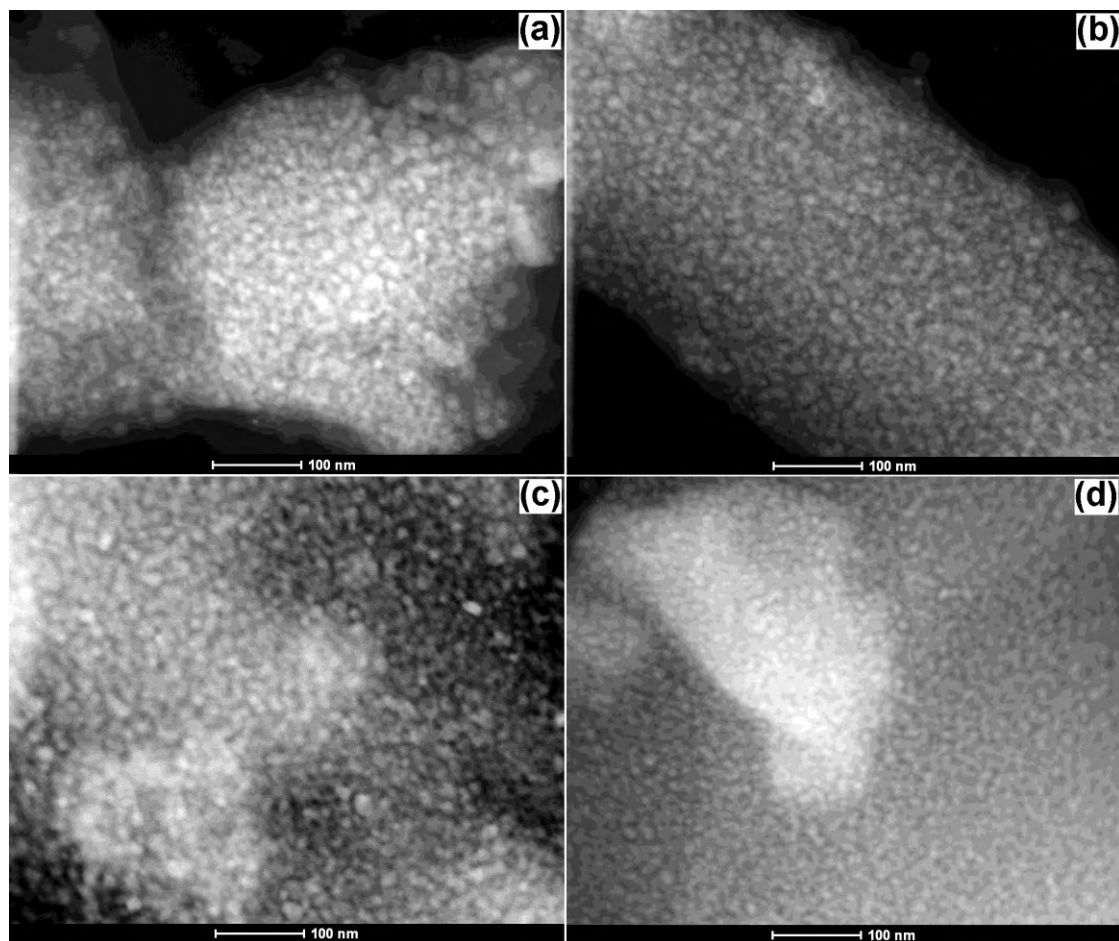


Fig. 49 Micrografiile STEM ale compozitelor calcinate la 1000 °C în Ar:
(a) MnFeSi; (b) MnFePVASi; (c) MnFePDSi; (d) MnFeEGSi

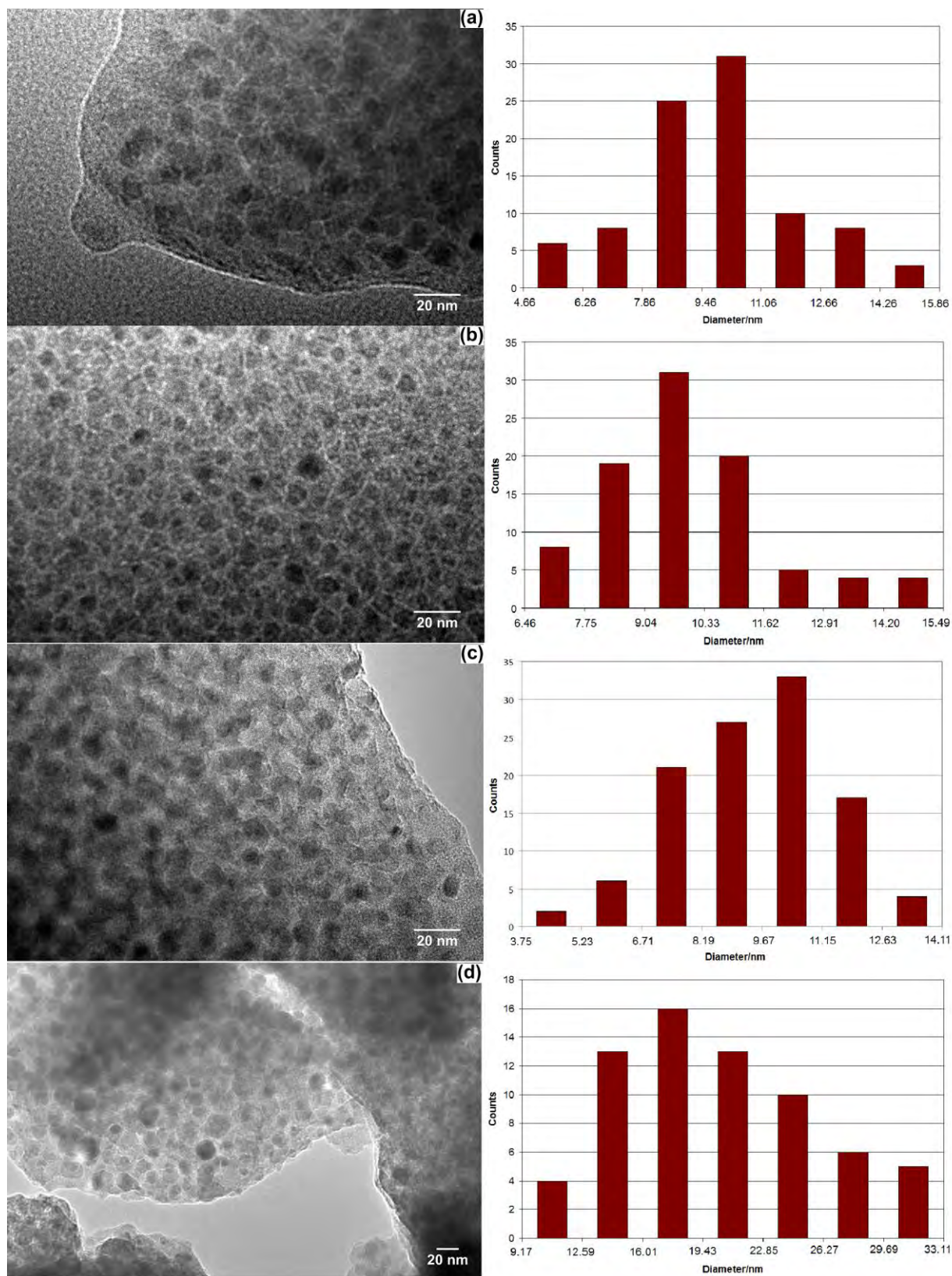


Fig. 50 Imaginile TEM și distribuția mărimii nanoparticulelor ale compozitelor calcinate la 1000 °C în Ar:
(a) MnFeSi; (b) MnFePVASi; (c) MnFePDSi; (d) MnFeEGSi

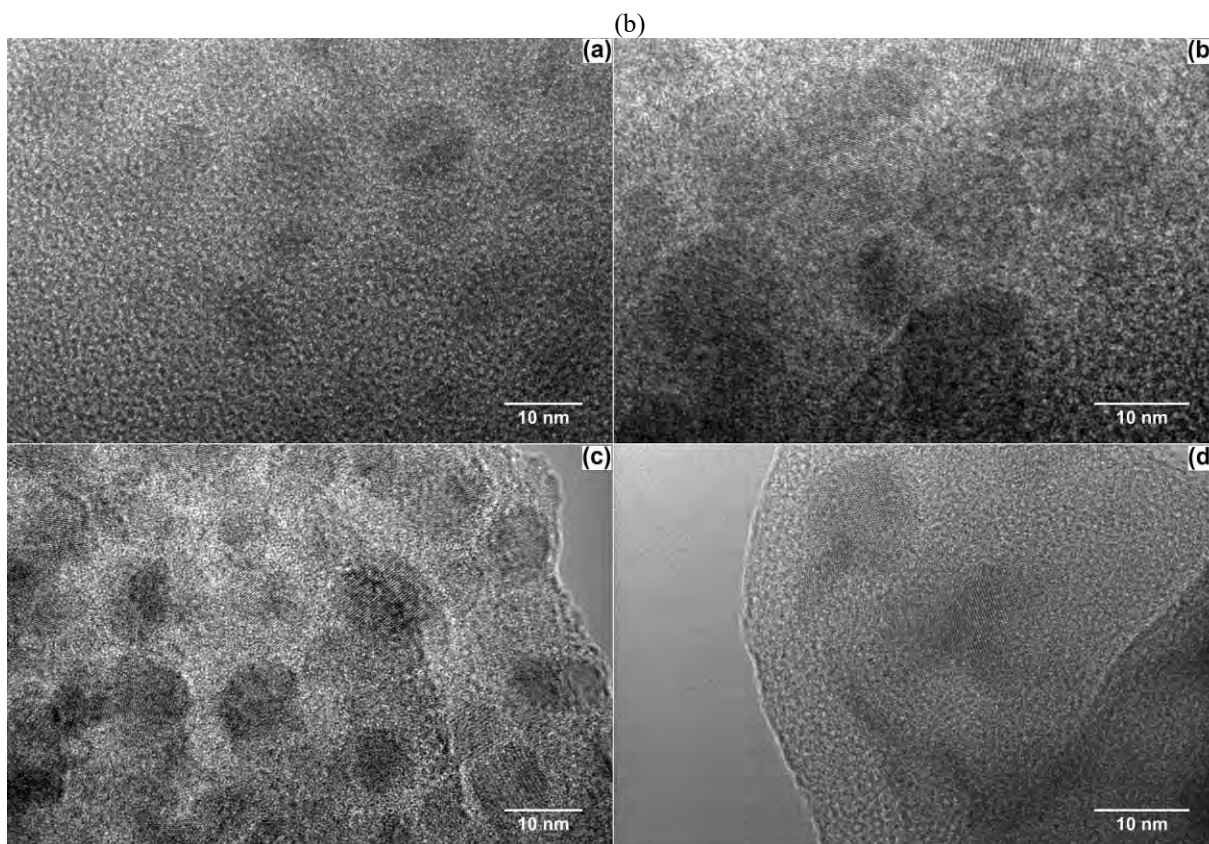


Fig.51 Micrografiile HRTEM ale compozitelor calcinate la 1000°C în Ar:
(a) MnFeSi; (b) MnFePVASi; (c) MnFePDSi; (d) MnFeEGSi

Structura și morfologia compozitelor sintetizate au fost studiate prin microscopie TEM folosind modurile TEM, STEM și HR-TEM. Conform imaginilor STEM (fig. 49), ferita de mangan a fost obținută ca nanoparticule fine, dispersate uniform în matricea de silice. Imaginile TEM (fig. 50) arată, conform distribuției dimensionale, că nanoparticulele de ferită de mangan obținute au diametre cuprinse între 5 nm și 15 nm și diametrul mediu al nanoparticulelor în intervalul $9,0 \div 10,0$ nm pentru compozitele MnFeSi, MnFePVASi și MnFePDSi, în timp ce în cazul compozitului MnFeEGSi diametrele nanoparticulelor sunt în mod clar mai mari, între 10 nm și 35 nm, cu un diametru mediu de 20 nm. Factorul mediu de formă, care arată cât de aproape de forma nanoparticulelor este una sferică, au fost: 0,56 pentru compusul MnFeSi, 0,71 pentru MnFePVASi, 0,63 pentru MnFePDSi și 0,81 pentru MnFeEGSi. Putem concluziona că în cazul compozitului $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ obținut cu EG (MnFeEGSi), nanoparticulele de mangan de ferită sunt cvasi-sferice. Imaginile HR-TEM (fig. 51) confirmă faptul că nanoparticulele de ferită de mangan sunt monocristaline.

Comportamentul magnetic al nanocompozitelor $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ a fost studiat în câmp magnetic extern până la 4 kOe. Ciclurile de magnetizare ale compozitelor obținute la 1000 °C în aer și în argon sunt prezentate în figurile 52a - 52d. Se observă magnetizarea mai slabă ($10\text{-}15 \text{ emu g}^{-1}$) atinsă în câmpurile magnetice de 4 kOe, pentru compozitele $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ obținute în aer, datorită prezenței fazei nemagnetice secundare (FeMnO_3). Cea mai mare magnetizare la câmpul de 4 kOe este înregistrată pentru proba MnFeSi, datorită conținutului scăzut al fazei FeMnO_3 . Toate compozitele obținute în argon au valori de magnetizare mai mari la câmpul magnetic maxim de 4 kOe. Probele MnFeSi, MnFePVASi și MnFePDSi obținute în argon au valori ale magnetizării apropiate, în jurul valorii de $17,5 \text{ emu g}^{-1}$, în timp ce proba MnFeEGSi are o magnetizare

semnificativ mai mare (25 emu g^{-1}). Această diferență poate fi explicată doar prin diametrul mai mare al nanoparticulelor de ferită. Este clar din ciclurile de magnetizare că toate compozitele obținute prezintă un comportament superparamagnetic perfect, datorită dimensiunii mici a nanoparticulelor de ferită de mangan.

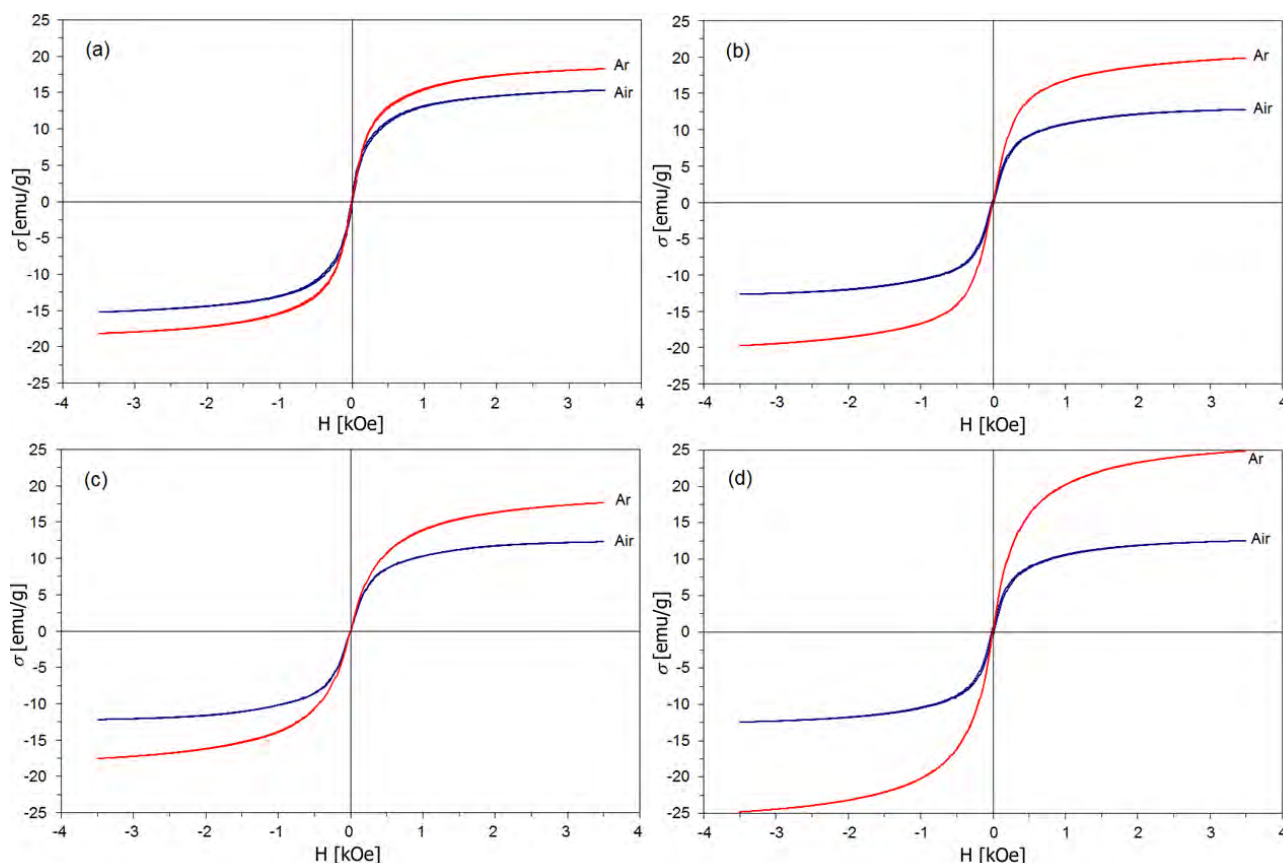


Fig. 52 Curbele de magnetizare ale compozitelor calcinate la 1000°C în aer și în argon:
(a) MnFeSi, (b) MnFePVASi; (c) MnFePDSi; (d) MnFeEGSi

Concluzii

- Metoda sol-gel modificată a fost utilizată pentru obținerea feritei de mangan înglobate în matrice de silice, utilizând diferiți polioli (etilenglicol, 1,2-propandiol și alcool polivinilic) ca agenți reducători și modificatori ai matricei de silice.
- Interacția redox dintre polioli și amestecul de azotați metalici în porii silicagelurilor, cu formarea precursorilor feritici de tip carboxilat de Mn(II) și Fe(III) a fost pusă în evidență prin analiză termică și spectroscopie FT-IR
- Ferita pură a fost obținută numai prin calcinarea xerogelurilor care conțin precursori de ferită de mangan în atmosferă de argon.
- Microscopia SEM și TEM a evidențiat natura fină a nanoparticulelor de ferită de mangan obținute, încorporate în matricea de silice.
- Comportamentul magnetic al tuturor compozitelor a fost unul superparamagnetic, datorită dimensiunilor foarte mici ale nanoparticulelor de ferită omogen dispersate în matrea de silice. Valorile magnetizării de saturăție a fost mai mic în cazul compozitelor calcinate în atmosferă de aer, în special în cazul compozitei obținută cu etilenglicol, ca urmare a oxidării Mn(II) la Mn(III) cu apariția fazei secundare MnFeO_3 , nemagnetice.

I.2.3 Metoda solvotermală. Sinteza nanocompozitelor de tip ferite magnetice/carbune activ

Metoda hidro-/solvo-termală reprezintă una dintre cele mai comune metode de sinteză în fază lichidă, utilizată pentru a prepara materiale cu puritate ridicată și morfologie controlată [165]. Metoda solvotermală este o metodă de sinteză potrivită pentru feritele spinelice, deoarece conduce direct la sistemul de oxizi proiectat la temperatură scăzută. Această metodă pare a fi eficientă în evitarea oxidării, hidrolizei și volatilizării reactanților și, de asemenea, favorabilă pentru cristalizarea produșilor ca urmare a condițiilor particulare de reacție din interiorul autoclavei [166]. Principalul avantaj al metodei solvotermale este posibilitatea de a obține oxizi cu proprietăți adaptate (forma și mărimea nanoparticulelor) prin reglarea condițiilor de reacție (temperatură, grad de umplere a autoclavei, concentrația reactanților, natura solventului).

Sinteza hidrotermală – caz particular al metodei solvotermale, în care solventul este apa – a fost utilizată încă de la sfârșitul secolului al XIX-lea pentru sinteza diferitelor ferite, dar condițiile experimentale în care s-au realizat sintezele au fost de multe ori nedefinite [167, 168]. Cele mai multe sinteze hidrotermale, reprezintă de fapt o combinație între metoda coprecipitării și metoda hidrotermală [169].

Au fost raportate mai multe variante ale metodei solvotermale utilizate pentru sinteza cu succes a feritelor spinelice. Cel mai frecvent utilizat solvent a fost etilenglicolul. Astfel, Wang et al. [170] au raportat sinteza nanoparticulelor de ferita de nichel de dimensiuni controlate prin metoda solvotermală, folosind etilenglicolul ca solvent și acetatul de sodiu ca stabilizator electrostatic în condiții blânde. Acest solvent a fost utilizat pentru fabricarea Fe_3O_4 cu morfologii diferite (nanosfere, plachete rotunde), ferită de zinc sub formă de sfere poroase, ferite de zinc dopate cu Mn și Ba [171, 172]. De asemenea a fost utilizat de o serie de cercetători pentru sinteza oxizilor de fier Fe_xO_y sub formă de flori (plachete organizate ca petalele unei flori) [173, 174].

Punctul de fierbere ridicat (197,5 °C) al acestui solvent îl face potrivit pentru sinteza la diferite temperaturi, ceea ce permite controlul vitezei de reacție și de asemenea pentru obținerea produselor cu cristalinitate îmbunătățită. În plus, etilenglicolul are o permitivitate ridicată (41.2), permițându-i să se dizolve în solvenți anorganici foarte polari și într-o varietate de compuși organici și, de asemenea, să promoveze reacția prin formare de intermediari cu polaritate ridicată sau ionici. În general, etilenglicolul joacă roluri multiple în formarea particulelor de ferită nanocristalină, nu numai ca solvent, ci și ca agent reducător și agent de complexare pentru cationii metalici, precum și ca agent de stabilizare a nanocristalelor de ferită rezultate.

Deng și colaboratorii au fabricat cu succes microsferile de Fe_3O_4 prin metoda solvotermală, în care polietilenglicolul (PEG, un surfactant slab) a fost utilizat ca agent de protecție, obținându-se nanoparticule cu diametre între 200 și 800 nm [175]. Yan și colaboratorii au modificat metoda solvotermală de mai sus prin folosirea unui amestec de surfactanți (SDS și PEG) și au sintetizat cu succes nanoparticule Fe_3O_4 mai fine și uniforme, în cantități mari, ceea ce indică faptul că amestecul de SDS și PEG se poate comporta ca un reactiv de protecție mai eficient decât PEG singur. Dimensiunile particulelor pot fi ușor reglate într-o gamă largă de valori (15-190 nm) prin ajustarea condițiilor experimentale, de exemplu, timpul de autoclavare, concentrația inițială a reactanților, raportul molar FeCl_3 : surfactanți, etc [171]. O altă variantă de sinteză solvotermală raportată în literatură utilizează etilenglicolul ca solvent și etanolamina ca precipitant [93, 176]. Pinna și colaboratorii [177] au dezvoltat o metodă solvotermală de sinteză a nanoparticulelor de oxizi metalici, care utilizează alcoolul benzilic ca solvent și ca ligand, evitând astfel utilizarea surfactanților. Această metodă simplifică mult sinteza nanoparticulelor disperse de ferrite spinelice [178]. Numeroși alți solvenți ca 1,6-hexandiol, hexanol, hexan, benzen [179], 1,2 propandiol [180] au fost raportați în literatură de specialitate pentru sinteza altor compuși.

În ultimul timp, interesul cercetătorilor s-a îndreptat în direcția sintezei de compozite de tipul nanoparticule de ferite spinelice magnetice/cărbune activ, în vederea obținerii unor materiale cu suprafață specifică mare, care să poată fi utilizate ca adsorbanți pentru poluanți anorganici și organici din apele reziduale [181, 182], întrucât utilizarea nanoparticulelor magnetice ca atare este limitată datorită suprafeței lor relativ scăzute (până la $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, în funcție de metoda de sinteză) [93].

În acest context, am extins utilizarea 1,2-propandiolului, dietilenglicolului și trietilenglicolului ca solvenți pentru sinteza solvotermală a feritelor și a compozitelor lor cu carbon activ, fără alți aditivi. De asemenea, am folosit diferiți agenți de precipitare ca: hidroxid de potasiu, dietilamină sau benzilamină. În continuare sunt prezentate câteva studii de caz privind prepararea solvotermală a feritei de mangan și a compozitei cu cărbune activ [51], respectiv a oxizilor de fier magnetici și a compozitei acestora cu cărbune activ [48].

I.2.3.1 Sinteza solvotermală a nanocompozitelor magnetice $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$

Materialele magnetice au atras o atenție deosebită în ultimul timp, în ceea ce privește utilizarea lor în domeniul purificării apei, ca adsorbanți, pe baza numeroaselor avantaje cum ar fi eficiență de separare ridicată, manipulare facilă și condiții de exploatare mai simple [183]. Pentru astfel de aplicații, dimensiunea, morfologia, proprietățile magnetice și proprietățile suprafeței nanoparticulelor magnetice sunt de mare importanță. Aceste proprietăți sunt raportate a fi semnificativ influențate de metoda de sinteză utilizată [184]. Astfel, au fost dezvoltate multe căi de sinteză pentru obținere oxizi de fier magnetici cum ar fi: coprecipitarea Fe(II) și Fe(III) [185], precipitarea hidroxidului de Fe(II) și oxidarea [186], piroliza prin pulverizare [187], sinteza sol-gel [188], descompunerea termică a diferiților precursori [189], metoda combustiei [190], metoda hidrotermală [191] și metoda solvotermală [192].

Nanocompozitele $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ au fost preparate cu succes prin metoda hidrotermală la 170°C a unui amestec de nanoparticule de Fe_3O_4 stabilizate în acid oleic (preparat prin calea coprecipitării) și suspendate în soluție apoasă de glucoză. Totuși, această procedură constă în trei etape și implică sinteza magnetitei în atmosferă de azot [193]. S-au raportat și variante de sinteză mai complicate, constând în principal în prepararea nanopulberii de oxid de fier, urmată de acoperirea nanoparticulelor cu precursori de carbon diferiți și în final cu obținerea de nanocompozite de oxid de fier-carbon prin tratament termic în atmosferă inertă [194, 195].

Varianta de sinteză solvotermală pe care am propus-o pentru a sintetiza oxizii magnetici Fe_xO_y și nanocompozitele magnetice $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ este una simplă, care nu necesită atmosferă inertă sau controlul raportului molar $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ [48]. Această metodă pornește de la FeCl_3 ca sursă de fier, 1, 2-propandiol ca solvent și dietilamina ca precipitant. Prin introducerea în acest sistem de cărbune activ, au fost sintetizate compozite omogene $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ cu suprafață specifică ridicată și proprietăți magnetice care să permită separarea magnetică a pulberii din suspensie.

Experimental

Cantitatea necesară de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a fost dizolvată într-un anumit volum de 1, 2 propandiol (corespunzând unui grad de umplere a autoclavei de 80%, luând în considerare și volumul de amină), urmată (numai în cazul sintezei nanocompozitelor) prin adăugarea cantității corespunzătoare de cărbune activ. Suspensia obținută a fost agitată magnetic timp de 1 oră pentru a promova adsorbția Fe^{3+} pe suprafața carbonului. În final, s-a adăugat agentul de precipitare (dietilamină) conducând la precipitarea Fe(OH)_3 , cu formarea unei suspensii negru-maronii. Volumul de dietilamină a fost calculat având în vedere precipitarea Fe(OH)_3 și un exces de 40%. Această suspensie a fost lăsată sub agitare magnetică timp de o jumătate de oră, după care s-a transferat într-

o autoclavă din oțel inoxidabil cu o capacitate de 75 mL. Autoclava a fost plasată într-un cuptor și menținută la 195 °C timp de 12 ore, apoi lăsată să se răcească la temperatura camerei. Precipitatul a fost separat din faza lichidă prin filtrare, apoi a fost spălat cu apă distilată și etanol de câteva ori pentru a îndepărta substanțele organice reziduale și ionii Cl^- (detectați prin reacția cu ionii Ag^+). Precipitatul spălat a fost lăsat să se usuce la temperatura camerei timp de o zi, apoi a fost mojarat și pulberea obținută a fost caracterizată prin diverse tehnici. Tabelul 5 prezintă caracteristicile probelor sintetizate.

Tabel 5. Caracteristicile probelor sintetizate

Proba	V_{12PG}/mL	$m(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	V_{DEA}/mL	m_c/g	Timp/h	Temp./°C
Fe_xO_y	50	5.4064	10	-	12	195
$\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$	50	5.4064	10	0.48	12	195
$\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$	50	5.4064	10	0.96	12	195

Comportamentul termic al pulberilor sintetizate la 195 °C a fost studiat folosind un instrument Netzsch STA 449C, în atmosferă de aer la un debit de 20 mL min^{-1} . Curbele TG/DSC au fost înregistrate în intervalul 25-1000 °C cu o viteză de încălzire de 10 K min^{-1} , folosind creuzete de alumina. Compoziția fazelor cristaline a fost determinată prin XRD, utilizând un difractometru Rigaku Ultima IV (radiație CuK_α). Pentru o analiză mai precisă, probele au fost, de asemenea, caracterizate prin spectroscopie Mössbauer. Spectrele Mössbauer au fost înregistrate pe un aparat Wissel (Germania) prin transmisie, cu ^{57}Co dispersat într-o matrice de Rh. Spectrometrul a fost calibrat cu ajutorul unei folii de $\alpha\text{-Fe}$ și deplasarea a fost exprimată în raport cu acest standard la 20 °C. Fitarea spectrelor a fost realizată cu programul NORMOS. Spectrele FTIR au fost înregistrate utilizând un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în intervalul 400-4000 cm^{-1} , utilizând pastile de KBr și o rezoluție de 4 cm^{-1} . Suprafața specifică a pulberilor, S_{BET} , a fost măsurată prin tehnica BET (Brunauer, Emmett și Teller) de adsorbție a azotului, utilizând un instrument Micromeritics ASAP 2020. Distribuția porilor a fost calculată folosind metoda Barret-Joyner-Hallenda (BJH) din curbele de desorbție. Morfologia nanopulberilor a fost investigată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), utilizând un microscop FEI Quanta FEG 250. Comportamentul în câmpul magnetic extern al nanocompozitelor obținute a fost studiat folosind o instalație echipată cu un sistem de achiziție de date.

Rezultate și discuții

Scopul activității de cercetare raportată în acest subcapitol, a fost de a obține nanopulberi magnetice pe bază de oxizi de fier magnetici, respectiv magnetită sau maghemită, cu o suprafață specifică ridicată care pot fi utilizați ca adsorbanti pentru coloranți organici.

Magnetita (Fe_3O_4) și maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sunt cristalografic izomorfe, având structuri de spinel. La temperatura camerei, magnetita se oxidează foarte lent la maghemită și apoi la temperaturi mai mari, la hematită [196]. Astfel este foarte dificil să se sintetizeze și să se stabilizeze magnetita pură, pentru a fi utilizată în aer, fără precauții speciale. În cazul nanopulberilor, datorită energiei de suprafață ridicate, instabilitatea magnetitei devine și mai mare. În acest caz, este necesară stabilizarea prin acoperirea suprafeței particulelor cu agenți tensioactivi. Pentru a simplifica sinteza nanocompozitelor $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$, am introdus o variantă solvothermală nouă, cu 1,2 propandiol ca solvent, pentru a asigura un mediu reducător. Ca agent de precipitare, a fost aleasă dietatilamina, după cercetări preliminare. Pentru a obține nanocompozita $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$, cărbunele activ, cu o suprafață specifică de 890 m^2/g , a fost introdus înainte de precipitare. Pulberile obținute după tratamentul solvothermal au fost magnetice, prezentând proprietăți omogene; nu a avut loc separare magnetică a fazelor sub acțiunea unui magnet, sugerând formarea unei compozite propriu-zise și nu a unui amestec mecanic.

Pentru a evidenția conținutul diferit de cărbune activ, pulberile Fe_xO_y , $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ au fost caracterizate prin analiza simultană TG/DSC. Toate curbele TG (fig. 53a) prezintă pierderi de masă în trei etape:

- (i) prima, în intervalul 70-120 °C, asociată unui efect endotermic pe curba DSC (fig. 53b), corespunde eliminării apei și etanolului adsorbit pe suprafața particulelor;
- (ii) a doua etapă, în intervalul 250-400 °C, cu pierderi de masă similare în toate probele, asociată unui efect exoterm slab pe curbele DSC, cu maximum în jurul a 300 °C, poate fi atribuită arderii substanțelor organice legate pe suprafața particulelor oxidice (1,2 propandiol, dietilamină), dar este posibil să se includă și tranziția magnetitei la maghemită [197, 198];
- (iii) a treia etapă, însoțită de un efect exoterm pe curba DSC, cu pierderi de masă semnificative în cazul compozitelor, se datorează cel mai probabil arderii carbonului prezent în probă. În cazul probei Fe_xO_y , pierderea de masă este foarte mică (~ 1%) și este însoțită de un mic efect exoterm ascuțit pe curba DSC care poate fi atribuită arderii cantității mici de carbon rezidual, care a rămas în probă după arderea substanțelor organice reziduale în a doua etapă. Acest mic efect ascuțit se poate datora și tranziției $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [199]. Pierderea în masă a probelor $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ în această etapă este mult mai mare în comparație cu cea a probei Fe_xO_y și este însoțită de un efect exoterm larg pe curba DSC, în concordanță cu conținutul de carbon mult mai ridicat din aceste probe: 32% în cazul probei $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$, comparativ 20% pentru $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$.

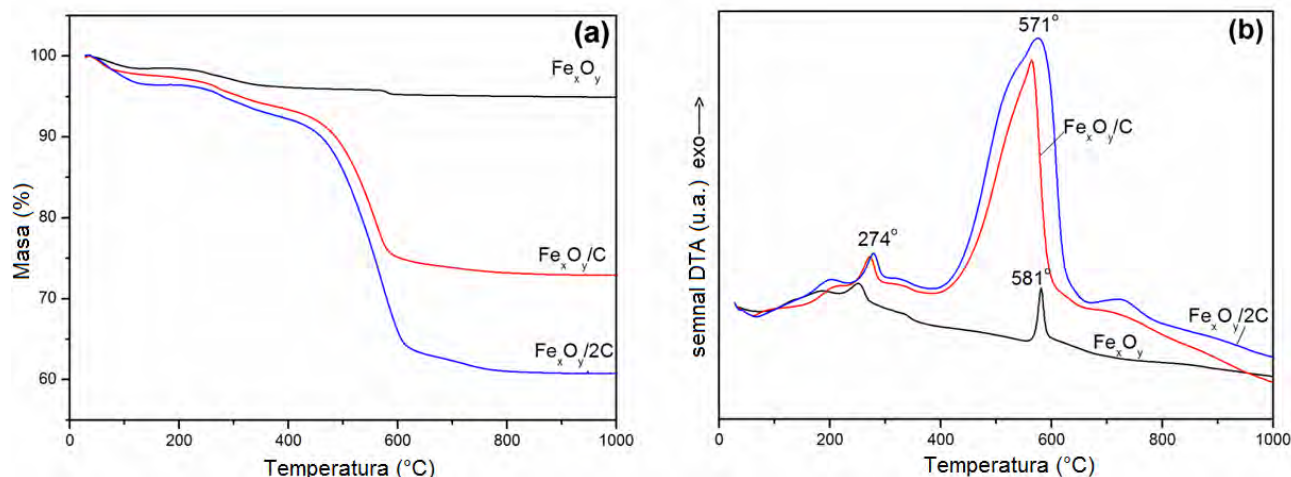


Fig. 53 Curbele TG (a) și DSC (b) ale pulberilor magnetice: Fe_xO_y , $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ and $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$

Spectrele FT-IR ale celor trei probe (fig. 54) sunt similare, prezentând aceleași benzi de absorbție cu unele mici diferențe. Conform datelor din literatura de specialitate, benzile de absorbție caracteristice ale legăturii Fe-O în cazul Fe_3O_4 sintetizată sub formă de monocristale micrometrice, sunt localizate la 570 cm^{-1} și 375 cm^{-1} [200]. În cazul maghemitei benzile caracteristice sunt situate la 556 cm^{-1} , 638 cm^{-1} și 696 cm^{-1} [200], care se suprapun pe benzile caracteristice magnetitei.

Toate spectrele FT-IR prezintă o bandă puternică în jurul valorii de 570 cm^{-1} și o bandă la aproximativ 400 cm^{-1} cu un umăr slab la 430 cm^{-1} , caracteristică magnetitei, Fe_3O_4 . Divizarea benzii situate în jurul a 570 cm^{-1} în două benzi suprapuse cu minimele la 624 cm^{-1} și 582 cm^{-1} a fost explicată în literatură [201] prin efectul dimensiunilor finite ale nanoparticulelor - ruperea unui număr mare de legături pentru atomii de suprafață, ceea ce conduce la rearanjarea electronilor pe suprafața particulelor - conducând la divizarea nivelelor energetice ale nanoparticulelor de Fe_3O_4 . Despicarea acestei benzi (570 cm^{-1}) poate fi de asemenea cauzată de oxidarea superficială a magnetitei la maghemită. Această ipoteză este susținută de faptul că, în cazul compozitelor cu

cărbune activ, acest fenomen este redus (în cazul probelor $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$) sau inexistent (în cazul $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$), carbonul acționând ca un scut antioxidant.

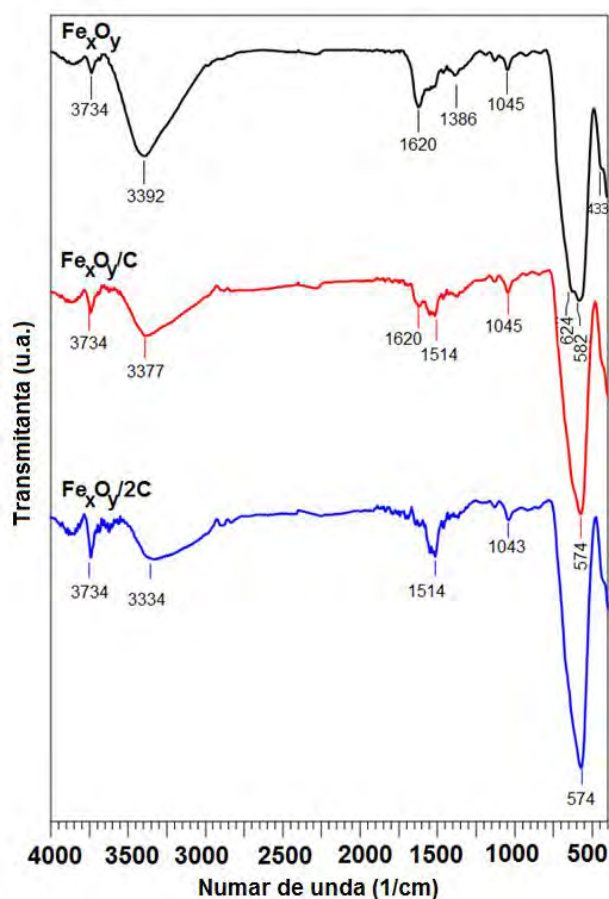


Fig. 54 Spectrele FT-IR ale pulberilor: Fe_xO_y , $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$

Benzile mici și ascuțite, situate la 3734 cm^{-1} , pot fi atribuite vibrațiilor grupărilor -OH libere din suprafața nanoparticulelor de oxid [202]. Apariția acestei benzi arată că pe suprafața nanoparticulelor obținute avem grupări -OH reziduale din hidroxidul de fier. Benzile largi în jurul valorii de 3334 cm^{-1} și cele de intensitate scăzută situate la 1620 cm^{-1} pot fi atribuite apei adsorbite [203]. Benzile situate la 1514 cm^{-1} și 1045 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor legăturilor C-OH [204], probabil generate de moleculele de 1,2 propandiol adsorbite pe suprafața particulelor de oxizi de fier. În concluzie, conform spectroscopiei FT-IR, proba $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ conține magnetita ca fază principală, în timp ce cu scăderea conținutului de carbon, maghemita devine prezentă alături de magnetită.

Difractogramele RX ale pulberilor obținute (fig. 55) indică prezența unei faze spinelice în toate cele trei probe. Este dificil să se facă o distincție între magnetită și maghemită, datorită faptului că ambele faze au vârfuri de difracție caracteristice la o valoare foarte apropiată a parametrului 2θ .

Pentru a stabili starea de oxidare a fierului în compozitele sintetizate, s-a utilizat spectroscopia Mössbauer. Figura 56 prezintă spectrele probelor Fe_xO_y (fig. 56a), respectiv $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ (fig. 56b).

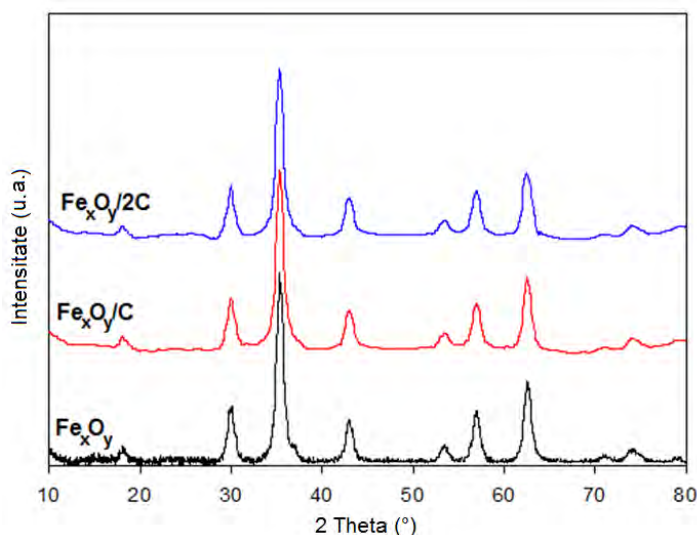


Fig. 55 Difractogramele RX ale pulberilor obținute la 195 °C: Fe_xO_y , $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ and $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$

Parametrii Mössbauer ale celor două probe sunt prezentate în tabelul 6. Conform analizei Mössbauer, fierul din toate probele corespunde Fe^{3+} , evidențiind prezența maghemitei, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; magnetita nu a fost evidențiat în nici una dintre probele sintetizate. Această contradicție cu datele FT-IR poate fi determinată de faptul că analiza Mössbauer a fost efectuată după o perioadă de aproximativ două luni, permițând oxidarea lentă a magnetitei la maghemită. Conform literaturii [233] în condiții normale, tranziția de la magnetită la maghemită după aproximativ 50 de zile este în jur de 95%, în funcție de morfologia pulberii. Astfel, în aproximativ două luni, pulberile noastre au fost probabil oxidate la maghemită. Ambele spectre sunt similare și au fost fitate prin utilizarea a doi sexteți cu raportul de suprafață în jurul valorii de 1,7. Forma neregulată a spectrelor poate fi explicată prin prezența unor particule foarte mici.

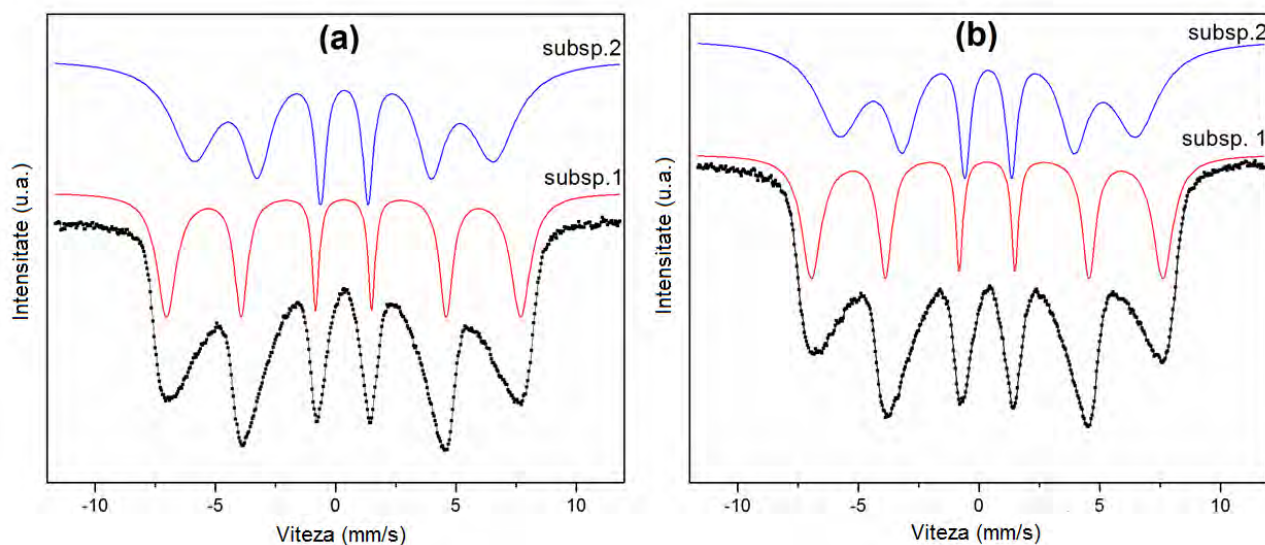
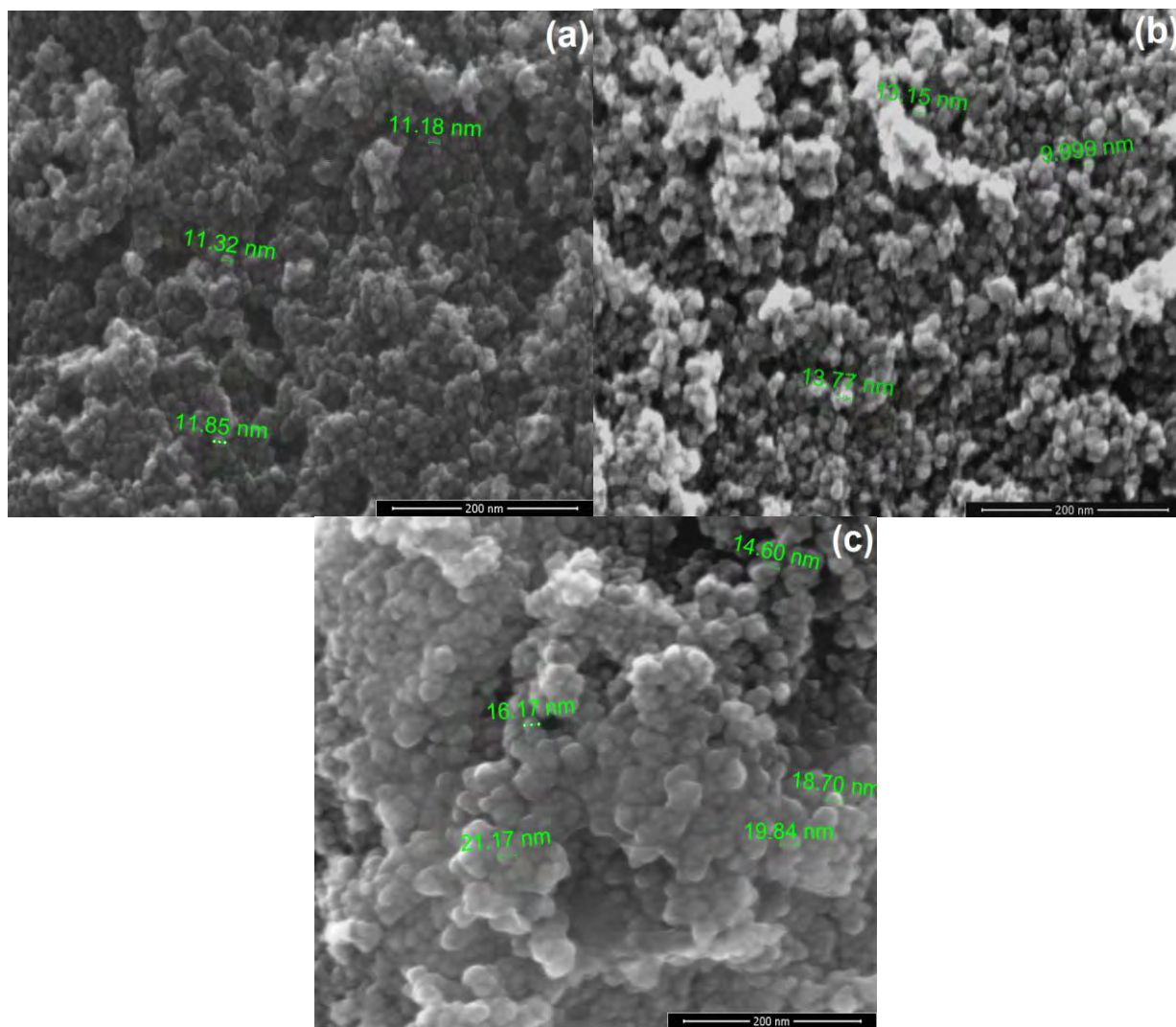


Fig. 56 Spectrele Mössbauer ale pulberilor obținute la 195 °C: (a) Fe_xO_y ; (b) $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$

Table 6 Parametri Mössbauer pentru pulberile Fe_xO_y and $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$

Proba		Deplasarea $\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_Q/\text{mm s}^{-1}$	B_{Hf}/T	Aria $/\text{mm s}^{-1}$
Fe_xO_y	Subsp. 1	0.33	-0.00059	45.73	0.17
	Subsp. 2	0.35	- 0.023	38.72	0.29
$\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$	Subsp. 1	0.33	-0.00012	45.24	0.08
	Subsp. 2	0.37	- 0.019	38.11	0.13

Fig. 57 Imaginile SEM ale pulberilor obținute la 195 °C: (a) Fe_xO_y ; (b) $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$; (c) $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$

Imaginile SEM ale pulberilor obținute (fig. 57 a-c) au evidențiat natura fină a nanoparticulelor formate. Pulberea Fe_xO_y fără carbon (fig. 57a) este formată din nanoparticule aproape sferice, cu diametre de aproximativ 11 nm. În cazul compozitelor cu carbon, diametrul nanoparticulelor este puțin mai mare (aproximativ 13 nm pentru $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și 18 nm pentru $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$). Deoarece singura diferență în sinteză a fost cantitatea de carbon activ utilizat, este posibil ca, în condițiile solvotermale utilizate, să se formeze un film de carbon pe suprafața

nanoparticulelor magnetice. Această ipoteză este susținută de imaginea SEM a probei $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ (fig. 57c) care evidențiază nanoparticule aglomerate acoperite de un film, probabil de carbon.

Atât magnetita cât și maghemita sub formă nanocristalină sunt ferimagnetice la temperatura camerei. Dimensiunea critică (diametrul), sub care nanoparticulele magnetice sunt monodomeniale și au un comportament superparamagnetic, este de 6 nm pentru magnetită și 10 nm pentru maghemită, deși proprietățile lor magnetice depind puternic de metodele utilizate în sinteza lor [188]. Pentru toate pulberile, curbele de magnetizare, prezentate în figura 58, evidențiază un comportament superparamagnetic, ca urmare a dimensiunilor foarte mici ale nanoparticulelor de oxid de fier.

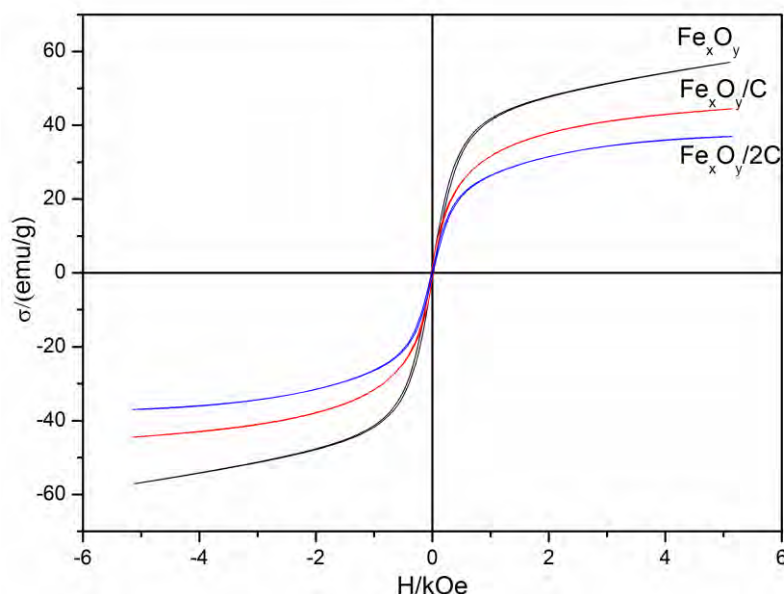


Fig. 58 Curbele de magnetizare ale probelor sintetizate

Se poate observa că prezența cărbunelui activ, ca fază nemagnetică, scade valoarea magnetizării de saturație a compozitelor finale; cu cât este mai mare conținutul de carbon, cu atât este mai mică magnetizarea de saturație, așa cum era de așteptat. Valoarea magnetizării prin saturație, pentru fiecare probă este mai mare de 30 emu/g, astfel încât toate pulberile pot fi ușor separate magnetic din soluțiile apoase.

Concluzii

- Nanocompozite de tipul oxizii magnetici de fier/carbon au fost obținute cu succes printr-o metodă solvothermală simplă, folosind 1,2-propandiolul ca solvent și dietilamina ca precipitant, pentru prima dată pentru sinteza oxizilor de fier.
- Analiza FT-IR a evidențiat prezența magnetitei în toate probele, într-o proporție mai mare în cazul nanocompozitelor cu carbon.
- Spectrele Mössbauer au evidențiat tranziția completă a magnetitei în maghemită după două luni.
- Nanocompozitele $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ sintetizate combină proprietățile magnetice ale maghemitei cu capacitatea superioară de adsorbție a carbonului.
- Toate pulberile au proprietăți superparamagnetice și pot fi separate magnetic de soluțiile apoase, deoarece magnetizarea de saturație este mai mare de 30 emu/g.

I.2.3.2 Sinteza solvotermală a nanocompozitelor magnetice $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$

Tinând cont de necesitatea creșterii suprafeței specifice, respectiv a capacității de adsorbție a nanoparticulelor de feritemagnetice, am continuat studiile privind obținerea de compozite cu cărbune activ, alegând ca și componentă magnetică ferita de mangan, luând în considerare avantajele pe care le-am specificat la sinteza nanopulberilor de ferită de mangan ca atare (subcapitolul I.2.1.2). Ferita de mangan este o ferită magnetic cu multiple aplicații tehnologice. Cu toate acestea există puține raportări în literatură în ceea ce privește sinteză compozitelor pe bază de ferită de mangan, posibil datorită dificultății menținerii stării de oxidare (II) la mangan în timpul tratamentelor termice.

În literatura de specialitate au fost raportate studii privind obținerea compozitelor $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ folosind metoda coprecipitării [205, 206]. Metoda hidrotermală a fost utilizată pentru sinteza nanocompozitelor de mangan ferită substituită cu zinc și cărbune activ. S-a constatat că nanoparticulele de ferită de mangan-zinc intră în porii cărbunelui activ (AC) pe care îi blochează, astfel încât volumul total al porilor și suprafața BET scade. Astfel, cu cât suprafața specifică a cărbunelui activ este mai mare și conținutul feritei de mangan-zinc mai mic, cu atât suprafața specifică a nanocompozitei obținute este mai mare [182].

Varianta originală de sinteză solvotermală introdusă pentru sinteza compozitei $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ utilizează trietilenglicolul (TEG) ca solvent și benzilamina (BA) ca precipitant pentru a asigura un mediu reducător, în vederea prevenirii oxidării Mn(II) la Mn(III), în timpul tratamentului termic. Stabilitatea termică a feritei de mangan în timpul tratamentului termic a fost studiată prin analiză termică, spectroscopie FTIR și difractometrie de raze X. Morfologia și proprietățile magnetice ale pulberilor au fost investigate prin măsurători de suprafață, măsurători magnetice și microscopie electronică. Aceste rezultate au fost obținute în activitățile de cercetare desfășurate în cadrul proiectului PN-II-RU-TE-2014-4-0514 și publicate în lucrarea prezentată ca referință [51].

Experimental

În sinteză, cantitățile necesare de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (care corespund preparării unei cantități de ferită de 0,015 moli) s-au dizolvat în 40 ml de TEG, la 70 °C. La soluția brună obținută s-a adăugat cărbunele activ (corespunzător raportului molar Mn: Fe: C = 1: 2: 10), când s-a obținut o suspensie neagră. După ce suspensia a fost menținută timp de 30 de minute sub agitare magnetică la temperatura camerei (pentru a permite adsorbția ionilor de Fe^{3+} pe suprafața cărbunelui activ) s-au adăugat lent 18 mL de benzilamina. În acest moment a avut loc precipitarea amestecului de hidroxizi, ceea ce a dus la creșterea temperaturii până la 60 °C, datorită exotermicității procesului. Suspensia obținută a fost lăsată sub agitare magnetică timp de o jumătate de oră, după care a fost transferată într-o autoclavă din oțel inoxidabil cu o capacitate de 75 mL (grad de umplere de 80%). Autoclava a fost plasat într-o etuvă cu convecție forțată și menținută la 200 °C timp de 12 ore, apoi lăsată să se răcească la temperatura camerei. Proba obținută a fost numită MnFeC . Într-o a doua sinteză metodologia a fost aceeași, dar nu a fost adăugat carbune activ (proba MnFe).

Precipitatele au fost separate din faza lichidă prin filtrare. Produsul a fost spălat cu apă distilată și etanol de câteva ori pentru a îndepărta substanțele organice reziduale și ioni Cl^- (detectați prin reacția cu ioni Ag^+). Precipitatele spălate au fost lăsate să se usuce la temperatura camerei timp de o zi, apoi au fost mojarate, iar pulberile obținute (MnFe și MnFeC) au fost caracterizate și calcinate la temperaturi diferite: 300 °C, 450 °C și 700 °C.

Comportamentul termic al pulberii sintetizate (200 °C) și a pulberilor calcinate la 300 °C, 450 °C și 700 °C a fost studiat utilizând un instrument Netzsch STA 449C, în aer la un debit de 20

ml min⁻¹. Curbele TG / DSC au fost înregistrate în intervalul 25-1000 °C cu o viteză de încălzire de 10 Kmin⁻¹, utilizând creuzete de alumina.

Compoziția fazelor cristaline a fost investigată prin difractometrie RX, utilizând un difractometru Rigaku Ultima IV (radiație CuK_α). Spectrele FTIR au fost înregistrate utilizând un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în intervalul 400-4000 cm⁻¹, utilizând pastile de KBr și o rezoluție de 4 cm⁻¹. Analiza SEM - EDX a fost efectuată cu un microscop FEI Quanta 250. Morfologia particulelor a fost caracterizată prin microscopie electronică de transmisie (TEM), utilizând un instrument FEI Tecna 12 Biotwin. Comportamentul magnetic al pulberilor a fost studiat în câmp magnetic extern (50 Hz) cu amplitudini de până la 320 kA/m, cu ajutorul unei instalații de laborator.

Rezultate și discuții

Analiza termică a feritei de mangan (fig. 59a) prezintă până la 700 °C mai multe procese cu modificarea masei sub 1%. Este interesant procesul exoterm cu creștere de masă în jur de 200 °C, care poate fi atribuit unui proces de oxidare. Acest proces ar putea fi atribuit oxidării Fe(II) la Fe(III), probabil din cauza formării unor cantități mici de magnetită în timpul tratării hidrotermale [38]. Un alt proces exoterm în jurul temperaturii de 330 °C, cu pierdere de masă, poate fi atribuit arderii benzilaminei adsorbite pe suprafața particulelor. Peste 400 °C se înregistrează o pierdere de masă lentă, probabil datorită dehidroxilării suprafeței particulelor de ferită, în timp ce procesul exoterm cu creștere de masă în jur de 600 °C se datorează oxidării Mn(II) la Mn(III) [39]. Creșterea de masă teoretică pentru oxidarea completă a Mn(II) din ferita de mangan la Mn(III) este 3,46% (luând în considerare reacția simplificată: $2\text{MnFe}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnFeO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$). În cazul nostru, creșterea de masă este mai mică (0,64%) probabil datorită faptului că procesul de oxidare se suprapune cu procesul de dehidroxilare care are loc între 400 °C și 700 °C. Tratamentul termic al pulberii MnFe la 300 °C (fig. 59b) duce la dispariția primelor două procese exoterme; procesul exoterm de oxidare a Mn(II) la Mn(III) suferă modificări nesemnificative odată cu creșterea temperaturii de calcinare până la 450 °C, pentru a fi absent după calcinarea la 700 °C.

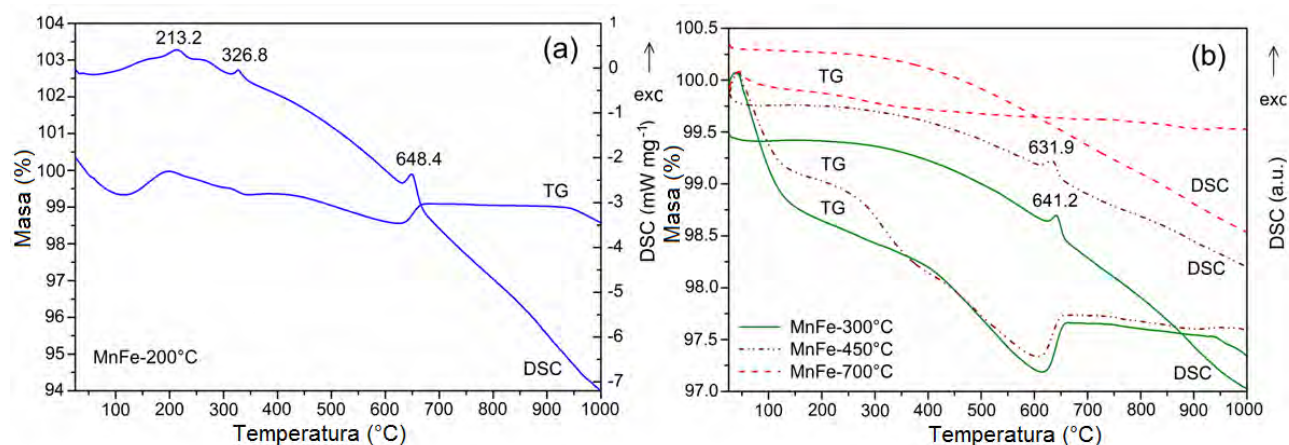


Fig. 59 Curbele TG și DSC ale pulberii MnFe sintetizată la 200 °C (a), respectiv calcinată la diferite temperaturi (b)

În cazul compozitei MnFeC (fig. 60a), comportamentul termic este complet diferit, în comparație cu ferita ca atare (fig. 59a). Pe lângă procesul slab exoterm cu creștere de masă foarte mică în jurul valorii de 200 °C, datorită conținutului mai mic de fier din compozit în comparație cu ferita ca atare, sunt înregistrate două procese puternic exoterme suplimentare însoțite de pierderi de masă. Procesul puternic exoterm, cu maximum la 347 °C și pierdere de masă de 5%, poate fi atribuit

arderii substanțelor organice (benzilamină, trietilenglicol) adsorbite pe suprafața particulelor nanocompozite. Procesul este mai pronunțat în cazul compozitei, în comparație cu proba MnFe, datorită faptului că suprafața nanocompozitei cu carbon este mai mare și pe suprafață sunt adsorbite mai multe substanțe organice. Procesul cu pierdere de masă de 32% și efect exoterm larg, cu maximum 532 °C, corespunde arderii cărbunelui activ din compozit și oxidării parțiale a Mn(II) la Mn(III). Pierdere teoretică de masă pentru arderea completă a carbonului este de 34,23%. Creșterea teoretică de masă pentru oxidarea Mn(II) la Mn(III) pentru compusul $\text{MnFe}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{C}$ (MnFeC) este de 2,53%. Dacă luăm în considerare ambele procese, pierdere de masă teoretică, corespunzătoare reacției: $2\text{MnFe}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{C} + 41/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnFeO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 20\text{CO}_2$, este de 31,9%. Se poate observa că pierdere de masă experimentală este foarte apropiată de cea teoretică, confirmând obținerea compozitului dorit. Pierdere mică de masă, fără efecte termice semnificative, înregistrată în intervalul 700 - 800 °C, se poate datora eliminării carbonului rezidual, deoarece nu este prezentă în proba fără cărbune activ.

Așa cum rezultă din comportamentul termic al compozitei răcite la 300 °C (fig. 60b), acest tratament termic nu afectează cărbunele activ prezent în compozită, permițând obținerea unui compozit $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$, fără alte substanțe organice. Tratamentul termic la temperaturi mai ridicate (450 °C și 700 °C) duce la arderea cărbunelui activ din compozită.

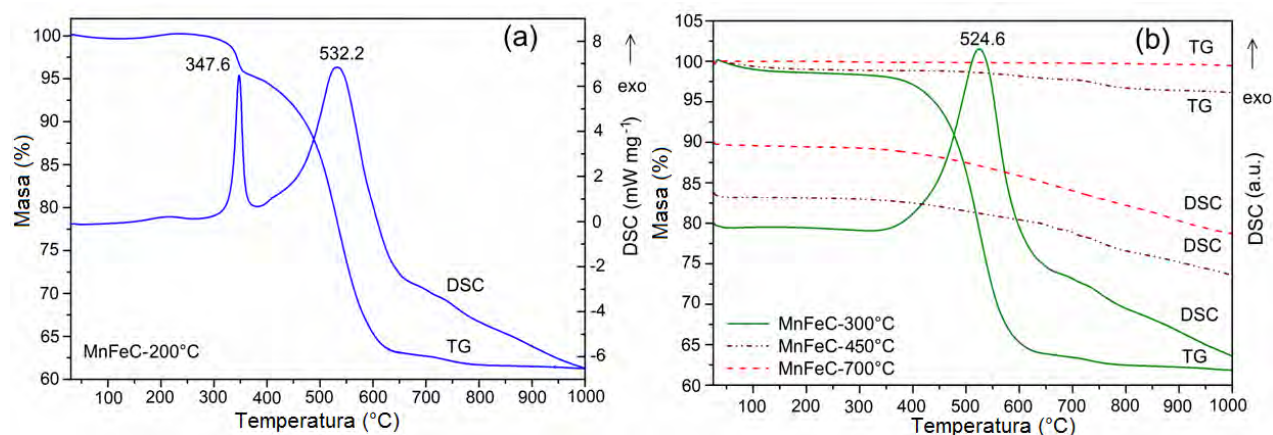


Fig. 60 Curbele TG și DSC ale pulberii MnFeC sintetizată la 200 °C (a), respectiv calcinată la diferite temperaturi (b)

Figura 61 prezintă spectrele FTIR ale celor două probe (MnFe - figura 61a și MnFeC - figura 61b), obținute din sinteză (200 °C), respectiv tratate termic la temperaturi diferite (300 °C, 450 °C și 700 °C). Evoluția spectrelor FTIR pentru cele două probe este similară. Benzile situate în jurul valorii de 3750 cm^{-1} sunt caracteristice grupărilor -OH izolate, care nu sunt implicate în legături de hidrogen. Benzile situate în intervalul $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite grupărilor -NH₂ și -OH asociate prin legături de hidrogen [207] de la suprafața feritei, respectiv din BA și TEG adsorbite. Unele benzi caracteristice fragmentelor organice (grupări -C=O, grupe COO⁻) sunt înregistrate în intervalul $1100\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Toate aceste benzi sunt reduse semnificativ după tratamentul termic la 450 °C. Cele mai importante benzi IR sunt cele situate în intervalul $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, caracteristice vibrațiilor legăturilor M-O. Din literatura de specialitate se știe că benzile situate în intervalul $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ corespund vibrațiilor legăturilor $\text{M}_{\text{tetraedric}}\text{-O}$, în timp ce benzile, situate la $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, sunt atribuite vibrațiilor legăturilor $\text{M}_{\text{octaedric}}\text{-O}$ [208].

Spectrele FTIR ale pulberilor sintetizate prezintă o singură bandă ascuțită, situată în jurul a 570 cm^{-1} , caracteristică vibrațiilor de legături $\text{M}_{\text{tetraedric}}\text{-O}$ în ferita de mangan; banda caracteristică vibrațiile $\text{M}_{\text{octaedric}}\text{-O}$ este amplasată sub 400 cm^{-1} [209]. Cu creșterea temperaturii de calcinare, banda situată la 570 cm^{-1} se împarte în două (570 cm^{-1} și 640 cm^{-1}) și apare o bandă suplimentară în

jur de 450 cm^{-1} . Aceste schimbări ale spectrelor FTIR în regiunea de $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ pot fi corelate cu schimbările în coordonarea cationilor M de către anionii de oxigen. S-a arătat că Mn^{2+} este ușor de oxidat la Mn^{3+} ; oxidarea parțială a Mn^{2+} la Mn^{3+} a fost evidențiată prin tehnica XANES [210]. Intrucât Mn^{3+} arată, conform literaturii [211], o preferință pentru golurile octaedrice, datorită energiei de stabilizare a câmpului cristalin mai mare pentru coordonarea octaedrică, se așteaptă să se observe o intensificare a benzii situate în jurul a 400 cm^{-1} . Acest comportament este confirmat în spectrele FTIR ale pulberilor calcinate la $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ și $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, prin banda situată în intervalul $440\text{-}480\text{ cm}^{-1}$.

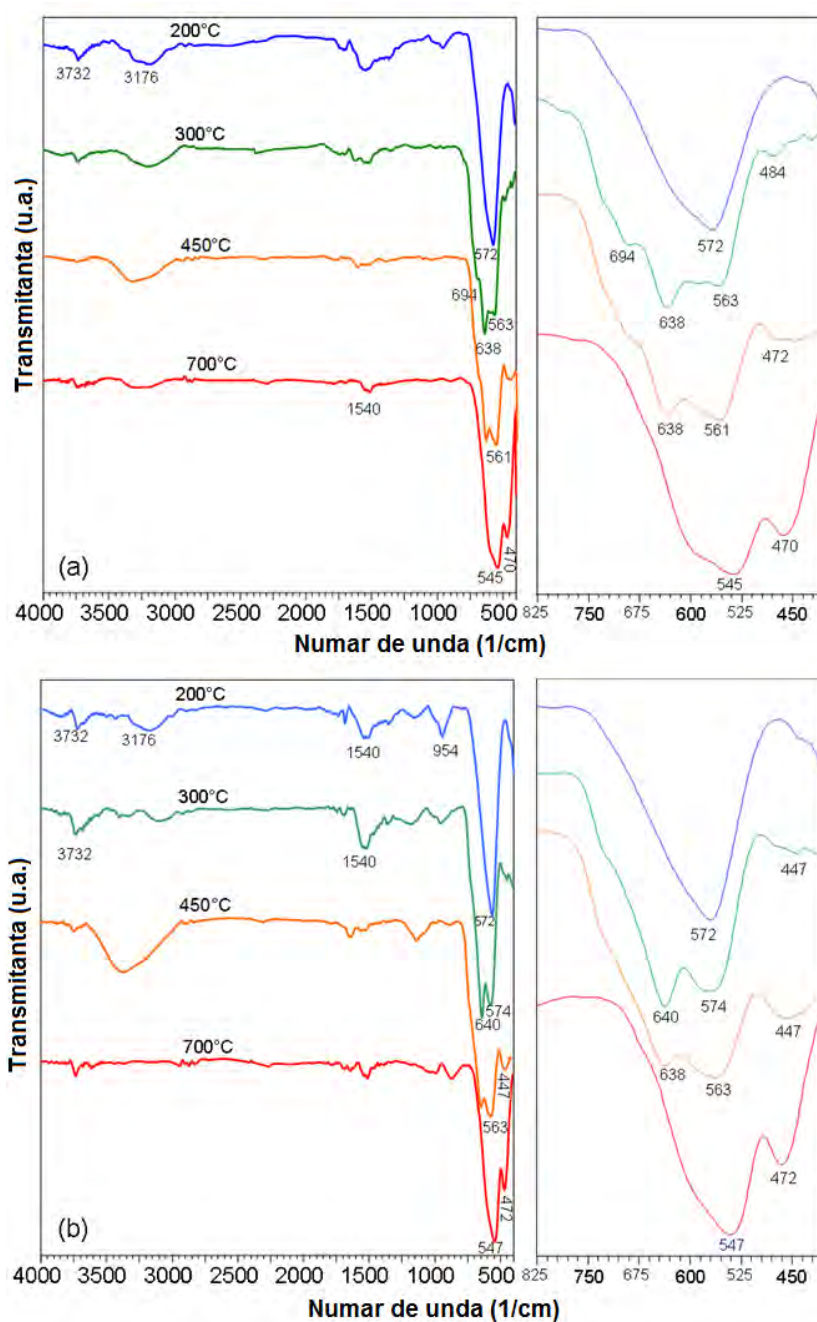


Fig. 61 Spectrele FT-IR ale pulberilor (a) MnFe și (b) MnFeC tratate termic la diferite temperaturi

Difractogramele RX ale celor două pulberi calcinate la diferite temperaturi sunt prezentate în figura 62 (a și b). După cum se poate observa, evoluția fazelor cristaline în cele două pulberi este similară. Prezența cărbunelui activ, amorf, în a doua pulbere nu influențează în mod semnificativ compoziția fazelor cristaline, cel mai important parametru în acest sens fiind temperatura de calcinare. Astfel, pulberile sintetizate și pulberile calcinate la 300 °C conțin o singură fază cristalină spinelică, atribuită feritei de mangan (01-071-4919). Datorită vârfurilor de difracție mai largi există posibilitatea de a avea și alte faze spinelice (ca $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), dar simetria picurilor nu susține această ipoteză. De asemenea, dacă ar fi prezent $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, după tratamentul termic la 450 °C, ar trebui să fie prezent și $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Calcinarea la 450 °C conduce la apariția unei noi faze cristaline hexagonale atribuite $\text{Mn}_{0.176}\text{Fe}_{1.824}\text{O}_3$ (04-011-9587), datorită începutului oxidării Mn(II) la Mn(III). Acest fenomen a fost mai pronunțat în cazul probei cu cărbune activ, probabil datorită faptului că începe arderea carbonului, ceea ce duce la o creștere a temperaturii masei de reacție. După calcinare la 700 °C nu mai există fază spinelică, toți ionii de Mn(II) fiind complet oxidați la Mn(III). Astfel, faza $\text{Mn}_{0.176}\text{Fe}_{1.824}\text{O}_3$ devine faza principală, alături de $\text{Mn}_{0.74}\text{Fe}_{1.26}\text{O}_3$ (04-007-2773), vizibilă în cazul pulberii MnFe (fără carbon). Rezultă astfel că prezența carbonului în compozită nu îmbunătățește stabilitatea termică a particulelor de ferită de mangan.

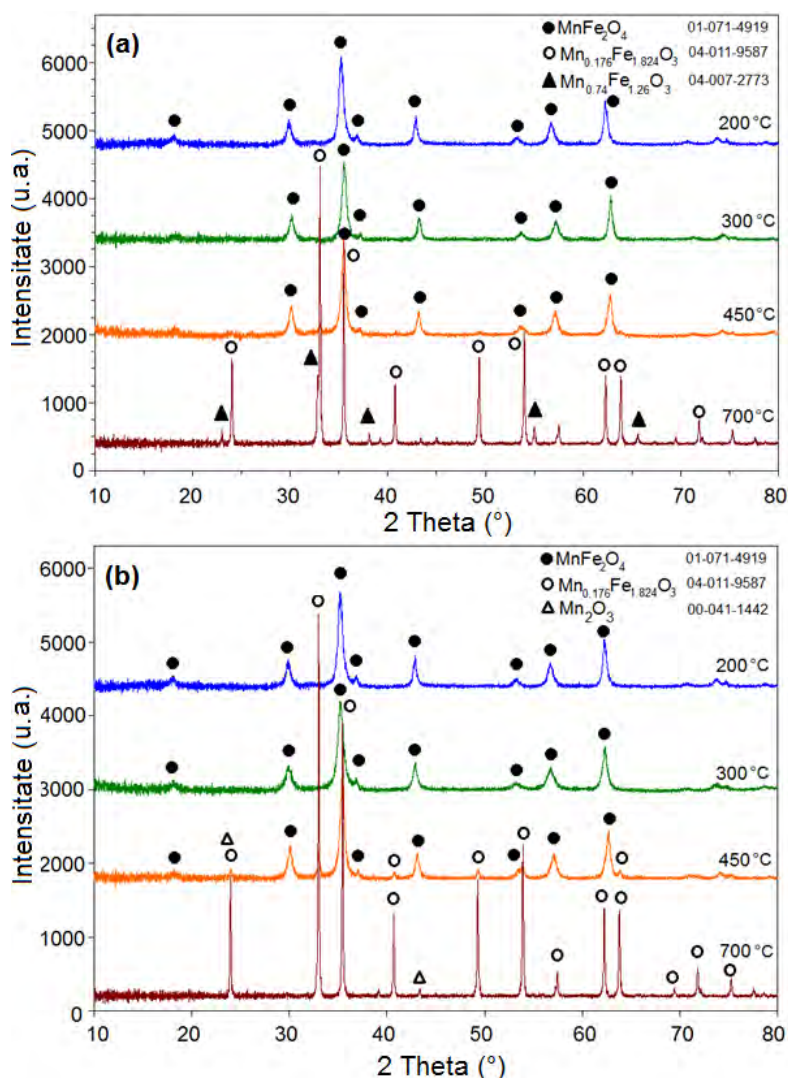


Fig. 62 Difractogramele RX ale pulberilor (a) MnFe și (b) MnFeC tratate termic la diferite temperaturi

Parametrii microstructurali ai pulberilor MnFe și MnFeC au fost caracterizați prin izotermele de adsorbție - desorbție a azotului (fig. 63). Conform clasificării IUPAC, proba MnFe (fig. 63a) prezintă o izotermă de tip II, în timp ce proba MnFeC cu cărbune activ (fig. 63b) și cărbunele activ inițial (fig. 63c) prezintă izoterme de tip IV cu histereză H3, caracteristică materialelor mezoporoase. Izoterma de adsorbție-desorbție (fig. 63b) arată că $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ are un comportament intermediar între pulberea de ferită de mangan (fig. 63a) și cărbunele activ inițial (fig. 63c). Prezența cărbunelui activ în compozită este evidențiată de fracția de micropori (cu diametre de aproximativ 2-3 nm) caracteristici (fig. 63d). Pe baza acestor rezultate se poate concluziona că nanoparticulele de ferită de mangan sunt depuse pe suprafața particulelor de cărbune activ și nu în interiorul porilor. După cum se arată în tabelul 7, prezența cărbunelui activ în proba MnFeC, crește suprafața specifică de la 65,6 până la 253,5 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

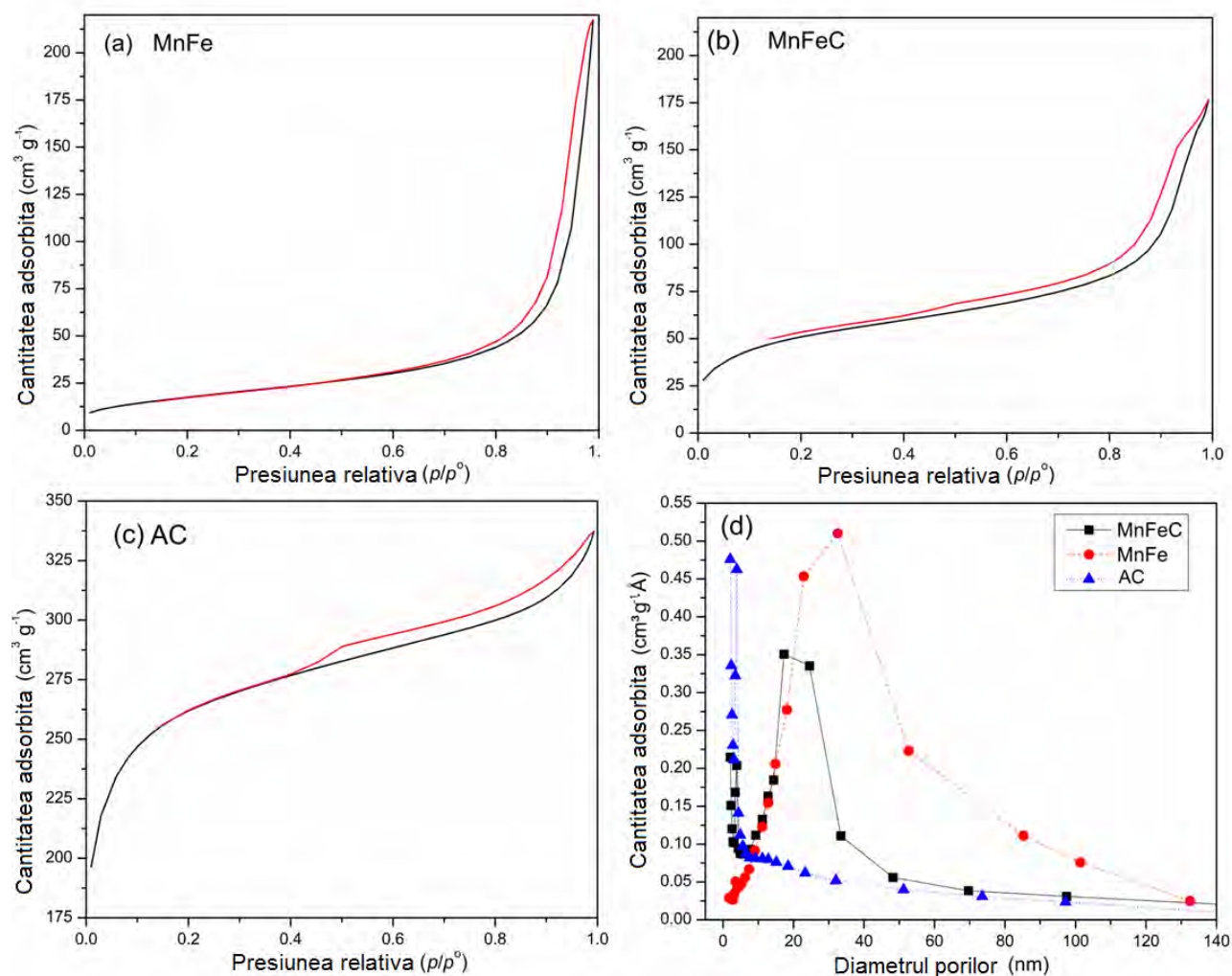


Fig. 63 Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului pentru pulberile (a) MnFe, (b) MnFeC și (c) AC și (d) distribuția dimensiunii porilor

Table 7 Parametrii microstructurali rezultați din izotermele de adsorbție-desorbție

Proba	Suprafața specific BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Suprafața cumulată a porilor – desorbție ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Diametrul mediu al porilor-desorbție (nm)	Volumul cumulate al porilor ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
MnFe	65.60	79.54	16.98	0.338
MnFeC	253.5	130.44	7.89	0.257
AC	889.86	196.65	4.19	0.206

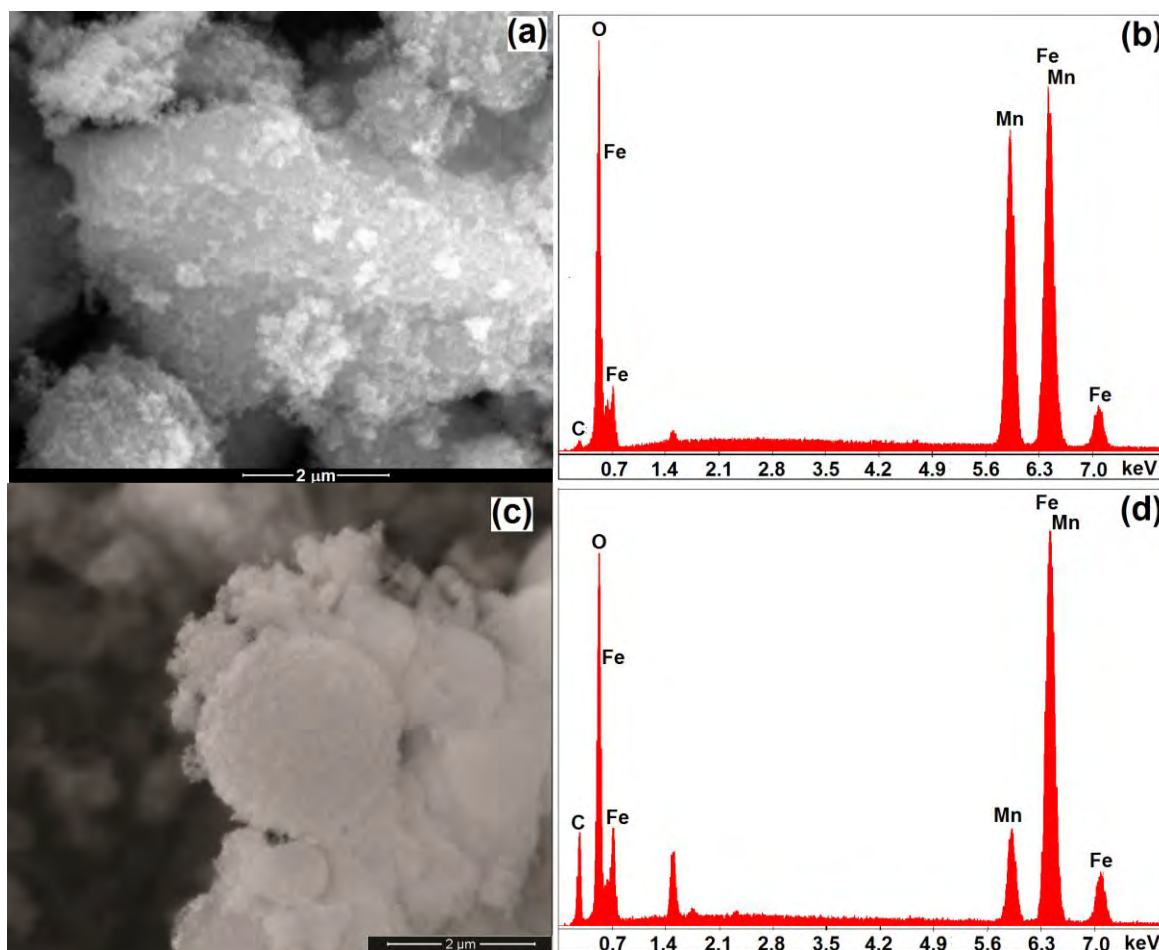


Fig. 64 Imaginile SEM ale pulberilor sintetizate: (a) MnFe și (c) MnFeC și spectrele EDX corespunzătoare: (b) MnFe and (d) MnFeC

Comportamentul magnetic al celor două pulberi sintetizate este reflectat de curbele de magnetizare (înregistrate la temperatura camerei) prezentate în figura 66. Așa cum s-a așteptat, valoarea magnetizării la un câmp maxim de 4 kOe din pulberea fără carbon este mai mare ($\sim 40 \text{ emu g}^{-1}$) în comparație cu pulberea cu cărbune activ (fază nemagnetică) ($\sim 30 \text{ emu g}^{-1}$). Dacă se calculează magnetizarea fazei de ferită, luând în considerare conținutul de cărbune activ din compozit (32%, conform datelor analizei termice) obținem o valoare de 44 emu g^{-1} pentru faza magnetică, care este în concordanță cu valoarea raportată pentru proba fără cărbune ($\sim 40 \text{ emu/g}$).

În ciuda scăderii proprietăților magnetice, pulberea cu carbon permite separarea magnetică ușoară din soluție, în cazul utilizării sale ca adsorbant.

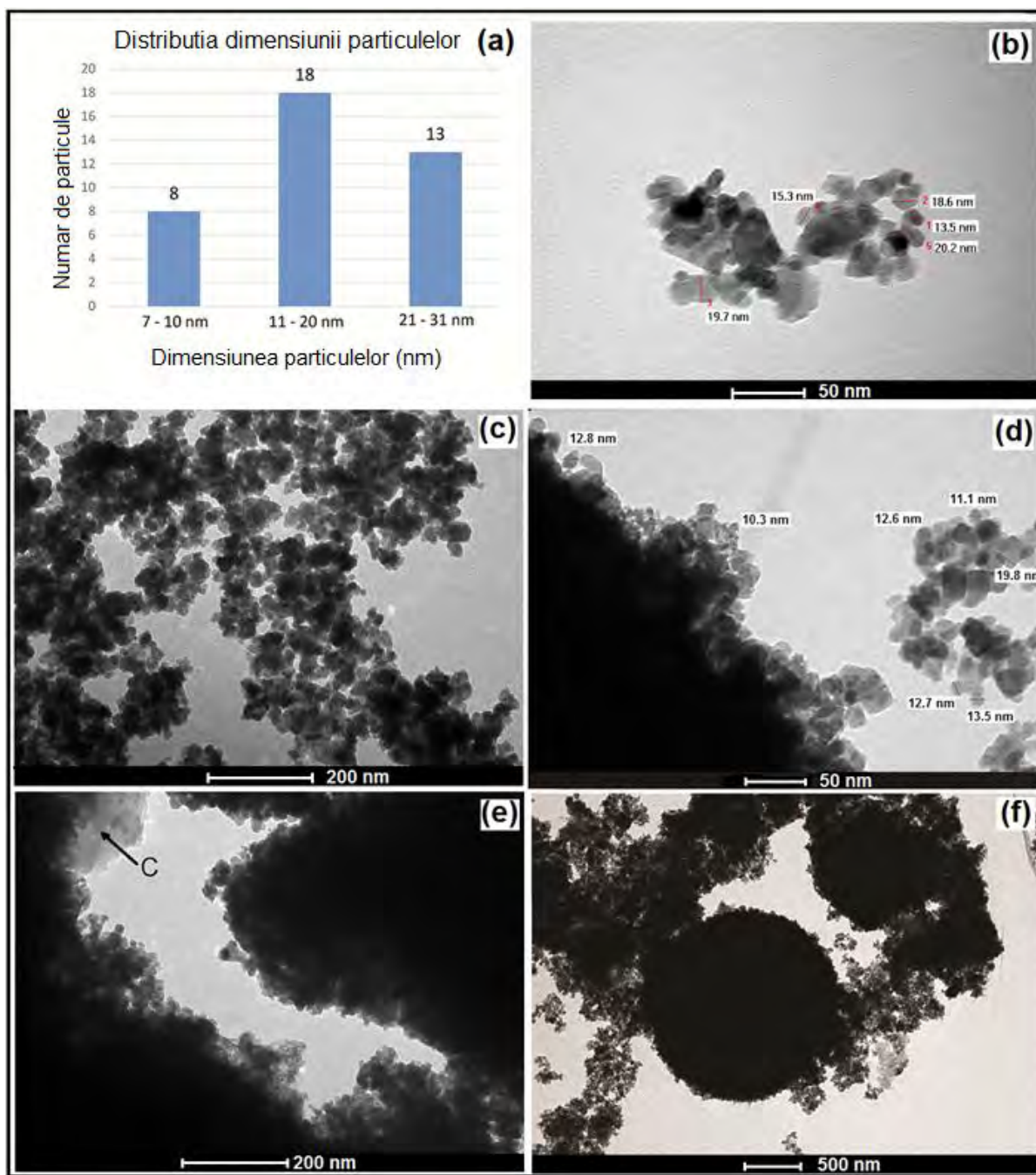


Fig. 65 (a) Distribuția dimensiunii particulelor probei MnFe și imaginile TEM ale probelor MnFe (b), (c) și MnFeC (d), (e), (f)

Valorile câmpului coercitiv pentru cele două pulberi sunt 82,7 Oe pentru pulberea MnFe și 51,5 Oe pentru pulberea MnFeC, astfel încât ambele pulberi au comportament ferimagnetic, cu o buclă de histereză îngustă [212]. Aceste valori sunt mai mari decât valoarea (49,03 Oe) raportată pentru monocristalele octaedrice de MnFe_2O_4 calcinate la 1100 °C [213]. Faptul că probele prezintă histereză magnetică și deci nu sunt superparamagnetice se explică prin faptul că raza nanoparticulelor (10-20 nm conform imaginilor TEM) depășește valoarea critică de aproximativ 8 nm. O contribuție (mai mult sau mai puțin semnificativă, în funcție de calea de sinteză și de

tratamentul termic ulterior) la constanta de anizotropie K , care conduce la o rază critică inferioară celei care rezultă din evaluarea de mai sus, ar putea-o avea tensiunile interne, care determină, de asemenea, o creștere a domeniului HC coercitiv.

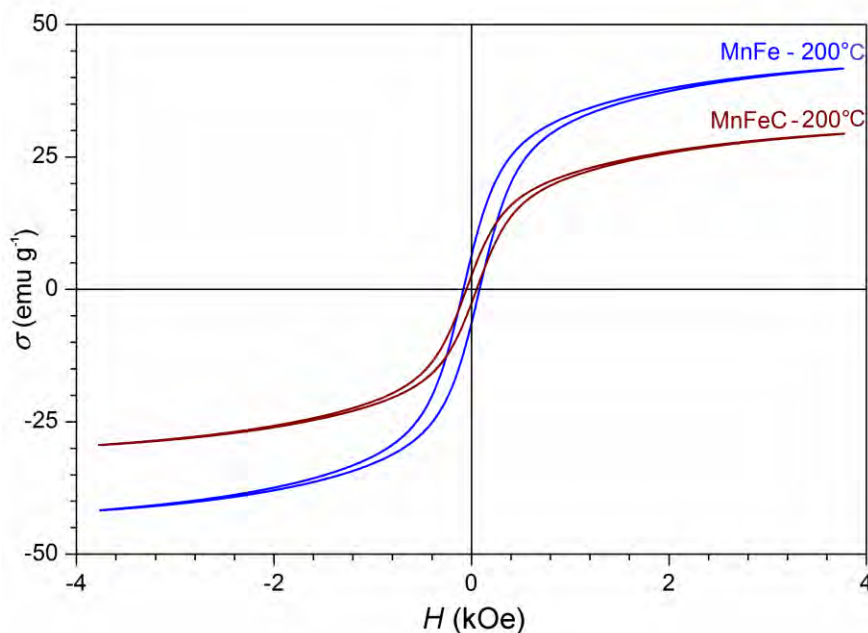


Fig. 66 Curbele de magnetizare ale probelor sintetizate la 200 °C

Concluzii

- O variantă solvotermală nouă de sinteză a fost utilizată cu succes pentru prepararea pulberii de ferită de mangan sub formă de nanoparticule și a compozitei acesteia cu cărbunele activ.
- Analiza termică a evidențiat oxidarea Mn(II) la Mn(III) în jurul valorii de 640 °C în ferita ca atare, în timp ce în compozită, acest proces este acoperit de arderea cărbunelui activ.
- Spectroscopia FTIR evidențiază modificări ale distribuției cationilor în golurile tetraedrice și octaedrice, după tratamentul termic al particulelor de ferită de mangan, chiar la 300 °C.
- Analiza RX a confirmat descompunerea feritei de mangan ca urmare a oxidării Mn(II) la Mn(III) .
- Suprafața specifică a compozitei obținute a fost mai mare ($253 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) decât cea a feritei ca atare ($65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Structura cărbunelui activ nu a fost afectată de tratamentul solvotermal, microporii caracteristici fiind prezenți în compozita $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$.
- Imaginile SEM și TEM au evidențiat formarea nanoparticulelor de ferită de mangan cu diametre cuprinse între 10 nm și 30 nm. Aceste nanoparticule sunt încărcate pe suprafața carbonului activ, în cazul compozitei $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$.
- Comportamentul magnetic al compozitei a arătat că proprietățile magnetice sunt bune, permițând separarea magnetică ușoară în cazul utilizării sale ca adsorbant pentru îndepărtarea poluanților din apele uzate.

I.2.4 Metoda precipitării (coprecipitării). Sinteza magnetitei

Datorită dificultății de a obține oxizi magnetici ai fierului (magnetită, maghemită) stabili la temperaturi joase, prin metode de sinteză care implică etapă de tratament termic la temperaturi ridicate, studiile mele au inclus și utilizarea unor metode chimice blânde, în soluție, cum este metoda precipitării (coprecipitării).

Metoda co-precipitării oferă avantaje precum simplitate și rapiditate, controlul ușor al dimensiunii și compoziției particulelor, omogenitate bună a produsului final, și, de asemenea, existența unor posibilități de modificare a stării suprafeței particulelor și a omogenității globale [214]. Coprecipitarea diferitelor săruri (azotați, sulfati, cloruri, perclorați etc.) sub controlul fin al pH-ului prin utilizarea de soluții bazice de NaOH sau NH_3 produce nanoparticulele de oxid spinelic urmărit [215].

Coprecipitarea (precipitarea) din soluții apoase este una dintre metodele cele mai frecvent utilizate pentru sinteza magnetitei. Factorii de care depind faza oxidică obținută și dimensiunea particulelor sunt concentrația reactanților, prezența contraionilor și pH-ul soluției. Schimbarea pH-ului și a tăriei ionice a soluției joacă un rol vital în controlul dimensiunii medii a particulelor (de la 15 nm la 2 nm) [216]. Nanoparticulele magnetice se aglomerează (aderă), de obicei, datorită raportului mare suprafață specifică/volum, necesitând, mai ales în cazul aplicațiilor ca ferrofluid utilizarea surfactanților pentru stabilizare [217].

În conformitate cu cele raportate de Ali și colaboratorii [216], prima sinteză de magnetită folosind coprecipitarea alcalină a amestecului de FeCl_3 și FeCl_2 a fost realizată de Massart [218]. Particulele de magnetită sintetizate au fost aproximativ sferice și diametrul cristalitelor estimat din difracția de raze X, a fost de 8 nm. A fost demonstrată influența bazei utilizate (NH_3 , CH_3NH_2 și NaOH), a pH-ului, a cationilor adăugați și a raportului $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ asupra randamentului acestei reacții, a diametrului și dispersibilității nanoparticulelor sintetizate. După modularea parametrilor studiați, este posibil să se obțină particule cu dimensiuni cuprinsă între 16,6 nm și 4,2 nm [219]. Această metodă a coprecipitării hidroxizilor de Fe(II) și Fe(III) necesită un control riguros al raportului Fe(II) : Fe(III), fiind nevoie de cele mai multe ori, datorită posibilei oxidări a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ la $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de o atmosferă inertă (argon, azot). Datorită acestor condiții particulare de lucru, s-a urmărit sinteza magnetitei pornind doar de la Fe(II) sau Fe(III), prin precipitarea hidroxidului respectiv urmată de oxidarea, respectiv reducerea parțială a acestuia. În acest context, reacția sării de Fe(II), în soluție apoasă, cu o bază, în prezența unui oxidant slab ca H_2O_2 [220] sau NaNO_2 [221] permite sinteza de nanoparticule sferice de magnetită cu diametrul cuprins în domeniul 30-100 nm [222].

O altă metodă raportată în literatură pleacă doar de la sare ferică, urmată de precipitarea $\text{Fe}(\text{OH})_3$ și reducerea parțială a Fe(III) la Fe(II) cu Na_2SO_3 [223] în produsul de precipitare. Magnetita poate fi obținută pornind doar de la sare de Fe(II) prin precipitarea hidroxidului feros cu diverse amine: sulfat de hidroxilamină [224], bispyridoxylidene hydrazine phthalazine [225], și dodecilamină [226].

Pentru a simplifica metoda de sinteză prin precipitare a magnetitei, am preluat metoda introdusă de Ueda pentru sinteza feritei de zinc [227], adaptată ulterior de Legodi pentru obținerea magnetitei [228], bazată pe precipitarea $\text{Fe}(\text{OH})_2$ utilizând NH_3 ca agent de precipitare, urmată de oxidare lentă cu oxigenul dizolvat, prin maturare la temperatura camerei timp de 20 de ore. Astfel am adaptat această metodă prin utilizarea de diverse amine substituie, studiul comparativ evidențiind dietilamina ca bază excelentă pentru obținerea magnetitei [40]. În continuare voi prezenta un studiu de caz privind obținerea magnetitei cu diverși precipitanți și stabilitatea nanoparticulelor de magnetită în timp, în atmosferă de aer.

I.2.4.1 Sinteza magnetitei sub formă de nanoparticule și studiul stabilității în aer a acestora

Nanoparticulele de magnetită sunt foarte susceptibile la oxidarea în aer, chiar la temperaturi joase [222]. Încălzirea nanoparticulelor de magnetită în aer, la temperaturi joase, conduce la formarea maghemitei, care este oxidată mai departe, la temperaturi mai mari la hematită [229]. Maghemita are aceeași structură spinelică precum magnetita. Atât magnetita cât și maghemita prezintă proprietăți ferimagnetice la temperatura camerei [230]. S-a constatat că stabilitatea termică a magnetitei depinde în primul rând de mărimea particulelor [197] și de metoda de obținere [231]. Astfel, în cazul materialului compact, oxidarea magnetitei la maghemită este inhibată, iar modificările în structura cristalină au loc numai în urma tratamentului termic, în timp ce materialul nanostructurat poate suferi modificări ale structurii cristaline la temperaturi joase, chiar la temperatura camerei [231].

Conversia magnetitei la maghemită a fost studiată de o serie de cercetători [229, 230, 232]; aceștia au stabilit că oxidarea Fe_3O_4 la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ poate fi realizată la 220°C . Aceste studii însă, au fost realizate pe particule micronice, sau apropiate de cele micronice, utilizate în mod obișnuit ca materiale active pentru casetele de înregistrare magnetică. Haneda și Morish au realizat un studiu cinetic privind transformarea particulelor ultrafine de magnetită la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pentru a evalua cantitativ activitatea catalitică a pulberilor fine de magnetită [233]. Li și colaboratorii au raportat un studiu comparativ asupra comportării la oxidare a nanopulberilor, respective a micropulberilor de magnetită utilizând analiza termogravimetrică, spectroscopia FT-IR și RAMAN [203].

Datorită susceptibilității la oxidare, este foarte dificil de sintetizat magnetită pură sub formă de nanoparticule; în cele mai multe cazuri se obține un amestec de magnetită și maghemită, iar cuantificarea fiecărei faze este extrem de dificilă [234]. Compoziția fazelor cristaline ale amestecurilor de oxizi de fier a fost investigată prin diferite tehnici ca: difractometrie de raze X [235], spectroscopie Mössbauer [236, 237], spectroscopie FT-IR [238] spectroscopie RAMAN [203], spectroscopie fotoelectronică de raze X [239]. Unele dintre aceste tehnici sunt scumpe și nu sunt disponibile la nivelul oricărui laborator, astfel că utilizarea tehnicilor comune ca analiza termică și spectroscopia FT-IR este de preferat.

Ca urmare a experienței mele acumulate în domeniul utilizării tehnicilor de analiză termică, a spectroscopiei FT-IR și a difractometriei RX, am realizat un studiu privind stabilitatea în aer a pulberilor nanometrice de magnetită, obținute prin precipitarea $\text{Fe}(\text{OH})_2$ cu diverși precipitanți (benzilamină, amoniac și hidroxid de sodium) urmată de oxidare lentă la temperatura camerei. Rezultatele raportate în acest subcapitol au fost obținute în cadrul activităților de cercetare desfășurate în cadrul proiectului PN-II-RU-TE-2014-4-0514, și publicate în lucrarea descrisă ca ref. [38].

Experimental

Sinteza a avut loc într-un pahar Berzelius de 400 mL. Cantitatea de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ necesară pentru sinteza a 0,01 moli Fe_3O_4 a fost dizolvată în 100 mL apă distilată, sub adăugare în picături de H_2SO_4 6M până la dizolvarea completă. Soluția clară obținută a fost neutralizată prin adăugarea precipitantului corespunzător, până la începerea precipitării hidroxidului de fier. În acel moment, volumul calculat al aminei (care corespunde unui exces de 50% față de cantitatea stoichiometrică necesară pentru precipitarea hidroxidului feros) a fost rapid adăugată la soluția de sulfat feros. S-a obținut un precipitat negru-verzui, care a fost menținut sub agitare magnetică timp de 60 de minute. În cazul benzilaminei, după precipitare, valoarea finală a pH-ului a fost de 8,5 și s-au adăugat 2 ml de soluție de NH_3 pentru a crește pH-ul final până la 9 (culoarea finală a precipitatului a devenit gri închis și a prezentat proprietăți magnetice). Suspensia obținută a fost lăsată timp de 24 de ore (la întuneric) pentru oxidarea parțială a Fe^{2+} la Fe^{3+} cu oxigenul dizolvat în apă. În final, precipitatul a fost separat prin filtrare și spălat cu apă distilată până la îndepărtarea ionilor SO_4^{2-} din precipitat

(verificat prin reacție cu soluție de BaCl_2), apoi cu o soluție hidro-etanolică (raport volumic $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$), iar în final cu etanol absolut, după care a fost uscat într-o etuvă cu vid la temperatura camerei, pentru a evita oxidarea. S-au efectuat trei sinteze, utilizând NH_3 (proba A), benzilamină (proba B), respectiv NaOH (proba H) ca precipitanți.

Pulberile obținute au fost păstrate în aer, într-un exicator, la 25°C și au fost studiate cu privire la stabilitatea lor la oxidare în aer, utilizând analiza termică cuplată TG/DTG/DSC, spectroscopia FT-IR și difractometria de raze X. O parte a probei B a fost de asemenea păstrată într-un cuptor la 60°C și investigată în mod similar.

Comportamentul termic al pulberilor a fost studiat folosind un instrument Netzsch STA 449C, în atmosferă de aer la un debit de 20 mL min^{-1} . Curbele TG/DSC au fost înregistrate în intervalul $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ cu o viteză de încălzire de 10 K min^{-1} , folosind creuzete de alumina. Compoziția fazală a probelor a fost determinată prin XRD, utilizând un difractometru Rigaku Ultima IV (radiație CuK_α). Spectrele FT-IR s-au efectuat utilizând un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în intervalul $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, utilizând pastile de KBr și o rezoluție de 4 cm^{-1} . Morfologia nanopulberilor a fost investigată prin microscopie electronică de scanare (SEM), utilizând un microscop FEI Quanta FEG 250. Investigarea magnetică a nanopulberilor finale a fost efectuată la temperatura camerei, sub câmpuri magnetice aplicate (50 Hz) cu amplitudini de până la 4 kOe , utilizând o instalație de laborator.

Rezultate și discuții

Pulberile obținute prin uscarea precipitatelor într-o etuvă cu vid timp de 24 ore au fost mai întâi caracterizate prin difractometrie cu raze X (fig. 67). Conform bazei de date PDF 4+ [115] probele A și B conțin o fază spinelică ca singura fază cristalină. Datorită asemănării difractogramelor magnetitei și maghemitei, este dificil să se stabilească care fază este prezentă sau compoziția amestecului. În cazul probei H (obținută cu NaOH), o a doua fază este prezentă alături de magnetită, identificată ca fiind goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$). Compoziția amestecului, estimată din datele RX, a fost de 42% goethită și 58% fază spinelică, care poate fi magnetită sau un amestec de magnetită-maghemită. Pentru a face o comparație între probele experimentale și referințele corespunzătoare magnetitei și maghemitei, am prezentat în tabelul 8 poziția (valorile 2 Theta) picurilor principale corespunzătoare. Se observă că difractogramele probelor sintetizate au vârfuri de difracție apropiate de cele ale magnetitei, în timp ce toate liniile maghemitei sunt situate la valori 2 theta ușor mai mari decât cele ale magnetitei. Această diferență dintre valorile 2 theta ale maximelor de difracție, chiar dacă nu este pronunțată, permite cuantificarea fiecărei faze prin deconvoluția vârfului de difracție (5,1,1) [234] și poate fi considerat un indicator pentru prezența magnetitei.

Olowe și Genin [240] alături de Refait și Genin [241] au studiat reacția de alcalinizare a ionilor feroși în ceea ce privește formarea hidroxidului de fier și a oxidului de fier și au propus următoarele reacții ca mecanism de formare a Fe_3O_4 :



Conform acestui mecanism, Fe_3O_4 se formează ca urmare a reacției de deshidratare a hidroxidului feros și a oxihidroxidului feric, ultimul compus fiind produs prin oxidarea parțială a hidroxidului feros cu O_2 dizolvat [242]. Prezența oxihidroxidului feric în proba obținută cu NaOH confirmă acest mecanism. S-a arătat că speciile feroase "hidrolizate" sunt mai ușor oxidate decât speciile feroase nehidrolizate în ordinea următoare $[\text{Fe}(\text{OH})_2] > [\text{Fe}(\text{OH})]^{+} > \text{Fe}^{2+}$, explicat prin faptul că liganzii OH

cresc densitatea electronilor la ionul metalic, conducând la creșterea puterii sale reducătoare și stabilizarea Fe^{3+} format în timpul oxidării [243].

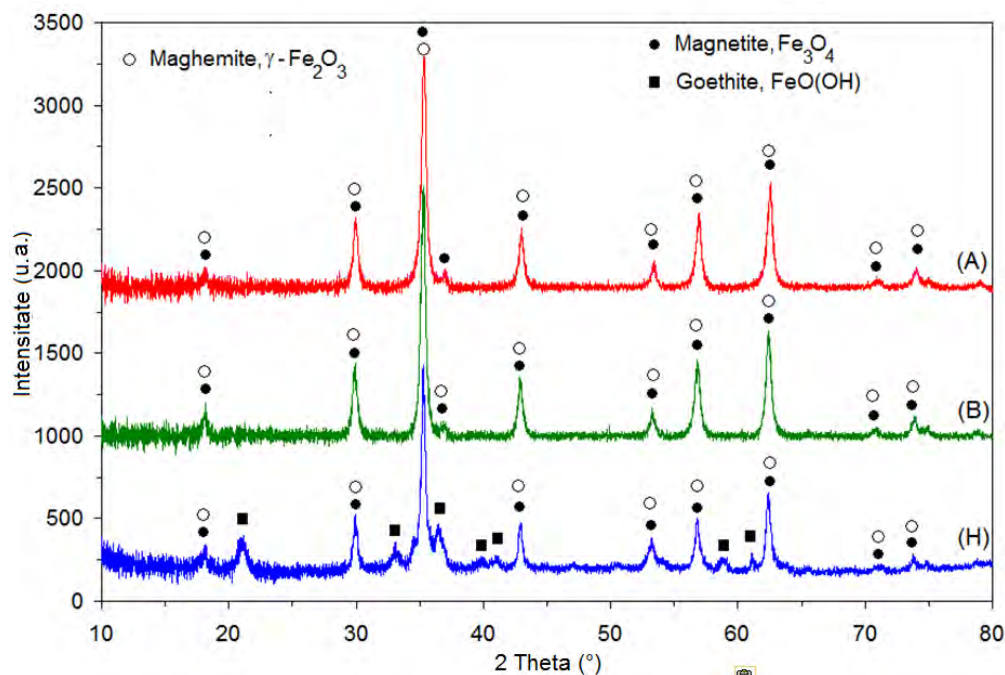


Fig. 67 Difractogramele RX ale pulberilor inițiale (uscate sub vid la temperatura camerei)

Tabel 8 Poziția principalelor picuri de difracție ale pulberilor sintetizate și ale referințelor

Nr.	A0	B0	H0	Magnetit	Maghemit	(h,k,l)
				PDF 01-080-6407	PDF 00-039-1346	
1	18.24	18.21	18.1915	18.28	18.38	(1,1,1)
2	29.99	29.96	30.52	30.07	30.24	(2,2,0)
3	35.34	35.27	35.28	35.41	35.63	(3,1,1)
4	37.04	37.00	36.49	37.05	37.25	(2,2,2)
5	43.04	42.99	42.99	43.05	43.28	(4,0,0)
6	53.45	53.34	53.29	53.40	53.73	(4,2,2)
7	57.02	56.91	56.81	56.92	57.27	(5,1,1)
8	62.59	62.45	62.40	62.51	62.92	(4,4,0)
9	71.10	71.06	70.86	70.91	71.37	(6,2,0)
10	74.14	73.98	73.95	73.94	74.47	(5,3,3)
11	75.08	75.02	75.23	74.94	75.44	(6,2,2)
12	79.21	79.16	78.90	78.90	79.44	(4,4,4)

Prezența magnetitei în pulberile sintetizate poate fi evidențiată prin analiza termică, pe baza procesului exoterm de oxidare a Fe(II) la Fe(III) , cu creștere de masă, care apare, conform literaturii [239], până la 200 °C. Datorită temperaturii scăzute utilizate în sinteză, pulberile obținute pot avea o cantitate semnificativă de grupări -OH pe suprafața lor; astfel procesul endoterm al eliminării grupărilor -OH de pe suprafață și moleculelor de H_2O se pot suprapune cu procesul de oxidare. Acest lucru face dificilă o potențială cuantificare a conținutului de magnetită în pulberea analizată. Cu toate acestea, prezența acestui proces exoterm cu creștere de masă poate fi folosită ca o

amprentă pentru prezența magnetitei. Luând în considerare rezultatele XRD, ne-am așteptat să confirmăm prezența magnetitei prin analiza termică cuplată TG/DTG/DSC. Termogramele obținute sunt prezentate în figura 68 (a - c).

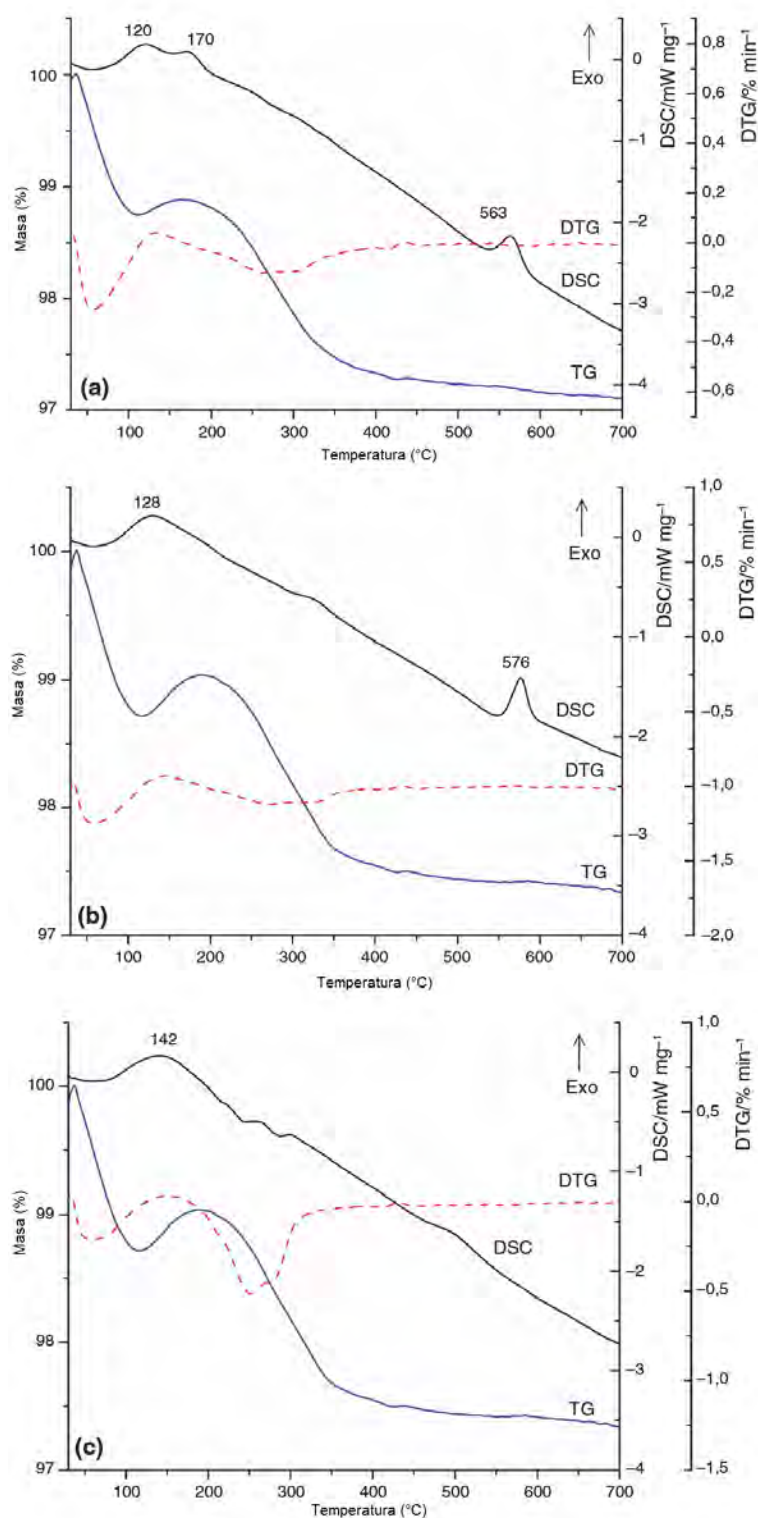


Fig. 68 Curbele TG/DTG/DSC ale pulberilor inițiale: (a) A; (b) B; (c) H

Curbele TG/DTG/ DSC evidențiază, în toate probele inițiale, prezența magnetitei ca atare sau în amestec cu maghemita; în cazul probei H, conform rezultatelor DRX (fig. 67), există și goethită în amestec. Prezența magnetitei a fost confirmată de procesul exoterm cu creștere de masă în intervalul de temperatură 100-190 °C, corespunzător oxidării Fe_3O_4 la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (teoretic, pentru magnetit pur, creșterea de masă ar trebui să fie 3,45%). Acest proces este precedat de un proces endoterm cu pierdere de masă, datorită eliminării moleculelor de apă legate prin legături de hidrogen la suprafața particulelor. Acest proces se suprapune cu oxidarea magnetitei. Proba A, obținută cu NH_3 ca precipitant, prezintă cea mai mică creștere de masă (+ 0,14%) în intervalul 100-180 °C (maximumul efectului exoterm fiind localizat la 120 °C). Acest lucru poate fi cauzat de suprapunerea unui alt proces exoterm slab la ~ 170 °C care are loc cu pierdere de masă și este probabil legat de eliminarea NH_3 rezidual legat pe suprafața particulelor, așa cum apare numai în acest caz. Pierdere de masă care are loc până la 400 °C poate fi datorată procesului de dehidroxilare, dar nu există efecte termice semnificative. Un alt proces exoterm, fără modificarea masei, are loc în jurul valorii de 560 °C și corespunde tranziției maghemitei ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) la hematită ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). [198, 244].

Proba B, obținută cu benzilamină ca precipitant, prezintă o pierdere de masă mai mare (0,31%) și un efect exoterm cu maximum la 128 °C. Acest proces continuă cu o pierdere de masă până la 400 °C, apoi masa rămâne constantă. Efectul exoterm datorat tranziției maghemită - hematită este localizat la 576 °C. În cazul probei H, obținută prin precipitarea Fe^{2+} cu NaOH, după prima pierdere de masă de până la 100 °C, se înregistrează o creștere de masă de + 0,12%, asociată cu efectul exoterm cu maximum la 142 °C, urmată de o pierdere lentă de masă până la 400 °C. În acest caz, efectul exoterm asociat tranziției dintre maghemită și hematită este aproape absent datorită conținutului mai mic de magnetită din probă [245].

Spectroscopia FT-IR a fost de asemenea utilizată pentru a evidenția formarea unui amestec de magnetită și maghemită în probele sintetizate. Conform celor raportate în literatură de specialitate [200, 246], Spectrul FT-IR al magnetitei prezintă două benzi intense de absorbție în IR la 570 cm^{-1} și 390 cm^{-1} . În conformitate cu cele raportate de Ishii și Nakahira [246], aceste benzi pot fi atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturilor Fe-O din înconjurările tetraedrice, respective octaedrice. Maghemita, o formă imperfectă a magnetitei, prezintă benzi de absorbție la 630 cm^{-1} , 590 cm^{-1} și 430 cm^{-1} [200]. Goethita prezintă benzi caracteristice vibrațiilor de întindere ale grupărilor -OH la $\sim 3125\text{ cm}^{-1}$, $\sim 890\text{ cm}^{-1}$ și $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ atribuite la $\nu\text{-OH}$, $\delta\text{-OH}$ și $\gamma\text{-OH}$ [247], și benzi caracteristice vibrațiilor legăturilor Fe – O la $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ și 630 cm^{-1} (slabe) [238]. Cele două benzi de la $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ (-OH) și $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ (-OH) sunt benzi importante pentru identificarea goethitei [245]. Datorită acestor diferențe, spectroscopia FT-IR poate fi considerată ca fiind unul dintre instrumentele cele mai potrivite pentru confirmarea purității unui oxid de fier sau pentru a evidenția prezența unui amestec de oxizi de fier.

Analizând spectrele FT-IR din figura 69 putem concluziona că pulberea A constă într-un amestec de magnetită și maghemită, pe baza faptului că banda situată la 574 cm^{-1} nu este simetrică; pot fi prezente și câteva benzi slabe suprapuse ale maghemitei. Pulberea B conține în cea mai mare parte magnetită, deoarece banda situată la 574 cm^{-1} este ascuțită și simetrică și există doar un umăr slab în jur de 420 cm^{-1} . În cazul pulberii H, spectrul FT-IR prezintă benzile de vibrație ale moleculei de apă la 3410 și 1629 cm^{-1} și trei benzi de vibrație caracteristice grupărilor -OH la 3126 cm^{-1} , 893 cm^{-1} și 794 cm^{-1} . Banda intensă asimetrică la 578 cm^{-1} caracteristică vibrațiilor de întindere Fe-O include de asemenea banda de vibrații Fe-OH situată la $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ și posibilele benzi de vibrație Fe-O din maghemită ($\sim 635\text{ cm}^{-1}$). Astfel, putem presupune că pulberea H conține un amestec de goethită/magnetită/maghemită, confirmând concluziile atât ale studiului RX, cât și ale studiului de analiză termică.

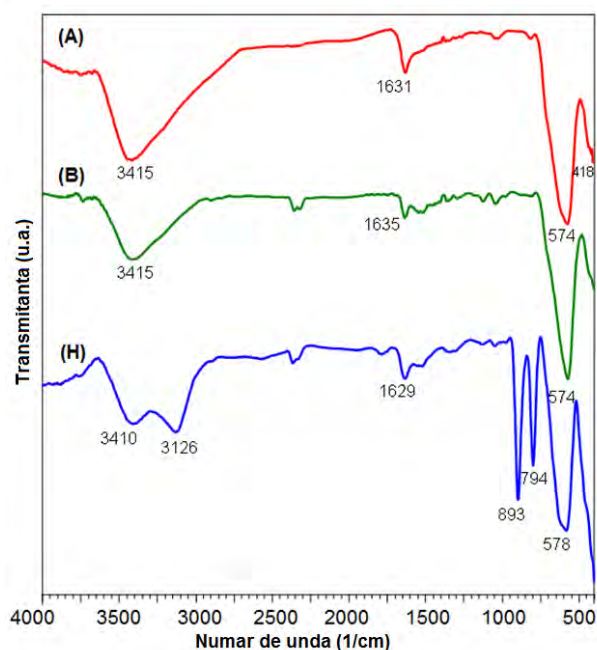


Fig. 69 Spectrele FT-IR ale pulberilor inițiale

Stabilitatea în timp a magnetitei din pulberile obținute a fost investigată în timpul păstrării acestora în aer, într-un exicator, la 25 °C. Curbele TG ale tuturor celor trei probe la intervale diferite, până la 110 zile, sunt prezentate în figura 70 (a) - (c). Din curbele TG înregistrate la perioade diferite de timp, putem observa că, în cazul probei A, creșterea de masă nu mai este vizibilă începând cu ziua 15, în timp ce în cazul probei B, creșterea de masă este 0 numai după 110 zile. Această diferență de stabilitate se poate datora adsorbției benzilaminei pe suprafața particulelor, protejând ionii de Fe(II) de acțiunea oxidantă a oxigenului atmosferic, precum și conținutul de magnetit inferior din proba A. Pentru proba H, datorită pierderii totale mai mari de masă (7% comparativ cu ~ 3% în cazul eșantionului B), creșterea de masă este mai puțin evidentă. Pentru a evidenția evoluția procesului de oxidare, creșterea de masă înregistrată este prezentată pentru toate cele trei probe în tabelul 9. Datorită suprapunerii procesului cu pierdere de masă, o creștere de masă de 0% în intervalul de temperatură discutat (100- 190 °C) nu este neapărat echivalentă cu oxidarea completă a magnetitei. Stabilitatea termică a probei B a fost de asemenea studiată la o temperatură de 60 ° C. Evoluția curbelor TG (fig. 70d) evidențiază faptul că procesul de oxidare a magnetitei este practic absent după numai o zi de expunere a probei B în aer la 60 ° C.

Pentru o mai bună evidențiere a evoluției în timp a diferitelor faze ale oxidului de fier am studiat modificările spectrelor FT-IR ale pulberilor studiate. Datorită suprapunerii benzilor caracteristice magnetitei și maghemitei, am recurs la spectroscopia derivată. Conform literaturii [248, 249], existența și localizarea benzilor suprapuse și ascunse pot fi găsite prin deconvoluția spectrului sau prin derivarea spectrelor (spectroscopie derivată). Metoda ulterioară implică analiza derivatelor spectrelor FT-IR. Derivarea evidențiază detalii despre modificarea pantei și viteza de modificare în spectrul experimental, punând în evidență prezența benzilor ascunse și suprapuse [248]. Pentru o bandă simetrică, prima derivată se va anula în punctul maxim, în timp ce derivata a doua va prezenta un minim [249].

Pentru a evidenția prezența maghemitei în sistem am folosit atât derivata de ordin unu cât și derivata de ordin doi a spectrului FT-IR.

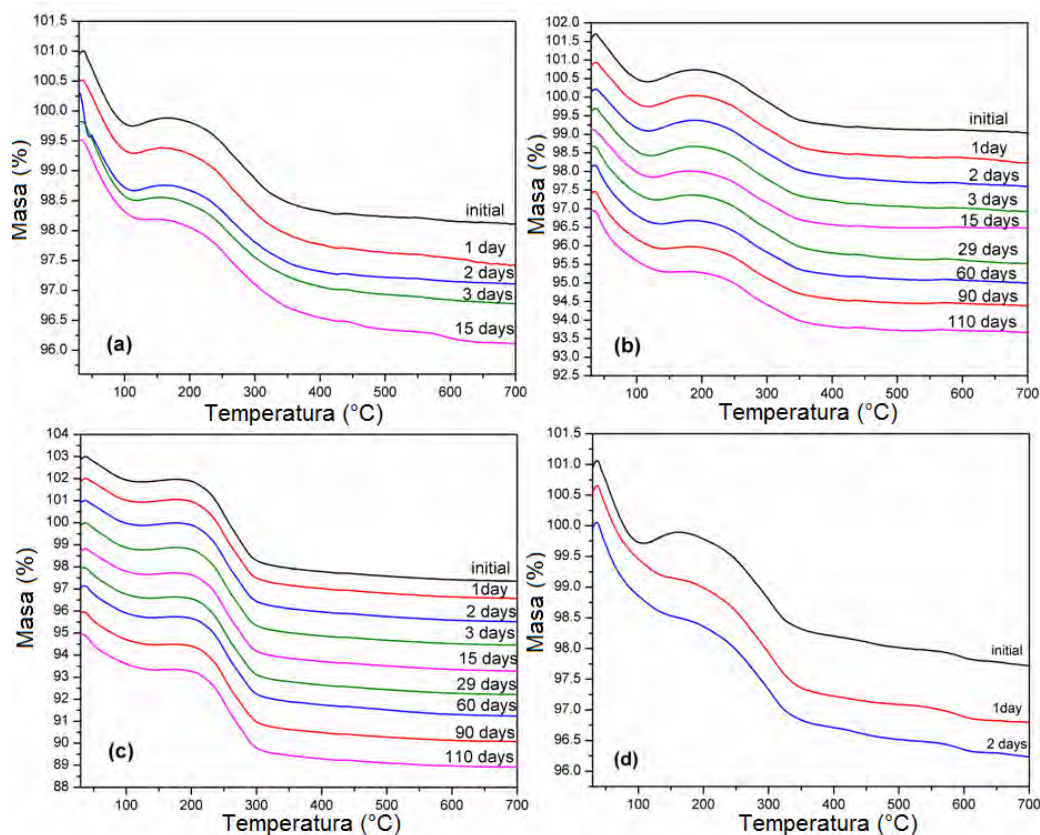


Fig. 70 Curbele TG pentru diferite perioade de păstrare în aer la temperatura camerei a probelor (a) A, (b) B și (c) H și B la 60°C (d)

Table 9. Creșterea de masă (%) în domeniul 100-190°C la diferiți timpi de păstrare

Proba	Temperatura (°C)	Timp (zile)	Δm (100-190°C) /%
A	25	0	+ 0.14
		1	+0.09
		2	+0.07
		3	+0.05
		15	-0.03
B	25	0	+0.31
		1	+0.29
		2	+0.28
		3	+0.24
		15	+0.17
		29	+0.13
		60	+0.09
		90	+0.05
		110	0.0
H	25	0	+0.12
		1	+0.11
		2	+0.11
		3	+0.10
		15	+0.07
		29	+0.05
		60	+0.04
		90	+0.03
B	60	0	+0.31
		1	-0.07

Figura 71 prezintă evoluția spectrelor FT-IR (fig. 71a) și a derivatei de ordinul întâi (fig. 71b) și de ordinul doi (fig. 71c) pentru proba A. Asimetria benzii cu maximum la 574 cm^{-1} sugerează prezența maghemitei alături de magnetită în proba inițială A (fig. 71a). În timp, prin expunerea la aer, apare umărul din jurul valorii de 620 cm^{-1} , caracteristic maghemitei. Acest umăr devine o bandă după 60 de zile, iar intensitatea acesteia crește până la 110 zile. Prima derivată a spectrelor FT-IR (fig. 71b) evidențiază separarea dintre banda de la 570 cm^{-1} și cea de la 620 cm^{-1} , prin banda situată la 607 cm^{-1} ; practic, cu cât această bandă este mai intensă, cu atât este mai clară separarea dintre cele două benzi. A doua derivată a spectrelor FT-IR (fig. 71c) are minime localizate la același număr de undă ca maximele din spectrele FT-IR, dar separarea între benzi este mai clară. Gradul de oxidare a magnetitei la maghemită poate fi apreciat (numai calitativ în acest studiu) prin banda situată în jurul a 630 cm^{-1} . Raportul dintre intensitatea benzii situată la $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ (caracteristică maghemitei) și cea situată la $\sim 560\text{ cm}^{-1}$ poate fi folosit ca instrument pentru determinarea cantitativă a amestecului magnetit/maghemită. Se observă modificarea semnificativă, în special în cazul derivatei de ordinul doi (fig. 71c), după o zi de expunere la aer. Se poate observa că, în ciuda faptului că creșterea de masă datorată oxidării magnetitei a dispărut după 15 zile, evoluția spectrelor FT-IR arată că magnetita continuă să se transforme în maghemită până la 90 de zile (ultimele două spectre FT-IR și derivatele lor fiind similare).

În cazul probei B (fig. 71), derivatele spectrelor FT-IR evidențiază faptul că, în proba inițială, maghemita este aproape absentă, iar prezența sa devine semnificativă numai după 15 zile, conținutul crescând până în a 60-a zi; ultimele două spectre și derivatele lor sunt aproape identice, astfel încât se poate concluziona că procesul este încetinit semnificativ după 90 de zile. Este clar că, în acest caz, conținutul de maghemită din produsul final (după 110 zile) este mai mic în comparație cu proba A.

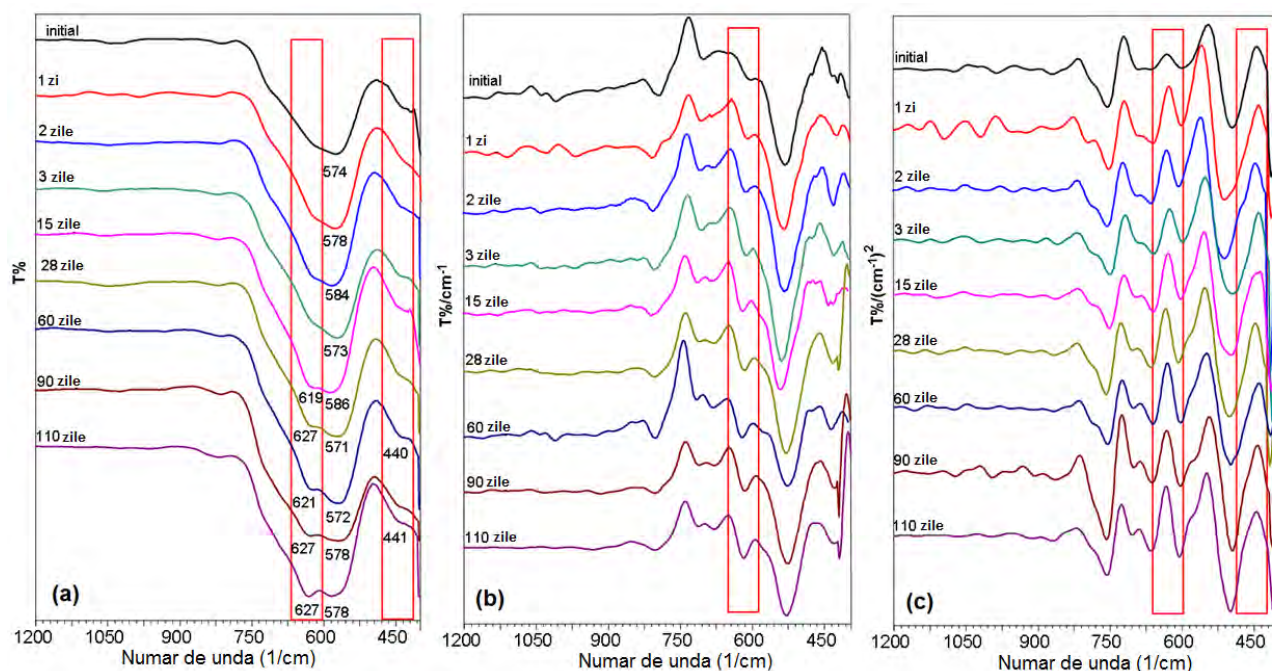


Fig. 71 Evoluția spectrelor FT-IR (a), a primei (b) și celei de-a doua (c) derivate pentru proba A în aer la $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

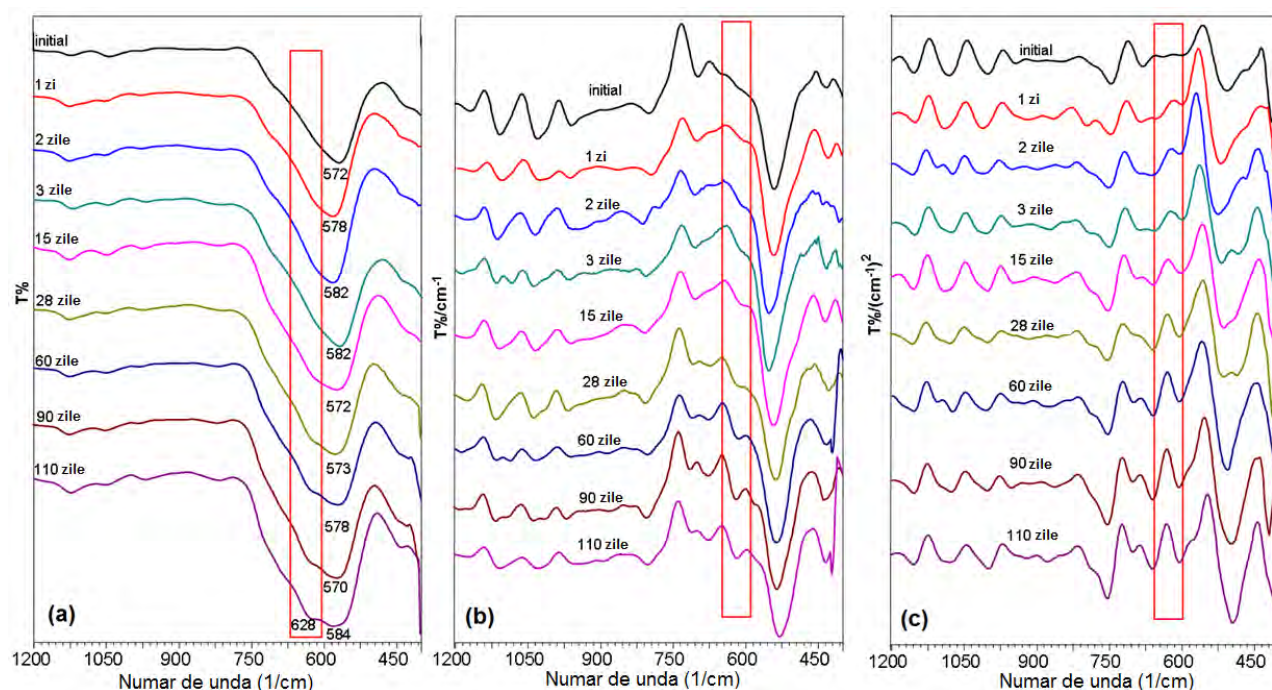


Fig. 72 Evoluția spectrelor FT-IR (a), a primei (b) și celei de-a doua (c) derivate pentru proba B în aer la 25 °C

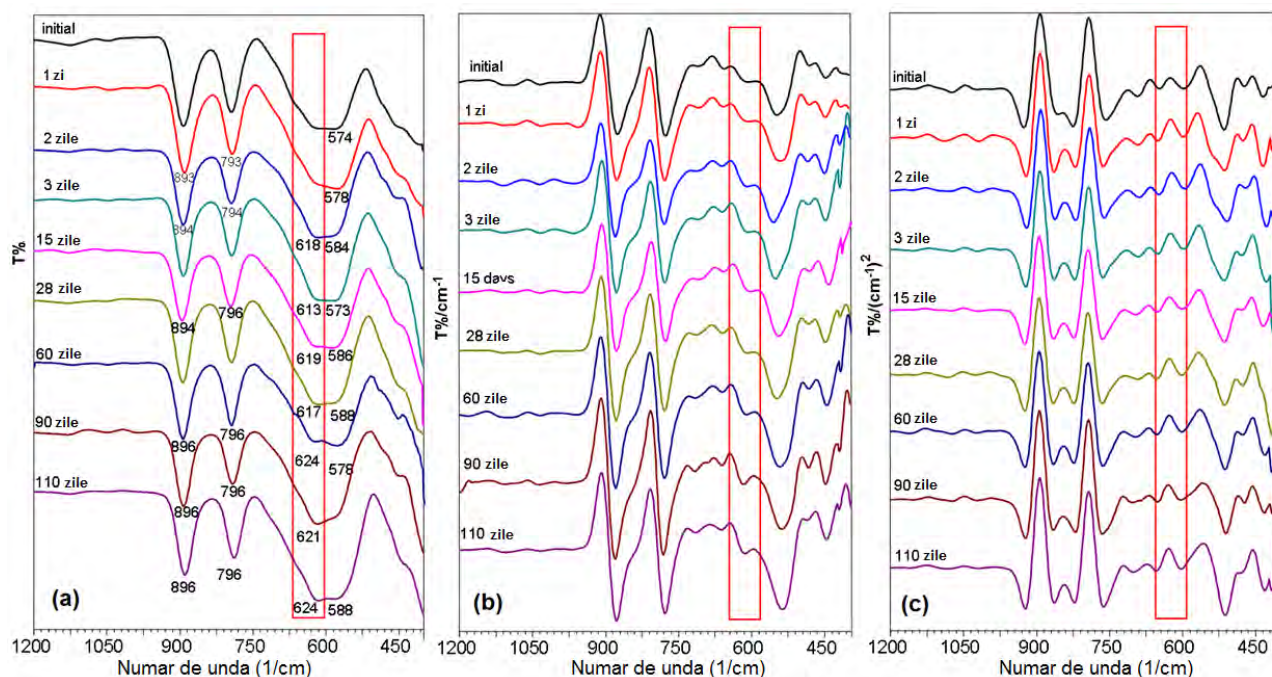


Fig. 73 Evoluția spectrelor FT-IR (a), a primei (b) și celei de-a doua (c) derivate pentru proba H în aer la 25 °C

Spectrele FT-IR ale probei H (fig. 73) evidențiază clar, de la început, prezența maghemitei, alături de goethită (benzi la 896 cm^{-1} și 796 cm^{-1}) și magnetită. În acest caz particular, evoluția spectrelor FT-IR și a primei derivate este mai clară în comparație cu cea de-a doua derivată, datorită benzilor puternice generate de goethită, ceea ce diminuează semnificativ intensitatea benzilor

maghemitei, evoluția ei fiind mai puțin evidentă. În acest caz, ca și în cazul probei B, modificările de la 90 la 110 zile sunt mici, sugerând stabilizarea produsului final.

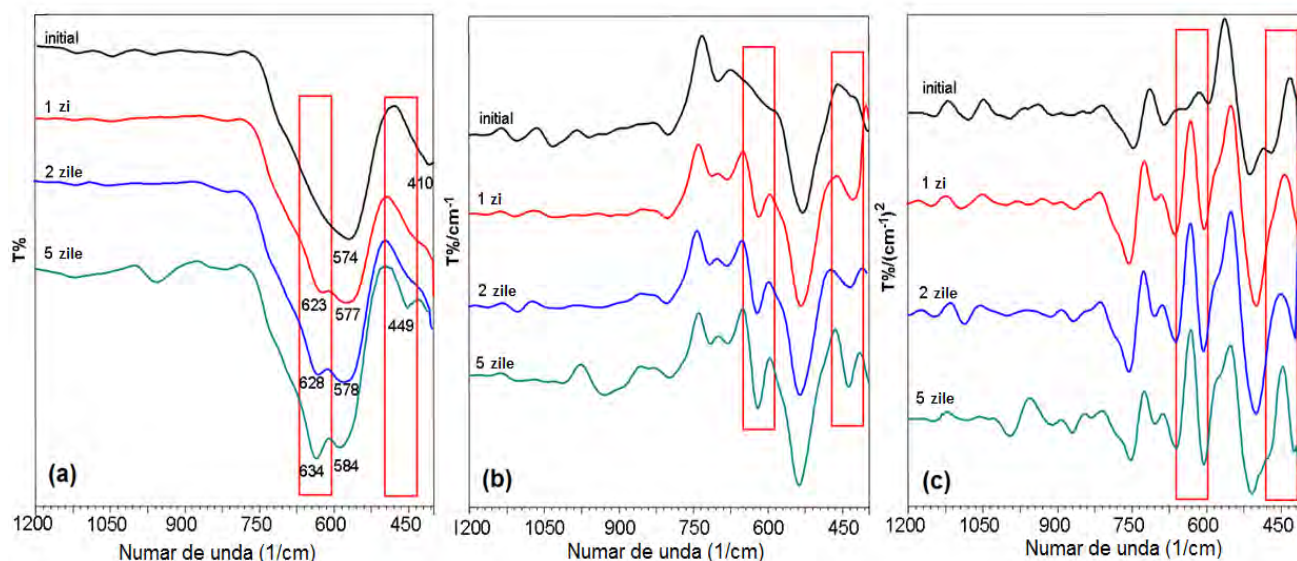


Fig. 74 Evoluția spectrelor FT-IR (a), a primei (b) și celei de-a doua (c) derivate pentru proba B în aer la 60 °C

Creșterea temperaturii de păstrare a accelerat semnificativ procesul de oxidare. În ciuda curbelor TG ale probei B menținute la 60 °C (fig. 70d), care indică faptul că creșterea de masă caracteristică s-a oprit după 1 zi, spectrele FT-IR și derivatele acestora (fig. 74) se modifică până în a 5-a zi. În acest caz, gradul de oxidare a magnetitei la maghemită este semnificativ mai mare, comparativ cu cazul probei B menținută la 25 °C. Această concluzie este susținută mai ales de spectrele FT-IR, unde banda localizată la 634 cm^{-1} crește semnificativ în intensitate, precum și de derivata a doua, unde cele două benzi (570 și 630 cm^{-1}) au intensități apropiate. Oxidarea avansată a magnetitei la maghemită după o zi este evidențiată atât prin prima, cât și prin cea de-a doua derivată a spectrelor FT-IR (fig. 74, b și c).

În contradicție cu spectrele FT-IR și derivatele acestora, difractogramele RX prezintă modificări mai puțin vizibile în timp, ceea ce face ca identificarea ambelor faze de spinel (magnetită și maghemită) să fie mai dificilă. Cu toate acestea, în toate cazurile se observă o deplasare a maximelor de difracție în timp (fig. 75-78, cu detaliu pentru maximul (311)), mult mai vizibilă în cazul probei B păstrată la 60 °C (fig. 78). În cazul probei H, există o schimbare foarte mică în poziția vârfului de difracție corespunzător liniei (311), probabil datorită conținutului mai scăzut de magnetită (în amestec cu maghemită și goethită) și suprapunerii picurilor de difracție ale goethitei. Creșterea temperaturii de păstrare de la 25 °C la 60 °C crește semnificativ viteza de oxidare, după cum reiese din studiile TG și FT-IR. Astfel, deplasarea principală a picului (311) are loc după numai o zi, după care devine imperceptibilă.

Imaginile SEM ale pulberilor sintetizate, păstrate în aer (în exicator) timp de 110 zile, arată că toate pulberile sunt formate din nanoparticule cu diametre de până la 25 nm (fig. 79 a - c) organizate în agregate micrometrice. Pulberea B obținută cu benzilamină (fig. 79b) are o morfologie mai omogenă, cu nanoparticule aproape sferice, mai bine definite. În cazul probei H, obținută cu NaOH, imaginea SEM (fig. 79c) evidențiază prezența a două faze: una constând în nanoparticule aproape sferice de până la 25 nm (probabil maghemită) și una constând în particule de tip bare, cu lungimea de până la 100 nm și lățimea de până la 15 nm (probabil goethită).

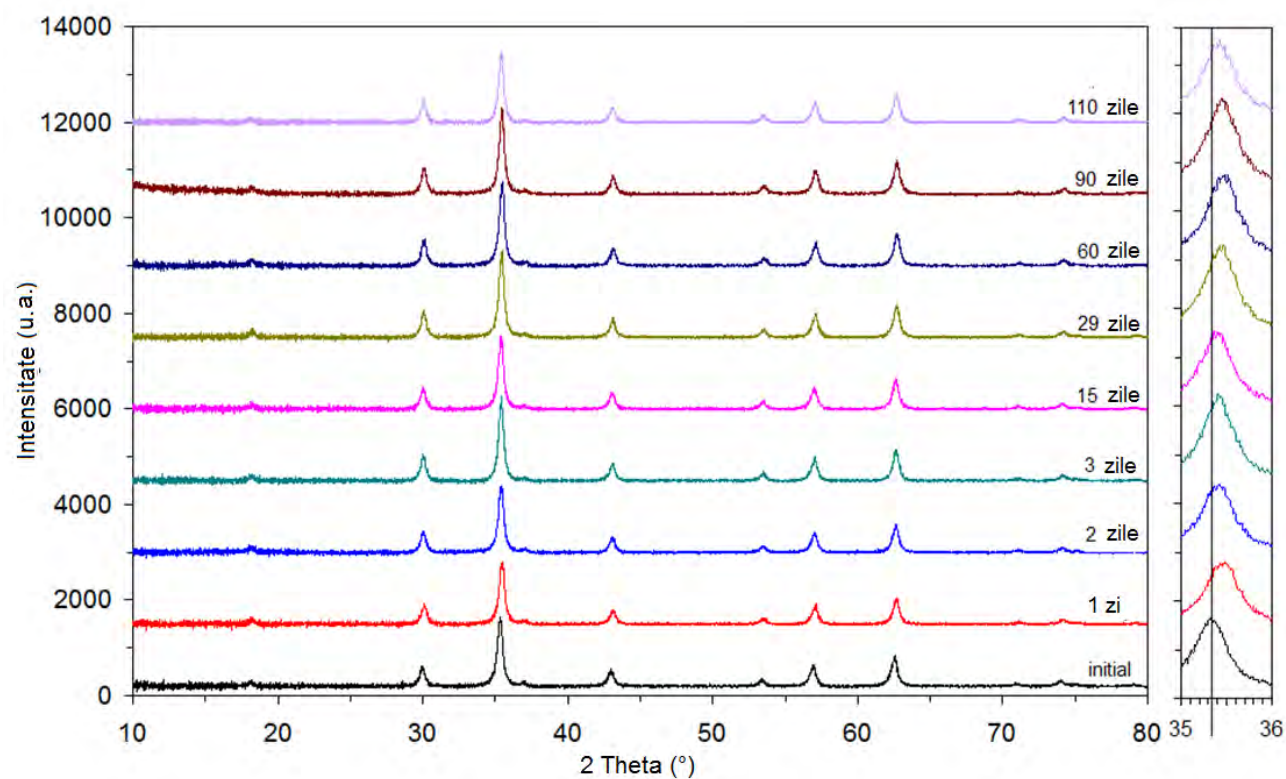


Fig. 75 Difractogramele RX ale pulberii A păstrată în aer la 25 °C

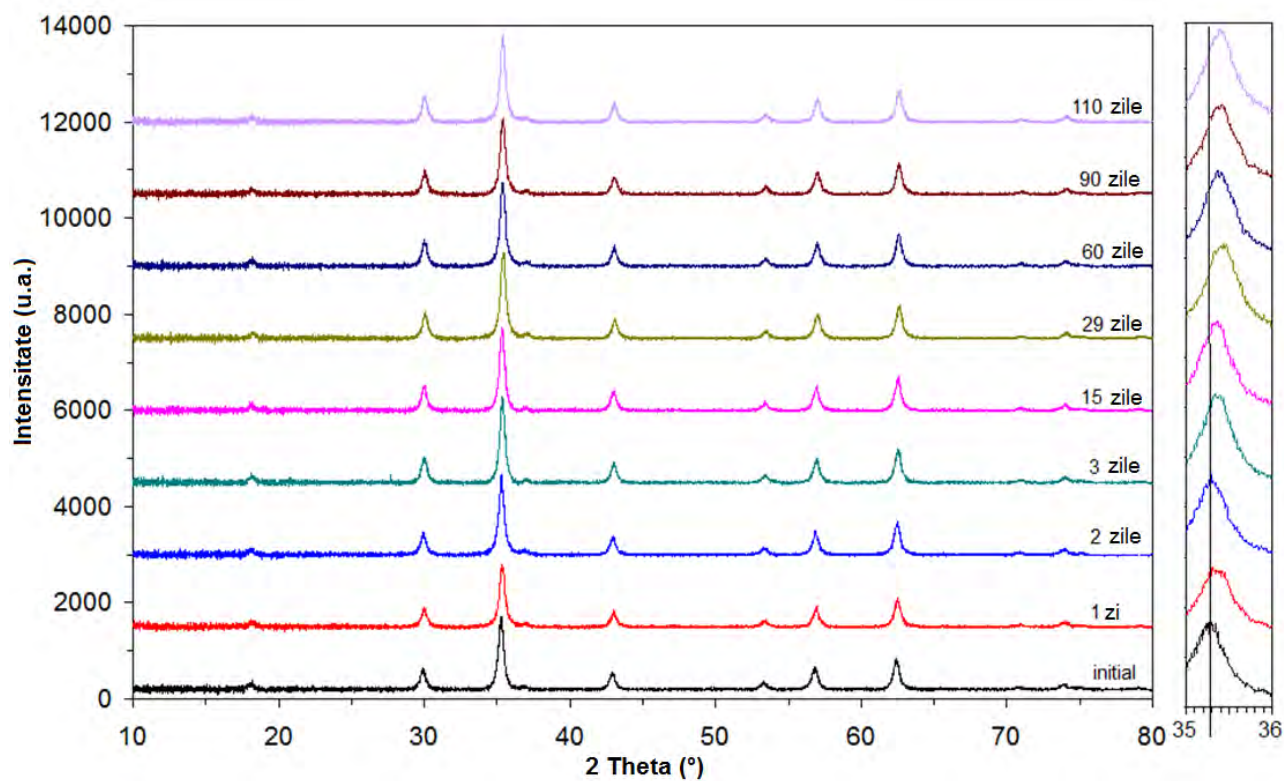


Fig. 76 Difractogramele RX ale pulberii B păstrată în aer la 25 °C

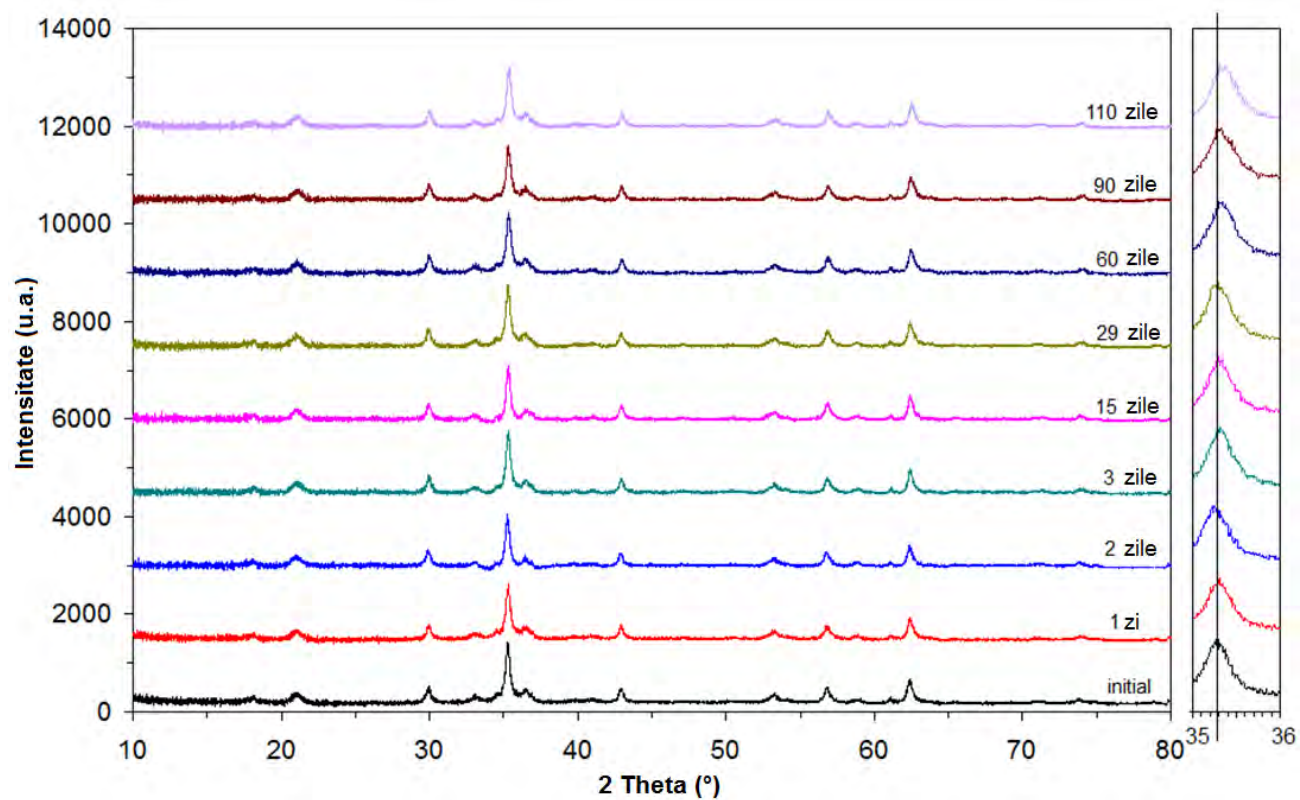


Fig. 77 Difractogramele RX ale pulberii H păstrată în aer la 25 °C

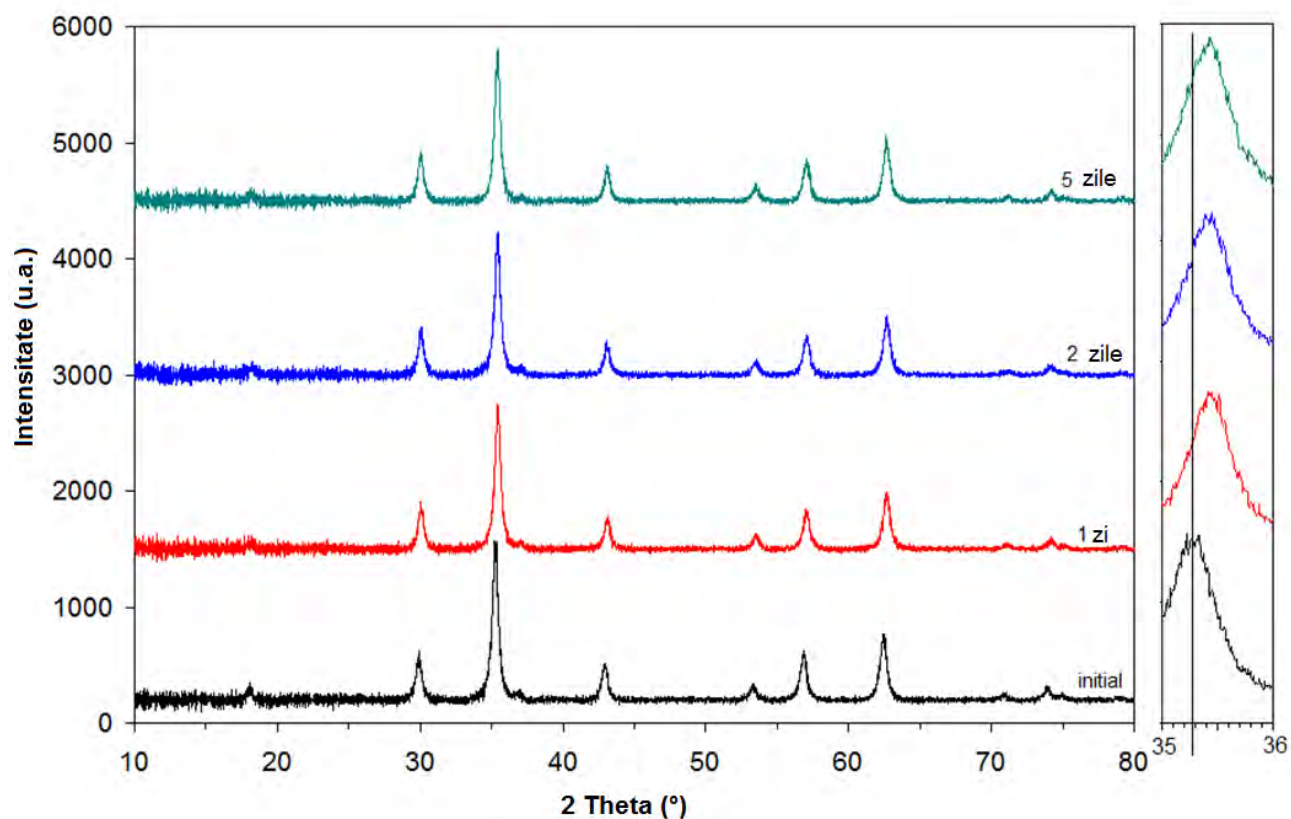


Fig. 78 Difractogramele RX ale pulberii B păstrată în aer la 60 °C

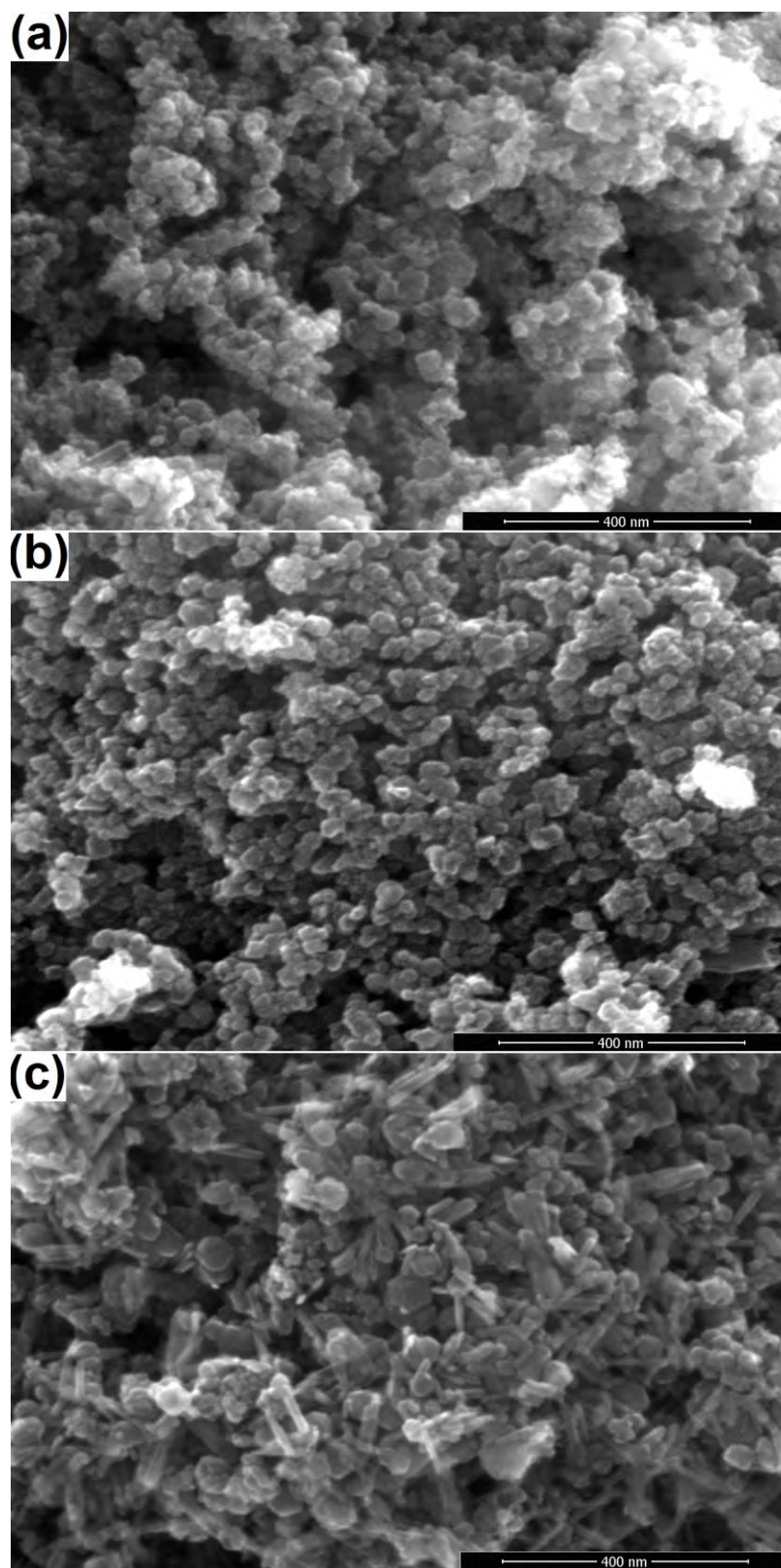


Fig. 79 Imaginile SEM ale pulberilor A(a), B(b) and H(c) după păstrare, timp de 110 zile în aer, la 25°C

Curbele de magnetizare ale pulberilor sintetizate, după păstrare în aer timp de 110 zile la 25 °C și a probei B stocate în aer la 60 °C, în câmp magnetic extern până la 5 kOe sunt prezentate în figura 80. Este evident că comportamentul magnetic tinde să fie superparamagnetic, dar toate pulberile au coercivitate între 200 și 400 Oe, probabil datorită naturii policristaline a nanoparticulelor și, de asemenea, datorită prezenței a cel puțin două faze.

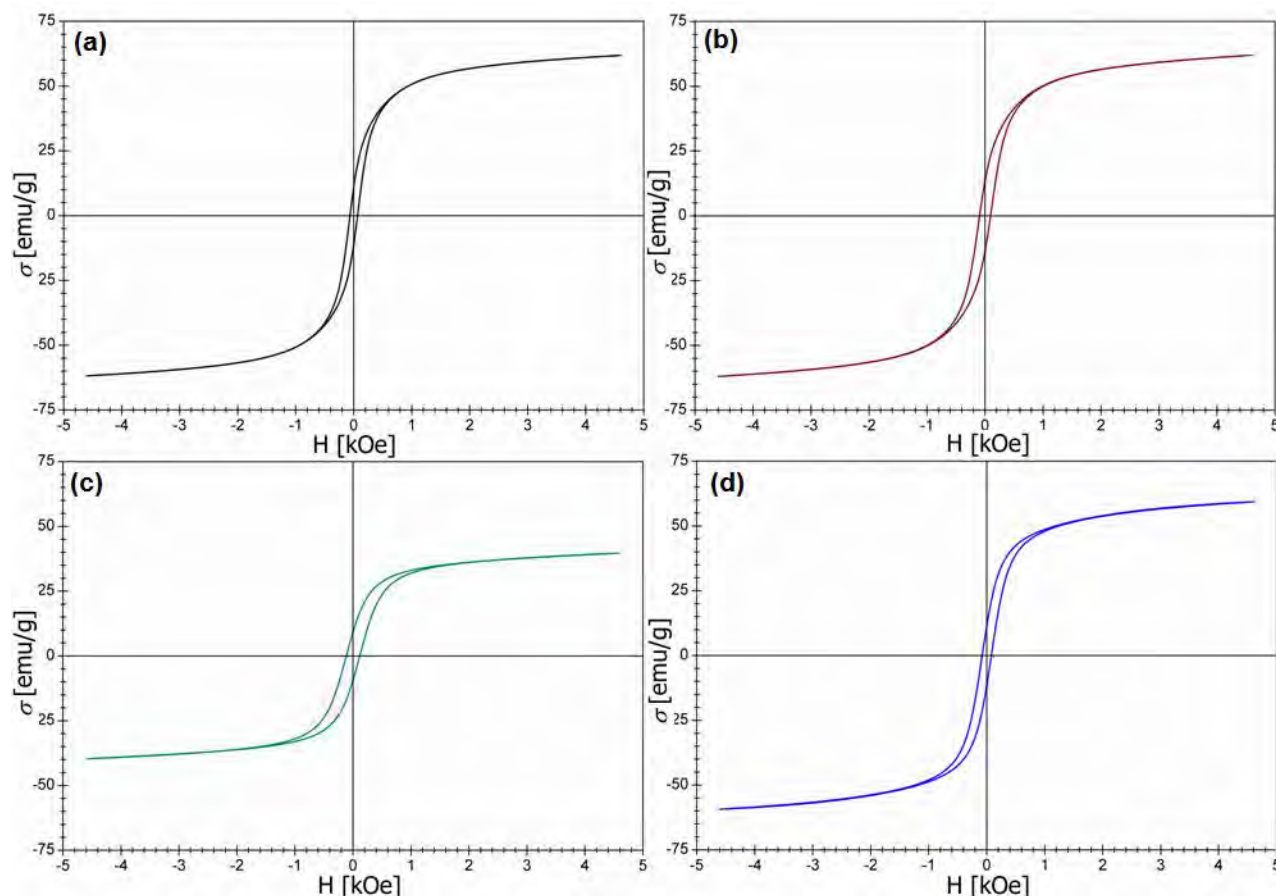


Fig. 80 Curbele de magnetizare ale probelor menținute la 25 °C (a) A, (b) B, (c) H, și a probei B, menținută la 60 °C(d)

Pulberile A (fig. 80a) și B (fig. 80b) stocate la 25 °C au aceeași magnetizare la câmpul magnetic maxim de 5 kOe, de aproximativ 62 emu/g, caracteristic nanopulberilor de maghemită, conform raportărilor din literatură [250]. Proba H, stocată în aer, la 25 °C, timp de 110 zile, are o magnetizare semnificativ mai mică, de 40 emu/g, datorită prezenței goethitei (fază nemagnetică) într-o proporție semnificativă (45%). Comportamentul magnetic al pulberii B stocate în aer la 60 °C timp de 5 zile este similar comportamentului magnetic al pulberii B păstrată la 25 °C, probabil datorită aceleiași compoziții ale pulberii finale (preponderent maghemită).

Concluzii

- Oxizii magnetici de fier au fost preparați prin precipitarea hidroxidului de Fe(II) utilizând diferiți agenți de precipitare: amoniac, benzilamină și hidroxid de sodiu, urmată de oxidare cu oxigenul dizolvat în apă.

- Analiza termică, cuplată cu spectroscopia FT-IR, evidențiază formarea unui amestec de magnetită și maghemită, cu un conținut mai mare de magnetită în cazul pulberii sintetizate cu benzilamină.
- Analiza termică a evidențiat prezența magnetitei în pulberi pe baza procesului de oxidare care are loc în intervalul de temperatură 100-190 °C. Datorită suprapunerii altor procese endoterme, procesul de oxidare nu a putut fi utilizat pentru cuantificarea conținutului de magnetit.
- Spectroscopia FT-IR a fost foarte utilă, în special în cazul derivatei de ordinul 2, pentru a evidenția prezența și creșterea în timp a conținutului de maghemită.
- Tehnica XRD a evidențiat schimbarea compoziției pulberilor prin deplasarea ușoară a maximului de difracție (311) la valori 2 Theta mai mari. Utilizarea NaOH ca precipitant, a condus la formarea goethitei ca fază secundară, alături de oxizii de fier magnetici.
- Pulberile obținute au fost formate din agregate micrometrice de nanoparticule cu diametre de până la 25 nm. Nu s-au înregistrat schimbări semnificative în morfologia pulberilor în timp.
- Comportamentul magnetic al probelor oxidate a fost caracteristic nanopulberilor de maghemită, cu excepția pulberii obținute cu hidroxid de sodiu, datorită prezenței fazei nemagnetice de goethită.
- Stabilitatea magnetitei depinde în mod clar de natura precipitantului și de temperatura de depozitare. Din cele trei precipitate investigate, cel mai stabil a fost cel obținut prin utilizarea benzilaminei.
- Creșterea temperaturii de păstrare scade semnificativ stabilitatea magnetitei, procesul de oxidare magnetită-maghemită decurgând cu viteză mult mai mare.

I.2.5. Testarea nanomaterialelor pe bază de ferrite spinelice magnetice în aplicații de mediu

Nanoparticulele magnetice (NP) au reprezentat obiectul a numeroase studii, atât fundamentale, cât și tehnologice. Printre multele materiale promițătoare, ferite spinelice nanostructurate ocupă un loc special. Aceste materiale pe bază de oxid de fier sunt ușor de sintetizat, relativ ieftine și sunt stabile într-o gamă largă de condiții. Unii membri ai familiei prezintă toxicitate redusă pentru organismele vii [141]. Datorită reactivității ridicate față de multe grupări organice, suprafața nanoparticulelor de ferite oferă o mare versatilitate pentru funcționalizare, care în multe cazuri definește aplicația finală. Una dintre cele mai importante proprietăți ale nanoparticulelor de ferite spinelice este superparamagnetismul [251]. Acest comportament magnetic special este o caracteristică crucială pentru multe aplicații biomedicale [141], catalitice [252] și strategii de remediere a mediului [253, 254].

Suprafața nanoparticulelor este capabilă să lege o mare varietate de molecule cu grupări funcționale distincte care nu numai contribuie la stabilizarea nanoparticulelor în suspensie, ci servesc și ca punct de plecare pentru etapele de conjugare ulterioare. La suprafața nanoparticulelor de ferite pot fi conduse multe reacții organice și anorganice, care permit adaptarea liganzilor specifici cu afinitatea de legare dorită [255]. Combinația acestor două avantaje - reglarea proprietăților magnetice și a versatilității suprafeței - face din ferite spinelice nanostructurate materiale utile și promițătoare pentru aplicațiile în care este necesar un comportament superparamagnetic, multe fiind aplicații de mediu [255].

Adsorbția este adesea cea mai potrivită alegere pentru îndepărtarea substanțelor toxice din apele potabile sau de ape reziduale, în principal datorită simplității și eficienței ridicate. Principalul dezavantaj este separarea sorbentului după procesul de adsorbție, care poate deveni o problemă complexă și consumatoare de energie. În acest context, utilizarea materialelor magnetice pentru adsorbție face ca separarea sorbentului să fie mult mai facilă, fiind posibilă decantarea magnetică,

sub acțiunea unui magnet permanent sau electromagnet [256, 257]. Suprafața mare a nanoparticulelor de ferită împreună cu superparamagnetismul la temperatura camerei și versatilitatea ridicată pentru legarea grupurilor funcționale specifice pe suprafețele lor pentru contaminanți specifici, face din nanopulberile de ferite spinelice candidați ideali pentru proiectarea și dezvoltarea de strategii inovatoare de adsorbție [255, 258].

Feritele spinelice reprezintă totodată materiale utile pentru diferite tehnologii de oxidare avansată [259], în special sub formă de compozite cu materiale pe bază de carbon, datorită proprietăților electronice și adsorptive ale acestor materiale funcționale, care sporesc eficiența globală a procesului [260].

Tinând cont de aceste tendințe ale cercetării mondiale în ceea ce privește utilizarea nanopulberilor feritice și a nanocompozitelor acestora în aplicații de mediu, am cercetat posibilitatea utilizării pulberilor feritice magnetice și a compozitelor magnetice de tip $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ ca materiale adsorbante și catalizatori pentru îndepărtarea poluanților organici din soluții apoase. În acest domeniu, am publicat 5 lucrări științifice cotate ISI [48, 52- 55]. O parte din aceste rezultate au fost obținute în activitățile de cercetare din cadrul proiectului PN-II-RU-TE-2014-4-0514, au fost publicate în reviste de specialitate cotate ISI [55, 56] și sunt prezentate în acest ultimul capitol al tezei de abilitare.

I.2.5.1 Testarea nanopulberilor de MnFe_2O_4 ca și catalizator pentru degradarea oxidativă a fenolului

Posibilitatea îndepărtării poluanților toxici din ape, cum ar fi fenolul și derivații acestuia, care pot cauza pagube considerabile și reprezintă, chiar la concentrații mici, o amenințare serioasă asupra ecosistemelor și sănătății umane, au atras atenția cercetătorilor în ultimul timp [10]. Una dintre metodele promițătoare de degradare a poluanților organici o reprezintă oxidarea catalitică avansată, bazată pe generarea unor specii reactive cum sunt radicalii hidroxil ($\text{HO}\cdot$) sau sulfat ($\text{SO}_4\cdot^-$), care prezintă un potențial de standard de oxidare ridicat și reacționează neselectiv [261]. Procesul de oxidare catalitică avansată poate, în anumite condiții, să ducă la mineralizarea completă a contaminanților organici la CO_2 , H_2O și acizi minerali.

Sistemele de oxidare catalitică eterogenă au atras multă atenție datorită recuperării și reutilizării cu ușurință a catalizatorilor. Oxizii de mangan (MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 și Mn_3O_4) au fost studiați ca potențiali catalizatori datorită proprietăților lor fizice și chimice [10]. S-a stabilit că reactivitatea catalizatorilor scade în ordinea $\text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{MnO} > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{MnO}_2$. Această secvență a activității catalitice a fost corelată cu mobilitatea oxigenului pe catalizatori și cu capacitatea manganului de a avea diferite stări de oxidare ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ sau $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) [10]. Aceste constatări sugerează faptul că ferita de mangan, în care este prezent Mn(II) , ar putea acționa ca un catalizator performant. Mai mult, proprietățile sale magnetice permit separarea magnetică ușoară a acestui catalizator din suspensii. În literatura de specialitate s-a raportat că ferita de mangan nanostructurată este un catalizator foarte bun pentru descompunerea apei oxigenate [262].

Ferita de mangan nanostructurată a fost identificată ca fiind un material promițător pentru aplicații de mediu, ca material adsorbant pentru diferiți poluanți organici sau [263] precum și ca un catalizator bun pentru degradarea poluanților [262, 264]. De asemenea, s-a raportat că MnFe_2O_4 prezintă activitate ridicată în activarea PMS pentru a produce radicali sulfat pentru degradarea coloranților organici și poate fi separat cu un magnet fără nici o pierdere [265].

Tinând cont de rezultatele bune obținute în degradarea oxidativă catalitică a poluanților organici, am testat pulberea de ferită de mangan, obținută cu PVA (așa cum s-a arătat în subcapitolul I.2.1.2) ca și catalizator pentru degradarea oxidativă a fenolului, în prezența anionului peroxodisulfat ca oxidant. A fost studiată influența diferiților parametri (concentrația inițială a poluanților, raportul

solid-lichid și raportul oxidant-fenol) asupra eficienței oxidării catalitice a fenolului de către anionul peroxodisulfat. De asemenea s-a studiat evoluția catalizatorului în urma procesului de oxidare catalitică și posibilitatea reutilizării acestuia în proces.

Experimental

Modul de sinteză al pulberii a fost descris pe larg în subcapitolul I.2.1.2. Compoziția fazelor cristaline ale pulberii de MnFe_2O_4 a fost stabilită prin difractometrie RX, utilizând un difractometru Rigaku Ultima IV (radiație $\text{CuK}\alpha$). Spectrele FT-IR s-au înregistrat utilizând un spectrometru Prestige-21 (Shimadzu, Japonia) în intervalul $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, în pastile de KBr, cu o rezoluție de 4 cm^{-1} . Suprafața specifică a pulberii (SBET) a fost măsurată prin tehnica BET (Brunauer, Emmett și Teller) de adsorbție a azotului, utilizând un instrument ASAP 2020 (Micromeritics, USA). Distribuția mărimii porilor a fost calculată din ramura de desorbție folosind metoda Barret-Joyner-Hallenda (BJH). Morfologia nanopulberii a fost investigată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), utilizând un microscop Quanta FEG 250 (FEI, SUA) (funcționând la 30 kV și o distanță de lucru de 7 mm). Comportamentul în câmpul magnetic extern al pulberii ferite de mangan obținut a fost studiat folosind o instalație echipată cu un sistem de achiziție de date.

Pentru determinarea punctului de sarcină electrică nulă (pH_{pzc}) a fost utilizată tehnica echilibrării. Experimentele au fost efectuate utilizând 25 ml de soluție NaCl 0,01 M cu valori ale pH-ului cuprinse între 2 și 12, ajustate cu soluții de NaOH 0,1 N sau HNO_3 0,1 N. Au fost apoi adăugate 50 mg pulbere de ferită de mangan în fiecare dintre flacoanele conice. Suspensiile au fost lăsate să se echilibreze timp de 24 de ore la 25°C și apoi pulberea a fost separată magnetic din faza apoasă. Valorile pH-ului soluțiilor finale au fost măsurate utilizând un MultiMeter MM41 (CRISON, Spania) echipat cu un electrod de sticlă, care a fost calibrat folosind diferite soluții tampon. Valorile pH-ului final (pH_{fin}) au fost reprezentate grafic funcție de valorile pH-ului inițial corespunzător (pH_{in}).

Nanopulberea sintetizată a fost testată ca și catalizator pentru degradarea oxidativă a fenolului din soluții sintetice. Experimentele de cataliză s-au efectuat la o temperatură de 25°C , într-un agitator automat cu o viteză de agitare de 200 r/min. Concentrația fenolului a fost determinată prin spectrofotometrie UV-VIS utilizând un spectrometru Lambda 25 (Perkin-Elmer, USA). Soluțiile sintetice au fost obținute prin dizolvarea masei necesare de fenol și a agentului de oxidare în apă distilată, pentru concentrațiile dorite. S-au adăugat 25,0 ml de soluție peste o anumită masă de catalizator, iar suspensiile rezultate au fost agitate perioade de timp diferite. În final, catalizatorul a fost separat din soluția apoasă folosind un magnet. Absorbanța fenolului rezidual a fost măsurată la lungimea de undă de 270 nm.

Eficiența degradării catalitice oxidative a fenolului a fost calculată folosind ecuația:

$$\eta(\%) = \frac{(C_{\text{ph,i}} - C_{\text{ph,f}})}{C_{\text{ph,i}}} 100 \quad (5)$$

unde: $C_{\text{ph,i}}$ (mg/l) este concentrația inițială de fenol și $C_{\text{ph,f}}$ (mg/l) concentrația finală de fenol în soluție, după separarea catalizatorului.

Mai mulți parametri (pH, doza catalizatorului, concentrația fenolului, raportul oxidant: fenol) au fost modificați pentru a studia influența acestora asupra procesului de degradare catalitică a fenolului în prezența anionului $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ca oxidant și a MnFe_2O_4 ca și catalizator. Pentru a evalua stabilitatea catalizatorului, s-au măsurat concentrațiile manganului și fierului trecute în soluție, utilizând un spectrometru de absorbție atomică SpectrAA 280 FS (VARIAN, USA).

Carbonul organic total (TOC) din soluțiile sintetice de fenol, după degradarea catalitică oxidativă, a fost estimată utilizând un analizor TOC (Shimadzu, Japonia). După separarea catalizatorului, oxidantul rezidual a fost neutralizat prin adăugarea de KI solid.

Rezultate și discuții

Difractograma RX și spectrul FT-IR a pulberii calcinate la 400 °C sunt prezentate în fig. 81.

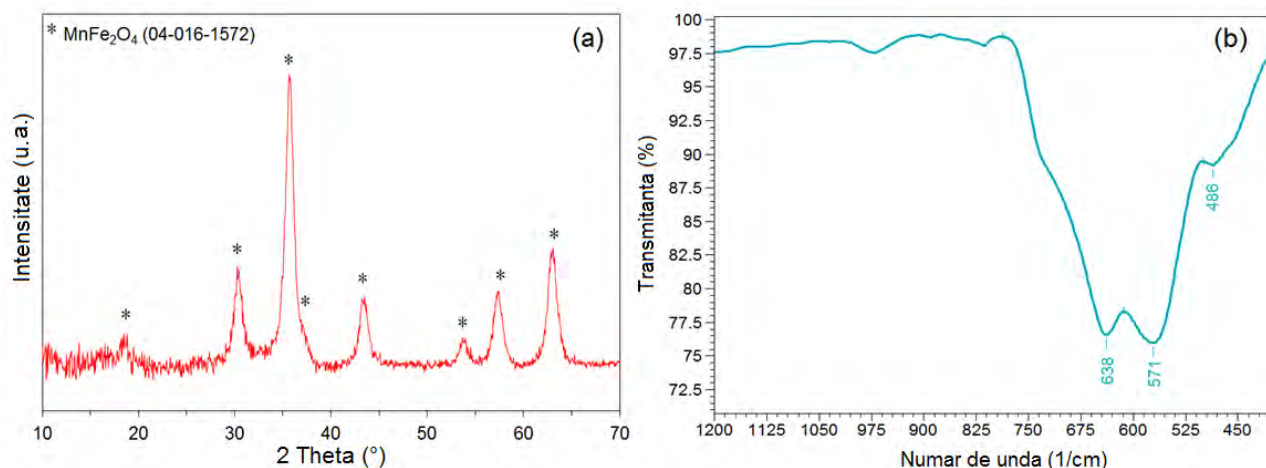


Fig. 81 Difractograma RX (a) și spectrul FT-IR (b) a pulberii de MnFe₂O₄ obținută la 400 °C

Din figura 81a, se poate observa că în pulbere este prezentă ferita de mangan, MnFe₂O₄ cubică (ICDD 04-016-1572) ca fază cristalină unică. Dimensiunea medie a cristalitelor, calculată folosind metoda WPPF a fost de 6,1 nm.

Mai multe benzi de absorbție IR au fost raportate în literatura de specialitate pentru ferită de mangan. Astfel, Naseri și colaboratorii raportează că benzile de absorbție caracteristice vibrațiilor legăturilor Mn – O și Fe – O apar la 404 cm⁻¹, 502 cm⁻¹, respectiv, 556 cm⁻¹ pentru ferita de mangan pură, calcinată la 500 °C [164], în timp ce Yang și colaboratorii [100] raportează pentru ferita de mangan o bandă localizată la ~ 566 cm⁻¹. Han [266] raportează pentru ferita de mangan benzi la 420 și 574 cm⁻¹. Alți autori [267] au raportat benzi caracteristice ale MnFe₂O₄ la numere de undă de 576 cm⁻¹ și 670 cm⁻¹ atribuite vibrațiilor de întindere Fe – O și Mn – O. Spectrul FT-IR al pulberii de ferită de mangan calcinată la 400 °C prezintă o bandă mare în domeniul 400-750 cm⁻¹, cu maxime la 638 cm⁻¹ și 571 cm⁻¹ și un umăr la 486 cm⁻¹ (fig. 81b). Același fenomen a fost raportat și în literatură [201] pentru magnetită (Fe₃O₄) - despicarea benzii situată în jurul a 570 cm⁻¹ în două vârfuri, localizate la 624 cm⁻¹ și 582 cm⁻¹. Acest lucru a fost explicat prin efectul dimensiunilor finite ale nanoparticulelor. Având în vedere dimensiunea redusă a nanoparticulelor noastre de MnFe₂O₄, o explicație similară poate fi acceptată. O altă explicație posibilă pentru benzile multiple prezente în spectrul FT-IR al feritei de mangan este distribuția variabilă a cationilor în golurile octaedrice și tetraedrice din interiorul rețelei cristaline. MnFe₂O₄ are o structură mixtă de spinel, cu un grad de inversiune care depinde de metoda de sinteză utilizată [268].

Morfologia pulberii a fost studiată prin microscopie SEM. Figura 82 prezintă imaginea SEM obținută, care evidențiază particule sferice fine, cu diametre de până la 11 nm. Valoarea medie este de aproximativ 7 nm, ceea ce corespunde mărimii medii a cristalitelor calculată din datele RX. Acest lucru demonstrează că particulele de ferită de mangan sunt monocristaline.

Măsurătorile magnetice efectuate au arătat faptul că pulberea de MnFe₂O₄ calcinată la 400 °C prezintă un comportament superparamagnetic, ceea ce confirmă natura fină a nanoparticulelor de ferită de mangan. Datorită dimensiunii reduse a nanoparticulelor de ferită [100], la un câmp de 5 kOe s-a atins o valoare a magnetizării de numai 16 emu/g. Deși această valoare a magnetizării ar putea fi considerată mică, este suficient de mare pentru a asigura posibilitatea separării magnetice a pulberii dintr-o suspensie, utilizând un magnet normal.

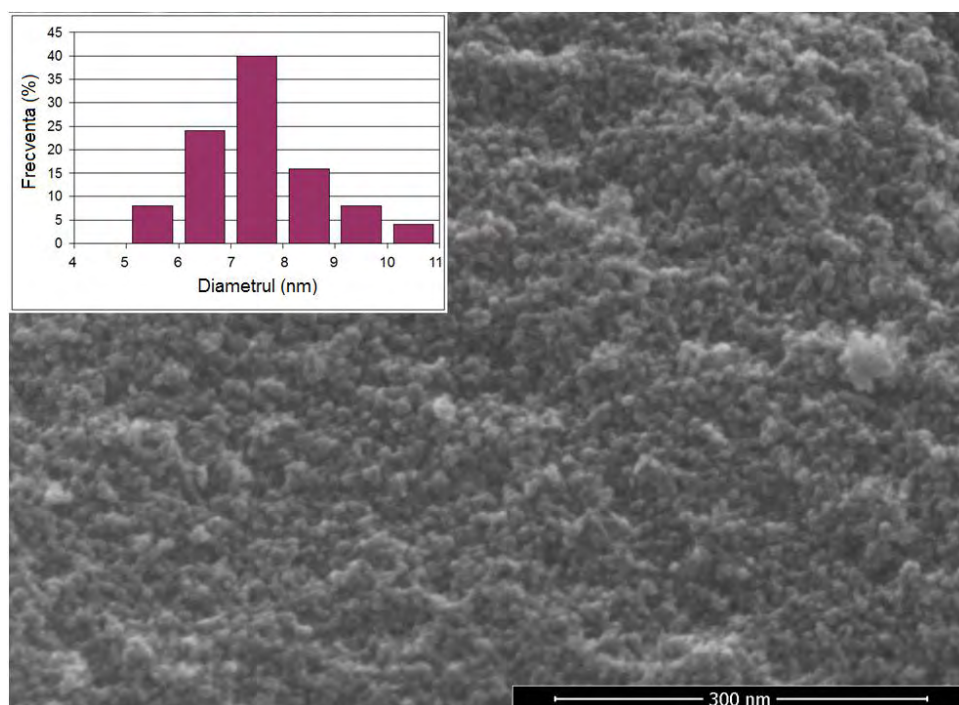


Fig. 82 Imaginea SEM a pulberii de MnFe_2O_4 obținută la 400 °C și distribuția dimensiunii particulelor

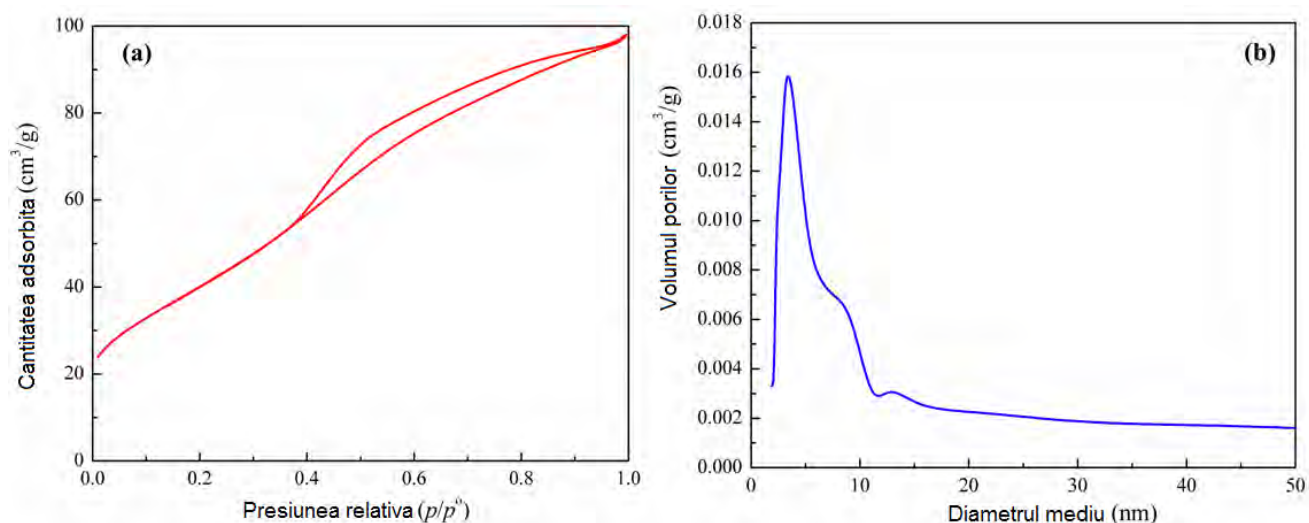
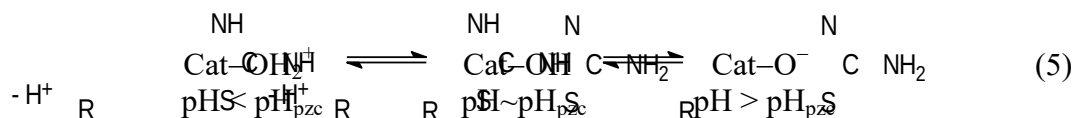


Fig. 83 Izotermele de adsorbție-desorbție a N_2 (a) și distribuția porilor (b) pentru pulberea obținută la 400 °C

În vederea unei caracterizări complete a catalizatorului, a fost estimată și suprafața specifică a pulberii de MnFe_2O_4 . Izoterma adsorbție-desorbție (fig. 83a) este de tip IV cu o histereză de tip H4, caracteristică materialelor mezoporoase cu pori dezordonați [93, 269]. Distribuția mărimii porilor (fig. 83b) evidențiază existența mezoporelor cu o distribuție relativ îngustă a dimensiunii în jurul valorii de 5 nm și o fracțiune mai mică în jur de 10 nm. Valoarea suprafeței specifice BET a fost de $147 \text{ m}^2/\text{g}$, caracteristică pulberilor nanometrice foarte fine [270]. Această valoare mare a suprafeței specifice recomandă pulberea de ferită obținută pentru a fi utilizată ca și catalizator.

Pentru a evidenția natura sarcinii electrice generate în soluție apoasă pe suprafața nanoparticulelor sintetizate, am studiat proprietățile acido-bazice ale pulberii de MnFe_2O_4 . Punctul

de sarcină electrică nulă (pH_{pzc}) evidențiază caracteristicile sarcinii generate pe suprafața particulelor de $MnFe_2O_4$ în mediu apos. Figura 84 prezintă graficul variației pH-ului final (pH_{fin}) în funcție de pH-ul inițial (pH_{in}), dependență care permite determinarea punctului de sarcină electrică nulă (pH_{pzc}) ca ordonata corespunzătoare platoului de valori ~ constante ale pH-ului final [271]. Acest platou corespunde domeniului de pH în care are loc tamponarea suprafeței $MnFe_2O_4$, ceea ce înseamnă că pentru orice valoare pH_{in} în acest interval, valoarea pH_{fin} este aproximativ aceeași și reprezintă pH_{pzc} . Din graficul prezentat în figura 84, rezultă că nanopulberea de ferită de mangan are o capacitate de tamponare în intervalul de pH 4-10 și un pH_{pzc} în jurul valorii de 6,4. Pentru valorile pH-ului sub 6,4, suprafața catalizatorului va fi încărcată pozitiv datorită protonilor adsorbiți de grupările -OH de la suprafața particulelor oxidice în mediu apos, favorizând adsorbția speciilor anionice. Pentru valori ale pH-ului mai mari de 6,4, suprafața va fi încărcată negativ datorită disocierii grupărilor -OH și adsorbției ionilor OH^- din soluție și, prin urmare, va fi favorizată adsorbția speciilor cationice.



Capacitatea de tamponare a catalizatorului într-un domeniu larg de pH reprezintă un avantaj în ceea ce privește tratarea apelor uzate: se poate trata apa uzată cu pH între 4 și 10 și pH-ul apei tratate va ajunge la descărcare la o valoare finală de 6-7.

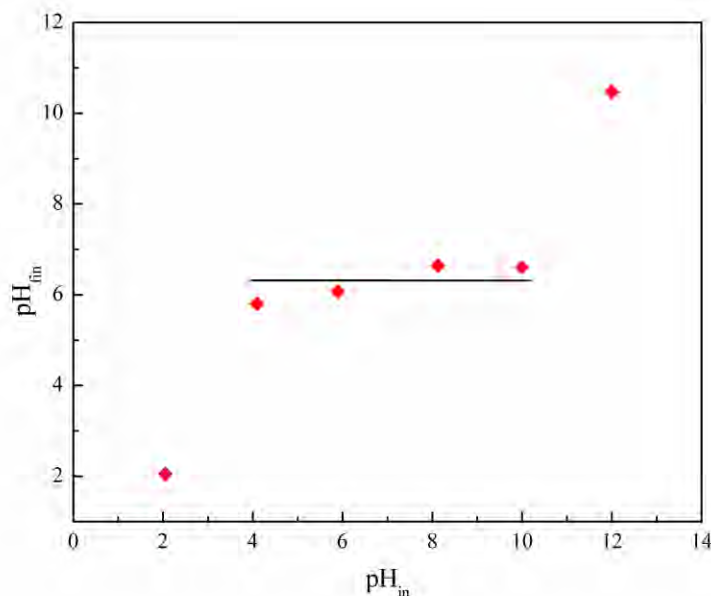


Fig. 84 Dependența pH_{fin} funcție de pH_{in} pentru pulberea de $MnFe_2O_4$.
Condiții: concentrația NaCl 0.01 mol/L, doza de catalizator 2 g/L

Nanopulberea de $MnFe_2O_4$ obținută la 400 °C a fost utilizată ca și catalizator pentru degradarea oxidantă a fenolului din soluții apoase în prezența peroxodisulfatului ca agent de oxidare. Am ales peroxodisulfatul deoarece radicalul sulfat $SO_4^{\bullet-}$ este un oxidant puternic cu potențial redox de 2,5 - 3,1 V și este ceva mai puternic decât $HO^{\bullet}$ (1,89 - 2,72 V) [272, 273]. Acest radical este generat, de obicei, din peroxizi, cum ar fi peroxomonosulfatul (PMS) și peroxodisulfatul (PDS), prin radieră cu UV, căldură, în prezența metalelor tranziționale, a chinonelor sau prin activare electrochimică [9, 274]. În plus, testele efectuate cu H_2O_2 au evidențiat activitatea catalitică ridicată a pulberii noastre, peroxidul de hidrogen fiind descompus aproape instantaneu. Având în vedere

aceste fapt, am ales anionul PDS ca oxidant, știind (din literatură) că este mai dificil de activat decât PMS [9].

Nu există studii în literatura de specialitate privind degradarea fenolului cu peroxodisulfat în prezența feritei de mangan. O comparație între peroxodisulfat, peroxomonosulfat și peroxid de hidrogen ca oxidanți a fost raportată pentru degradarea atrazinei în prezența feritei de cupru, dar această ferită nu a arătat activitate catalitică pentru peroxodisulfat ca oxidant [9].

Influența pH-ului asupra eficienței de îndepărtare a fenolului

Pentru a studia influența pH-ului asupra eficienței îndepărtării fenolului, am realizat experimente de cataliză utilizând soluții sintetice cu aceeași concentrație inițială de fenol $C_{ph,i} = 54,08$ mg/L, la o concentrație de peroxodisulfat de potasiu $C_{ox} = 0,5002$ g/L și la valori diferite ale pH_{in} (2, 4, 6, 8, 10 și 12), pentru o doză de catalizator de 3 g/L. Timpul de contact a fost de 6 ore la o viteză de agitare de 200 r/min.

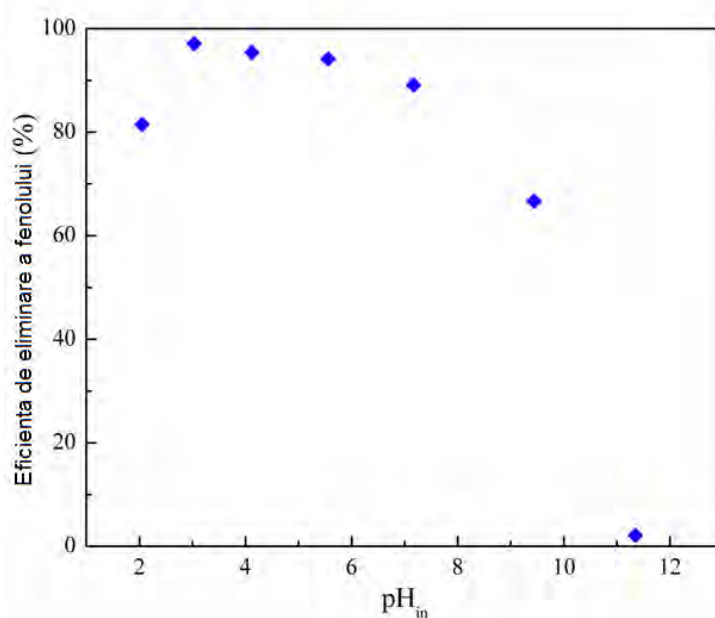
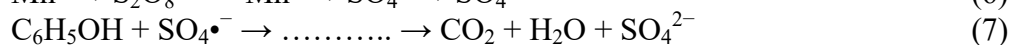
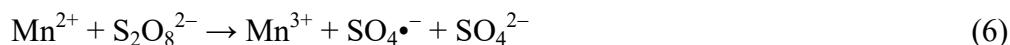


Fig. 85 Efectul pH-ului inițial asupra eficienței îndepărtării fenolului.

Condiții: $C_{ph,i} = 54,08$ mg/L, $C_{ox} = 0,5002$ g/L, doza de catalizator 3 g/L, timp de contact 6 ore

Rezultatele obținute, prezentate în figura 85, demonstrează că cea mai mare eficacitate de îndepărtare (94,2%) a fost atinsă la $pH_{in} = 3$. Eficiențe mai mari de 90% au fost obținute în intervalul de pH: 3-7, dar valori ale pH-ului până la 9 (~ 65%) sunt, de asemenea, adecvate, în special în ceea ce privește tratarea apelor reziduale. Pentru acest studiu, am ales să lucrăm la o valoare a pH_{in} de 3,5. Având în vedere mecanismul propus pentru degradarea clorofenolului de către peroxodisulfat în prezența ionilor Fe^{2+} generați electrochimic în soluție [274] și mecanismul propus pentru degradarea fenolului de către peroximonosulfat pe oxizi de mangan [10], ne putem imagina un posibil mecanism de degradare a fenolului de către peroxodisulfat în prezența feritei de mangan:

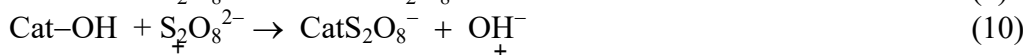
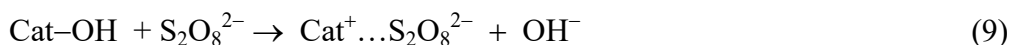


Pentru a explica dependența eficacității de degradare a fenolului de valoarea pH-ului, trebuie luate în considerare procesele care se produc pe suprafața catalizatorului: adsorbția oxidului $S_2O_8^{2-}$, adsorbția fenolului, activarea radicalilor $SO_4^{\bullet-}$ și acțiunea lor asupra fenolului. Oxidantul $S_2O_8^{2-}$ reprezintă anionul unui acid tare $H_2S_2O_8$, care este ionizat complet în soluție

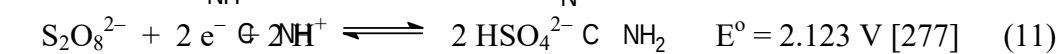
apoasă și, prin urmare, specia anionică $S_2O_8^{2-}$ este singura în întregul interval de pH 0-14. Activarea radicalilor de $SO_4^{\bullet-}$ are loc după adsorbția anionilor peroxodisulfat pe suprafața catalizatorului. Anionii încărcăți negativ sunt adsorbiți mai bine la $pH < pH_{pzc}$, când suprafața catalizatorului este încărcată pozitiv, prin atracții Coulombice (adsorbție fizică) [275, 276]:



Adsorbția anionilor peroxodisulfat este mai intensă pe măsură ce crește sarcina pozitivă a suprafeței, adică cu scăderea pH-ului. Aceasta explică creșterea eficienței de degradare a fenolului când valoarea pH-ului scade de la 6 la 3. La valori ale pH-ului în jurul valorii pH_{pzc} , deși suprafața nu este încărcată, eficiența degradării fenolului este încă ridicată (86,6% la pH în ~ 7). Probabil în acest domeniu de pH predomină un alt tip de mecanism - adsorbția specifică (schimbul de ligand) [275, 276]. Adsorbția poate fi fie un proces fizic, fie un proces chimic:



Pe măsură ce pH-ul crește la valori mai ridicate, sarcina negativă a suprafeței crește, iar adsorbția $S_2O_8^{2-}$ scade datorită repulsiei electrostatice; prin urmare, eficiența degradării fenolului scade. Figura 85 arată că eficiența maximă de degradare a fenolului a fost atinsă la pH = 3. Eficiența a scăzut la pH = 2, deși am fi așteptat să crească datorită încărcării pozitive superioare a suprafeței catalizatorului și adsorbției mai intense a $S_2O_8^{2-}$. Această scădere poate fi explicată prin activarea unui alt cuplu redox în acest mediu mai acid:



Pe măsură ce o parte din oxidantul $S_2O_8^{2-}$ participă la procesul de mai sus, randamentul activării radicalilor $SO_4^{\bullet-}$ scade și, prin urmare, eficiența degradării fenolului scade la pH = 2. Pentru valori ale pH-ului sub $pK_a = 9,98$ [278], specia neutră C_6H_5-OH este dominantă. Această specie nu se absoarbe pe suprafața catalizatorului, dar se apropie de suprafață pentru a interacționa cu radicalii $SO_4^{\bullet-}$; Acest proces nu este influențat de încărcarea suprafeței catalizatorului. Pentru valori ale pH-ului mai mari decât pK_a , este dominantă specia anionică fenolat $C_6H_5-O^-$. Această specie este respinsă electrostatic de suprafața încărcată negativ a catalizatorului, iar eficiența de degradare a fenolului scade semnificativ, apropiindu-se de zero. Testele de adsorbție efectuate înainte de experimentele de cataliză au arătat că adsorbția fenolului pe pulbere de ferită de mangan (la pH = 3,5 și pH = 7) este nesemnificativă.

Stabilitatea catalizatorului în funcție de pH a fost, de asemenea, investigată. Rezultatele prezentate în figura 86 arată că stabilitatea catalizatorului este mai scăzută la pH = 2, când manganul a migrat în soluție în proporție mai mare (~ 8%) decât fierul (~ 0,03%). Pe măsură ce pH-ul crește, scade semnificativ pierderea de fier și mangan.

Influența dozei de catalizator asupra eficienței îndepărtării fenolului

Pentru a stabili doza optimă de catalizator, am folosit o soluție sintetică cu o concentrație inițială de fenol $C_{ph,i} = 52,8 \text{ mg/L}$, $pH_{in} = 3,5$, pentru o concentrație inițială de oxidant $C_{ox} = 0,5010 \text{ g/L}$. Timpul de contact a fost de 6 ore, la 200 r/min. Din figura 87 rezultă că doza optimă de catalizator este de 3 g/L, ceea ce asigură o eficiență de îndepărtare a fenolului de 91%. Utilizarea unei doze mai mari de catalizator nu conduce la o creștere semnificativă a eficienței de îndepărtare.

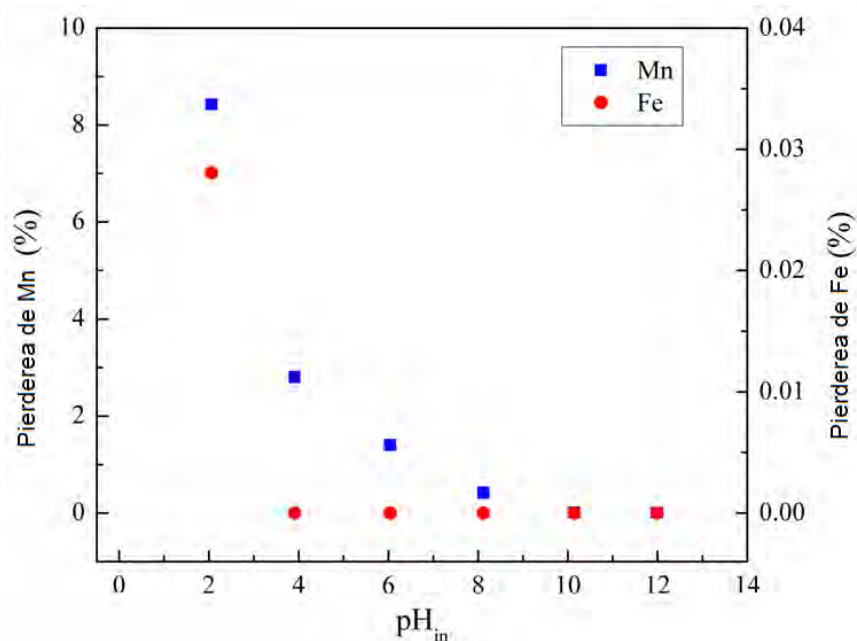


Fig. 86 Influența pH-ului asupra pierderii de mangan și fier din catalizator.
Condiții: $C_{ph,i} = 52,8 \text{ mg/L}$, $C_{ox} = 0,5010 \text{ g/L}$, doză de catalizator 3 g/L , timp de contact 6 ore

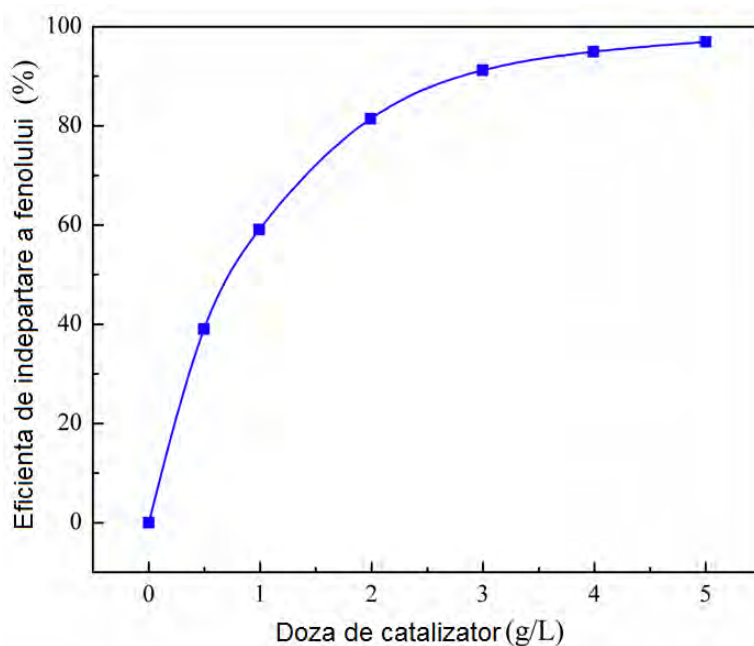


Fig. 87 Efectul dozei de catalizator (g/L) asupra eficienței îndepărtării fenolului.
Condiții: $C_{ph,i} = 52,8 \text{ mg/L}$, $C_{ox} = 0,5010 \text{ g/L}$, $pH_{in} = 3,5$, timp de contact 6 ore

Influența concentrației oxidantului asupra eficienței îndepărtării fenolului

Concentrația optimă de oxidant (C_{ox}) a fost stabilită utilizând soluții având aceeași concentrație inițială de fenol ($C_{ph,i} = 53,12 \text{ mg/L}$), pentru o doză de catalizator de 3 g/L , $pH_{in} = 3,5$, dar concentrații diferite de oxidant ($C_{ox} = 12,5, 25,0, 50,0, 100, 500, 1000, 2000$ și 3000 mg/L);

Timpul de contact a fost de 6 ore la 200 r/min. Dependența eficacității de îndepărtare a fenolului asupra raportului masă de oxidant: fenol este prezentată în figura 88.

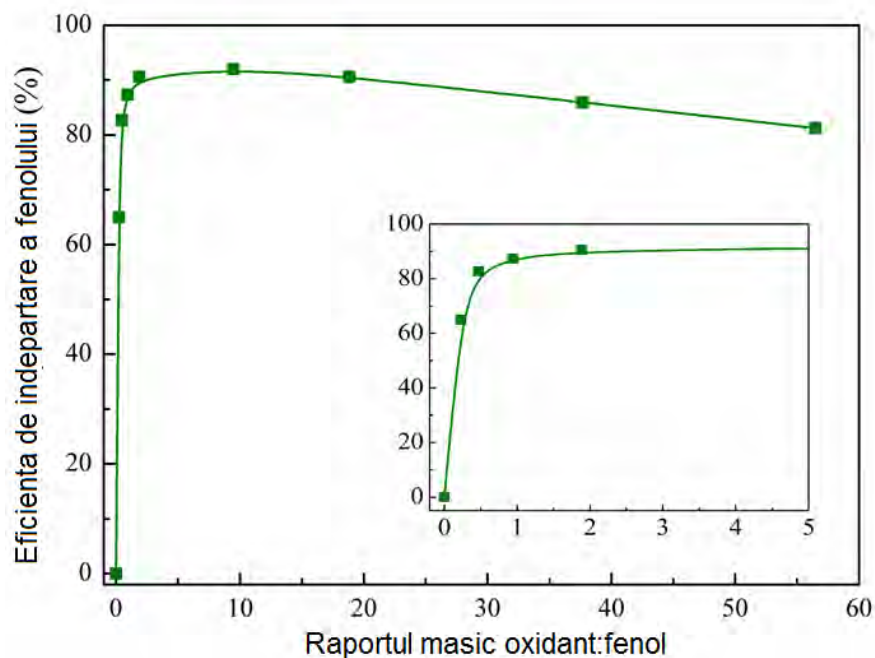


Fig. 88 Efectul raportului de masă oxidant/fenol asupra eficienței îndepărtării fenolului.
Condiții: $C_{ph,i} = 53,12$ mg/L, doza de catalizator 3 g/L, $pH_{in} = 3,5$, timp de contact 6 ore

Conform rezultatelor, au fost obținute eficiențe de îndepărtare a fenolului mai mari de 90% pentru rapoartele de masă oxidantă: fenol în intervalul 2-20. Cea mai mare valoare (92%) a fost atinsă la un raport oxidant: fenol de 10 ($C_{ox} = 0,504$ g/L). Reducerea ulterioară a eficienței îndepărtării fenolului poate fi explicată prin faptul că, la concentrații mari de peroxodisulfat (începând cu 1 g/L), absorbția peroxodisulfatului rezidual la 270 nm devine semnificativă și se suprapune cu absorbanta reziduală a fenolului. Aceasta conduce la o valoare mai mare a absorbanței finale și aparent la o concentrație mai mare de fenol rezidual.

Cinetica oxidării catalitice a fenolului cu $S_2O_8^{2-}$

În scopul studierii cineticii procesului de oxidare catalitică a fenolului cu anioni peroxodisulfat în prezența feritei de mangan ca și catalizator am folosit o doză de catalizator de 3 g/L pentru două concentrații inițiale de fenol ($C_{ph,i(1)} = 55,5$ mg/L și $C_{ph,i(2)} = 104$ mg/L) la $pH_{in} = 3,5$ și, în cazul celei de-a doua concentrații la $pH_{in} = 5,5$, pentru diferiți timpi de contact la 200 r/min. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 89a. Dependența eficacității de îndepărtare a fenolului de timpul de contact este similară pentru cele două concentrații inițiale de fenol; pentru concentrația inițială mai mare, eficiența eliminării finale este puțin mai mică.

Efectul pH-ului inițial este mai semnificativ; astfel, creșterea pH-ului de la 3,5 la 5,5 conduce la o eficiență semnificativ mai mică de îndepărtare a fenolului (78% în loc de 87%).

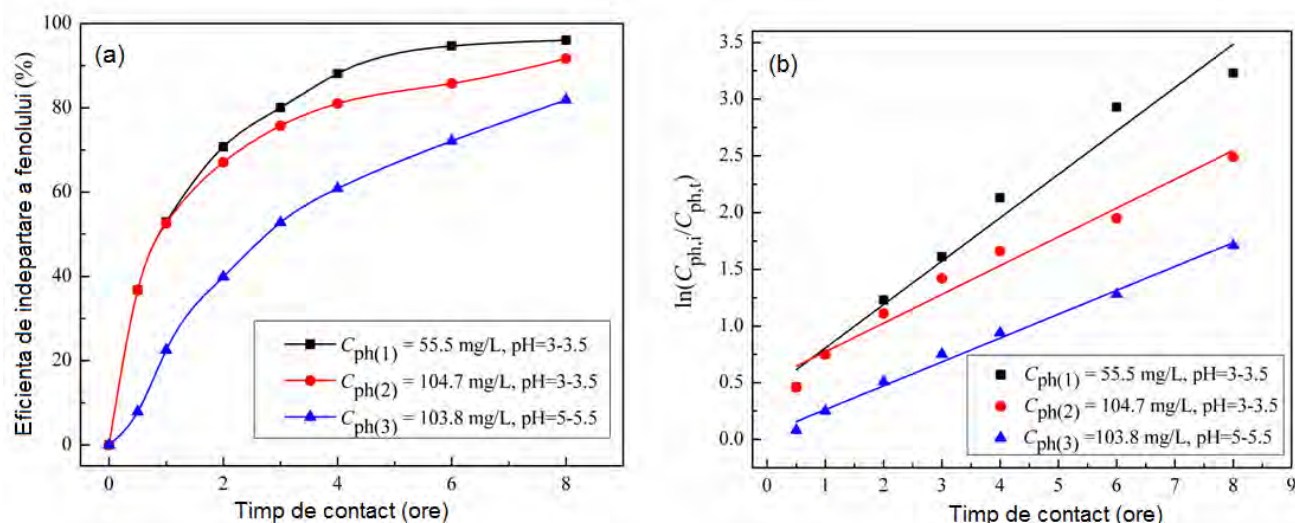


Fig. 89 (a) Efectul timpului de contact asupra eficienței îndepărtării fenolului și (b) dependența $\ln(C_{ph,i}/C_{ph,t})$ ca funcție de timp pentru diferite concentrații de fenol inițial și diferite valori ale pH_{in} : doza de catalizator 3 g/L, $C_{ox} = 0,5002 \text{ g/L}$

Pentru a estima viteza degradării fenolului, datele experimentale au fost fitate utilizând modelele cinetice de pseudo-ordin unu și pseudo-ordin doi. Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru modelul cinetic de pseudo-ordin unu, dat de ecuația [279]:

$$\ln \frac{C_{ph,i}}{C_{ph,t}} = kt \quad (12)$$

unde k (min^{-1}) este constanta de viteză corespunzătoare modelului de pseudo-ordin unu, $C_{ph,t}$ (mg/L) este concentrația fenolului la timpul (t) și $C_{ph,i}$ (mg/L) este concentrația inițială a fenolului. Utilizând acest model, dependența $\ln(C_{ph,i}/C_{ph,t})$ de timpul de contact este o dreaptă pentru ambele concentrații inițiale și ambele valori ale pH -ului (fig. 89b). Pe baza coeficienților de regresie R^2 (tabel 10), se poate concluziona că oxidarea fenolului cu anion peroxodisulfat în prezența feritei de mangan ca și catalizator urmează o cinetică de pseudo-ordin unu, în concordanță cu datele raportate în literatura de specialitate pentru degradarea oxidantă a fenolului cu peroxomonosulfat în prezența Mn_3O_4 [10].

Tabel 10 Rezultatele studiului cinetic

$C_{ph,i}$ (mg/L)	pH_{in}	Pseudo-ordin unu	
		R^2	k (min^{-1})
55.5	3.5	0.974	0.382
104.7	3.5	0.974	0.263
103.8	5.5	0.992	0.209

Măsurătorile de carbon organic total (TOC) (condiții: $C_{ph,i} = 52.8 \text{ mg/L}$, doza de catalizator 3 g/L, $C_{ox} = 0.5010 \text{ g/L}$, $pH_{in} = 3.5$) au arătat că fenolul a fost mineralizat de anionii peroxodisulfat în prezența feritei de mangan în proporție de 60% după un timp de contact de 6 ore, conducând la o scădere a valorii TOC de la 41 mg/L la 16 mg/L.

Reutilizarea catalizatorului

Posibilitatea de reutilizare a catalizatorului de ferită de mangan a fost investigată prin experimente succesive. În fiecare ciclu, condițiile de lucru au fost aceleași: concentrația inițială de fenol - 104,7 mg/L, doza de catalizator - 3 g/L, concentrația oxidantului - 0,5002 g/L, timpul de contact - 6 ore și pH -ul inițial 3,5. După 4 cicluri de utilizare repetată, eficiența eliminării fenolului a scăzut de la ~ 95% la ~ 32% (fig. 90).

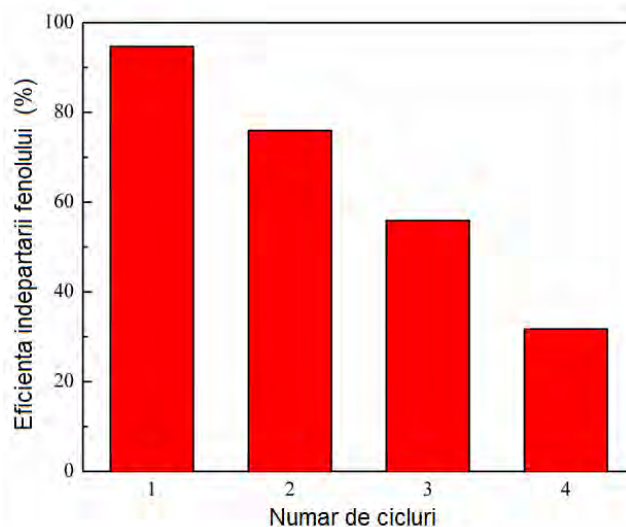


Fig. 90 Evoluția eficienței de îndepărtare a fenolului, la reutilizarea repetată a catalizatorului.
Condiții: $C_{ph,i} = 104.7$ mg/L, doza de catalizator 3 g/L, $C_{ox} = 0.5002$ g/L, $pH_{in} = 3.5$, timp de contact 6 ore

În difractograma RX înregistrată pentru catalizator după 4 cicluri de utilizare (fig. 91a), picurile de difracție ale $MnFe_2O_4$ sunt încă prezente, dar ele sunt mai largi și intensitatea a scăzut la aproximativ jumătate din cea inițială. Acest lucru arată că procesele care au avut loc în timpul catalizei, și mai ales pierderile de mangan (fig. 86) au afectat structura superficială a particulelor de catalizator, ceea ce a dus la scăderea dimensiunii cristalitelor $MnFe_2O_4$. Totuși, nu există picuri de difracție noi care să indice formarea altor faze cristaline.

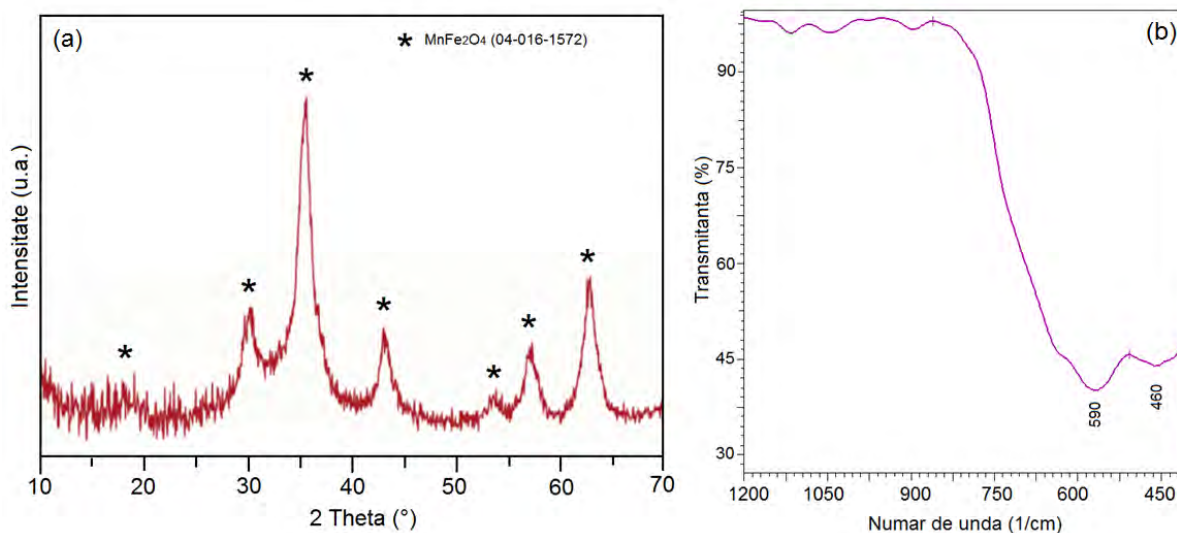


Fig. 91 Difractograma RX (a) și spectrul FT-IR (b) a pulberii de $MnFe_2O_4$ după 4 cicluri de reutilizare

Pe de altă parte, spectrul FT-IR al catalizatorului reutilizat (fig. 91b), s-a modificat în comparație cu cel al pulberii inițiale de ferită de mangan (fig. 81b). Astfel, banda localizată la 638 cm^{-1} apare ca un umăr foarte slab al benzii largi localizate în jurul a 590 cm^{-1} , cu un umăr la 460 cm^{-1} . Această modificare se poate explica prin oxidarea superficială a $Mn(II)$ la $Mn(III)$ urmată de levigare; acest spectru este similar cu cel înregistrat pentru pulberea de ferită de mangan calcinată la

700 °C, când MnFe_2O_4 trece la $\text{Mn}_{0.176}\text{Fe}_{1.824}\text{O}_3$ [37]. Aceste procese, care afectează structura superficială a catalizatorului, ar putea explica scăderea eficienței îndepărtării fenolului în cazul catalizatorului reutilizat.

Concluzii

- Nanopulberea de ferită de mangan MnFe_2O_4 a fost obținută printr-o metodă de sinteză simplă bazată pe reacția redox între azotații de mangan (II) și fier (III) și alcoolul polivinilic, urmată de descompunerea termică la 400 ° C. Pulberea a constat în nanoparticule fine de ferită sferică, cu diametre cuprinse între 5 și 11 nm, conducând la un comportament superparamagnetic și o suprafață specifică ridicată de 147 m²/g.
- Pulberea magnetică de ferită de mangan a fost utilizată ca și catalizator pentru degradarea oxidativă a fenolului în soluții apoase, în prezența anionului peroxodisulfat ca oxidant.
- Nanopulberea sintetizată a prezentat o activitate catalitică ridicată, conducând la o eficiență maximă de îndepărtare de ~ 95% pentru o concentrație inițială de fenol de 50 mg/L, o concentrație de peroxodisulfat de 0,5 g/L, o doză de catalizator de 3 g/L și o valoare a pH-ului inițial de 3,5.
- Măsurătorile de carbon organic total au evidențiat faptul că, în aceste condiții, oxidarea fenolului merge într-o proporție de 60% la CO_2 .
- Rezultatele obținute evidențiază o bună activitate catalitică a nanopulberii de ferită de mangan sintetizată.

I.2.5.2 Compozite magnetice de tipul $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{AC}$ cu potențiale aplicații de mediu: adsorbția coloranților organici din ape

Prezența coloranților organici în apele uzate deversate reprezintă un pericol pentru sănătatea oamenilor, dar limitează și difuzia luminii afectând procesele de fotosinteză. Pentru îndepărtarea coloranților organici din ape au fost aplicate numeroase metode. Dintre metodele de decontaminare, adsorbția este considerată de numeroși autori ca fiind o tehnică superioară datorită eficienței ridicate, costului scăzut de implementare, disponibilității și simplității designului [280]. Adsorbții uzuali pentru eliminarea coloranților din apele reziduale sunt: cărbunele activ [280] aluminofosfații [281], carbonatul de calciu [282], perlitul [283], silicea modificată [284], dar și subproduse sau deșeuri din numeroase ramuri ale industriei sau din agricultură [285].

Cu toate acestea, adsorbții clasici au unele deficiențe datorate unei separări dificile. Din acest motiv, nanoparticulele magnetice au primit o atenție deosebită deoarece au o stabilitate mult mai mare în mediul de suspensie, o capacitate mare de adsorbție și o eficiență ridicată în ceea ce privește separarea [286]. Dintre nanomaterialele cu proprietăți magnetice, cele pe bază de oxizi de fier au primit o atenție specială din partea cercetătorilor, datorită abilității lor de a fi ușor separați din soluție cu ajutorul unui magnet, precum și datorită biocompatibilității acestora [287]; de asemenea pot fi funcționalizate cu molecule polimerice sau cu materiale anorganice pentru a îmbunătăți reactivitatea la suprafața nanoparticulelor [288]. Având în vedere capacitatea excelentă de adsorbție a carbonului activ, multe studii s-au concentrat asupra dezvoltării unor noi adsorbți de tip compozite care combină capacitatea de adsorbție a cărbunelui activ cu proprietățile magnetice ale oxizilor de fier [289, 290].

S-a stabilit, conform datelor de literatură, că aceste compozite de tip oxizi magnetici/cărbune activ sau nanotuburi de carbon, prezintă o capacitate excelentă de a elimina poluanții organici din apă, prezintă de regulă viteze mari de adsorbție, capacități de adsorbție ridicate și permit o separare magnetică convenabilă [292].

În acest context, m-am orientat spre utilizarea compozitelor de tip oxizi de fier magnetici/cărbune activ sintetizate prin metoda solvothermală (subcapitolul 1.2.3.1) ca și adsorbanți pentru eliminarea coloranților organici din ape [55,56]. În cele ce urmează voi prezenta un studiu de caz referitor la utilizarea compozitelor $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ pentru eliminarea prin adsorbție a albastrului de metil (MB) din soluții apoase.

Experimental

Stabilitatea nanoadsorbanților magnetici a fost investigată prin determinarea concentrației Fe dizolvat din aceștia la diferite valori ale pH-ului, variind de la 2 la 12. În acest scop, probe a câte 0,0500 g de Fe_xO_y și, respectiv, $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ au fost dispersate în 25 ml apă și pH-ul a fost ajustat la valoarea dorită. Amestecul a fost agitat cu 200 rpm timp de 4 ore la 25 °C, apoi pulberea magnetică a fost separată de soluție cu un magnet. Valorile finale ale pH-ului soluțiilor au fost măsurate cu ajutorul unui aparat CRISON MultiMeter MM41 echipat cu un electrod de sticlă, care a fost calibrat folosind diferite soluții tampon. Concentrația Fe dizolvat a fost determinată prin spectroscopie de absorbție atomică utilizând un instrument Varian SpectrAA 110.

Experimentele de adsorbție au fost efectuate la 25 °C, într-un agitator termostatat, cu o viteză de agitare de 200 rpm. Soluțiile utilizate în experimente au fost obținute prin diluarea soluției stoc de MB (1000 mg L⁻¹) la concentrațiile dorite. Adsorbantul a fost separat de soluția apoasă cu ajutorul unui magnet. Concentrația MB s-a măsurat utilizând un spectrometru UV-Vis SHIMADZU UVmini-1240. Valorile absorbanței au fost măsurate la lungimea de undă a maximului benzii de absorbție (667 nm).

Capacitatea de adsorbție a materialelor, q_t (mg g⁻¹), a fost calculată cu ecuația:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{W} \quad (13)$$

în care C_0 și C_t (mg L⁻¹) reprezintă concentrațiile MB în momentul inițial și la un moment t , V este volumul de soluție (L) și W este masa de adsorbant (g).

Eficiența de îndepărtare a MB, R (%) a fost calculată cu ecuația:

$$R_{\%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (14)$$

în care C_0 și C_e (mg L⁻¹) reprezintă concentrațiile MB în momentul inițial și la echilibru.

Cinetica adsorbției MB pe nanopulberile magnetice a fost investigată utilizând două modele cinetice, și anume modelul de pseudo-ordin unu al lui Lagergren și cel de pseudo-ordin doi al lui Ho și McKay. Forma liniarizată a ecuației Lagergren de pseudo-ordin unu este exprimată ca [293]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (15)$$

în care q_e și q_t reprezintă capacitățile de adsorbție la echilibru și la momentul t , (mg g⁻¹) și k_1 este constanta de viteză a procesului de adsorbție (min⁻¹). Valorile paramterilor k_1 și q_e se obțin din panta și ordonata la origine ale reprezentării grafice $\ln(q_e - q_t)$ în funcție de t .

Forma liniarizată a ecuației Ho and McKay de pseudo-ordin doi este [294, 295]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (16)$$

în care k_2 este constanta de viteză a procesului de adsorbție ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Capacitatea de adsorbție la echilibru, q_e și constanta de viteză a modelului cinetic de pseudo-ordin doi, k_2 se obțin din panta și ordonata la origine ale reprezentării grafice t/q_t în funcție de t .

Parametrii obținuți din diferite modele de izoterme furnizează informații importante despre mecanismul de adsorbție, proprietățile suprafeței adsorbantului și afinitățile dintre adsorbant și adsorbit. În acest studiu, datele experimentale au fost analizate utilizând modelele de izoterme Langmuir, Redlich-Peterson și Freundlich.

Teoria Langmuir presupune că suprafața adsorbantului este omogenă, adsorbția este monostrat și că între moleculele adsorbite nu are loc nicio interacțiune [296]. Izoterma Langmuir este reprezentată de ecuația:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (17)$$

în care q_e este cantitatea de solut adsorbită per unitate de masă de adsorbant la echilibru (mg g^{-1}), q_m este capacitatea de adsorbție monostrat maximă (mg g^{-1}), C_e este concentrația la echilibru a solutului (mg L^{-1}) și K_L constanta de adsorbție Langmuir (L mg^{-1}).

Izoterma Freundlich este un model empiric, adecvat pentru adsorbția pe suprafețe eterogene, cu interacțiuni între molecule adsorbite [296]. Izoterma Freundlich este exprimată de ecuația:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (18)$$

în care K_F este constanta Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$), indicând capacitatea de adsorbție a adsorbantului și n (adimensional) este o constantă legată de intensitatea adsorbției.

Izoterma Redlich-Peterson este un model empiric cu trei parametri. Această izotermă este o combinație a izotermelor Langmuir și Freundlich și este exprimată ca [297]:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad (19)$$

în care K_{RP} este constanta Redlich-Peterson (L g^{-1}), α_{RP} este de asemenea o constantă ($(\text{Lmg}^{-1})^\beta$) și β este un exponent care variază între 0 și 1. La concentrații mari ale adsorbatului, ecuația Redlich-Peterson se reduce la ecuația Freundlich. Pentru $\beta = 1$, ecuația Redlich-Peterson se reduce la ecuația Langmuir. Izoterma optimă dintre cele trei menționate mai sus a fost determinată prin analiză de regresie neliniară, utilizând software-ul ORIGIN 8.

Rezultate și discuții

Pentru a evidenția natura suprafeței nanoparticulelor sintetizate, am studiat proprietățile acido-bazice ale pulberii Fe_xO_y fără carbon și ale nanocompozitei $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$. Punctul de sarcină electrică nulă (pH_{pzc}) dezvăluie caracteristicile sarcinii generate pe suprafața Fe_xO_y în mediu apos. Figura 92 prezintă reprezentarea grafică a pH-ului final (pH_{fin}) în funcție de pH-ul inițial (pH_{in}), pentru pulberile Fe_xO_y (fig. 7a) și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ (fig. 92b), care permite determinarea punctului de sarcină electrică nulă (pH_{pzc}), ca ordonată a platoului [298, 299] de pH_{fin} constant. Acest platou corespunde domeniului de pH în care are loc tamponarea suprafeței adsorbante.

Din graficele prezentate în figura 92 rezultă că pulberea de oxid de fier Fe_xO_y are $\text{pH}_{\text{pzc}} \approx 4$, în timp ce nanocompozita $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ are $\text{pH}_{\text{pzc}} \approx 6,4$. Valoarea pH_{pzc} scăzută obținută în cazul pulberii Fe_xO_y fără carbon ar putea fi determinată de prezența grupelor Fe-OH la suprafață, așa cum arată spectrele FT-IR. Prin urmare, suprafața are un caracter mai acid decât de obicei, valoarea

raportată în literatura de specialitate fiind de 6 - 9 în funcție de metoda de sinteză [300]. În cazul nanocompozitei $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$, grupările Fe-OH sunt probabil acoperite de pelicula de carbon.

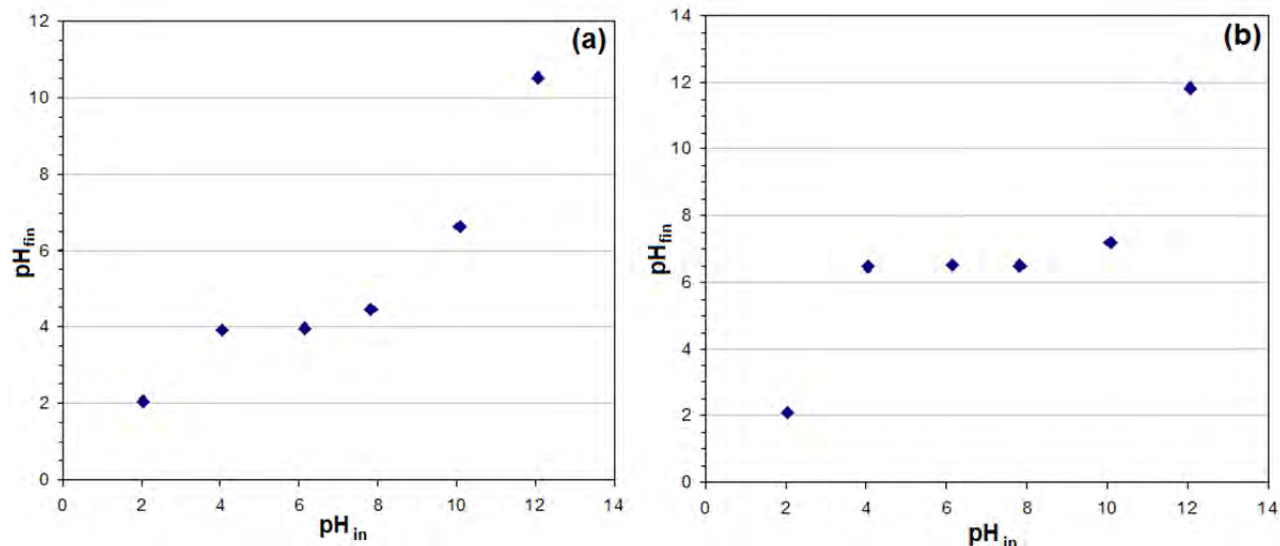


Fig. 92 Reprezentarea grafică a pH_{fin} în funcție de pH_{in} pentru nanopulberile Fe_xO_y (a) și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ (b)

Pe lângă o bună capacitate de adsorbție, adsorbanții trebuie să prezinte de asemenea o stabilitate ridicată. Stabilitatea adsorbanților a fost analizată prin evaluarea dizolvării ionilor de fier din nanopulberile magnetice Fe_xO_y și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ la diferite valori ale pH-ului (fig. 93). Se poate observa că dizolvarea Fe este practic neglijabilă și constantă la valori ale pH-ului între 4 și 10. Aceasta înseamnă că ambii adsorbanți, Fe_xO_y și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$, prezintă o bună stabilitate în acest domeniu de valori ale pH-ului. O creștere accentuată a dizolvării ionilor de fier poate fi observată la $\text{pH} = 2$ și $\text{pH} = 12$, pentru ambele nanopulberi, Fe_xO_y și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$. După cum se observă din figura 93, dizolvarea ionilor de fier din Fe_xO_y a fost mult mai mare comparativ cu compozita $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$, susținând formarea unui film de carbon protector pe suprafața nanoparticulelor de oxid de fier.

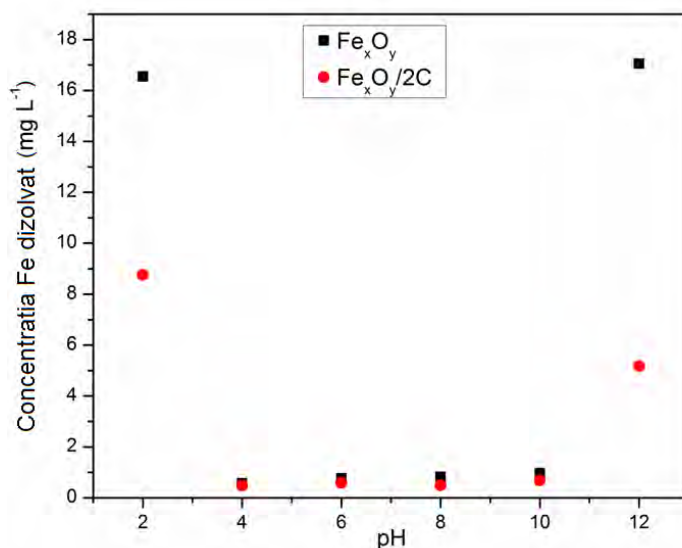


Fig. 93 Influența pH-ului asupra concentrației ionilor de fier dizolvați

Efectul valorii pH-ului asupra adsorbției MB pe nanopulberile magnetice a fost studiat în intervalul 4-10,5, în care adsorbții au demonstrat o stabilitate bună.

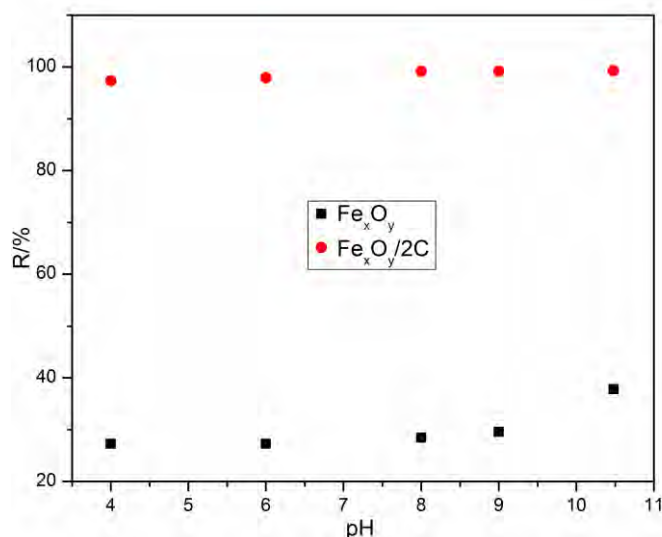


Fig. 94 Influența pH-ului asupra adsorbției MB pe adsorbții Fe_xO_y și $Fe_xO_y/2C$: concentrația inițială 40 mg L^{-1} , doza de adsorbant 1 g L^{-1} , temperatura 25°C

După cum se poate observa din figura 94, eficiența îndepărtării MB de către adsorbantul $Fe_xO_y/2C$ a fost mult mai mare comparativ cu Fe_xO_y , pe întreg domeniul de pH studiat. Eficiența îndepărtării MB pe adsorbantul $Fe_xO_y/2C$ a variat foarte puțin, de la 97,3% la pH = 4 până la 99,3% la pH = 10,5, în timp ce pentru adsorbantul Fe_xO_y , eficiența de îndepărtare a fost 27,3% la pH = 4 și 37,8% la pH = 10,5. Capacitatea redusă de adsorbție a Fe_xO_y nu îl recomandă ca un adsorbant posibil pentru îndepărtarea MB din apele reziduale și prin urmare acesta nu a fost utilizat în continuare în studiile de adsorbție. Pentru studiile ulterioare, pH = 8 a fost selectat ca valoare optimă pentru adsorbția MB pe adsorbții cu carbon: Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$.

În ceea ce privește doza de adsorbant, se poate observa din figura 95, creșterea eficienței de adsorbție a MB odată cu doza de adsorbant, atât pentru nanopulberea magnetică Fe_xO_y/C , cât și pentru $Fe_xO_y/2C$. Acest lucru poate fi explicat prin creșterea numărului de centri activi disponibili pe suprafața adsorbantului ca urmare a creșterii dozei utilizate. Conform așteptărilor, eficiența de îndepărtare a MB de către $Fe_xO_y/2C$ a fost mai mare comparativ cu Fe_xO_y/C , în întreg domeniul de doze de adsorbant. Pentru $Fe_xO_y/2C$, creșterea dozei de adsorbant de la 1 g L^{-1} la 2 g L^{-1} conduce la o creștere mică a eficienței de îndepărtare de la 88,8% la 99,4%, în timp ce pentru Fe_xO_y/C , creșterea eficienței de îndepărtare este mai semnificativă, de la 49,0% la 94,3%. Aceste rezultate demonstrează capacitatea bună de adsorbție a MB pe nanopulberea magnetică $Fe_xO_y/2C$, chiar și la doze mici.

Capacitatea de adsorbție la echilibru a adsorbților Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$, pentru diferite concentrații inițiale ale MB, este prezentată în figura 96. Rezultatele sunt în concordanță cu datele din literatură [301] care arată creșterea capacității de adsorbție la echilibru cu creșterea concentrației inițiale a colorantului. Se observă valori foarte apropiate ale capacității de adsorbție la echilibru pentru adsorbții Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$ în intervalul de concentrație inițială a MB $5\text{-}30 \text{ mg L}^{-1}$. Pentru valori mai mari de 30 mg L^{-1} , capacitatea de adsorbție la echilibru rămâne practic constantă în cazul Fe_xO_y/C , ceea ce poate fi legat de saturația sa la suprafață. În cazul $Fe_xO_y/2C$, capacitatea de adsorbție la echilibru crește treptat cu concentrația inițială a MB, ceea ce demonstrează încă o dată capacitatea sa de adsorbție mai bună comparativ cu adsorbantul Fe_xO_y/C .

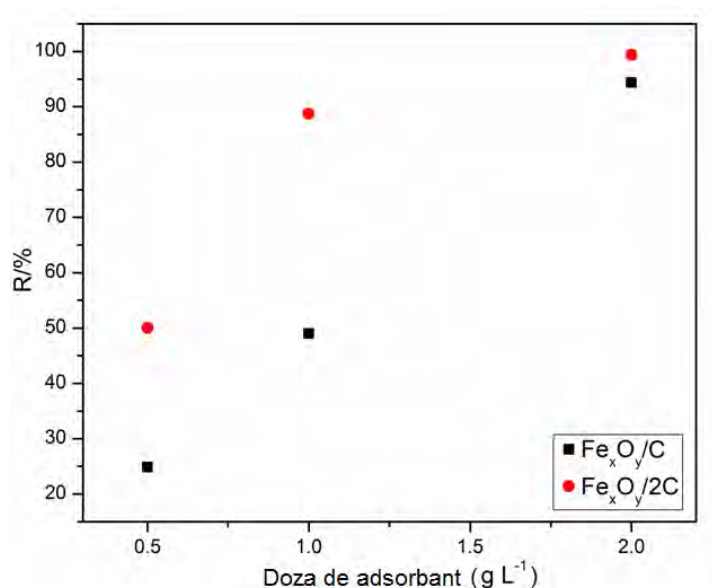


Fig. 95 Influența dozei de adsorbant asupra adsorbției MB: concentrația inițială 60 mg L⁻¹, pH 8, temperatura 25°C

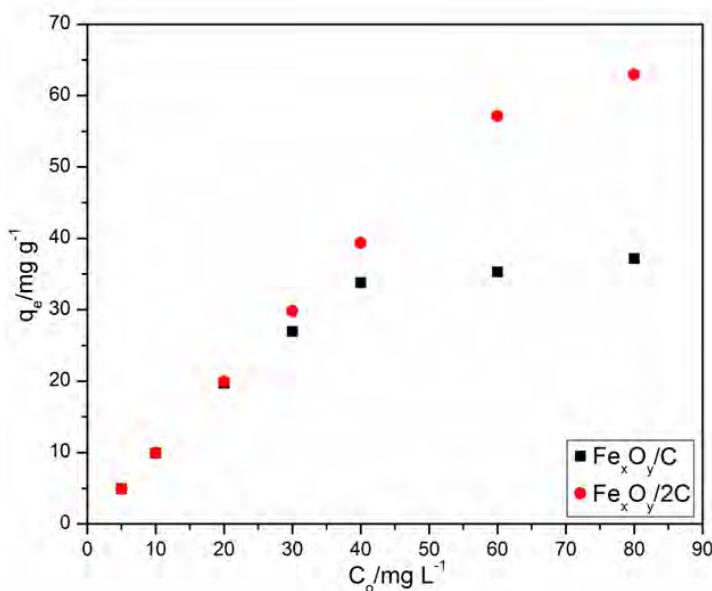


Fig. 96 Influența concentrației inițiale asupra adsorbției MB pe adsorbanții Fe_xO_y/C and Fe_xO_y/2C: doza de adsorbant 1 g L⁻¹, pH 8, temperatura 25°C

Figura 97 prezintă efectul timpului de contact asupra adsorbției MB pe nanocompozita Fe_xO_y/2C pentru două concentrații inițiale diferite ale colorantului. Se poate observa creșterea rapidă a capacității de adsorbție în primele minute, care poate fi atribuită numărului mare de centri activi vacanți de la suprafață, disponibili în stadiul inițial al adsorbției. De asemenea, odată cu creșterea concentrației inițiale a colorantului, este necesar un timp mai îndelungat pentru atingerea stării de echilibru. Pentru concentrația inițială de 20 mg L⁻¹ MB, echilibrul a fost atins după numai 30 min, în timp ce pentru 60 mg L⁻¹, echilibrul a fost atins după aproximativ 250 min.

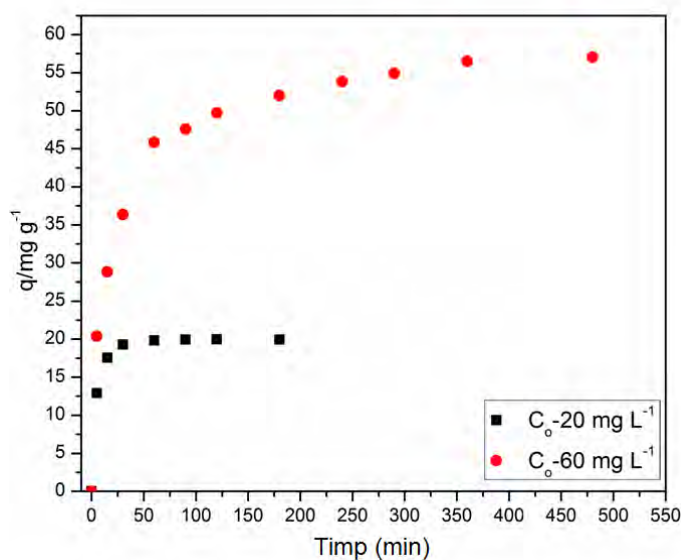


Fig. 97 Influența timpului de contact asupra adsorbției MB pe adsorbantul $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$:
doza de adsorbant 1 g L^{-1} pH 8, temperatura 25°C

Cinetica adsorbției MB pe nanopulberea $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ a fost investigată la $\text{pH} = 8$, doza de adsorbant 1 g L^{-1} , temperatura 25°C și concentrația inițială a colorantului 20, respectiv 60 mg L^{-1} . Rezultatele sunt prezentate în figura 98 și în tabelul 11. După cum se observă din figura 98, datele experimentale pentru adsorbția MB pe nanopulberea $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ se potrivesc cu forma liniarizată a modelului de pseudo-ordin doi.

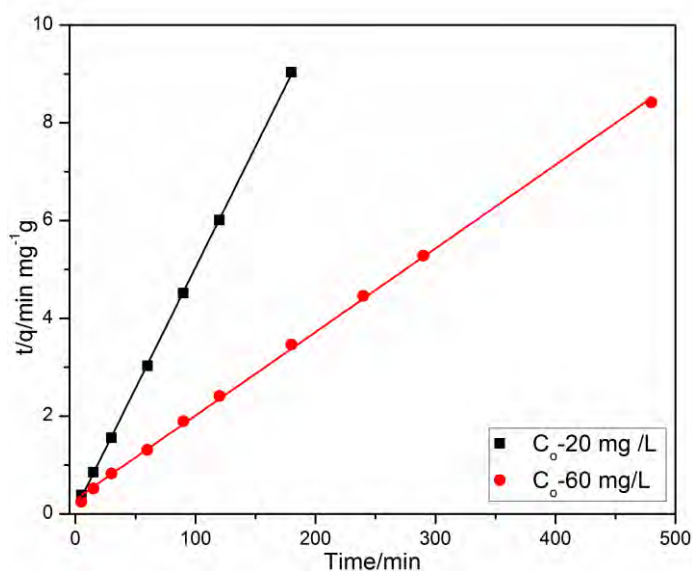


Fig. 98 Reprezentarea grafică a t/q în funcție de t pentru adsorbția MB pe adsorbantul $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$

Coeficienții de corelare apropiați de unitate și valorile experimentale pentru q_e , foarte apropiate de valorile calculate, indică faptul că cinetica adsorbției MB pe adsorbantul $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ este descrisă de modelul pseudo-ordin doi. Se poate de asemenea remarca faptul că valoarea constantei de viteză este

mai mare pentru o concentrație inițială mai mică a MB, în concordanță cu timpul mai scurt pentru atingerea echilibrului. Rezultate similare au fost raportate pentru adsorbția MB pe nanotuburi de carbon încărcate cu magnetită [292].

Tabel 11 Parametrii cinetici pentru adsorbția MB pe nanopulberea $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$

C ₀ /mg L ⁻¹	Pseudo-ordin unu		Pseudo-ordin doi		q _e /mg g ⁻¹	
	R ²	k ₁ /min ⁻¹	R ²	k ₂ ·10 ³ /g mg ⁻¹ min ⁻¹	Experimental	Calculat
20	0.93254	0.06477	0.99986	21.229	19.97	20.42
60	0.91266	0.01007	0.99912	0.976	57.04	58.48

Datele experimentale de echilibru pentru adsorbția MB pe adsorbantii $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ au fost modelate utilizând izotermele Langmuir, Redlich-Peterson și Freundlich prin reprezentarea grafică a lui q_e în funcție de C_e (fig. 99).

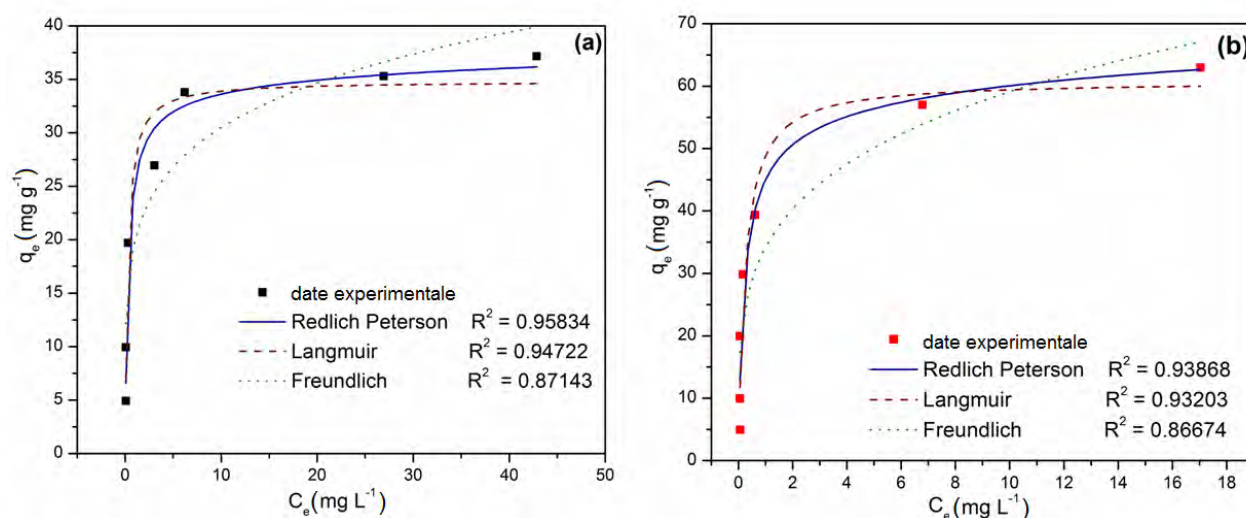


Fig. 99 Izotermele pentru adsorbția MB pe adsorbantii (a) $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și (b) $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$

Parametrii izotermelor, calculați prin analiza de regresie neliniară, și coeficienții de corelare sunt prezentați în Tabelul 12.

Table 12 Parametrii izotermelor și coeficienții de corelare pentru adsorbția MB pe adsorbantii $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$

Adsorbant	Langmuir			Redlich-Peterson				Freundlich		
	K_L $/\text{L mg}^{-1}$	q_m $/\text{mg g}^{-1}$	R^2	K_{RP} $/\text{L g}^{-1}$	α_{RP} $/(\text{L mg}^{-1})^\beta$	β	R^2	K_F $/\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} / \text{g}^{-1}$	n	R^2
$\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$	3.61	34.81	0.9472	121.86	3.83	0.964	0.9583	19.90	5.40	0.8714
$\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$	4.09	60.84	0.9320	310.11	5.89	0.934	0.9386	34.16	4.20	0.8667

După cum se observă din figura 99 și tabelul 12, cea mai bună fitare a datelor experimentale a fost obținută cu izoterma Redlich-Peterson, atât pentru adsorbantul $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$, cât și pentru $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$. Coeficienții de corelare foarte apropiați pentru izotermele Redlich-Peterson și Langmuir și valoarea exponentului β apropiată de unitate sugerează că adsorbția MB pe ambii adsorbantii poate fi interpretată conform teoriei Langmuir, presupunând natura omogenă a suprafeței adsorbantilor și adsorbție monostrat. Comparând capacitățile maxime de adsorbție ale celor doi adsorbantii, rezultate

din izoterma Langmuir, se poate observa capacitatea de adsorbție mai mare a $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ ($q_m = 60,84 \text{ mg g}^{-1}$) comparativ cu cea a adsorbantului $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ ($q_m = 34,81 \text{ mg g}^{-1}$).

Aceste rezultate sunt legate de conținutul de carbon mai mare și de suprafața specifică mai mare a adsorbantului $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ comparativ cu $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$. Astfel, cu creșterea conținutului de cărbune activ, crește suprafața specifică de la $104,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pentru pulberea Fe_xO_y , la $214,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pentru compozita $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$, respectiv $331,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pentru compozita $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$. Izotermele de adsorbție – desorbție și distribuția dimensiunii porilor este prezentată în figura 100. Conform celor prezentate în fig. 100a, toate pulberile prezintă izoterme de adsorbție – desorbție de tip IV caracteristice adsorbantilor mezoporoși (cu diametrul porilor în intervalul 2–50 nm). Se poate observa (fig. 100b) că nanocompozitele prezintă în mare două tipuri de pori cu diametrul mediu jur de 6,4 nm, respectiv 3,0 nm. Volumul porilor cu diametru mediu mai mic crește odată cu creșterea conținutului de cărbune activ, deci este o caracteristică a cărbunelui.

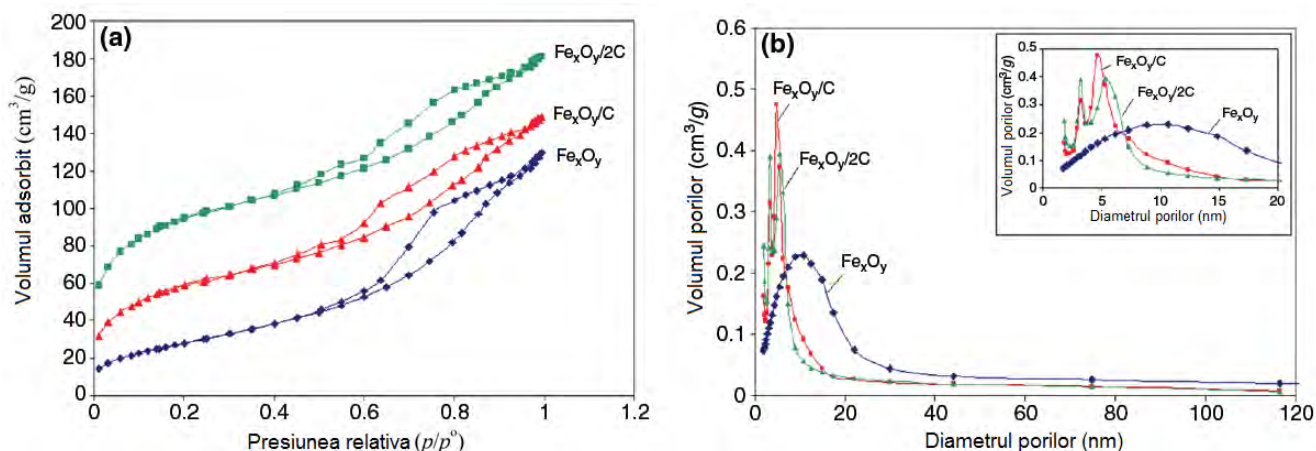


Fig. 100 (a) Izotermele de adsorbție – desorbție a N_2 și (b) distribuția dimensiunii porilor pentru pulberile Fe_xO_y , $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$

În comparație cu alte valori q_m raportate în literatură, capacitatea de adsorbție a MB pe $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ și chiar pe nanopulberea magnetică $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ este mai mare decât cea raportată de Gong [302], utilizând nanocompozita magnetică cu nanotuburi de carbon ca adsorbant ($q_m = 15,74 \text{ mg g}^{-1}$), de Giri et al. [295] utilizând pulberea de magnetită ($q_m = 20,74 \text{ mg g}^{-1}$) sau de Wu et al. [303] utilizând nanocompozite magnetice argila/oxid de fier ($q_m = 31,18 \text{ mg g}^{-1}$). Chiar folosind compozita grafenă/magnetită, sintetizată prin metoda solvotermală pentru îndepărtarea MB [292] capacitatea maximă de adsorbție a fost mai mică ($q_m = 43,82 \text{ mg g}^{-1}$) comparativ cu cea a adsorbantului nostru $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ ($q_m = 60,84 \text{ mg g}^{-1}$).

Capacitatea de adsorbție a nanopulberilor magnetice $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ a fost evaluată și prin analiză termică. Curbele DSC și TG ale celor doi adsorbantși după adsorbția MB sunt prezentate în figura 101.

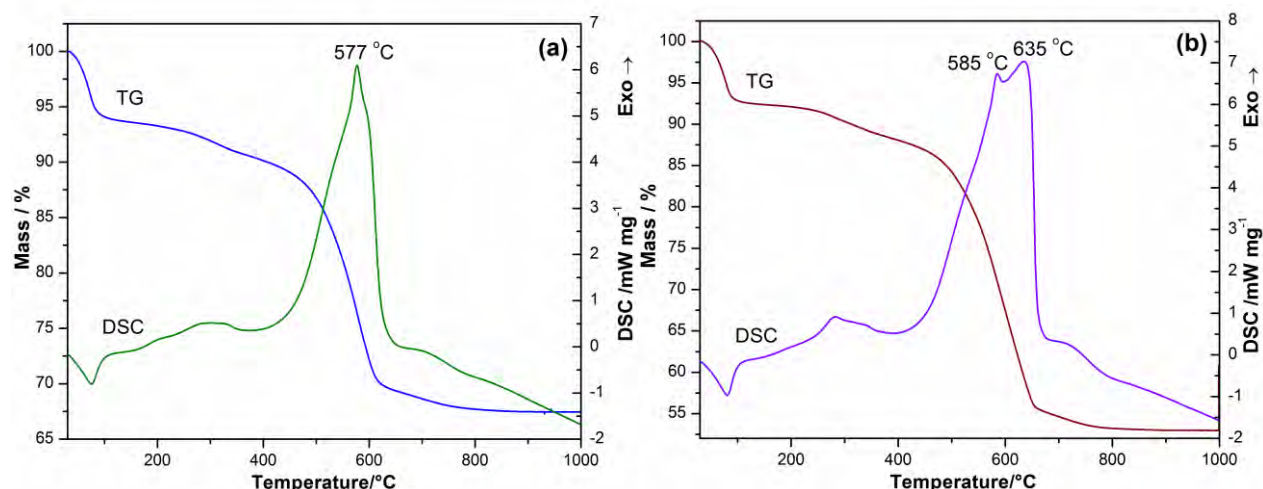


Fig. 101 Curbele DSC și TG ale adsorbanților (a) Fe_xO_y/C și (b) Fe_xO_y/2C după adsorbția MB

Curba DSC a nanopulberii Fe_xO_y/2C după adsorbția MB înregistrează un efect exoterm mai mare între 380-680 °C cu două maxime (fig. 101b) comparativ cu efectul exoterm înainte de adsorbție care prezenta un singur maxim. Al doilea efect exoterm poate fi atribuit arderii MB adsorbit pe suprafața pulberii. De asemenea, curba TG relevă o pierdere de masă asociată acestui efect exoterm care este cu aproximativ 3,4% mai mare comparativ cu pierderea de masă înainte de adsorbție. Aceeași situație se poate observa și după adsorbția MB pe nanopulberea Fe_xO_y/C. În acest caz, al doilea efect exoterm apare ca un umăr și nu este clar evidențiat (fig. 101a). Pierderea de masă asociată efectului exoterm este cu numai 1,7% mai mare comparativ cu pierderea de masă înainte de adsorbție. Pierderea de masă mai mică după adsorbția MB pe Fe_xO_y/C în comparație cu nanopulberea Fe_xO_y/2C este în concordanță cu capacitatea de adsorbție mai mică a Fe_xO_y/C.

Concluzii

- Nanocompozitele Fe_xO_y/C și Fe_xO_y/2C combină proprietățile magnetice ale maghemitei cu capacitatea de adsorbție superioară a carbonului.
- A fost demonstrată posibilitatea de a îmbunătăți eficiența îndepărtării MB prin creșterea conținutului de carbon al adsorbantului.
- Studiile cinetice au arătat că procesul de adsorbție a urmat modelul de pseudo-ordin doi și datele de echilibru au fost corelate cu izoterma Redlich-Peterson.
- Fe_xO_y/C și în special adsorbantul Fe_xO_y/2C prezintă o bună capacitate de adsorbție, pot fi ușor manipulate și separate prin utilizarea unui câmp magnetic, ceea ce le recomandă ca adsorbanți eficienți pentru îndepărtarea MB din apele uzate.

PARTEA a II-a. PLANUL DE EVOLUȚIE ȘI DEZVOLTARE A PROPRIEI CARIERE PROFESIONALE, ȘTIINȚIFICE ȘI ACADEMICE

Dezvoltarea unei cariere profesionale de succes se va baza pe performanțele obținute în viitor pe cele două planuri principale: activitatea didactică și cercetarea științifică. Aceste două planuri de bază vor influența corespunzător și activitatea mea în cadrul comunității academice.

În ceea ce privește **activitatea didactică/educațională** voi avea în vedere dezvoltarea în continuare a acesteia printr-o evoluție profesională de calitate, în strânsă legătură cu activitatea de cercetare, în vederea promovării, în următorii ani la gradul didactic de profesor universitar. Unul dintre principalele obiective legate de activitatea didactică îl constituie dezvoltarea în mod continuu a conținutului materialului de curs și laborator al disciplinelor abordate, astfel încât absolventul acestor cursuri să dobândească toate competențele menționate în planul de învățământ. Activitatea didactică va fi susținută prin publicarea tuturor materialelor de curs pe care le predau astfel încât studenții să aibă acces larg (prin bibliotecă) la materialul didactic. De asemenea voi continua modernizarea procesului educațional prin utilizarea soluțiilor IT și a prezentărilor multi – media și dezvoltarea publicațiilor de tip *e-learning* pentru materiale de curs și aplicații.

Dezvoltarea capacității studenților de abordare practică a unei teme de cercetare și finalizarea cu succes a acesteia, precum și valorificarea rezultatelor prin publicare de lucrări științifice, reprezintă de asemenea un obiectiv important al activității mele viitoare. Astfel, îmi propun ca în viitor să corelez activitatea didactică cu activitatea de cercetare astfel încât studenții să poată face legătura între noțiunile teoretice și abilitățile practice pe care și le însușesc în cadrul disciplinei cu activitatea de cercetare pe domeniul respectiv. Ținând cont de faptul că disciplinele la care îmi desfășor activitatea didactică (Chimie Anorganică, Chimie Generală, Metode spectroscopice de analiză) se suprapun cu domeniul de cercetare abordat (sinteza, caracterizarea și aplicațiile materialelor oxidice nanostructurate), acest deziderat este perfect realizabil. Implicarea studenților, încă din anii inițiali ai ciclului de licență, în activitățile de cercetare va avea un efect benefic asupra interesului lor pentru procesul de învățământ precum și pentru activitatea de cercetare, asigurând formarea completă a acestora, și integrarea mult mai ușoară pe piața muncii. În acest context voi urmări atragerea în activitatea de cercetare a studenților cu rezultate bune, prin intermediul unor activități de cerc studențesc la disciplina de Chimie Anorganică, în vederea integrării acestora în grupul propriu de cercetare, pentru a se forma și ca cercetatori. Astfel studenții vor putea aborda cu ușurință activitatea de cercetare în cadrul proiectului de diplomă, apoi cea din cadrul disertației, pentru a fi capabili să elaboreze apoi o lucrare științifică pe baza rezultatelor obținute. În acest fel înscrierea la studiile doctorale ar constitui o continuare normală și accesibilă a activității absolvenților, având asigurată experiența necesară finalizării cu succes a tezei de doctorat în trei ani.

O importanță deosebită o reprezintă dezvoltarea laboratoarelor aferente disciplinelor în cadrul cărora îmi desfășor activitatea didactică, prin introducerea de lucrări noi și îmbunătățirea bazei materiale aferente, astfel încât studenții să fie la curent cu cele mai moderne tehnici utilizate atât în laboratoarele industriale cât și în cele de cercetare.

Tinând cont de dinamica societății și a activității industriale, consider absolut necesară dezvoltarea de noi discipline identificate în Planul de învățământ pentru a realiza adaptarea la cerințele pieței de muncă.

În ceea ce privește **activitatea științifică**, obiectivul cel mai apropiat îl constituie obținerea calității de conducător de doctorat în domeniul Ingineriei Chimice. Astfel, îmi voi lărgi colectivul de cercetare prin includerea doctoranzilor, care vor avea ocazia să se formeze ca cercetători experimentați și vor beneficia de cunoștințele în domeniu ale membrilor colectivului. Dinamica publicării rezultatelor activității de cercetare din cadrul colectivului de cercetare, corelată cu domeniile de cercetare abordate, asigură un potențial ridicat de valorificare a rezultatelor cercetării

prin publicare de articole în reviste de prestigiu cotate ISI. Se va avea în vedere și elaborarea de brevete, precum și obținerea unor produse, procedee sau tehnologii inovative.

Activitatea științifică se va focaliza în continuare pe dezvoltarea direcțiilor principale de cercetare:

- dezvoltarea metodelor de sinteză a nanomaterialelor oxidice în vederea controlului proprietăților nanoparticulelor obținute (dimensiune, formă, structură cristalină) astfel încât să se obțină pulberi cu proprietăți controlate – se are în vedere combinarea metodei hidrotermale cu cea solvothermală, prin utilizarea unor amestecuri de solvenți apă – solvenți organici (polioli);
- abordarea de noi metode de caracterizare a nanomaterialelor oxidice, în vederea aprofundării studiului fenomenelor care au loc la scară nanometrică cum ar fi: spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS), difracția de neutroni (prin colaborare cu colectivul din cadrul Joint Institute of Nuclear Research, Dubna, Federația Rusă);
- identificarea unor metode simple și eficiente pentru obținerea de nanocompozite de tipul nanoparticule oxidice /matrici amorfe (SiO_2 sau C) cu omogenitate ridicată și proprietăți magnetice deosebite prin utilizarea a diferiți precursori de carbon (chitosan, PVA, glucoză);
- utilizarea nanopulberilor oxidice magnetice (oxizi de fier, ferite magnetice) și a compozitelor acestora ca și catalizatori sau materiale adsorbante performante pentru îndepărtarea poluanților organici (coloranți compuși fenolici, compuși farmaceutici).

De asemenea se are în vedere abordarea unor noi direcții de cercetare ca:

- obținerea de filme subțiri pe bază de oxizi de fier magnetici sau alte sisteme oxidice (LaCrO_3 , $\text{LaCr}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_3$, LaFeO_3) nanocristaline, și testarea proprietăților magnetice și dielectrice a acestora, în vederea utilizării lor ca material sensibil în senzori de gaz, respectiv senzori electrochimici – se va urmări elaborarea unei propuneri de proiect de cercetare pentru competițiile naționale ulterioare, respectiv PNIII, în parteneriat cu un agent economic în vederea realizării practice a senzorilor;
- modificarea suprafeței nanoparticulelor oxidice magnetice prin funcționalizarea în timpul sintezei sau post-sinteză a suprafeței acestora utilizând atât modificatori organici (anilină, polialcoolii) cât și anorganici (ioni metalici) în vederea adaptării proprietăților acestora pentru aplicații specifice – acest obiectiv va fi inclus într-o propunere de proiect experimental-demonstrativ, în vederea realizării unei instalații la scară de laborator pentru utilizarea pulberilor magnetice funcționalizate ca adsorbanti pentru reținerea ionilor de metale grele din ape reziduale;
- extinderea aplicațiilor nanopulberilor oxidice magnetice sintetizate în domeniul biomedical, în tratamentul cancerului sau pentru transportul direcționat al medicamentelor în organism – se are în vedere colaborarea cu colectivul de cercetare de la Facultatea de Farmacie din cadrul Universității de Medicină și Farmacie Victor Babeș din Timișoara;
- abordarea de noi sisteme oxidice (materiale piezoceramice: titanați, tantalati) care nu au mai fost sintetizate prin variantele de sinteză dezvoltate, în vederea abordării unor aplicații speciale (celule voltaice) – se are în vedere colaborarea cu colectivul de cercetare din cadrul Institutului Național de Cercetare pentru Electrochimie și Materie Condensată – Timișoara).

Toate aceste direcții de cercetare sunt posibile prin infrastructura de ultima generație de care Universitatea Politehnica Timișoara dispune în cadrul Institutului de Cercetări pentru Energii Regenerabile, precum și prin infrastructura oferită de instituțiile de învățământ superior și de cercetare cu care există sau se vor dezvolta colaborări ulterioare.

În vederea atragerii de fonduri prin proiecte de cercetare se vor dezvolta relații de colaborare cu diverse institutii de învățământ superior, respectiv institute de cercetare din țară (Universitatea de

Vest din Timișoara, Universitatea de Vest Vasile Goldis din Arad, Universitatea de Medicină și Farmacie Victor Babes din Timișoara, Institutului Național de Cercetare pentru Electrochimie și Materie Condensată – Timișoara) cât și din străinătate (se are în vedere colectivul de la Departamentul de Chimie generală și de coordonativă, Universitatea Marie Curie Skłodowska, Liublin, Polonia, coordonat de dr.hab. Renata Lyszczyk, cu colectivul din cadrul Joint Institute of Nuclear Research, Dubna, Federația Rusă) în vederea elaborării unor propuneri de proiecte cu caracter interdisciplinar pentru competițiile naționale și internaționale (bilaterale). Pentru creșterea vizibilității universității mă voi implica în organizarea unor manifestări științifice internaționale în Timișoara (mi s-a propus organizarea în viitor, în România a conferinței “International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques”, a cărei ultimă ediție (34) a fost organizată în Ucraina, 2014).

Ca viitor conducător de doctorat, îmi propun să introduc și să specializez doctoranzii în domeniul de cercetare de bază, respectiv sinteza, caracterizarea și aplicațiile sistemelor oxidice nanostructurate, dar să abordez și noile direcții de cercetare propuse, în special în ceea ce privește designul unor nanomateriale de tip oxidic pentru aplicații speciale – celule voltaice, aplicații biomedicale și senzori, domenii de actualitate care pot genera rezultate publicabile în reviste de specialitate cotate ISI de top (situat în zona roșie a clasamentului).

Nu în ultimul rând, ținând cont de Planul strategic de dezvoltare instituțională a universității noastre, activitatea mea de cercetare va fi direcționată în scopul: dezvoltării de parteneriate de cercetare în cadrul unor proiecte naționale și internaționale; stabilirii temelor de cercetare în sinergie cu cele din Orizont 2020; integrării/constituirii unui grup de cercetare pe domeniu interdisciplinar; integrării în rețele de cercetare, inovare și educație la nivel regional și internațional (ex. cluster); dezvoltării activităților de inovare bazate pe cercetare științifică, în vederea valorificării acestora prin transfer tehnologic; participării la îmbunătățirea infrastructurii de cercetare în cadrul Centrului de Cercetare pentru Materiale Anorganice și Energii Alternative (MAEA) în care activez în cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Produselor Anorganice și a Mediului.

PARTEA a-III-a. BIBLIOGRAFIE

1. Dom R, Subasri R, Radha K, Borse PH. Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe_2O_4 (M: Ca, Zn, Mg) photocatalist by microwave irradiation. *Solid State Comm.* 2011; 151:470.
2. Bucko MM, Haberkro K. Hydrothermal synthesis of nickel ferrite powders, their properties and sintering. *J Eur Ceram Soc.* 2007; 27: 723.
3. Liu XM, Yang G, Fu SY. Mass synthesis of nanocrystalline spinel ferrites by a polymer-pyrolysis route. *Mat Sci Eng C.* 2007; 27: 750.
4. Arelaro AD, Rossi LM, Rechenberg HR. In field Mossbauer characterization of MFe_2O_4 (M=Fe, Co, Ni) nanoparticles. *J Phys: Conf Ser.* 2010; 217: 012126.
5. Wang L, Ren J, Wang Y, Liu X, Wang Y. Controlled synthesis of magnetic spinel-type nickel ferrite nanoparticles by the interface reaction and hydrothermal crystallization. *J Alloy Compd.* 2010; 490: 656.
6. Zhao DL, Zeng XW, Xia QS, Tang JT. Preparation and coercivity and saturation magnetization dependence of inductive heating property of Fe_3O_4 nanoparticles in an alternating current magnetic field for localized hyperthermia. *J Alloys Comp.* 2009; 469: 215.
7. Gill CS, Long W, Jones CW. Magnetic nanoparticle polymer brush catalysts: alternative hybrid organic/inorganic structures to obtain high, local catalyst loadings for use in organic transformations. *Catal Lett.* 2009; 131: 425.
8. Gadkari AB, Shinde TJ, Vasambekar PN. Ferrite gas sensors. *Sens J IEEE.* 2011; 11: 849.
9. Guan YH, Maa J, Ren YM, Liu YL, Xiao JY, Lin LQ, Zhang C. Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals. *Water Res.* 2013; 47: 5431.
10. Saputra E, Muhammad S, Sun H, Ang HM, Tadé MO, Wang S. Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2013; 142(143): 729.
11. Zhong Z, Li Q, Zhang Y, Zhong H, Cheng M, Zhang Y. Synthesis of nanocrystalline Ni-Zn ferrite powders by refluxing method. *Powder Technol.* 2005; 155: 193.
12. Yanez VS, Sanchez AM, Gomez AC, Mira J, Senaris-Rodriguez MA, Castro GS. A simple solvothermal synthesis of MFe_2O_4 (M=Mn, Co, Ni) nanoparticles. *J Solid State Chem.* 2010; 182: 2685.
13. Popescu SA, Vlazan P, Notingher PV, Novaconi S, Grozescu I, Bucur A, Sfirloaga P. Synthesis of Ni ferrite powders by coprecipitation and hydrothermal methods. *J Optoelectr Adv Mat.* 2011; 13: 260.
14. Hankare PP, Kadam MR, Patil RP, Garadkar KM, Sasikala R, Tripathi AK. Effect of zinc substitution on structural and magnetic properties of copper ferrite. *J Alloys Compd.* 2010; 501: 37.
15. Shafi KVPM, Ulman A, Yan X, Yang NL, Estourne C, White H, Rafailovich M. Sonochemical synthesis of functionalized amorphous iron oxide nanoparticles. *Langmuir.* 2001; 17: 5093.
16. Benseba F, Zavaliche F, L'Ecuyer P, Cochrane RW, Veres TJ. Microwave synthesis and characterization of Co-ferrite nanoparticles. *J Colloid Interface Sci.* 2004; 277: 104.
17. Lee Y, Lee J, Bae CJ, Park JG, Noh HJ, Park JH, Hyeon T. Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions. *Adv Funct Mater.* 2005; 15: 50311.
18. Misra RDK, Kale A, Kooi BJ, Hosson JTM. Some aspects of nanocrystalline nickel and zinc ferrites processed using microemulsion technique. *Mat Sci Technol.* 2003; 19: 1617.
19. Mooney KE, Nelson JA, Wagner MJ. Superparamagnetic cobalt ferrite nanocrystals synthesized by alkaline reduction. *Chem Mater.* 2004; 16: 315513.

20. Zahi S, Daud AR, Hashim M. A comparative study of nickel–zinc ferrite by sol-gel route and solid-state reaction. *Mater Chem Phys*. 2007; 106: 452.
21. Verdier T, Nivoix V, Jean M, Hannyoyer B. Characterization of nanocrystalline Mn-Zn ferrites obtained by mechanosynthesis. *J Mater Sci*. 2004: 5151.
22. Almeida TP, Fay MW, Zhu Y, Brown PD. Hydrothermal synthesis of mixed cobalt-nickel ferrite nanoparticles. *J Phys: Conf Ser*. 2012; 371: 012074.
23. Wu W, Li Y, Zhou K, Wu X, Liao S, Wang Q. Nanocrystalline $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Preparation and kinetics of thermal process of precursor. *J Therm Anal Calorim*. 2012; 110(3): 1143.
24. Ștefănescu M, Dippong T, **Stoia M**, Ștefănescu O. Study on the obtaining of cobalt oxides by thermal decomposition of some complex combinations, undispersed and dispersed in SiO_2 matrix, *J Therm Anal Calorim*. 2008; 94-2: 389.
25. Ștefănescu O, **Stoia M**, Ștefănescu M, Vlase T. Study on the influence of teos-diol molar ratio on their chemical interaction during the gelation process, *J Therm Anal Calorim*. 2009; 97: 251.
26. Ștefănescu M, **Stoia M**, Dippong T, Ștefănescu O, Barvinschi P. Preparation of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ oxydic system starting from metal nitrates and propanediol. *Acta Chim. Slov*. 2009; 56(2): 379.
27. Ștefănescu M, **Stoia M**, Caizer C, Ștefănescu O. Preparation of $x(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)/(100-x)\text{SiO}_2$ nanocomposite powders by a modified sol-gel method. *Mater Chem Phys* 2009; 113(1): 342.
28. Ștefănescu M, **Stoia M**, Caizer C, Dippong T, Barvinschi P. Preparation of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles by thermal decomposition of some organo-metallic precursors. *J Therm Anal Calorim*. 2009; 97(1): 245.
29. Ștefănescu M, **Stoia M**, Ștefănescu O, Davidescu C, Vlase G, Sfirloagă P. Synthesis and characterisation of poly(vinil alcohol)/ethylene glycol /silica hybrids. Thermal analysis and FT-IR study. *Rev Roum Chim*. 2010; 55: 17.
30. Ștefănescu M, **Stoia M**, Ștefănescu O, Barvinschi P. Obtaining of $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles at low temperature starting from metallic nitrates and polyols. *J Therm Anal Calorim*. 2010; 99(2): 459.
31. **Stoia M**, Barvinschi P, Barbu TL, Barbu M, Ștefănescu M. Synthesis of nanocrystalline nickel ferrite by thermal decomposition of organic precursors, *J Therm Anal Calorim*. 2012; 108(3): 1033.
32. **Stoia M**, Barbu M, Ștefănescu M, Barvinschi P, Barbu TL. Synthesis of nanosized zinc and magnesium chromites starting from PVA-metal nitrate solutions. *J Therm Anal Calorim*. 2012; 110(1): 85.
33. Vlazan P, Ștefănescu M, Barvinschi P, **Stoia M**. Study on the formation of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ system using two low temperature synthesis methods. *Mater Res Bull*. 2012; 47(12): 4119.
34. Barvinschi P, Barbu M, **Stoia M**, Ștefănescu M. Evaluation of cation influence on the formation of $\text{M(II)Cr}_2\text{O}_4$ during the thermal decomposition of mixed carboxylate type precursors. *J Therm Anal Calorim*. 2013; 112(1): 359.
35. **Stoia M**, Barbu TL, Barvinschi P. Nanosized zinc and magnesium ferrites obtained from PVA-metal nitrates' solutions. *J Therm Anal Calorim*. 2013; 113(1): 11.
36. **Stoia M**, Barvinschi P, Barbu TL, Negrea A, Barvinschi F. Influence of thermal treatment on the formation of zirconia nanostructured powder by thermal decomposition of different precursors. *J Cryst Growth*. 2013; 381: 93.
37. **Stoia M**, Muntean C, Militaru B. Fine MnFe_2O_4 nanoparticles for potential environmental applications. Synthesis and characterization. *J Therm Anal Calorim*. 2015; 121(3): 1003.
38. **Stoia M**, Istrate R, Păcurariu C. Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy. *J Therm Anal Calorim*. 2016; 125: 1185.
39. **Stoia M**, Păcurariu C, Muntean EC. Thermal stability of the solvothermal-synthesized MnFe_2O_4 nanopowder. *J Therm Anal Calorim*. 2017; 127:155.

40. **Stoia M**, Tămaş A, Rusu G, Moroşanu J. Synthesis of magnetic iron oxides from ferrous sulfate and substitutes amines. *Studia UBB Chemia*. 2016; LXI (4): 147.
41. **Stoia M**, Ştefănescu O, Vlase G, Barbu TL, Barbu M, Ştefănescu M. Silica matrices for embedding of magnetic nanoparticles. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2012; 62(1): 31.
42. Barbu M, Ştefănescu M, **Stoia M**, Vlase G, Barvinschi P. New synthesis method for M(II) chromites/silica nanocomposites by thermal decomposition of some precursors formed inside the silica gels. *J Therm Anal Calorim*. 2012; 108(3): 1059.
43. **Stoia M**, Ştefănescu M, Barbu M, Barvinschi P, Barbu TL. Studies regarding the formation from metal nitrates and diol of (NiM₂O₄)-O-III spinels, inside a silica matrix. *J Therm Anal Calorim*. 2012; 108(3): 1041.
44. Ştefănescu O, **Stoia M**, Barbu M, Ştefănescu M. Organic-inorganic Hybrid Gels of Diol-TEOS Type. Synthesis and Study on the Chemical Interaction. *Acta Chim Slov*, 2012; 59(2),: 281.
45. **Stoia M**, Barvinschi P, Barbu TL. Thermal decomposition of metal nitrates PVA-TEOS gels for obtaining M(II) ferrite/silica nanocomposites. *J Therm Anal Calorim*. 2013; 113(1): 21.
46. Barbu M, **Stoia M**, Barvinschi P. Study on the formation of MCr₂O₄/SiO₂ nanocomposites from hybrid gels PVA-TEOS-metal nitrates. *Thermochim Acta* 2013; 564: 43.
47. **Stoia M**, Barvinschi P, Barvinschi F. Structural and morphologic characterization of zirconia-silica nanocomposites prepared by a modified sol-gel method, *J Cryst Growth* 2014; 401: 462.
48. **Stoia M**, Pacurariu C, Istrate R, Niznansky D. Solvothermal synthesis of magnetic Fe_xO_y/C nanocomposites used as adsorbents for the removal of methylene blue from wastewater. *J Therm Anal Calorim*. 2015; 121(3): 989.
49. **Stoia M**, Pacurariu C, Istrate R, Barvinschi P, Locovei C. Thermoanalytical techniques: Excellent tools for the characterization of ferrite/SiO₂ nanocomposites and their precursors. *J Therm Anal Calorim*. 2016; 125: 1249.
50. **Stoia M**, Barvinschi P, Barbu TL, Bunoiu M. Influence of polyols on the formation of nanocrystalline nickel ferrite inside silica matrices, *J. Cryst. Growth*. 2017; 457: 294.
51. **Stoia M**, Muntean E, Pacurariu C, Ciprian M. Thermal behavior of MnFe₂O₄ and MnFe₂O₄/C nanocomposite synthesized by a solvothermal method, *Thermochim Acta*. 2017; 652: 1.
52. Muntean C, **Stoia M**, Barvinschi P. Synthesis of nanocrystalline ZnFe₂O₄ and its use for the removal of Congo Red from aqueous solutions. *J Environ Eng Manage*. 2013; 12(5): 959.
53. **Stoia M**, Muntean C. Preparation, characterization and adsorption properties of MFe₂O₄ (M=Ni, Co, Cu) nanopowders. *J Environ Eng Manage*. 2015; 14(6): 1247.
54. **Stoia M**, Muntean C, Militaru B, MnFe₂O₄ nanoparticles as new catalyst for oxidative degradation of phenol by peroxydisulfate, *J Environ Sci*. 2017;53: 269.
55. **Stoia M**, Păcurariu C, Locovei C. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and phenol onto magnetic iron oxide/carbon nanocomposites. *J Arabian Chem*. 2015; DOI: 10.1016/j.arabjc.2015.12.012.
56. Szczygieł I, Winiarska K. Synthesis and characterization of manganese–zinc ferrite obtained by thermal decomposition from organic precursors, *J Therm Anal Calorim*. 2014; 115: 471.
57. Guo L, Arafune H, Teramae N. Synthesis of mesoporous metal oxide by the thermal decomposition of oxalate precursor. *Langmuir*. 2013; 29(13), 4404.
58. Santos Monteiro dos D, Guarda Souza da MO. Thermal decomposition of precursors and iron oxide properties, *J Therm Anal Calorim*. 2016; 123: 955.
59. Jaenicke S, Chuah GK, Khor ST. Thermal decomposition of precursors for BaBiO₃ prepared with amino acid complexes, *Thermochim Acta*. 1993; 216: 285.
60. Prasad S, Vijayalakshmi A, Gajbhiye NS. Synthesis of ultrafine cobalt ferrite by thermal decomposition of citrate precursor, *J Therm Anal Calorim*. 1998; 52: 595.

61. Baaziz W, Pichon BP, Liu Y, Grenèche JM, Ulhaq-Bouillet C, Terrier E, Bergeard N, Halté V, Boeglin C, Choueikani F, Toumi M, Mhiri T, Begin-Colin S. Tuning of synthesis conditions by thermal decomposition toward Core–Shell $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}@\text{Co}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ and CoFe_2O_4 nanoparticles with spherical and cubic shapes, *Chem Mater* 2014; 26(17): 5063.
62. Chirtop E, Mitov I, Ion RM, Iliescu M. A low temperature path to the preparation of CoFe_2O_4 ferrite, *J Optoelectron Adv M*. 2000; 2(4): 379.
63. Ștefănescu M, Sasca V, Bîrzescu M. Thermal behaviour of the homopolynuclear glyoxylate complex combinations with Cu(II) and Cr(III). *J Therm Anal Calorim*. 2003; 72(2): 515.
64. Ștefănescu M, Sasca V, Bîrzescu M. Studies on the thermal decompositions of heteropolynuclear glyoxylates of Cr(III) and Cu(II). *J Therm Anal Calorim*. 1999; 56(2): 569.
65. Niculescu M, Vaszilcsin N, Bîrzescu M, Budrugaec P, Segal E. Thermal and structural investigation of the reaction between 1,2-propanediol and $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *J Therm Anal Calorim*. 2001; 65: 881.
66. Niculescu M, Vaszilcsin N, Bîrzescu M, Budrugaec P, Segal E. Thermal and structural investigation of the reaction between 1,2-propanediol and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *J Therm Anal Calorim*. 2001; 63: 181.
67. Niculescu M, Vaszilcsin N, Muntean C, Davidescu CM, Bîrzescu M. Oxidation reaction of some diols with $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M: Ni(II), Co(II)). Thermal behavior of the obtained complex intermediates (I). *Chem Bull Politehnica Univ Timisoara*. 1998; 43(57): 259.
68. Ștefănescu M, Ștefănescu O, **Stoia M**, Lazău C. Thermal decomposition of some metal-organic precursors Fe_2O_3 nanoparticles. *J Therm Anal Calorim*. 2007; 881: 27.
69. Niculescu M, Sasca V, Muntean C, Milea MS, Roșu D, Pascariu MC, Sisu E, Ursoiu I, Pode V, Budrugaec P. Thermal behavior studies of the homopolynuclear coordination compound iron(III) polyoxalate. *Thermochim Acta*. 2016; 623: 36.
70. Niculescu M, Ledeti I, Bîrzescu M. New methods to obtain carboxylic acids by oxidation reactions of 1,2-ethanediol with metallic nitrates, *J Organomet Chem*. 2014; 767: 108.
71. **Stoia M**, Dippong T, Ștefănescu O, Gavriș G, Ștefănescu M. Synthesis of cobalt oxides starting from $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and some diols. *Annals of the University of Oradea-Chemistry Fascia*. 2009; XVI: 59.
72. Gulgun MA, Nguyen MH, Kriven WM. Polymerized organic-inorganic synthesis of mixed oxides. *J Am Ceram Soc*. 1999; 82(3): 556.
73. Guan H, Shao C, Wen S, Chen B, Gong J, Yang X. A novel method for preparing Co_3O_4 nanofibers by using electrospun PVA/cobalt acetate composite fibers as precursor. *Mat Chem Phys*. 2003; 82: 1002.
74. Adak AK, Pathak A, Pramanik P. Polyvinyl alcohol evaporation method for preparation of submicron chromite powders. *Br Ceram Trans*. 1999; 98: 200.
75. Sen A, Pramanik P. Preparation of nano-sized calcium, magnesium and zinc chromite powder through metal-organic precursor solution. *J Mat Synthesis Process*. 2002; 10: 107.
76. Saha SK, Pathak A, Pramanik P. Low temperature preparation of fine particles of mixed oxides. *J Mat Sci Lett*. 1995; 14: 35.
77. Ari M, Miller KJ, Marinkovic BA, Jardim PM, Avillez R, Rizzo F, White MA. Rapid synthesis of the low thermal expansion phase of $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ via a sol–gel method using polyvinyl alcohol. *J Sol-Gel Sci Technol*. DOI 10.1007/s10971-010-2364-9.
78. Budrugaec P. Kinetics of the complex process of thermo-oxidative degradation of poly-vinyl alcohol. *J Therm Anal Calorim*, 2008; 92(1): 291
79. Senkevich SI, Druzhinina TV, Kharchenko IM, Kryazhev YG. Thermal transformations of polyvinyl alcohol as a source for the preparation of carbon materials. *Solid Fuel Chem*. 2007; 1: 45.

80. Gibas I, Janik H, Strankowski M, Panzarini E, Dini L. Poly(alkymide) and poly (vinil alcohol) medical hydrogels – testing with U937. *Cell Linechem Chem Technol*. 2009; 3(4): 281.
81. Prosanov IY, Matvienko AA. Study of PVA thermal destruction by means of IR and Raman spectroscopy. *Phys Solid State*. 2010; 52(10): 2203.
82. Ibrahim M, Nada A, Kamal DE. Density functional theory and FT-IR spectroscopic study of carboxyl group. *Indian J Pure Appl Phys*. 2005; 43:911.
83. Zelenak V, Vargova Z, Gyoryova K, Correlation of infrared spectra of zinc(II) carboxylates with their structures, *Spectrochim. Acta Part A*, 2006; 66(2): 262.
84. Geetha D, Thilagavathi T. Hydrothermal synthesis of ZnO structures from CTAB. *Digest J Nanomat Biostruct*. 2010; 5: 297.
85. Adebayo GA, Liang Y, Mirada CR, Scandolo S. Infrared adsorption of MgO at high pressures and temperatures: A molecular dynamic study. *J Chem Phys*. 2009; 13: 014506.
86. Hofmeister AM, Keppel E, Speck AK. Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compounds. *Mon Not R Astron Soc*. 2003; 345: 16.
87. Ferenc W, Bocian B, Walkow-Dziewulska A. Spectroscopic, magnetic and thermal behavior of the 2,3,4-trimethoxybenzoates of heavy lanthanides (III) and yttrium (III). *J Serb Chem Soc*. 2004; 69: 195.
88. Linga Raju C, Rao JL, Reddy BCV, Veera Brahman K. Thermal and IR studies on copper doped polyvinyl alcohol. *Bull Mater Sci*. 2007; 30: 215.
89. Hiremath VA, Venkataraman A. Dielectric, electrical and infrared studies of γ -Fe₂O₃ prepared by combustion method. *Bull Mat Sci*. 2003; 26: 391.
90. Yinsheng W, Muramatsu A, Sugimoto T. FTIR analysis of well-defined α -Fe₂O₃ particles. *Colloid Surface A*. 1998; 134: 281.
91. Khot SS, Shinde NS, Ladgaonkar B, Kale BB, Watawe SC. Effect of temperature of synthesis on X-ray, IR properties of Mg-Zn ferrites prepared by oxalate co-precipitation method. *Int J Adv Eng Technol*. 2011; 1: 422.
92. Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Center for Diffraction Data. Swarthmore, 1993.
93. Yang LX, Wang F, Meng YF, Tang QH, Liu ZQ. Fabrication and characterization of manganese ferrite nanospheres as a magnetic adsorbent of chromium. *J Nanomater*. 2013; ID 293464, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/293464> (accessed 12.01.2015).
94. Sharma US, Sharma RN, Shah R. Physical and magnetic properties of manganese ferrite nanoparticles. *Int J Eng Res Appl (IJERA)*. 2014; 4(8):14.
95. Kumar AR, Kumar KVGR, Chakra CS, Rao KV. Silver doped Manganese-Zinc-Ferrite nano flowers for biomedical applications. *Int J Emerging Technol Adv Eng*. 2014; 4: 209.
96. Wang J, Chen Q, Hou B, Peng Z. Synthesis and magnetic properties of single-crystals of MnFe₂O₄ nanorods. *Eur J Inorg Chem*. 2004; 6: 1165.
97. Kedesdy HH, Tauber A. Formation of manganese ferrite by solid-state reaction. *J Am Ceram Soc*. 1956; 39: 425.
98. Kundu TK, Mishra S. Nanocrystalline spinel ferrites by solid state reaction route. *Bull Mater Sci*. 2008; 31: 507.
99. Padella F, Alvani C, La Barbera A, Ennas G, Liberatore R, Varsano F. Mechano-synthesis and process characterization of nanostructured manganese ferrite. *Mat Chem Phys*. 2005; 90:172.
100. Yang H, Zhang C, Shi X, Hu H, Du X, Fang Y, Ma Y, Wu H, Yang S. Water-soluble superparamagnetic manganese ferrite nanoparticles for magnetic resonance imaging. *Biomaterials*. 2010; 31: 3667.
101. Wolski W, Wolska E, Kaczmarek J, Piszora P. Formation of manganese ferrite by modified hydrothermal method. *Phys Stat Sol*. 1995; 152: K19.

102. Amighian J, Mozaffari M, and Nasr B. Preparation of nano-sized manganese ferrite (MnFe_2O_4) via coprecipitation method. *Phys Stat Sol.* 2006; 9: 3188.
103. Deraz NM, Alarif A. Controlled synthesis, physicochemical and magnetic properties of nano-crystalline mn ferrite system. *Int J Electrochem Sci.* 2012; 7: 5534.
104. Mathew DS, Juang R-S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal.* 2007; 129: 51.
106. Gadalla AM, Yu HF. Thermal decomposition of Fe(III) nitrate and its aerosol. *J Mater Res.* 1990; 5(6): 1233.
- 107 De Bruijn TJW, De Jong WA, Van Den Berg PJ. Thermal decomposition of aqueous manganese nitrate solutions and anhydrous manganese nitrate. Part 1. Mechanism. 1981; 45(3): 265.
- 108 Nohman ACH, Ismail HM, Hussein GAM. Thermal and chemical events in the decomposition course of manganese compounds. *J Anal Appl Pyrol.* 1995; 34: 265.
109. Gallagher PK, Schrey F, Prescott B. The thermal decomposition of aqueous manganese (II) nitrate solution. *Thermoch Acta.* 1971; 2(5): 405.
110. Nohman Titantah JT, Karttunen M. Water dynamics: Relation between hydrogen bond bifurcations, molecular jumps, local density & hydrophobicity. *Scientific Reports* 3. 2013; DOI:10.1038/srep02991.
111. Żurowska B, Mroziński J, Ochocki J. Coordination properties of the diethyl 2-quinolilmethylphosphonate ligand with chloride and nitrate transition-metal salts. *Mater Sci Poland.* 2007; 25(4): 1063.
112. Xiao-Hong G, Guang-Hao C, Chii S. TR-FTIR and XPS study on the structure of complexes formed upon the adsorption of simple organic acids on aluminum hydroxide. *J Environ Sci.* 2007; 19: 438.
113. Stoica-Guzun A, Jecu L, Gheorghe A, Raut I, Stroescu M, Ghiurea M, Danila M, Jipa I, Fruth V. Biodegradation of Poly(vinyl alcohol) and bacterial cellulose composites by aspergillus niger. *J Polym Environ.* 2011; 19: 69.
114. Krishnan K, Krishnan RS, Raman and infrared spectra of ethylene glycol. *P Indian As Sci.* 1966; 64(2): 111.
115. The Powder Diffraction File (PDF 4+) JCPDS–Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICC–International Center for Diffraction Data. 2012.
116. Sivakumar P, Ramesh R, Ramanand A, Ponnusamy S, Muthamizhchelvan C. Preparation and properties of nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanoparticles via sol–gel auto-combustion method. *Mater Res Bull.* 2011; 46: 2204.
117. Khairy M, Gouda ME. Electrical and optical properties of nickel ferrite/polyaniline nanocomposite *J Adv Res*, 2015 (6): 555.
118. Aliahmad M, Noori M. Synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles by chemical method. *Indian J Phys.* 2013; 87: 431.
119. Chen DHg, He XR. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. *Mater Res Bull.* 2001; 36: 1369.
120. Maaz K, Karim S, Mumtaz A, Hasanain SK, Liu J, Duan JL. Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route. *J Magn Magn Mater.* 2009; 321: 1838.
121. Dehghanpour HR. Nickel Ferrite nanoparticle generation by combustion method and the nanoparticle structural and magnetic characterization and the effect of ball milling, *IEEE Transactions on Magnetism.* 2017; 53 (1): 1.
122. Hong D[†], Yamada Y[†], Sheehan M[‡], Shikano S[†], Kuo CH[‡], Tian M[‡], Tsung CK[‡], Fukuzumi S. Mesoporous Nickel Ferrites with spinel structure prepared by an aerosol spray pyrolysis method for photocatalytic hydrogen evolution, *ACS Sustainable Chem Eng.* 2014; 2(11): 2588.

123. Nejati K, Zabihi R. Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method. *Chem Cent J*. 2012; 6: 23.
124. Boonchom B, Maensiri S. Non-isothermal decomposition kinetics of NiFe_2O_4 nanoparticles synthesized using egg white solution route. *J Therm Anal Calorim*. 2009; 97: 879.
125. Gonsalves LR, Mojumdar SC, Verenkar VMS. Synthesis of cobalt nickel ferrite nanoparticles via autocatalytic decomposition of the precursor. *J Therm Anal Calorim*. 2010; 100: 789.
126. Parida UK, Nayak AK, Binhani BK, Nayak PL. Synthesis and characterization of chitosan-polyvinyl alcohol blended with cloisite 30b for controlled release of the anticancer drug curcumin, *J Biomater Nanobiotechnol*. 2011; 2: 414.
127. Huo J, Wei M. Characterization and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by hydrothermal method. *Mat Lett*. 2009; 63: 1183.
128. Chatterjee J, Haik Y, Chen CJ. Biodegradable magnetic gels: synthesis and characterization. *Coll Polym Sci* 2003; 281: 892.
129. Mansour HS, Mansour AAP. Synchrotron SAXS, XRD, and FTIR characterization of nanostructured pva/teos hybrid cross-linked with glutaraldehyde. *Solid State Phenom*. 2007; 121(123): 855.
130. Mansour HS, Orefice RL, Mansour AAP. Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy. *Polymer*. 2004; 45: 7193.
131. Mansour AAP, dos Reis EF, Campos FS, Lage AP, Leite RC, Heneine LG, Vasconcelos WL, Lobato ZIP, Mansour HS. Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogels and hybrids for rmpb70 protein adsorption. *Mater Res*. 2006; 9: 181.
132. Kim DS, Park HB, Rhim JW, Lee YM. Preparation and characterization of crosslinked PVA/ SiO_2 hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications. *J Membr Sci*. 2004; 240: 37.
133. Pereira APV, Wasconcelos WL, Orefice RL. Novel multicomponent silicate-poly(vinyl alcohol) hybrids with controlled reactivity. *J Non Cryst Solids*. 2000; 273: 180.
134. Xu Y, Li Z, Fan W, Wu D, Sun Y, Rong L, Dong B. Density fluctuation in silica-PVA hybrid gels determined by small-angle X-ray scattering. *Appl Surf Sci*. 2004; 225: 116.
135. **Stoia M**, Ștefănescu M, Dippong T, Ștefănescu O, Barvinschi P. Low temperature synthesis of $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposite using a modified sol gel method. *J Sol Gel Sci Technol*. 2010; 54: 49.
136. Ștefănescu M, **Stoia M**, Ștefănescu O. The interaction between TEOS and some polyols. Thermal analysis and FT-IR. *J Sol-Gel Sci Techn*. 2007; 41: 71.
137. Brinker CJ, Scherer GW. *Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry of Sol- Gel*. Processing Academic Press, San Diego. 1990.
138. Jia X, Li Y, Cheng Q, Zhang S, Zhang B. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/silica nanocomposites derived from copolymerization of vinyl silica nanoparticles and vinyl acetate. *European Polymer J*. 2007; 43: 1123.
139. Silva EF, Pereira RP, Rocco AM. Ternary blends of poly(ethylene oxide) and acrylate-based copolymers: Crystallinity, miscibility, interaction and proton conductivity. *European Polymer J*. 2009; 45: 3127.
140. Peng Z, Kong LX, Li SD. Thermal properties and morphology of a Poly(vinylalcohol)/Silica nanocomposite prepared with a self-assembled monolayer. *Techn J Appl Polymer Sci*. 2005; 96: 1436.
141. Kalia S, Kango S, Kumar A, Haldorai Y, Kumari B, Kuma R. Magnetic polymer nanocomposites for environmental and biomedical applications. *Colloid Polym Sci*. 2014; 292(9): 2025.

142. Kondawar SB, Nandapure AI, Nandapure BI. Structural and optical properties of polyaniline/nickel ferrite nanocomposites *Adv Mat Lett*. 2014; 5(6): 339.
143. Zhou ZH, Xue JM, Wang J, Shen Z. J. NiFe_2O_4 nanoparticles formed in situ in silica matrix by mechanical activation. *Applied Physics*. 2002; 91(9): 6015.
144. Zheng X, Tan S, Dong L, Li S, Chen H, Plasma-assisted catalytic dry reforming of methane: Highly catalytic performance of nickel ferrite nanoparticles embedded in silica. *J Power Sources*. 2015; 274: 286.
145. Nadeem K, Krenn H, Sarwar W, Mumtaz M. Comparison of surface effects in SiO_2 coated and uncoated nickel ferrite nanoparticles. *Appl Surf Sci*. 2014; 288: 677.
146. Manova E, Tsoncheva T, Paneva D, Rehspringer JL, Tenchev K, Mitov I, Petrov L. Synthesis, characterization and catalytic properties of nanodimensional nickel ferrite/silica composites. *Applied Catalysis A: General*. 2007; 317: 34.
147. Storozhuk L, Hutornoy S, Mudrak I. Synthesis and properties of magnetically operated nanocomposites based on transition metals oxides. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2013; 19(1):15
148. Wang H, Zhang W, Zhang F, Cao Y, Su W, The effect of 3-aminopropyltrimethoxysilane on the formation of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites. *J Magn Magn Mater*. 2008; 320: 1916.
149. Benraba R, Löfberg A, Caballero JG, Bordes-Richard E, Rubbens A, Vannier RN, Boukhlof H, Barama A. Syngas production via dry reforming of methane over $\text{NiAl}_x\text{Fe}_2\text{-xO}_4$ oxides: synthesis, characterization and reactivity study. *Catal Commun*. 2015; 58: 127.
150. Esposito S, Turco M, Ramis G, Bagnasco G, Pernice P, Pagliuca C, Bevilacqua M, Aronne A. Cobalt-silicon mixed oxide nanocomposites by modified sol-gel method. *J Solid State Chem*. 2007; 180: 3341.
151. Lenza RFS, Vasconcelos WL. Study of the influence of some DCCAs on the structure of sol-gel silica membranes. *J Non-Cryst Solids*. 2003; 330: 216.
152. Lu Z, Huang X, Huang J, Synthesis, characterization and Hydrolysis of PVAc-PS-PVAc via charge transfer polymerization. *J Polymer Sci A*. 1999; 37: 2595.
153. Cheng Q, Pan F, Chen B, Jiang Z. Preparation and dehumidification performance of composite membrane with PVA/gelatin-silica hybrid skin layer. *J Membr Sci*. 2010; 363: 316.
154. Carta D, Casula MF, Falqui A, Loche D, Mountjoy G, Sangregorio C, Corrias A. A structural and magnetic investigation of the inversion degree in ferrite nanocrystals MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$). *J Phys Chem C*. 2009; 113: 8606.
155. Respaud M, Broto JM, Rakoto H, Fert AR, Thomas L, Barbara B, Verelst M, Snoeck E, Lecante P, Mosset A, Osuna J, Ould ET, Amiens C, Chaudret B. Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles. *Phys Rev B*. 1998; 57: 2925.
155. Liu XM, Fu SY, Huang CJ, Magnetic properties of Ni ferrite nanocrystals dispersed in the silica matrix by sol-gel technique *J Magn Magn Mater*. 2004; 281(2-3): 234.
156. Chaudhuri A, Mandal M, Mandal K. Preparation and study of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ core-shell nanocomposites. *J. Alloys Compd*. 2009; 487: 698.
157. Klug HP, Alexander LE. *X-ray Diffraction Procedures*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, (Section 9.1). 1974.
158. Huang X, Chen Z. Nickel ferrite on silica nanocomposites prepared by the sol-gel method *J Magn Magn Mater*. 2004; 280(1): 37.
159. Gharagozlou M. Influence of calcination temperature on structural and magnetic properties of nanocomposites formed by Co-ferrite dispersed in sol-gel silica matrix using tetrakis(2-hydroxyethyl) orthosilicate as precursor. *Chem Cent J*. 2011; 5:19 doi:10.1186/1752-153X-5-19.

160. Martínez JR, Román de Alba J, Blanco-Esqueda IG, Guerrero-Serrano A, Ortega-Zarzosa G. Coercivity Values Enhancement by Incorporation of Magnetic Powders in Inorganic Matrix Hosts. *New Journal of Glass and Ceramics*, 2013; 3: 1.
161. Ștefănescu O, Davidescu C, Ștefănescu M, **Stoia M**. Preparation of $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ nanocomposites by thermal decomposition of some carboxylate precursors formed inside the silica matrix. *J Therm Anal Calorim*. 2009; 97: 203.
162. Mihalca I, Ercuta A. Structural relaxation in $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10.5}\text{P}_{11.5}\text{-Mn}_{1.5}\text{C}_{6.5}$ amorphous alloy. *J Optoelectron Adv Mater*. 2003; 5: 245.
163. Ștefănescu M, Caizer C, Muntean C, **Stoia M**, Bîrzescu M. Studies on the formation of the spinel phase $\text{Ni}_{0.36}\text{Zn}_{0.64}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and its magnetic properties. *Chem Bull "Politehnica" Univ. (Timișoara)*. 2000; 45(59): 30.
164. Goodarz Naseri M, Bin Saion E, Abbastabar Ahangar H, Hashim M, Shaari AH. Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method. *J Magn Magn Mater*. 2011; 323(13): 1745.
165. Xiaomei L, Xin L, Wang L, Zhang F, Duan L. Preparation and characterization of MnFe_2O_4 in the solvothermal process: Their magnetism and electrochemical properties. *Mater Res Bull*. 2013; 48: 2511.
166. Qian Yi-Tai. Solvothermal synthesis of non-oxides nanomaterials, in Ping Sheng, Zikang Tang editors, *Nano Science and Technology: Novel Structures and Phenomena*. CRC Press LLC. 2003; 80.
167. Kumazawa. H, Oki K, Cho HM, Sada E. Hydrothermal synthesis of ultrafine ferrite particles. *Chem Eng Commun*. 1992; 115: 25.
168. Davies KJ, Wells S, Upadhyay RV, Charles SW, Grady KO, El Hilo M, Meaz T, Morup S. The observation of multi-axial anisotropy in ultrafine cobalt ferrite particles used in magnetic fluids *J Magn Magn Mater*. 1995; 149(1-2): 14.
169. Köseoğlu Y, Alan F, Tan M, Yilgin R, Zıtrık M. Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles, *Ceram Int*. 2012; 38: 3625.
170. Wang J, Ren F, Yi R, Yan A, Qiu G, Liu X. Solvothermal synthesis and magnetic properties of size-controlled nickel ferrite nanoparticles. *J. Alloys Compd*. 2009; 479: 791.
171. Yan A, Liu X, Qiu G, Wu H, Yi R, Zhang N, Xu J. Solvothermal synthesis and characterization of size-controlled Fe_3O_4 nanoparticles. *J Alloys Compd*. 2008; 458:487.
172. Yan AG, Liu XH, Qiu GZ, Zhang N, Shi RR, Yi R, Tang MT, Che RC. A simple solvothermal synthesis and characterization of round-biscuit-like Fe_3O_4 nanoparticles with adjustable sizes. *Solid State Commun*. 2007; 144 (7-8): 315.
173. Zhao LJ, Zhang HG, Xing Y, Song SY, Yu SY, Shi WD, Guo XM, Yang JH, Lei YQ, Cao F. Morphology-controlled synthesis of magnetites with nanoporous structures and excellent magnetic properties. *Chem Mater*. 2007; 20: 198.
174. Zhong LS, Hu JS, Liang HP, Cao AM, Song WG, Wan L.J. Self-Assembled 3D Flowerlike Iron Oxide Nanostructures and Their Application in Water Treatment. *Adv Mater*. 2006; 18: 2426.
175. Deng H, Li XL, Peng Q, Wang X, Chen JP, Li YD. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres. *Angew Chem Int Ed*. 2005; 44: 2782.
176. Kandasamy G, Maity D. Recent advances in superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) for in vitro and in vivo cancer nanotheranostics. *Int J Pharm*. 2015; 496: 191.
177. Pinna N, Grancharov S, Beato P, Bonville P, Antonietti M, Niederberger M. Magnetite nanocrystals: nonaqueous synthesis, characterization, and solubility. *Chem Mater* 2005; 17: 3044.
178. Niederberger M, Garnweitner G. Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles. *Chem Eur J*. 2006; 12: 7282.

179. Ayudhya SKN, Tonto P, Mekasuwandumrong O, Pavarajarn V, Praserttham P. Solvothermal Synthesis of ZnO with various aspect ratios using organic solvents. *Cryst Growth Des.* 2006; 6(11): 2446.
180. Hu MJ, Lin B, and Yu SH. Magnetic field-induced solvothermal synthesis of one-dimensional assemblies of ni co alloy microstructures. *Nano Res.* 2008; 1: 303.
181. Suzuki T, Ikenaga N-oki, Matsushima Hiro-aki, and Ohgaito Y. Preparation of zinc ferrite in the presence of carbon material and its application to hot-gas cleaning. *Fuel Chem Div Preprints.* 2003; 48(1): 415.
182. Zhang BB, Xu JC, Xin PH, Han YB, Hong B, Jin HX, Jin DF, Peng XL, Li J, Gong J, Ge HL, Zhu ZW, Wang XQ. Magnetic properties and adsorptive performance of manganese–zinc ferrites/activated carbon nanocomposites. *J Solid State Chem.* 2015; 221: 302.
183. Zhang Z, Kong J. Novel magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution. *J Hazard Mater.* 2011; 193: 325.
184. Iida H, Takayanagi K, Nakanishi T, Osaka T. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. *J Colloid Interf Sci.* 2007; 314: 274.
185. Koneracka M, Zavisova V, Timko M, Kopcansky P, Tomasovicova N, Csach K. Magnetic properties of encapsulated magnetite in PLGA nanospheres. *Acta Phys Pol, A.* 2008; 113: 595.
186. Liang X, Zhong Y, Tan W, Zhu J, Yuan P, He H, Jiang Z. The influence of substituting metals (Ti, V, Cr, Mn, Co and Ni) on the thermal stability of magnetite. *J Therm Anal Calorim.* 2013; 111: 1317.
187. Marques RFC, Rodriguez AFR, Coaquira JAH, Santos JG, Garg VK, Jafelicci M Jr, Ribeiro SJL, Verelst M, Dexpert-Ghys J, Morais PC. Mossbauer spectroscopy study of iron oxide nanoparticles obtained by spray pyrolysis. *Hiperfine Interaction.* 2009; 189: 159.
188. Teja AS, Koh P. Synthesis properties and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Prog Cryst Growth Charact Mater.* 2009; 55: 22.
189. Chin SF, Pang SC, Tan CH. Green synthesis of magnetite nanoparticles (via thermal decomposition method) with controllable size and shape. *J Mater Environ Sci.* 2011; 2:299.
190. Mihoc G, Ianos R, Pacurariu C, Lazău I. Combustion synthesis of some iron oxides used as adsorbents for phenol and p-chlorophenol removal from wastewater. *J Therm Anal Calorim.* 2013; 112: 391.
191. Ge S, Shi X, Sun K, Li C, Uher C, Baker JR Jr, Banaszak Holl MM, Orr BG. Facile hydrothermal synthesis of iron oxide nanoparticles with tunable magnetic properties. *J Phys Chem C.* 2009; 113: 13593.
192. Wang J, Yao M, Xu G, Cui P, Zhao J. Synthesis of monodisperse nanocrystals of high crystallinity magnetite through solvothermal process. *Mat Chem Phys.* 2009; 113: 6.
193. Wang Z, Guo H, Yu Y, He N. Synthesis and characterization of a novel magnetic carrier with composition of Fe₃O₄/carbon using hydrothermal reaction. *J Magn Magn Mater.* 2006; 302: 397.
194. Cheng F, Huang K-L, Liu S-Q, Fang X-S, Zhang X. Surfactant Carbonization to Synthesize a Fe₃O₄/C Composite and Its Electrochemical Performance. *Acta Phys-Chim Sin.* 2011; 27: 1439.
195. Jung BY, Lim HS, Sun YK, Suh KD. Synthesis of Fe₃O₄/C composite microspheres for a high performance lithium-ion battery anode. *J Power Sources.* 2013; 244: 177- 82.
196. Tang J, Myers M, Bosnick KA, Brus LE. Magnetite Fe₃O₄ nanocrystals: spectroscopic observation of aqueous oxidation kinetics. *J Phys Chem B.* 2003; 107: 7501.
197. Lepp H. Stages in the oxidation of magnetite. *The American Mineralogist.* 1957; 42: 679.
198. Lauer HV. Jr, Ming DW, Golden DC. Thermal analysis of acicular shaped magnetite. *Lunar and Planetary Science XXXIV.* 2003; <http://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2003/pdf/1341.pdf>
199. Sidhu P. S. Transformation of trace element-substituted maghemite to hematite. *Clay Clay Miner.* 1988; 36: 31.

200. Ercuta A, Chirita M. Highly crystalline porous magnetite and vacancy-ordered maghemite microcrystals of rhombohedral habit. *J Cryst Growth*. 2013; 380: 182.
201. Ma M, Zhang Y, Yu W, Shen H, Zhang H, Gu N. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. *Colloids Surf. A* 2003; 212: 219.
202. Takezawa N, Miyahara K. Infrared diffuse reflectance spectra of surface hydroxyl groups on magnesium oxide. *J Res Inst Catalysis Hokkaido Univ*. 1971; 19: 56.
203. Li YS, Church S J, Woodhead AL. Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. *J Magn Magn Mater*. 2012; 324: 1543.
204. Rahman O, Mohapatra SC, Ahmad S. Fe_3O_4 inverse spinal super paramagnetic nanoparticles. *Mater Chem Phys*. 2012; 132: 196.
205. Wan J, Deng H, Shi J, Zhou Land Su T. Synthesized magnetic manganese ferrite nanoparticles on activated carbon for sulfamethoxazole removal, *Clean-Soil Air Water*. 2014; 42, 9: 1199.
206. Shao LN, Ren ZM, Zhang GS, Chen LL. Facile synthesis, characterization of a MnFe_2O_4 /activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal, *Mater Chem Phys*. 2012; 135: 16.
207. Zahraei M, Monshi A, Shahbazi-Gahrouei D, Amirnasr M, Behdadfar B, Rostami M. Synthesis and characterization of chitosan coated manganese zinc ferrite nanoparticles as MRI contrast agents. *J Nanostruct*. 2015; 5: 77.
208. Elsayed AH, Mohy Eldin MS, Elsyed AM. Synthesis and properties of polyaniline/ferrites nanocomposite. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2011; 6: 206.
209. Brabers VAM, Klerk J. The infrared absorption spectrum and the inversion degree of manganese ferrite, *Solid State Commun*. 1974; 14: 613.
210. Carta D, Casula MF, Mountjoy G and Corrias A. Formation and cation distribution in supported manganese ferrite nanoparticles: an X-ray absorption study. *Phys Chem Chem Phys*. 2008; 10: 3108.
211. Chen JP, Sorensen CM, Klabunde KJ, Hadjipanayis GC, Devlin E, Kostikas A. Size-dependent magnetic properties of MnFe_2O_4 fine particles synthesized by coprecipitation, *Phys Rev B*. 1996; 54: 13.
212. Elahi I, Zahira R, Mehmood K, Jamil A and Amin N. Co-precipitation synthesis, physical and magnetic properties of manganese ferrite powder. *Afr J Pure Appl Chem*. 2012; 6(1): 1.
213. Jiao H. Preparation and Magnetic Properties of MnFe_2O_4 Octahedral Microcrystals, *J Mater Eng Perform*. 2011; 20: 1638.
214. Nazari M, Ghasemi N, Maddah H, Motlagh MM. Synthesis and characterization of maghemite nanopowders by chemical precipitation method, *J Nanostruct Chem* 2014; 4: 99.
215. Kumar H, Sangwan M and P. Synthesis and Characterization of MnO_2 Nanoparticles using Co-precipitation Technique. *J Chem Chem En*. 2013; 3(3): 155.
216. Ali A, Zafar H, Zia M, ul Haq I, Phull AR, Ali JS, Hussain A. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnol Sci Appl*. 2016; 9: 49.
217. Kim DK, Mikhaylova M, Zhang Y, Muhammed M. Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chem Mat*. 2003; 15(8): 1617.
218. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Trans Magn*. 1981; 17(2): 1247.
219. Hasany S, Ahmed I, Rajan J, Rehman A. Systematic review of the preparation techniques of iron oxide magnetic nanoparticles. *Nanosci Nanotechnol*. 2012; 2(6): 148.
220. Mizukoshi Y, Shuto T, Masahashi N, Tanabe S. Preparation of superparamagnetic magnetite nanoparticles by reverse precipitation method: Contribution of sonochemically generated oxidants. *Ultrason Sonochem*. 2009; 16: 525.

221. Nedkov I, Merodiiska T, Slavov L, Vandenberghe RE, Kusano Y, Takada J. Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by co-precipitation. *J Magn Magn Mater*. 2006; 300: 358.
222. Maity D, Agrawal D. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *J Magn Magn Mater*. 2007; 308(1): 46.
223. Qu S, Yang H, Ren D, Kan S, Zou G, Li D, Li M. Magnetite nanoparticles prepared by precipitation from partially reduced ferric chloride aqueous solutions. *J Colloid Interface Sci*. 1999; 215: 190.
224. Ardizzone S, Formaro L. Temperature induced phase transformation of metastable $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in the presence of ferrous ions. *Mat ChemPhys*. 1983; 8: 125.
225. Sarel S, Avramovic S, Risarn G, Bauminger ER, Feiner I, Nowik I, Williams R, Hughes NP. A novel ferromagnetic inorganic-organic host-guest system. Synthesis of crystalline small magnetite particles complexed with bis(pyridoxylidenehydrazino)phthalazine (DPDHP) at ambient temperature and neutral pH. *Inorg Chem*. 1989; 28: 4183.
226. Hu D, Wang Y, Song Q. Weakly magnetic field-assisted synthesis of magnetite nano-particles in oxidative co-precipitation. *Particuology*. 2009; 7: 363.
227. Ueda M, Shimada S, Inaga M. Low temperature synthesis of zinc ferrite using hydrazine monohydrate, *J. Eur. Ceram Soc*. 1996; 16: 685.
228. Legodi MA, Waal de D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes Pigm*. 2007; 74: 161.
229. Sanders JP, Gallagher PK. Kinetics of the oxidation of magnetite using simultaneous TG/DSC. *J Therm Anal Calorim*. 2003; 72: 777.
230. Fajaro F, Setyawan H, Nur A, Lenggono IW. Thermal stability of silica-coated magnetite nanoparticles prepared by an electrochemical method. *Adv Powder Technol*. 2013; 24: 507.
231. Szostko BK, Wykowska U, Satula D, Nordblad P. Thermal treatment of magnetite nanoparticle., *Beilstein J Nanotechnol*. 2015; 6: 1385.
232. Sanders JP, Gallagher P.K. Thermomagnetic evidence of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as an intermediate in the oxidation of magnetite. *Thermoch Acta*. 2003; 406: 241.
233. Haneda K, Morrish AH. Magnetite to maghemite transformation in ultrafine particles. *Colloque Cl, supplhettt au no 4*. 1977;38:Cl-321. <http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1977166>
234. Kim W, Suh CY, Cho SW, Roh KM, Kwon H, Song K, Shon IJ. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. *Talanta*. 2012; 94: 348.
235. Mahadevan S, Gnanaprakash G, Philip J, Rao BPC, Jayakumar T. X-ray diffraction-based characterization of magnetite nanoparticles in presence of goethite and correlation with magnetic properties. *Physica E*. 2007; 39: 20.
236. Gorski CA, Scherer MM. Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review. *Am Mineral*. 2010; 95: 1017.
237. Gotic M, Košec G, Music S. Study of the reduction and reoxidation of substoichiometric magnetite. *J Mol Struct*. 2009; 924(926): 347.
238. Namduri H, Nasrazadani S. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. *Corros Sci*. 2008; 50: 2493.
239. Daou TJ, Pourroy G, Colin SB, Greneche JM, Ulhaq-Bouillet C, Legare P, Bernhardt P, Leuvrey C, Rogez G. Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chem Mater*. 2006; 18: 4399.
240. Olowe AA, Génin JMR. The mechanism of oxidation of ferrous hydroxide in sulphated aqueous media: Importance of the initial ratio of the reactants. *Corros Sci*. 1991; 32: 965.

241. Refait Ph, Génin JMR. The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and pourbaix diagrams of green rust one. *Corros Sci.* 1993; 34: 797.
242. Alicilar A, Meriç G, Akkurt F, Şendil O. Air oxidation of ferrous iron in water. *J Int Environ Appl Sci.* 2008; 3(5): 409.
243. Morgan B, Lahav O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution—basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere.* 2007; 68: 2080.
244. Ye X, Lin D, Jiao Z, Zhang L. The thermal stability of nanocrystalline maghemite Fe₂O₃. *J Phys D: Appl Phys.* 1998; 31: 2739.
245. Fan H, Song B, Li Q. Thermal behavior of goethite during transformation to hematite. *Mater Chem Phys* 2006; 98: 148.
246. Ishii M, Nakahira M. Infrared absorption spectra and cation distribution in (Mn,Fe)₃O₄. *Solid State Commun.* 1972; 11: 209.
247. Cambier P. Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size: i. interpretation of oh and lattice vibration frequencies. *Clay Minerals.* 1986; 21: 191.
248. de Aragão BJG, Messaddeq Y. Peak Separation by derivative spectroscopy applied to FT-IR analysis of hydrolized silica. *J Braz Chem Soc.* 2008; 19(8): 1582.
249. Stancik AL, Brauns EB. A simple asymmetric lineshape for fitting infrared absorption spectra. *Vib Spectrosc.* 2008; 47: 66.
250. Shariful Islam MD, Kusumoto Y, Kurawaki J, Abdulla-al-Mamun MD, Manaka H. A comparative study on heat dissipation, morphological and magnetic properties of hyperthermia suitable nanoparticles prepared by co-precipitation and hydrothermal methods. *Bull Mater Sci.* 2012; 35(7): 1047.
251. Karaagac O, Bilir B, Kockar H. Superparamagnetic cobalt ferrite nanoparticles: effect of temperature and base concentration. *J Supercond Nov Magn.* 2015; 28: 1021.
252. Kharisov BI, Dias HVR, Kharissova OV. Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arab J Chem.* 2014. DOI: 10.1016 / j.arabjc.2014.10.049
253. Reddy DH, Lee SM. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2013; 201(202): 68.
254. Mehta D, Mazumdar S, Singh SK. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater. *J Process Water Eng.* 2015; 7: 244- 265.
255. Odio OF. și Reguera E, Nanostructured Spinel Ferrites: Sinteza, Funcționalizarea, Nanomagnetismul și Aplicațiile de Mediu, [http : //dx.doi.org/10.5772/67513](http://dx.doi.org/10.5772/67513), accesat 17.08.2017
256. Ding Z, Wang W, Zhang Y, Li F, Liu JP. Synthesis, characterization and adsorption capability for Congo red of CoFe₂O₄ ferrite nanoparticles, *J Alloys Compd.* 2015; 640: 362.
257. Hua M, Zhang S, Pan B, Zhang W, Lv L, Zhang Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides. *J Hazard Mater.* 2012; 211(212): 317.
258. Gómez-Pastora J, Bringas E, Ortiz I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chem Eng J.* 2014; 256: 187.
259. Yang Q, Choi H, Al-Abed SR, Dionysiou DD. Iron–cobalt mixed oxide nanocatalysts: Heterogeneous peroxymonosulfate activation, cobalt leaching, and ferromagnetic properties for environmental applications. *Appl Catal. B.* 2009; 88: 462.
260. Jumeri FA, Lim HN, Ariffin SN, Huang NM, Teo PS, Fatin SO, Chia CH, Harrison I. Microwave synthesis of magnetically separable ZnFe₂O₄-reduced graphene oxide for wastewater treatment. *Ceram Int.* 2014; 40: 7057.
261. Litter MI, Quici N, Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Recent Patents on Engineering.* 2010; 4: 217.

262. Sol s TV, Vigon P, Iva rez S, Marb n G, Fuertes AB. Manganese ferrite nanoparticles synthesized through a nanocasting route as a highly active Fenton catalyst. *Catal. Commun.* 2007; 8:2037.
263. Mahmoodi D N. Synthesis of amine-functionalized magnetic ferrite nanoparticle and its dye removal ability. *J Environ Eng.* 2013; 139(11): 1382.
264. Mahmoodi NM, Arabloo M, Abdi J. Laccase immobilized manganese ferrite nanoparticle: Synthesis and LSSVM intelligent modeling of decolorization, *Water Res.* 2014; 67: 216 .
265. Yao Y, Cai Y, Lu F, Wei F, Wang X, Wang S. Magnetic recoverable MnFe_2O_4 and MnFe_2O_4 -graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants. *J Hazard Mater.* 2014; 270: 61.
266. Han A, Liao J, Ye M, Li Y, Peng X. Preparation of Nano- MnFe_2O_4 and its catalytic performance of thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Chin J Chem Eng.* 2011; 19(6): 1047.
267. Chakraborty H, Chabri S, Bhowmik N. Electromagnetic interference reflectivity of nanostructured manganese ferrite reinforced polypyrrole composites. *Trans. Electr. Electron. Mater.* 2013; 14(6): 295.
268. Gabal MA, Ata-Allah SS. Concerning the cation distribution in MnFe_2O_4 synthesized through the thermal decomposition of oxalates. *J Phys Chem Solids.* 2004; 65(5): 995.
269. Naumov S. Hysteresis Phenomena in Mesoporous Materials. Universität Leipzig, Dissertation, 2009; 19 http://www.uni-leipzig.de/~gfp/sites/default/files/27-dr._sergej_naumov/dissertation.pdf
270. Nalbandian L, Delimitis A, Zaspalis VT, Deliyanni EA, Bakoyannakis DN, Peleka EN. Hydrothermally prepared nanocrystalline Mn–Zn ferrites: Synthesis and characterization. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008; 114: 465.
271. Negrea A, Lupa L, Ciopec M, Lazau R, Muntean C, Negrea P. Adsorption of As(III) Ions onto Iron-containing Waste Sludge. *Adsorpt Sci Technol.* 2010; 28(6): 467.
272. Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. *Chem Eng J.* 2013; 224: 10.
273. Wang Y, Indrawirawan S, Duan X, Sun H, Ang HM, Tadé MO, Wang S. New insights into heterogeneous generation and evolution processes of sulfate radicals for phenol degradation over one-dimensional $\alpha\text{-MnO}_2$ nanostructures. *Chem Eng J.* 2015; 266: 12.
274. Govindan K, Raja M, Michael N, James EJ. Degradation of pentachlorophenol by hydroxyl radicals and sulfate radicals using electrochemical activation of peroxomonosulfate, peroxodisulfate and hydrogen peroxide. *J Hazard Mater.* 2014; 272: 42.
275. Deliyanni EA, Matis KA. Sorption of Cd ions onto akaganéite-type nanocrystals. *Sep Purif Technol.* 2005; 45: 96.
276. Negrea A, Muntean C, Botnarescu I, Ciopec M, Motoc M. Effect of matrix solution on As(V) adsorption onto iron-containing materials. pH and kinetic studies. *Rev Chim. (Bucharest)* 2013; 64: 397.
277. Suhotyna AM. *Spravochnyk po elektrokhimii*. Ed. Leningrad: Khimiya. 1981.
278. Harvey D. *Chimie analitică modernă*. McGraw-Hill 2000.
279. Saputra E, Muhammad S, Sun HQ, Ang HM, Tadé MO, Wang SB. A comparative study of spinel structured Mn_3O_4 , Co_3O_4 and Fe_3O_4 nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions. *J Colloid Interface Sci.* 2013; 407: 467.
280. Karaca S, Gurses A, Ac ky ld z M, Ejder M. Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon, *Micropor Mesopor Mat.* 2008; 115: 376.
281. Kannan C, Muthuraja K, Devi MR. Hazardous dyes removal from aqueous solution over mesoporous aluminophosphate with textural porosity by adsorption. *J Hazard Mater.* 2013; 244: 10.

282. Chong KY, Chia CH, Zakaria S, Sajab MS. Vaterite calcium carbonate for the adsorption of Congo red from aqueous solution. *J Environ Chem Eng.* 2014; 2: 2156.
283. Vijayakumar G, Tamilarasan R, Dharmendirakumar M. Adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. *J Mat Environ Sc.* 2012; 3: 157.
284. Donia AM, Atia AA, Al-amrani WA, El-Nahas AM. Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behavior from aqueous solution by amine modified silica. *J Hazard Mater.* 2009; 161: 1544.
285. Sharma P, Kaur H, Sharma M, Sahore V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environ Monit Assess.* 2011; 183: 151.
286. Tang SCN, Lo IMC. Review magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications. *Water Res.* 2013; 47: 2613.
287. Kyzas K, Lazaridis G Z, Kostoglou, NKM. Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling. *Chem Eng J.* 2014; 248: 327.
288. Yang G, Tang L, Zeng G, Cai Y, Tang J, Pang Y, Zhou Y, Liu Y, Wang J, Zhang S, Xiong W. Simultaneous removal of lead and phenol contamination from water by nitrogen-functionalized magnetic ordered mesoporous carbon. *Chem. Eng. J.* 2015; 259: 854.
289. Qiu B, Gu X, Yan X, Guo J, Wang Y, Sun D, Wang Q, Khan M, Zhang X, Weeks BL, Young DP, Guo Z, Wei S. Cellulose derived magnetic mesoporous carbon nanocomposites with enhanced hexavalent chromium removal. *J Mater Chem A.* 2014; 2: 17454.
290. Qiu B, Wang Y, Sun D, Wang Q, Zhang X, Weeks BL, O'Connor R, Huang X, Wei S, Guo Z. Cr(VI) removal by magnetic carbon nanocomposites derived from cellulose at different carbonization temperatures. *J Mater Chim A.* 2015; 3: 9817.
291. Zhu HY, Jiang R, Fu YQ, Jiang JH, Xiao L. Preparation, characterization and dye adsorption properties of Y-Fe₂O₃/SiO₂/chitosan composite, *Appl Surf Sci* 2011; 258: 1337.
292. Ai L, Zhang C, Chen Z. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. *J Hazard Mater.* 2011; 192: 1515.
293. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *J Hazard Mater.* 2009; 168: 806.
294. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 1999; 34: 451.
295. Giri SK, Das NN, Pradhan GC. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloid Surface A.* 2011; 389: 43.
296. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J.* 2010; 156: 2.
297. Hamdaoui O, Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two-parameters. *J Hazard Mater* 2007; 147: 401.
298. Fungaro DA, Magdalena CP. Counterion effects on the adsorption of Acid Orange 8 from aqueous solution onto HDTMA-modified nanozeolite from fly ash. *Environ Ecol Res.* 2014; 2: 97.
299. Andjelkovic I, Manojlovic D, Skrivanj S, Pavlovic BM, Amaizah NR, Roglic G. As(III) and As(V) Sorption on MnO₂ Synthesized by mechano-chemical reaction from aqueous phase. *Int J Environ Res.* 2013; 7: 395.
300. Yao S, Liu Z, Shi Z, Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto iron oxide/activated carbon magnetic composite. *J Environ Health Sci Eng.* 2014; 12: 58.

301. Man ID, Srivastava VC, Agarwall NK. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto gaggasse fly ash–kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes Pigments*. 2006; 69: 210.
302. Gong JL, Wang B, Zeng GM, Yang CP, Niu CG, Niu QY, Zhou WJ, Liang Y. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *J Hazard Mater*. 2009; 164: 1517.
303. Wu D, Zheng P, Chang P.R, Ma X. Preparation and characterization of magnetic rectorite/iron oxide nanocomposites and its application for the removal of the dyes. *Chem Eng J*. 2011; 174: 489.