

MATERIALE CU PROPRIETĂȚI CONTROLATE PE BAZĂ DE NANOPARTICULE MAGNETICE UTILIZATE ÎN TERAPIA CANCERULUI ȘI ÎN PROTECȚIA MEDIULUI

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnica Timișoara

în domeniul de doctorat INGINERIE CHIMICĂ

Conducător științific,

Prof.univ.dr.ing. Cornelia PĂCURARIU

Autor,

ing. Diana-Aylin CĂPRARU (căs. SCHULZE)

Ianuarie 2023

CUPRINS

LISTA CU TABELE.....	7
LISTA CU FIGURI.....	9
INTRODUCERE.....	14
I. Studiu Teoretic.....	18
I.1. Importanța nanoparticulelor de oxizi de fier.....	18
I.2. Proprietăți ale nanoparticulelor de oxizi de fier.....	20
I.3. Metode de sinteză – avantaje și dezavantaje.....	23
I.3.1. Metoda co-precipitării.....	25
I.3.2. Metoda hidrotermală/solvotermală.....	27
I.3.3. Metoda microemulsiei.....	29
I.3.4. Metoda sonochimică.....	31
I.3.5. Metoda descompunerii termice.....	33
I.3.6. Metoda depunerii electrochimice.....	35
I.3.7. Metoda sol-gel.....	36
I.3.8. Metoda combustiei.....	38
I.4. Acoperirea, stabilizarea și funcționalizarea nanoparticulelor magnetice.....	40
I.5. Aplicații.....	43
I.5.1. Aplicații în domeniul biomedical.....	44
I.5.2. Aplicații în domeniul protecției mediului.....	46
II. Determinări experimentale.....	48
II.1. Sinteza prin metoda combustiei din soluție a unor nanoparticule magnetice de oxid de fier cu proprietăți controlate.....	50
II.1.1. Influența tipului de combustibil și a atmosferei de reacție asupra proprietăților oxizilor de fier.....	50
II.1.1.1. Mod de preparare.....	50
II.1.1.2. Caracterizarea probelor.....	52
II.1.1.3. Rezultate și discuții.....	53
II.1.1.4. Concluzii.....	68
II.1.2. Influența raportului molar oxidant/combustibil asupra proprietăților oxizilor de fier.....	69
II.1.2.1. Mod de preparare.....	69
II.1.2.2. Caracterizarea probelor.....	70
II.1.2.3. Rezultate și discuții.....	70
II.1.2.4. Concluzii.....	77
II.1.3. Influența modului de inițiere a reacției de combustie asupra proprietăților oxizilor de fier.....	78
II.1.3.1. Mod de preparare.....	78
II.1.3.2. Caracterizarea probelor.....	80
II.1.3.3. Rezultate și discuții.....	80
II.1.3.4. Concluzii.....	90
II.1.4. Influența carbonului rezidual asupra proprietăților oxizilor de fier și îndepărtarea acestuia prin tratare cu apă oxigenată.....	90
II.1.4.1. Dizolvarea selectivă a oxidului de fier.....	91
II.1.4.2. Eliminarea carbonului rezidual.....	93
II.1.4.2.1. Mod de preparare.....	93
II.1.4.2.2. Caracterizarea probelor.....	94
II.1.4.2.3. Rezultate și discuții.....	95
II.1.4.2.4. Concluzii.....	104

II.1.5. Sinteza unor suspensii coloidale cu proprietăți magnetice și aplicabilitatea lor în domeniul biomedical.....	105
II.1.5.1. Modul de preparare și caracterizarea suspensiilor coloidale.....	106
II.1.5.2. Aplicații ale suspensiilor coloidale în domeniul biomedical.....	114
II.1.5.3. Concluzii.....	123
II.1.6. Sinteza nanocompozitului Fe ₃ O ₄ /Ag/C cu proprietăți magnetice și utilizarea sa în domeniul protecției mediului.....	125
II.1.6.1. Sinteza nanocompozitului Fe ₃ O ₄ /Ag/C cu proprietăți magnetice.....	126
II.1.6.1.1. Mod de preparare.....	126
II.1.6.1.2. Caracterizarea nanocompozitului Fe ₃ O ₄ /Ag/C.....	129
II.1.6.1.3. Rezultate și discuții	131
II.1.6.2. Utilizarea nanocompozitului Fe ₃ O ₄ /Ag/C ca adsorbant.....	139
II.1.6.2.1. Influența pH-ului inițial.....	139
II.1.6.2.2. Influența dozei de adsorbant.....	141
II.1.6.2.3. Influența concentrației inițiale de colorant.....	143
II.1.6.2.4. Studii cinetice în sisteme unice și multiple.....	146
II.1.6.2.5. Izoterme de adsorbție în sisteme unice.....	147
II.1.6.3. Concluzii.....	151
II.2. Sinteza prin metoda solvotermală a feritei de mangan și a unor materiale hibride ferită de mangan/ polianilină. Proprietăți electrice și magnetice.....	153
II.2.1. Mod de lucru.....	154
II.2.1.1. Materii prime.....	154
II.2.1.2. Sinteza feritei de mangan, MnFe ₂ O ₄	154
II.2.1.3. Sinteza materialelor hibride MnFe ₂ O ₄ /PANI.....	155
II.2.2. Rezultate și discuții.....	156
II.2.3. Concluzii.....	171
II.3. Concluzii generale.....	173
Contribuții originale.....	179
BIBLIOGRAFIE.....	182
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PUBLICATE.....	211
LISTA LUCRĂRILOR COMUNICATE LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE.....	212
BREVETE	214

INTRODUCERE

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

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

- Studiul influenței naturii combustibilului și a condițiilor de desfășurare a reacției de combustie asupra caracteristicilor nanoparticulelor de oxizi de fier.
- Studiul influenței carbonului rezidual asupra proprietăților pulberilor de oxizi de fier sintetizate.
- Stabilirea condițiilor optime de obținere a suspensiilor coloidale pornind de la nanoparticule magnetice de oxizi de fier sintetizate prin metoda combustiei în vederea potențialei aplicabilități a acestora în domeniul biomedical.
- Studiul capacității de adsorbție a unui nanocompozit de tipul $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ obținut prin reacția de combustie.
- Studiul influenței naturii agentului tensioactiv asupra proprietăților pulberii de MnFe_2O_4 și a materialelor hibride de tipul $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ obținute prin metoda solvotermală.

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

- S-au sintetizat nanoparticule de oxizi de fier prin procedeul combustiei din soluție, urmărind influența naturii combustibilului și a raportului molar oxidant-combustibil asupra proprietăților nanoparticulelor de oxizi de fier.
- S-au sintetizat și caracterizat nanoparticule de oxizi de fier prin metoda combustiei folosind comparativ, inițierea reacției convențional, pe un cuib electric și respectiv inițierea cu microunde.
- S-a investigat influența carbonului rezidual asupra proprietăților oxizilor de fier și îndepărtarea acestuia prin tratare cu apă oxigenată.
- S-au obținut și caracterizat suspensii coloidale magnetice utilizând diferiți agenți tensioactivi și medii de dispersie.
- S-au caracterizat suspensiile coloidale și s-a evaluat potențiala lor utilizare în aplicații biomedicale.
- S-a sintetizat și caracterizat nanocompozitul de tipul $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ prin metoda combustiei.
- S-a testat capacitatea de adsorbție a nanocompozitului $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ utilizând trei coloranți în sisteme mono- și multi-component din medii apoase.
- S-au sintetizat și caracterizat MnFe_2O_4 și materiale hibride de tipul $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$, lucrând comparativ cu doi agenți tensioactivi ce nu au mai fost raportați anterior în literatură și s-au evaluat proprietățile lor electrice și magnetice.

I. Studiu Teoretic

I.1. Importanța nanoparticulelor de oxizi de fier

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

Dintre nanomaterialele magnetice se evidențiază magnetita (Fe_3O_4) și/sau maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) datorită caracteristicilor lor remarcabile cum ar fi: superparamagnetismul, valori ale magnetizației de saturație ridicate, temperatură Curie scăzută, susceptibilitate magnetică ridicată precum și biocompatibilitate, ceea ce le face atractive pentru o varietate de aplicații [3, 4].

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

Suprafețele oxizilor de fier sunt înzestrate cu forțe puternice de adsorbție de natură diversă, precum interacțiuni electrostatice, tendințe de schimb de ioni și de asociere de ioni, formațiuni complexe, fiind astfel materiale adecvate pentru îndepărtarea eficientă a poluanților din mediile uzate [6].

I.2. Proprietăți ale nanoparticulelor de oxizi de fier

Caracteristicile nanoparticulelor de oxizi de fier sunt foarte importante deoarece determină aplicațiile de utilizare ale acestora. Domeniile de activitate precum biomedicină, tratarea apelor uzate, stocarea datelor de înaltă densitate, ferrofluide, imagistica prin rezonanță magnetică, bioseparări, catalizatori și materiale pentru electrozi necesită nanomateriale de dimensiuni, forme, caracteristici de suprafață și proprietăți magnetice specifice [7].

Faza cristalografică depinde de exemplu, de starea de oxidare, dimensiunea cristalitelor și parametrii termodinamici precum presiunea și temperatura. Magnetita conține ioni de Fe^{2+} , care se vor oxida chiar și în condiții ambientale la Fe^{3+} , rezultând maghemită. Maghemita se transformă la temperaturi mai mari de 300 °C în hematită, care este cea mai stabilă fază în condiții ambiante [8].

Comportarea magnetică a nanoparticulelor pe bază de oxizi de fier este crucială pentru eficiența lor în diverse aplicații [9].

I.3. Metode de sinteză

Există o corelație între domeniul de utilizare a nanoparticulelor obținute și proprietățile materialului respectiv, iar proprietățile sunt influențate de metoda și condițiile de sinteză aplicată. O metodă de sinteză ideală ar trebui să poată permite ajustarea fiabilă a proprietăților nanoparticulelor oxizilor de fier, cum ar fi distribuția particulelor, controlul dimensiunii, controlul asupra formei, compoziția fazală, cristalinitatea și puritatea, prin controlul asupra unor parametri de sinteză cum sunt: temperatura, pH-ul soluției, viteza de agitare, concentrația reactanților etc. [10].

În literatura de specialitate au fost raportate numeroase metode chimice, fizice și biologice de obținere a nanoparticulelor pe bază de oxizi de fier. De departe, cele mai folosite tehnici sunt cele chimice datorită costului scăzut de producție și a randamentului de producție ridicat [11].

Totuși aceste metode de sinteză prezintă limitări din cauza parametrilor sensibili de lucru, presupun timpi lungi de lucru sau etape adiționale de calcinare, ceea ce conduce la costuri suplimentare.

Prin urmare, dezvoltarea de noi metode de sinteză fiabile este o provocare continuă.

II. Determinări experimentale

Tematica abordată în această teză de doctorat se referă la sinteza unor nanoparticule magnetice, cu proprietăți reglabile, pe bază de oxizi de fier cu scopul utilizării ulterioare a acestora atât în domeniul biomedical, cât și în domeniul tehnologic. Pentru obținerea acestor materiale s-a folosit metoda combustiei din soluție și metoda solvothermală.

Metoda combustiei din soluție implică o reacție redox exotermă, auto-propagată într-un mediu lichid, dintre un agent oxidant și un agent reducător (combustibil). Conform celor mai recente publicații în domeniu [12, 13], metoda combustiei din soluție întrunește toate condițiile impuse unei metode de sinteză fiind eficientă, versatilă, simplă, implicând timp redus de reacție (câteva zeci de secunde), costuri scăzute ale materiilor prime, consum minim de energie (nu este necesară calcinarea ulterioară a produsului de reacție), fiind în același timp prietenoasă cu mediul (produșii secundari de reacție sunt N_2 , H_2O și CO_2 , gaze prietenoase cu mediul).

Versatilitatea ridicată a metodei combustiei din soluție este datorată în principal numărului mare de parametri ce pot fi modificați în scopul obținerii de materiale cu proprietățile necesare utilizării lor ulterioare. Cei mai importanți parametri ce influențează caracteristicile produsului final sunt: tipul de combustibil utilizat, raportul dintre cantitatea de combustibil și cationul metalic, tipul de precursor metalic, condițiile în care are loc reacția (în prezența respectiv absența aerului) sau modul de inițiere a reacției de combustie [14, 15, 16, 17, 12].

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

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

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

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

S-au utilizat opt compuși organici diferiți cu rol de combustibil: glucoză, acid citric, Tween80, hexametilentetramină, acid etilendiaminotetraacetic, trietanolamină, glicină și uree, iar reacțiile de combustie au fost conduse comparativ în prezența aerului, într-o capsulă, respectiv în absența aerului, într-un balon prevăzut cu dop de sticlă cu robinet.

Desfășurarea reacției de combustie în prezența aerului, în capsulă, indiferent de natura combustibilului, permite formarea hematitului, $\alpha-Fe_2O_3$, ca fază dominantă, respectiv a maghemitei, $\gamma-Fe_2O_3$, ca fază secundară. Pulberile de oxizi de fier preparate în atmosferă controlată, în absența aerului, prezintă un amestec între maghemită, $\gamma-Fe_2O_3$, ca fază principală și magnetită, Fe_3O_4 , ca fază secundară, indiferent de tipul combustibilului utilizat.

Hexametilentetramina reprezintă o excepție, în sensul că indiferent de atmosfera de

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

Caracteristicile oxizilor de fier au variat în funcție de natura combustibilului utilizat, dar și în funcție de atmosfera de lucru aleasă. Astfel, suprafețele specifice BET ale pulberilor obținute în absența aerului sunt mai ridicate față de cele obținute în prezența aerului și variază între 1,29 și 134,3 m²/g. Prin prisma valorilor ridicate ale suprafeței specifice BET se remarcă probele preparate în absența aerului, în balon cu ajutorul trietanolaminei (134,3 m²/g), glucozei (86 m²/g) și acidului etilendiaminotetraacetic (78 m²/g).

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

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

S-au utilizat trei compuși organici (glucoză, EDTA sau TEA) pe post de combustibil și s-a lucrat cu exces și deficit de combustibil.

Indiferent de tipul combustibilului utilizat, prezența acestuia în exces contribuie la formarea maghemitei, alături de magnetită. Pe de altă parte, s-a observat că utilizarea unui deficit de combustibil nu asigură formarea γ -Fe₂O₃ sau Fe₃O₄, pulberea rezultată fiind practic amorfă.

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

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

Probele obținute cu exces de combustibil prezintă suprafețe specifice mai mici comparativ cu cele ale probelor obținute cu un raport stoichiometric între azotatul de fier și combustibil. O evoluție similară a fost observată în ceea ce privește proprietățile magnetice.

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

Inițierea reacției de combustie s-a realizat prin încălzirea amestecurilor precursore într-un cuib electric și respectiv într-un cuptor cu microunde. Ca sursă de fier s-a utilizat azotatul feric, iar pe post de combustibil trei reactivi diferiți, respectiv: acidul citric, acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA) și trietanolamina (TEA).

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

S-a remarcat faptul că probele preparate cu acid citric sau EDTA activate în cuptorul cu microunde au dimensiuni mai mici ale cristalitelor comparativ cu probele activate pe cuibul electric (cu excepția TEA).

Suprafețele specifice obținute în urma inițierii cu microunde sunt considerabil mai mici iar valorile magnetizației de saturație mai mari comparativ cu cele obținute în raport

stoichiometric în urma inițierii în cuib electric în cazul utilizării EDTA și respectiv TEA ca și combustibil.

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

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

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

Pornind de la materiile prime azotat de fier și glucoză, EDTA, TEA respectiv trietilentetramină, în urma reacția de combustie condusă în atmosferă privată de aer rezultă o nanopulbere de maghemită care este un amestec de maghemită nanocristalină dispersată într-o matrice de carbon reziduală amorfă de culoare neagră. După aplicarea tratamentului chimic prin adăugare de peroxid de hidrogen, culoarea pulberilor se schimbă din negru în maro, ceea ce este în concordanță cu spectrele de reflexie difuză.

Din analizele termice reiese că după tratarea oxidativă a pulberii preparate cu trietilentetramină, conținutul de carbon scade de la 59,6 % în proba netratată la doar 6,2 % în proba supusă tratamentului cu peroxid de hidrogen.

În urma tratării pulberilor cu peroxid de hidrogen se constată o creștere semnificativă a suprafeței specifice de la 93 m²/g la 191,9 m²/g și a magnetizației de saturație de la 21,6 emu/g la 56,5 emu/g în funcție de natura combustibilului utilizat.

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

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

S-au preparat suspensii coloidale plecând de la nanoparticule magnetice (obținute anterior prin metoda combustiei în diferite condiții), prin stabilizarea cu ajutorul mai multor tipuri de surfactanți (acid oleic, Tween 80, acid citric, SiO₂) care acționează atât prin mecanismul împiedicării sterice cât și/sau prin intermediul repulsiilor electrostatice. Ulterior, particulele stabilizate au fost dispersate în diferite medii de dispersie, precum apă sau soluție salină fosfatică (PBS).

Suspensiile coloidale stabilizate cu acid oleic prezintă stabilitate ridicată, confirmată de valorile negative semnificative ale potențialului Zeta, ce variază între - 42,07 mV și - 87,01 mV, indiferent de mediul de dispersie, apă sau PBS.

Stabilizarea suspensiilor coloidale cu Tween 80 (surfactant neionic) conduce la valori ale potențialului Zeta cuprinse între -11,82 mV și -15,51 mV, mult mai mici comparativ cu cele rezultate în urma stabilizării cu acid oleic ceea ce dovedește că stabilizarea sterică a suspensiilor coloidale cu Tween 80 este mai puțin eficientă în comparație cu stabilizarea electrosterică furnizată de acidul oleic.

Natura mediului de dispersie, apa distilată sau PBS, nu influențează semnificativ stabilitatea suspensiilor coloidale, remarcându-se doar o ușoară scădere a stabilității atunci când se utilizează PBS ca mediu de dispersie.

Indicele de polidispersie (PDI) prezintă valori apropiate de zero ceea ce indică o polidispersie mică, deci o omogenitate dimensională a suspensiilor preparate.

Diametrul hidrodinamic al particulelor prezintă valori cuprinse între 54,1 nm și 145,7 nm ceea ce indică faptul că suspensiile preparate sunt potrivite pentru aplicații biomedicale, luând de asemenea în considerare stabilitatea precum și solubilitatea lor bună în soluții apoase.

Patru dintre suspensiile coloidale preparate în diferite condiții au fost testate în scopul evaluării profilului toxicologic/activității biologice în raport cu celule hepatice tumorale umane respectiv în raport cu celule umane sănătoase de ficat.

Viabilitatea celulelor tumorale nu este afectată, indiferent de suspensia coloidală testată și de concentrația utilizată, în timp ce în cazul celulelor sănătoase se observă o scădere a viabilității celulare începând de la concentrația de 20 $\mu\text{g/mL}$.

A fost observat un fenomen rar, de enucleere la celulele tumorale, dar și la cele sănătoase în cazul suspensiilor stabilizate cu Tween 80 în timp ce în cazul suspensiei stabilizate cu acid oleic și dispersată în PBS acest fenomen apare începând cu concentrații mari, de 25 $\mu\text{g/mL}$.

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

II.1.6. Sinteza nanocompozitului $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ cu proprietăți magnetice și utilizarea sa în domeniul protecției mediului

S-a preparat un nanocompozit pe bază de magnetită, argint și carbon ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$) prin metoda combustiei din soluție, cu proprietăți adecvate utilizării acestuia ca adsorbant pentru îndepărtarea coloranților anionici și cationici din sisteme mono- și multi-componente.

Metoda combustiei permite obținerea nanocompozitului $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ cu suprafața specifică de 744,7 m^2/g și susceptibilitatea magnetică de 2,6 emu/g , caracteristici favorabile utilizării acestuia ca adsorbant pentru îndepărtarea coloranților anionici și cationici din sisteme mono- și multi-componente.

S-a stabilit că nanocompozitului $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ prezintă un randament foarte ridicat (>90%) al îndepărtării celor trei coloranți investigați (albastru de metilen, acid oranj 7 și rodamina 6G) din soluții apoase pe întreg intervalul de pH analizat (2,7 - 12,1) și pentru o doză de 1 g/L .

În cazul sistemelor ternare, eficiența eliminării scade pe măsură ce pH-ul crește pentru colorantul anionic (acid oranj 7) și crește pentru coloranții cationici (albastru de metilen și rodamina 6G) datorită interacțiunilor electrostatice, dar diferențele nu sunt semnificative.

Pentru toate sistemele investigate, cinetica de adsorbție poate fi descrisă prin modelul cinetic de pseudo-ordin doi, iar modelul izotermei Sips descrie procesul de adsorbție în sistem unic. Capacitățile de adsorbție maxime estimate au fost 152,62 mg/g , 154,57 mg/g și 168,68 mg/g pentru albastru de metilen, acid oranj 7, respectiv rodamina 6G, care sunt mai mari sau comparabile cu valorile raportate în literatură în cazul utilizării altor nanocompozite magnetice.

Rezultatele obținute au arătat că $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ prezintă atât avantajul unei capacități ridicate de adsorbție pentru coloranții anionici și cationici în soluții apoase cât și cel al separării ușoare a fazelor cu ajutorul unui magnet ceea ce îl recomandă ca alternativă viabilă pentru aplicații în domeniul protecției mediului.

II.2. Sinteza prin metoda solvotermală a feritei de mangan și a unor materiale hibride ferită de mangan/ polianilină. Proprietăți electrice și magnetice

S-a studiat influența naturii agentului tensioactiv asupra proprietăților pulberii de MnFe_2O_4 și a materialelor hibride de tipul $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ obținute prin metoda solvotermală.

Utilizarea surfactanților influențează atât caracteristicile nanopulberilor de ferită, cât și compozitele corespunzătoare cu PANI, cele mai bune rezultate obținându-se în cazul probelor preparate cu Tween 80.

Pulberile de MnFe_2O_4 prezintă o suprafață specifică cuprinsă între 79,8 și 97,1 m^2/g , mult mai mare comparativ cu cea obținută în cazul materialelor hibride $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ cu valori între 21,6 și 34,0 m^2/g . În cazul materialelor hibride $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$, cea mai mare valoare a suprafeței specifice s-a obținut prin utilizarea Tween 80 ca și agent tensioactiv (34,0 m^2/g).

Prezența agenților tensioactivi TBAB și Tween 80 nu modifică semnificativ valoarea magnetizației de saturație nici în cazul MnFe_2O_4 și nici în cazul compozitelor $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$. Magnetizația de saturație a materialelor hibride $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ prezintă valori cuprinse între 15,1 și 19,1 emu/g , ce sunt mult mai mici comparativ cu cele ale MnFe_2O_4 sintetizat în absența respectiv în prezența celor doi agenți tensioactivi, ce variază între 46,8 și 48,4 emu/g .

Conductivitățile electrice ale compozitelor cu PANI au crescut semnificativ, prezentând valori între $15,3 \cdot 10^{-5}$ și $54,5 \cdot 10^{-5}$ S/m , în comparație cu cele ale pulberilor de ferită de mangan ce au valori între $0,588 \cdot 10^{-5}$ și $0,780 \cdot 10^{-5}$ S/m . Cea mai mare valoare a conductivității electrice a fost obținută în cazul compozitului $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$, utilizând Tween 80 ca agent tensioactiv ($54,5 \cdot 10^{-5}$ S/m) care este apropiată de valoarea PANI pur ($61,2 \cdot 10^{-5}$ S/m).

Principalele **contribuții originale** care au rezultat din cercetările experimentale sunt:

- S-a demonstrat versatilitatea metodei combustiei care permite obținerea de particule magnetice de oxid de fier cu suprafața specifică, dimensiuni ale particulelor și proprietăți magnetice ce pot fi dirijate prin natura combustibilului utilizat și prin raportul molar dintre azotatul feric și combustibil.
- S-a folosit pentru prima dată acidul etilendiaminotetraacetic ca și combustibil în reacția de combustie stabilindu-se caracteristicile pulberilor obținute cu un raport stoichiometric respectiv cu exces de combustibil.
- S-a aplicat o metodă inovatoare de eliminare a carbonului rămas pe pulberile magnetice în urma reacției de combustie prin tratarea acestora cu apă oxigenată; această metodă este mai eficientă comparativ cu tratamentul termic al probelor, menționat în literatură, ce are dezavantajul consumului de energie și a modificării compoziției fazale a probelor odată cu creșterea temperaturii.
- S-a demonstrat că pornind de la pulberi magnetice obținute în diferite condiții prin metoda combustiei se pot prepara suspensii coloidale stabile, folosind diferiți surfactanți și diferite medii de dispersie.
- A fost observat un fenomen rar, de enucleere (expulzare a nucleului) în cazul suspensiilor coloidale testate pe celule tumorale și sănătoase umane de ficat; acest comportament oferă posibilitatea unei noi direcții de cercetare privind potențiala utilizare a acestora în terapia cancerului.
- S-a demonstrat că metoda combustiei permite sinteza nanocompozitului $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ cu proprietăți dirijate, ce prezintă atât suprafață specifică mare datorită carbonului cât și proprietăți magnetice datorate magnetitei. Inovația acestui material combină pe de o parte capacitatea excelentă de adsorbție furnizată de cărbunele active, avantajul separării magnetice date de magnetit cu buna activitate catalitică și antibacteriană oferită de argint.
- Nanocompozitul $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ a fost testat pentru prima dată ca adsorbant pentru

îndeprtarea atât a unui colorant anionic (acid oranj 7) cât și a doi coloranți cationici (albastru de metilen și rodamina 6G) din soluții apoase. Rezultatele obținute au demonstrat că $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{C}$ a prezentat o capacitate ridicată de adsorbție a coloranților din sisteme mono- și multi-component, mai mari sau comparabile cu rezultate obținute pentru materiale similare din literatura de specialitate.

- S-a studiat influența a doi agenți tensioactivi ce nu au mai fost raportați anterior în literatură (TBAB și Tween 80) asupra caracteristicilor MnFe_2O_4 și a materialelor hibride de tipul $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ obținute prin metoda solvotermală.
- S-a stabilit că utilizarea Tween 80 ca surfactant în sinteza compozitului $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ a determinat o valoare foarte ridicată a conductivității electrice ($54,5 \cdot 10^{-5}$ S/m) care este apropiată de valoarea polianilinei pure ($61,2 \cdot 10^{-5}$ S/m).

Bibliografie selectivă

1. A.M. Mazrouaa, M.G. Mohamed, M. Fekry, Physical and magnetic properties of iron oxide nanoparticles with a different molar ratio of ferrous and ferric, *Egyptian journal of petroleum*, 28(2), 2019, 165–171.
2. A.I. Argüelles-Pesqueira, N.M. Diéguez-Armenta, A.K. Bobadilla-Valencia, S.K. Nataraj, A. Rosas-Durazo, R. Ezquivel, M.E. Alvarez-Ramos, R. Escudero, P. Guerrero-German, J.A. Lucero-Acuña, P. Zavala-Rivera, Low Intensity Sonosynthesis of Iron Carbide@Iron Oxide Core-Shell Nanoparticles, *Ultrasonics Sonochemistry*, 49, 2018, 303-309.
3. M. Elrouby, N.A. El-Maali, R.A. El-Rahman, A promising electrodeposited iron oxide nanoparticles of very high saturation magnetization and superparamagnetic properties for remediation of polluted water with lead ions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 93, 2018, 379-387.
4. X. Wang, M. Qin, F. Fang, B. Jia, H. Wu, X. Qu, A.A. Volinsky, Solution combustion synthesis of nanostructured iron oxides with controllable morphology, composition and electrochemical performance, *Ceramics International*, 44, 2018, 4237-4247.
5. B.K. Sodipo, A.A. Aziz, Recent advances in synthesis and surface modification of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with silica, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 416, 2016, 275-291.
6. W.K. Biftu, K. Ravindhranath, M. Ramamoorthy, New research trends in the processing and applications of iron-based nanoparticles as adsorbents in water remediation methods, *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 5(12), 2020, 1-12.
7. S.F. Hasany, I. Ahmed, Rajan J, A. Rehman, Systematic Review of the Preparation Techniques of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles, *Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, 2(6), 148-158.
8. A. Ullrich, N. Rölle, S. Horn, From wustite to hematite: thermal transformation of differently sized iron oxide nanoparticles in air, *Journal of Nanoparticle Research*, 21(168), 2019, 1-8.
9. M. Nedyalkova, B. Donkova, J. Romanova, G. Tzvetkov, S. Madurga, V. Simeonov, Iron oxide nanoparticles – In vivo/in vitro biomedical applications and in silico studies, *Advances in Colloid and Interface Science*, 249, 2017, 192-212.
10. N. Ajinkya, X. Yu, P. Kaithal, H. Luo, P. Somani, S. Ramakrishna, Magnetic Iron Oxide Nanoparticle (IONP) Synthesis to Applications: Present and Future, *Materials*, 13(20), 2020, 4644.
11. A. Ali, H. Zafar, M. Zia, I. ul Haq, A.R. Phull, J.S. Ali, A. Hussain, Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles.

- Nanotechnology, Science and Applications, 9, 2016, 49–67.
12. F. Deganello, A.K. Tyagi, Solution combustion synthesis, energy and environment: best parameters for better materials, *Progress in Crystall Growth and Characterization of Materials*, 64, 23-61, 2018.
 13. A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, K.V. Manukyan, Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials, *Chemical Reviews*, 116, 2016, 2314493-14586.
 14. R. Ianoş, A. Tăculescu, C. Păcurariu, I. Lazău, Solution Combustion Synthesis and Characterization of Magnetite, Fe₃O₄, Nanopowders, *Journal of the American Ceramic Society*, 95, 2012, 2236-2240.
 15. S.A. Kulkarni, P.S. Sawadh, P.K. Palei, K.K. Kokate, Effect of synthesis route on the structural, optical and magnetic properties of Fe₃O₄ Nanoparticles, *Ceramics International*, 40, 2014, 1945-1949.
 16. N.M. Deraz, A. Alarifi, Novel processing and magnetic properties of hematite/maghemite nano-particles, *Ceramics International*, 38, 2012, 4049–4055.
 17. A. Manikandan, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, Structural, optical and magnetic properties of porous α -Fe₂O₃ nanostructures prepared by rapid combustion method, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13, 2013, 2986–2992.