



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00497**

(22) Data de depozit: **20/07/2017**

(41) Data publicării cererii:  
**30/01/2019** BOPI nr. **1/2019**

(71) Solicitant:  
• **UNIVERSITATEA" POLITEHNICA"**  
**DIN TIMIȘOARA, PIAȚA VICTORIEI NR.2,**  
**TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:  
• **MUNTEAN CORNELIA-VERONICA,**  
**CALEA SAGULUI NR.83, BL.9, SC.A, AP.21,**  
**TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **STOIA MARCELA ELENA,**  
**STR.ION LUCA BANATEANU NR.16, SC.1,**  
**AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO**

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A FERITEI DE MANGAN**

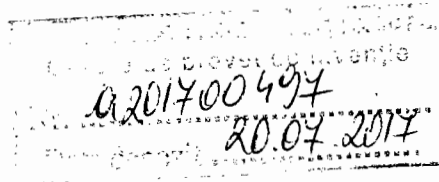
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de preparare a feritei de mangan cu aplicații ca înregistrări magnetice, catalizatori și ferrofluide. Procedeu, conform invenției, constă în dizolvarea sărurilor de Mn(II) și Fe(III) de tip cloruri, sulfați, azotați și acetati, într-un amestec diol-apă, precipitarea ionilor metalici cu un hidroxid alcalin dizolvat într-un amestec diol-apă, în raport 1:4 până la 4:1, urmat de încălzirea amestecului cu regim

controlat până la temperatura de 80...200°C și menținere timp de 2...8 h, sub agitare continuă, rezultând o suspensie de nanoparticule de ferită de mangan magnetică, ca fază unică de tip spinel, având raportul atomic Fe<sup>3+</sup>:Mn<sup>2+</sup> cuprins între 2,2:1 și 1,8:1.

Revendicări: 2  
Figuri: 6





45

## PROCEDEU DE PREPARARE A FERITEI DE MANGAN

Invenția se referă la un procedeu de preparare a feritei de mangan  $MnFe_2O_4$  prin co-precipitarea sărurilor de Mn(II) și Fe(III), cu un hidroxid alcalin, în soluție diol-apă.

În ultimii ani, feritele spinelice cu particule de dimensiuni nanometrice s-au bucurat de o atenție specială datorită aplicațiilor lor tehnologice în înregistrări magnetice, catalizatori și ferrofluide. Nanoparticulele unor astfel de materiale magnetice au caracteristici diferite în comparație cu materialul compact, datorită dimensiunilor lor mici și efectului interacțiunilor magnetice dintre particule [1].

Ferita de mangan este o ferită magnetică cu structură spinelică, cu utilizări în diferite aplicații tehnologice: materiale magnetice, senzori pentru gaze, material adsorbant pentru gaze fierbinți [2, 3]. Particule nanometrice de ferită de mangan sunt folosite pentru aplicații din domeniul protecției mediului: ca material adsorbant pentru diferiți poluanți anorganici și organici [2, 4], catalizator pentru degradarea poluanților [5, 6] sau pentru activarea peroxomonosulfatului și peroxodisulfatului în vederea producerii de radicali sulfat pentru degradarea fenolului și coloranților organici [7-9].

Nanoparticulele de ferite spinelice superparamagnetice cu formula chimică  $XFe_2O_4$  ( $X = Mn, Fe, Co, Ni$ ) sunt folosite în prezent și pentru aplicații medicale, cum ar fi îmbunătățirea contrastului în imagistica prin rezonanță magnetică, ghidarea magnetică a medicamentelor și tratamentul cancerului prin hipertermie [10, 11].

Proprietățile fizice ale feritei de mangan depind de compoziție, morfologia și dimensiunea particulelor, care sunt puternic influențate de metoda de sinteză [12]. Pentru sinteza nanoparticulelor de ferită de mangan au fost dezvoltate mai multe metode: reacții în fază solidă [13, 14], măcinare mecanică [15], descompunerea termică a acetilacetonților metalici [10, 11], metoda hidrotermală [16], co-precipitare [3, 17], combustie [18], metoda sol-gel [19], metoda precursorului citrat [1], descompunerea termică a complexilor de tip carboxilat [7, 8] și în microemulsie [20].

Este cunoscut procedeu de obținere a unor materiale compozite, inclusiv amestecuri de oxizi/hidroxizi de Mn(II) și Fe(III), conform descrierii din brevetul de invenție US 2007/0281854 A1, "Metal oxide/hydroxide materials", prin precipitarea în

44

soluție apoasă a unor săruri solubile acestora (halogenuri, sulfați, azotați etc.) cu soluții apoase de hidroxizi tari (de sodiu și de potasiu). După precipitarea hidroxizilor, apa este îndepărtată prin evaporare la 100-110 °C, în condiții în care hidroxizii metalici sunt/nu sunt transformați în oxizii corespunzători. Reziduul solid de hidroxizi/oxizi metalici este spălat cu apă pentru îndepărtarea sărurilor. Conform brevetului, materialele obținute pot fi utilizate pentru îndepărtarea unor componente toxice din diferite medii sau ca și catalizatori ai unor reacții chimice.

Soluția de mai sus prezintă dezavantajul că evaporarea apei după etapa de precipitare a hidroxizilor metalici împiedică transformarea completă a hidroxizilor în oxizi. În cazul feritei de mangan, feritizarea nu va fi completă și aceasta se va obține în amestec cu hidroxizi de Mn(II) și Fe(III) netransformați.

Este cunoscută soluția de preparare a feritei de mangan din cloruri/azotați de mangan și fier prin precipitare în soluție apoasă cu hidroxid de sodiu, la temperaturi de 10-40 °C conform procedurii descris în brevetele US 8674156 B2, US 2010/0280300 A1 și WO 2009075478 A2, "Mixed manganese ferrite catalysts, method of preparing thereof and method of preparing 1,3-butadiene using thereof", conform căreia precipitatul este spălat cu apă, filtrat și uscat la 70-200 °C, apoi calcinat la 350-800 °C în aer, produsul final fiind un amestec de  $MnFe_2O_4$ ,  $MnFeO_3$  și  $\alpha-Fe_2O_3$ . Acesta este utilizat ca și catalizator pentru prepararea 1,3-butadienei.

Acest procedeu prezintă dezavantajul unei etape suplimentare, de calcinare la temperaturi ridicate, în care are loc oxidarea parțială a Mn(II) la Mn(III).

Este cunoscut procedeul de obținere a feritelor cu compoziția generală  $X(II)_xFe(II)_{1-x}Fe(III)_2O_4$  în care  $X = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$  și  $x = 0-1$ , conform descrierii din brevetele US 4680130, "Preparation of finely divided isotropic ferrite powders having the spinel structure", și EP 0176019 A2, "Verfahren zur Herstellung von feinteiligem isotropen Ferritpulver mit Spinellstruktur", prin care feritele sunt obținute din soluții apoase de hidroxid alcalin și soluții apoase de săruri de X(II), Fe(II) / Fe(III) amestecate sub curent de azot. În următoarea fază de preparare, un curent de gaz conținând oxigen este trecut prin co-precipitatul obținut.

Soluția de mai sus prezintă dezavantajul succesiunii de etape de precipitare în atmosferă de azot și apoi de oxidare a Fe(II) la Fe(III) în atmosferă conținând oxigen. Autorii revendică și un proces de oxidare cu aer la 100-500 °C a feritelor astfel obținute, prin care rezultă ferite cu compoziția generală  $X(II)_xFe(III)_{3-x}O_{4,5-0,5x}$ . Pulberile de ferită

obținute pot fi utilizate ca pigmenți. Acest procedeu prezintă dezavantajul că la temperaturi ridicate Mn(II) poate fi oxidat parțial la Mn(III).

Este cunoscută soluția descrisă în brevetul de invenție US 3840479 "Catalysts preparation", de preparare a unui catalizator în care componenta activă  $XO \cdot Fe_2O_3$  ( $X = Fe, Ni, Co, Zn, Mn$ ) este precipitată pe un suport anorganic. În prima etapă se formează o suspensie conținând suportul anorganic și ionii X(II) și Fe(II). Apoi ionii Fe(II) sunt oxidați treptat la Fe(III) cu ajutorul unui oxidant (ioni azotat sau azotit), la pH 2-6,5 reglat cu o soluție alcalină.

Soluția de mai sus prezintă dezavantajul unui ciclu de fabricație mai lung, cu etapă suplimentară de oxidare a Fe(II) la Fe(III) și cu consum suplimentar de reactivi.

Este cunoscut procedeu de preparare a feritelor cu formulă chimică  $XFe_2O_4$  ( $X = Mg, Zn, Mn$ ) conform brevetului de invenție US 5662879, "Method for preparation of ferrite powders at room temperature" prin dizolvarea sărurilor metalice (sulfati, halogenuri, azotați de X(II) și Fe(II)) în apă deaerată, precipitarea hidroxizilor metalici prin adăugarea unei soluții de amoniac, după care se adaugă unui agent oxidant (peroxid de hidrogen, peroxodisulfat de amoniu, ozon) pentru conversia Fe(II) la Fe(III) și separarea feritei.

Procedeu de mai sus prezintă dezavantajul unui ciclu de fabricație mai lung, cu etapă suplimentară de oxidare a Fe(II) la Fe(III) și cu consum suplimentar de reactivi.

Este cunoscut procedeu de preparare a particulelor monocristaline de ferite spinelice  $XFe_2O_4$ , unde  $X = Co, Mg, Zn, Mn$ , descris în brevetul de invenție US 3822210 "Fine spinel-type ferrite particles featuring high dispersibility and the process of manufacture of same" în care sărurile metalice de X(II) și Fe(II) sunt dizolvate în apă și hidroxizii metalici precipită la adăugarea unei soluții alcaline până la  $pH > 6,5$ . Suspensia rezultată este menținută la o temperatură de 65-80 °C în timp ce se barbotează un gaz oxidant pentru a realiza în același timp agitarea suspensiei dar și oxidarea, după care se separă particulele de ferită din soluție.

Procedeu de mai sus prezintă dezavantajul unui ciclu de fabricație mai lung, cu etapă suplimentară de oxidare a Fe(II) la Fe(III), realizată prin barbotarea unui gaz oxidant.

Este cunoscut procedeu de preparare a unor materiale feromagnetice și utilizarea acestora pentru obținerea unor componente prin compactare sub presiune conform descrierii din brevetul de invenție US 4097392, "Coprecipitation methods and manufacture of soft ferrite materials and cores", prin care feritele se obțin prin dizolvarea în apă a

sărilor de Fe(II) și cel puțin unuia dintre metalele Mn(II), Zn(II), Ni(II), Mg(II), co-precipitarea carbonaților/hidroxizilor acestor metale cu o soluție apoasă de hidroxid și carbonat, fără a converti Fe(II) la Fe(III), separarea și uscarea co-precipitatului, calcinarea co-precipitatului la 500-800 °C pentru eliminarea dioxidului de carbon și oxidarea Fe(II) la Fe(III).

Soluția tehnică de mai sus prezintă dezavantajul că la temperaturi ridicate Mn(II) poate fi oxidat parțial la Mn(III).

Este cunoscut procedeul de preparare a unor ferite de Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Cr, Co, Ni, Zn, Cd și amestecuri ale acestora descris în brevetul de invenție US 3828101 "Method of preparation of ferrite catalysts" care constă în amestecarea unei soluții apoase conținând o sare solubilă de fier și cel puțin o sare a unuia dintre metalele enumerate mai sus cu un agent precipitant, pentru a precipita un component metalic insolubil (oxid, amestec de oxizi sau compuși precursori ai oxizilor) și calcinarea acestuia pentru obținerea feritei. În soluția în care are loc precipitarea este prezent în proporție de 0,1-11 % din masa metalului un compus polihidric solubil cu 3 până la 20 atomi de carbon și cu un raport "grupări hidroxil:atomi de carbon" mai mare de 1:2. Precipitatul obținut este apoi calcinat la 450 °C în atmosferă de azot pentru a se evita oxidarea Mn(II) la Mn(III).

Procedeul de mai sus prezintă dezavantajul unui ciclu de fabricație mai lung, cu etapă suplimentară de tratament termic în atmosferă de azot.

Este cunoscut procedeul de preparare a feritei de mangan utilizată ca și catalizator pentru dehidrogenarea hidrocarburilor conform brevetului de invenție US 3900525 "Manganese ferrite catalyzed oxidative dehydrogenation" prin care ferita de mangan este obținută prin parcurgerea următoarelor faze de fabricație: sărurile solubile de fier și mangan se dizolvă în apă, se adaugă un compus organic polihidric solubil (cu masa moleculară 3000-400000, poliesteri, polieteri, polizaharide) în proporție de 0,1-4% din masa metalului; amestecul se contactează cu un agent de precipitare alcalin, la temperatura de 20-100 °C și presiunea de 0,5-50 atm. Precipitatul gelatinos constituit din compuși insolubili ai manganului și fierului (oxid, amestec de oxizi sau compuși precursori ai oxizilor) este apoi separat de soluție și încălzit pentru a forma ferita de mangan. În acest procedeu, precipitarea are loc în soluție apoasă, compusul polihidric fiind adăugat în proporție mică în scopul măririi vâscozității mediului de reacție și îmbunătățirii procesabilității precipitatului (filtrare și spălare).

41

Procedeul de mai sus prezintă dezavantajul unui ciclu de fabricație lung, cu mai multe etape de fabricație și costuri suplimentare.

Problema tehnică a invenției constă în realizarea unui procedeu pentru obținerea directă a feritei de mangan, fără etape suplimentare de oxidare sau de calcinare, din săruri de Mn(II) și Fe(III), în soluție diol-apă. Exemple de dioli adecvați sunt: propandioli, butandioli, pentandioli și polietilenglicoli lichizi și miscibili cu apa.

Procedeul de preparare a feritei de mangan prin co-precipitare conform invenției elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că produsul final se obține prin dizolvarea sărurilor de Mn(II) și Fe(III) și respectiv a hidroxidului alcalin în soluție diol-apă, în urma regimului termic aplicat fiind obținută ferita de mangan magnetică în suspensie, fără tratamente suplimentare. Sărurile de Mn(II) și Fe(III) care pot fi utilizate pentru aplicarea procedurii conform invenției sunt: cloruri, sulfați, azotați și acetati.

Procedeul de preparare a feritei de mangan, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- ferita se obține direct, prin precipitarea cationilor Mn(II) și Fe(III) urmată de creșterea progresivă a temperaturii suspensiei obținute, fără a fi necesare etape suplimentare de calcinare sau oxidare;
- se folosește ca solvent diol în amestec cu apa pentru a mări vâscozitatea mediului de reacție și pentru obținerea unor precipitate gelatinoase astfel încât procesul de sinteză și proprietățile feritei obținute sunt mai ușor de controlat și se previne agregarea particulelor acesteia în timpul sintezei, la temperaturi mai ridicate;
- utilizarea diolului permite desfășurarea procesului de feritizare la o temperatură mai ridicată, ceea ce conduce la o transformare mai avansată a hidroxizilor metalici în ferită;
- se folosește ca solvent o soluție de diol în apă, prin concentrația căreia se poate controla creșterea particulelor de ferită și care asigură un mediu reducător ce contribuie la menținerea stării de oxidare a manganului.

Se dau, în continuare, două exemple de realizare a invenției, în legătură cu figurile care reprezintă:

- Fig. 1, Spectrul de difracție de raze X al feritei de mangan  $MnFe_2O_4$ , preparată conform exemplului 1;
- Fig. 2, Spectrul EDX al feritei de mangan  $MnFe_2O_4$ , preparată conform exemplului 1;

- Fig. 3, Curba de magnetizare a feritei de mangan  $MnFe_2O_4$ , preparată conform exemplului 1;
- Fig. 4, Spectrul de difracție de raze X al feritei de mangan  $MnFe_2O_4$ , preparată conform exemplului 2;
- Fig. 5, Spectrul EDX al feritei de mangan  $MnFe_2O_4$ , preparată conform exemplului 2;
- Fig. 6, Curba de magnetizare a feritei de mangan  $MnFe_2O_4$ , preparată conform exemplului 2.

Procedeul de preparare a feritei de mangan  $MnFe_2O_4$ , conform invenției, se realizează prin co-precipitarea sărurilor de Mn(II) și Fe(III) cu un hidroxid alcalin, în soluție diol-apă, în condiții de preparare și etape de procesare conform unuia dintre exemplele următoare.

Exemplul 1: se referă la obținerea feritei de mangan utilizând ca solvent un amestec de 1,2-propandiol și apă în raport volumic de 2:3, la temperatura de 95 °C.

- a. 3,2 g  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  și 8,7 g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (raport molar  $Mn^{2+}:Fe^{3+} = 1:2$ ) se dizolvă într-un amestec format din 10 cm<sup>3</sup> 1,2-propandiol și 15 cm<sup>3</sup> apă distilată la temperatura de 50 °C.
- b. 9 g KOH se dizolvă într-un amestec format din 10 cm<sup>3</sup> 1,2-propandiol și 15 cm<sup>3</sup> apă distilată la temperatura de 50 °C.
- c. Soluția de KOH se adaugă treptat (5 cm<sup>3</sup> soluție/min) peste soluția de săruri aflată într-un vas de reacție, cu agitare continuă.
- d. Suspensia vâscoasă brun-închis obținută se încălzește treptat, cu un regim termic de creștere a temperaturii de 2 °C/min, până la o temperatură de 95 °C. Vasul se acoperă pentru a evita evaporarea apei și se continuă agitarea.
- e. În vasul acoperit, suspensia este menținută la temperatură constantă și agitată continuu timp de 4 h.
- f. După răcirea suspensiei, aceasta se așază pe un magnet pentru sedimentarea mai rapidă a fazei solide. Supranatanta se îndepărtează și faza solidă se spală cu alcool etilic absolut. Faza solidă se spală prin decantare cu apă distilată până când în supranatantă nu se mai observă prezența ionului sulfat, ce poate fi pus în evidență prin reacția cu  $BaCl_2$ .
- g. Faza solidă se separă de soluție prin filtrare și se mai spală pe filtru cu alcool etilic absolut.
- h. Faza solidă se usucă în etuvă, apoi se mojarază și se sitează la dimensiunile dorite.

Analiza prin difracție de raze X a produsului obținut a fost realizată cu ajutorul unui difractometru de tip Rigaku Ultima IV (40 kV, 40 mA) utilizând radiația  $\text{CuK}\alpha$ . Spectrul de difracție de raze X este prezentat în Fig. 1. Toate vârfurile (pic-urile) de difracție corespund fazei spinelice  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (fișă ICDD 04-013-6574).

Spectrul EDX al pulberii de ferită de mangan prezentat în Fig. 2 a fost înregistrat cu un microscop electronic de baleiaj FEI QUANTA FEG 250 (tensiune de accelerare 30 kV, distanță de lucru 10 mm). Spectrul arată prezența elementelor din compoziția acesteia: Mn, Fe, O și C. Prezența elementului K se datorează spălării insuficiente a probei. Prin analiza semicantitativă EDX s-a obținut o valoare a raportului masic Fe/Mn de 2,00, apropiată de valoarea teoretică a feritei de mangan (2,03), deci compoziția vizată a fost obținută.

Curba de magnetizare a pulberii de ferită de mangan prezentată în Fig. 3 arată un comportament ferimagnetic, cu o valoare a câmpului coercitiv  $H_c$  de 0,166 kOe, o valoare a magnetizării remanente  $\sigma_r$  de 2,87 emu/g și o valoare a magnetizării de saturație  $\sigma_s$  de 14,9 emu/g.

Exemplul 2: se referă la obținerea feritei de mangan utilizând ca solvent un amestec 1,2-propandiol – apă, raport volume 3:2, la temperatura de 150 °C.

- a. 3,2 g  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  și 8,7 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (raport molar  $\text{Mn}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$ ) se dizolvă într-un amestec format din 15 cm<sup>3</sup> 1,2-propandiol și 10 cm<sup>3</sup> apă distilată; se lucrează la temperatura ambiantă (aproximativ 25 °C).
- b. 9 g KOH se dizolvă într-un amestec format din 15 cm<sup>3</sup> 1,2-propandiol și 10 cm<sup>3</sup> apă distilată; se lucrează la temperatura ambiantă (aproximativ 25 °C).
- c. Soluția de KOH se adaugă treptat (5 cm<sup>3</sup> soluție/min) peste soluția de săruri aflată într-un vas de reacție la temperatura de 25 °C, sub agitare continuă.
- d. Suspensia vâscoasă brun-închis obținută se încălzește treptat, cu un regim termic de creștere a temperaturii de 2°C/min, cu agitare continuă, până la temperatura de 150 °C. După atingerea temperaturii prestabilite, vasul se acoperă pentru a evita evaporarea diolului și se continuă agitarea.
- e. În vasul acoperit, suspensia este menținută la temperatură constantă și agitată continuu timp de 4 h.
- f. După răcirea suspensiei, aceasta se așază pe un magnet pentru sedimentarea mai rapidă a fazei solide. Supranatanta se îndepărtează și faza solidă se spală cu alcool etilic absolut.



Faza solidă se spală prin decantare cu apă distilată până când în supernatantă nu se mai observă prezența ionului sulfat, ce poate fi pus în evidență prin reacția cu  $\text{BaCl}_2$ .

g. Faza solidă se separă de soluție prin filtrare și se mai spală pe filtru cu alcool etilic absolut.

h. Faza solidă se usucă în etuvă apoi se mojarază și se sitează la dimensiunile dorite.

Spectrul de difracție de raze X este prezentat în Fig. 4. Toate vârfurile (pic-urile) de difracție corespund fazei spinelice  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (fișă ICDD 04-013-6574).

Spectrul EDX al pulberii de ferită obținută, prezentat în Fig. 5, arată prezența elementelor din compoziția acesteia: Mn, Fe, O și C. Prezența elementului K se datorează spălării insuficiente a probei. Prin analiza semicantitativă EDX s-a obținut o valoare a raportului masic Fe/Mn de 1,85, apropiată de valoarea teoretică a feritei de mangan (2,03), deci compoziția vizată a fost obținută.

Curba de magnetizare a pulberii de ferită de mangan prezentată în Fig. 6 arată un comportament ferimagnetic, cu o valoare a câmpului coercitiv  $H_c$  de 0,170 kOe, o valoare a magnetizării remanente  $\sigma_r$  de 3,23 emu/g și o valoare a magnetizării de saturație  $\sigma_s$  de 25,7 emu/g.

**REVEDICĂRI**

1. Procedeu de preparare a feritei de mangan prin co-precipitarea sărurilor de Mn(II) și Fe(III), în soluție diol-apă caracterizat prin aceea că sărurile de Mn(II) și Fe(III) sunt dizolvate într-un amestec diol-apă la o temperatură cuprinsă între 20 și 60 °C, hidroxidul alcalin se dizolvă într-un amestec diol-apă la o temperatură cuprinsă între 20 și 60 °C, cele două soluții se amestecă treptat cu o viteză de adăugare de 2 ...10 cm<sup>3</sup>/min, în amestecul obținut raportul volumic diol-apă este de 1:4 până la 4:1, după care amestecul este încălzit treptat, cu o viteză de încălzire de 0,5 ...5 °C/min, până la temperatura de 80 ...200 °C și menținut la această temperatură, cu agitare continuă timp de 2 până la 8 ore, durată de timp la finalul căreia se obține suspensia de nanoparticule de ferită de mangan magnetică, ca fază cristalină unică de tip spinel, având raportul atomic Fe<sup>3+</sup>:Mn<sup>2+</sup> cuprins între 2,2:1 și 1,8:1.
2. Procedeu de preparare a feritei de mangan conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se folosesc cloruri, sulfați, azotați sau acetați de Mn(II) și Fe(III) dizolvați în amestec diol-apă unde diolul poate fi propandiol, butandiol, pentandiol sau polietilenglicol, hidroxidul alcalin este hidroxid de sodiu sau hidroxid de potasiu, în exces de 10 ...40 % față de cantitatea stoechiometric necesară pentru precipitarea ionilor metalici, dizolvat în amestec diol-apă, și raportul dintre ferita de mangan și solvent este de 5 ... 30 mmoli MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/50 cm<sup>3</sup> amestec diol-apă.

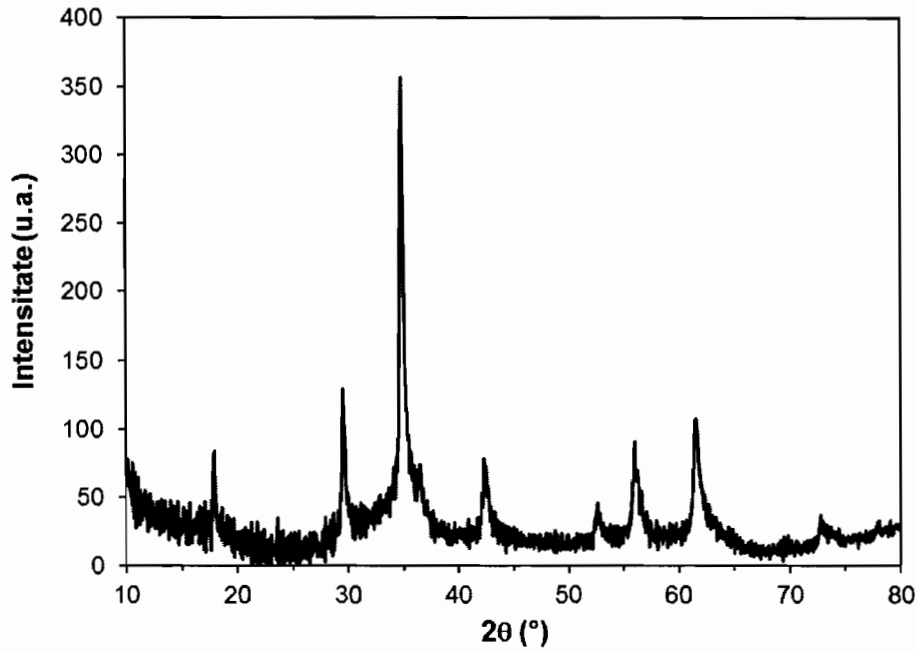


Fig. 1. Spectrul de difracție de raze X al feritei de mangan  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  preparată conform exemplului 1

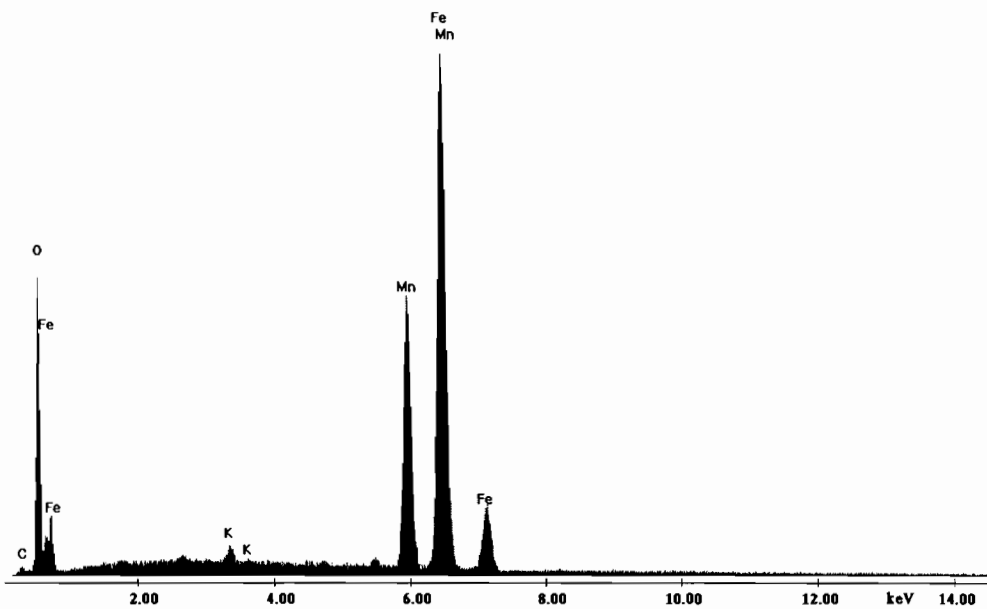


Fig. 2. Spectrul EDX al feritei de mangan  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  preparată conform exemplului 1

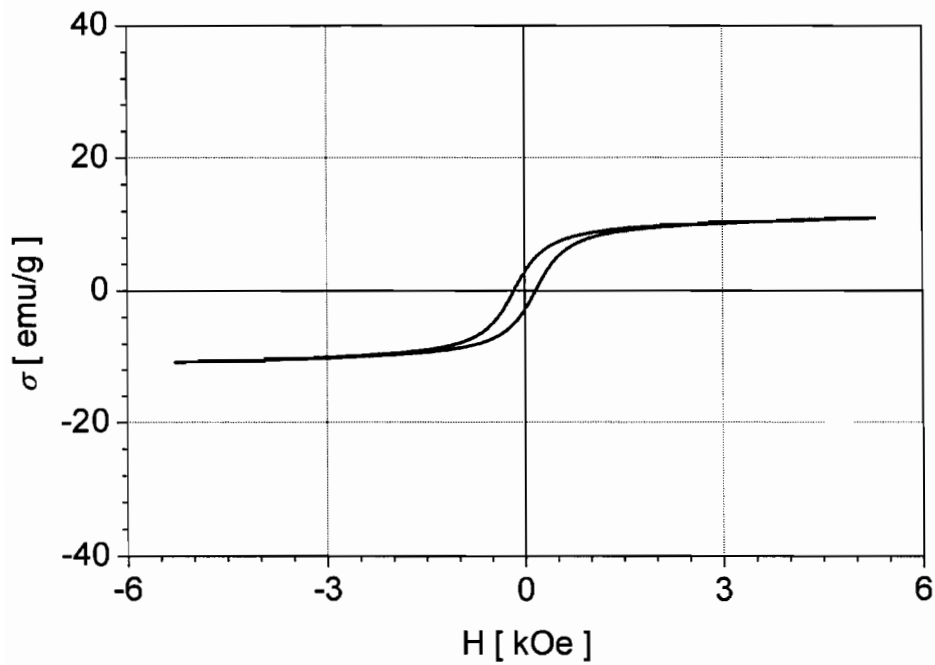


Fig. 3. Curba de magnetizare a feritei de mangan  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  preparată conform exemplului 1

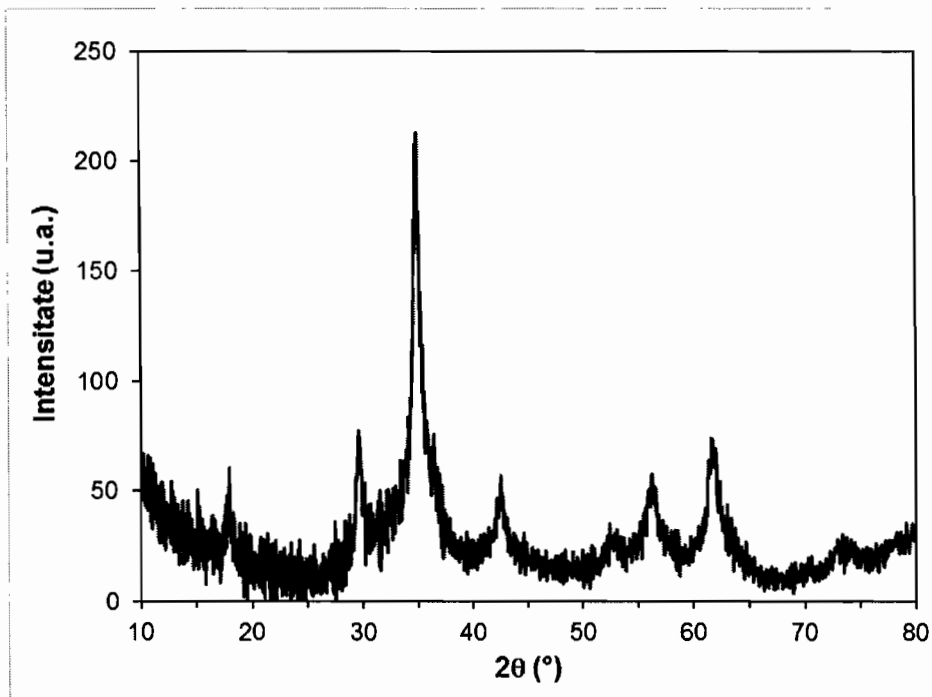


Fig. 4. Spectrul de difracție de raze X al feritei de mangan  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  preparată conform exemplului 2

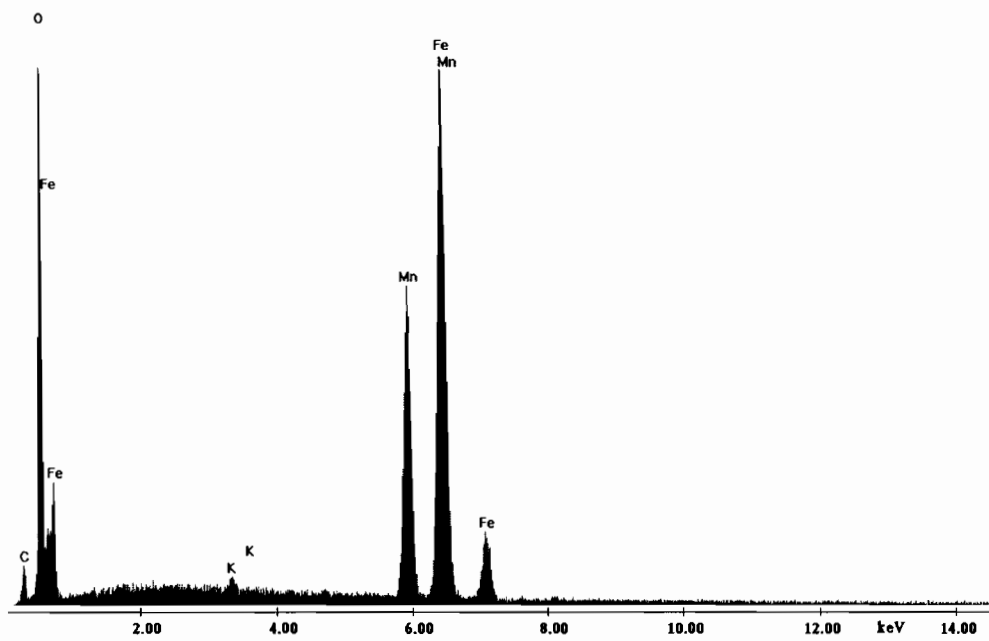


Fig. 5. Spectrul EDX al feritei de mangan  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$   
preparată conform exemplului 2

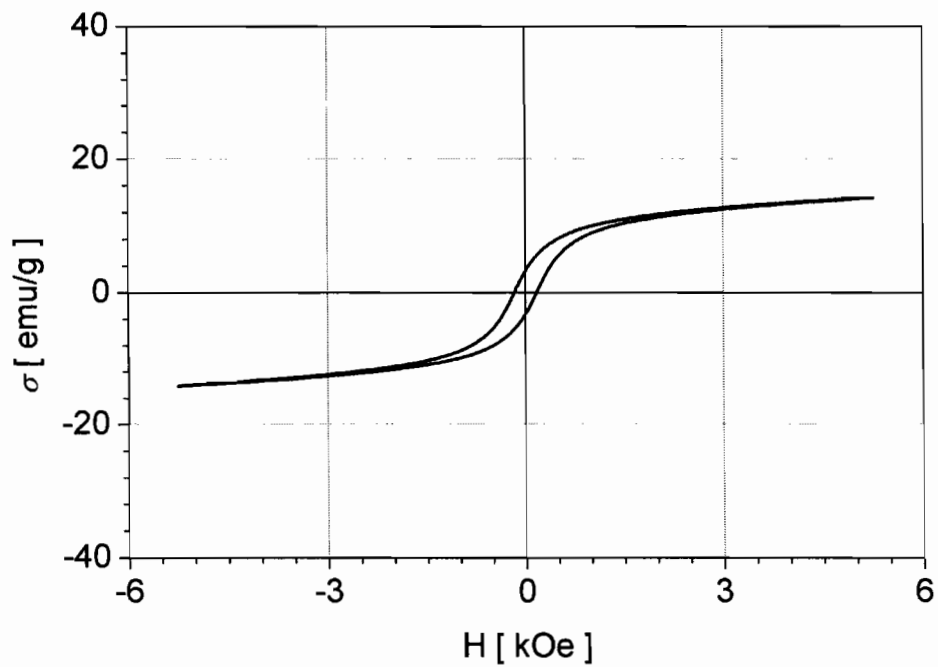


Fig. 6. Curba de magnetizare a feritei de mangan  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$   
preparată conform exemplului 2