



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00802

(22) Data de depozit: 27/11/2019

(41) Data publicării cererii:  
30/06/2020 BOPI nr. 6/2020

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

(72) Inventatori:  
• PĂCURARIU CORNELIA SILVIA,  
STR.SUCEAVA, NR.30, AP.5, TIMIȘOARA,  
TM, RO;

• CĂPRARU AYLIN DIANA, STR.NERA,  
BL.36, SC.A, ET.2, AP.5, LUGOJ, TM, RO;  
• IANOȘ ROBERT GABRIEL,  
STR.AURELIANUS BL.G25, ET.3, AP.302,  
TIMIȘOARA, TM, RO;  
• LAZĂU RADU IOAN, STR.PANSELELOR  
NR.36, TIMIȘOARA, TM, RO

Această publicație include și modificările descrierii,  
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35,  
alin. (20), din HG nr. 547/2008.

(54) METODĂ DE OBTINERE A PULBERILOR DE OXIZI DE FIER,  
 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> CU PROPRIETĂȚI REGLABILE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de obținere a pulberilor de oxizi de fier  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cu proprietăți reglabile, pulberile de oxizi de fier putând fi utilizate pe scară largă în mineralogie, geologie, chimie, medicină, biologie, cataliză, stocarea magnetică a datelor, tratarea apelor, industria pigmentilor, și alte domenii asemenea. Metoda conform invenției pornește de la soluții apoase de azotat de fier și acid etilendiaminotetraacetic în diferite rapoarte molare, 8/3 sau 4/3, în amestec omogen, supuse unui regim de încălzire cu durate de timp diferite, de 15, 38 sau 60 min, într-un balon de sticlă prevăzut cu robinet, deschis pe durata combustiei și închis la finalizarea acesteia, balonul fiind amplasat pe un cuib electric sau în cuptorul cu microunde pentru inițierea și derularea combustiei, pulberile de oxizi de fier astfel obținute având dimensiunea cristalelor cuprinsă între 3...10 nm, suprafața specifică de 12...78 m<sup>2</sup>/g și magnetizația de saturație cuprinsă între 27,9...82,3 emu/g, ele putând fi reglabile în funcție de raportul molar azotat de fier/acid etilendiaminotetraacetic, durata reacțiilor de combustie și modul de inițiere a acestora.

Revendicări inițiale: 4  
Revendicări amendate: 2  
Figuri: 5

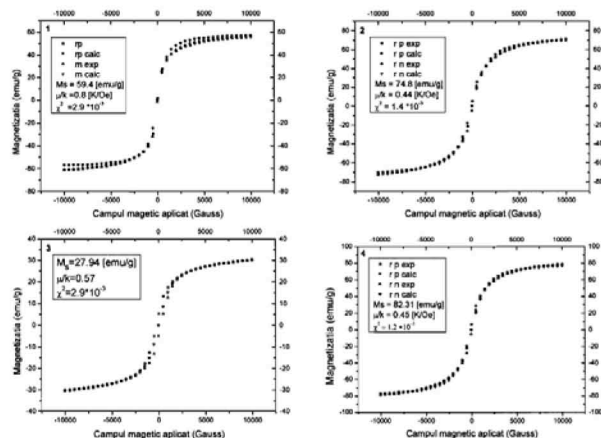
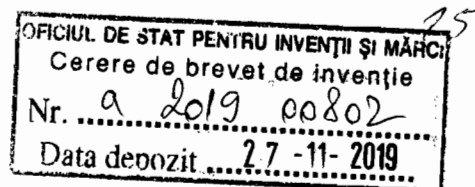


Fig. 5

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## DESCRIEREA INVENȚIEI



### Metodă de obținere a pulberilor de oxizi de fier, $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, cu proprietăți reglabile

Păcurariu Cornelia Silvia, Căpraru Aylin Diana, Ianoș Robert Gabriel, Lazău Radu Ioan

Universitatea Politehnică Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Piața Victoriei nr.

2, Timișoara 300006, România

Oxizii de fier se găsesc în natură sub diferite forme, având caracteristici structurale și ca urmare proprietăți și aplicații practice diferite. Fiind accesibili din abundență, oxizii de fier sunt exploatați pe cale largă în diferite domenii cum ar fi: mineralogie, geologie, chimie, medicină, biologie, cataliză, stocarea magnetică a datelor, tratarea apelor, industria pigmentilor, etc. [1,2].

FeO (wüstit) se găsește din abundență în scoarța terestră (cca. 9 %) și este utilizat în principal ca pigment de culoare neagră. Dintre oxizii fierului care conțin Fe<sup>3+</sup>, hematitul ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) este variația polimorfă cea mai stabilă din punct de vedere termodinamic și practic nu prezintă proprietăți magnetice [3], însă cu toate acestea are aplicații în sudură, industria cosmetică – datorită absorbției ridicate a radiațiilor UV, dar și în protecția anticorozivă, sau ca pigment de culoare roșie [2].

Maghemitul ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) și magnetitul (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sau FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) au o gamă largă de aplicații, datorită proprietăților magnetice. Magnetitul este un mineral ferimagnetic de culoare neagră ce conține atât Fe<sup>2+</sup> cât și Fe<sup>3+</sup>. Maghemitul este un mineral ferimagnetic de culoare brun-roșcat. Proprietățile remarcabile ale maghemitului și magnetitului, în special sub formă de nanoparticule, îi fac versatili pentru o gamă variată de aplicații: biosenzori [1], separare celulară, de proteine sau acizi nucleici [4] senzori de gaz [2], medii de stocare magnetică [5], tonere magnetice [6], ferrofluide cu aplicații în tratarea cancerului și imagistică medicală [7], transport țintit de medicamente sau tratarea osteoporozei [2].

În cadrul acestor aplicații oxizii de fier menționați pot fi utilizați ca atare sau sub forma unor compozite, respectiv funcționalizați. Proprietățile magnetice ale nanoparticulelor de oxizi de fier precum superparamagnetism, coercitivitate ridicată, temperatură Curie scăzută, susceptibilitate magnetică ridicată sunt puternic influențate de caracteristicile nanoparticulelor (dimensiune, formă, suprafață specifică) și derivă din metodele de sinteză utilizate [8].

În acest scop, în ultimul timp, atenția s-a concentrat pe obținerea de nanoparticule de oxizi de fier cu proprietăți avansate specifice folosind diverse metode de sinteză: precipitarea utilizând diferiți precursori [4,9-11], combustie [12], descompunerea termică [7], metoda

*Min. Căpraru Aylin Diana*



hidrotermală/solvotermală [2], dizolvare [6], microemulsie [2], metode sonochimice, electrochimice sau piroliză din fază de vapori [2, 13]. De departe, cea mai populară metodă de sinteză în cazul nanoparticulelor de oxizi de fier rămâne metoda precipitării, însă caracteristicile pulberilor rezultate depind de o multitudine de parametri care trebuie atent controlați: tipul sărurilor utilizate (cloruri, azotați, sulfați, perclorați, etc.), raportul  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ , tăria ionică a mediului, valoarea pH-ului, temperatura, viteza de agitare, timp [13]. În același timp, multe dintre metodele menționate implică materii prime toxice sau scumpe, un consum ridicat de energie, aparatură specializată sau timp îndelungat de sinteză.

În acest context, cererea de brevet prezintă o metodă alternativă de obținere a pulberilor de oxizi de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cu proprietăți reglabile. Metoda propusă se bazează pe reacția de combustie dintre azotatul feric și acidul etilendiaminotetraacetic ce are rolul de combustibil. Metoda descrisă este ușor de reprodus, nu necesită echipamente sofisticate este ieftină și prietenoasă cu mediul.

Materiile prime utilizate în vederea obținerii oxizilor de fier cu proprietăți reglabile,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ , au fost azotatul de fier nonahidrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 404,00 \text{ g/mol}$ , Sigma-Aldrich), acidul etilendiaminotetraacetic - EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ,  $M = 292,24 \text{ g/mol}$ , Merck) și apă distilată.

În continuare sunt descrise patru exemple de realizare a invenției. Tabelul 1 prezintă sintetic compozițiile amestecurilor de materii prime utilizate în vederea obținerii celor patru probe, care diferă între ele prin raportul molar azotat de fier nonahidrat / acid etilendiaminotetraacetic și prin modul de inițiere a reacției de combustie (cuib electric / cuptor cu microunde).

**Tabelul 1.** Compozițiile amestecurilor de materii prime destinate obținerii probelor și modalitatea de inițiere a reacțiilor de combustie.

Nr.	Tehnica de inițiere a reacției	Raport molar $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (g)	$\text{H}_2\text{O}$ (mL)
1.	Cuib electric	8/3	56,5530	15,3431	20
2.	Microunde	8/3	56,5530	15,3431	20
3.	Cuib electric	4/3	56,5530	30,6862	50
4.	Microunde	8/3	56,5530	15,3431	20

Prof. Univ. Dr. Vasile Anghel



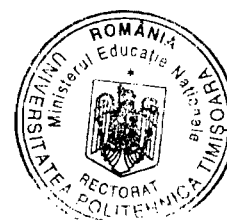
**Exemplul 1.**

56,5530 g de azotat de fier nonahidrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 404,00$  g/mol, Sigma-Aldrich) și 15,3431 g de acid etilendiaminotetraacetic - EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ,  $M = 60,06$  g/mol, Merck) au fost dozate la balanța analitică cu precizia de 0,0001 g. După cântărire, azotatul de fier s-a dizolvat în 20 mL apă distilată, la cald ( $80^\circ\text{C}$ ) și sub agitare magnetică (400 rpm). Peste soluția de azotat de fier astfel preparată s-a adăugat acidul etilendiaminotetraacetic care s-a dizolvat sub agitare termo-magnetică. Soluția omogenă rezultată a fost transvazată într-un balon de 2L, la care s-a atașat un robinet de sticlă setat pe poziția deschis. Ulterior balonul a fost amplasat într-un cuib electric (Fig. 1) preîncălzit la temperatura de aproximativ  $400^\circ\text{C}$ , pentru inițierea reacției de combustie. Procesul de combustie a fost similar unei arderii mocnite, fiind însoțit de degajarea unui volum mare de gaze, care a durat aproximativ 38 de minute. La finalul acestui proces s-a închis robinetul iar balonul a fost îndepărtat de pe cuibul electric. După răcirea naturală a balonului, la temperatura camerei, interiorul balonului a fost inundat cu apă distilată (200 mL). Amestecul grosier rezultat a fost turnat într-o capsulă de porțelan unde a fost inițial mojarat umed, pe un magnet din NdBFe, iar ulterior ultrasonat timp de 10 minute la amplitudine maximă. După ultrasonare, suspensia obținută a fost turnată pe o hârtie de filtru amplasată într-o pâlnie de sticlă și spălată cu 1 L de apă distilată caldă ( $70\text{-}80^\circ\text{C}$ ). Ulterior proba spălată a fost uscată în etuvă timp de 12 de ore la  $110^\circ\text{C}$ . După uscare proba a fost dezaglomerată manual cu ajutorul unui pistil, rezultând o pulbere de culoare maro închis, denumită în continuare **proba 1**.

**Exemplul 2.**

56,5530 g de azotat de fier nonahidrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 404,00$  g/mol, Sigma-Aldrich) și 15,3431 g de acid etilendiaminotetraacetic - EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ,  $M = 60,06$  g/mol, Merck) au fost dozate la balanța analitică cu precizia de 0,0001 g. După cântărire, azotatul de fier s-a dizolvat în 20 mL apă distilată, la cald ( $80^\circ\text{C}$ ) și sub agitare magnetică (400 rpm). Peste soluția de azotat de fier astfel preparată s-a adăugat acidul etilendiaminotetraacetic care s-a dizolvat sub agitare termomagnetică. Soluția omogenă rezultată a fost transvazată într-un balon de 2L, la care s-a atașat un robinet de sticlă setat pe poziția deschis. Ulterior balonul a fost amplasat într-un cuptor cu microunde (Fig. 1) setat la puterea de 800 W, pentru inițierea reacției de combustie. Procesul de combustie a fost similar unei arderii mocnite, fiind însoțit de degajarea unui volum mare de gaze. Proba a fost menținută în cuptorul cu microunde timp de 15 minute. La finalul acestui proces s-a închis robinetul iar balonul a fost scos din cuptorul cu microunde. După răcirea naturală a balonului, la temperatura camerei, interiorul balonului a fost inundat cu

*Luca CAZ*



apă distilată (200 mL). Amestecul grosier rezultat a fost turnat într-o capsulă de porțelan unde a fost inițial mojarat umed, pe un magnet din NdBF<sub>e</sub>, iar ulterior ultrasonat timp de 10 minute la amplitudine maximă. După ultrasonare, suspensia obținută a fost turnată pe o hârtie de filtru amplasată într-o pâlnie de sticlă și spălată cu 1 L de apă distilată caldă (70-80 °C). Ulterior proba spălată a fost uscată în etuvă timp de 12 de ore la 110 °C. După uscare proba a fost dezaglomerată manual cu ajutorul unui pistil, rezultând o pulbere de culoare maro închis, denumită în continuare **proba 2**.

### Exemplul 3.

56,5530 g de azotat de fier nonahidrat (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, M = 404,00 g/mol, Sigma-Aldrich) și 30,6862 g de acid etilendiaminotetraacetic - EDTA (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, M = 60,06 g/mol, Merck) au fost dozate la balanța analitică cu precizia de 0,0001 g. După cântărire, azotatul de fier s-a dizolvat în 50 mL apă distilată, la cald (80 °C) și sub agitare magnetică (400 rpm). Peste soluția de azotat de fier astfel preparată s-a adăugat acidul etilendiaminotetraacetic care s-a dizolvat sub agitare termo-magnetică. Soluția omogenă rezultată a fost transvazată într-un balon de 2L, la care s-a atașat un robinet de sticlă setat pe poziția deschis. Ulterior balonul a fost amplasat într-un cuib electric (Fig. 1) preîncălzit la temperatura de aproximativ 400 °C, pentru inițierea reacției de combustie. Procesul de combustie a fost similar unei arderii mocnite, cu o ușoară incandescență, fiind însoțit de degajarea unui volum mare de gaze. Proba a fost menținută pe cuibul electric timp de 60 minute. La finalul acestui proces s-a închis robinetul iar balonul a fost îndepărtat de pe cuibul electric. După răcirea naturală a balonului, la temperatura camerei, interiorul balonului a fost inundat cu apă distilată (200 mL). Amestecul grosier rezultat a fost turnat într-o capsulă de porțelan unde a fost inițial mojarat umed, pe un magnet din NdBF<sub>e</sub>, iar ulterior ultrasonat timp de 10 minute la amplitudine maximă. După ultrasonare, suspensia obținută a fost turnată pe o hârtie de filtru amplasată într-o pâlnie de sticlă și spălată cu 1 L de apă distilată caldă (70-80 °C). Ulterior proba spălată a fost uscată în etuvă timp de 12 de ore la 110 °C. După uscare proba a fost dezaglomerată manual cu ajutorul unui pistil, rezultând o pulbere de culoare maro închis, denumită în continuare **proba 3**.

### Exemplul 4.

56,5530 g de azotat de fier nonahidrat (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, M = 404,00 g/mol, Sigma-Aldrich) și 15,3431 g de acid etilendiaminotetraacetic - EDTA (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, M = 60,06 g/mol, Merck) au fost dozate la balanța analitică cu precizia de 0,0001 g. După cântărire, azotatul de fier s-a dizolvat în 20 mL apă distilată, la cald (80 °C) și sub agitare magnetică (400 rpm). Peste

*Ilie Căpâșu*



soluția de azotat de fier astfel preparată s-a adăugat acidul etilendiaminotetraacetic care s-a dizolvat sub agitare termomagnetică. Soluția omogenă rezultată a fost transvazată într-un balon de 2L, la care s-a atașat un robinet de sticlă setat pe poziția deschis. Ulterior balonul a fost amplasat într-un cuptor cu microunde (Fig. 1) setat la puterea de 800 W, pentru inițierea reacției de combustie. Procesul de combustie a fost similar unei arderii mocnite, fiind însoțit de degajarea unui volum mare de gaze. Proba a fost menținută în cuptorul cu microunde timp de 60 minute. La finalul acestui proces s-a închis robinetul iar balonul a fost scos din cuptorul cu microunde. După răcirea naturală a balonului, la temperatura camerei, interiorul balonului a fost inundat cu apă distilată (200 mL). Amestecul grosier rezultat a fost turnat într-o capsulă de porțelan unde a fost inițial mojarat umed, pe un magnet din NdBFe, iar ulterior ultrasonat timp de 10 minute la amplitudine maximă. După ultrasonare, suspensia obținută a fost turnată pe o hârtie de filtru amplasată într-o pâlnie de sticlă și spălată cu 1 L de apă distilată caldă (70-80 °C). Ulterior proba spălată a fost uscată în etuvă timp de 12 de ore la 110 °C. După uscare proba a fost dezaglomerată manual cu ajutorul unui pistil, rezultând o pulbere de culoare maro închis, denumită în continuare **proba 4**.

Compoziția fazală a probelor sintetizate s-a stabilit prin difracție de raze X, utilizând un difractometru Rigaku ULTIMA IV, radiația  $\text{CuK}\alpha$ . Dimensiunea medie a cristalitelor,  $D_{\text{RX}}$ , s-a calculat cu metoda Scherrer.

Izotermele de adsorbție-desorbție de azot s-au înregistrat cu un aparat Micromeritics ASAP 2020, la temperatura azotului lichid. În prealabil probele au fost degazate timp de 12 ore, la temperatura de 100 °C și un vid înaintat de 5  $\mu\text{m Hg}$ . Suprafața specifică,  $S$ , a pulberilor s-a calculat prin metoda BET (Brunauer, Emmet, Teller). Volumul cumulativ al porilor,  $V$ , și dimensiunea porilor,  $D$ , s-au calculat din ramura de adsorbție prin metoda BJH (Barrett, Joyner, Halenda).

Comportarea la încălzire a probelor pe intervalul de temperatură 25 – 800 °C s-a studiat prin analiză termică, utilizând un aparat Netzsch STA 449C. Curbele TG și DSC s-au înregistrat la o viteză de încălzire de 10 °C/minut, folosind creuzete de alumină și atmosferă de aer.

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

Spectrele de difracție înregistrate pe pulberile rezultate din reacțiilor de combustie sugerează faptul că fazele cristaline principale sunt maghemit,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și/sau magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fig. 2), ceea ce confirmă posibilitatea preparării acestora prin metoda combustiei. Deoarece

lin CAș. Amey



ambele faze menționate au simetrie cubică, spectrele  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sunt foarte asemănătoare, ceea ce face dificilă decelarea lor strict pe baza spectrelor de difracție cu raze X. Dimensiunea cristalitelor de maghemit/magnetit este de ordinul nanometrilor și variază într-un interval îngust de 3 – 10 nm.

Pe lângă maghemit,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și/sau magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , probele mai pot conține cantități minore de faze precum wuestit ( $\text{FeO}$ ), cementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) sau Fe.

Spre deosebire de proba 2, obținută în cuptorul cu microunde, proba 1, preparată în cuibul electric, prezintă maxime de difracție mai intense, ceea ce sugerează un grad de cristalinitate mai avansat și/sau o proporție mai mare de faze cristaline.

Prelungirea duratei de menținere a probei în cuptorul cu microunde de la 15 minute (proba 2) la 60 minute (proba 4) determină creșterea dimensiunii cristalitelor de la 4 la 9 nm, concomitent cu reducerea suprafeței specifice de la 47 la 30  $\text{m}^2/\text{g}$  și creșterea magnetizației de saturație de la 74,8 la 82,3 emu/g (Tabelul 2).

**Tabelul 2.** Proprietăți ale oxizilor de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , preparați prin metoda combustiei.

Nume probă	Raport molar $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ / $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	Timp (min)	Mod inițiere	DRX (nm)	S ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	V ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	DBJH (nm)	Ms (emu/g)
1.	8 / 3	38	cuib	10	78	0,158	8,4	59,4
2.	8 / 3	15	microunde	4	47	0,083	9,4	74,8
3.	4 / 3	60	cuib	3	12	0,038	16,3	27,9
4.	8 / 3	60	microunde	9	30	0,036	7,6	82,3

Comparativ cu proba 1, utilizarea unui exces de acid etilendiaminotetraacetic (proba 3) permite reducerea dimensiunii cristalitelor de la 10 la 3 nm. În același timp se remarcă o scădere a suprafeței specifice și respectiv a magnetizației de saturație, cel mai probabil datorită prezenței carbonului rezidual provenit din excesul de combustibil utilizat (Tabelul 2).

Prezența carbonului rezidual este confirmată de analizele termice efectuate (Fig. 3). După îndepărtarea umidității remanente, care se realizează până la temperatura de 100 - 150  $^{\circ}\text{C}$ , toate probele prezintă pe curbele TG până la aproximativ 400  $^{\circ}\text{C}$  o pierdere de masă care poate fi asociată cu îndepărtarea carbonului rezidual prin oxidare – proces însoțit de un efect exoterm pe curba DSC. Până la aproximativ 400  $^{\circ}\text{C}$  probele 1, 2 și 4 au o pierdere de masă sub 8 %, în timp ce proba 3 prezintă o pierdere de masă de aproape 25 %, în acord cu cantitatea mai

11/11/2019  
Cămin  
Cămin



mare de acid etilendiaminotetraacetic utilizată. La temperaturi de peste 400 °C probele 1, 2 și 4 prezintă o creștere de masă însoțită de asemenea de un efect exoterm pe curba DSC. Această creștere de masă, mai pronunțată în cazul probelor 2 și 4, s-ar putea explica prin oxidarea reziduurilor de Fe<sup>0</sup> sau Fe<sup>2+</sup> la Fe<sup>3+</sup>. La temperaturi mai mari de 650 °C probele nu suferă transformări vizibile pe curbele TG-DSC.

Probelor obținute prezintă izoterme de adsorbție-desorbție de tip 4 cu histereză H3 (Fig. 4). Din izotermele de adsorbție-desorbție de azot s-a stabilit faptul că pulberile obținute prezintă pori cu dimensiuni în intervalul 7,6 – 16,3 nm, ceea ce le plasează în categoria materialelor mezoporoase. Volumul porilor variază între 0,036 și 0,158 cm<sup>3</sup>/g (Tabelul 2).

Evoluția magnetizației probelor în funcție de câmpul magnetic aplicat (Fig. 5) sugerează faptul că acestea prezintă o comportare foarte apropiată de cea superparamagnetică, cu magnetizații de saturație care variază între 27,9 și 82,3 emu/g. Susceptibilitatea magnetică a probelor obținute este pozitivă în toate cazurile.



Prof. CAȘI ALEXANDRU





**Bibliografie**

1. The iron oxides: Structure, properties, occurrences and uses, R. M. Cornell, U. Schwertmann, Wiley-Vch GmbH&Co, Weinheim, 2003, ISBN: 3-527-30274-3.
2. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review, M. Mohapatra, S. Anand, International Journal of Engineering, Science and Technology 2, 2010, 127-146.
3. Physical and magnetic properties of iron oxide nanoparticles with a different molar ratio of ferrous and ferric, A. M. Mazrouaa, M. G. Mohamed, Mohamed Fekry, Egyptian Journal of Petroleum 28, 2019, 165-171.
4. Iron Oxide Nanoparticles with A Graphene Coating, T. Simmet, B. Buechele, Patent No.: WO 2014/090311 A1, 2014.
5. Magnetic iron oxide particle, magnetic material, and radio wave absorber, S. Ohkoshi, S. Sakurai, T. Yorinaga, K. Matsumoto, S. Sasaki, Patent No. US2010/0171066 A1, 2010.
6. Black Magnetic Iron Oxide Particles, S. Uemoto, N. Uchida, M. Kamigaki, R. Iwai, H. Misawa, K. Aoki, Pub. no.: US 2008/ 0206566 A1, 2018.
7. Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging Applications, H. Wei, O. T. Bruns, O. Chen, M. G. Bawendi, Patent No.: US 10,086,094 B2, 2018.
8. Synthesis of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, M. Wegmann, M. Scharr, Precision Medicine, Chapter 8, 2018, 145-181.
9. Aqueous Method for Making Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, J. M. Perez, S. Nath, Patent No.: US 9,125,941 B2, 2015.
10. Aqueous Method for Making Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, J. M. Perez, S. Nath, Patent No.: US 8,409,463 B1, 2013.
11. Method for producing iron oxide nano particles, A. Eyal, A. Vitner, Patent No.: US 2008/0067469 A1, 2008.
12. Maghemite,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , nanoparticles preparation via carbon-templated solution combustion synthesis, R. Ianoş, E.A. Moacă, A. Căpraru, R. Lazău, C. Păcurariu, Ceramics International, 44, 2018, 14090-14094.
13. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies, W. Wu, Q. He, C. Jiang, Nanoscale Research Letters, 3, 2008, 397-415.

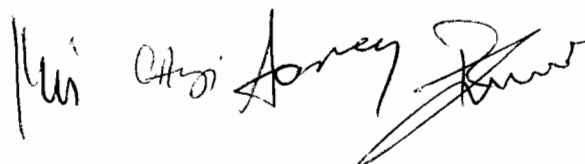


8



**REVENICĂRI**

1. Obținerea pulberilor de oxizi de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , prin metoda combustiei pornind de la soluții apoase de azotat de fier și acid etilendiaminotetraacetic în raport molar 8/3 încălzite într-un balon prevăzut cu robinet cu ajutorul unui cuib electric, timp de 38 minute.
2. Obținerea pulberilor de oxizi de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , prin metoda combustiei pornind de la soluții apoase de azotat de fier și acid etilendiaminotetraacetic în raport molar 8/3 încălzite într-un cuptor cu microunde setat la puterea de 800 W, timp de 15 minute.
3. Obținerea pulberilor de oxizi de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , prin metoda combustiei pornind de la soluții apoase de azotat de fier și acid etilendiaminotetraacetic în raport molar 4/3 încălzite într-un balon prevăzut cu robinet cu ajutorul unui cuib electric, timp de 60 minute.
4. Obținerea pulberilor de oxizi de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , prin metoda combustiei pornind de la soluții apoase de azotat de fier și acid etilendiaminotetraacetic în raport molar 8/3 încălzite într-un cuptor cu microunde setat la puterea de 800 W, timp de 60 minute.



DESENE EXPLICATIVE



Fig. 1. Cuibul electric și cuptorul cu microunde utilizate la prepararea probelor.

Mai Căpîrîșu Anny Diana



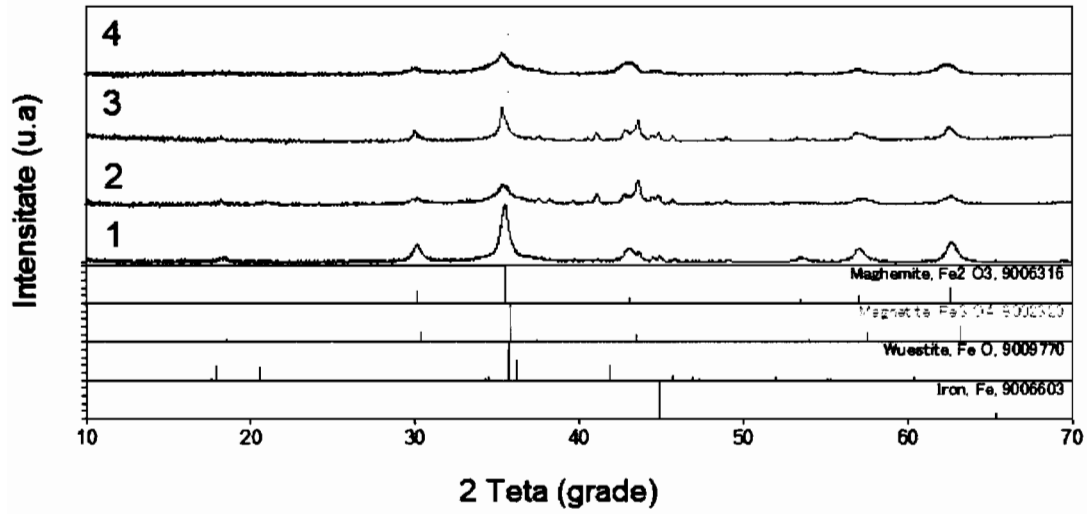
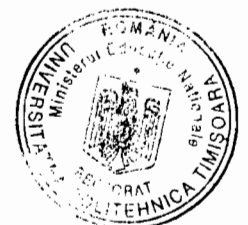


Fig. 2. Spectrele de difracție cu raze X ale probelor 1-4 obținute prin metoda combustiei.



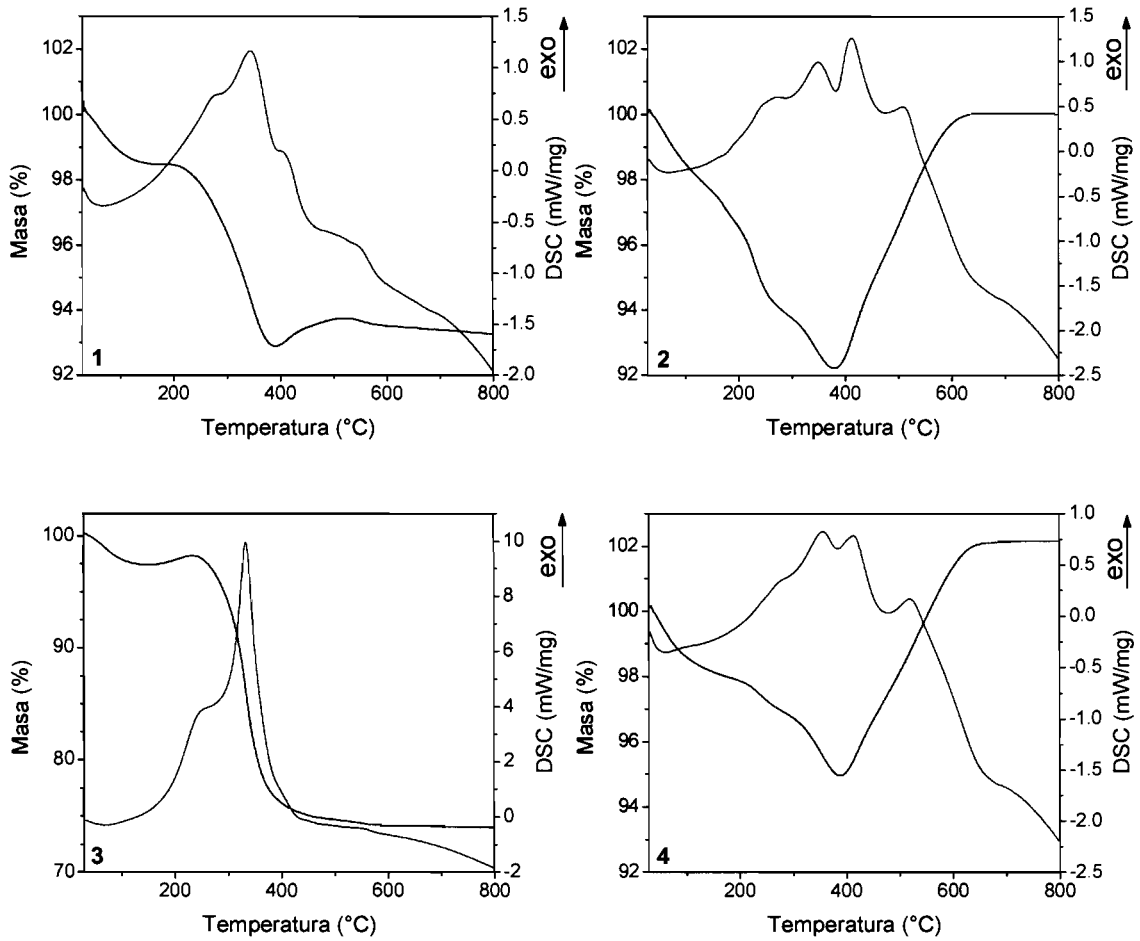


Fig. 3. Curbele TG-DSC ale probelor 1 – 4 obținute prin metoda combustiei.



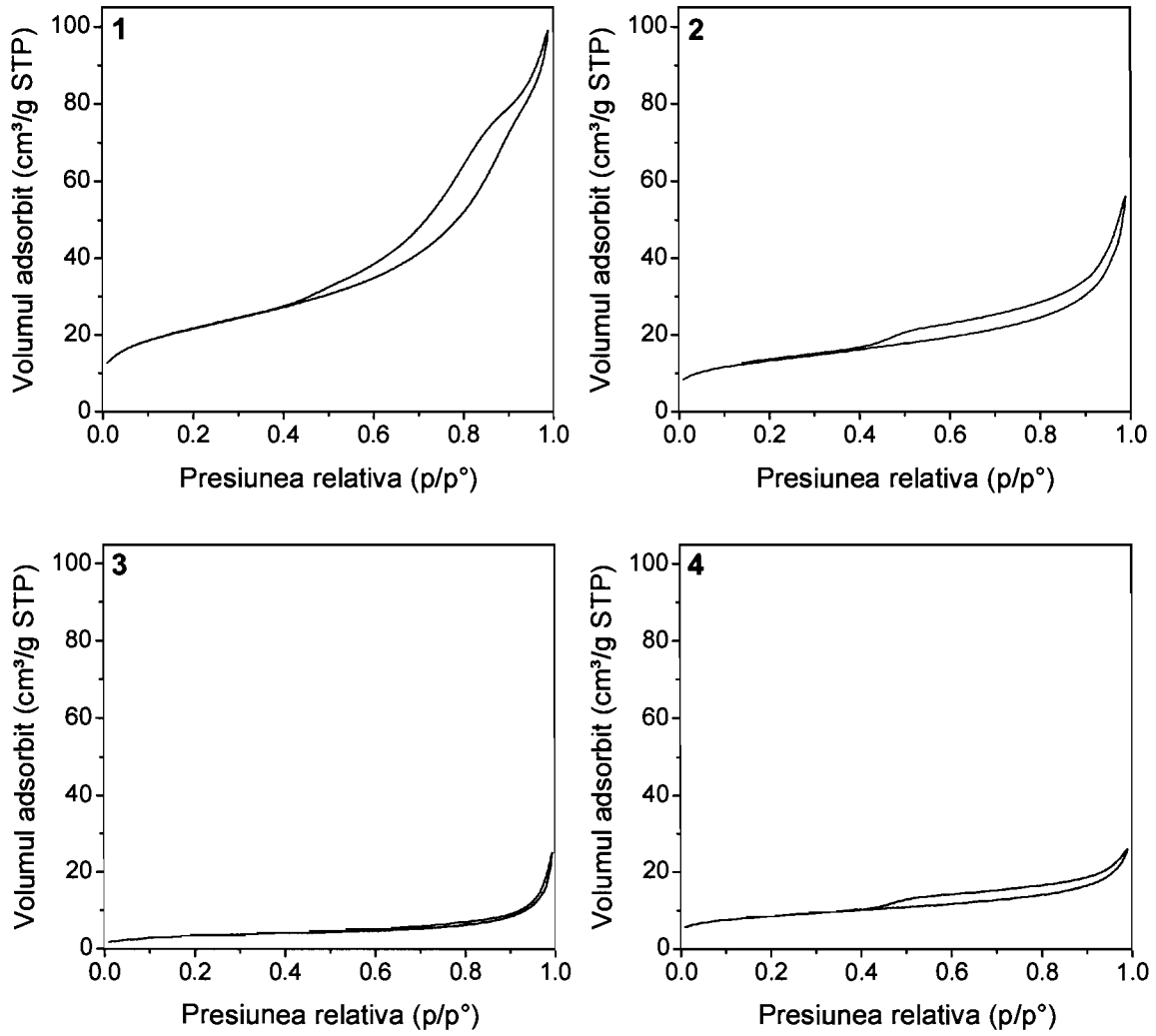


Fig. 4. Izotermele de adsorbție-desorbție ale probelor 1-4 obținute prin metoda combustiei.

Prof. dr. ing. Alexandru Popescu



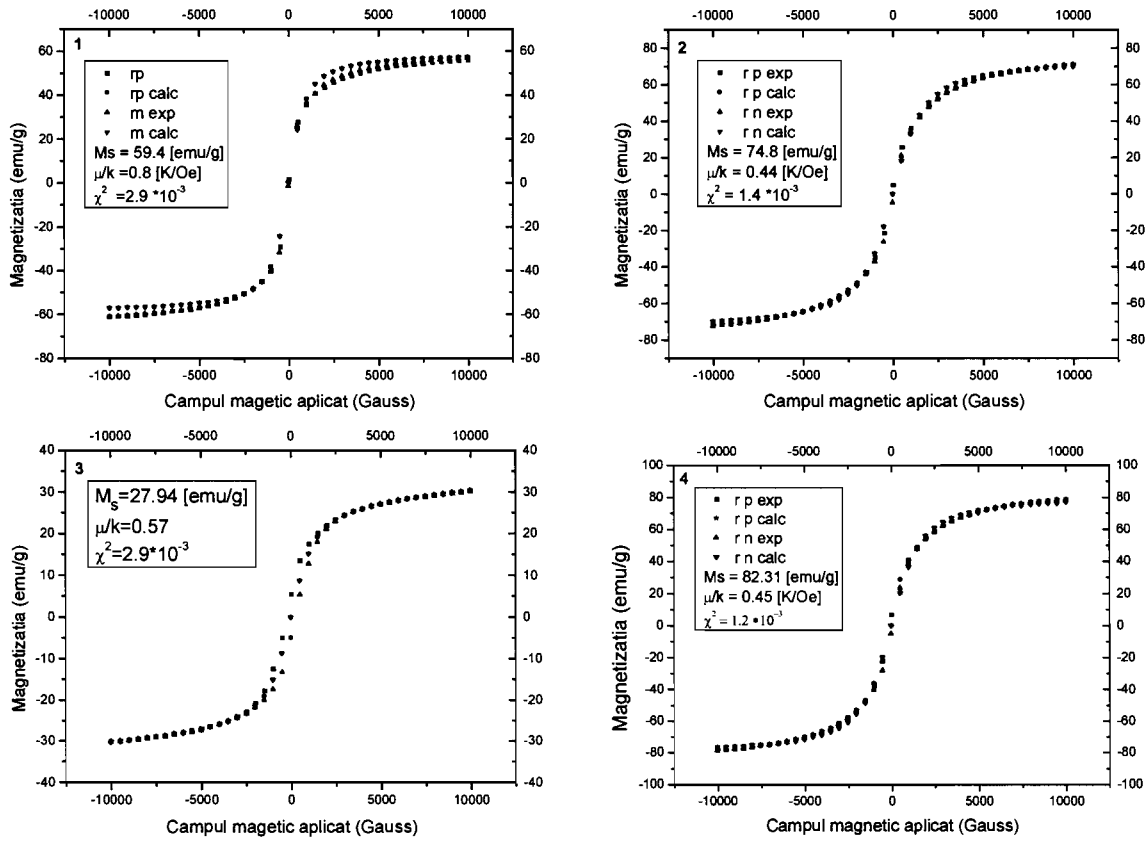


Fig. 5. Evoluția magnetizației probelor în funcție de câmpul magnetic aplicat.



**Cerere de brevet de invenție nr. A/00802/2019****Descriere soluție tehnică și revendicare reformulată, 20 martie 2020****METODĂ DE OBȚINERE A PULBERILOR DE OXIZI DE FIER,** **$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CU PROPRIETĂȚI REGLABILE**

Inventatori: Păcurariu Cornelia Silvia, Căpraru Aylin Diana, Ianoș Robert Gabriel,  
Lazău Radu Ioan

Titular: Universitatea Politehnica Timișoara, Piața Victoriei nr. 2, Timișoara 300006,  
România

Invenția se referă la o nouă metodă de obținere a pulberilor de oxizi de fier,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, cu proprietăți reglabile.

Maghemitul ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) și magnetitul (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sau FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) au o gamă largă de aplicații, datorită proprietăților magnetice. Magnetitul este un mineral ferimagnetic de culoare neagră ce conține atât Fe<sup>2+</sup> cât și Fe<sup>3+</sup>. Maghemitul este un mineral ferimagnetic de culoare brun-roșcat. Proprietățile remarcabile ale maghemitului și magnetitului, în special sub formă de nanoparticule, îi fac versatili pentru o gamă variată de aplicații: biosenzori [1], separare celulară, de proteine sau acizi nucleici [2] senzori de gaz [3], medii de stocare magnetică [4], tonere magnetice [5], ferrofluide cu aplicații în tratarea cancerului și imagistică medicală [6], transport țintit de medicamente sau tratarea osteoporozei [3].

Proprietățile magnetice ale nanoparticulelor de oxizi de fier precum superparamagnetism, coercitivitate ridicată, temperatură Curie scăzută, susceptibilitate magnetică ridicată sunt puternic influențate de caracteristicile nanoparticulelor (dimensiune, formă, suprafață specifică) și derivă din metodele de sinteză utilizate [7].

Sunt cunoscute diferite metode de obținere a maghemitului și magnetitului, cum sunt:

- *Precipitarea sărurilor de fier* ce constă în amestecarea a două săruri de Fe<sup>3+</sup> și Fe<sup>2+</sup> în raport molar de 2:1, în mediu apos, urmată de precipitarea acestora utilizând un agent de precipitare (o bază) [2,8-10].
- *Metoda combustiei*, bazată pe reacția dintre azotatul feric, (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, (agentul oxidant) și trietilentetramina, C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>, (agentul reducător). Reacția are loc în absența aerului într-un balon de sticlă cu robinet plasat într-un cuib electric preîncălzit la aproximativ 450°C [11].



- *Descompunerea termică* a diferiți precursori, în solvenți organici cu punct de fierbere ridicat, ce conțin surfactanți de stabilizare [6].
- *Metoda hidrotermală/solvotermală*, în care amestecul precursor este introdus într-o autoclavă, reacția având loc la temperatură mai mare de 100°C și presiune mai mare de 1Pa. Solventul utilizat este apa în cazul metodei hidrotermale respectiv un solvent organic în cazul metodei solvotermale [3].
- *Metoda microemulsiei*, constă în prepararea unei microemulsii ce poate fi de tipul apă/ulei sau ulei/apă în prezența surfactantului, care formează o peliculă la interfața dintre ulei și apă, având lanțul hidrocarbonat, nepolar dizolvată în ulei iar gruparea polară orientată în faza apoasă. Faza apoasă conține precursorul de fier iar "uleiul" poate fi un amestec de diferite hidrocarburi. Prin adăugarea unui solvent (acetona sau etanol), precipitatul poate fi extras prin filtrarea sau centrifugarea amestecului [3].
- *Metoda sonochimică* în care temperatura necesară reacției de obținere a maghemitului și magnetitului este obținută prin efectul termic al unei activări ultrasonice [3, 12].
- *Piroliza laser* din fază de vapori se bazează pe interacțiunea dintre un fascicul laser și fluxul de gaze ce conține precursorul de oxid de fier. Pulberea rezultată în urma pirolizei este colectată cu ajutorul unui flux de gaz inert [3,12].

Metodele enumerate mai sus prezintă o serie de dezavantaje cum sunt:

- Necesită aparatură specializată costisitoare (piroliza laser) ,
- Sinteza nanoparticulelor necesită timp îndelungat, zeci de ore sau chiar zile (descompunerea termică, metoda hidrotermală/solvotermală, microemulsia),
- Se folosesc materii prime toxice sau scumpe (piroliza laser, descompunerea termică),
- Necesită presiune ridicată în instalațiile cu care se lucrează (metoda hidrotermală/solvotermală),
- Este dificil a controla forma și dimensiunile particulelor (metoda precipitării, metoda sonochimică),
- Procedu complicat de sinteză (microemulsia, descompunerea termică).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea unei metode pentru obținerea nanoparticulelor de oxizi de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a căror proprietăți: superparamagnetism, magnetizație de saturație, dimensiunea cristalitelor, suprafața specifică, volumul porilor, să poată fi controlate și reglate, din parametrii de sinteză.

Metoda de obținere a pulberilor de oxizi de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cu proprietăți reglabile conform invenției înlătură dezavantajele asociate metodelor cunoscute prezentate mai sus prin aceea că folosește un amestec omogen de azotat feric și acid etilendiaminotetraacetic supus

unui proces de combustie în urma căruia se obțin nanoparticule de oxizi de fier cu proprietăți (superparamagnetism, magnetizație de saturație, dimensiunea cristalitelor, suprafața specifică, volumul porilor) ce pot fi cu ușurință reglate prin alegerea corespunzătoare a raportului molar dintre azotatul feric și acidul etilendiaminotetraacetic, prin modul de inițiere a reacției de combustie, pe cuib electric sau în cuptor cu microunde, respectiv prin timpul de menținere a probei în cuptorul cu microunde.

Metoda de obținere a pulberilor de oxizi de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cu proprietăți reglabile conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- este ușor de aplicat,
- nu necesită echipamente sofisticate,
- este ieftină, nu necesită aparatură și dotare costisitoare, folosește materie primă ieftină,
- este prietenoasă cu mediul,
- permite obținerea oxizilor de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ , cu dimensiuni și proprietăți reglabile, adaptate aplicației pentru care sunt destinate.
- nu necesită consum ridicat de energie.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției, în legătură cu figurile 1 ÷ 5 care reprezintă:

- fig. 1, Cuibul electric și cuptorul cu microunde utilizate la prepararea probelor;
- fig. 2, Spectrele de difracție cu raze X ale probelor 1-4 obținute prin metoda combustiei;
- fig. 3, Curbele TG-DSC ale probelor 1 – 4 obținute prin metoda combustiei;
- fig. 4, Izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale probelor 1-4 obținute prin metoda combustiei;
- fig. 5, Evoluția magnetizației probelor în funcție de câmpul magnetic aplicat.

Metoda de obținere a pulberilor de oxizi de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cu proprietăți reglabile conform invenției se bazează pe reacția de combustie dintre azotatul feric și acidul etilendiaminotetraacetic ce are rolul de combustibil. Materiile prime utilizate în vederea obținerii oxizilor de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ , au fost azotatul de fier nonahidrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 404,00 \text{ g/mol}$ , Sigma-Aldrich), acidul etilendiaminotetraacetic - EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ,  $M = 292,24 \text{ g/mol}$ , Merck) și apă distilată.

În continuare sunt descrise patru exemple de realizare a invenției. Tabelul 1 prezintă sintetic compozițiile amestecurilor de materii prime utilizate în vederea obținerii celor patru probe, care diferă între ele prin raportul molar azotat de fier nonahidrat/acid etilendiaminotetraacetic și prin modul de inițiere a reacției de combustie (cuib electric sau cuptor cu microunde).

**Tabelul 1.** Compozițiile amestecurilor de materii prime destinate obținerii probelor și modalitatea de inițiere a reacțiilor de combustie.

Nr.	Tehnica de inițiere a reacției	Raport molar $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ / $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (g)	$\text{H}_2\text{O}$ (mL)
1.	Cuib electric	8/3	56,5530	15,3431	20
2.	Microunde	8/3	56,5530	15,3431	20
3.	Cuib electric	4/3	56,5530	30,6862	50
4.	Microunde	8/3	56,5530	15,3431	20

### Exemplul 1.

56,5530 g de azotat de fier nonahidrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 404,00$  g/mol, Sigma-Aldrich) și 15,3431 g de acid etilendiaminotetraacetic - EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ,  $M = 60,06$  g/mol, Merck) au fost dozate cu precizia de 0,0001 g. După cântărire, azotatul de fier s-a dizolvat în 20 mL apă distilată, la cald (80 °C) și sub agitare magnetică (400 rpm). Peste soluția de azotat de fier astfel preparată s-a adăugat acidul etilendiaminotetraacetic care s-a dizolvat sub agitare termomagnetică. Soluția omogenă rezultată a fost transvazată într-un balon de 2L, la care s-a atașat un robinet de sticlă setat pe poziția deschis. Ulterior balonul a fost amplasat într-un cuib electric (Fig. 1) preîncălzit la temperatura de aproximativ 400 °C, pentru inițierea reacției de combustie. Procesul de combustie a fost similar unei arderii mocnite, fiind însoțit de degajarea unui volum mare de gaze, care a durat aproximativ 38 de minute. La finalul acestui proces s-a închis robinetul iar balonul a fost îndepărtat de pe cuibul electric. După răcirea naturală a balonului, la temperatura camerei, interiorul balonului a fost inundat cu apă distilată (200 mL). Amestecul grosier rezultat a fost turnat într-o capsulă de porțelan unde a fost inițial mojarat umed, pe un magnet din NdBFe, iar ulterior ultrasonat, operație efectuată cu un aparat QSonica 700, cu sonotrodă, timp de 10 minute la amplitudine maximă, în scopul dezaglomerării particulelor. După ultrasonare, suspensia obținută a fost turnată pe o hârtie de filtru amplasată într-o pâlnie de sticlă și spălată cu 1 L de apă distilată caldă (70-80 °C). Ulterior proba spălată a fost uscată în etuvă timp de 12 de ore la 110 °C. După uscare proba a fost dezaglomerată manual cu ajutorul unui pistil, rezultând o pulbere de culoare maro închis, denumită în continuare **proba 1**.

### Exemplul 2.

56,5530 g de azotat de fier nonahidrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 404,00$  g/mol, Sigma-Aldrich) și 15,3431 g de acid etilendiaminotetraacetic - EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ,  $M = 60,06$  g/mol, Merck) au

fost dozate cu precizia de 0,0001 g. După cântărire, azotatul de fier s-a dizolvat în 20 mL apă distilată, la cald (80 °C) și sub agitare magnetică (400 rpm). Peste soluția de azotat de fier astfel preparată s-a adăugat acidul etilendiaminotetraacetic care s-a dizolvat sub agitare termomagnetică. Soluția omogenă rezultată a fost transvazată într-un balon de 2L, la care s-a atașat un robinet de sticlă setat pe poziția deschis. Ulterior balonul a fost amplasat într-un cuptor cu microunde (Fig. 1) setat la puterea de 800 W, pentru inițierea reacției de combustie. Procesul de combustie a fost similar unei arderii mocnite, fiind însoțit de degajarea unui volum mare de gaze. Proba a fost menținută în cuptorul cu microunde timp de 15 minute. La finalul acestui proces s-a închis robinetul iar balonul a fost scos din cuptorul cu microunde. După răcirea naturală a balonului, la temperatura camerei, interiorul balonului a fost inundat cu apă distilată (200 mL). Amestecul grosier rezultat a fost turnat într-o capsulă de porțelan unde a fost inițial mojarat umed, pe un magnet din NdBF<sub>e</sub>, iar ulterior ultrasonat timp de 10 minute la amplitudine maximă, în scopul dezaglomerării particulelor. După ultrasonare, suspensia obținută a fost turnată pe o hârtie de filtru amplasată într-o pâlnie de sticlă și spălată cu 1 L de apă distilată caldă (70-80 °C). Ulterior proba spălată a fost uscată în etuvă timp de 12 de ore la 110 °C. După uscare proba a fost dezaglomerată manual cu ajutorul unui pistil, rezultând o pulbere de culoare maro închis, denumită în continuare **proba 2**.

### **Exemplul 3.**

56,5530 g de azotat de fier nonahidrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 404,00$  g/mol, Sigma-Aldrich) și 30,6862 g de acid etilendiaminotetraacetic - EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ,  $M = 60,06$  g/mol, Merck) au fost dozate cu precizia de 0,0001 g. După cântărire, azotatul de fier s-a dizolvat în 50 mL apă distilată, la cald (80 °C) și sub agitare magnetică (400 rpm). Peste soluția de azotat de fier astfel preparată s-a adăugat acidul etilendiaminotetraacetic care s-a dizolvat sub agitare termomagnetică. Soluția omogenă rezultată a fost transvazată într-un balon de 2L, la care s-a atașat un robinet de sticlă setat pe poziția deschis. Ulterior balonul a fost amplasat într-un cuib electric (Fig. 1) preîncălzit la temperatura de aproximativ 400 °C, pentru inițierea reacției de combustie. Procesul de combustie a fost similar unei arderii mocnite, cu o ușoară incandescență, fiind însoțit de degajarea unui volum mare de gaze. Proba a fost menținută pe cuibul electric timp de 60 minute. La finalul acestui proces s-a închis robinetul iar balonul a fost îndepărtat de pe cuibul electric. După răcirea naturală a balonului, la temperatura camerei, interiorul balonului a fost inundat cu apă distilată (200 mL). Amestecul grosier rezultat a fost turnat într-o capsulă de porțelan unde a fost inițial mojarat umed, pe un magnet din NdBF<sub>e</sub>, iar ulterior ultrasonat timp de 10 minute la amplitudine maximă în scopul dezaglomerării particulelor. După ultrasonare,

suspensia obținută a fost turnată pe o hârtie de filtru amplasată într-o pâlnie de sticlă și spălată cu 1 L de apă distilată caldă (70-80 °C). Ulterior proba spălată a fost uscată în etuvă timp de 12 de ore la 110 °C. După uscare proba a fost dezaglomerată manual cu ajutorul unui pistil, rezultând o pulbere de culoare maro închis, denumită în continuare **proba 3**.

#### **Exemplul 4.**

56,5530 g de azotat de fier nonahidrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 404,00$  g/mol, Sigma-Aldrich) și 15,3431 g de acid etilendiaminotetraacetic - EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ,  $M = 60,06$  g/mol, Merck) au fost dozate cu precizia de 0,0001 g. După cântărire, azotatul de fier s-a dizolvat în 20 mL apă distilată, la cald (80 °C) și sub agitare magnetică (400 rpm). Peste soluția de azotat de fier astfel preparată s-a adăugat acidul etilendiaminotetraacetic care s-a dizolvat sub agitare termomagnetică. Soluția omogenă rezultată a fost transvazată într-un balon de 2L, la care s-a atașat un robinet de sticlă setat pe poziția deschis. Ulterior balonul a fost amplasat într-un cuptor cu microunde (Fig. 1) setat la puterea de 800 W, pentru inițierea reacției de combustie. Procesul de combustie a fost similar unei arderii mocnite, fiind însoțit de degajarea unui volum mare de gaze. Proba a fost menținută în cuptorul cu microunde timp de 60 minute. La finalul acestui proces s-a închis robinetul iar balonul a fost scos din cuptorul cu microunde. După răcirea naturală a balonului, la temperatura camerei, interiorul balonului a fost inundat cu apă distilată (200 mL). Amestecul grosier rezultat a fost turnat într-o capsulă de porțelan unde a fost inițial mojarat umed, pe un magnet din NdBFe, iar ulterior ultrasonat timp de 10 minute la amplitudine maximă în scopul dezaglomerării particulelor. După ultrasonare, suspensia obținută a fost turnată pe o hârtie de filtru amplasată într-o pâlnie de sticlă și spălată cu 1 L de apă distilată caldă (70-80 °C). Ulterior proba spălată a fost uscată în etuvă timp de 12 de ore la 110 °C. După uscare proba a fost dezaglomerată manual cu ajutorul unui pistil, rezultând o pulbere de culoare maro închis, denumită în continuare **proba 4**.

Compoziția fazală a probelor sintetizate s-a stabilit prin difracție de raze X, utilizând un difractometru Rigaku ULTIMA IV, radiația  $\text{CuK}\alpha$ . Dimensiunea medie a cristalitelor,  $D_{\text{RX}}$ , s-a calculat cu metoda Scherrer.

Izotermele de adsorbție-desorbție de azot s-au înregistrat cu un aparat Micromeritics ASAP 2020, la temperatura azotului lichid. În prealabil probele au fost degazate timp de 12 ore, la temperatura de 100 °C și un vid înaintat de 5  $\mu\text{m}$  Hg. Suprafața specifică,  $S$ , a pulberilor s-a calculat prin metoda BET (Brunauer, Emmet, Teller). Volumul cumulativ al porilor,  $V$ , și dimensiunea porilor,  $D_{\text{BJH}}$ , s-au calculat din ramura de adsorbție prin metoda BJH (Barrett, Joyner, Halenda).

Comportarea la încălzire a probelor pe intervalul de temperatură 25 – 800 °C s-a studiat prin analiză termică, utilizând un aparat Netzsch STA 449C. Curbele TG și DSC s-au înregistrat la o viteză de încălzire de 10 °C/minut, folosind creuzete de alumina și atmosferă de aer.

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

Spectrele de difracție înregistrate pe pulberile rezultate din reacțiilor de combustie sugerează faptul că fazele cristaline principale sunt maghemit,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și/sau magnetit, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fig. 2), ceea ce confirmă posibilitatea preparării acestora prin metoda combustiei. Deoarece ambele faze menționate au simetrie cubică, spectrele  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sunt foarte asemănătoare, ceea ce face dificilă decelarea lor strict pe baza spectrelor de difracție cu raze X. Dimensiunea cristalitelor de maghemit/magnetit este de ordinul nanometrilor și variază într-un interval îngust de 3 ÷ 10 nm.

Pe lângă maghemit,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și/sau magnetit, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, probele mai pot conține cantități minore de faze precum wuestit (FeO), cementit (Fe<sub>3</sub>C) sau Fe.

Spre deosebire de materialul din proba 2, obținut în cuptorul cu microunde, materialul din proba 1, preparat în cuibul electric, prezintă maxime de difracție mai intense, ceea ce sugerează un grad de cristalinitate mai avansat și/sau o proporție mai mare de faze cristaline.

Prelungirea duratei de menținere a probei în cuptorul cu microunde de la 15 minute (proba 2) la 60 minute (proba 4) determină creșterea dimensiunii cristalitelor de la 4 la 9 nm, concomitent cu reducerea suprafeței specifice, S, de la 47 la 30 m<sup>2</sup>/g și creșterea magnetizației de saturație de la 74,8 la 82,3 emu/g (Tabelul 2).

**Tabelul 2.** Proprietăți ale oxizilor de fier,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, preparați prin metoda combustiei.

Nume probă	Raport molar Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O / C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Timp (min)	Mod inițiere	DRX (nm)	S (m <sup>2</sup> /g)	V (cm <sup>3</sup> /g)	DBJH (nm)	Ms (emu/g)
1.	8 / 3	38	cuib	10	78	0,158	8,4	59,4
2.	8 / 3	15	microunde	4	47	0,083	9,4	74,8
3.	4 / 3	60	cuib	3	12	0,038	16,3	27,9
4.	8 / 3	60	microunde	9	30	0,036	7,6	82,3

Comparativ cu proba 1, utilizarea unui exces de acid etilendiaminotetraacetic (proba 3) permite reducerea dimensiunii cristalitelor de la 10 la 3 nm. În același timp se remarcă o scădere a suprafeței specifice și respectiv a magnetizației de saturație, cel mai probabil datorită prezenței carbonului rezidual provenit din excesul de combustibil utilizat (Tabelul 2).

Prezența carbonului rezidual este confirmată de analizele termice efectuate (Fig. 3). După îndepărtarea umidității remanente, care se realizează până la temperatura de  $100 \div 150$  °C, toate probele prezintă pe curbele TG până la aproximativ 400 °C o pierdere de masă care poate fi asociată cu îndepărtarea carbonului rezidual prin oxidare – proces însoțit de un efect exoterm pe curba DSC. Până la aproximativ 400 °C probele 1, 2 și 4 au o pierdere de masă sub 8 %, în timp ce proba 3 prezintă o pierdere de masă de aproape 25 %, justificată prin cantitatea mai mare de acid etilendiaminotetraacetic utilizată. La temperaturi de peste 400 °C probele 1, 2 și 4 prezintă o creștere de masă însoțită de asemenea de un efect exoterm pe curba analizelor DSC efectuate pentru aceste materiale. Această creștere de masă, mai pronunțată în cazul probelor 2 și 4, s-ar putea explica prin oxidarea reziduurilor de  $Fe^0$  sau  $Fe^{2+}$  la  $Fe^{3+}$ . La temperaturi mai mari de 650 °C probele nu suferă transformări vizibile pe curbele TG-DSC.

Conform clasificării IUPAC, probele obținute prezintă izoterme de adsorbție-desorbție de tip 4 cu histereză H3 (Fig. 4). Din izotermele de adsorbție-desorbție de azot s-a stabilit faptul că pulberile obținute prezintă pori cu dimensiuni în intervalul 7,6 – 16,3 nm, ceea ce le plasează în categoria materialelor mezoporoase. Volumul porilor,  $V$ , variază între 0,036 și 0,158 cm<sup>3</sup>/g (Tabelul 2) în funcție de modul de inițiere al reacției, de raportul molar dintre azotatul feric și acidul etilendiaminotetraacetic, respectiv de durata de menținere a probei în cuptorul cu microunde.

Evoluția magnetizației probelor în funcție de câmpul magnetic aplicat (Fig. 5) sugerează faptul că acestea prezintă o comportare foarte apropiată de cea superparamagnetică, cu magnetizații de saturație care variază între 27,9 și 82,3 emu/g. Susceptibilitatea magnetică a probelor obținute este pozitivă în toate cazurile.

**BIBLIOGRAFIE**

1. The iron oxides: Structure, properties, occurrences and uses, R. M. Cornell, U. Schwertmann, Wiley-Vch GmbH&Co, Weinheim, 2003, ISBN: 3-527-30274-3.
2. Iron Oxide Nanoparticles with A Graphene Coating, T. Simmet, B. Buechele, Patent No.: WO 2014/090311 A1, 2014.
3. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review, M. Mohapatra, S. Anand, International Journal of Engineering, Science and Technology 2, 2010, 127-146.
4. Magnetic iron oxide particle, magnetic material, and radio wave absorber, S. Ohkoshi, S. Sakurai, T. Yorinaga, K. Matsumoto, S. Sasaki, Patent No. US2010/0171066 A1, 2010.
5. Black Magnetic Iron Oxide Particles, S. Uemoto, N. Uchida, M. Kamigaki, R. Iwai, H. Misawa, K. Aoki, Pub. no.: US 2008/ 0206566 A1, 2018.
6. Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging Applications, H. Wei, O. T. Bruns, O. Chen, M. G. Bawendi, Patent No.: US 10,086,094 B2, 2018.
7. Synthesis of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, M. Wegmann, M. Scharr, Precision Medicine, Chapter 8, 2018, 145-181.
8. Aqueous Method for Making Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, J. M. Perez, S. Nath, Patent No.: US 9,125,941 B2, 2015.
9. Aqueous Method for Making Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, J. M. Perez, S. Nath, Patent No.: US 8,409,463 B1, 2013.
10. Method for producing iron oxide nano particles, A. Eyal, A. Vitner, Patent No.: US 2008/0067469 A1, 2008.
11. Maghemite,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanoparticles preparation via carbon-templated solution combustion synthesis, R. Ianoş, E.A. Moacă, A. Căpraru, R. Lazău, C. Păcurariu, Ceramics International, 44, 2018, 14090-14094.
12. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies, W. Wu, Q. He, C. Jiang, Nanoscale Research Letters, 3, 2008, 397-415.



**REVENDICĂRI**

1. Metodă de obținere a pulberilor de oxizi de fier de tipul  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  prin combustie **caracterizată prin aceea că** se pornește de la soluții apoase de azotat de fier și acid etilendiaminotetraacetic în diferite rapoarte molare (8/3 sau 4/3) în amestec omogen, supuse unui regim de încălzire cu durate de timp diferite (15, 38 sau 60 de minute) într-un balon de sticlă prevăzut cu robinet, deschis pe durata combustiei și închis la finalizarea acesteia, balonul fiind amplasat pe un cuib electric sau în cuptorul cu microunde pentru inițierea și derularea combustiei.
2. Produs sub formă de pulberi de oxizi de fier de tipul  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , obținut prin aplicarea metodei **conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că** dimensiunea cristalitelor ( $3 \div 10$  nm), suprafața specifică ( $12 - 78$  m<sup>2</sup>/g) și magnetizația de saturație ( $27,9 \div 82,3$  emu/g) sunt reglabile în funcție de raportul molar azotat de fier / acid etilendiaminotetraacetic, durata reacțiilor de combustie și modul de inițiere a acestora.