

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din IAȘI

FACULTATEA DE CHIMIE

ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE

***NANOPARTICULE MAGNETICE CU
DIFERITE APLICAȚII***

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. Aurel PUI

Student-doctorand:

Chim. Raluca-Ștefania DĂNILĂ

IAȘI

2024

CUPRINS

INTRODUCERE	4
Partea 1. Studiu de literatură	
I. Nanoparticule magnetice și nanocompozite cu hidroxiapatită (HaP)	5
I.1. Metode de sinteză	10
I.1.1. Sinteza nanoparticulelor magnetice.....	10
I.1.2. Sinteza nanoparticulelor de hidroxiapatită	14
I.2. Metode de caracterizare	17
I.2.1. Metode structurale	17
I.2.2. Metode morfologice	22
I.2.3. Tehnica Brunauer-Emmett-Teller (BET)	28
I.2.4. Tehnica Vibrating Sample Magnetometer - Magnetometru cu probă vibrantă (VSM)	32
Capitolul II. Aplicații ale nanoparticulelor magnetice	34
II.1. Îndepărtarea coloranților din ape reziduale prin adsorbție pe sorbenți de tipul nanoparticulelor magnetice	34
II.2. Adsorbție de medicamente din ape reziduale pe sorbenți de tipul nanoparticulelor magnetice	35
II.3. Determinarea activității unor enzime în urma interacțiunii cu nanocompozite magnetice	37
Partea 2. Contribuții personale	
Scop și obiective	39
III. Sinteza și caracterizarea unor nanocompozite pe bază de nanoparticule de ferite și hidroxiapatită (HaP)	42
III.1. Sinteza feritelor și nanocompozitelor	43
III.1.1. Sinteza nanoparticulelor de ferită de tipul MFe_2O_4 , unde $M = Co, Cu,$ Mg, Mn, Ni	43
III.1.2. Sinteza nanocompozitelor de tipul $MFe_2O_4@HaP$	44
III.2. Metode de caracterizare	45
III.2.1. Analiza prin difracție de raze X (XRD)	45
III.2.2. Analiza prin spectroscopie FT-IR	49

III.2.3. Analiza morfologiei și compoziției prin SEM și prin EDX	51
III.2.4. Analiza parametrilor texturali prin tehnica BET	54
III.2.5. Analiza proprietăților magnetice prin tehnica VSM	58
III.3. Aplicații ale unor heterostructuri magnetice de tipul $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ în tratamentul apelor uzate	61
III.4. Studiul adsorbției de ibuprofen pe sorbenți de tipul CuFe_2O_4 și $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$	73
III.5. Concluzii	77
IV. Studiul cuplajului enzimatic al α -glucozidazei de nanocompozitul de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@ \text{APTES}$	79
IV.1. Sinteza compușilor	81
IV.1.1. Sinteza $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@ \text{APTES}$	81
IV.1.2. Cuplajul enzimatic al nanoparticulelor de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@ \text{APTES}$ de α - glucozidază	81
IV.2. Protocol de lucru pentru determinarea activității enzimatice a α -glucozidazei în urma interacțiunii cu nanocompozitul amino funcționalizat.....	83
IV.3. Caracterizarea probelor sintetizate	84
IV.3.1. Difracție de raze X (XRD).....	84
IV.3.2. Spectroscopie FT-IR.....	85
IV.3.3. Analiza morfologiei și compoziției probelor prin SEM și prin EDX.....	86
IV.3.4. Analizele texturale prin tehnica BET.....	90
IV.3.5. Proprietăți magnetice	92
IV.4. Studiul activității enzimatice	93
IV.4.1. Cuantificarea grupelor amino primare de pe suprafața nanocompozitului	93
IV.4.2. Determinarea activității enzimatice a α -glucozidazei în urma interacțiunii cu nanocompozitul amino funcționalizat	95
IV.5. Concluzii.....	97
V. Ferite mixte de tipul $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ și $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ acoperite cu Ag ($x = 0,5 - 0,1$).....	98

V.1. Sinteza feritelor mixte de tipul $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ și $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,5 - 0,1$).....	98
V.2. Caracterizarea feritelor mixte sintetizate de tipul $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ și $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,5 - 0,1$).....	99
V.2.1. Difrakție de raze X (XRD)	99
V.2.2. Spectroscopie FT-IR	101
V.2.3. Analiza morfologiei și compoziției probelor de ferite mixte prin SEM și prin EDX	103
V.2.4. Proprietăți magnetice	107
V.3. Acoperirea feritelor de tipul $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ și $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,5 - 0,1$) cu argint.....	109
V.3.1. Sinteza compușilor	109
V.3.2. Caracterizarea probelor de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ și $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ ($x = 0,5 - 0,1$).....	110
V.4. Concluzii	118
Concluzii generale.....	119
BIBLIOGRAFIE.....	121
ANEXA 1.....	146
ANEXA 2.....	147

Rezumatul conține o prezentare pe scurt a rezultatelor obținute în partea de contribuții personale, concluziile generale, precum și o selecție a referințelor bibliografice. Cuprinsul, capitolele, figurile, ecuațiile și tabele păstrează aceeași numerotare ca și în conținutul tezei de doctorat.

INTRODUCERE

Tendențele actuale de cercetare în domeniul chimiei sunt de a descoperi noi compuși, inclusiv de tipul nanoparticulelor și nanocompozitelor magnetice, ale căror proprietăți să poată fi adaptate în funcție de domeniile vizate. Aplicațiile în care pot fi utilizați acești compuși sunt: îndepărtarea coloranților din ape contaminate folosind sorbenți de tipul nanoparticulelor magnetice, determinarea activității unor enzime în urma interacțiunii cu nanocompozite magnetice și adsorbția și eliberarea de medicamente pe sorbenți din categoria nanoparticulelor magnetice.

Plecând de la aceste premise, scopul prezentei teze de doctorat este sinteza, caracterizarea și studiul unor aplicații pentru o serie de nanocompozite, alcătuite din nanoparticule magnetice de tipul feritelor introduse într-o matrice de hidroxiapatită. Avantajele obținute în urma acestei sinteze au constat în îmbunătățirea biocompatibilității și la creșterea valorii pentru aria suprafeței specifice.

Din punct de vedere structural teza este compusă din două părți: studiu de literatură (partea I) și contribuții personale (partea a II-a). În partea întâi au fost descrise datele de literatură raportate până la ora actuală despre metodele de sinteză, caracterizare, precum și aplicații ale nanoparticulelor magnetice. Partea a doua cuprinde prezentarea detaliată a contribuțiilor personale, ce au avut la bază îndeplinirea unor obiective și anume: (1) sinteza nanoparticulelor magnetice de tipul feritelor MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Mg, Mn, Ni$) și a nanocompozitelor pe bază de ferite și hidroxiapatită (HaP); (2) sinteza feritelor mixte de tipul $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4@Ag$, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4@Ag$ ($x = 0,5-0,1$); (3) caracterizarea probelor sintetizate prin diferite tehnici și studiul unor aplicații pentru nanocompozitele obținute.

Elementele de noutate aduse în domeniul cercetării prin intermediul acestei teze de doctorat se referă la studiul a două aplicații ale materialelor sintetizate: adsorbția colorantului roșu de Congo pe un sorbent de tipul $CoFe_2O_4@HaP$ și determinarea activității enzimatică a α -glucozidazei în urma interacțiunii cu nanocompozitul de $MgFe_2O_4@HaP@APTES$. Rezultatele acestor aplicații au fost publicate în două articole științifice în reviste cotate în Web of Science cu factor de impact (Materials Today Communication - Elsevier, Materials - MDPI).

PARTEA 2. Contribuții personale

Scop și obiective

Scopul tezei de doctorat este sinteza de nanocompozite pe bază de ferite cu diverse aplicații.

Obiective

Posibilitatea aplicării nanoparticulelor în mai multe domenii științifice, reprezintă una dintre premisele propunerii prezentei teme de cercetare. În cadrul elaborării tezei de doctorat s-au avut în vedere următoarele obiective:

1. *Sinteza de nanoparticule magnetice de tipul feritelor MFe_2O_4 , unde $M = Co, Cu, Mg, Mn, Ni$;*
2. *Sinteza de nanocompozite alcătuite din ferite și hidroxiapatită (HaP) de tipul $MFe_2O_4@HaP$, unde $M = Co, Cu, Mg, Mn, Ni$;*
3. *Sinteza de ferite mixte de tipul $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4@Ag$ și $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4@Ag$ ($x = 0,5-0,1$);*
4. *Caracterizarea nanocompozitelor prin diverse tehnici;*
5. *Studiul unor aplicații ale nanocompozitelor obținute precum:*
 - *Îndepărtarea colorantului roșu de Congo din soluții apoase prin adsorbție pe un nanocompozit de tipul $CoFe_2O_4@HaP$;*
 - *Eficiența încapsulării ibuprofenului pe o serie de adsorbenți pe bază de ferite și nanocompozite;*
 - *Testarea activității enzimatice a α -glucozidazei în urma interacțiunii cu nanocompozitul de tipul $MgFe_2O_4@HaP$.*

III. Sinteza și caracterizarea unor nanocompozite pe bază de nanoparticule de ferite și hidroxiapatită (HaP)

III.1. Sinteza feritelor și nanocompozitelor

III.1.1. Sinteza nanoparticulelor de ferită de tipul MFe_2O_4 , unde $M = Co, Cu, Mg, Mn, Ni$

Probele de ferite utilizate în studiile experimentale din cadrul tezei de doctorat au fost sintetizate prin metoda co-precipitării în soluție apoasă adaptată după referințele de literatură [125, 126]. Astfel, o soluție de $MCl_2 \cdot 6H_2O$ 0,2 M s-a amestecat cu o soluție de $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ 0,4 M sub agitare magnetică continuă, la temperatură de 353,15K. Pentru a preveni aglomerarea particulelor, a fost adăugată o soluție de 1% carboximetilceluloză (CMC) ca agent tensioactiv. Precipitarea oxizilor s-a realizat prin adăugarea unei soluții de NaOH 3 M. pH-ul a fost verificat și ajustat pentru a atinge o valoare cuprinsă între 11-12. Precipitatul negru obținut a fost spălat cu apă distilată pentru a îndepărta NaCl rezultată din procesul de sinteză, se usucă în etuvă, timp de 24 de ore la 343,15K, după care se calcinează timp de 6 ore la 773,15K, într-un cuptor de calcinare.

III.1.2. Sinteza nanocompozitelor de tipul $MFe_2O_4@HaP$

Nanoparticulele de ferită se dispersează în 25 mL etanol, împreună cu 0,1 g bromură de hexadeciltrimetilmoniu (CTAB - agent surfactant) și 25 mL H_3PO_4 0,3 M sub agitare mecanică continuă la 333,15K, iar pH-ul soluției de 10,5 este menținut cu NH_4OH . Apoi, peste soluția formată se adaugă în picătură o soluție de $Ca(NO_3)_2$ 0,5 M și se lasă peste noapte la maturat. Se spală particulele cu apă distilată până la pH neutru, prin decantare, se usucă în etuvă, timp de 24 de ore la 343,15K, după care se calcinează timp de 4 ore la 773,15K, într-un cuptor de calcinare. Protocolul de lucru folosit este adaptat după cel propus în referințele bibliografice [127, 128].

III.2. Metode de caracterizare

III.2.1. Analiza prin difracție de raze X (XRD)

Puritatea probelor sintetizate au fost confirmate prin difracție de raze X (XRD). În figurile 16 și 17 sunt prezentate difractogramele XRD obținute pentru probele analizate.

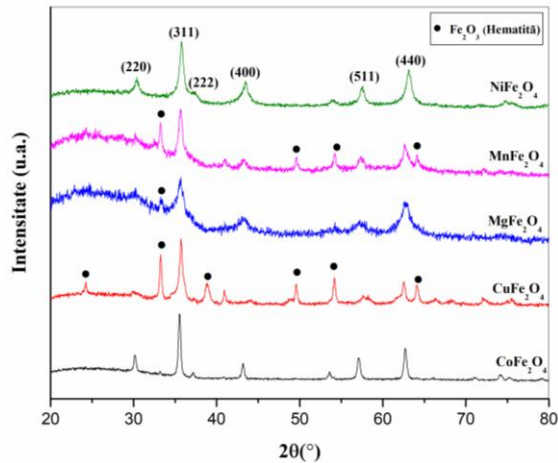


Figura 16. Difractograme de raze X pentru probele sintetizate

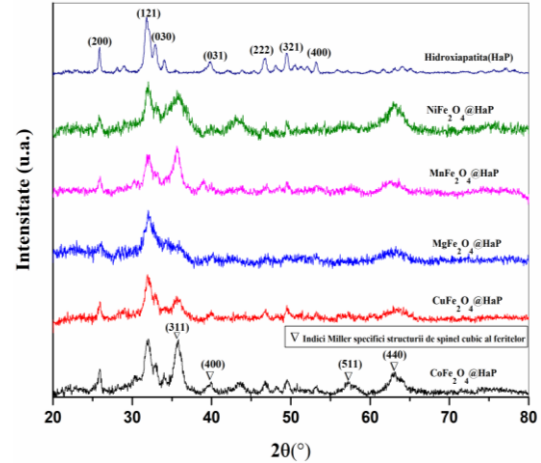


Figura 17. Difractograme de raze X pentru nanocompozitele sintetizate

În urma analizării difractogramelor din figurile 16 și 17 s-au observat următoarele aspecte: toate probele prezintă faza corespunzătoare structurii de spinel cubic, grup spațial $Fd-3m$, fază identificată din bazele de date ICSD; faza secundară caracteristică structurii hexagonale a hematitei a fost de asemenea observată prin corelarea cu baza de date ICSD [98-009-5862]; structura hidroxiapatitei a fost confirmată prin prezența fazei cu structură hexagonală și grup spațial $P63/m$ ICSD [98-009-4268]. Pentru probele analizate au fost determinate și dimensiunile de cristalit (tabelele 4 și 5) cu ajutorul ecuației Scherrer [132]:

$$D = \frac{K \times \lambda}{B \times \cos \theta_B} \quad (2)$$

Unde: D = dimensiunea cristalitului;

K = constantă dependentă de forma cristalitului (0,89);

B = FWHM (Full Width at Half Maximum – Lărgimea maximelor de difracție măsurată la jumătatea amplitudinii sale maxime);

θ_B = unghi Bragg, unghi de difracție;

λ = lungime de undă a razei X (nm).

Tabel 4. Dimensiunile de cristalit corespunzătoare feritelor simple și hidroxiapatitei

Nr.	Proba	Dimensiune de cristalit (nm)
1	CoFe ₂ O ₄	44,46
2	CuFe ₂ O ₄	31,00
3	MgFe ₂ O ₄	30,78
4	MnFe ₂ O ₄	22,26
5	NiFe ₂ O ₄	35,79
6	Hidroxiapatită (HaP)	38,19

Tabel 5. Dimensiunile de cristalit corespunzătoare nanocompozitelor

Proba	Dimensiuni de cristalit (nm)		
	Spinel	HaP	Nanocompozit
CoFe ₂ O ₄ @HaP	66,78	48,99	57,88
CuFe ₂ O ₄ @HaP	58,04	20,95	39,49
MgFe ₂ O ₄ @HaP	58,47	12,94	35,70
MnFe ₂ O ₄ @HaP	30,60	16,84	23,72
NiFe ₂ O ₄ @HaP	55,43	17,15	36,29

Pentru a calcula prin intermediul ecuației Scherrer valorile dimensiunilor de cristalit ale probelor sintetizate, au fost luate în considerare principalele maxime de difracție identificate din prelucrarea difractogramelor. În tabelul 4 sunt prezentate valorile medii ale dimensiunii de cristalit obținute pentru feritele analizate. Pentru nanocompozite dimensiunile de cristalit au fost calculate din media valorilor obținute pentru spinel și hidroxiapatită (Tabel 5).

III.2.2. Analiza prin spectroscopie FT-IR

Pentru a observa dacă în probele sintetizate se regăsesc legăturile specifice structurii feritelor și a nanocompozitelor formate din ferite și hidroxiapatite, a fost realizată analiza acestora prin spectroscopie FT-IR. Spectrele obținute au fost prezentate în figurile 18-20.

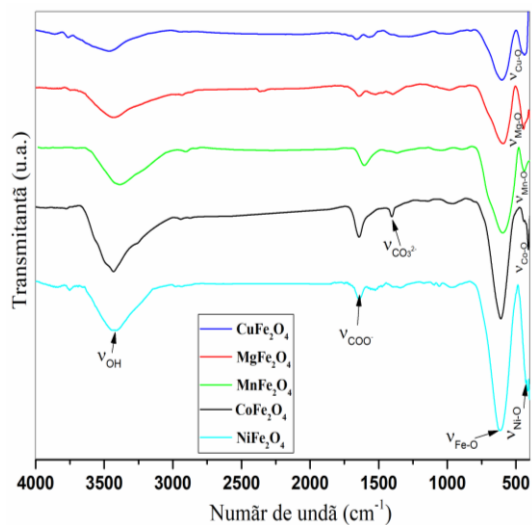


Figura 18. Spectrele FT-IR ale probelor de ferite simple

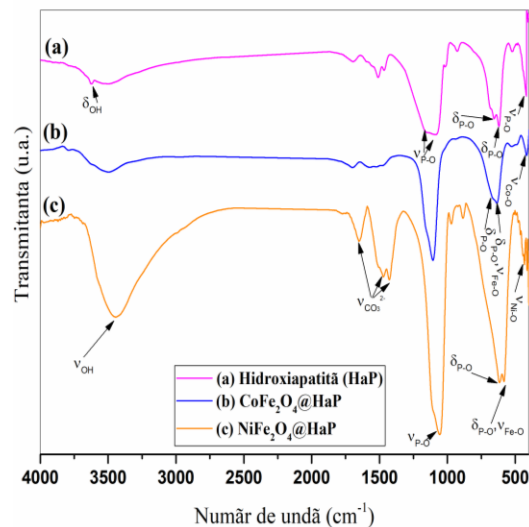


Figura 19. Spectre FT-IR pentru probele de (a) hidroxiapatită (HaP); (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$; (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$

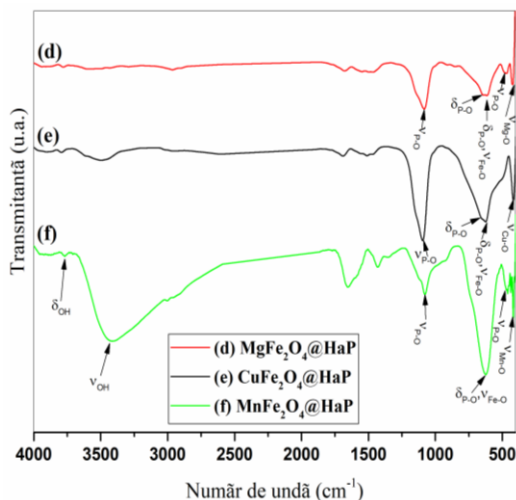


Figura 20. Spectre FT-IR pentru probele de (d) $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$; (e) $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$; (f) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$

În spectrele FT-IR din figura 18, ale probelor de ferite simple, legăturile M-O corespunzătoare, au fost regăsite în urma identificării benzilor de absorbție din domeniul $602\text{--}413\text{ cm}^{-1}$. Din spectrele din figura 19 (a) au fost observate benzile de absorbție specifice hidroxiapatitei din domeniile $1020\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, respectiv $565\text{--}610\text{ cm}^{-1}$. Aceste benzi se regăsesc și în cazul spectrelor nanocompozitelor (Fig. 19 b,c și Fig. 20 d-f), fapt ce indică obținerea acestora cu succes.

III.2.3. Analiza morfologiei și compoziției prin SEM și prin EDX

Morfologia probei de ferită de cobalt și a nanocompozitului de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ a fost investigată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM). Rezultatele obținute se observă în figurile 21 - 22 și prezintă formarea unor aglomerate cu forme neregulate.

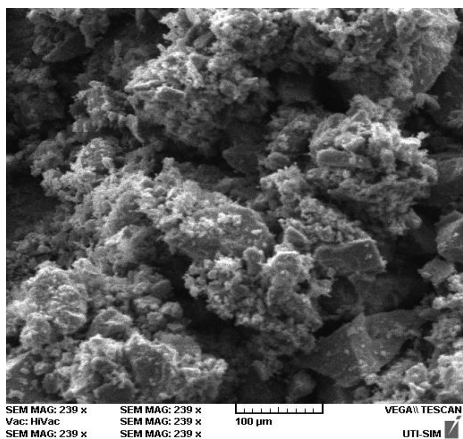


Figura 21. Imagine SEM pentru proba de CoFe_2O_4

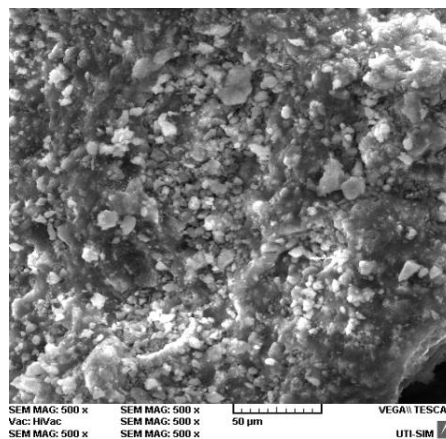


Figura 22. Imagine SEM pentru proba de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$

Compoziția pe elemente ale probelor de CoFe_2O_4 și de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ au fost analizate prin tehnica EDX. Imaginile din figurile 23 - 24 indică prezența elementelor specifice ambelor probe fără alte impurități, ce au o distribuție neuniformă.

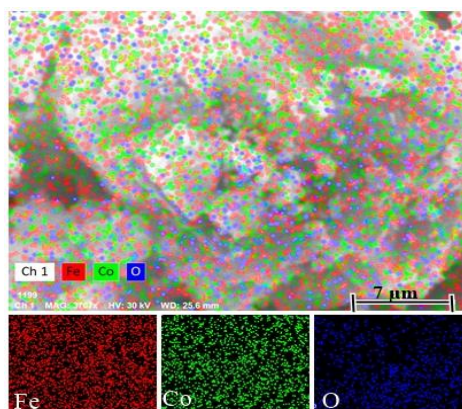


Figura 23. Compoziția pe elemente ale CoFe_2O_4 din EDX

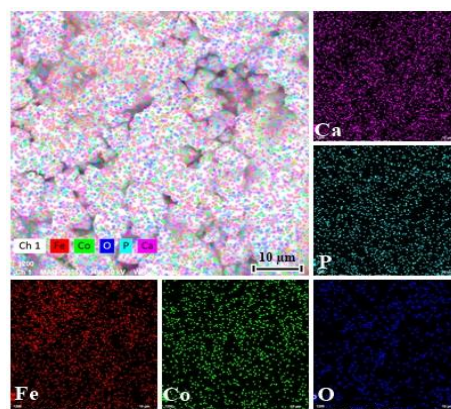


Figura 24. Compoziția pe elemente ale $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ din EDX

Cu ajutorul analizei EDX a fost confirmată obținerea probelor de CoFe_2O_4 și de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ fără impurități prin atribuirea maximelor energetice cu elementele specifice compoziției acestora (Fig. 25).

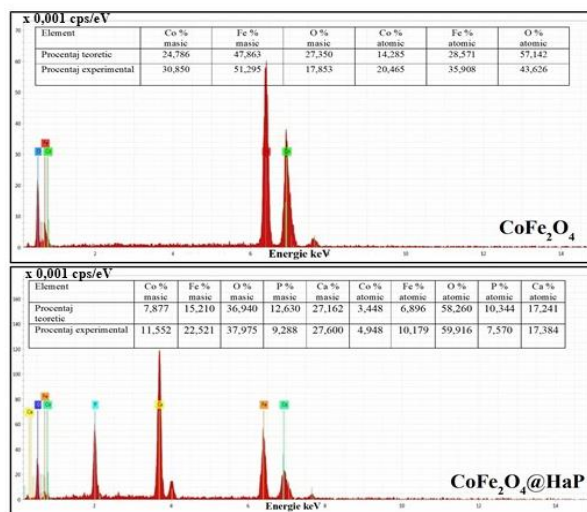


Figura 25. Spectru EDX pentru proba de CoFe₂O₄ și pentru proba de CoFe₂O₄@HaP

De asemenea au fost identificate din punct de vedere teoretic și experimental procentajele atomice și masice corespunzătoare elementelor componente probelor și s-au observat valori apropiate.

III.2.4. Analiza parametrilor texturali prin tehnica BET

Caracterizarea texturii porilor materialelor sintetizate a fost efectuată prin analiza proceselor de adsorbție-desorbție a azotului. În figurile 25 - 27 sunt redată izotermele caracteristice ale feritelor simple cât și ale nanocompozitelor.

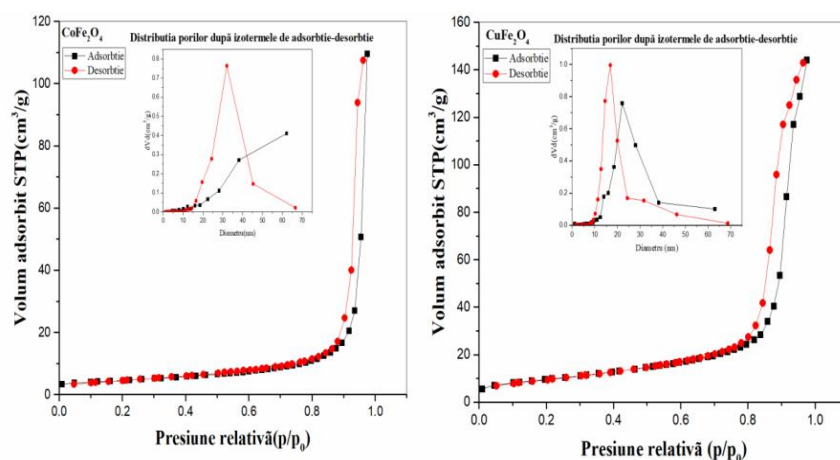


Figura 25. Izotermele de adsorbție-desorbție și distribuțiile după dimensiune a porilor pentru feritele: CoFe₂O₄ și CuFe₂O₄

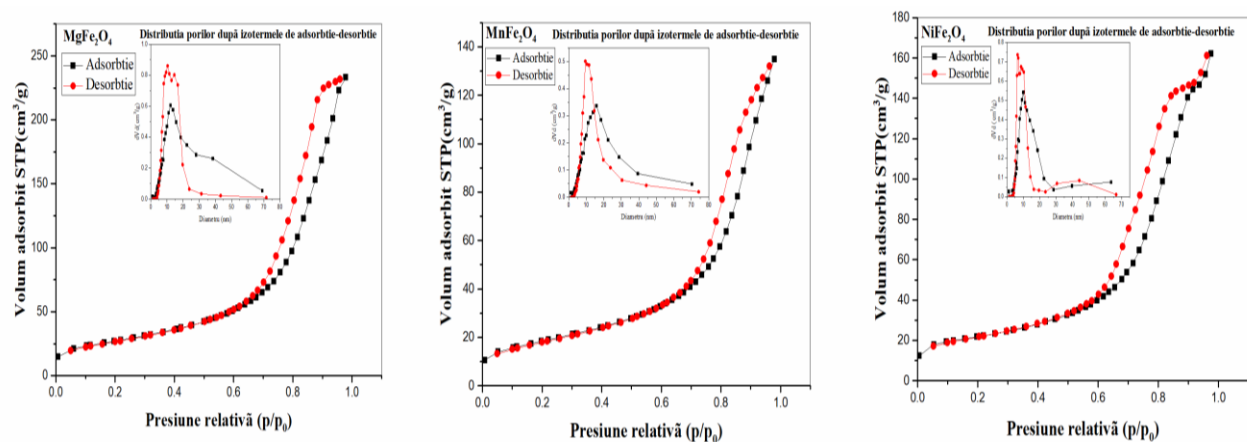


Figura 26. Izotermele de adsorbție-desorbție și distribuțiile porilor pentru feritele: MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 și NiFe_2O_4

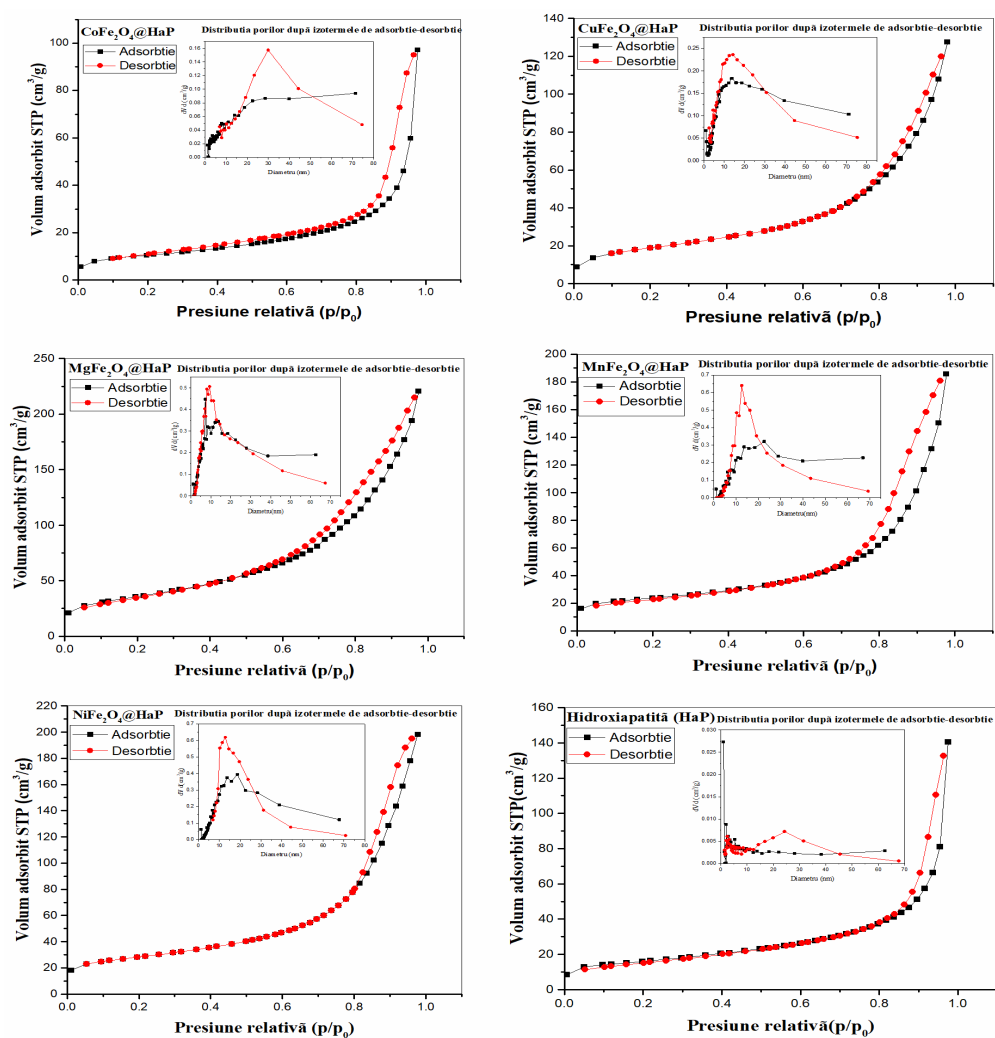


Figura 27. Izotermele de adsorbție-desorbție și distribuțiile porilor pentru nanocompozitele sintetizate

Pentru toate probele analizate, izotermele de adsorbție prezintă alura unei izoterme de tipul IV conform clasificării IUPAC, cu o condensare capilară la presiuni relative mari, caracteristică materialelor mezoporoase. În cazul probelor analizate se observă un histerezis de tip H3, caracteristic porilor de tip fantă. Parametrii texturali, precum aria suprafeței specifice, dimensiunea medie a porilor și volumul total al porilor pentru probele sintetizate au fost de asemenea determinați. Cele mai mari valori ale ariei suprafeței specifice și ale volumului porilor, au fost atribuite probelor de MgFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ și $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$. În ceea ce privește diametrul porilor, valorile obținute le încadrează ca și dimensiune în domeniul mezoporilor, cel mai mic diametru regăsindu-se în cazul feritelor de mangan și nichel, dar și în cazul nanocompozitului de tipul $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$.

III.2.5. Analiza proprietăților magnetice prin tehnica VSM

Pentru a identifica proprietățile magnetice ale probelor sintetizate, acestea au fost analizate utilizând tehnica VSM. Buclele de histerezis obținute pentru probele analizate sunt redate în figurile 28 și 29.

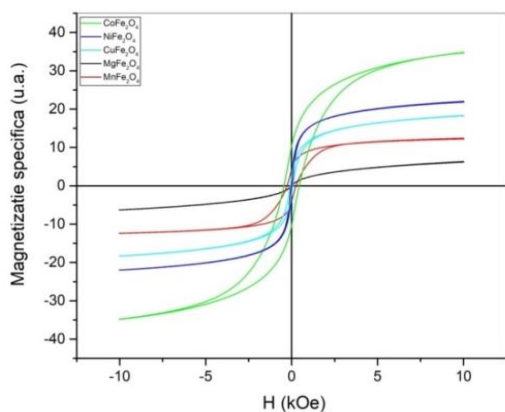


Figura 28. Buclele de histerezis ale feritelor sintetizate

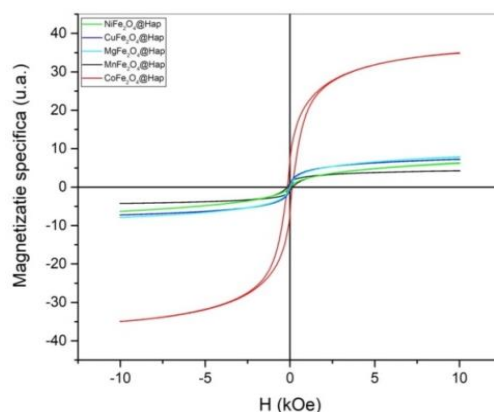


Figura 29. Buclele de histerezis ale nanocompozitelor sintetizate

În urma interpretării buclelor de histerezis din figurile 28 și 29 au fost determinați parametrii magnetici specifici cum ar fi: magnetizația de saturație (M_s), magnetizația remanentă (M_r), coercivitatea (H_c) și raportul M_s/M_r . Cele mai mari valori ale magnetizațiilor fiind pentru proba de ferită de cobalt ($M_r = 40,260 \text{ emu/g}$; $M_s = 69,22 \text{ emu/g}$).

III.3. Aplicații ale unor heterostructuri magnetice de tipul $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ în tratamentul apelor uzate

Scopul prezentului studiu este de a investiga potențiala aplicare a nanocompozitului de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ obținut pentru îndepărtarea colorantului roșu de Congo din soluții apoase. Informații valoroase despre eficacitatea utilizării nanocompozitului de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ în tratarea apelor uzate, a fost determinată prin studii de adsorbție, prin evaluarea capacității de adsorbție a nanocompozitului $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ și prin analiza modelelor cinetice care guvernează procesul.

Studiile de adsorbție au fost realizate folosind un spectrofotometru UV-Vis UV-3100PC (VWR International Europe bvba, Leuven, Belgia). Absorbanța supernatantului fiecărei probe a fost măsurată la 497 nm. Pentru a calcula capacitatea de adsorbție a fost utilizată următoarea ecuație:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (3)$$

Termenii utilizați în ecuația (3) sunt: q_e este capacitatea de adsorbție (mg/g), C_i și C_f sunt concentrația inițială de colorant și concentrația de echilibru a colorantului (mg/L), V este volumul soluției de colorant (L) și m este cantitatea de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ folosit (g).

Rezultate experimentale

Pe parcursul studiului au fost investigați trei factori experimentali: dozajul nanocompozitului de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$, timpul de contact și temperatura. Graficele rezultate în urma experimentelor efectuate sunt în figura 32(a-j).

Pentru dozajul cantității de nanocompozit (Fig. 32 a) a fost aleasă valoarea de 0,49 g/L și a dus la obținerea unei capacități de adsorbție de colorant de 15,25 mg/g. Timpul de contact optim adsorbției a fost de 50 minute, cu o valoare a capacității de adsorbție de 15,24 mg/g (Fig. 32 b). Valoarea cea mai eficientă a temperaturii soluției de colorant a fost de 319K, capacitatea de adsorbție obținută a fost de 27,97 mg/g (Fig. 32 i).

Datele obținute experimental privind efectul timpului de contact au fost analizate folosind diferite modele cinetice, cum ar fi: de ordinul pseudo unu, de ordinul pseudo doi (Tip 1, Tip 2, Tip 3 și Tip 4) și difuzie intra-particule. Graficele rezultate în urma experimentelor efectuate sunt în figura 32(c-h). Prin reprezentarea grafică a q_t vs. $t_{1/2}$ (Fig. 32h) s-a constatat că procesul de adsorbție a colorantului roșu de Congo folosind adsorbantul de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ are loc în două

etape. De asemenea, modelul de difuzie intra-particule nu se potrivește cu datele de adsorbție, valorile R^2 corespunzătoare pentru ambele etape fiind mai mici. Prin urmare, se poate evidenția faptul că etapa determinantă a ratei procesului de adsorbție a colorantului roșu de Congo utilizând adsorbantul de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ este determinat de adsorbția chimică [152, 153].

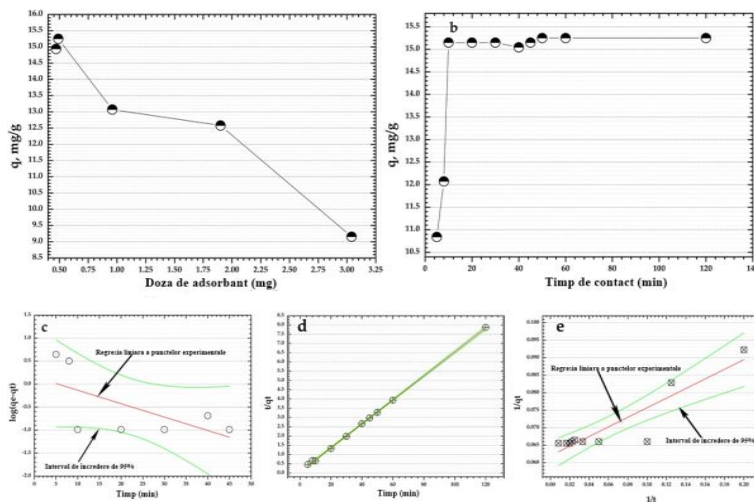


Figura 32. (a) Efectul dozajului de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ asupra adsorbției colorantului; (b) Efectul timpului de contact asupra adsorbției colorantului; (c) Graficul modelului cinetic de ordinul pseudo unu; (d) Graficul modelului cinetic de ordinul pseudo doi, Tip 1; (e) Graficul modelului cinetic de ordinul pseudo doi, Tip 2 [158]

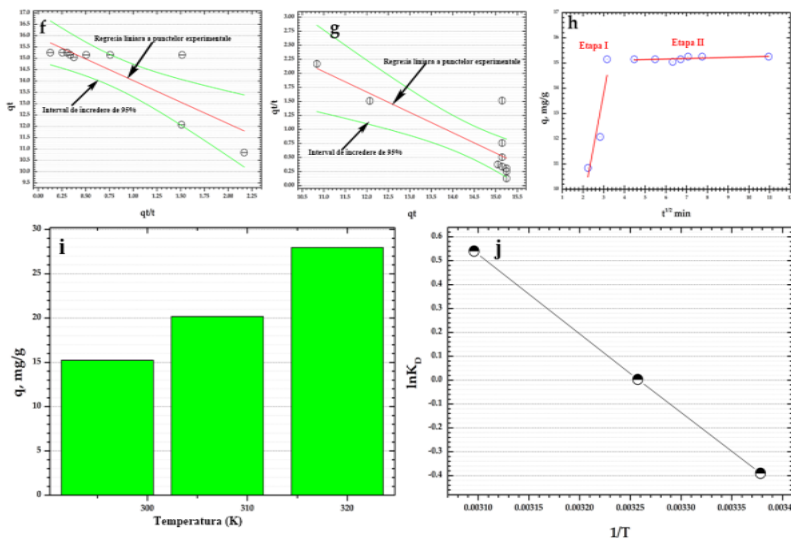


Figura 32. (f) Graficul modelului cinetic de ordinul pseudo doi, Tip 3; (g) Graficul modelului cinetic de ordinul pseudo doi, Tip 4; (h) Graficul modelului de difuzie intraparticule; (i) Efectul temperaturii asupra adsorbției colorantului; (j) Graficul Van't Hoff al adsorbției colorantului pe adsorbantul $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ [158]

Prezentarea parametrilor cinetici pentru modelele investigate (Fig. 32 c-h) calculați din pantă și intercept folosind ecuațiile din literatura de specialitate [154, 155] sunt listate în tabelul 7.

Tabel 7. Parametrii cinetici [158]

Modelul cinetic	Ecuație	Rezultate
Model cinetic de ordin pseudo-unu	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{(k_1 t)}{2.303}$	$k_1 = 0,0672$ $R^2 = 0,399$
Model cinetic de ordin pseudo-doi, tip 1	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$q_e \text{ cal} = 15,74$ $k_2 = 0,0416$ $R^2 = 0,9984$
Model cinetic de ordin pseudo-doi, tip 2	$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	$q_e \text{ cal} = 16,39$ $k_2 = 0,0256$ $R^2 = 0,8334$
Model cinetic de ordin pseudo-doi, tip 3	$q_t = q_e - \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) \frac{q_t}{t}$	$q_e \text{ cal} = 16,13$ $k_2 = 0,1267$ $R^2 = 0,6829$
Model cinetic de ordin pseudo-doi, tip 4	$\frac{q_t}{t} = k_2 q_e^2 - k_2 q_e^2 q_t$	$q_e \text{ cal} = 17,02$ $k_2 = 0,0196$ $R^2 = 0,6829$
Model de difuzie intra-particule, Etapa 1	$q_t = K_{ID} t^{0.5} + C$	Etapa 1: $K_{ID} = 4,352$ $C = 0,7516$ $R^2 = 0,8467$
		Etapa 2: $K_{ID} = 0,0176$ $C = 15,042$ $R^2 = 0,0639$

Din tabelul 7 se observă faptul că valoarea optimă pentru coeficientul de corelație R^2 a fost obținut în cazul modelului cinetic de ordin pseudo doi Tip 1 ($R^2 = 0,9984$). Capacitatea de adsorbție calculată ($q_e \text{ cal}$) a avut cea mai mare valoare pentru modelul cinetic de ordin pseudo doi Tip 4 ($q_e \text{ cal} = 17,02 \text{ mg/g}$). Tipul procesului de adsorbție a fost stabilit pe baza parametrilor termodinamici de energie liberă Gibbs (ΔG°), modificarea entropiei (ΔS°) și modificarea entalpiei (ΔH°), ecuațiile 4 și 5 [156]. Parametrii ΔH° și ΔS° au fost determinați din panta și interceptul dreptei $\ln K_D$ vs. $1/T$ (Fig. 32j).

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_D \quad (5)$$

Parametrul ΔH° a arătat că procesul de adsorbție este endotermic. Valorile negative ale lui ΔG° obținute pentru toate cele trei temperaturi indică spontaneitatea și fezabilitatea procesului de adsorbție. Afinitatea adsorbantului $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ pentru adsorbția colorantului roșu de Congo este evidențiată de valorile pozitive ale lui ΔS° . Studiul izotermei de adsorbție a fost dedus folosind izotermele Langmuir și Freundlich (Fig. 33).

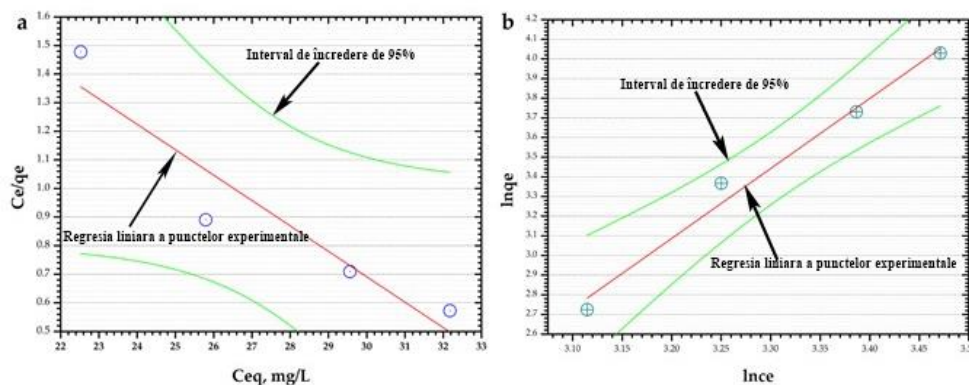


Figura 33. (a) Modelul izotermei Langmuir; (b) Modelul izotermei Freundlich [158]

Evaluând R^2 , coeficientul de corelație, al ambelor modele, s-a observat că modelul Freundlich se potrivește datelor de adsorbție cu o valoare R^2 de 0,9844. Pentru a stabili capacitatea compozitului $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ de a fi reutilizat, s-au efectuat trei cicluri de adsorbție/desorbție. Pentru studiul de desorbție a fost utilizată o soluție de 0,1 M HNO_3 .

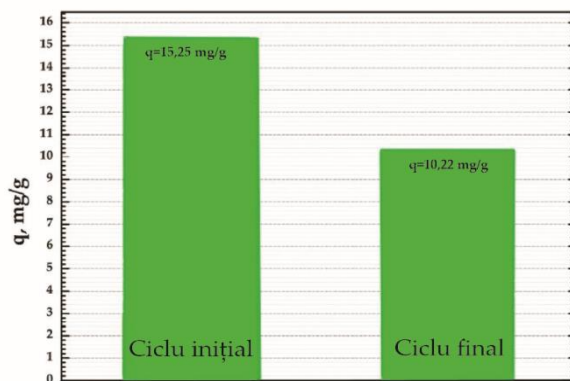


Figura 34. Comparație directă a capacității de adsorbție (q , mg/g) după reutilizarea adsorbantului în raport cu ciclul inițial față de ciclul final [158]

Rezultatele obținute (Fig. 34) arată că compozitul $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ poate fi reutilizat ca adsorbant pentru colorantul propus, capacitatea de adsorbție fiind de 10,22 mg/g după ciclul final de reutilizare [158].

III.4. Studiul adsorbției de ibuprofen pe sorbenți de tipul CuFe_2O_4 și $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$

În cadrul acestui subcapitol am urmărit determinarea capacității sorbenților de tipul CuFe_2O_4 și $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ de încapsulare a ibuprofenului dintr-o soluție apoasă prin adsorbție, cu scopul de a compara rezultatele obținute, cu valorile determinate și prezentate de Hassanzadeh-Tabrizi și colaboratorii [21] pe o probă de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ în literatură. Pentru a alege valoarea concentrației pentru soluția stoc de ibuprofen s-a efectuat o curbă de calibrare pe un palier de concentrații de 13, 18, 24 și 30 mg/L. Soluția de concentrație de 30 mg/L a dat cea mai mare valoare de absorbantă, din seria analizată și astfel studiile de adsorbție au fost efectuate pentru această soluție. Pentru a observa influența timpului de contact asupra procesului de adsorbție, s-a efectuat o serie de experimente și rezultatele obținute sunt prezentate în continuare. Din soluția stoc de ibuprofen (30 mg/L) s-au prelevat 25 mL, peste care s-au adăugat 25 mg sorbent (CuFe_2O_4 și $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$) și 25 mL etanol. Intervalul de timp în care soluția ce conține medicamentul, a fost pusă în contact cu sorbentul a fost de 24, 48 și 72 ore. Protocol de lucru modificat după referința bibliografică [21]. Influența timpului de contact asupra adsorbției, rezultată experimental se regăsește în graficele din figura 37.

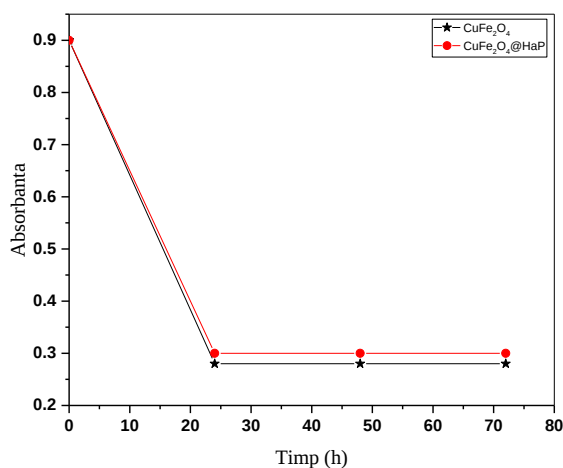


Figura 37. Influența timpului de contact asupra procesului de adsorbție a ibuprofenului pe sorbenți de tipul CuFe_2O_4 și $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$

În urma analizării graficelor din figura 37 s-a observat faptul că după 24 de ore absorbanta soluției a scăzut, după care s-a înregistrat un palier până la ultima măsurătoare la 72 de ore. Procentele cele mai bune obținute au fost de 41,72% în cazul sorbentului de tipul CuFe_2O_4 și respectiv 53,83% pentru sorbentul de $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$.

Pentru a se verifica dacă ibuprofenul a fost adsorbit și face parte din compoziția sorbenților, s-au realizat o serie de analize FT-IR pentru probele de: ibuprofen (IBU), CuFe_2O_4 , $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$. Spectrele sunt redată în figura 38.

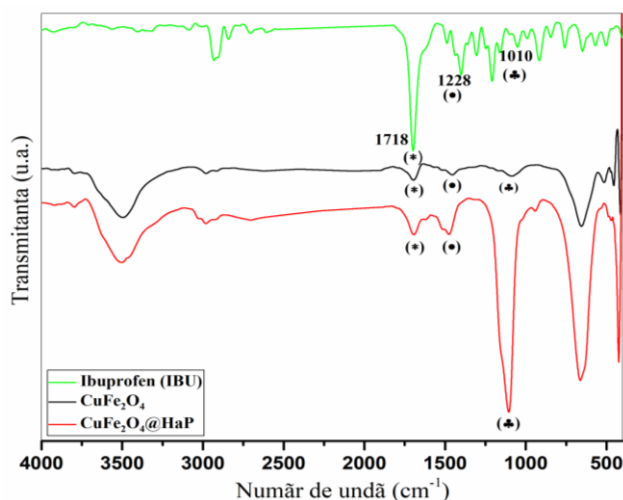


Figura 38. Spectre FT-IR pentru probele de ibuprofen (IBU), CuFe_2O_4 , $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$

Structura ibuprofenului pur (Fig. 38) a prezentat benzi de absorbție ascuțite caracteristice la 1718 cm^{-1} , reprezentând grupa funcțională (COOH) a acidului carboxilic din structura ibuprofenului și pe intervalul $1228 - 1010\text{ cm}^{-1}$ benzi corespunzătoare inelului benzenic din componența medicamentului [167]. Aceste benzi au fost de asemenea observate și în structurile sorbenților utilizați, deci se poate afirma faptul că ibuprofenul a fost adsorbit de aceștia din soluția testată.

IV. Studiul cuplajului enzimatic al α -glucozidazei de nanocompozitul de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$

De-a lungul anilor, nanoparticulele, nanocompozitele precum și alți compuși nanodimensionali au fost în centrul multor studii de cercetare, în special pentru livrarea și identificarea medicamentelor [168-172], precum și în dezvoltarea biotestelor prin îmbunătățirea tehnicilor de lucru [174]. O atenție aparte, a fost acordată nanoparticulelor cuplate cu enzime în aplicații biotehnologice [175] și în identificarea de noi liganzi [176, 177].

Alegerea nanocompozitului de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ în acest studiu reprezintă o continuitate a rezultatelor grupului de cercetare în care am activat [125, 158] cu modificări prin introducerea hidroxiapatitei (HaP) în structura feritei de magneziu (subcapitolul III.1.2).

În cadrul acestui studiu s-a realizat testarea activității enzimatică a α -glucozidazei în urma interacțiunii cu un nanocompozit de tipul feritei de magneziu și hidroxiapatită amino funcționalizat - $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$, cu scopul de a utiliza noul produs obținut în identificarea de inhibitori vechi sau noi de enzimă pentru a fi utilizați în diverse aplicații biomedicale.

IV.1. Sinteza compușilor

IV.1.1. Sinteza $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$

Necesitatea prezenței grupării funcționale amino pe suprafața feritelor pentru a le permite utilizarea în aplicații enzimatică a stat la baza realizării acestui studiu.

Procedura de amino funcționalizare a constat în: amestecul format din - 0,5 grame de ferită de magneziu și hidroxiapatită ($\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$) sintetizată conform protocolului din subcapitolul III.1.2, au fost dispersate în 30 mL etanol absolut, 1 mL APTES 2% și 30 mL apă distilată - a fost pus sub agitare mecanică timp de 2 ore la 343,15K. După acest interval de timp particulele au fost spălate de trei ori cu etanol absolut și au fost uscate în etuvă, timp de 24 de ore la 343,15K [188].

IV.1.2. Cuplajul enzimatic al nanoparticulelor de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$ de α -glucozidază

O suspensie de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$ se spală de trei ori cu 1 mL soluție tampon de piridină (10 mM), peste care se adaugă 0,15 mL soluție glutaraldehidă 25% și se pune la incubat timp de 12 ore într-un termobloc pre-setat la 310,15K. Nanoparticulele sunt separate prin decantare sau centrifugare și spălate de trei ori cu 1 mL soluție tampon de piridină. Apoi se adaugă soluția de 0,15 mL α -glucozidază (27,6 U/mL) peste particulele activate și se incubează din nou tot pentru 12 ore. Nanoparticulele se separă și sunt suspendate în 0,15 mL soluție hidroxilamină 0,1 M și se incubează pentru încă 12 ore. În final nanoparticulele sunt separate și spălate cu 1 mL soluție tampon fosfat salin (10 mM) și păstrate în aceeași soluție la 277,15K. Protocol adaptat după cele propuse în referințele bibliografice [178, 190].

IV.2. Protocol de lucru pentru determinarea activității enzimatică a α -glucozidazei în urma interacțiunii cu nanocompozitul amino funcționalizat

Activitatea α -glucozidazei a fost testată prin utilizarea 4-nitrofenil- α -D-glucopiranosidă (pNPG) ca substrat. În această reacție, α -glucozidaza catalizează hidroliza legăturilor glicozidice din substrat, cu formarea de α -D-glucopiranosidă și p-nitrofenol (p-NP) care pot să fie măsurate spectrofotometric la 405 nm [191 - 193].

IV.3. Caracterizarea probelor sintetizate

IV.3.1. Difracție de raze X (XRD)

Pentru a determina structura și fazele probelor sintetizate s-a realizat analiza acestora prin difracție de raze X pe pulberi. În figura 40 sunt prezentate rezultatele obținute pentru probele de tipul MgFe_2O_4 , $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ și pentru $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$.

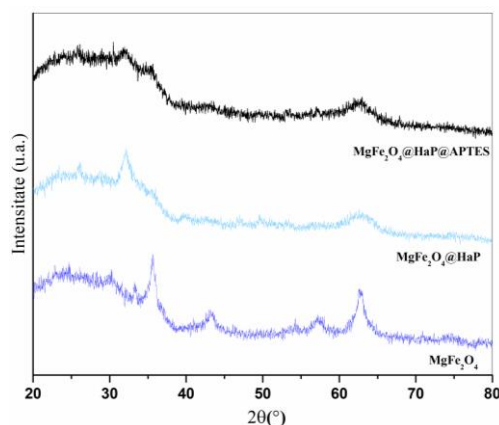


Figura 40. Difractogramele probelor de tipul MgFe_2O_4 , $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ și pentru $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@APTES$

Pentru proba de MgFe_2O_4 rezultatele XRD indică prezența unei singure faze caracteristică unei structuri de tip spinel cubic, grup spațial $Fd-3m$ [ICSD 98-004-9135], nanocompozitul de ferită de magneziu și hidroxiapatită - $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ prezintă pe lângă faza de spinel cubic al feritei [ICSD 98-002-4085] și o structură de tip hexagonal caracteristică hidroxiapatitei cu grup spațial $P63/m$ [ICSD 98-009-4278]. Amino funcționalizarea nanocompozitului de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ nu a dus la apariția unor modificări în structura cristalină a acestuia.

IV.3.2. Spectroscopie FT-IR

Date referitoare la natura legăturilor moleculare și a grupărilor funcționale prezente în structura probelor au fost obținute prin spectroscopie în infraroșu

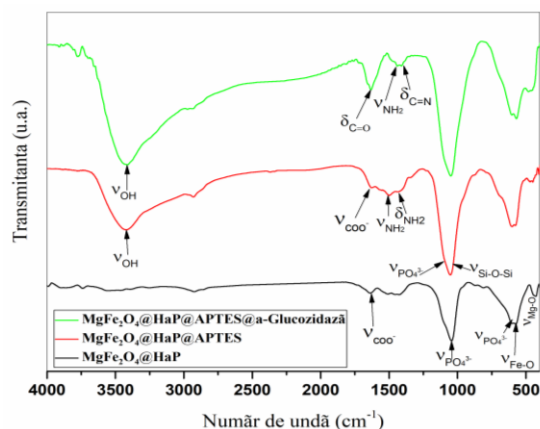


Figura 41. Spectrele FT-IR ale probelor de MgFe_2O_4 , $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ și $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@APTES$ [196]

Benzile de absorbție corespunzătoare grupărilor Si-O-Si din nanocompozitul de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$, au fost observate la 1041 cm^{-1} . Gruparea amino $-\text{NH}_2$ din structura nanocompozitului precum și din cea a enzimei a fost identificată la 1645 cm^{-1} (δ_{NH_2}). După reacția dintre grupările amino ale α -glucozidazei și grupările C=O ale linkerului glutaraldehidă, au fost observate la 1726 cm^{-1} ($\delta_{\text{C=O}}$) și 1522 cm^{-1} ($\delta_{\text{C=N}}$), două benzi tipice de absorbție a proteinei, demonstrând că enzima a fost integrată cu succes în structura nanocompozitului [197].

IV.3.3. Analiza morfologiei și compoziției probelor prin SEM și prin EDX

Pentru a observa caracteristicile morfologice și compoziționale ale probelor sintetizate pentru acest studiu, s-au efectuat analizele prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX). Imaginile SEM pentru probele de MgFe_2O_4 , $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ și $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$ se regăsesc în figura 42 (a, b, c).

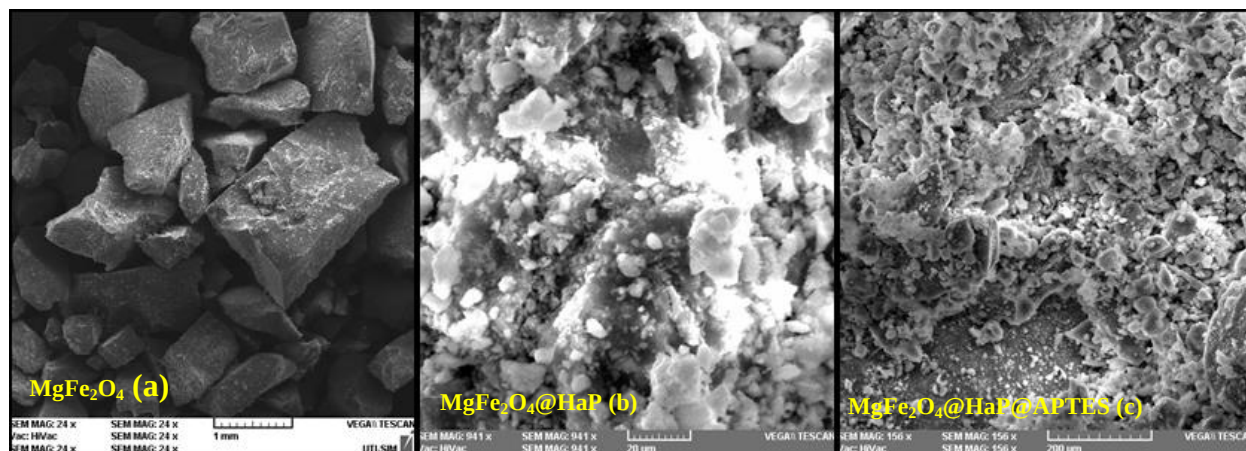


Figura 42. Imagini SEM ale probelor de MgFe_2O_4 (a), $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ (b) și $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$ (c)

În imaginea SEM pentru proba de ferită de magneziu (Fig. 42(a)), aceasta apare sub forma unor bulgări aglomerați și neuniformi. În cazul nanocompozitului de ferită de magneziu și hidroxiapatită (Fig. 42(b)), se observă formarea unui strat de hidroxiapatită peste nanoparticulele de ferită. Acoperirea nanocompozitului cu APTES (Fig. 42(c)), nu a adus modificări la nivelul suprafeței acestuia. În urma analizei probelor și prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX) au fost identificate elementele corespunzătoare structurilor. În figurile 43-47 sunt prezentate imaginile și spectrele cu rezultatele obținute.

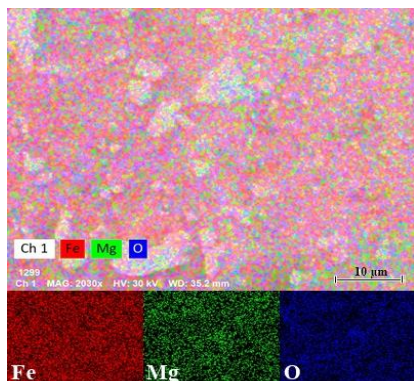


Figura 43. Imagini EDX ale probei de MgFe_2O_4

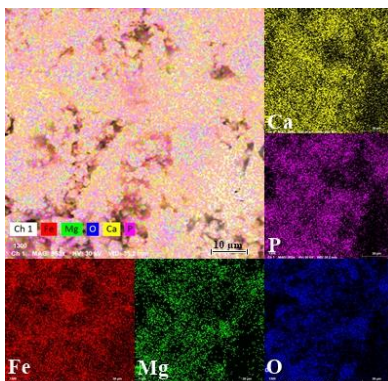


Figura 44. Imagini EDX ale probei de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$

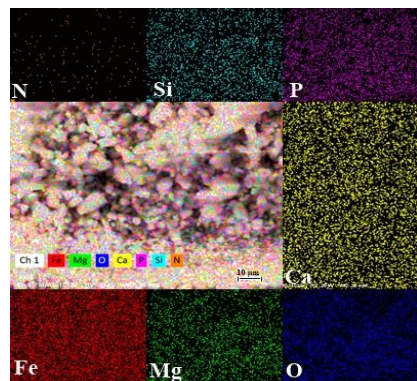


Figura 45. Imagini EDX ale probei de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$

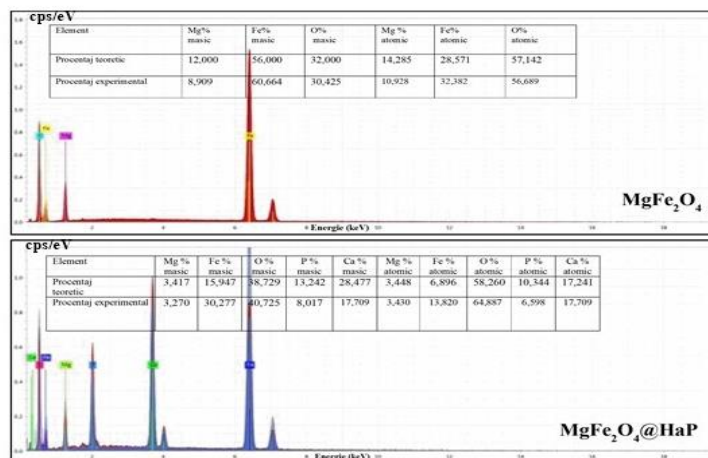


Figura 46. Spectru EDX pentru proba de MgFe_2O_4 și pentru proba de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$

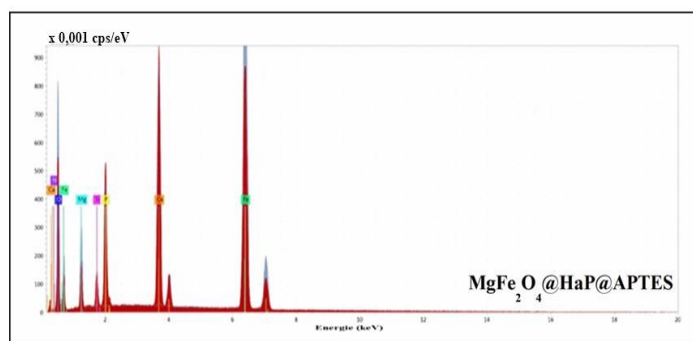


Figura 47. Spectru EDX pentru proba de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$

Imaginile EDX din figura 43 - 45 confirmă prezența elementelor specifice în structurile probelor analizate. Spectrele EDX din figurile 46 - 47 în urma atribuirii maximelor energetice de

elementele corespunzătoare, au reconfirmat obținerea feritei de magneziu și a nanocompozitelor de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ și $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$.

IV.3.4. Analizele texturale prin tehnica BET

Analiza proceselor de adsorbție-desorbție a azotului a fost efectuată pentru a caracteriza textura porilor materialelor sintetizate. În figura 48 (a, b, c) sunt redată izotermele caracteristice ale probelor analizate, precum și distribuțiile corespunzătoare porilor.

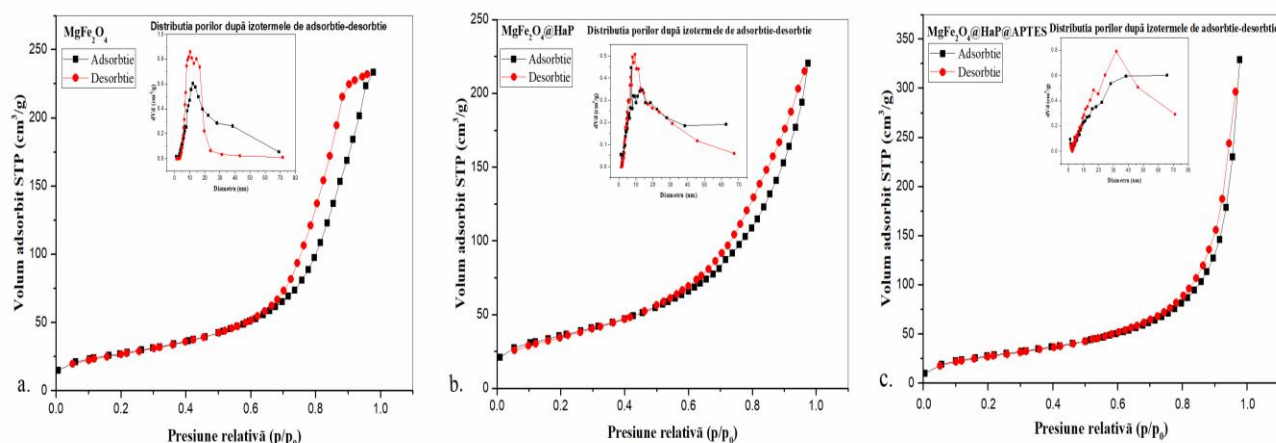


Figura 48. Izotermele de adsorbție-desorbție și distribuțiile porilor pentru probele analizate:

a) MgFe_2O_4 ; b) $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$; c) $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$ [196]

Pentru toate probele analizate, izotermele de adsorbție prezintă alura unei izoterme de tipul IV conform clasificării IUPAC [87], cu o condensare capilară la presiuni relative mari, caracteristică materialelor mezoporoase. Parametrii texturali rezultați în urma prelucrării izotermelor de adsorbție-desorbție, precum și aria suprafeței specifice și volumul total al porilor pentru probele sintetizate sunt redată în tabelul 9.

Tabel 9. Proprietățile texturale ale nanocompozitelor sintetizate [196]

Nr. crt	Probă	Suprafața specifică (m^2/g) S_{BET}	Volumul total al porilor (cm^3/g)	Diametrul porilor (nm) (BJH)
1	MgFe_2O_4	96	0,345	11
2	$\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$	125	0,300	15
3	$\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$	84	0,350	30

După cum se observă în tabelul 9, ariile suprafețelor specifice BET și volumele porilor cu cele mai ridicate valori sunt de 125 m²/g (MgFe₂O₄@HaP) și respectiv 0,35 cm³/g (MgFe₂O₄@HaP@APTES). În ceea ce privește diametrul porilor, valorile obținute pentru cele trei probe le încadrează ca și dimensiune în domeniul mezoporelor, iar proba cu cel mai mic diametru este cea de MgFe₂O₄ [197]. Procesul de amino funcționalizare a condus la o scădere a ariei suprafeței specifice și o creștere a diametrului porilor pentru nanocompozit, prin introducerea unor grupe amino pe suprafața compusului, fapt ce implică o creștere masei probei și astfel este ocupat o parte din volumul porilor [201].

IV.3.5. Proprietăți magnetice

Comportamentul magnetic al probelor MgFe₂O₄, MgFe₂O₄@HaP a fost investigat prin tehnica Vibrating Sample Magnetometry (VSM). Buclele de histerezis M-H au fost înregistrate în intervalul ±10 kOe (Fig. 49) și prin intermediul acestora au fost determinați parametri magnetici specifici cum ar fi magnetizația de saturație (M_s), magnetizația remanentă (M_r), coercivitatea (H), raportul M_r/M_s și sunt prezentate în tabelul 10.

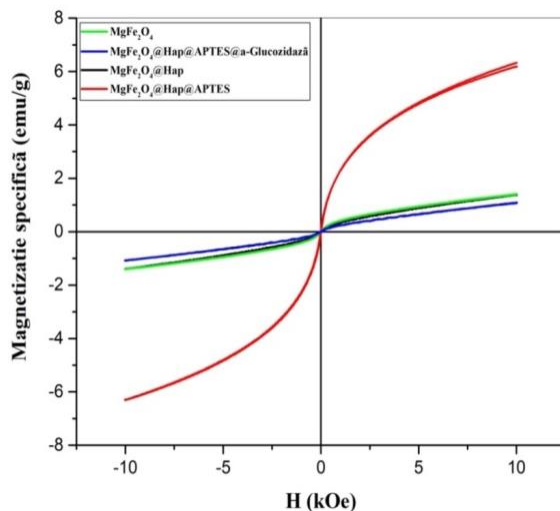


Figura 49. Buclele de histerezis ale probelor sintetizate [196]

După cum era de așteptat, introducerea feritei de magneziu în structura hidroxiapatitei, a condus la modificarea parametrilor calculați inițial. Scăderea valorii de magnetizare a nanocompozitului în comparație cu cea a feritei simple ar putea fi indusă prin mascarea componentei magnetice în materialul hidroxiapatitic, în timpul procesului de sinteză. De asemenea, amino funcționalizarea nanocompozitului a dus la obținerea unei valori ușor scăzute

ale magnetizației de saturație, comparativ cu proba de ferită simplă, cauzată de prezența grupărilor amino care sunt nemagnetice [202]. În plus, cuplarea enzimatică la nanocompozit nu a condus la pierderea proprietăților magnetice, sugerând că nanocompozitul cuplat cu enzimă este potrivit pentru aplicații care necesită separare magnetică (**Tabel 10**).

Tabel 10. Parametrii magnetici pentru probele sintetizate [196]

Nr. crt	Proba	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)	H (kOe)	M_r/M_s
1	MgFe ₂ O ₄	0,01	6,31	5,12	0,07
2	MgFe ₂ O ₄ @HaP	0,04	1,39	2,99	0,02
3	MgFe ₂ O ₄ @HaP@APTES	0,06	6,25	5,02	0,009
4	MgFe ₂ O ₄ @HaP@APTES@ α -glucozidază	0,06	6,25	5,02	0,009

Raportul M_r/M_s este mai mic de 0,5 în toate probele, ceea ce sugerează că probele analizate interacționează prin interacțiuni magnetostatice [202].

IV.4. Studiul activității enzimatică

IV.4.1. Cuantificarea grupelor amino primare de pe suprafața nanocompozitului

Soluții standard de glicină au fost pregătite pentru a construi curba de calibrare. Șarja de concentrații a fost între 0,25 – 1,75 mM. Într-un microtub de 2 mL (volum final), a fost adăugat 1 mL soluție de glicină și a fost adus la temperatura de 353,15K într-o baie de apă. Odată ajunsă soluția la temperatura setată au fost adăugați 100 microlitri soluție *reactiv* (colorația apare instant) și a fost lăsată timp de 20 de minute în baia de apă. După acest interval de timp se iau probele din baia de apă, se adaugă 900 microlitri etanol 60 %, se răcește soluția și se măsoară absorbanta la 570 nm, cu ajutorul unui spectofotometru. În cadrul ultimului experiment a fost realizată și o probă care a conținut o suspensie de nanoparticule de MgFe₂O₄@HaP @APTES pentru care, au fost respectate aceleași condiții de lucru și a fost obținută o valoare a absorbanței la lungimea de undă de 570 nm de 0,9. Măsurătorile au fost efectuate de patru ori pentru a evalua reproductibilitatea metodei, obținându-se valori apropiate ale absorbanțelor în toate cele patru experimente. Rezultatele au arătat o adsorbanță medie egală cu $0,9333 \pm 0,02$ (măsurătorile au fost efectuate în triplicat, $\pm 0,02$ reprezentând eroarea standard a mediei (ESM) la un nivel de

încredere de 95%). Spectrul UV-Vis al soluției cu proba de nanoparticule de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$ este prezentat în graficul din figura 50.

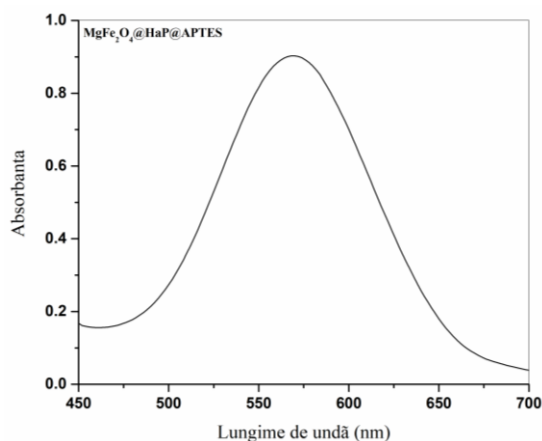


Figura 50. Spectrul UV-Vis pentru soluția reactiv ce conține proba de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$ [196]

Pentru a determina (cu aproximație) valoarea concentrației grupelor amino primare din structura nanoparticulelor de ferită de magneziu și hidroxiapatită amino funcționalizate cu APTES prin interpolare, a fost realizată o curbă de calibrare pentru o soluție stoc de glicină 10 mM. Concentrația aproximativă a grupelor amino primare de pe suprafața nanoparticulelor de ferită de magneziu și hidroxiapatită amino funcționalizate obținută conform curbei de calibrare este de 0,798 mM, corespunzând la aproximativ 239,4 μmol grupe amino/g de nanoparticule. Calculul pentru determinarea gradului de acoperire al nanocompozitului de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$ cu grupări amino a fost realizat conform lui Karade și colaboratorii [188], respectiv Sun și colaboratorii [203] și a fost obținută o valoare de 42,91%. Rezultatele arată aminofuncționalizarea cu succes a nanocompozitului de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$ utilizând APTES.

IV.4.2. Determinarea activității enzimatică a α -glucozidazei în urma interacțiunii cu nanocompozitul amino funcționalizat

Activitatea enzimatică a α -glucozidazei a fost determinată pe baza reacției de scindare a legăturilor glicozidice din substratul 4-nitrofenil α -D-Glucopiranozid (pNPG). În urma reacției, substratul este complet transformat în p-nitrofenol, care poate fi spectrofotometric determinat la 405 nm. În acest sens, activitatea enzimatică atât a α -glucozidazei simple cât și a

nanocompozitului de tipul - $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}@\alpha\text{-Glucosidază}$ a fost studiată. O valoare medie a absorbantei de $0,39 \pm 0,03$ ($N = 3$, SEM la 95 % nivel de încredere) la 405 nm a fost obținut pentru enzima simplă la testarea activității enzimatică. Enzima imobilizată a dat o medie a absorbantei de $0,2367 \pm 0,07$ ($N = 3$, SEM la un nivel de încredere de 95 %), o valoare mai mică decât cea obținută pentru enzima decuplată (Fig. 52).

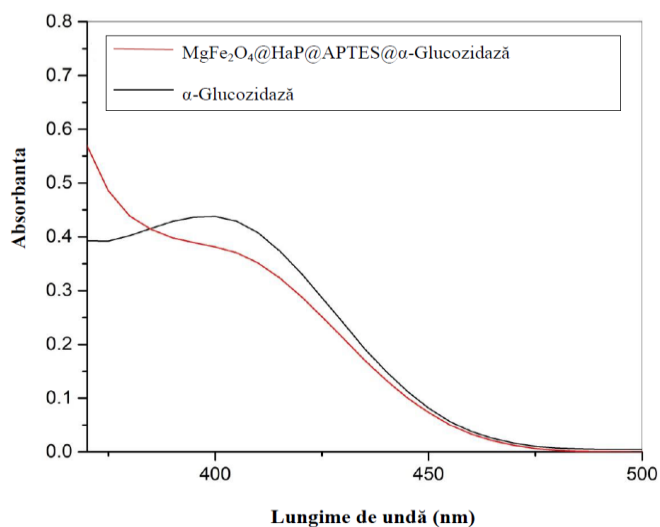


Figura 52. Spectrele UV-Vis ale probelor de α -glucosidază și de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$ [196]

Pe baza rezultatelor obținute și a spectrului din figura 52, se poate deduce că α -glucosidaza își păstrează activitatea enzimatică chiar și după cuplarea de nanocompozit. Astfel, nanocompozitul cuplat cu enzimă ar putea fi un instrument util în studiile care vizează identificarea de inhibitori de α -glucosidază [196].

V. Ferite mixte de tipul $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ și $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ acoperite cu Ag ($x = 0,5 - 0,1$)

V.1. Sinteza feritelor mixte de tipul $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ și $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,5 - 0,1$)

Feritele mixte de tipul $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ și $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ au fost obținute prin metoda co-precipitării în soluție apoasă. Cantitățile și tipurile de precursori utilizați în sinteză se regăsesc în tabelul 11.

Tabel 11. Cantitățile precursorilor utilizați în sinteza celor două serii de ferite mixte

Ferite mixte	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{ZnCl}_2(\text{g})$
$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,498	11,44	1,42
$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3,006	11,44	1,14
$\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3,516	11,44	0,86
$\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	4,03	11,44	0,573
$\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	4,544	11,44	0,28
	$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ZnCl_2
$\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,096	11,44	1,44
$\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,526	11,44	1,14
$\text{Mn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,96	11,44	0,86
$\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3,398	11,44	0,582
$\text{Mn}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3,84	11,44	0,292

Protocolul de lucru utilizat a fost adaptat după cel propus în referința bibliografică [125].

V.2. Caracterizarea feritelor mixte sintetizate de tipul $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ și $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,5 - 0,1$)

Proprietățile structurale ale probelor sintetizate în cadrul acestui studiu au fost caracterizate prin spectroscopie FT-IR și prin difracție XRD, iar proprietățile magnetice au fost investigate prin măsurători VSM.

V.2.1. Difrakție de raze X (XRD)

Prin analiza celor două serii de ferite mixte cu ajutorul difracției de raze X, au putut fi identificate informații despre structura cristalină, puritatea fazelor și dimensiunea de cristalit corespunzătoare fiecărei probe. Difractogramele înregistrate pentru seriile de ferite mixte sunt redată în figurile 53 și 54.

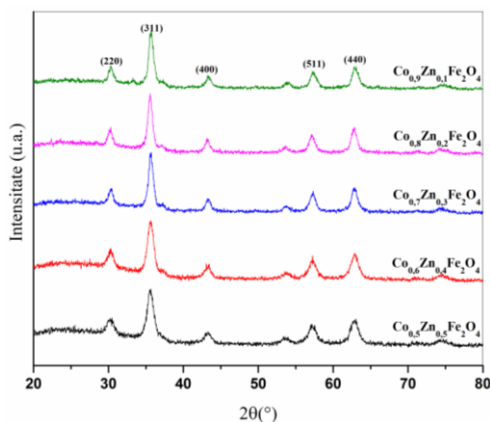


Figura 53. Difractogramele XRD pentru seria $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, ($x = 0, 0.5-1$)

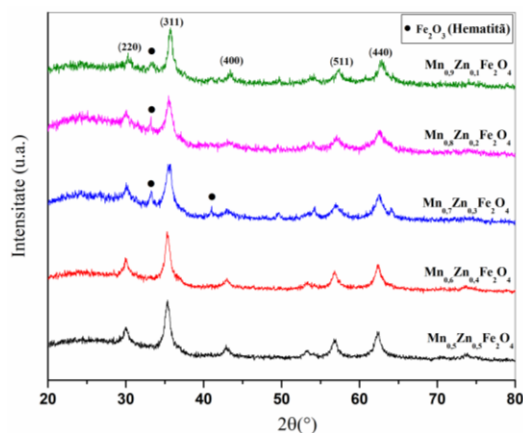


Figura 54. Difractogramele XRD pentru seria $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, ($x = 0, 0.5-1$)

În urma analizării maximelor de difracție s-a observat formarea fazei corespunzătoare feritelor de tip spinel cubic, grup spațial $Fd\bar{3}m$ precum și faza secundară caracteristică structurii hexagonale a hematitei, care au fost atribuite bazelor de date ICSD [98-008-8612], ICSD [98-006-3176] și ICSD [98-005-3779]. Dimensiunile de cristalit ale feritelor mixte au fost calculate cu ajutorul ecuației Scherrer (ec. 2). Cele mai mici valori ale dimensiunilor de cristalit fiind obținute pentru probele de $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ și $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

V.2.2. Spectroscopie FT-IR

Prin intermediul spectrelor FT-IR se obțin informații despre posibila prezență a ionilor din structurile cristaline precum și despre modurile acestora de vibrație. Cele două serii de ferite mixte sintetizate au fost analizate și spectrele FT-IR obținute sunt redată în figurile 55 și 56.

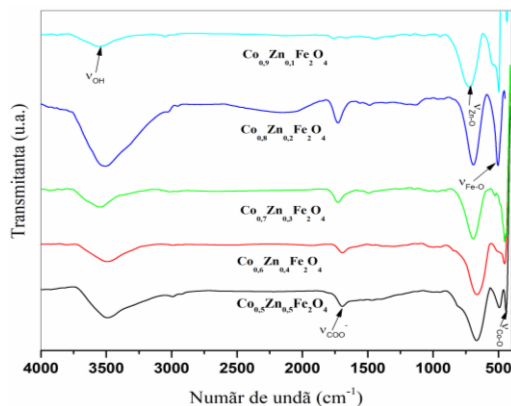


Figura 55. Spectre FT-IR seria $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0,5 - 0,1$

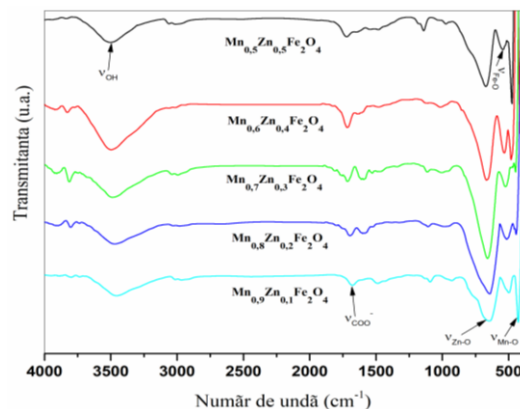


Figura 56. Spectre FT-IR seria $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0,5 - 0,1$

În urma interpretării spectrelor din figurile 55 și 56 au fost identificate și corelate benzile de absorbție caracteristice celor două serii de probe (Tabel 13).

Tabel 13. Benzile de absorbție caracteristice celor două serii de ferite mixte

Nr.crt	Număr de undă (cm^{-1})	Atribuiți
1	3423-3410	ν_{OH} – benzi de absorbție corepunzătoare vibrațiilor de valență a grupării O-H din moleculele de apă
2	1646-1624	ν_{COO^-} – benzi de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de valență a legăturii COO^- din moleculele CMC reziduale
3	601-576	$\nu_{\text{M}}^{\text{Td}}-\text{O}$ – benzi de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de valență a legăturilor M-O (Zn-O) din situsurile tetraedrice (Td) din structura feritelor
4	455-446	$\nu_{\text{M}}^{\text{Oh}}-\text{O}$ – benzi de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de valență a legăturilor M-O (Fe – O) din situsurile octaedrice (Oh) din structura feritelor
5	397-349	$\nu_{\text{M}}^{\text{Oh}}-\text{O}$ – benzi de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de valență a legăturilor M-O (Co, Mn – O) din situsurile octaedrice (Oh) din structura feritelor

Introducerea zincului și redistribuția cationilor, a dus la o deplasare a benzilor spre numere de undă mai mici, odată cu creșterea concentrației de zinc din probe. Aceste schimbări din structura feritelor ar putea fi cauzate de redistribuția cationilor dar și de diferența electronegativității dintre atomii de zinc, mangan și cobalt [204-206].

V.2.3. Analiza morfologiei și compoziției probelor de ferite mixte prin SEM și prin EDX

Pentru a observa morfologia și compoziția elementelor celor două serii de ferite mixte au fost efectuate analize prin microscopie SEM și spectroscopie EDX. În figura 57 se regăsesc imaginile SEM obținute. Compoziția elementală a probelor de ferite mixte simple și acoperite cu argint a fost determinată în urma analizelor prin spectroscopie EDX. Graficele și spectrele obținute fiind prezentate în figurile 58 și 59.

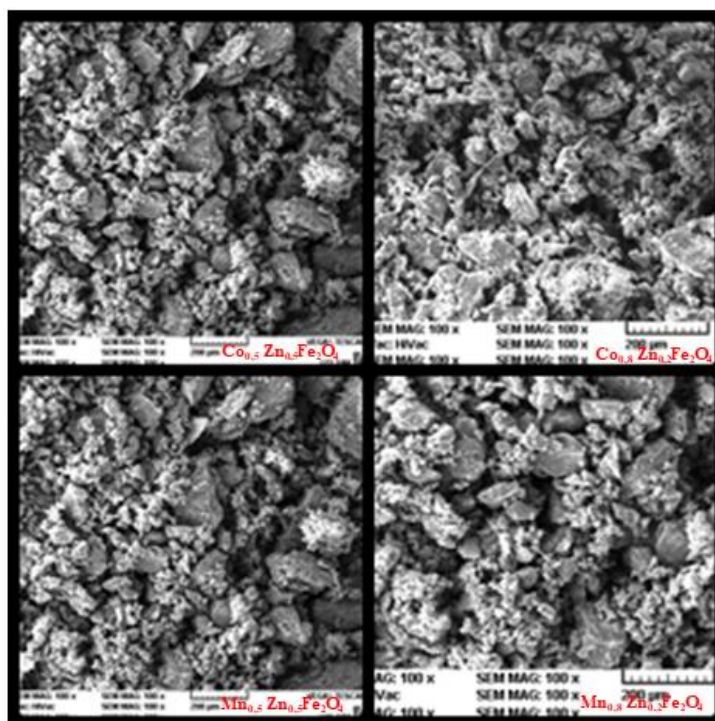


Figura 57. Imagini SEM pentru probele de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ și de $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, ($x = 0,5 - 0,1$)

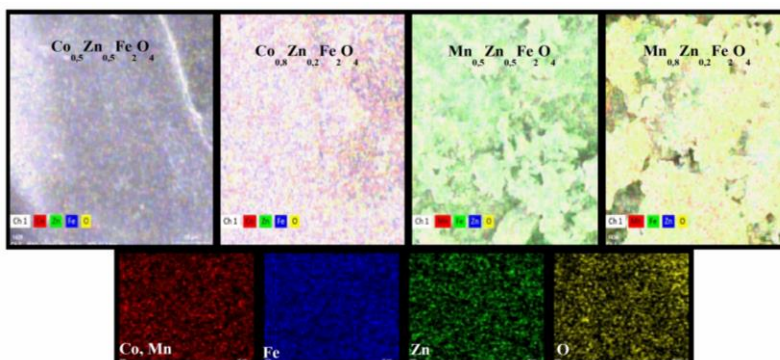


Figura 58. Compoziția pe elemente pentru probele de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ și de $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,5; 0,2$)

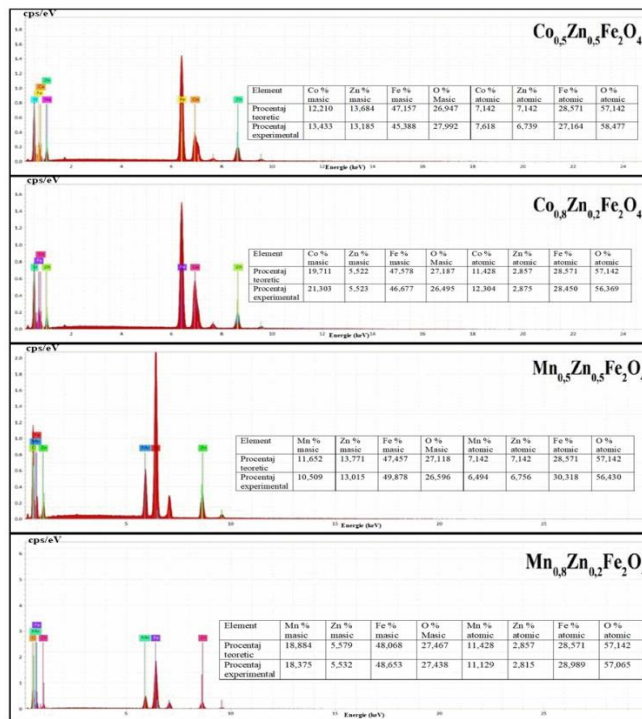


Figura 59. Spectrele EDX pentru seria Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ și pentru seria Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (x = 0,5; 0,2)

Din imaginile SEM din figura 57 a fost observată morfologia probelor, prezentată sub forma unor aglomerate distribuite neuniform. Din imaginile EDX (Fig. 57-58) rezultate au putut fi identificate elementele specifice feritelor mixte. Valorile compozițiilor elementale obținute prin spectroscopie EDX sunt apropiate de valorile teoretice, diferențele putând fi asociate cu analiza efectuată, aceasta fiind una de suprafață.

V.2.4. Proprietăți magnetice

Comportamentul magnetic al celor două serii de ferite mixte sintetizate au fost analizate prin intermediul interpretării buclelor magnetice de histerezis (M-H), obținute la temperatura camerei, pe intervalul ±12 kOe.

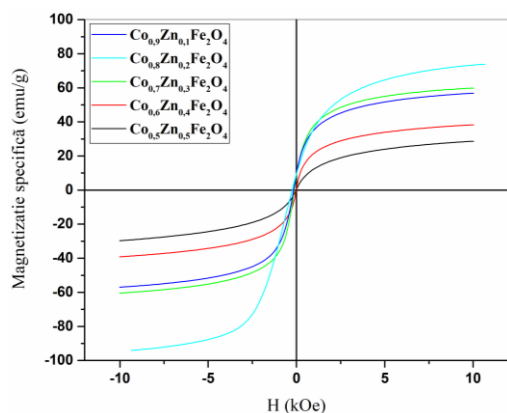


Figura 60. Buclile de histerezis pentru seria de ferite $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, ($x = 0,1-0,5$)

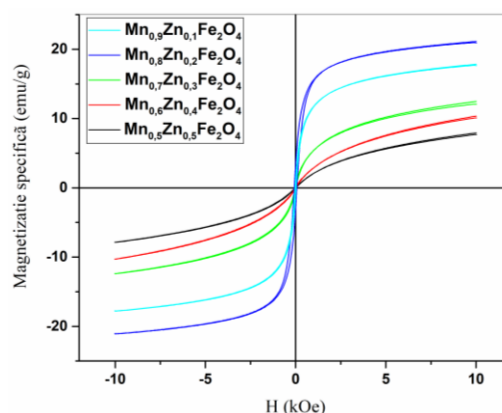


Figura 61. Buclile de histerezis pentru seria de ferite $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, ($x = 0,1-0,5$)

Parametrii magnetici (M_r , M_s , H) obținuți din graficele din figurile 60 și 61 sunt prezentați în Tabelul 14.

Tabel 14. Parametrii magnetici pentru seriile de ferite mixte de tipul $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0,5 - 0,1$ și $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0,5 - 0,1$

Nr.	Proba	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)	H (kOe)	M_r/M_s
1	$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,48	8,85	0,02	0,05
2	$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1,31	20,54	0,02	0,06
3	$\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,87	46,35	0,13	0,19
5	$\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	4,70	26,88	0,13	0,17
6	$\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	10,01	49,68	0,16	0,20
7	$\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,05	2,32	0,02	0,02
8	$\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,09	2,88	0,02	0,03
9	$\text{Mn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,31	5,94	0,02	0,05
10	$\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1,21	13,49	0,02	0,08
11	$\text{Mn}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3,32	17,14	0,07	0,19

Cele două serii de ferite mixte fac parte din categoria feritelor soft, afirmație confirmată de forma buclilor magnetice de histerezis M-H, respectiv de valorile pentru coercivitate (Fig. 60, Fig. 61) [39]. În ceea ce privește valorile parametrilor magnetici s-au observat modificări ale valorilor pentru ambele serii de ferite. Aceste modificări de la nivelul magnetizației de saturație și coercivității, în cazul ambelor serii de ferite, pot fi influențate de dimensiunile particulelor, de redistribuția cationilor și de magnetizația slabă a zincului [205, 206]. Valorile raportului M_r/M_s în cazul acestor probe este mai mic de 0,5, deci particulele interacționează prin interacțiuni magnetostatice.

V.3. Acoperirea feritelor de tipul $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ și $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,5 - 0,1$) cu argint

V.3.1. Sinteza compuşilor

Acoperirea feritelor mixte de tipul $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ și $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ cu Ag a fost realizată prin reducerea Ag din AgNO_3 cu glucoză. Astfel, 1,176 g de ferită au fost dispersate în 100 mL de apă peste care s-au adăugat 15 mL de soluție de AgNO_3 (2,5%) și 15 mL de carboximetilceluloză 1% (CMC). Amestecul obținut a fost agitat într-o baie cu ultrasunete timp de 30 de minute. Apoi s-au adăugat 10 mL de soluție de amoniac (25%) și 1,1 g de glucoză (2×10^{-4} M) și s-a continuat agitarea timp de 1 oră. Protocol de lucru modificat după cele propuse în referințele bibliografice [207, 208].

V.3.2. Caracterizarea probelor de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@Ag$ și $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@Ag$ ($x = 0,5 - 0,1$)

V.3.2.1. Difrakție de raze X (XRD)

Pentru a verifica dacă argintul se regăsește în structura probelor, acestea au fost analizate prin difracție de raze X. În graficele din figurile 62 și 63 se regăsesc difractogramele celor serii de ferite mixte acoperite cu argint.

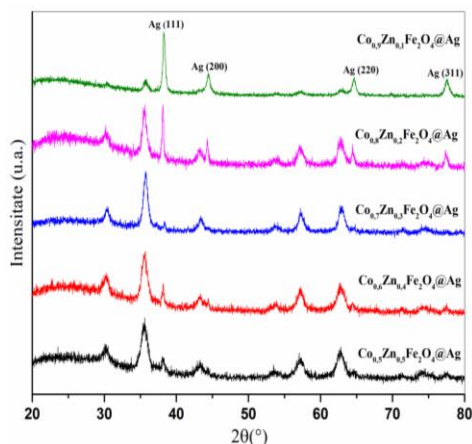


Figura 62. Difractogramele XRD pentru seria $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@Ag$, $x = 0,5 - 0,1$

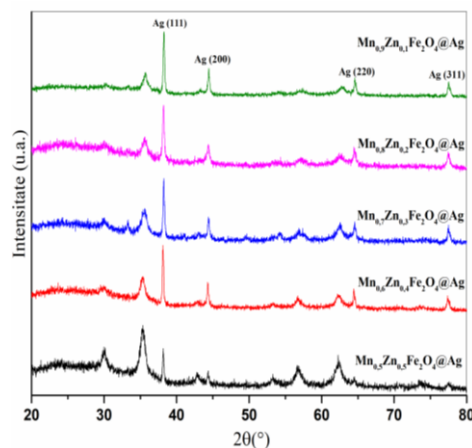


Figura 63. Difractogramele XRD pentru seria $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@Ag$, $x = 0,5 - 0,1$

Difractogramele probelor din figurile 62 și 63 prezintă patru maxime de difracție la unghiul 2Theta – 38,7°; 44,1°; 64,5° și 75,3°, pe lângă cele corespunzătoare feritelor mixte. Aceste maxime de difracție în urma indexării în baza de date ICSD [98-002-2068], aparțin planurilor de reflexie – (111), (200), (220) și (311), caracteristice argintului metalic de simetrie cubică. Dimensiunile de cristalit ale feritelor în urma acoperirii cu argint au fost calculate cu ajutorul ecuației Scherrer și se regăsesc în tabelul 15.

Tabel 15. Dimensiunile de cristalit corespunzătoare celor două serii de ferite mixte acoperite cu argint

Proba	Dimensiuni de cristalit (nm)		
	Spinel	Ag	Spinel@Ag
Co _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ @Ag	12,71	29,30	21,00
Co _{0,6} Zn _{0,4} Fe ₂ O ₄ @Ag	11,30	21,79	16,54
Co _{0,7} Zn _{0,3} Fe ₂ O ₄ @Ag	14,07	29,30	21,68
Co _{0,8} Zn _{0,2} Fe ₂ O ₄ @Ag	16,40	40,80	28,60
Co _{0,9} Zn _{0,1} Fe ₂ O ₄ @Ag	16,25	36,05	26,15
Mn _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ @Ag	14,05	34,73	24,39
Mn _{0,6} Zn _{0,4} Fe ₂ O ₄ @Ag	16,87	45,07	30,97
Mn _{0,7} Zn _{0,3} Fe ₂ O ₄ @Ag	12,79	52,02	32,40
Mn _{0,8} Zn _{0,2} Fe ₂ O ₄ @Ag	10,92	31,15	21,03
Mn _{0,9} Zn _{0,1} Fe ₂ O ₄ @Ag	14,17	50,62	32,39

După cum se poate observa din valorile dimensiunilor de cristalit din tabelul 15, comparativ cu valorile dimensiunilor de cristalit ale feritelor neacoperite (Tabel 12), a avut loc o creștere a valorii acestora în urma acoperirii particulelor de ferite cu argint. Aceasta poate fi cauzată de creșterea grosimii stratului de argint ce se depune pe suprafața spinelilor [209].

V.3.2.2. Analiza morfologiei și compoziției probelor de ferite mixte prin microscopie SEM și prin spectroscopie EDX

Prin intermediul microscopiei SEM și a spectroscopiei EDX (Fig. 64-66) s-a dorit să se observe dacă în urma procesului de acoperire, argintul se regăsește pe suprafața feritelor mixte.

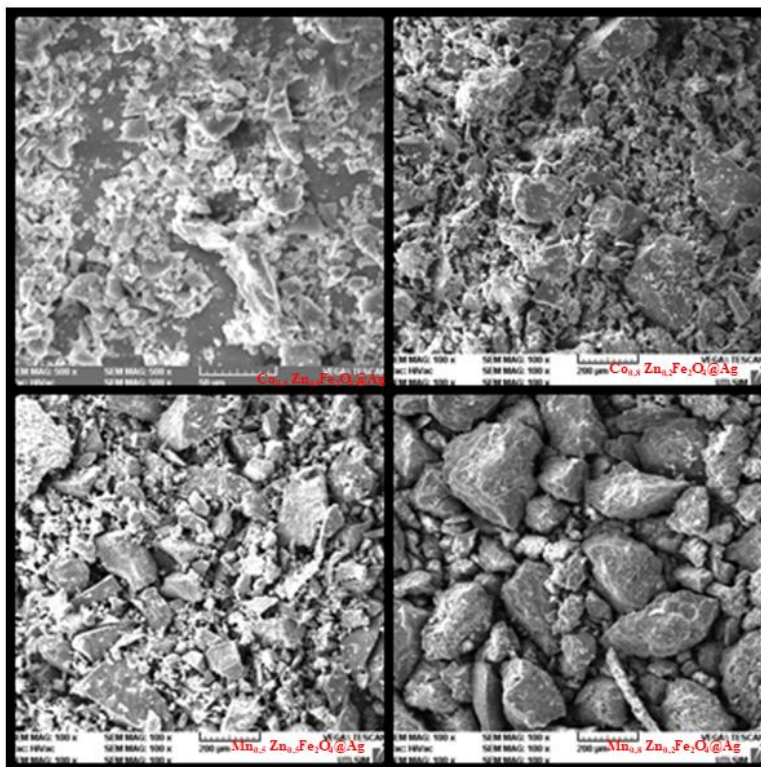


Figura 64. Imagini SEM pentru probele de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ și de $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ ($x = 0,5; 0,2$)

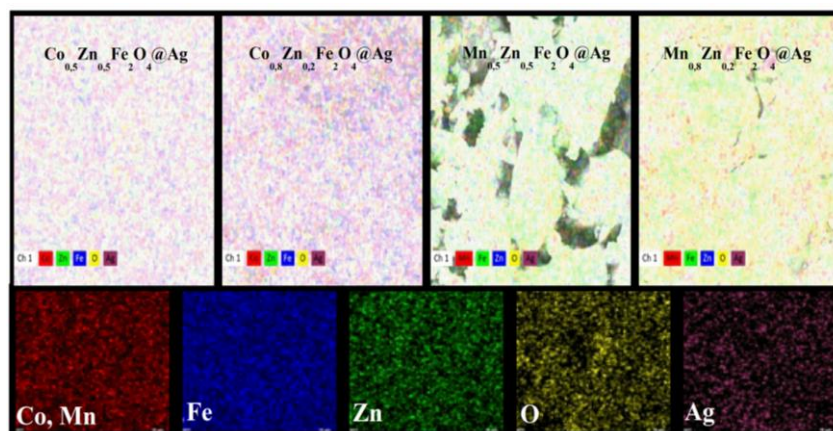


Figura 65. Compoziția pe elemente pentru probele de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ și de $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ ($x = 0,5; 0,2$)

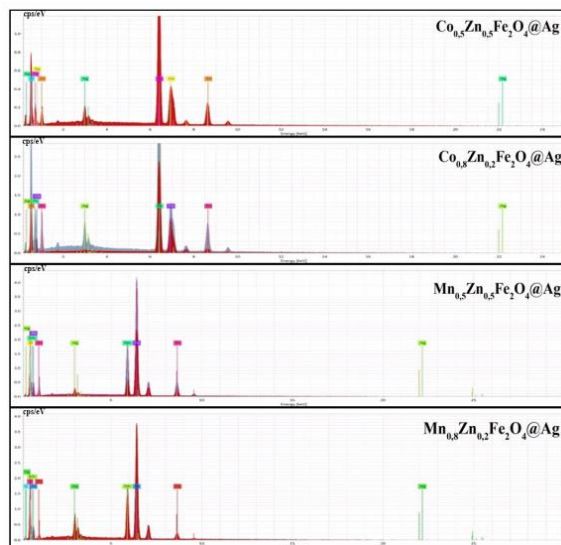


Figura 66. Spectrele EDX pentru $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ și de $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ ($x = 0,5; 0,2$)

Probele acoperite cu argint (Figura 64), se prezintă sub forma unor particule aglomerate. Din imaginile EDX și spectrele rezultate au putut fi identificate elementele specifice feritelor mixte și argintul.

V.3.2.3. Proprietăți magnetice

În cazul utilizării feritelor mixte ca și potențiali agenți de contrast în imagistica medicală, proprietățile magnetice sunt foarte importante. Din acest motiv s-a dorit verificarea unor posibile modificări la nivelul proprietăților magnetice în urma acoperirii feritelor mixte cu argint. În figurile 67-70 se regăsesc graficele cu magnetizațiile probelor de după acoperirea cu argint.

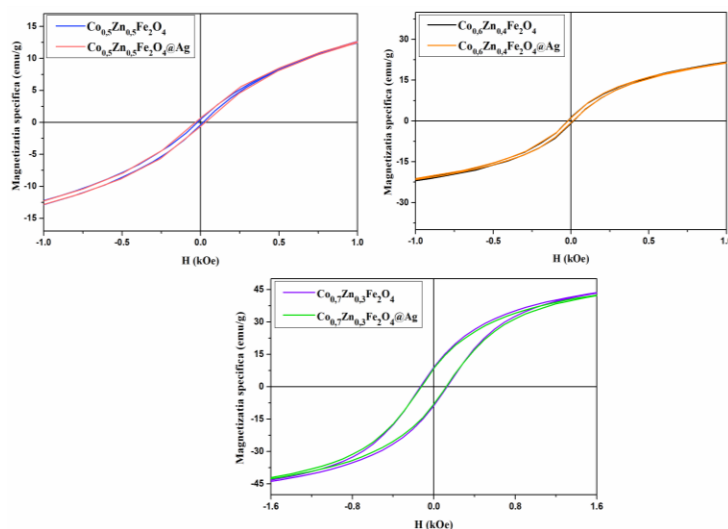


Figura 67. Buclele de histererezis pentru seria de ferite $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$, $x = 0,5 - 0,3$

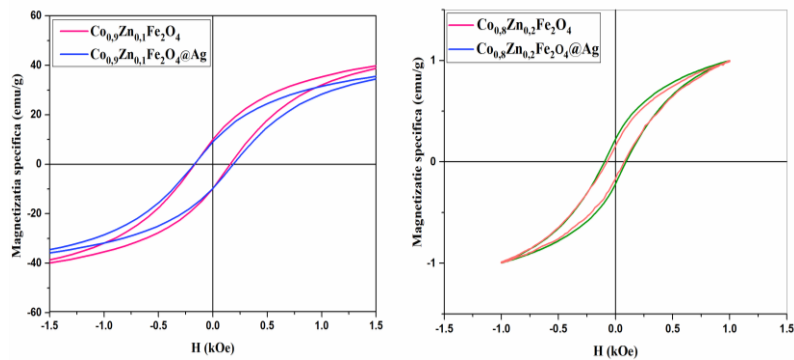


Figura 68. Buclele de histerezis pentru seria de ferite $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$, $x = 0,1 - 0,2$

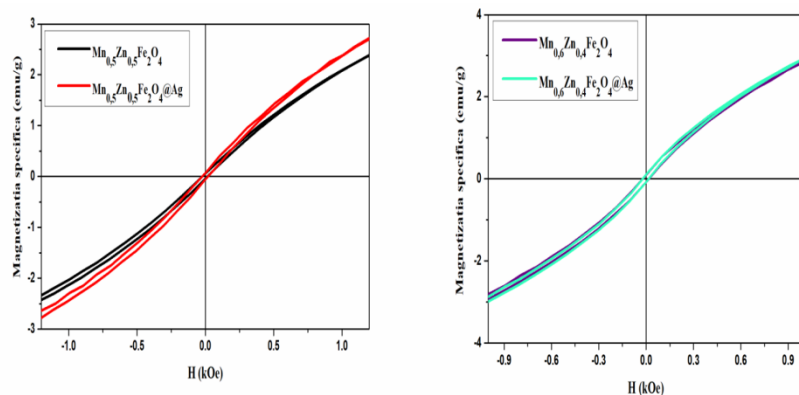


Figura 69. Buclele de histerezis pentru seria de ferite $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$, $x = 0,5; 0,4$

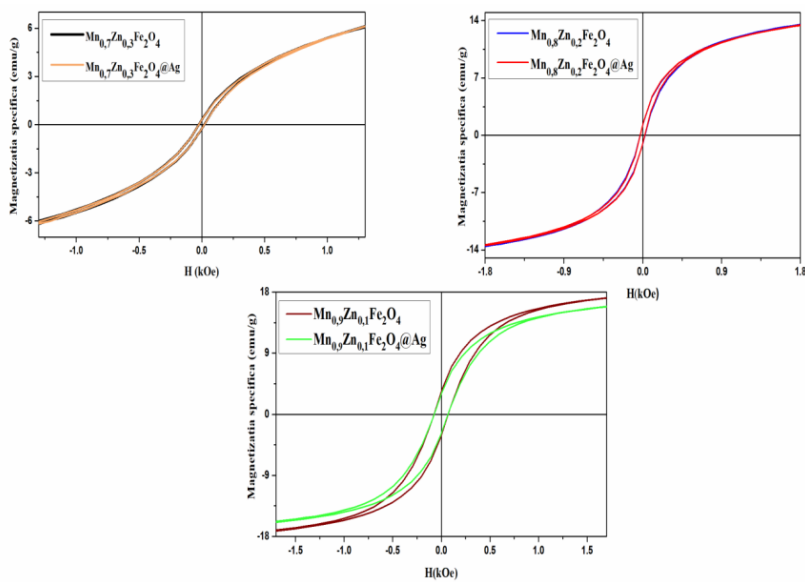


Figura 70. Buclele de histerezis pentru seria de ferite $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$, $x = 0,3 - 0,1$

Valorile parametrilor magnetici corespunzători feritelor mixte acoperite cu argint au fost calculați din buclele de histerezis din figurile 67-70. Rezultatele obținute sunt redate în tabelul 16.

Tabel 16. Parametrii magnetici pentru seriile de probe de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$, $x=0,5-0,1$ și $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$, $x=0,5 - 0,1$

Nr.	Proba	$M_r(\text{emu/g})$	$M_s(\text{emu/g})$	$H(\text{kOe})$	M_r/M_s
1	$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$	0,69	15,49	0,03	0,04
2	$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$	1,11	34,36	0,01	0,03
3	$\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$	8,42	47,66	0,12	0,17
5	$\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$	4,00	24,33	0,14	0,16
6	$\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$	9,06	42,09	0,17	0,21
7	$\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$	0,06	2,37	0,02	0,02
8	$\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$	0,10	2,88	0,02	0,03
9	$\text{Mn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$	0,32	5,94	0,02	0,05
10	$\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$	1,22	12,36	0,02	0,09
11	$\text{Mn}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$	2,96	15,08	0,07	0,19

Procesul de acoperire al celor două serii de ferite mixte cu argint a dus la mici fluctuații ale valorilor magnetizației de saturație (M_s) și ale coercitivității (H), comparativ cu cele ale feritelor neacoperite (**Tabelul 14**). Valorile raportului M_r/M_s au rămas sub valoarea de 0,5 și după acoperire, așadar particulele interacționează tot prin interacțiuni magnetostatice.

Concluzii generale

• În cadrul tezei de doctorat au fost sintetizate trei serii de compuși. Prima serie a cuprins nanoparticule magnetice de tipul feritelor MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Mg, Mn, Ni$); în cea de-a doua serie au fost obținute nanocompozitele $MFe_2O_4@HaP$ formate din nanoparticulele de ferite ce au fost încorporate într-o matrice de hidroxiapatită (HaP). Din această serie nanocompozitul de $MgFe_2O_4@HaP$ a fost funcționalizat cu APTES, cu scopul de a fi cuplat de α -glucozidază. Cea de a treia serie a conținut feritele mixte de tipul $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, $x = 0,5 - 0,1$ și $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, $x = 0,5 - 0,1$, care mai apoi au fost acoperite cu argint. Inițial au fost analizate condițiile experimentale utilizate în sinteza feritelor. A fost aleasă metoda de sinteză prin co-precipitare în soluție apoasă, având la bază studiile efectuate în grupul nostru de cercetare. Proprietățile hidroxiapatitei au fost studiate și apoi au fost identificate metode de preparare a nanocompozitelor prin introducerea nanoparticulelor în structura acesteia. Feritele mixte au fost sintetizate tot prin metoda co-precipitării în soluție apoasă.

• Structurile și proprietățile compușilor sintetizați au fost investigate prin diverse metode de analize cum ar fi: spectroscopie FT-IR, difracție de raze X, tehnicile BET și VSM. Prin spectroscopia FT-IR au fost identificate legăturile M-O specifice feritelor în toate probele sintetizate. De asemenea prezența grupelor funcționale (PO_4^{3-}) din structura hidroxiapatitei a fost observată în toate nanocompozitele. Difracția de raze X a contribuit la determinarea structurii de spinel cubic din ferite ($Fd-3m$) și a structurii hexagonale ($P63/m$) a hidroxiapatitei în nanocompozite, dar a fost confirmată și prezența argintului după acoperirea feritelor mixte. Din analiza prin tehnica BET s-a identificat faptul că probele fac parte din categoria materialelor mezoporoporoase. De asemenea, au fost deduși parametrii texturali, cum ar fi ariile suprafațelor specifice BET și volumele porilor, cele mai ridicate valori aparținând probelor de: $MgFe_2O_4$, $MgFe_2O_4@HaP$, $NiFe_2O_4$, $NiFe_2O_4@HaP$. Pentru diametrul porilor s-a observat o încadrare ca și dimensiune în clasa mezoporilor, proba de $NiFe_2O_4$ a avut ce mai mică valoare medie a porilor de 6 nm. În ceea ce privește proprietățile magnetice, proba de ferită de cobalt a avut cea mai mare valoare a magnetizației de saturație. Înlocuirea Co cu celelalte metale a dus la scăderea valorii magnetizației de saturație, iar pentru nanocompozite introducerea lor în structura hidroxiapatitei a dus de asemenea la diminuarea valorilor parametrilor magnetici.

• Elementele de noutate aduse prin intermediul acestei teze de doctorat au constatat în utilizarea a două nanocompozite sintetizate în două aplicații practice. Prima aplicație a fost

despre studiul absorbției colorantului roșu de Congo pe un sorbent de tipul $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$. În urma testelor de absorbție s-a obținut o capacitate de absorbție de colorant de 27,97 mg/g, iar testele de reutilizare a sorbentului după efectuarea a trei cicluri, a dus la o capacitate de absorbție de 10,22 mg/g. Rezultatele obținute în această aplicație au fost mai bune decât în alte studii prezentate în literatură. Viitoare cercetări asupra acestui studiu ar consta în creșterea capacității de absorbție pentru nanocompozitul testat prin îmbunătățirea proprietăților acestuia, dar și efectuarea de teste de absorbție de coloranți și pe celelalte probe sintetizate.

Cea de-a doua aplicație a fost despre testarea activității enzimatică a α -glucozidazei în urma interacțiunii cu nanocompozitul de $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@ \text{APTES}$. Testele de activitate au arătat păstrarea activității α -glucozidazei în urma cuplării de nanocompozit. Rezultatele obținute în acest studiu vor conduce la optimizarea activității enzimatică și odată atinsă se va dori utilizarea nanocompozitului în aplicații de identificare de inhibitori noi de α -glucozidază din extracte naturale.

- Tot în cadrul identificării de aplicații care implică utilizarea compușilor sintetizați, s-a testat capacitatea de absorbție de ibuprofen pe sorbenți de tipul CuFe_2O_4 și $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$. Pentru a verifica dacă timpul de contact dintre soluția cu ibuprofen și sorbenți influențează procesul de absorbție, au fost efectuate teste pe un interval de 24 ore până la 72 ore. Procentele maxime de absorbție au fost obținut în primele 24 de ore și a fost de 41,72% pentru CuFe_2O_4 și 53,83% pentru $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$. În restul intervalului până la 72 ore a fost înregistrat un palier al valorilor de absorbție. Deci utilizarea unui timp de contact mai lung nu produce modificări ale procesului de absorbție. Totuși sorbenții utilizați au dus la obținerea de rezultate mai bune a eficienței de încapsulare a ibuprofenului față de studiul luat ca și termen de comparație.

- Pentru seria de ferite mixte a fost realizată acoperirea acestora cu argint, prin reducerea acestuia cu glucoză. Perspectivele acestui studiu sunt de a utiliza feritele mixte acoperite cu argint în teste de imagistică medicală ca și potențiali agenți de contrast.

Bibliografie selectivă

- [6] Jadhav, V.V., Shirsat, S.D., Tumberphale, U.B., Mane, R.S. (2020). *Properties of ferrites*. Elsevier eBooks, Elsevier BV, pp.35–50. doi:<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819237-5.00003-1>.
- [21] Hassanzadeh-Tabrizi, S.A., Norbakhsh, H., Pournajaf, R., Tayebi, M. (2021). Synthesis of mesoporous cobalt ferrite/hydroxyapatite core-shell nanocomposite for magnetic hyperthermia and drug release applications. *Ceramics International*, 47(13), pp.18167–18176. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.135>.
- [39] Sharifi, I., Zamanian, A., Behnamghader A. (2016). Synthesis and characterization of $\text{Fe}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite magnetic nanoclusters using simple thermal decomposition method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 412, pp.107–113. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.03.091>.
- [87] Asadi, R., Abdollahi, H., Gharabaghi, M., Boroumand, Z. (2020). Effective removal of Zn (II) ions from aqueous solution by the magnetic MnFe_2O_4 and CoFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles with focuses on synthesis, characterization, adsorption, and desorption. *Advanced Powder Technology*, 31(4), pp.1480–1489. doi:<https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.01.028>.
- [125] Gherca, D., Pui, A., Nica, V., Caltun, O., Cornei, N. (2014). Eco-environmental synthesis and characterization of nanophase powders of Co, Mg, Mn and Ni ferrites. *Ceramics International*, 40(7), pp.9599–9607. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.036>.
- [126] Pui, A., Gherca, D., Carja, G. (2011). Characterization and magnetic properties of capped CoFe_2O_4 nanoparticles ferrites prepared in carboxymethylcellulose solution. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6(4), pp.1783–1791.
- [127] Kivrak, N., Taş, A.C. (2005). Synthesis of Calcium Hydroxyapatite-Tricalcium Phosphate (HA-TCP) Composite Bioceramic Powders and Their Sintering Behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(9), pp.2245–2252. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02618.x>.
- [128] Arsad, M.S.M., Lee, P.M., Hung, L.K. (2011). Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanoparticles and β -TCP Particles. *2nd International Conference on Biotechnology and Food Science, IPCBEE*, 7, pp.184–188.

- [132] Hargreaves, J.S.J. (2016). Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. *Catalysis, Structure & Reactivity*, 2(1-4), pp.33–37. doi:<https://doi.org/10.1080/2055074x.2016.1252548>.
- [152] Rao, R., Huang, Y., Ling, Q., Hu, C., Dong, X., Xiang, J., Zhou, Q., Fang, S., Hu, Y., Zhang, Y., Tang, Q. (2023). A facile pyrolysis synthesis of Ni doped $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{CeO}_2/\text{CN}$ composites for adsorption removal of Congo red: Activation of carbon nitride structure. *Separation and Purification Technology*, 305, p.122505. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122505>.
- [153] Cordova Estrada, A.K., Cordova Lozano, F., Lara Díaz, R.A. (2021). Thermodynamics and Kinetic Studies for the Adsorption Process of Methyl Orange by Magnetic Activated Carbons. *Air, Soil and Water Research*, 14, p.117862212110133. doi:<https://doi.org/10.1177/11786221211013336>.
- [154] Pehlivan, M., Simsek, S., Ozbek, S., Ozbek, B. (2020). An optimization study on adsorption of Reactive Blue 19 dye from aqueous solutions by extremely effective and reusable novel magnetic nanoadsorbent. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 191, pp.438–451. doi:<https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25753>
- [155] Peng, Q., Yu, F., Huang, B., Huang, Y. (2017). Carbon-containing bone hydroxyapatite obtained from tuna fish bone with high adsorption performance for Congo red. *RSC Advances*, 7(43), pp.26968–26973. doi:<https://doi.org/10.1039/c6ra27055g>.
- [156] Nguyen, L.M., Nguyen, N.T.T., Nguyen, T.T.T., Nguyen, D.H., Nguyen, D.T.C., Tran, T.V. (2022). Facile synthesis of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MIL}-53(\text{Al})$ nanocomposite for fast dye removal: Adsorption models, optimization and recyclability. *Environmental Research*, 215, p.114269. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114269>.
- [158] Dănilă, R.-Ș., Dumitru, I., Ignat, M., Pui, A. (2023). $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}$ as Magnetic Heterostructures for Sustainable Wastewater Treatment. *Materials*, 16(7), p.2594. doi:<https://doi.org/10.3390/ma16072594>.
- [167] Wahab, A., Khan, G.M., Muhammad, M., Khan, N.R. and Hussain, A. (2011). Pre-formulation investigation and in vitro evaluation of directly compressed ibuprofen-ethocel oral controlled release matrix tablets: A kinetic approach. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 5(19). doi:<https://doi.org/10.5897/ajpp11.128>.

- [168] Anwar, N., Khan, A., Shah, M., Walsh, J.J., Anwar, Z. (2021a). Hybridization of Gold Nanoparticles with Poly(ethylene glycol) Methacrylate and Their Biomedical Applications. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 95(13), pp.2619–2631. doi:<https://doi.org/10.1134/s0036024421130033>.
- [169] Anwar, N., Wahid, J., Uddin, J., Khan, A., Shah, M., Shah, S.A., Subhan, F., Khan, M.A., Ali, K., Rauf, M., Arif, M. (2021b). Phytosynthesis of poly (ethylene glycol) methacrylate-hybridized gold nanoparticles from *C. tuberculata*: their structural characterization and potential for in vitro growth in banana. *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant*, 57(2), pp.248–260. doi:<https://doi.org/10.1007/s11627-020-10150-4>.
- [170] Hussain, M., Rehan, T., Goh, K.W., Shah, S.I., Khan, A., Ming, L.C., Shah, N. (2022). Fabrication of a Double Core–Shell Particle-Based Magnetic Nanocomposite for Effective Adsorption-Controlled Release of Drugs. *Polymers*, 14(13), p.2681. doi:<https://doi.org/10.3390/polym14132681>.
- [171] Hussain, M., Rehan, T., Ul-Islam, M., Shehzad, O., Khan, A., Ullah, M.W., Baig, A., Yang, G., Shah, N. (2023). Poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)@butyl methacrylate latex anchored into polyethylene glycol diacrylate-based hydrogel composite for drug loading and controlled release studies. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 6(2). doi:<https://doi.org/10.1007/s42114-022-00600-5>.
- [172] Md Rasib, S.Z., Md Akil, H., Khan, A., Abdul Hamid, Z.A. (2019). Controlled release studies through chitosan-based hydrogel synthesized at different polymerization stages. *International Journal of Biological Macromolecules*, 128, pp.531–536. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.190>.
- [174] Gao, Y., Zhou, Y., Chandrawati, R. (2019). Metal and Metal Oxide Nanoparticles to Enhance the Performance of Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (ELISA). *ACS Applied Nano Materials*, 3(1), pp.1–21. doi:<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02003>.
- [175] Meryam Sardar, R.A. (2015). Enzyme Immobilization: An Overview on Nanoparticles as Immobilization Matrix. *Biochemistry & Analytical Biochemistry*, 04(02). doi:<https://doi.org/10.4172/2161-1009.1000178>.

- [176] Zhang, Y., Shi, S., Chen, X., Peng, M. (2014). Functionalized magnetic nanoparticles coupled with mass spectrometry for screening and identification of cyclooxygenase-1 inhibitors from natural products. *Journal of Chromatography B*, 960, pp.126–132. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.04.032>
- [177] Chi, M., Wang, H., Yan, Z., Cao, L., Gao, X., Qin, K. (2022). Magnetic Ligand Fishing Using Immobilized Cyclooxygenase-2 for Identification and Screening of Anticoronary Heart Disease Ligands From *Choerospondias axillaris*. *Frontiers in nutrition*, 8. doi:<https://doi.org/10.3389/fnut.2021.794193>.
- [188] Karade, V.C., Sharma, A., Dhavale, R.P., Dhavale, R.P., Shingte, S.R., Patil, P.S., Kim, J.H., Zahn, D.R.T., Chougale, A.D., Salvan, G. and Patil, P.B. (2021). APTES monolayer coverage on self-assembled magnetic nanospheres for controlled release of anticancer drug Nintedanib. *Scientific Reports*, 11(1). doi:<https://doi.org/10.1038/s41598-021-84770-0>.
- [178] Wubshet, S.G., Brighente, I.M.C., Moaddel, R., Staerk, D. (2015). Magnetic Ligand Fishing as a Targeting Tool for HPLC-HRMS-SPE-NMR: α -Glucosidase Inhibitory Ligands and Alkylresorcinol Glycosides from *Eugenia catharinae*. *Journal of Natural Products*, 78(11), pp.2657–2665. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.5b00603>.
- [190] Cheng, G., Xing, J., Pi, Z., Liu, S., Liu, Z., Song, F. (2019). α -Glucosidase immobilization on functionalized Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for screening of enzyme inhibitors. *Chinese Chemical Letters*, 30(3), pp.656–659. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2018.12.003>.
- [191] Shen, Y., Wang, M., Zhou, J., Chen, Y., Wu, M., Yang, Z., Yang, C., Xia, G., Tam, J.P., Zhou, C., Yang, H., Jia, X. (2020). Construction of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \alpha$ -glucosidase magnetic nanoparticles for ligand fishing of α -glucosidase inhibitors from a natural tonic *Epimedium Folium*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, pp.1361–1372. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.018>.
- [192] Gherca, D., Ciocarlan, R., Cozma, D., Cornei, N., Nica, V., Influence of surfactant concentration (carboxymethylcellulose) on morphology and particle sizes of cobalt nanoferrites, *Rev. Chim.* 64 (8) (2013) 3–6.

- [193] Yasuda, M., Wilson, D.R., Fugmann, S.D., Moaddel, R. (2011). Synthesis and Characterization of SIRT6 Protein Coated Magnetic Beads: Identification of a Novel Inhibitor of SIRT6 Deacetylase from Medicinal Plant Extracts. *Analytical Chemistry*, 83(19), pp.7400–7407. doi:<https://doi.org/10.1021/ac201403y>.
- [196] Dănilă, R-Ș., Amărandi, R-M., Ignat, M., Pui, A. (2023). Mesoporous $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{HaP}@\text{APTES}$ nanocomposite as scaffold for α -glucosidase coupling. *Materials today communications*, 36, pp.106427–106427. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106427>.
- [197] Wei, K., Wang, Y., Lai, C., Ning, C., Wu, D., Wu, G., Zhao, N., Chen, X., Ye, J. (2005). Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanobelts and nanoparticles. *Materials Letters*, 59(2-3), pp.220–225. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.08.034>.
- [201] Nlebedim, I. C., Rannah, N., Melikhov, Y., Williams, P. I., Snyder, J. E., Moses, A. J., Jiles, D. C., (2009). Magnetic and magnetomechanical properties of $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ for stress sensor and actuator applications, *IEEE Trans. Magn.* 45 (10), 4120–4123.
- [202] Aoopngan, C., Nonkumwong, J., Phumying, S., Promjantuek, W., Maensiri, S., Noisa, P., Pinitsoontorn, S., Ananta, S., Srisombat, L. (2019). Amine-Functionalized and Hydroxyl-Functionalized Magnesium Ferrite Nanoparticles for Congo Red Adsorption. *ACS Applied Nano Materials*, 2(8), pp.5329–5341. doi:<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01305>.
- [203] Sun, Y., Kunc, F., Balhara, V., Coleman, B., Kodra, O., Raza, M., Chen, M., Brinkmann, A., Lopinski, G.P. and Johnston, L.J. (2019). Quantification of amine functional groups on silica nanoparticles: a multi-method approach. *Nanoscale Advances*, 1(4), pp.1598–1607. doi:<https://doi.org/10.1039/C9NA00016J>.
- [204] Ben Ali, M., El Maalam, K., El Moussaoui, H., Mounkachi, O., Hamedoun, M., Masrour, R., Hlil, E.K., Benyoussef, A. (2016). Effect of zinc concentration on the structural and magnetic properties of mixed Co–Zn ferrites nanoparticles synthesized by sol/gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 398, pp.20–25. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.097>.
- [205] Andhare, D.D., Patade, S.R., Kounsalye, J.S., Jadhav, K.M. (2020). Effect of Zn doping on structural, magnetic and optical properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized via. Co-precipitation method. *Physica B: Condensed Matter*, 583, p.412051. doi:<https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412051>.

- [206] Kumar, S., Kumar, P., Singh, V., Kumar Mandal, U., Kumar Kotnala, R. (2015). Synthesis, characterization and magnetic properties of monodisperse Ni, Zn-ferrite nanocrystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 379, pp.50–57. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.12.006>.
- [207] Iglesias-Silva, E., Rivas, J., León Isidro, L.M., López-Quintela, M.A. (2007). Synthesis of silver-coated magnetite nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(8-10), pp.829–831. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.050>.
- [208] Eka Putri, G., Rahayu Gusti, F., Novita Sary, A., Zainul, R. (2019). Synthesis of silver nanoparticles used chemical reduction method by glucose as reducing agent. *Journal of Physics: Conference Series*, 1317, p.012027. doi:<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1317/1/012>.
- [209] Ebrahimi, N., Rasoul-Amini, S., Ebrahiminezhad, A., Ghasemi, Y., Gholami, A., Seradj, H. (2016). Comparative Study on Characteristics and Cytotoxicity of Bifunctional Magnetic-Silver Nanostructures: Synthesized Using Three Different Reducing Agents. *Acta metallurgica Sinica. English letters/Acta Metallurgica Sinica*, 29(4), pp.326–334. doi:<https://doi.org/10.1007/s40195-016-0399-9>.

Lucrări publicate în reviste cotate Web of Science cu factor de impact

- 1) **Dănilă, R.-Ș.**, Dumitru, I., Ignat, Pui, A. (2023). CoFe₂O₄@HaP as Magnetic Heterostructures for Sustainable Wastewater Treatment. *Materials*, 16(7), p.2594. doi:<https://doi.org/10.3390/ma16072594>. **Factor de impact 3,4**; Zona galbenă (Q2);
- 2) **Dănilă, R.-Ș.**, Amărandi, R.-M., Ignat, M., Pui, A. (2023). Mesoporous MgFe₂O₄@HaP@APTES nanocomposite as scaffold for α -glucosidase coupling. *Materials today communications*, 36, pp.106427–106427. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106427>., **Factor de impact 3,8**; Zona galbenă (Q2).

Factor de impact total cumulat = 3,4 + 3,8 = 7,2