

Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada ianuarie – decembrie 2012

Proiectul intitulat “Noi biomateriale vitroase si vitroceramice dopate cu ioni de selenium si molibden: sinteza, proprietati structurale si biologice ” demarat in octombrie 2011 a vizat pentru perioada ianuarie-decembrie 2012 urmatoarele *obiective*:

1. *Sinteza matricilor vitroase si vitroceramice pe baza de dioxid de siliciu si pentaoxid de fosfor (compozitional optime).*
2. *Sinteza matricilor vitroase si vitroceramice pe baza de dioxid de siliciu si pentaoxid de fosfor dopate controlat cu ioni de seleniu si molibden (compozitional optime).*

acoperite prin *activitatile*:

1a. Sinteza matricilor vitroase prin metoda sol-gel si tehnica subracirii topitunii. Stabilirea parametrilor optimi de preparare pentru ambele metode: materii prime, perioada si temperatura de topire, temperatura de tratament termic, etc.

1b. Verificarea structurii matricilor obtinute prin difractie de raze. Analiza eficientei celor doua metode (raport proprietati /costuri sinteza)

2a. Sinteza eficienta a sistemelor vitroase si vitro-ceramice silicate si fosfate dopate controlat cu ioni de seleniu. (facand uz de activitatea 1.b.).

2ai. Verificarea structurii probelor obtinute prin difractie e raze X. Stabilirea domeniului compozitional optim pentru fiecare sistem in raport cu structura locala dorita.

2b. Sinteza eficienta a sistemelor vitroase si vitro-ceramice silicate si fosfate dopate controlat cu ioni de molibden (facand uz de activitatea 1.b.).

2bi. Verificarea structurii probelor obtinute prin difractie e raze X. Stabilirea domeniului compozitional optim pentru fiecare sistem in raport cu structura locala dorita.

2c. Analiza eficacitatii procesului de sinteza a probelor vitroase: costuri de productie, timp alocat in raport cu proprietatile compozitionale ale probelor. Stabilirea finala a compozitiilor vitroase si vitroceramice optime. (se va lua in considerare nu doar posibilitatile practice de obtinere a probelor ci si nivelul al selenium si molibdenului in organismul uman).

Activitatile derulate cu scopul acoperii **obiectivului 1** au permis concluzionarea urmatoarelor aspecte:

- Compozitiile matricilor vitroase obtinute prin metoda *subracirii topitunii* urmaresc relatiile $48P_2O_5 \cdot 50CaO \cdot 2B_2O_3$, $48P_2O_5 \cdot 45CaO \cdot 2B_2O_3 \cdot 5K_2O$, $48P_2O_5 \cdot 45CaO \cdot 2B_2O_3 \cdot 5Na_2O$, $48P_2O_5 \cdot 40CaO \cdot 2B_2O_3 \cdot 5Na_2O \cdot K_2O$; $45SiO_2 \cdot 50CaO \cdot 2B_2O_3$, $45SiO_2 \cdot 45CaO \cdot 2B_2O_3 \cdot 5K_2O$,

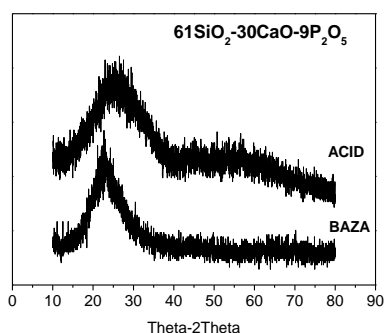
45SiO₂·45CaO·2B₂O₃·5Na₂O, 45SiO₂·45CaO·2B₂O₃·5Na₂O·5K₂O, fiecare sistem in parte fiind caracterizat de un set de parametrii de preparare (natura materiilor prime, temperatura si durata topire) optimi raportat la structura dorita (testata prin difractie de raze X).

• Compozitiile matricilor vitroase obtinute prin *metoda sol-gel* urmaresc formulele: 61SiO₂·9P₂O₃·30CaO, 56SiO₂·9P₂O₃·30CaO·5Na₂O, 56SiO₂·9P₂O₃·30CaO·5K₂O, 51SiO₂·9P₂O₃·30CaO·5K₂O·5Na₂O. Metoda sol-gel pentru obtinerea matricei: 61SiO₂·30CaO·9P₂O₅ a avut la baza reactiile de hidroliza in mediu acid si de condensare (alcoxilare si oxolare) a precursorilor teraetilortosilicat (TEOS) si trietilfosfat (TEP) pentru Si si respectiv P. Catalizatorul folosit a fost acidul azotic (HNO₃) iar ca solvent/mediu de reactie s-a folosit alcoolul etilic absolut (EtOH, > 99%; Chimopar SA) si apa distilata. Precursorul de CaO, nitratul de calciu tetrahidrat (Ca(NO₃)₂·4H₂O) a fost de asemenea hidrolizat in mediu acid. Pentru optimizarea materialelor sintetizate prin metoda sol gel s-a optat pentru obtinerea gelurilor atat in mediu acid, cat si bazic (pH-ul solului a fost ajustat cu NH₃). Timpii de maturare si uscare a gelurilor, cat si temperaturile de uscare si tratament termic au fost determinate consultand literatura de specialitate si in baza analizelor termice si de difractie de raze X, iar parametrii optimi sunt prezentati in tabelul urmator.

Tabelul 1. Conditiiile de preparare a matricei

Proba	Precursori	Raport	Mediu	Timp de gelare	Uscare
61SiO ₂ - 30CaO- 9P ₂ O ₅	TEOS TEP Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	TEOS:H ₂ O:EtOH=1:2:0.5 TEP:H ₂ O=1:8 Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O:H ₂ O	Acid (HNO ₃)	24h	150 °C 12h
			Bazic (NH ₃)	2h	

In vederea stabilirii temperaturii de tratament au fost inregistrate diagramele TGA/DTA. Pierderile de masa sunt in concordanta cu evenimentele termice majore endo- si exoterme care apar evidentiate in curbele DTA si sunt asociate cu eliminarea apei (~ 100 °C), eliminarea reziduurilor organice (~ 300 °C). Aparitia primelor nanocristale se observa in intervalul de temperatura 500-550°C. In urma analizelor



Difractogramele probelor 61SiO₂-30CaO-9P₂O₅ preparate in mediul acid si respective basic.

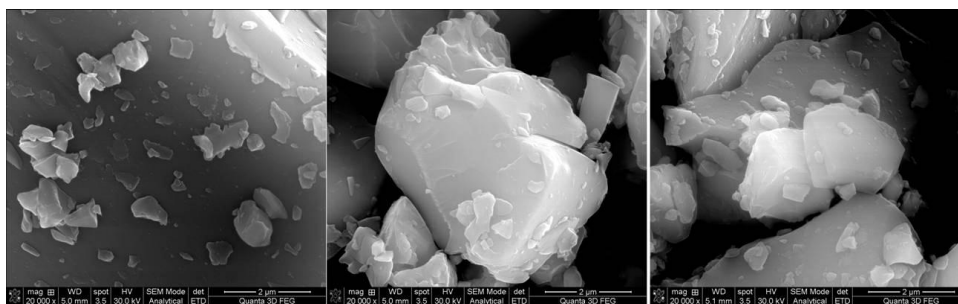
termice au fost stabilite temperaturile de tratament la 370 si respectiv 600°C. Structura probelor preparate si tratate a fost verificata prin difractie de raze X (XRD) (Figura 1). Este evidentiata in aceste difractograme structura amorfa caracterizata de linia larga de difractie caracteristica (2θ-20-30°). Aceasta linie de difractie este mai larga in cazul materialului sintetizat in mediu bazic, sugerand existenta unui alt tip de aranjament in interiorul matricii amorfe.

Pentru obtinerea prin tehnica sol-gel a probele apartinand sistemului $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[61\text{SiO}_2 \cdot 9\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{CaO}]$ ($x = 0; 5; 10; 20; 30$) s-au folosit precursorii H_3BO_3 , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS), $\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$ (TEP), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ iar H_2O si $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ au fost folositi ca si solventi. Urmand pasii descrisi anterior pentru matricea de start s-au putut determina domeniile optime compositionale dorite pentru doparea controlata cu ioni de seleniu si molibden.

Din punct de vedere a eficientei, prima concluzie raportata la costuri/structura indica faptul ca pentru sticlele fosfate metoda subracirii topitunii este preferabila. Costurile materiilor prime, timpul dedicat prepararii sunt, in acest caz mai reduce. In cazul sticlelor silicaticice sinteza prin subracirea topitunii necesita costuri mai ridicate in raport cu tehnica sol-gel intrucat necesita temperaturi ridicate de topire-consum energetic mare, creuzete de platina sau refractare foarte costisitoare. Probleme apar insa in procesul de sinteza sol-gel la compozitiile ce contin trioxid de bor. Pe viitor s-a stabilit continuarea prepararii prin ambele metode pe compozitii selectate.

Activitatile derulate cu scopul acoperii **obiectivului 2** au permis concluzionarea urmatoarelor aspecte:

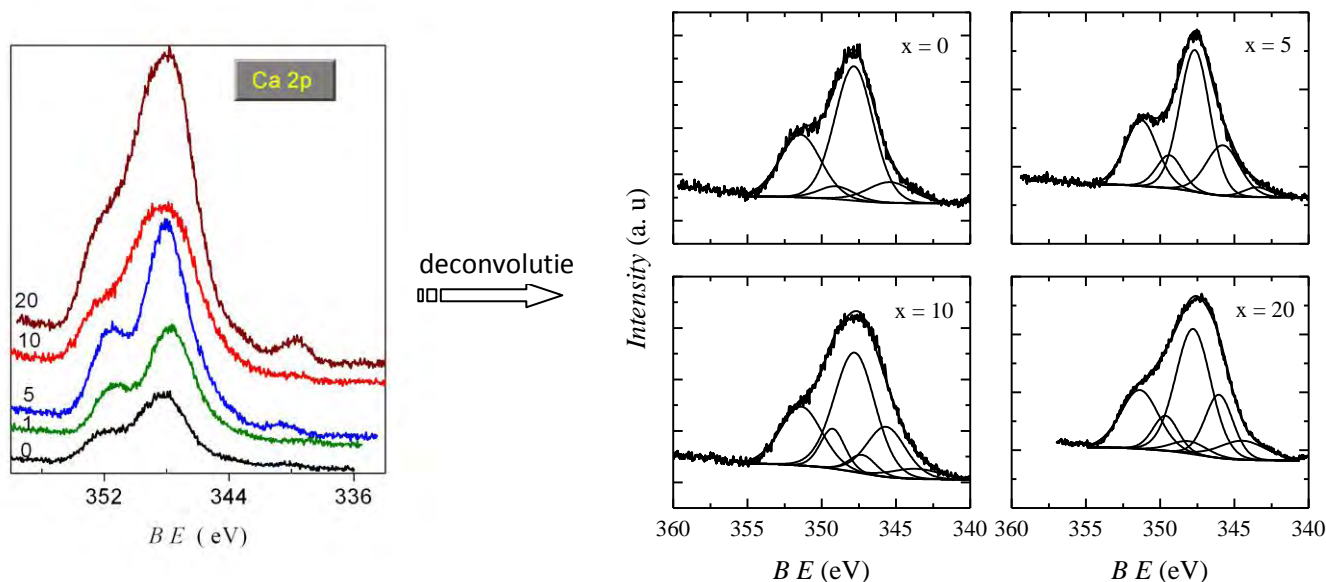
- Probele din sistemele $48\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ au fost obtinute in stare vitroasa prin metoda *subracirii topitunii* pana la concentratii de 10 % mol pentru SeO_2 si 20 % mol pentru MoO_3 . Analize de structura efectuate pe sistemul dopat cu seleniu au indicat caracterul vitros si suprafata neomogena al acestora- difractia de raze X si microscopia electronica de baleaj. Compozitia elementala a diferitelor regiuni de pe suprafata probelor (pana la adancimi de 2-5 μm) a fost urmarita folosind analiza EDX. S-a observat ca rapoartele Ca/P si (Ca+P+B)/Se urmaresc compozitiile prestabilite ale probelor iar domeniile diferite ca aspect ale aceleasi probe prezinta diferente minore d.p.d.v. compositionale. Spectrele de absorbtie in IR sunt dominate de benzi pozitionate la app. 917, 1117 and 1275 cm^{-1} indicand la nivel local o aranjare structurala bazata pe unitati Q^2 metafosfate (in terminologia Q^n , n – numarul de atomi de oxigen



Evolutia cu compozitia a probelor din sistemul $48\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ la aditia de SeO_2 -imagini SEM

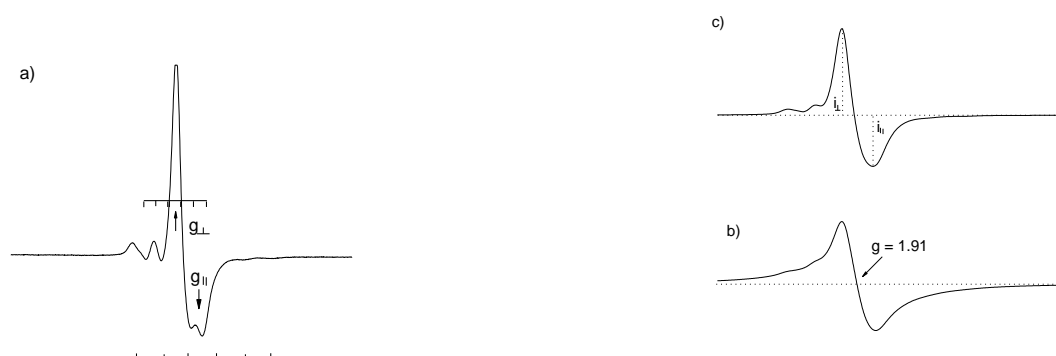
punctati per tetraedru PO_4). Tot pe baza datelor IR s-a observat tendinta dominanta a ionilor de bor de a forma legaturi tricoordinate in unitati BO_3 or BO_2O doar o mica parte din acestia fiind implicata in unitati tetraborate BO_4 . Folosind tehnica XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) a fost evaluata distributia compositionala a probelor la o adancime de aproximativ 5nm. Spectrele survey au indicat modificari minore in compozitia elementala la suprafata a probelor la aditia de seleniu indicand o

distributie mai diferentiala (in functie de compozitie) in interiorul probei (observata prin evolutia spectrelor IR la aditia de seleniu in compozitie) si/sau o pierdere prin volatilizarea a unor compusi in timpul procesului de preparare. Spectrele XPS de inalta rezolutie pentru Ca 2p au prezentat modificari semnificative la aditia de seleniu, deconvolutia acestora sugerand prezenta ionilor de Ca in trei forme: $Ca_3(PO_4)_2$ (347.7eV) $Ca_2 OP_7$ (345.7eV) si CaO_4Se (344,4eV) a caror pondere variaza odata cu compozitia.



Spectrele de inalta rezolutie pe probele din sistemul $48P_2O_5 \cdot 50CaO \cdot 2B_2O_3$ la aditia de SeO_2 pentru Ca2p

- Pentru probele din sistemele $48P_2O_5 \cdot 50CaO$ dopate controlat cu ioni de molibden pana la 50% mol au fost facute si masuratori de rezonanta paramagnetica electronica (RPE). Datele furnizate de aceasta tehnica spectroscopica au indicat ca in domeniul concentratiilor joase ionii Mo^{5+} sunt izolati, spectrele EPR prezentand despicare hiperfina rezolvata slab atat in banda paralela cat si in cea perpendiculara. Crescand concentratia ionilor de molibden acestia sunt implicati in interactiuni de tip dipol-dipol si superschimb, spectrele RPE rezumandu-se la o linie larga. Pentru proba cu 50 % mol MoO_3 , apare din nou o separare a ionilor de molibden in pozitii izolate, cel mai probabil ca urmare a saturarii probelor, spectrul RPE prezentand structura hiperfina bine rezolvata.



Spectrele RPE caracteristice ionilor Mo^{5+} in sticlele $48P_2O_5 \cdot 50CaO$ cu x = 0.3 mol% (a), x = 20 mol% (b) si x = 50 mol% (c).

- Obținerea prin *metoda sol-gel* a gelurilor de $SiO_2-CaO-P_2O_5$ cu adaos de oxid de seleniu și respectiv oxid de molibden a urmat pașii clasici tehnicii sol-gel folosind ca precursori pentru oxizii dopanți SeO_2 și respectiv $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$, aceștia fiind hidrolizați în mediu acid. În cazul oxidului de seleniu a avut loc o etapă intermediară în timpul reacției de hidroliză: $SeO_2 + H_2O \rightarrow H_2SeO_3$. Au fost sintetizate ambele sisteme prin metoda sol gel atât în mediu bazic, cât și acid. Maturarea, spalarea, uscarea gelurilor a fost realizată după aceeași metodologie prezentată anterior. În urma analizelor termice efectuate au fost stabilite temperaturile de tratament termic la 370 și respectiv 600°C pentru toate probele. Difractogramele de raze X ale probelor cu x% SeO_2 și x% MoO_3 (x=0, 1, 3, 5,10) tratate termic la 600°C releva dezvoltarea nanocristalelor de apatită și a fazelor $MoCaO_4$ și $SeCaO_4$. Acest comportament este determinat de nivelul concentrației de oxid de seleniu, respectiv molibden în matrice. Au fost efectuate, de asemenea, analize de suprafață specifică (BET) ale probelor preparate atât în mediul acid cât și în mediul bazic, iar pe baza rezultatelor obținute (ex: 94.44 m²/g pentru esanșionul 10% MoO_3) s-a optat pentru viitoarele sinteze în mediul acid.

Analizând eficiența celor două tehnici de preparare asupra sistemelor dopate controlat cu ioni de seleniu și molibden s-a stabilit continuarea preparării unor compoziții clar selectate prin ambele tipuri de metode.

O serie din datele obținute pe parcursul acestui an au fost prezentate ca postere la 5 conferințe internaționale:

1. *Physics meets Biology Conference, Oxford 2012*

The influence of selenium and molybdenum oxides on the local order and biocompatibility of bioactive glasses

O. Ponta, R. Ciceo Lucacel, T. Radu and V. Simon

2. *Vth International Conference on Molecular Materials. MOLMAT 2012 – Barcelona, Spain*

New silica based bioglasses doped with boron oxide – synthesis and structural characterization

DL Trandafir, R Ciceo-Lucacel and V Simon

3. *BIOMMEDD'2010 CONFERENCE Constanta 2012, Romania*

The role of selenium ions on some phosphate-based bioactive glasses

R. Ciceo Lucacel , V. Simon, O.Ponta, T. Radu

4. *31-st European Congress on Molecular Spectroscopy, 2012, Cluj-Napoca, Romania*

The influence of selenium oxide on the local order and biocompatibility of bioactive glasses

O. Ponta, R. Ciceo Lucacel, T. Radu and S. Simon

5. *Nano Formulation 2012 Conference, Barcelona, Spain*

Spectroscopic analysis of metallic nanoparticles doped glasses and glass ceramic

T. Radu, R. Ciceo-Lucacel, D. Benea, L. Barbu-Tudoran, V. Simon and S. Simon

Au fost, de asemenea, trimise spre publicare în reviste cotate ISI două articole, având în vedere trimiterea unui al treilea până la sfârșitul acestui an.

Director proiect,

Conf. Dr. Raluca Ciceo Lucacel