



UNIVERSITATEA "BABEŞ-BOLYAI"  
FACULTATEA DE FIZICA

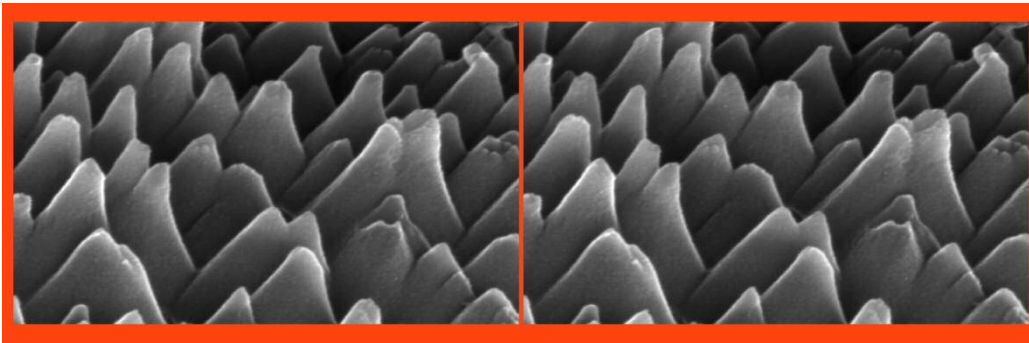
&

INSTITUTUL DE CERCETĂRI  
INTERDISCIPLINARE ÎN  
BIO-NANO-ŞTIINŢE



**Florentina Giorgiana TALOŞ**

*Studiul materialelor poroase nanostructurate preparate prin  
metoda Sol-Gel*



*Rezumatul tezei de doctorat*

*Conducător științific:*

**Prof. Dr. Simion SIMON**

Cluj-Napoca

-2012-



UNIVERSITATEA "BABEŞ-BOLYAI"  
FACULTATEA DE FIZICA  
&  
INSTITUTUL DE CERCETĂRI  
INTERDISCIPLINARE ÎN  
BIO-NANO-ŞTIINŢE



**Florentina Giorgiana TALOŞ**

***Studiul materialelor poroase nanostructurate preparate prin  
metoda Sol-Gel***

*Rezumatul tezei de doctorat*

*Conducător științific:*

**Prof. Dr. Simion SIMON**

Cluj-Napoca

**-2012-**

# CUPRINS

1. INTRODUCERE .....	3
2. MATERIALE ȘI METODE .....	4
2.1. Prepararea probelor .....	4
2.1.1 Sinteza sticlelor silico-calco-fosfatice .....	4
2.1.2 Sinteza sticlelor silico-calco-fosfatice cu TiO <sub>2</sub> și agent de chelatizare .....	5
2.2. Caracterizarea structurală și morfologică .....	6
2.2.1 Testări reologice în regim dinamic .....	6
2.2.2 Determinarea modulului de elasticitate Young .....	2
2.2.3 Analize termice diferențiale .....	2
2.2.4 Analize structurale prin difracția de raze X .....	2
2.2.5 Analize structurale prin spectroscopie de absorbție în infraroșu .....	3
2.2.6 Caracterizări texturale utilizând modelele BET și BJH .....	3
2.2.7 Caracterizare morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) .....	3
2.3 Bioactivitate .....	3
3. REZULTATE ȘI DISCUȚII .....	4
3.1 Caracterizarea structurală și morfologică .....	4
3.1.1 Testări reologice în regim dinamic .....	4
3.1.2 Determinarea modulului de elasticitate Young .....	7
3.1.3 Analize termice diferențiale .....	10
3.1.4 Analize structurale prin difracția de raze X .....	13
3.1.5 Analize structurale prin spectroscopie de absorbție în infraroșu .....	14
3.1.6 Caracterizări texturale utilizând modelele BET și BJH .....	16
3.1.7 Caracterizare morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) .....	19
3.2 Bioactivitatea .....	20
4. CONCLUZII SELECTIVE .....	26
5. BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ .....	27
MUȚUMIRI .....	29

**Cuvinte cheie:** tranziția sol-gel, reologie, modul de elasticitate Young, DTA/TGA, XRD, FTIR, BET, BJH, nanocristale, bioactivitate

## INTRODUCERE

De-a lungul ultimilor ani s-a pus un mare accent pe posibilitatea controlului riguros al dimensiunii, dispersității și compoziției materialelor. Astfel, materialele nanostructurate desemnează acele materiale care au o dimensiune de ordin nanometric. De asemenea aceste sisteme prezintă proprietăți fizice și chimice diferite față de aceiași componenți dar cu dimensiunea mai mare. În plus creșterea suprafeței specifice a materialelor și implicit a reactivității acestora poate fi indusă de alegerea corectă a procedurii de sinteză. Astfel, prezenta lucrare abordează problematica obținerii și caracterizării a două clase de nanocompozite poroase aparținând sistemelor ternare  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  și respectiv cuaternare  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ , obținute prin metoda sol-gel.

Literatura de specialitate arată că în ultimele decenii au fost dezvoltate mai multe strategii de obținere a materialelor anorganice oxidice prin diferite procedee de sinteză: metoda sol-gel [1], depunere prin ablație laser [2], depunerea prin pulverizare cu plasmă [3] sau depunerea chimică din fază de vapori [4]. Pentru prepararea materialelor s-a optat pentru metoda sol-gel, deoarece asigură obținerea unor materiale oxidice cu puritate și omogenitate mare, necesitând o temperatură scăzută de procesare. În plus, această metodă facilitează încorporarea oxizilor diferitelor metale tranziționale. Dintre aceștia, a fost selectat  $\text{TiO}_2$  datorită biocompatibilității, bioactivității [5] cât și proprietăților sale anti-microbiene [6]. Este cunoscut de asemenea faptul că oxidul de titan facilitează proliferarea celulelor pe componente protetice și implantologice [7].

Originalitatea prezentului studiului constă în monitorizarea reologică a diverselor mecanisme cinetice produse în timpul procesului sol-gel de diferiți modificatori chimici. Astfel, testările oscilatorii în mod dinamic efectuate cu ajutorul reometrului au furnizat informații asupra mecanismelor de gelare. De asemenea a fost investigată creșterea fazei active ( $\text{TiO}_2$ ) în matricea silico-calco-fosfatică prin intermediul proceselor de uscare și al tratamentelor termice. Prin urmare, punctul-cheie al obținerii unor materiale nanostructurate poroase eficiente constă în înțelegerea tranziției sol-gel și implicit în găsirea unor metode de obținere a structurilor regulate prin controlul proceselor de uscare, respectiv densificare. Un alt obiectiv al acestei lucrări a fost acela al înțelegerii mecanismelor implicate în dezvoltarea eficientă a stratului de apatită pe suprafețele materialelor aflate în contact cu fluidul biologic simulat (SBF).

Teza elaborată este sistematizată în patru capitole fiind urmată de concluzii, datele bibliografice consultate, lista de publicații, iar participările la diferite conferințe încheie prezenta lucrare.

În **capitolul 1** este prezentat stadiul actual al cercetării în domeniul obținerii și caracterizării diferitelor materiale cu proprietăți bioactive alături de informații referitoare la aplicațiile nanocompozitelor pe bază de  $\text{TiO}_2$ .

În **capitolul 2** sunt detaliate particularitățile proceselor de gelare chimică și fizică, alături de diferitele mecanisme implicate în procesul sol-gel. Un spațiu semnificativ s-a acordat prezentării noțiunilor fundamentale

din domeniului *reologiei*, concepte privind caracteristicile reometrice ale materialelor simple și complexe. De asemenea, sunt prezentate diferitele teste reologice aplicate uzual în acest domeniu.

**Capitolul 3** prezintă în detaliu metodele experimentale și aparatura folosite pentru caracterizarea materialelor: determinări reometrice, teste de compresiune uniaxială, analize termice (termogravimetrică și calorimetrică), difracție de raze X, determinări de suprafață specifică și porozimetrie, spectroscopie de absorbție în infraroșu, spectroscopie fotoelectronică de raze X, spectroscopiei de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv, microscopie electronică de baleiaj și microscopie electronică prin transmisie.

O atenție deosebită se acordă rezultatelor experimentale originale cuprinse în **capitolul 4**. Acest capitol este structurat în patru părți. *In prima parte* este prezentată sinteza sticlelor silico-calco-fosfatice evidențiind motivarea metodei și precursorilor utilizați, alături de tehnicile utilizate pentru caracterizarea structurală și morfologică. S-a urmărit efectul concentrației precursorului de siliciu asupra proprietăților finale ale produsului. Cunoscându-se efectul precursorului de siliciu s-a urmărit îmbunătățirea acestor materiale prin adaos de  $\text{TiO}_2$  și agent de chelatizare. *Cea de-a doua parte* prezintă efectul diferitelor cantități de  $\text{TiO}_2$  și al agentului de chelatizare încorporate în matricea silico-calco-fosfatică, în timp ce *partea a treia* abordează problematica obținerii materiale silico-calco-fosfatice cu diferite cantități de  $\text{TiO}_2$  dar fără agent de chelatizare. Prin urmare, analizele fizice și chimice au fost efectuate în scopul stabilirii cantităților optime de  $\text{TiO}_2$  respectiv  $\text{SiO}_2$ , care răspund principalelor obiective. *Ultima parte* a acestui capitol cuprinde investigațiile asupra potențialului bioactiv *in vitro* al sticlelor obținute, prin imersia acestora în soluții ce simulează fluidele biologice (SBF).

Lucrarea are o extensie de 136 de pagini, datele originale sunt susținute de un material ilustrativ format din 80 reprezentări grafice și un set de 25 tabele în care sunt prezentate în mod sistematic cei mai importanți parametri determinați.

## MATERIALE ȘI METODE

### 2.1. Prepararea probelor

#### 2.1.1 Sinteza sticlelor silico-calco-fosfatice

Probele aparținând sistemelor ternare  $4\text{SiO}_2\text{-CaO-}0.3\text{P}_2\text{O}_5$  și respectiv  $2\text{SiO}_2\text{-CaO-}0.3\text{P}_2\text{O}_5$  (4Si și 2Si) (Tabel 1) au fost preparate prin metoda sol-gel.

**Tabel 1. Compoziția chimică a sticlelor sol-gel (% mol)**

Notația probelor	$\text{SiO}_2$	CaO	$\text{P}_2\text{O}_5$
<b>4Si</b>	75.5	18.8	5.7
<b>2Si</b>	60.6	30.3	9.1

Tetraetil orthosilicatul TEOS,  $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , Merck), azotatul de calciu tetrahidrat  $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , VWR Prolabo) și fosfatul de amoniu bibazic  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , VWR Prolabo), au fost reactivii utilizați pentru sinteză. Catalizatorul selectat a fost acidul azotic  $(\text{HNO}_3)$  (65%, Merck) alături de solvent, etanolul  $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , EtOH) și reactantul de polimerizare, apa deionizată. În prima etapă, tetraetil orthosilicatul (TEOS,  $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) a fost amestecat cu EtOH pe un agitator magnetic la 400 rpm, timp de 30 de minute în raportul TEOS: EtOH = 1.02: 2.04. Pentru a declanșa reacția TEOS-ului a fost adăugată suplimentar o soluție de  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{HNO}_3$ : EtOH = în raport 0.22: 0.17: 0.31. Toate reacțiile de hidroliză ale reactivilor s-au efectuat la temperatura camerei. Sărurile de calciu și fosfor au fost separat dizolvate în apă deionizată timp de 30 de minute, folosind raportul 0.51: 1.02. Adăugarea ulterioară a soluției de fosfor în cea de calciu a indus formarea unui precipitat alb. Acidul azotic (65%) a fost adăugat acestui precipitat de culoare albă într-un raport de 0.17. În final soluția de TEOS/EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{HNO}_3$  a fost adăugată în picături peste amestecul de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  /  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  /  $\text{HNO}_3$ , agitând continuu timp de 1 oră la  $37^\circ\text{C}$  și păstrând pH-ul la valoarea 1. Observațiile macroscopice au arătat faptul că probele obținute au fost omogene și transparente.

## 2.1.2 Sinteza sticlelor silico-calco-fosfatice cu $\text{TiO}_2$ și agent de chelatizare

Eșantioanele aparținând sistemelor cuaternare  $x\text{TiO}_2$  (100-x)  $[\text{4SiO}_2\text{-CaO-0.3P}_2\text{O}_5]$  și  $x\text{TiO}_2$  (100-x)  $[\text{2SiO}_2\text{-CaO-0.3P}_2\text{O}_5]$ , unde  $x = 5$  and 20 % mol  $\text{TiO}_2$  (notate 4Si-5Ti, 4Si-20Ti, 2Si-5Ti, 2Si-20Ti) (Tabel 2) au fost preparate prin metoda sol-gel.

Tabel 2. Compoziția chimică a sticlelor sol-gel exprimată în (% mol)

Notația probelor	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$
<b>4Si-5Ti</b>	71.7	17.92	5.38	5
<b>4Si-20Ti</b>	60.38	15.10	4.52	20
<b>2Si-5Ti</b>	57.60	28.77	8.63	5
<b>2Si-20Ti</b>	48.48	24.24	7.28	20

Tetraetil orthosilicatul TEOS,  $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , Merck), azotatul de calciu tetrahidrat  $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , VWR Prolabo), fosfatul de amoniu bibazic  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , VWR Prolabo) și izopropoxidul de titan  $(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ , 98%, Merck) au fost precursorii utilizați în sinteză. Catalizatorul selectat a fost acidul azotic  $(\text{HNO}_3)$  (65%, Merck) alături de solvent, etanolul  $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , EtOH) și reactantul de polimerizare, apa deionizată. Tetraetil orthosilicatul (TEOS) a fost amestecat cu EtOH pe un agitator magnetic la 400 rpm timp de 30 de minute adăugându-se o soluție acidulată de  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3/\text{EtOH}$ . Hidroliza sărurilor de calciu și fosfor s-a făcut separat în apă deionizată timp de 30 de minute după care au fost amestecate împreună, adăugându-se acid azotic, în scopul obținerii unui sol transparent. Separat, agentul de chelatizare, acetilacetonă, a fost adăugat peste soluția formată

din  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$  cu etanol, în scopul de a reduce reactivitatea, fiind amestecate timp de 30 minute. Soluția de TEOS/EtOH/H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> a fost adăugată în picături peste amestecul de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 / \text{HNO}_3$ , după care soluția rezultată a fost pusă în comun cu cea de TTiP/EtOH /acacH, sub agitare mecanică timp de 1 oră, menținând pH-ul la valoarea 1.

## 2.2 Caracterizarea structurală și morfologică

### 2.2.1 Testări reologice în regim dinamic

Determinarea comportamentului reologic al materialelor aparținând sistemelor sol-gel  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  și  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  s-a făcut în regim oscilatoriu dinamic, cu ajutorul unui reometru ARES G2. Dispozitivul experimental implică teste reometrice cu deformație impusă (*strain controll*). Pentru determinarea proprietăților vâscoelastice ale materialelor (în stare de sol) s-a obținut pentru o geometrie cu cilindrică coaxială confecționată din titan, având un diametru de 32mm. Pentru toate teste reologice s-a folosit 4 mL din solul obținut în urma sintezei sol-gel. Restul solului a fost pastrat într-o baie termostată la  $37 \pm 0.1^\circ\text{C}$  în scopul observațiilor macroscopice. În timpul realizării măsurătorilor o carcasă a fost atașată părții superioare a geometriei în scopul reducerii evaporării solventului conținut în probe. Temperatura la care s-au realizat toate testele reologice a fost de  $37^\circ\text{C}$ .

*Testele realizate în funcție de timp* au fost efectuate la o frecvență constantă de 1 Hz urmărindu-se evoluția parametrilor vâscoelastici în funcție de deformație de 0.1% pentru materialele aparținând sistemului ternar  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  (4Si, 2Si) și respectiv de 1% pentru materialele din sistemul cuaternar  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  (4Si-5Ti, 2Si-5Ti, 4Si-20Ti, 2Si-20Ti).

Pentru determinarea proprietăților vâscoelastice ale materialelor, *testele de baleiaj în amplitudine* cu caracter dinamic au fost realizate la o frecvență constantă de 1 Hz și semnalul baleiajului de amplitudine al deformației a fost înregistrat în intervalul 0.01% -100%.

*Testele de baleiaj în frecvență* sunt utile în caracterizarea microstructurii materialelor vâscoelastice. Prin aplicarea unui efort constant de 1% în domeniul vâscoelastic liniar se pune în evidență microstructura sistemului testat prin răspunsul acestuia la diferite frecvențe oscilatorii în intervalul 0.01 – 100 Hz. S-a înregistrat un punct la fiecare 6 minute în cazul testelor mecanice realizate în funcție de timp. În timpul baleiaj de amplitudine s-a făcut înregistrarea a 6 puncte pe decadă, în timp ce pentru testele de baleiaj în frecvență se înregistrează 10 puncte pe decadă.

## 2.2.2 Determinarea modului de elasticitate Young

Testele de compresiune uniaxială pe gelurile  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  (4Si, 2Si) respectiv  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  (4Si-5Ti și 4Si-20Ti) au fost realizate cu ajutorul texturometrului TA.XT plus. Materialele testate au fost păstrate în pahare berzelius acoperite cu parafilm până la gelare. Raza paharelor fiind de  $R = 0.0504$  m și volumul ocupat a fost de 80 mL. Măsurătorile s-au realizat din ora în ora până la apariția fenomenului de sinereză. De asemenea, s-au realizat teste preliminare, la rate de deformare diferite cu scopul de a asigura domeniul liniar al măsurătorilor. Pentru toate testele de compresie s-a aplicat o deformare de 0,3% la o viteză de  $0,05 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Determinarea rezistenței rețelei gelurilor s-a realizat prin aplicarea unei forțe cu o sondă de formă cilindrică pe suprafața materialului. Raza geometriei cilindrice a fost de 0.0125 m. Modulul de elasticitate Young a fost evaluat cu ajutorul metodei Oakenfull [8]. Conform acestei abordări,  $F_0$  forța măsurată trebuie să fie corectată ținând cont de dimensiunile limitate ale geometriei.

Forța corectată  $F_c$  este definită de:

$$F_c = F_0 - F_p = F_0 - [\pi \cdot \rho \cdot \delta \cdot g r^2 \cdot R^2] / [R^2 - r^2] \quad (1)$$

Unde  $\rho$  este densitatea gelului;  $\delta$  distanța de pătrundere;  $g$  accelerația gravitațională.

Modulul de elasticitate Young aparent este dedus conform următoarei ecuații:

$$F_c H = E \cdot \delta \cdot \pi \cdot r^2 \quad (2)$$

Unde  $H$  înălțimea inițială a gelului.

## 2.2.3 Analize termice diferențiale

Analizele termice diferențiale și termogravimetrice s-au realizat cu ajutorul unui derivatograf termic Shimadzu de tipul *DTG-60/60H* la o rată de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  folosind aproximativ 10 mg de pulbere în intervalul de temperatură de  $28\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . S-au utilizat creuzete de alumina pentru toate măsurătorile care au fost efectuate într-o atmosferă dinamică de azot și de aer la un debit de  $70 \text{ ml}/\text{min}$ .

## 2.2.4 Analize structurale prin difracția de raze X

Caracteristicile structurale ale pulberilor uscate la  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  timp de 48 de ore și după tratamentele termice de la  $350 \text{ }^\circ\text{C}/1$  oră,  $550 \text{ }^\circ\text{C}/1$  oră respectiv  $700 \text{ }^\circ\text{C}/1$  oră au fost investigate prin măsurători de difracție de raze X. Aceste analize au fost efectuate cu un difractometru Shimadzu XRD-6000 folosind radiații de  $\text{CuK}\alpha$  cu filtru de Ni. Măsurătorile au fost efectuate cu o viteză de scanare de  $2 \text{ }^\circ/\text{min}$  în intervalul  $2\theta$   $10 - 70 \text{ }^\circ$ .



## **2.2.5 Analize structurale prin spectroscopie de absorbție în infraroșu**

Măsurătorile prin spectroscopie de absorbție în infraroșu s-au realizat în scopul de a obține informații suplimentare cu privire la schimbările structurale, care au loc în probele uscate respectiv tratate termic la 350 °C, 550 °C și 700 °C. Spectrele FTIR pentru probele 4Si, 2Si și 4Si-5Ti, 2Si-5Ti, 4Si-20Ti, 2Si-20Ti s-au înregistrat, la temperatura camerei, în domeniul spectral 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ , cu ajutorul spectrometrului FTIR-6200 JASCO, la o rezoluție de 4  $\text{cm}^{-1}$  și 256 scanări. O cantitate de 0,8 mg de xerogel a fost amestecată cu 150 mg de KBr, comprimate la 100  $\text{N/mm}^2$ .

## **2.2.6 Caracterizări texturale utilizând modelele BET și BJH**

Suprafață specifică a sticlelor tratate termic la 550 °C s-a determinat prin ecuația Brunauer - Emmett - Teller (BET), în intervalul de presiune relativă 0,05 și 0,4 [9]. De asemenea, informații privind volumul porilor și distribuția diametrului porilor a fost obținut cu ajutorul model Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [10]. Toate izotermele au fost descrise folosind nomenclatura IUPAC [11].

## **2.2.7 Caracterizare morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)**

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) (FEI QUANTA 3D FEG sistemul dual beam) cu EDT (detector Everhart Thornley) a fost utilizată pentru a analiza microstructurii și morfologiei sticlelor tratate termic la 550 °C. În scopul de a amplifica semnalul electronilor secundari s-a făcut o acoperire de aproximativ 5 nm grosime cu un Pt-Pd într-un agar automat prin pulverizare catodică, în atmosferă de Ar.

## **2.3 Bioactivitate**

În această parte a studiului sunt prezentate investigațiile *in vitro* a celor două clase de materiale nanostructurate tratate termic la 550°C. În primă fază au fost studiate materialele silico-calco-fosfatice (4Si și 2Si) după care au urmat eșantioanele 2Si-5Ti, 2Si-20Ti și 4Si-5Ti, 4Si-20Ti. Probele au fost imersate în fluidul biologic simulat în condiții statice. Fluidul utilizat a fost consacrat de Kokubo (SBF) (Tabel 3) având compoziția și concentrația ionică asemanătoare cu plasma sangvină umană [12].

**Tabel 3. Compoziția ionică a fluidului biologic simulat consacrată de Kokubo**

Ion	Human Blood Plasma (mM)	Kokubo-SBF (mM)
Na <sup>+</sup>	142	142
K <sup>+</sup>	5	5
Mg <sup>2+</sup>	1.5	1.5
Ca <sup>2+</sup>	2.5	2.5
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	27	4.2
Cl <sup>-</sup>	103	147.8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.5	0.5
Buffering agent	--	Tris

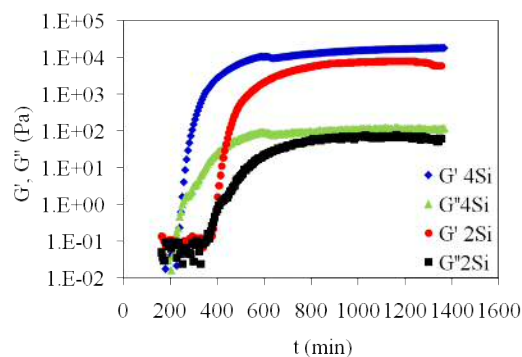
Raportul probă/soluție SBF a fost de 10 mg/mL iar temperatura de imersie a fost menținută la temperatura de 37°C. Prelevarea probelor s-a făcut la diferite intervale de timp: 6, 24 ore și 21 zile. După prelevare ele au fost spalate cu apă distilată și filtrate. În final, probele au fost investigate cu ajutorul difracției de raze X, spectroscopiei de absorbție în infraroșu și microscopiei electronice de baleaj.

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

### 3.1 Caracterizarea structurală și morfologică

#### 3.1.1 Testări reologice in regim dinamic

Evoluția modurilor de elasticitate și vîscozitate în funcție de timp, pentru eșantioanele 4Si și 2Si este prezentată în Figura 1. Observăm faptul că modulul de vîscozitate este mai mare decât modulul de elasticitate ( $G'' > G'$ ) la începutul domeniului analizat, relație caracteristică comportării reologice a materialelor lichide. În plus, timpul de gelare ( $t_g$ ) care corespunde formării unui agregat infinit [13] a fost evaluat prin suprapunerea modurilor  $G''$  și  $G'$ . În tabelul 4 sunt furnizate valorile estimate corespunzătoare timpului de gelare. Acestea, fiind în bună concordanță cu observațiile macroscopice.

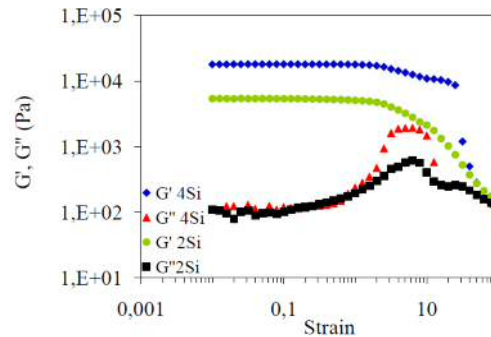


**Figura 1. Evoluția în funcție de timp a modurilor  $G'$  și  $G''$  pentru materialele studiate 4Si și 2Si la o deformare (0.1%) constantă și o frecvență de (1Hz).**

**Tabel 4. Valorile timpului de gelare estimate pentru probele studiate**

Codul probelor	$t_g$ (min)
4 Si	$252 \pm 6.66$
2Si	$408 \pm 3.33$

Aceleași probe au fost păstrate în reometru timp de 24 de ore în cazul probelor 4Si, și 48 de ore, pentru proba 2Si. Testele oscilatorii de baleiaj în amplitudine sunt prezentate în Figura 2.


**Figura 2. Curbele de variație a modului elastic  $G'$  și modului vâscos  $G''$  cu deformația, la o frecvență de 1Hz pentru eșantioanele 4Si și 2Si.**

O analiză preliminară calitativă a acestor curbe indică o structură mai densă pentru proba 4Si comparată cu proba 2Si. Acest comportament este confirmat de valorile mari ale modului de elasticitate, observate în domeniul linear, 18 kPa pentru proba 4Si iar pentru proba 2Si 5.4 kPa (Tabel 5).

**Tabel 5. Valorile estimate pentru modulul  $G'$  în domeniul de viscoelasticitate pentru probele 4Si respectiv 2Si**

Codul probelor	$G'$ (kPa)
4 Si	$18 \pm 0.7$
2Si	$5 \pm 0.24$

Aceste rezultate indică faptul că proprietățile viscoelastice sunt independente de conținutul de calciu și, se datorează în principal legăturile chimice dintre grupurile siloxanice. Această ipoteză este susținută de alte studii anterioare [14] de rezonanță magnetică nucleară. Astfel, s-a demonstrat că rețeaua acestor geluri a fost formată de legaturile siloxanice. În plus, alți autori [15] au subliniat faptul că speciile de siliciu agregază și formează rețeaua, în timp ce speciile de calciu și fosfor rămân sub formă de săruri solubile în structura rețelei. O altă caracteristică interesantă este datorată apariției unui maxim al modului vâscos  $G''$ , cu o amplitudine mai mare pentru proba 4Si decât pentru proba 2Si. Acesta comportament a fost propus ca fiind corespunzător rearanjamentelor structurale [16].

Informații suplimentare despre comportamentele reologice ale gelurilor silico-calco-fosfatice cu solventul integrat în rețea, în intervalul de frecvență 0,01 - 10 Hz și deformare constantă (0,1%) sunt prezentate în Figura 3. Modul de elasticitate  $G'$  pentru ambele probe rămâne independent de frecvență iar  $G''$  prezintă o continuă scădere mai pronunțată după frecvența de 1Hz. Aceste rezultate confirmă stabilitatea rețelei tridimensionale formate. În plus, diferența de aproape un ordin de mărime între cele două module este o măsură a stabilității structurale în condiții de sollicitare mecanică. Comportamentul solid-elastic a fost mai pronunțat pentru proba cu concentrația de siliciu mai mare (4Si) și corespunde proceselor de relaxare care rezultă în urma rearanjamentelor structurale lente [16].

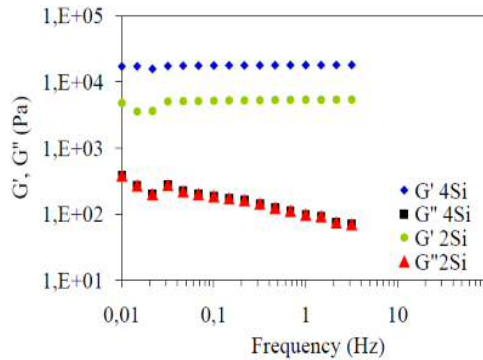


Figura 3. Baleiajul de frecvență la o deformare constantă (0.1 %) pentru gelurile studiate.

A fost investigată influența solventului modificat și a agentului de chelatizare la diferite concentrații de aloxid de titan 5, 20 % mol ( $TiO_2$ ). Comportarea soluțiilor a fost studiată în funcție de timp observandu-se o comportare ne-newtoniană. Curbele înregistrate sunt prezentate în Figura 4 (a) - (d).

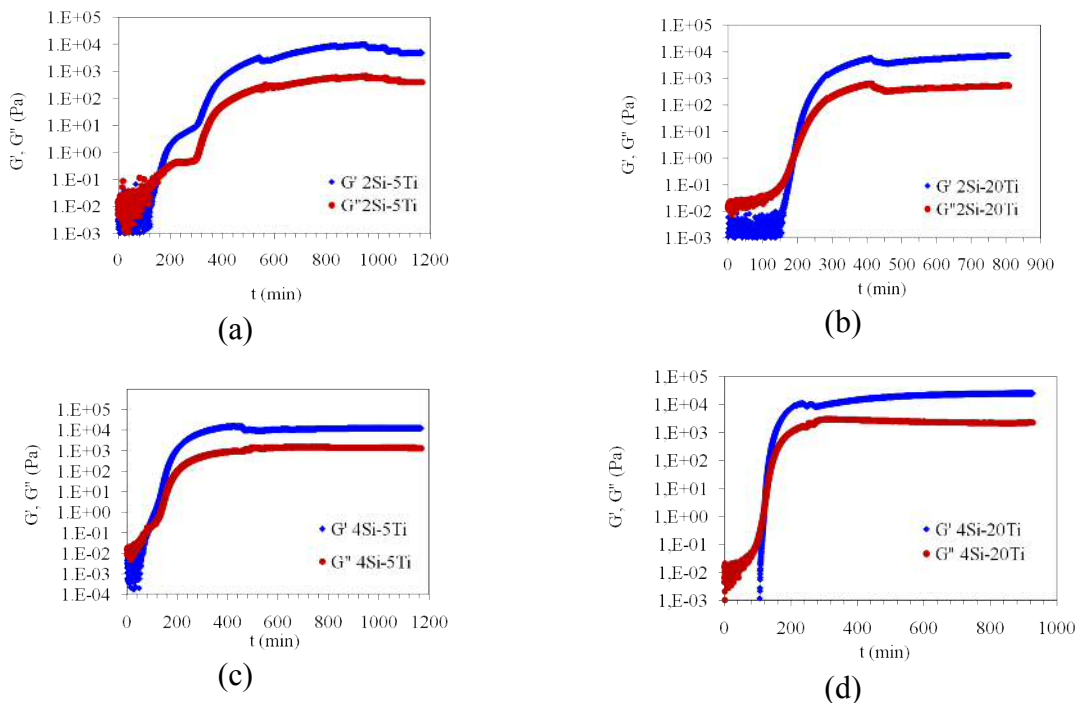


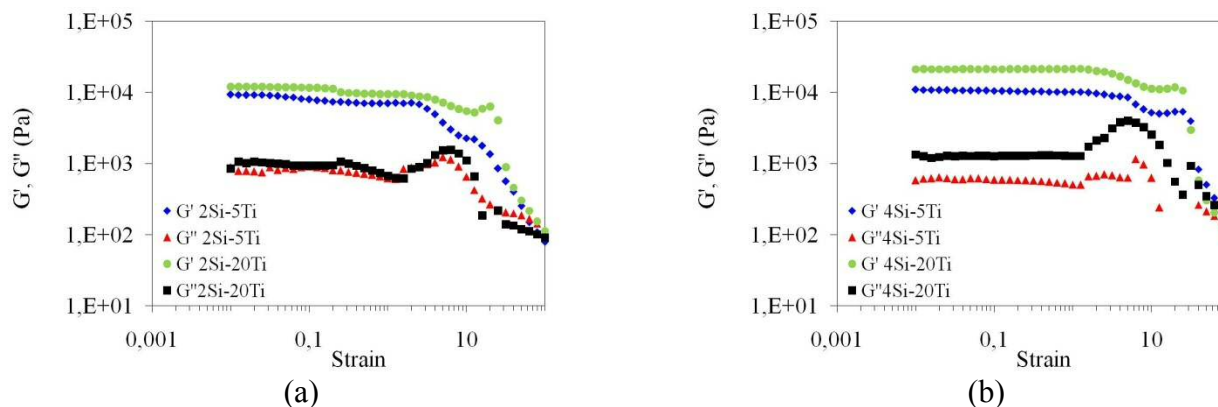
Figura 4. Evoluția în timp a modulului  $G'$  și  $G''$  pentru (a) 2Si-5Ti, (b) 2Si-20Ti și (c) 4Si-5Ti, (d) 4Si-20Ti.

Valorile estimate  $t_g$  sunt prezentate în tabelul 6. Procesul de agregare este mai rapid pentru eșantionul cu conținut de siliciu mai mare și concentrație mai mică de calciu (4Si-5Ti, 4Si-20Ti). În plus, această concluzie este susținută de alte rapoarte din literatură [17] unde cu ajutorul analizelor prin împrăștiere de neutroni la unghiuri mici a radiației X (SAXS), precum și a tehnicilor reometrice, s-a demonstrat că scăderea concentrației de calciu induce o creștere a timpului de gelare.

**Tabel 6. Timpii de gelare estimați pentru probele 4Si-5Ti, 4Si-20Ti, 2Si-5Ti, 2Si-20Ti**

% Ti	5	20
4 Si $t_g$ (min) 2Si	$90 \pm 1.37$	$121 \pm 0.33$
$t_g$ (min)	$159 \pm 1.13$	$189 \pm 0.71$

Pentru completarea studiului s-au efectuat și testele clasice oscilatorii: baleiajul de amplitudine și baleiajul de frecvență (Figurile 5 și respectiv 6). Din Figura 5 observăm că probele studiate sunt stabile având dezvoltată o rețea flexibilă și constituie astfel un punct promițător de plecare pentru realizarea de materiale nanostructurate cu arhitectură controlată. De asemenea, se observă o structură mai densă pentru proba cu mai mult siliciu și respectiv de titan (4Si-20Ti).



**Figura 5. Evoluția modului  $G'$  și modului  $G''$  vs amplitudinea deformații înregistrată la o frecvență de 1 Hz pentru materialele (a) 2Si-5Ti, 2Si-20Ti și (b) 4Si-5Ti, 4Si-20Ti.**

Valorile estimate ale modului elastic  $G'$  în domeniul linear pe parcursul testelor de baleaj în amplitudine sunt prezentate în Tabelul 7.

**Tabel 7. Valorile estimate ale modului elastic  $G'$  în domeniul linear în testele de baleiaj în amplitudine**

% Ti	5	20
4 Si $G'$ (kPa)	$10 \pm 0.17$	$21 \pm 0.1$
2 Si $G'$ (kPa)	$3 \pm 0.32$	$10 \pm 0.73$

De asemenea, creșterea ratei de condensare a precursorului de titan induce deprotonarea liganzilor hidroxo, în condițiile în care elementele alcalino-pământoase produc interacțiuni puternic nucleofile [18]. O altă caracteristică interesantă dată de apariția unui maxim  $G''$ , cu o amplitudine mai mare pentru proba 4Si-20Ti corespunde rearanjamentelor structurale (Figura 5 (a) - (b)) [19]. În plus, s-a presupus că valorile modulului de elasticitate sunt independente de frecvența aplicată [20].

Figura 6 afișează comportamentul reologic al materialelor silicio-calco-fosfatice cu dioxid de titan în funcție de frecvență în intervalul 0,01 - 100 Hz și la o amplitudine constantă de 1%. Se observă o structură mai densă pentru proba 4Si-20Ti (Tabel 8).

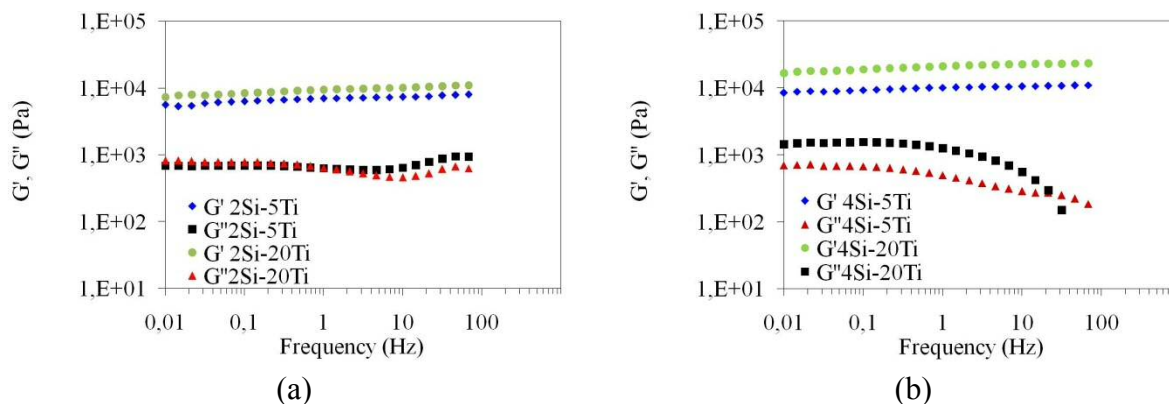


Figura 6. Testele de baleaj în frecvență pentru materialele (a) 2Si-5Ti, 2Si-20Ti și (b) 4Si-5Ti, 4Si-20Ti.

Tabel 8. Valorile estimate ale modulului elastic  $G'$  în domeniul linear în testele de baleiaj în frecvență.

% Ti	5	20
4 Si $G'$ (kPa)	$9 \pm 0.88$	$20 \pm 0.73$
2 Si $G'$ (kPa)	$6 \pm 0.75$	$9 \pm 0.21$

Pentru toate probele observăm o ușoară scădere a modulul  $G''$  după frecvența de 10 Hz pentru proba 4Si-20Ti și după aproximativ 100 Hz pentru proba 4Si-5Ti. Acest comportament presupune existența unor procese de relaxare rezultate din rearanjamente foarte lente structurale [16].

În ceea ce privește efectul cinetic, s-a constatat că proba cu cel mai mare conținut de alcoxid de siliciu și concentrația mai mică de calciu reduce  $t_g$ . De asemenea, maximum înregistrat în testele de amplitudine crește cu conținutul de titan, de la 5 la 20% mol (Figura 5 (a)-(b)). Menționăm că modulul de elasticitate a crescut pentru probele care conțin 20% mol de  $TiO_2$ . Au fost observate procese de relaxare lentă pentru probele cu un conținut ridicat de calciu : 2Si-5Ti, 2Si-20Ti.

### 3.1.2 Determinarea modului de elasticitate Young

Evoluția în timp a modului de elasticitate Young pentru probele 4Si și 2Si dedus din panta forței corectate este prezentată în figura 7.

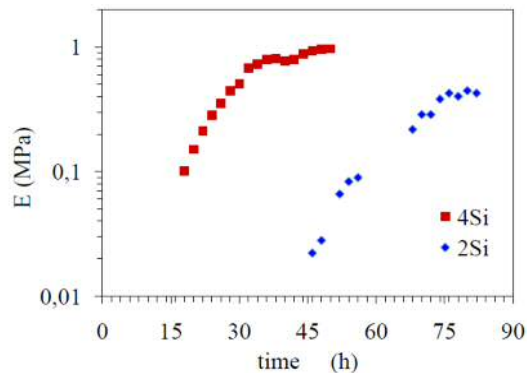


Figura 7. Evoluția modului de elasticitate Young pentru probele silico-calco-fosfatice.

O creștere rapidă a modului Young se constată în primele 38 de ore pentru 4Si și 75 de ore pentru proba 2Si, urmată de o creștere lentă. La final modulul lui Young tinde spre valori constante (970 kPa pentru 4Si și 425 kPa pentru gelurile 2Si), subliniind faptul că reacțiile chimice sunt aproape finalizate. Pentru un timp mai îndelungat de testare a fost observat procesul de sinereză, inducând o scădere a valorii modulului Young. Pentru gelurile 4Si-5Ti valorile modulului Young au crescut timp de 17 ore, în timp ce pentru proba 4Si-20Ti în timp de 21 de ore, urmate de o scădere lentă (figura 8).

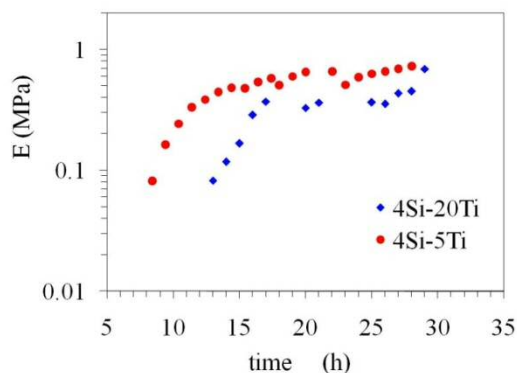
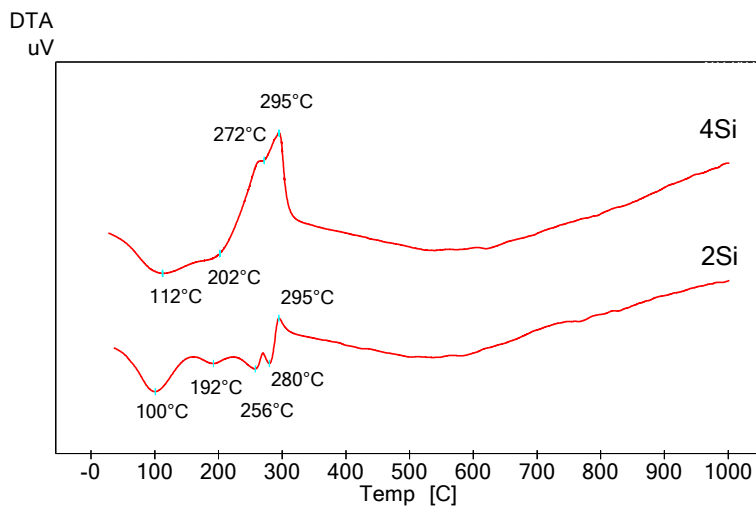


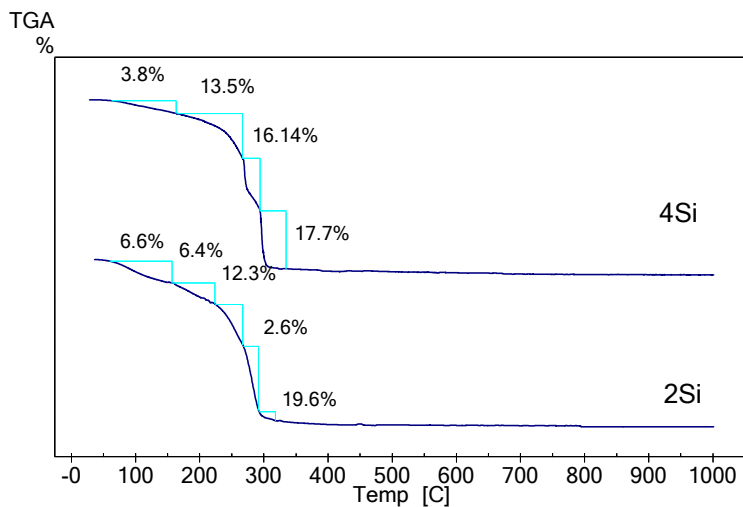
Figura 8. Evoluția modului de elasticitate Young pentru probele silico-calco-fosfatice cu diferite concentrații de dioxid de titan.

### 3.1.3 Analize termice diferențiale

Figura 9 (a) - (b) prezintă curbele DTA-TGA înregistrate pentru probele 4Si și 2Si uscate la 100 ° C.



(a)



(b)

Figura 9. Analizele termice pentru probele 2Si, 4Si (a) DTA și (b) TGA.

Azotatul de amoniu ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) supus reacțiilor de descompunere în prezența sărurilor metalice, acționează ca un agent oxidant, prin reducerea diferitelor metale la temperaturi ambientale [21]. Având în vedere cantitatea mare de acid azotic utilizat în reacțiile chimice, următoarele efecte pot fi precise și asociate cu următoarele procese:

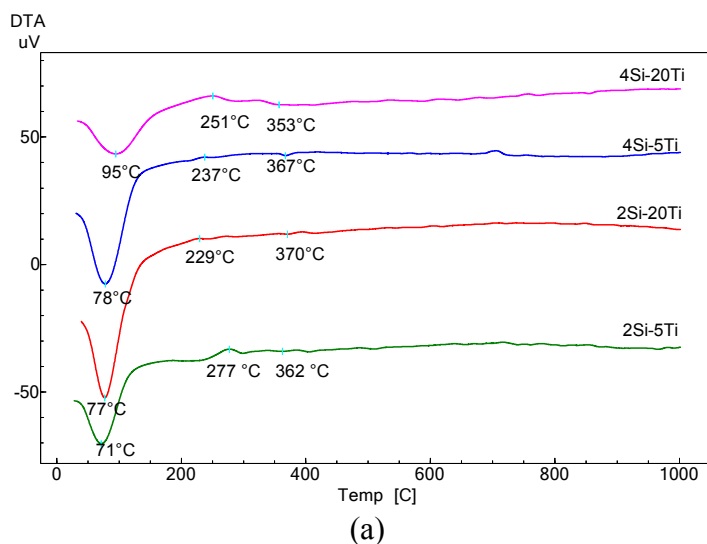
- primul eveniment endotermic în jurul valorii de  $\theta \sim 100$  ° C (pentru 2Si) și  $\theta \sim 112$  ° C (pentru 4Si) corespunzător pierderii de masă de  $\sim 6,6\%$ , respectiv  $\sim 3,8\%$ , se datorează deshidratării suprafeței materialelor și eliminării apei rezultate din reacția hidroxidului de amoniu ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) [21]. Pe baza analizelor XRD, FTIR și



investigațiilor DTA din literatură, la  $\theta \sim 105^\circ\text{C}$  doi moli de fosfat de calciu dihidrat se combină în scopul de a elimina un mol de apă. Ceilalți trei moli de apă se pierd la  $\theta \sim 165^\circ\text{C}$ , cu formare de  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [22].

- cel de-al doilea pic endoterm de la  $\theta \sim 202^\circ\text{C}$  (4Si) și  $\theta \sim 192^\circ\text{C}$  (2Si), cu o pierdere de masă de  $\sim 13,5\%$  și  $6,4\%$ , a fost asociat transformărilor structurale ale  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , observate la o temperatură mai ridicată în comparație cu datele raportate în literatura de specialitate [23].
- de asemenea, se observă suprapuneri de evenimente în intervalul de temperatură  $\theta \sim 256\text{-}280^\circ\text{C}$ ; picului slab, endoterm, de la  $\theta \sim 256^\circ\text{C}$  (prezent proba 2Si) îi este asociat descompunerea termică a  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
- semnalele endoterme de la  $\theta \sim 280^\circ\text{C}$  (2Si) și  $\theta \sim 272^\circ\text{C}$  (4Si) sunt datorate deshidratării fosfatului de calciu [24, 25]. În plus, acest proces de deshidratare a fosfatului de calciu prezintă o pierdere de masă teoretică estimată anterior la valoarea de  $20,93\%$  [26]. Rezultatele noastre experimentale arată o pierdere de masă de  $\sim 22,2\%$ , care apare în intervalul de temperatură  $\theta \sim 280\text{-}295^\circ\text{C}$  pentru proba 2Si.
- evenimentul pronunțat exoterm de la  $\theta \sim 295^\circ\text{C}$  pentru probele 4Si și 2Si se datorează descompunerii compușilor organici reziduali nereacționați. Ulterior, pierderea de masa a probelor studiate rămâne constantă pe întregul interval de temperatură investigat.

Semnalele DTA / TG înregistrate la o viteză de încălzire de  $10^\circ\text{C} / \text{min}$ , pentru probele 2Si-5Ti, 2Si-20Ti, 4Si-5Ti, 4Si-20Ti sunt prezentate în Figura 10 (a) - (b).



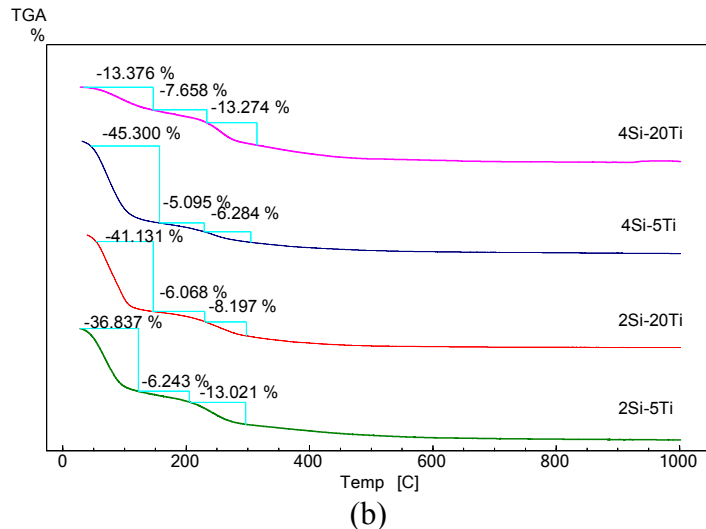


Figura 10. (a) Curbele DTA ale probelor 2Si-5Ti, 2Si-20Ti și 4Si-5Ti, 4Si-20Ti. (b) Profilul curbelor TGA.

Pierderile de masă pentru probele studiate sunt prezentate în Tabelul 9.

Tabel 9. Datele TGA pentru probele 4Si-5Ti, 4Si-20Ti și 2Si-5Ti, 2Si-20Ti

Nume probă	Atmosfera de aer și $N_2$ pic Exo/Endo			Temperatura Evenimentului (°C)	Pierdere de masă totală (%)
	Endoterm	Exotermic	Endoterm		
<b>2Si-5Ti</b>	Endoterm	Exotermic	Endoterm	71, 277, 362	<b>56.10</b>
<b>2Si-20Ti</b>	Endoterm	Exotermic	Endoterm	77, 229, 370	<b>55.40</b>
<b>4Si-5Ti</b>	Endoterm	Exotermic	Endoterm	78, 237, 367	<b>56.68</b>
<b>4Si-20Ti</b>	Endoterm c	Exotermic	Endoterm	95, 251, 353	<b>34.30</b>

- primul efect endoterm mai pronunțat, din intervalul  $\theta \sim 71^\circ\text{C}$  și  $\theta \sim 95^\circ\text{C}$ , se datorează eliminării apei interstițiale și a solventului organic. Studiile lui *Ragai* au arătat existența a trei tipuri de apă care interacționează cu particulele de titan, prezentând trei picuri endoterme în intervalul  $\theta \sim 94\text{-}107^\circ\text{C}$ , respectiv  $\theta \sim 350\text{-}500^\circ\text{C}$  [27]. Aceste procese corespund apei interstițiale, apă corespunzătoare speciilor Si-OH, Ti-OH [28].
- picul al doilea, exoterm, observat în intervalul de temperatură  $\theta \sim 250^\circ\text{C}$  și  $\theta \sim 275^\circ\text{C}$ , este cauzat de vaporii de acetilacetonă eliberați, conform datelor raportate în literatura de specialitate [28] cât și degradării termo-oxidative a materiei organice.
- semnalul al treilea endoterm situat între  $\theta \sim 365\text{-}371^\circ\text{C}$  poate fi atribuit apei fizice adsorbite și apei legate chimic [29].

### 3.1.4 Analize structurale prin difracția de raze X

Analizele XRD pentru probele 2Si și 4Si tratate termic la diferite temperaturi sunt prezentate în Figura 11(a)-(b).

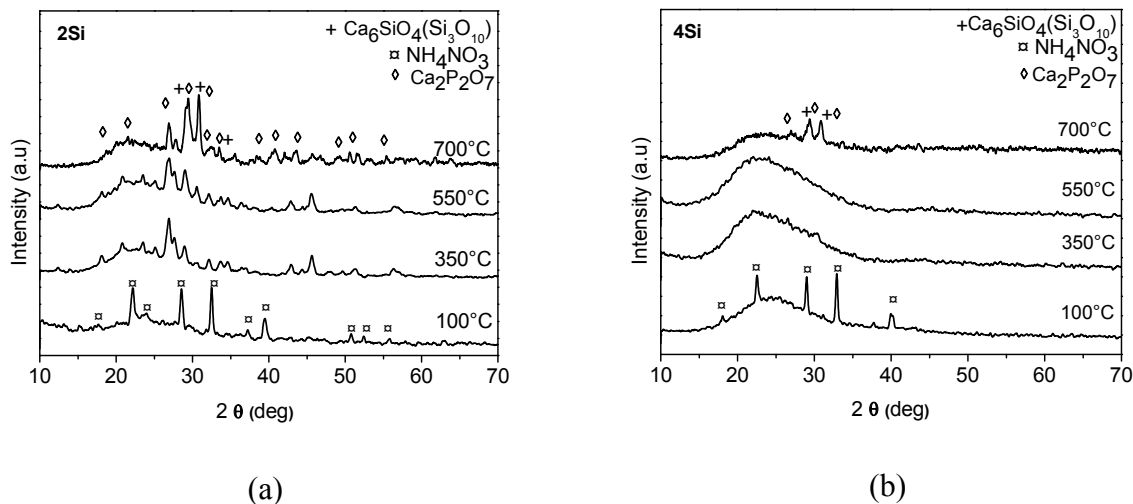


Figura 11. Difractogramele XRD pe probele tratate termic la 100°C, 350°C, 550°C, 700°C: (a) 2Si; (b) 4Si.

Difractogramele de raze X pentru probele 4Si și 2Si după ce au fost uscate la 100 °C prezintă doar reflexiile care corespund nitratului de amoniu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  nereacționat (PDF carte 08-0452) [30]. Probele cu conținut mai mare de siliciu (4Si) denotă o structură amorfă după tratamentele termice de la 350 și 550 °C [31,32]. Ulterior, eșantionul 4Si tratat termic la temperatura de 700 °C prezintă o fază cristalină de  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (PDF carte 09-0346). Difractograma probei 2Si tratată termic la 350 °C arată dispariția componentei de nitrat de amoniu observându-se faza cristalină corespunzătoare pirofosfatului de calciu  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Alte faze evidențiate în probele tratate termic la 700 °C sunt  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  respectiv kilchoanite  $\text{Ca}_6\text{SiO}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}$  (PDF carte 29-0370).

În ceea ce privește caracteristicile structurale ale probelor cu formula generală  $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  a fost dovedit faptul că posedă un potențial bioactiv ridicat fiind încadrate în clasa A de bioactivitate [33].

Difractogramele XRD pentru probele 2Si-5Ti, 2Si-20Ti și 4Si-5Ti, 4Si-20Ti, după uscare la 100 °C și respectiv tratate termică la 350 °C, 550 °C, 700 °C, sunt prezentate în Figura 12 (a) - (d). Datele subliniază starea predominant amorfă până în jurul temperaturii de 550 °C pentru toate probele cu dioxid de titan studiate.

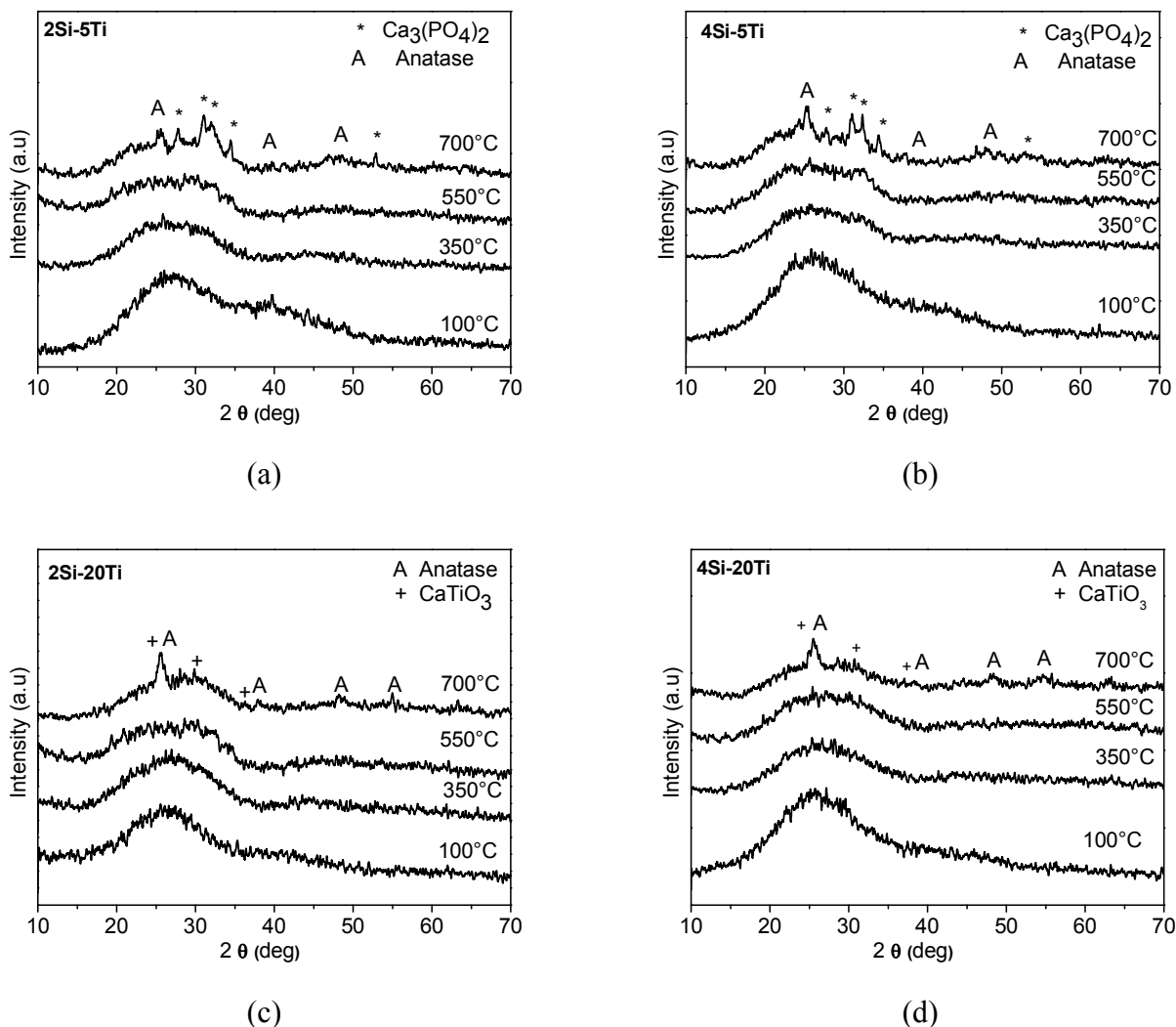


Figura 12. Difractogramele materialelor tratate termic la 100°C, 350°C, 550°C, 700°C :(a) 2Si-5Ti, (b) 4Si-5Ti, (c) 2Si-20Ti și (d) 4Si-20Ti.

Odată cu creșterea temperaturii tratamentului termic la 700 ° C difractogramele probelor cu un conținut mai mic de TiO<sub>2</sub> prezintă faze cristaline corespunzătoare anatasului (PDF carte 21-1272) și calciului fosfat ((Whitlockite Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) (PDF card de 09 - 0169). Pentru eșantioanele cu cea mai mare concentrație de TiO<sub>2</sub> sunt prezente două tipuri de faze cristaline: anatas (PDF carte 21-1272) și titanat de calciu CaTiO<sub>3</sub> (PDF card 39-0145).

### 3.1.5 Analize structurale prin spectroscopie de absorbție în infraroșu

Schimbările structurale care au loc în probele 4Si și 2Si după aplicarea diferitelor tratamente termice au fost evaluate cu ajutorul spectroscopiei FTIR. Spectrele FTIR sunt prezentate în figura 13 (a) - (b).

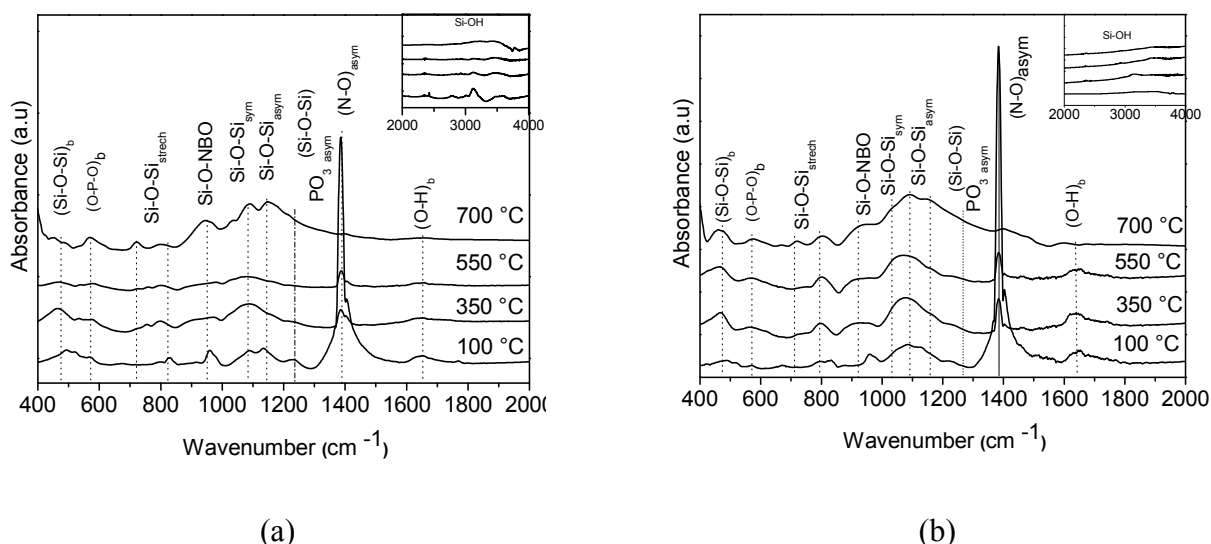


Figura 13. Spectrele FTIR pentru probele 4Si și 2Si tratate termic la 100 °C, 350, 550°C, 700°C: (a) 2Si (b) 4Si.

Tabelul 10 prezintă rezultatele frecvențelor principale FTIR și atribuirile benzilor pentru probele 4Si 2Si-5Ti, 2Si-20Ti și 4Si-5Ti, 4Si-20Ti.

Tabel 10. Domeniul spectral și atribuirea benzilor în cazul Fig. 13 și 14.

Benzile observate (cm <sup>-1</sup> )	Atribuiri
1620-1650	Vibrație de deformare O-H [34]
1380-1400	Vibrație asimetrică grupărilor nitraților, carbonaților [34]
1231-1200	vibrației de întindere Si-O-Si vibrației de întindere asimetrică PO <sub>3</sub> [35]
1147-1032	vibrației se întindere asimetrică Si-O-Si
950-920	Si-O-NBO [36] vibrației de întindere Ti-O-Si [37]
800-714	vibrației de întindere simetrică Si-O-Si [38]
700	vibrației P-O-P [39]
650	vibrației de întindere Ti-O-Ti [40]
525 - 630	vibrației de deformare O-P-O [41]
470	vibrației de deformare Si-O-Si [38]

Spectrele FTIR pentru probele cu conținut de titan sunt prezentate în figura 14 (a)-(d)).

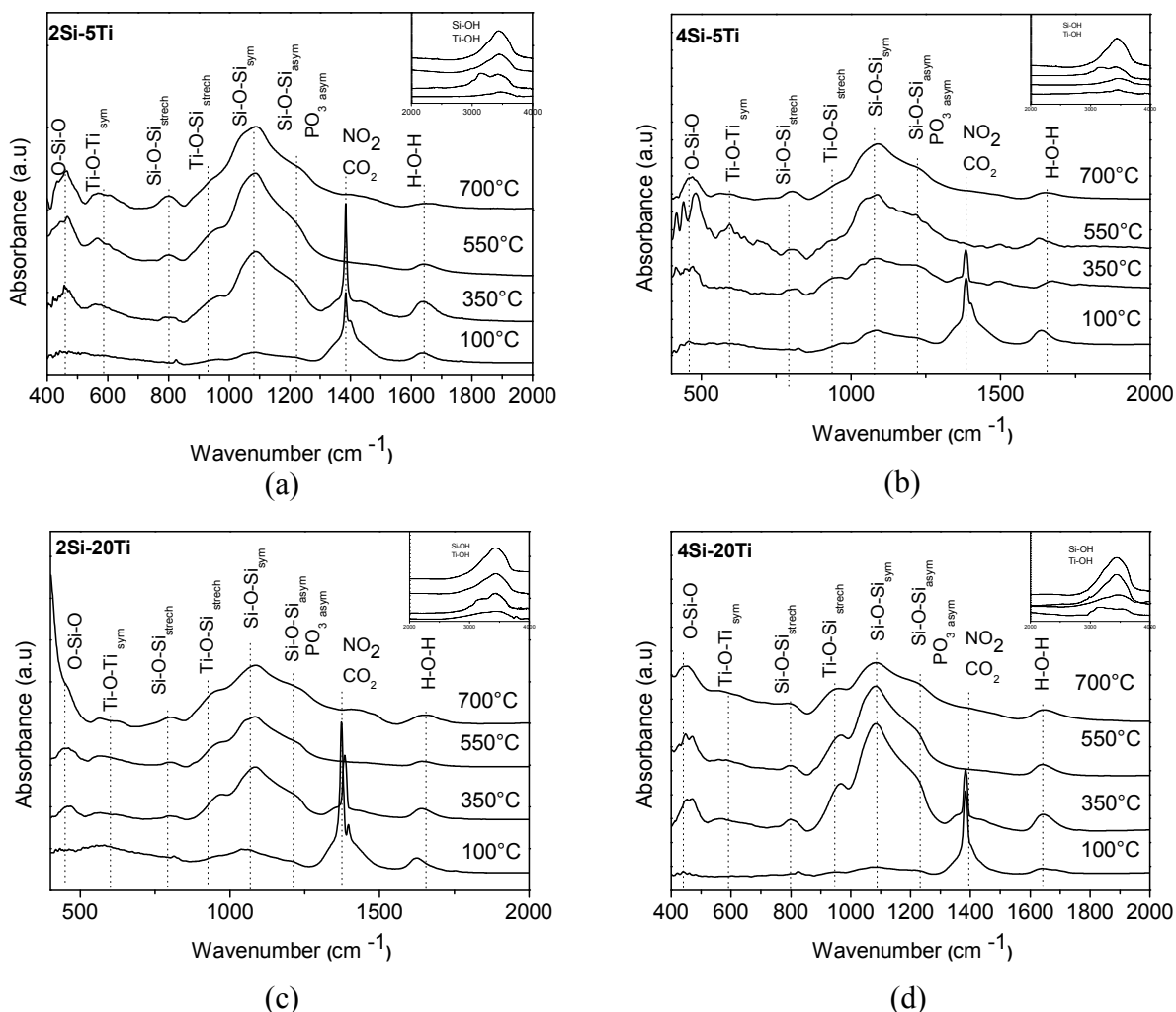


Figura 14. Spectrele FTIR pentru probele uscate 100 °C, respectiv tratate termic la 350°C, 550°C, 700°C: (a) 2Si-5Ti, (b) 4Si-5Ti, (c) 2Si-20Ti, (d) 4Si-20Ti.

### 3.1.6 Caracterizări texturale utilizând modelele BET și BJH

Izotermele de adsorbție/desorbție corespunzătoare probelor 2Si respectiv 4Si, tratate termic la 550° C sunt redată în Figura 15 (a) -(b).

Prin compararea izotermei din figura 15 (a) în conformitate cu clasificarea IUPAC se constată că izotermele sunt de tip IV cu histereză de tip H4 asociată porilor în formă de fantă cu pereți paraleli.

Curba prezentată în figura 15 (b) este în conformitate cu izoterma de tip IV prezentând o histereză H2 corespunzătoare porilor de tip „calimără de cerneală” [11]. Comparând cele două materiale studiate observăm o creștere a suprafeței specifice respectiv a diametrului porilor odată cu creșterea conținutului de siliciu în probe (Tabel 11).

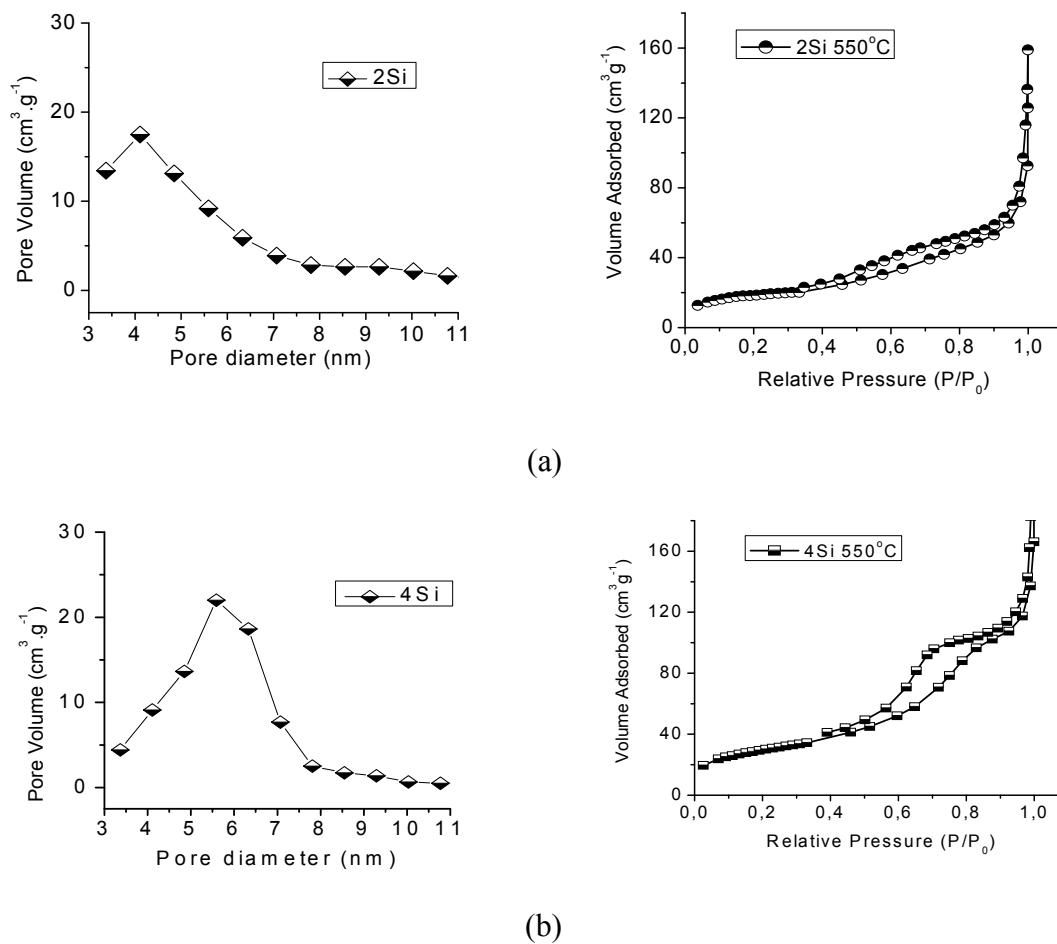
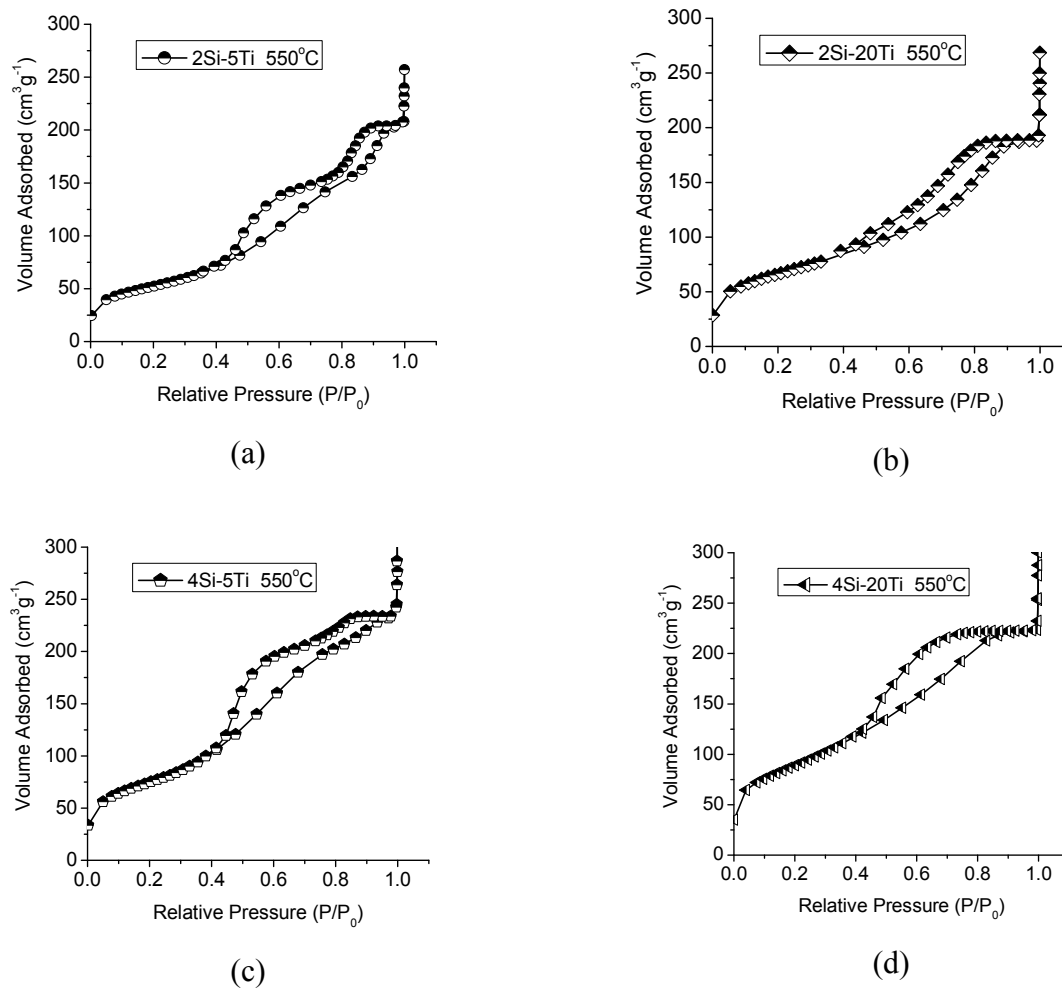


Figura 15. Izotermele de adsorbție-desorbție cu azot pentru probele tratate termic la 550° C (a) 2Si și (b) 4Si.

Tabel 11. Proprietățile texturale ale probelor 2Si, 4Si.

<i>Notația probelor</i>	<i>Volumul porilor (<math>\text{cm}^3/\text{g}</math>)</i>	<i>Diametrul median BJH (nm)</i>	<i>Suprafață specific BET (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</i>
2Si	0.0926	5.5243	65.734
4Si	0.1801	6.0101	107.66

Pentru o mai bună înțelegere a distribuției dioxidului de titan, în matricea silico-calco-fosfatică s-au efectuat analize texturale. Izotermele de adsorbție-desorbție ale probelor tratate termic la 550 ° C, 2Si-5Ti, 2Si-20Ti și 4Si-5Ti, 4Si-20Ti sunt prezentate în figura 16 (a) - (d). Probele 2Si-5Ti, 4Si-5Ti sunt similare prezentând izoterme de tip VI, asociate cu o suprafață a porilor stratificată și extrem de uniformă. În plus, se observă o corespondență cu izotermelor de tip IV a curbelor pentru probele 2Si-20Ti și 4Si-20Ti [11].



**Figura 16.** Izotermele de adsorbție-desorbție cu azot pentru probele tratate termic la 550° C (a) 2Si-5Ti, (b) 2Si-20Ti și (c) 4Si-5Ti, (d) 4Si-20Ti.

Probele 2Si-5Ti și 2Si-20Ti prezintă histereză H1 bimodală, corespunzătoare porilor tubulari deschiși [39]. În plus, prin creșterea conținutului de oxid de siliciu se observă (Figura 16 (c) - (d)) modificări în bucla de histereză, și anume ea trece din tipul H1 în tipul H2. De asemenea, se observă o creștere progresivă a suprafeței specifice odată cu creșterea conținutului de TiO<sub>2</sub> (187.28 - 320.95 m<sup>2</sup> / g).

**Table 12.** Proprietățile texturale ale probelor 2Si-5Ti, 2Si-20Ti, 4Si-5Ti, 4Si-20Ti.

<i>Notăția probelor</i>	<i>Volumul porilor (cm<sup>3</sup>/g)</i>	<i>Diametrul median BJH (nm)</i>	<i>Suprafață specific BET (m<sup>2</sup>/g)</i>
<i>2Si-5Ti</i>	0.3306	4.6615	187.28
<i>2Si-20Ti</i>	0.243	6.2002	242.17
<i>4Si-5Ti</i>	0.2932	4.0329	266.59
<i>4Si-20Ti</i>	0.3643	4.2607	320.95

Distribuția dimensiunilor porilor este dată în Figura 17. Rezultatele confirmă că materialele testate sunt



preponderent mezoporoase. [11].

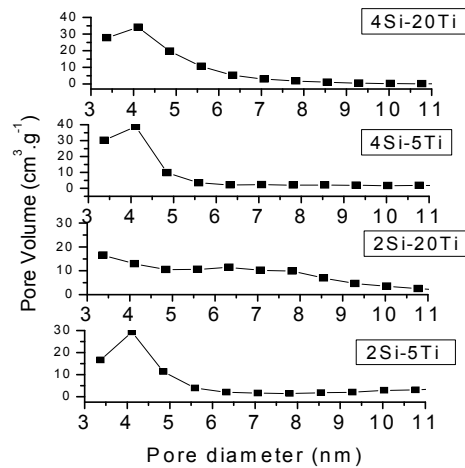


Figura 17. Distribuția porilor BJH pentru materialele (a) 2Si-5Ti, (b) 2Si-20Ti, (c) 4Si-5Ti, (d) 4Si-20Ti.

### 3.1.7 Caracterizare morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Analizele SEM au permis studiul modificărilor morfologice ale materialelor silico-calco-fosfatice 2Si respectiv (Figura 18 (A)) respectiv 4Si (Figura 18 (B)). Proba 2Si prezintă formațiuni de formă aciculară în timp ce proba 4Si prezintă formațiuni sferice.

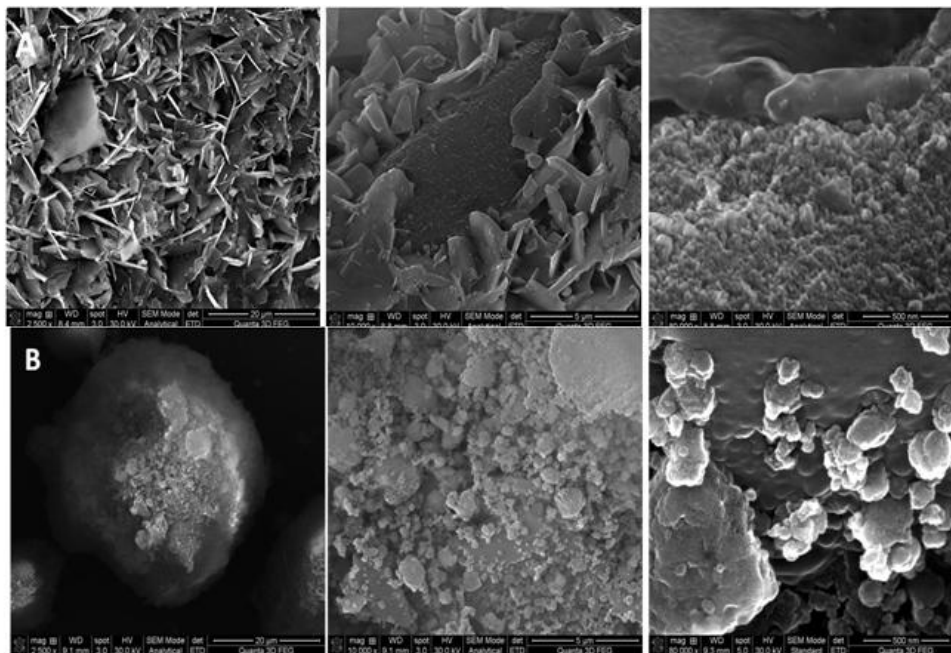


Figura 18. Imagini SEM pentru probele tratate termic la 550°C: (A) 2Si; (B) 4Si.

Figura 19 prezintă imaginile SEM înregistrate pentru probele 2Si-5Ti, 2Si-20Ti, 4Si-5Ti, 4Si-20Ti tratate termic la 550 ° C. Se remarcă faptul că suprafața eșantioanelor este compusă din formațiuni sferice de câțiva nanometri.

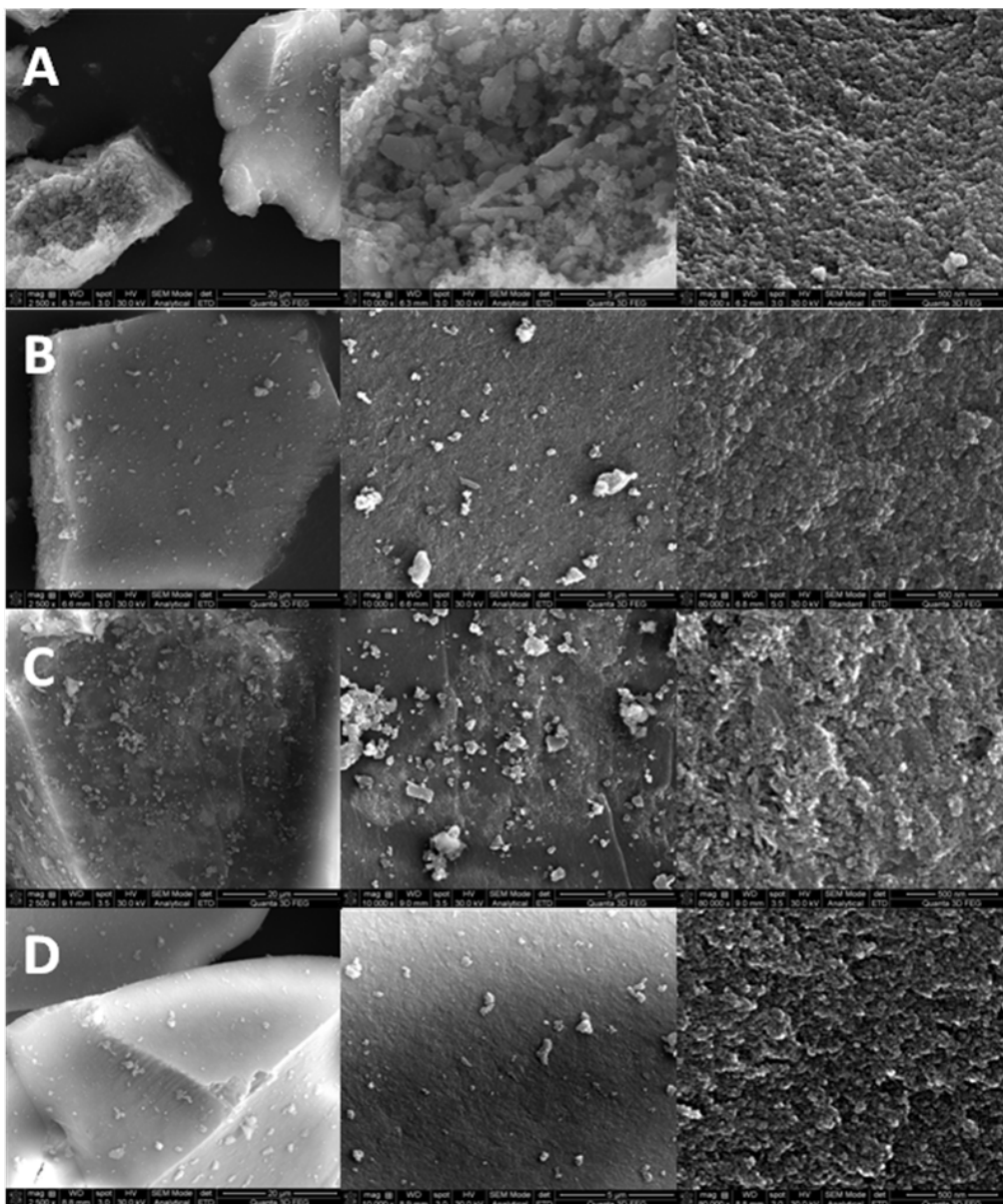
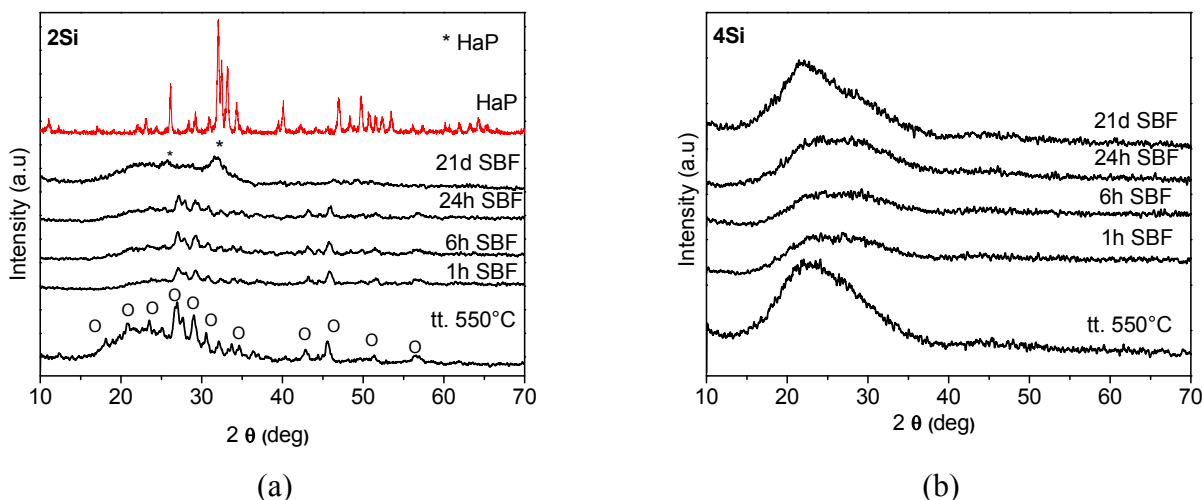


Figura 19. Imagini SEM pentru probele tratate termic la 550°C (A) 2Si-5Ti, (B) 2Si-20Ti, (C) 4Si-5Ti, (D) 4Si-20Ti.

### 3.2 Bioactivitatea

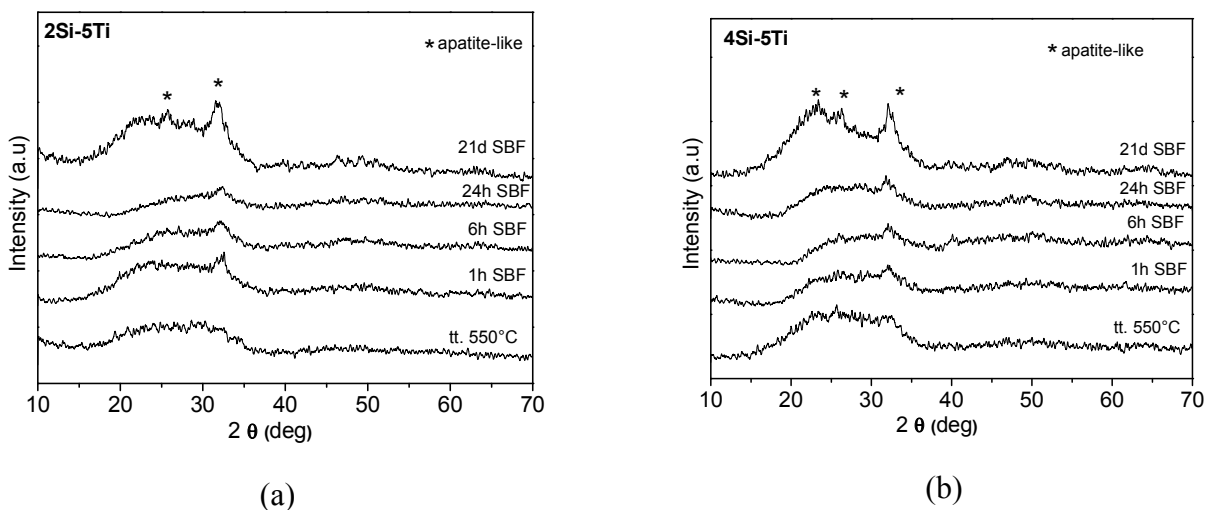
Difractogramele de raze X ale probelor 2Si și 4Si, tratate termic la 550°C, după imersia în SBF sunt prezentate în Figura 20.



**Figura 20. Difractogramele de raze X ale probelor 2Si și 4Si tratate termic la 550°C și după 21 zile de imersie în SBF. Pentru o mai bună comparare în figură a fost introdusă difractograma de raze X a hidroxiapatitei (linia roșie).**

În figura 20 (a) se observă faza cristalină a pirofosfatului de calciu  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  în cazul probei tratate termic la 550°C pe o matrice amorfă. În plus, difractogramele XRD înregistrate pentru proba 2Si imersată până la 21 de zile în SBF au arătat prezența a două noi pic-uri situate la valori  $2\theta$  de 26 și 32 grade. Aceste noi pic-uri corespund fazei (002) și (211) ale hidroxiapatitei (PDF carte 09-0432, JCPDS). Cu scopul de a distinge în mod clar faza cristalină a hidroxiapatitei în figura 20 (a) s-a introdus difractograma de raze X a hidroxiapatitei. După 21 de zile de imersie în SBF, proba 4Si (figura 20 (b)) prezintă un pic larg cuprins între 20 și 30 de grade  $2\theta$ , datorat, probabil, cristalelor mici formate în matricea amorfă.

În figurile 21 (a)-(b)) sunt prezentate difractogramele de raze X ale probelor 2Si-5Ti și 4Si-5Ti imersate în SBF până la 21 de zile. Faza cristalină evidențiată în difractogramele de raze X ale acestor probe a fost apatita.



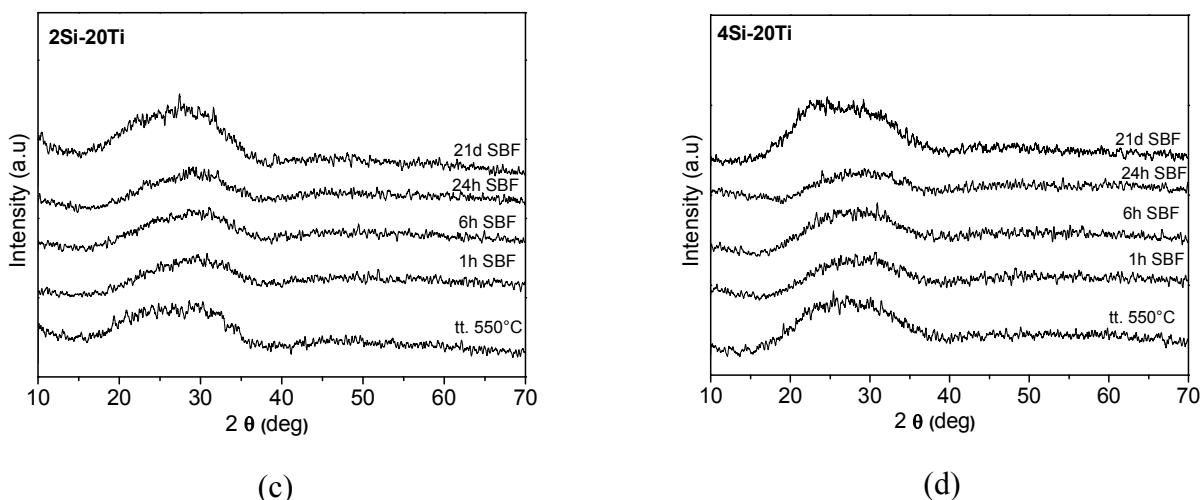


Figura 21. Difractogramele de raze X ale probelor 2Si-5Ti, 4Si-5Ti și 2Si-5Ti, 4Si-5Ti tratate termic la 550°C și imersate până la 21 de zile în SBF.

În figura 21(d) sunt prezentate difractogramele probelor 4Si-20Ti pînă după 21 de zile de imersare, care prezintă un caracter preponderent amorf cu o dimensiune mică a cristalelor.

Gradul de depolimerizare a unităților silicice prezente în vitroceramici a fost investigat și cu ajutorul spectroscopiei FTIR. În figura 22 (a)-(b) sunt prezentate spectrele FTIR pentru probele 2Si, 4Si tratate termic la 550°C.

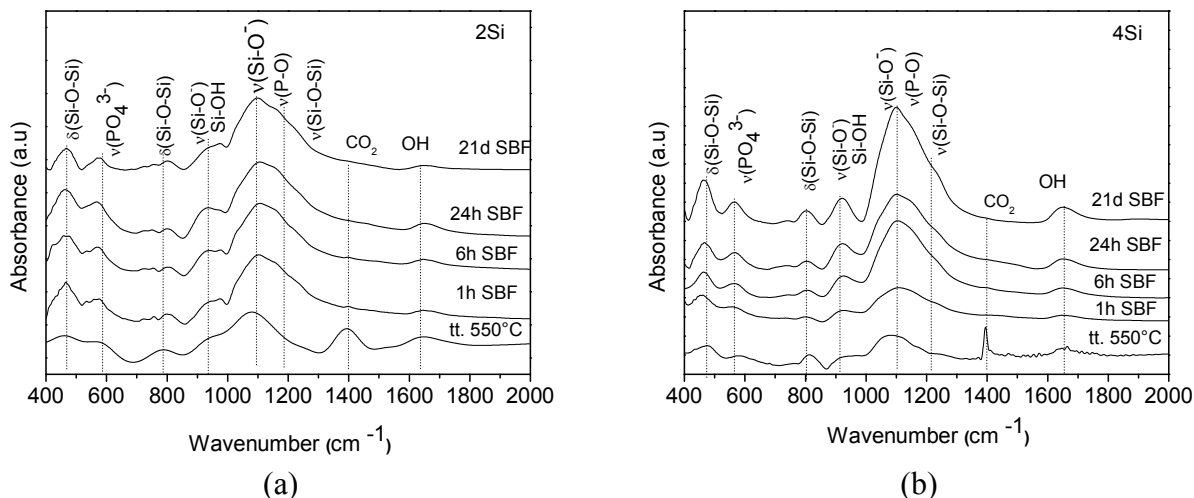
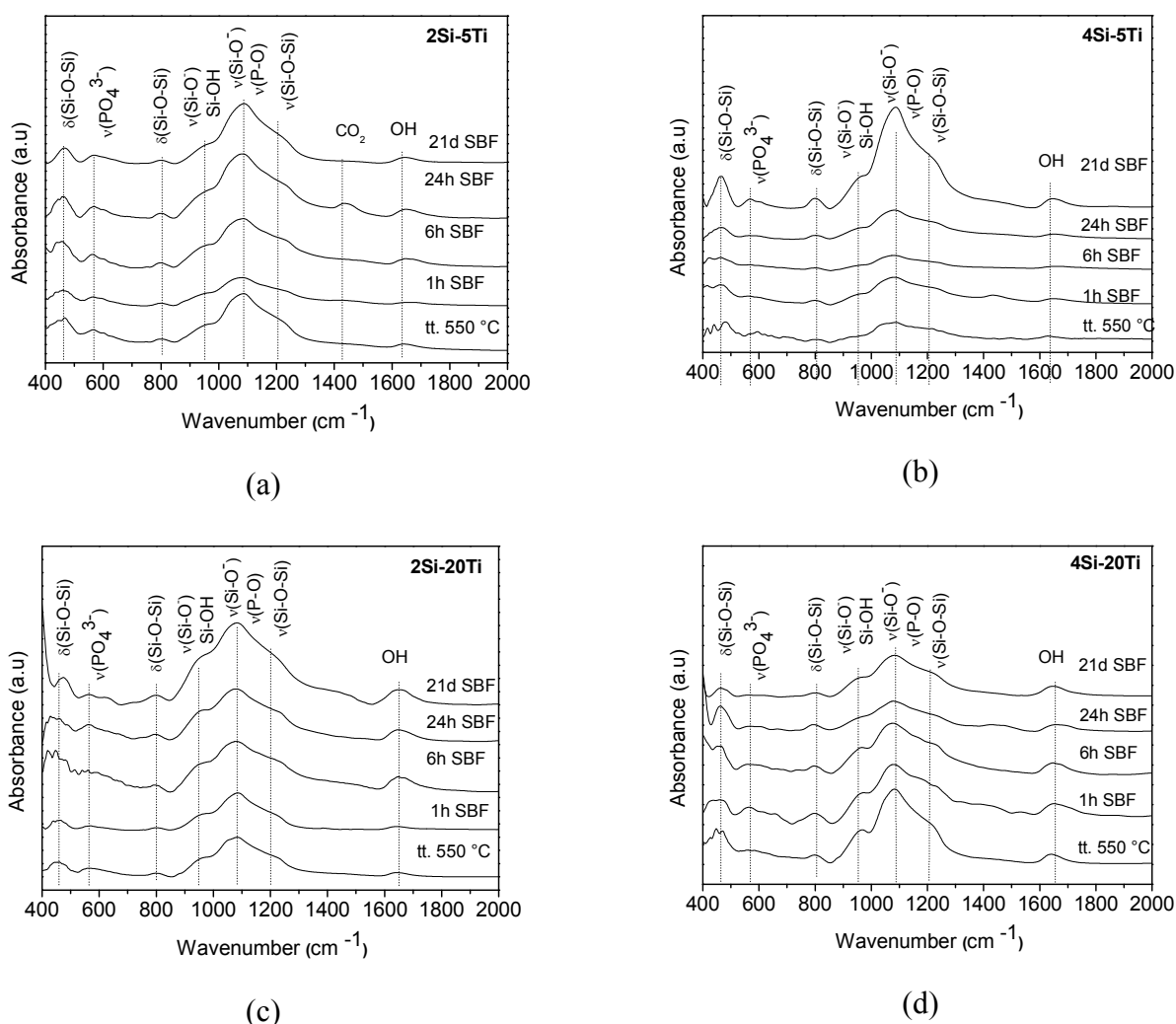


Figura 22. Spectrele FTIR, pentru diferite timpuri de imersare în SBF (1h – 21 zile), ale probelor: (a) 2Si; (b) 4Si.

Spectrele FTIR sunt dominate de benzi intense, suprapuse, asociate modurilor de vibrație ale tetraedrelor  $\text{SiO}_4$  și  $\text{PO}_4$  (vezi figura Figura 22 (a)-(b)). Umărul de la  $1225 \text{ cm}^{-1}$  este atribuit modului de întindere Si-O-Si (optic longitudinal) [42] iar banda de la  $1080 \text{ cm}^{-1}$  este atribuită vibrației de întindere a legăturii Si-O<sup>-</sup> [43]. După diferite timpuri de imersare în SBF, de la o ora până la 21 de zile, banda de la  $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$  crește treptat fiind asociată modului de întindere a legăturii P-O din grupările  $\text{PO}_4^{3-}$  prezente în hidroxiapatită [39]. Umărul

de la  $950\text{ cm}^{-1}$  este datorat vibrației a doi atomi de oxigen nelegați în Si-O-NBO și crește odată cu timpul de imersie [41]. Grupările Si-OH ( $960\text{ cm}^{-1}$ ) sunt suprapuse peste benzile atribuite grupărilor Si-O<sup>-</sup> [39]. Banda de la  $875\text{ cm}^{-1}$  care provine de gruparea  $\text{HPO}_4^{2-}$  apare în spectrele FTIR ale probei 2Si tratate termic (figura 22 (a)). Banda localizată la  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  este atribuită mișcării de deformare a atomilor de oxigen puntați de-a lungul bisectoarei grupării Si-O-Si [42]. O bandă intensă corespunzătoare vibrației de deformare asimetrică a legăturii P-O din tetraedrele  $\text{PO}_4$  se observă la  $569$  și  $605\text{ cm}^{-1}$  [46]. O altă bandă intensă se observă la  $466\text{ cm}^{-1}$  și este atribuită mișcării „rocking” a atomilor de oxigen puntați, perpendiculari pe planul Si-O-Si [39].

În figura 23 (a)-(d) sunt prezentate spectrele FTIR ale sticlelor 4Si-Ti, 2Si-5Ti, 4Si-20Ti și 2Si-20Ti după 1 oră și până la 21 de zile de imersie în SBF.



**Figura 23. Spectrele FTIR pentru diferiți timpi de imersare în SBF (1h – 21 zile) a probelor: (a) 2Si-5Ti, (b) 4Si-5Ti, (c) 2Si-20Ti, (d) 4Si-20Ti.**

După 21 de zile de la imersare, probele 4Si-5Ti și 2Si-5Ti prezintă în intervalul  $460\text{--}610\text{ cm}^{-1}$  benzi de vibrație datorate deformării legăturii P-O [39], benzi atribuite formării apatitei, datele fiind corelate cu

rezultatele obținute prin difracția de raze X și SEM. Banda intensă centrată la  $1080\text{ cm}^{-1}$  a fost atribuită vibrației de întindere asimetrică a legăturii Si-O-Si din matricea amorfă de siliciu [42].

În spectrele FTIR, se observă de asemenea creșterea în intensitate a benzii atribuite grupărilor  $\text{OH}^-$ , pentru toate probele, după 24 ore de la imersare, în urma substituției grupărilor silanol cu cele fosfatice datorită unui echilibru de sarcină. În ceea ce privește probele 2Si-5Ti, 4Si-5Ti, după 21 de zile de imersie în SBF (Figura 23 (a)-(b)) se observă o creștere în intensitate a benzii de la  $\sim 465\text{ cm}^{-1}$  atribuită grupării  $\text{PO}_4^{3-}$ , în paralel cu creșterea în intensitate a benzii din intervalul  $572\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  atribuită grupărilor  $\text{OH}^-$  din hidroxiapatită [46].

Prezența nanocristalelor de tip apatită pentru probele 2Si și 4Si confirmată de difracția de raze X este în bună concordanță cu imaginile SEM obținute (Figura 24 (A)-(B)). Din aceste imagini observăm că după imersarea timp de 21 de zile în SBF cristalele prezintă o orientare preferențială. Proba 4Si prezintă mici modificări după 21 de zile de imersare, rezultat aflat în concordanță cu cel obținute prin difracția de raze X și FTIR.

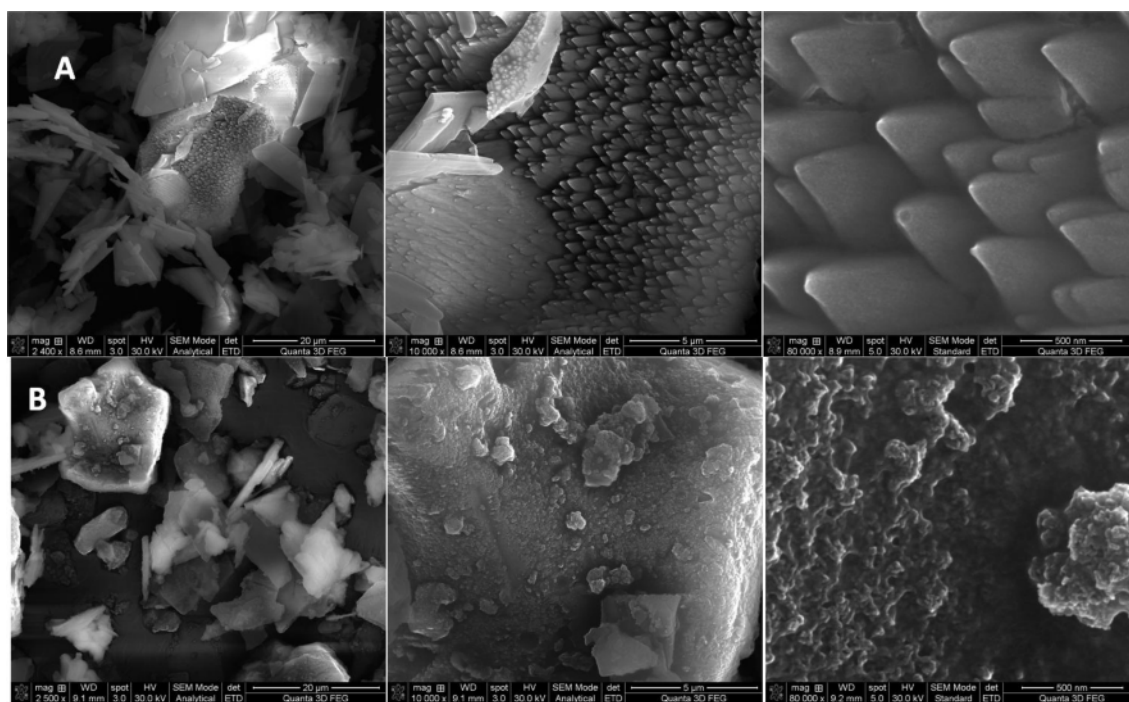
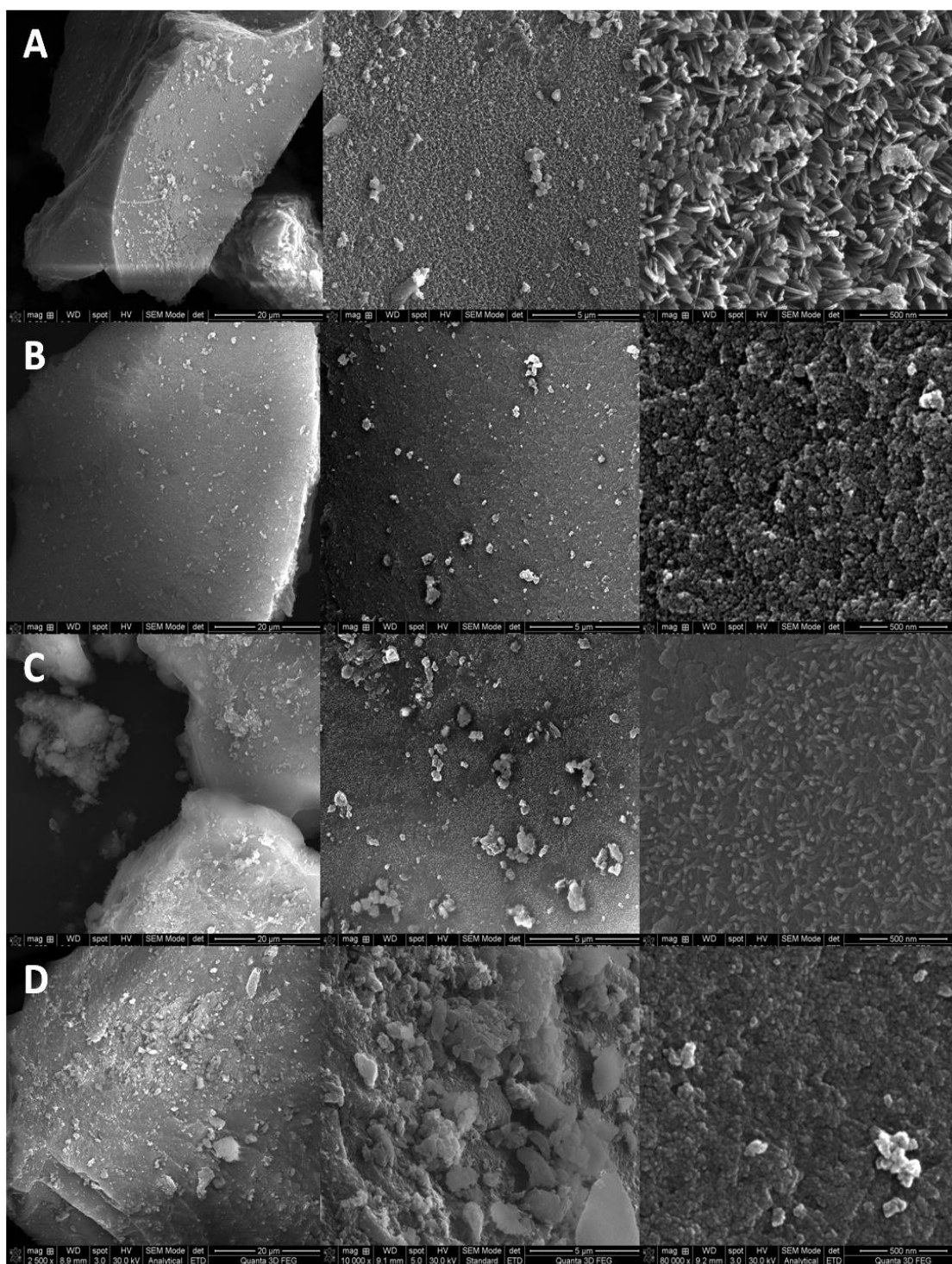


Figura 24. Imaginile SEM ale suprafeței materialelor, după 21 zile de imersare în SBF: (A) 2Si; (B) 4Si.

Materialele preparate prin metoda sol-gel cu conținut de dioxid de titan prezintă pe suprafața sticlelor, după 21 zile de imersare în SBF (Figure 24 (A)-(D)), modificări morfologice constând în dezvoltarea unor structuri de tip "tija". Mici modificări s-au observat pentru proba cu 20%  $\text{TiO}_2$  pentru care, după imersia în SBF (figura 24 (B)-(D)), se observă o rezistență mare la schimbul ionic de la suprafața probei. Pe baza informațiilor oferite de XRD și SEM, se poate concluziona că pe suprafața probelor un conținut scăzut de  $\text{TiO}_2$  s-au format noi formațiuni corespunzătoare hidroxiapatitei.



**Figura 25. Imaginile SEM ale probelor după 21 de zile de imersie în SBF:  
(A) 2Si-5Ti, (B) 2Si-20Ti, (C) 4Si-5Ti, (D) 4Si-20Ti.**

## CONCLUZII SELECTIVE

Materialele poroase nanostructurate aparținând sistemului ternar  $\text{SiO}_2\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  și sistemului cuaternar  $\text{SiO}_2\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  au fost sintetizate cu succes prin metoda sol-gel.

S-a demonstrat că diferitele timpuri de gelare, precum și proprietățile fizico-morfologice ale materialelor studiate sunt guvernate semnificativ de concentrația precursorilor și a solventului. Astfel,  $t_g$  a fost semnificativ accelerat iar valorile modulului de elasticitate Young au crescut odată cu creșterea precursorului de siliciu respectiv titan.

Analizele termice ale probelor silico-calco-fosfatice și silico-calco-fosfatice cu dioxid de titan, preparate prin metoda sol-gel au evidențiat evenimente endoterme/exoterme asociate deshidratării, precum și proceselor de descompunere.

S-a demonstrat că diferitele temperaturi de procesare (350, 550 și 700°C) induc o separare diferită a fazelor cristaline care depinde de altfel și de conținutul de siliciu. Reactivitatea *in vitro* a acestor sticle poate fi anticipată în funcție de compoziția chimică a acestora; prin urmare, probele cu diferite compoziții au fost testate folosind diverse tehnici de investigare.

Proba cu conținut scăzut de siliciu (2Si) favorizează dezvoltarea stratului apatitic în comparație cu proba cu conținut ridicat de siliciu (4Si). De asemenea, în funcție de conținutul de titan (5 mol%  $\text{TiO}_2$ ) și independent de conținutul precursorului de siliciu, se pot obține materiale nanostructurate cu suprafață specifică mare, distribuție bimodală a porilor și cu reactivitate chimică ridicată când sunt imersate în lichidul biologic simulat preparat conform rețetei Kokubo. Adăugarea în continuare a  $\text{TiO}_2$  în matricea silico-calco-fosfatică (până la 20 mol%) duce la reconstrucția suprafeței probelor când sunt imersate în lichidul biologic simulat. Astfel, sticlele silico-calco-fosfatice și combinațiile acestora cu dioxidul de titan reprezintă o clasă de compozite poroase de perspectivă care pot fi folosite în diferite aplicații, precum: ingineria țesuturilor, aplicații anti-microbiene și de mediu.



## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1]. Siqueira R.L., Peitl O., Zanotto E.D., *Mater. Sci. Eng. C*, 31, 2011, 983-991.
- [2]. Rajesh P., Muraleedharan C.V., Komath M., Varma H., *J. Mater. Sci.-Mater. M.*, 22(3), 2011, 497-505.
- [3]. Roy M., Bandyopadhyay A., Bose S., *Surf. Coat. Tech.*, 205 (8-9), 2011, 2785-2792.
- [4]. Zhua Y., Wanga W., Jiaa X., Akasakab T., Liaoc S., Watari F., *Appl. Surf. Sci.*, 2012, In Press.
- [5]. Zan L., Fa W., Peng T., Gong Z.K., *J. Photoch. Photobio. B*, 86(2), 2007, 165-169.
- [6]. Nath S., Tripathi R., Basu B., *Mater. Sci. Eng. C*, 29(1), 2009, 97-107.
- [7]. Jiang P., Lin H., Xing R., Jiang J., Qu F., *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 61(2), 2012, 421-428.
- [8]. Oakenfull D.G., Parker N.S., Tanner R.I., "A method for determining the absolute shear modulus of a gel from a compression test", in "Gums and stabilisers for the food industry", vol.4, Eds. Phillips G.O., Williams P.A. & Wedlock D.J., Ed. IRL Press, Washington, U.S.A., 1988, p. 231-239.
- [9]. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938, 309 - 319.
- [10]. Webb P.A., Orr C., "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Ed. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, 1997, p. 81
- [11]. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.H.W., Moscou L., Pierrotti R.A., Rouquerlot J., Siemieniewska T., *Pure Appl. Chem.*, 57(4), 1985, 603-619.
- [12]. Kokubo T., Kushitani H., Sakka S., Kitsugi T., Yamamuro T., *J. Biomed. Mater. Res.*, 24, 1990, 721-734.
- [13]. Lacan P., Guizard C., Cot L., *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 4(2), 1995, 151-162.
- [14]. Datta S.S., Gerrard D.D., Rhodes T.S., Mason T.G., Weitz D.A., *Phys. Rev. E*, 84 (4-1), 2011, 041404-1-041404-6.
- [15]. Jokinen M., Rahiala H., Rosenholm J.B., Peltola T., Kangasniemi I., *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 12, 1998, 159-167.
- [16]. Mason T.G., Bibette J., Weitz D.A., *Phys. Rev. Lett.*, 75, 1995, 2051-2054.
- [17]. Gaboriaud F., Nonat A., Chaumont D., Craievich A., *J. Colloid Interf. Sci.*, 253, 2002, 140-149.
- [18]. Simonsen M.E., Søgaaard E.G., *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 53, 2010, 485-497.
- [19]. Nieto P., Dron R., Thevenot R., Zanni H., Brivot F., *C.R. Acad. Sci. II B*, 320(9), 1995, 485-488.
- [20]. Bell N.S., Frischknecht A.L., Piech M., *J. Disper. Sci. Technol.*, 32(1), 2010, 128-140.
- [21]. Patnaik P., "Handbook of Inorganic Chemicals", (Eds.) McGraw - Hill Professional, 2003, p. 385-386.
- [22]. Duff E.J., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 21(8), 1971, 233-235.
- [23]. Singh G., Kapoor I.P.S., Mannan S.M., Kaur J., *J. Hazard. Mater. A*, 79, 2000, 1-18.
- [24]. Safronova T.V., Kuznetsov A.V., Korneychuk S.A., Putlyaev V.I., Shekhirev M.A., *Cent. Eur. J. Chem.*, 7(2), 2009, 184-191.

- [25]. Madhurambal G., Subha R., Mojumdar S.C., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 96(1), 2009, 73-76.
- [26]. Frost R.L., Palmer S. J., *Thermochim. Acta*, 521, 2011, 14-17.
- [27]. Ragai J., *J. Chem. Techol. Biot.*, 40, 1987, 75-83.
- [28]. Acik O., Madarász J., Krunks M., Tonsuaad K., Pokol G., Niinistö L., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 97(1), 2009, 39-45.
- [29]. Nakayama N., Hayashi T., *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 317, 2008, 543-550.
- [30]. **Taloş F.**, Vulpoi A., Simon S., *Studia Chemia* (2012) (accepted).
- [31]. **Taloş F.**, A. Ponton, S. Simon, Viscoelastic and spectroscopic investigation of silica calcium-phosphate sol-gel biomaterials, submitted paper.
- [32]. **Taloş F.**, Ponton A., Simon S., Proceedings of « Le 46<sup>ème</sup> Congrès Annuel du Groupe Français de Rhéologie (GFR) », 2011, 4 pp.
- [33] Saravanapavan P., Hench L.L., *J. Non-Cryst. Solids*, 318(1-2), 2003, 1-13.
- [34]. Socrates G., “Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts”, Ed. John Wiley and Sons, 2004.
- [35]. Boccaccini AR, Erol M, Stark WJ, Mohn D, Hong Z, Mano JF, *Compos Sci Technol* 70(13), 2010, 1764–1776.
- [36]. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.H.W., Moscou L., Pierrotti R.A., Rouquerlot J., Siemieniewska T., *Pure Appl. Chem.*, 57(4), 1985, 603-619.
- [37]. Shaim A., Tabirou M-Et, Montagne L., Palavit G., *Mater. Res. Bull.*, 37(15), 2002, 2459-2466.
- [38]. Mamaeva V., Sahlgrena C., Lindén M., *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 2012, In Press.
- [39]. Melinte G., Baia L., Simon V., Simon S., *J. Mater. Sci.*, 46, 2011, 7393-7400.
- [40]. Belkhouaja M., Tabirou M. Et., Elmoudane M., *Phase Transit*, 76, 2003, 645-652.
- [41]. Vulpoi A., Baia L., Simon S., Simon V., *Mater. Sci. Eng. C*, 32, 2012, 178–183.
- [42]. Filho O.P., LaTorre G.P., Hench L.L., *J. Biomed. Mater Res.*, 30, 1996, 509-514.
- [43]. Wang C.C., Ying J.Y., *Chem. Mater.*, 11(11), 1999, 311 –3120.
- [44]. Svetlakov N.V., Nikitin V.G., Nikolaeva E.A., *Russ. J. Org. Chem.*, 43(5), 2007, 771-772.
- [45]. Pereira M. M., Clark A.E., Hench L.L., *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(9), 1995, 2463-2468.
- [46]. Chrissanthopoulos A, Bouropoulos N., Yannopoulos S.N., *Vibrat. Spec.*, 48, 2008, 118-125.

## MULȚUMIRI

Cu deosebit respect exprim sinceră recunoștință și apreciere față de domnul **Prof. Dr. Simion Simon** pentru sprijin, răbdare și îndrumările științifice acordate pe parcursul elaborării și redactării tezei de doctorat.

În aceeași măsură aș dori să mulțumesc doamnei **Prof. Dr. Viorica Simon** pentru sprijinul și pentru toate discuțiile fructuoase avute pe parcursul acestor ani de doctorat.

Sincere mulțumiri sunt apoi adresate **Prof. Alain Ponton** din cadrul laboratorului **Materii & Sisteme Complexe** de la universitatea "Paris Diderot, Sorbonne Cité", Franța, pentru sfaturile constructive și pentru minunata ocazie oferită în obținerea de cunoștințe suplimentare în domeniul reologiei.

Recunoștință și mulțumiri adresez **Conf. Prof. Lucian Baia** și **Conf. Prof. Raluca Ciceo Lucăcel** pentru discuțiile științifice în timpul perioadei de doctorat.

Mulțumesc distinșilor referenți din componența comisiei: **Prof. Dr. Felicia Iacomî**, *Universitatea A. I. Cuza, Iași*, **Prof. Dr. Eugen Culea** *Universitatea Tehnică Cluj-Napoca*, **Prof. Dr. Mihai Todica** *Universitatea Babeș-Bolyai*.

Mulțumesc colectivului de cercetare din cadrul Facultății de Fizică și de la Institutului de Cercetări Interdisciplinare în Bio-Nano-Științe pentru încurajări și pentru discuțiile constructive avute pe toată durata efectuării prezentei teze: dr. A. Vulpoi, dr. O. Ponta, dr. C. Gruian, dr. D. Trandafir, R. Vereș, dr. E. Vanea, dr. M. Mureșan Pop, dr. M. Tămașan, dr. K. Magyari, dr. T. Radu.

Doresc să exprim recunoștință și mulțumire familiei mele pentru susținerea și sprijinul necondiționat acordat pe parcursul acestor ani de studiu. În special surorii mele Nicoleta, matusilor: Marioara și Doina. Nu în ultimul rând aș dori să exprim sincere mulțumiri familiilor: Ardelean și Tolgyi pentru permanentele încurajări și pentru sprijinul necondiționat acordat în cele mai grele momente ale vieții.

De asemenea, adresez mulțumiri Institutului de Studii Doctorale pentru sprijinul financiar acordat prin proiectul POSDRU/88/1.5/S/60185.

Florentina Taloș  
Cluj-Napoca, Decembrie 2012