

**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI  
FACULTATEA DE FIZICĂ**

**Studii de rezonanță magnetică pe sisteme de interes biomedical**

---

-Rezumatul tezei de doctorat-

**Coordonator științific:  
Prof. Dr. Simon Simion**

**Doctorand:  
Frențiu Bogdan**

**Cluj-Napoca  
2010**

## Cuprins

<b>INTRODUCERE .....</b>	<b>3</b>
<b>I. STUDIUL STRUCTURII LOCALE A MICROSFERELOR DE SILICE, ALUMINOSILICATICE ȘI CEL AL ALUMINOSILICATICELOR CU YTRIU .....</b>	<b>5</b>
1. PREPARAREA MICROSFERELOR .....	5
2. MICROSFERE DE SILICE ȘI ALUMINO SILICATICE .....	6
2.1. <i>Rezultatele analizelor termice diferențiale.....</i>	6
2.2. <i>Analize de morfologie cristalină .....</i>	7
2.3. <i>Rezultate obținute prin rezonanță magnetică nucleară.....</i>	9
3. MICROSFERE ALUMINOSILICATICE CU YTRIU .....	15
3.1. <i>Analize de morfologie cristalină .....</i>	15
3.2. <i>Rezultate obținute prin rezonanță magnetică nucleară.....</i>	16
4. EFECTUL FLUIDULUI BIOLOGIC SIMULAT ASUPRA PROPRIETĂȚILOR STRUCTURALE ALE UNOR MICROSFERE ALUMINOSILICATICE.....	20
4.1. <i>Analize de morfologie cristalină .....</i>	21
4.2. <i>Rezultate obținute prin rezonanță magnetică nucleară.....</i>	22
CONCLUZII FINALE .....	28
<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>30</b>
<b>MULȚUMIRI .....</b>	<b>34</b>

**Cuvinte cheie:** microsfere, aluminosilicaticice, uscare prin pulverizare, rezonanță magnetică nucleară

## Introducere

Metoda sol-gel a fost intens dezvoltată din momentul în care s-a descoperit a fi o metodă adecvată pentru prepararea materialelor și realizarea dispozitivelor cu proprietăți specifice. O mare varietate de materiale avansate incluzând sticlele, policristalele și ceramicele compozite au fost obținute prin metoda sol-gel. Metoda sol-gel ne permite să preparăm materiale la temperatură joasă, cu o puritate și omogenitate ridicată. Posibilitatea de a obține materiale necristaline cu structură și compoziție controlată au făcut din procesul sol-gel o posibilă tehnică de încapsulare a izotopilor pentru aplicații terapeutice. Marea porozitate și zona suprafeței asociată cu structura tipică de xerogel produsă prin metoda sol-gel permite obținerea de materiale cu diferite suprafețe active și rate de degradare [9-11]. Microsfere cu dimensiunea dorită pot fi obținute prin uscarea prin pulverizare a sol-gelului [12-13].

Metoda „uscării prin pulverizare” (spray drying) este o metodă foarte importantă folosită în numeroase aplicații industriale cum ar fi: tratarea deșeurilor, producția de săruri organice, industria farmaceutică și alimentară. Spreierea uscată este metoda folosită la prepararea microparticulelor de siliciu din sol-gel folosite pentru eliberarea controlată a medicamentelor. Cele mai importante aplicații ale microsferelor în domeniul medicinei sunt ca și distribuitori de medicament. Utilizarea medicală a sistemului de distribuire a pudrei-medicament acoperă o întreagă arie a medicinei cum ar fi cardiologie, endocrinologie, ginecologie, imunologie și oncologie. Cele mai avansate sisteme de distribuire a medicamentelor utilizează microsfere sau microcapsule pentru încapsularea medicamentelor și proteinelor. Microsferele încărcate cu medicament pot fi aplicate local sau distribuite într-o zonă țintă, după o injecție intravenoasă, prin metodă pasivă (captate după dimensiune) sau metode active (țintire magnetică) [14]. Din perspectiva producătorilor, spreierea uscată oferă avantajul procesului cu un singur pas în sinteza particulelor nanocristaline, care pot fi ușor crescute [15, 16]. În plus, sistemele conținând ytriu sub forma de microsfere sau grăunți au atras atenția în tratamentul carcinomului hepatocelular primar, iradierea membranei sinoviale în tratamentul artritei reumatoide și tratamentul tumorii de prostată [17]. Pentru aceste aplicații, materialele trebuie să fie biocompatibile, netoxice și insolubile chimic până ce toate medicamentele sunt eliberate sau radioactivitatea lor scade la un anumit nivel.

În cadrul metodei de spreiere uscată, o soluție sau suspensie este introdusă în atomizor iar picăturile formate sunt amestecate în gaz fierbinte. Acesta duce la evaporarea solventului din picături rezultând o pudră uscată [18-22].

În timpul uscării prin pulverizare a solului bine dispersat, un strat inițial se formează pe suprafața picăturilor datorită evaporării rapide a apei pe acestea. Acest strat de gel este semipermeabil la curgerea apei/vaporilor, și reduce rata de evaporare a solventului. Odată ce gelația are loc prin procesul de reacție limitat, se produce un strat de gel microporos relativ dens în concordanță cu permeabilitatea redusă. Reducerea ratei de evaporare prin stratul de gel se datorează creșterii

temperaturii, care la un nivel ridicat al temperaturi de intrare, duce la formarea de „baloane”. La o temperatură de de intrare joasă, coloizii bine dispersați în picături rămân relativ mobili și evaporarea apei prin stratul de gel la suprafața picăturii, produce un gradient de difuzie spre suprafață. Deoarece lichidul curge către suprafața picăturii fiind însoțit de particule solide, o creștere graduală are loc, lăsând în centrul particulei un gol [23, 24].

Cea mai importantă aplicație a microsferelor în medicină este ca distribuitor de medicamente, dar pot fi folosite și ca furnizori de radiație în radioterapia internă. Izotopul ytriu-90 este un emițător de radiații  $\beta$  ce are proprietăți nucleare potrivite pentru radioterapie și poate fi ușor încorporat în microsfele oxidice în vederea dezvoltării unui sistem biodegradabil capabil să distribuie radiație în interiorul zonelor canceroase furnizând o radiație  $\beta$  localizată și intensă [14, 25-26]. Rolul structural al ionilor în sticlele aluminosilicaticice este determinat de dimensiunea lor (ce controlează numărul lor de coordinare) și de sarcina lor (care controlează tăria legăturilor formate cu atomii de oxigen vecini) [27, 28-30]. Ionii pământurilor rare, datorită dimensiunilor, sunt capabili de a ocupa situri octaedrale în structura sticlei (în locul celor tetraedrale), în care legăturile dintre ioni pământurilor rare și atomii de oxigen înconjurători sunt cele mai slabe legături în structura sticlei în comparație cu legăturile Al-O și Si-O. Cele mai tari legături pământ rar-oxigen și cele mai înalte temperaturi de transformare în sticlă, sugerează că ionii pământurilor rare se comportă similar ca și ionii de Al în aceste sticle [27].

Pentru înțelegerea proprietăților materialelor aluminosilicaticice de interes biomedical este imperios necesară examinarea structurală la nivel atomic. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară s-a dovedit a fi o metodă eficientă în acest sens oferind și informații complementare față de investigarea standard din punct de vedere morfologic prin metode de difracție de raze X (DRX) și microscopie electronică de baleiaj și tunelare (SEM și TEM).

S-a demonstrat că spectrele de rezonanță magnetică nucleară pe nucleele de  $^{29}\text{Si}$  al probelor aluminosilicaticice sunt foarte sensibile la natura chimică a atomilor direct legați de atomii de oxigen ai tetraedrelor silicaticice, descriind de asemenea și a doua sferă de coordinare a atomilor de siliciu. [5-8].

Corelarea informațiilor obținute prin spectroscopia RMN cu informațiile date de difracția de raze X, și de imaginile „locale” obținute cu TEM și SEM sunt absolut necesare în încercarea de a caracteriza structural și a interpreta fizico-chimic, cât mai aproape de realitate, acest tip de materiale.

## I. Studiul structurii locale a microsferelor de silice, aluminosilicatice și cel al aluminosilicaticelor cu ytriu

### 1. Prepararea microsferelor

Microsferele aluminosilicaticе, cu rația molară  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=20/80$ , și cele de siliciu, cu dimensiuni de 0,2-20  $\mu\text{m}$  au fost obținute combinând metodele sol-gel și uscare prin pulverizare (spray-drying), utilizând aparatul Buchi-290 Mini Spary-Dryer. Solii pentru probele de siliciu (Si) și cele aluminosilicaticе ( $\text{SiAl}_{0,2}$ ) au fost obținuți prin hidroliza și policondensarea tetraetilortosilicat (TEOS 98%, Aldrich). Pentru probele AlSi, aluminiu nitrat nonahidrat (99,99% Aldrich ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )) a fost folosit de asemenea ca și precursor. Nitratul a fost dizolvat în apă iar acidul clorhidric (0,002M) a fost adăugat ca și catalizator. Microsferele au fost obținute prin spreierea solilor cu Buchi-290 Mini Spary-Dryer cu duză cu diametrul orificiului de spreiere de 1,4 mm. Pulverizarea solului s-a realizat folosind un flux de azot. Rata de curgere a azotului a fost variată între 473 și 600 l/h iar rata de aspirare a fost menținută constant la valoarea de 95%. Temperatura inițială de intrare a fost setată și menținută la 150°C pentru ambele probe. Temperatura de ieșire a fost determinată ținând cont de rata de curgere a solului și cea a azotului, variind între valorile de 68 °C și 75°C. Valoarea pH-ului soluției și rația  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  influențează puternic calitatea și proprietățile materialelor obținute prin metoda sol-gel.

În tabelul I sunt prezentate valorile parametrilor folosiți pentru uscarea prin pulverizare.

Tabel 1. Parametrii pentru uscarea prin pulverizare

Parametrii Proba	Parametrii de spreiere			
	Pump (%)	Asp (%)	Flow (l/h)	$T_{in} / T_{out}$ (°C)
Si	16	95	473	135 / 68
20Al-80Si	16	95	600	150 / 75
30Al-70Si	16	95	600	150 / 75
20Al-70Si10Y	16	95	600	150 / 75

În vederea testării stabilității probelor amorfe și dezvoltării fazelor cristaline, probele au fost tratate termic la diverse temperaturi 300 °C (30 min.); 1200 °C (30 min.); 1400 °C (0,10 și 30 min). Temperaturile au fost alese în urma analizelor termice diferențiale și a celor termogravimetrice așa cum vom vedea în cele ce urmează. În toate procedurile de tratament termic al probelor, probele au fost introduse în cuptor la temperatura camerei și aduse la temperatura prestabilită, unde fiecare dintre probe a fost menținută la acea temperatură în intervalele de timp indicate mai înainte.

## 2. Microsfere de silice și alumino silicatic

### 2.1. Rezultatele analizelor termice diferențiale

Curbele de analiză termică diferențială (Differential Thermal Analysis - DTA) și analiza termogravimetrică (Thermogravimetric Analysis - TGA) pentru toate probele preparate, au fost obținute cu ajutorul aparatului DTG-60H Shimadzu, care înregistrează simultan semnalul DTA (dat de diferența de temperatură dintre referință și probă) și semnalul TGA (dat de diferența de masă dintre referință și probă), intervalul de temperatură pentru înregistrare fiind 25 –1430 °C, cu o rată de 10 °C / minut. Substanța de referință folosită a fost alumina, care este o substanță inertă din punct de vedere chimic. Schimbările structurale și de fază induse de creșterea temperaturii în probele preparate inițial și care au fost investigate prin analiză termică sunt prezentate în figura 1.

Comportamentul termic al probelor investigate indică prezența unui pic endotermic sub100°C cu pierdere de masă asociată pierderii de apă existentă în probele inițiale. Micile picuri exotermice din jurul valorilor de 140°C și 220°C, asociate de asemenea cu mici pierderi de masă, pot fi puse pe seama proceselor de hidroliză și condensare și respectiv pe seama descompunerii fazei organice rămase în urma preparării. Comportamentul termic al microsferelor inițiale este similar cu cel al aluminosilicaților preparați prin metoda sol-gel [58].

Termograma pentru proba Si (Fig.1.a) prezintă în jurul temperaturii de 1200°C un pic endotermic larg fără pierdere de masă, ce poate fi asociat cu procesele de relaxare structurală, urmat de creșterea semnalului DTA, deasemenea fără pierdere de masă, ce indică începerea procesului de cristalizare. Acest fenomen este susținut și de difractometria de raze X (fig.2) ce arată că până la temperatura de 1200°C microsferele rămân amorfe. Picul endotermic larg din termograma probei  $\text{AlSi}_{0,2}$ , fără pierdere de masă, ce începe în jurul temperaturii de 800°C este asociat cu fenomenul similar de relaxare structurală ce precede procesul de cristalizare.

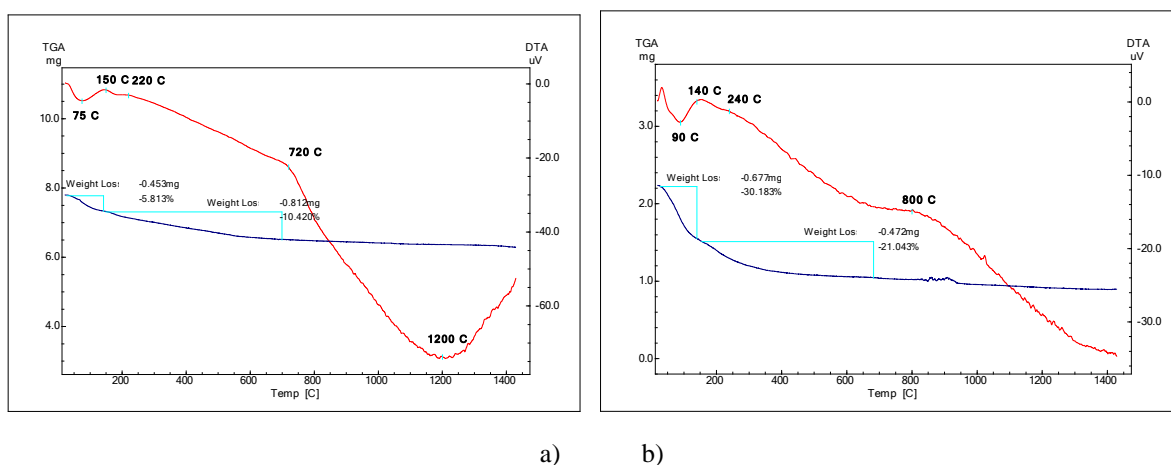


Fig.1. Curbele DTA și TGA ale probelor a) Si și b)  $\text{SiAl}_{0,2}$

## 2.2. Analize de morfologie cristalină

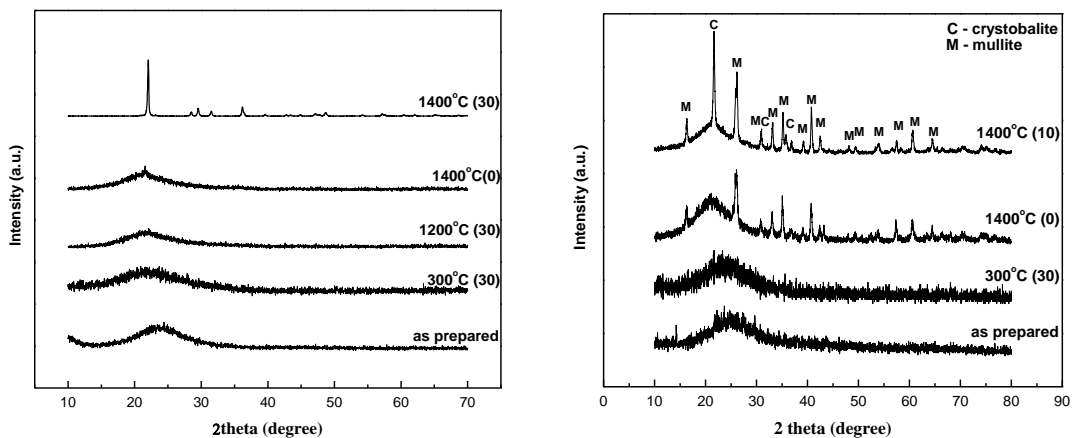
### 2.2.1. Difracție de raze X

Pentru a investiga morfologia cristalină a probelor s-a utilizat difractometrul LabX XRD-6000, Shimadzu cu filtru de Ni, utilizând radiația  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) și pudra de cuarț pentru calibrarea standard. Toate difractogramele au fost înregistrate de la  $10^\circ$  la  $80^\circ$ .

Așa cum am spus și când am descris metoda de preparare a probelor, probele preparate inițial au fost supuse la următoarele tratamente termice  $300^\circ\text{C}$  (30 min.);  $1200^\circ\text{C}$  (30 min.);  $1400^\circ\text{C}$  (0,10 și 30 min), în vederea testării stabilității structurale a probelor amorfe și dezvoltării fazelor nanocristaline. Difractogramele de raze X ale probelor Si și  $\text{SiAl}_{0,2}$ , obținute după fiecare tratament termic în parte sunt prezentate în figura 2.

Apariția unor formațiuni nanocristaline a fost pusă în evidență doar după tratamentul termic de la temperatura de  $1400^\circ\text{C}$ , formațiuni ce inițial s-au dezvoltat doar pe suprafața microsferelor (microscopie electronică Fig. 5 și 6). După un tratament termic la temperatura de  $1400^\circ\text{C}$  cu durata de 30 de minute, proba Si a devenit cristalină (Fig.2a), iar faza identificată a fost cea de cristobalit [59], în timp ce microsferele s-au spart (Fig.5a dreapta).

Pentru probele aluminosilicite tratate termic, prima fază cristalină dezvoltată a fost cea de mulit ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) la temperatura de  $1400^\circ\text{C}$  (0 min.). A doua fază dezvoltată a fost cea de cristobalit (Fig.6b) [60, 61]. O fază amorfă conținând preponderent siliciu a fost de asemenea evidențiată prin picul de difracție caracteristic la 2 theta între valorile  $20^\circ$  și  $30^\circ$  ale difractogramei de raze X (Fig. 2b).



a) b)

Fig.2. Difractogramele de raze X ale probelor Si a) și  $\text{SiAl}_{0,2}$  b), înainte și după diferite tratamente

### 2.2.2. Microscopie electronică

Pentru analiza morfologică prin microscopie electronică s-au folosit: microscopul electronic de baleiere (Scanning Electron Microscopy–SEM) Jeol JSM 5510LV și microscopul electronic de transmisie (Transmission Electron Microscopy –TEM) Jeol JEM 1010. Pentru analiza microscopică prin baleiere, probele de silice și cele aluminosilicaticice au fost învelite în aur (gold-coated) în dispozitivul Agar Auto Sputter Coater 108A. Pentru analizarea prin microscopie de transmisie, probele au fost puse în suspensie apoasă, iar suspensia depusă pe film de carbon acoperit cu o rețea din plasă de cupru. Analizarea a fost făcută cu microscopul electronic de transmisie Jeol JEM 1010, și imaginile înregistrate cu o cameră video MegaViewIII CCD Camera. Pentru imaginile obținute prin microscopie de forță atomică (Atomic Force Microscopy - AFM) s-a folosit microscopul Atomic Force Microscopy NTEGRA Vita system.

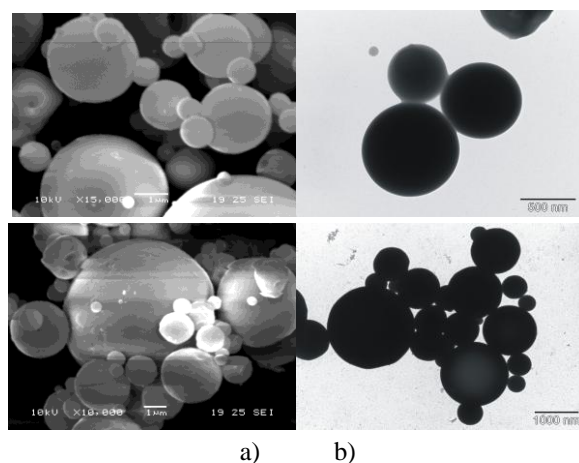


Fig.3. Imaginile SEM/TEM ale probelor a) Si și b) SiAl<sub>0.2</sub>

Imaginile SEM/TEM (Fig.3) și cele AFM (Fig.4) ale probelor inițiale arată existența unor particule sferice bine definite cu diametere cuprinse între 0.1 and 20  $\mu\text{m}$  și fără a avea pori vizibili pe suprafață. Unele dintre microsferice prezintă pe pereți scobituri și ciobiri de deformare ce pot fi datorate ciocnirii între ele în cilindrul de uscare al aparatului în timpul preparării; aceste caracteristici sunt mult mai evidente la microsfericele aluminosilicaticice (Fig. 4.b).

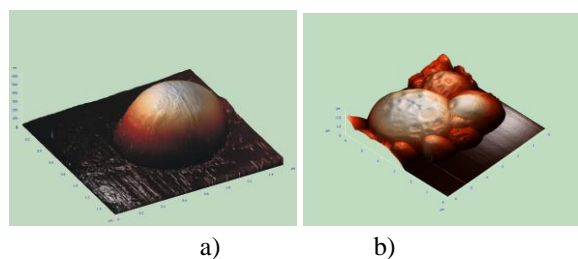


Fig.4. Imaginile AFM ale probelor a) Si și b) SiAl<sub>0.2</sub>



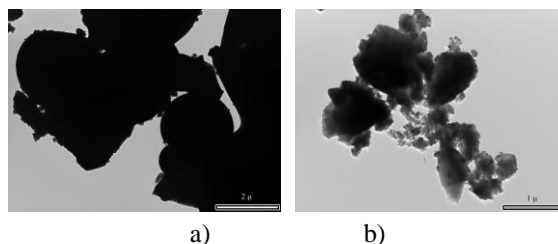


Fig. 5. Imaginile TEM ale nanocristalelor de pe suprafața probelor Si tratate termic la 1400 °C timp de a) 0 minute și b) 30 minute

Imaginile obținute prin TEM ale probelor de silice (fig.5a) și aluminosilicatică tratată termic (Fig.6b) arată că pe suprafața microsferelor s-au dezvoltat nanocristale care, așa cum rezultă din analizele de difracție cu raze X, în cazul microsferelor de silice sunt de tip cristobalit, iar pe cele aluminosilicatică, inițial de tip mulit iar ulterior și de tip cristobalit.

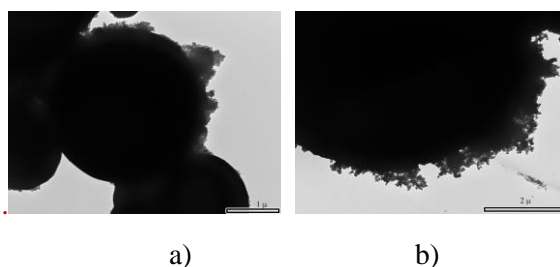


Fig.6. Imaginile TEM ale nanocristalelor de pe suprafața probelor SiAl<sub>0,2</sub> tratate termic la 1400 °C a) 0 minute și b) 10 minute

### 2.3. Rezultate obținute prin rezonanță magnetică nucleară

Structura locală a microsferelor de siliciu și cea a microsferelor aluminosilicatică a fost investigată prin spectroscopie de Rezonanță Magnetică Nucleară cu Rotire la Unghi Magic (Magic Angle Spinning-Nuclear Magnetic Resonance - MAS-NMR) pe nucleele de <sup>29</sup>Si și <sup>27</sup>Al utilizând spectrometrul Avance 400 Bruker cu un câmp magnetic extern de 9.4 Tesla, și rotorul cu diametrul de 4mm. Spectrele asociate tranziției centrale au fost obținute prin rotirea probelor la o frecvență minimă de 7 KHz pentru spectrele <sup>29</sup>Si MAS-NMR și 14 kHz pentru spectrele <sup>27</sup>Al MAS-NMR, astfel încât benzile datorate rotirii probelor să se situeze în afara zonei care conține peak-urile tranziției centrale.

Deplasările chimice (chemical shifts) ale spectrelor <sup>29</sup>Si și <sup>27</sup>Al MAS-NMR sunt exprimate în ppm relativ la semnalele nucleelelor de <sup>29</sup>Si și <sup>27</sup>Al din soluțiile apoase de 1% Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/CDCl<sub>3</sub>, respectiv Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Spectrele experimentale au fost prelucrate în vederea deconvoluției și identificării grupurilor funcționale utilizând programul Dmfit [62].

Spectrul <sup>29</sup>Si MAS NMR al probelor Si și SiAl<sub>0,2</sub>, înainte și după tratament termic sunt prezentate în figurile 7 și 8. În figura 9 este prezentată deconvoluția spectrului <sup>29</sup>Si MAS NMR al probei Si înainte de tratament termic.

Cei patru atomi de oxigen ai unei unități structurale [SiO<sub>4</sub>] pot fi legați sau nu de alți atomi de siliciu, numindu-se „oxigeni legați” și respectiv „oxigeni nelegați”. Toate aceste unități structurale [SiO<sub>4</sub>] cu

nici un atom de oxigen legat sau cu unul, doi, trei sau patru atomi de oxigen legați, ce realizează interconectarea a două astfel de unități structurale, se notează utilizând terminologia  $Q^n$  (n fiind numărul atomilor de oxigen legați); aceasta fiind principalul mod de caracterizare a unităților structurale de siliciu din materialele oxidice[5-7]. Distribuția de sarcină este diferită pentru unitățile structurale  $Q^n$ , fapt ce induce un câmp magnetic și implicit o deplasare chimică diferită. Datorită acestui lucru se poate face o identificare exactă prin spectroscopie MAS NMR a tipului de unitate structurală și a configurației din sfera a doua de coordinare. Fiecărei unități structurale i-a fost atribuită o deplasare chimică de către P. Zhang și colaboratorii săi [63], în urma analizei a mai multor spectre  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR obținute pe probe de sticle silicatiche:

$$\delta_{\text{iso}} = -70 \text{ ppm pentru } Q^0$$

$$\delta_{\text{iso}} = -80 \text{ ppm pentru } Q^1$$

$$\delta_{\text{iso}} = -90 \text{ ppm pentru } Q^2$$

$$\delta_{\text{iso}} = -100 \text{ ppm pentru } Q^3$$

$$\delta_{\text{iso}} = -110 \text{ ppm pentru } Q^4$$

Odată cu creșterea conținutului de  $\text{SiO}_2$  și cu tratamentul termic apar modificări structurale locale în structura microsferelor de silice și cele aluminosilicatiche, modificări ce sunt foarte bine puse în evidență prin spectroscopia MAS NMR.

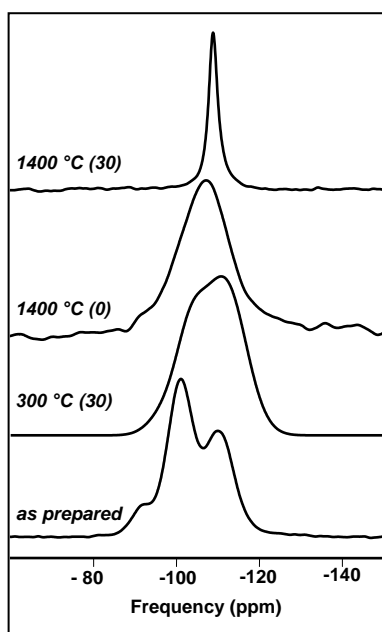


Fig.7. Spectrele  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR al probei Si, înainte și după tratament termic

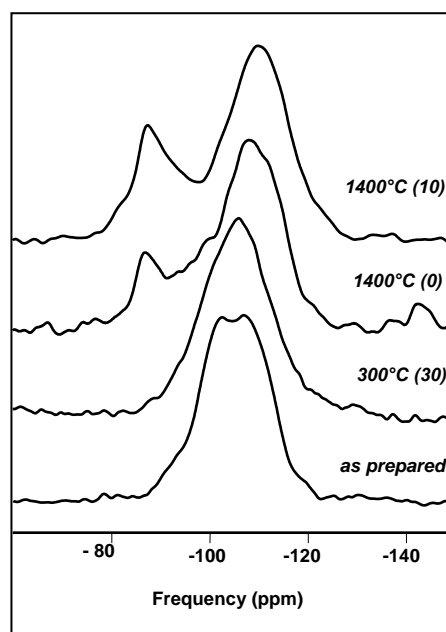


Fig.8. Spectrele  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR al probei de  $\text{SiAl}_{0,2}$  înainte și după tratament termic

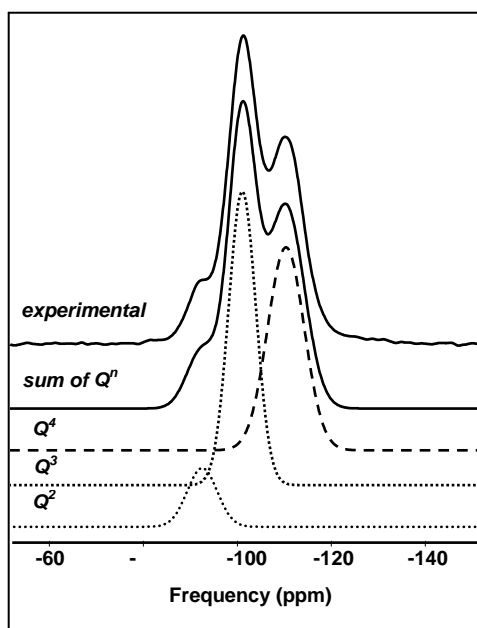


Fig.9. Spectrul  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR al probei Si înainte de tratament termic și deconvoluția sa

Deplasările chimice izotropice, ce ne permit să identificăm unitățile de tip  $Q^n$ , intensitățile și lărgimea liniilor, și care reflectă distribuția procentuală a unităților structurale, sunt reprezentate în tabelul III pentru probele Si și în tabelul IV pentru probele aluminosilicaticice.

Spectrul  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR al microsferelor de silice netratate termic, prezintă o linie de rezonanță largă acoperind trei peak-uri bine evidențiate ceea ce implică contribuția a trei linii de rezonanță ce sunt asociate unităților structurale  $Q^2$ ,  $Q^3$  and  $Q^4$  units [7].

Table II. Parametrii NMR al liniilor  $Q^n$  pentru spectrul  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR al probelor de Si

Si samples	Units	$\delta$ (ppm)	FWHM (ppm)	Intensity %
As prepared	$Q^2$	-92.5	7.5	10.3
	$Q^3$	-101	6.8	46.6
	$Q^4$	-110.4	9.1	43.1
300 °C (30 min.)	$Q^2$	-97.6	9.2	7.8
	$Q^3$	-103.4	8.3	25.6
	$Q^4$	-111.7	11.8	66.6
1400 °C (0 min.)	$Q^3$	-101.2	11.7	17.3
	$Q^4$	-110.2	12.6	82.7
1400 °C (30 min.)	$Q^4$	-109.1	2.8	100

Așa cum se poate observa în datele din tabelul II, liniile cu cea mai mare contribuție la linia de rezonanță sunt cele corespunzătoare unităților structurale  $Q^3$  și  $Q^4$ , cărora le corespund deplasările chimice de -100 ppm și respectiv -110 ppm; fapt evidențiat și prin reprezentarea grafică a datelor.

Prezența unităților structurale  $Q^2$  and  $Q^3$  poate fi datorată prezenței unor molecule de apă sau a grupărilor OH din jurul atomilor de siliciu, această idee fiind în concordanță și cu datele de analiză termică. În spectrul  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR al probei de silice tratată termic la 300°C timp de 30 minute (Fig.7), intensitatea liniei corespunzătoare unității structurale  $Q^4$  crește în timp ce cea corespunzătoare

unității structurale  $Q^3$  descrește (Tabel II) datorită proceselor care implică deshidratarea și creșterea numărului de legături punctate dintre unitățile de  $SiO_4$  din timpul tratamentului termic.

Pentru proba de silice tratată termic la  $1400^\circ C$  și scoasă afară imediat ce a ajuns la această temperatură (Fig.7), nu există unități structurale  $Q^2$ , arătând că nu sunt prezente specii de siliciu de coordinare joasă în structura probei după un astfel de tratament termic. În aceste probe ponderea unităților  $Q^4$  crește în timp ce cea a unităților  $Q^3$  descrește.

Prezența unităților structurale  $Q^3$  în urma tratamentului termic la această temperatură înaltă poate fi considerată ca un indiciu ca în probele astfel obținute există vacanțe de oxigen ca și defecte structurale. În urma acestor tratamente termice lărgimea liniilor crește, spectrele fiind mai puțin rezolvate reflectând o creștere a gradului de dezordine locală față de cea existentă în probele inițiale ca urmare a consolidării matricii vitroase.

Table III. Parametrii NMR al liniilor  $Q^n$  pentru spectrul  $^{29}Si$  MAS NMR al probelor de AlSi

AlSi samples	Units	$\delta$ (ppm)	FWHM (ppm)	Intensity %
As prepared	$Q^2$	-95.1	10.3	14.1
	$Q^3$	-100.7	5.9	14.4
	$Q^4$	-107.5	12.3	71.5
300 °C (30 min.)	$Q^3$	-101.2	14	32.3
	$Q^4$	-107.8	15	67.7
1400 °C (0 min.)	$Q^2$	-87	4.2	4.8
	$Q^3$	-100	29	54.1
	$Q^4$	-109.6	11.6	41.1
1400 °C (10 min.)	$Q^2$	-88	8.3	15.7
	$Q^3$	-103	30.9	41.3
	$Q^4$	-110.5	12.3	43

După un tratament de 30 de minute la  $1400^\circ C$  (Tabel II), doar unitățile  $Q^4$  sunt prezente în structura probelor obținute, rezultat ce este în bună concordanță cu datele obținute prin difracția de raze X (Fig.2a), ce indică prezența fazei cristaline de tip cristobalit în microsferile sparte total (Fig.5a dreapta). Linia este extrem de îngustă reflectând un grad ridicat de ordine locală în această proba.

În spectrul  $^{29}Si$  MAS NMR al probelor aluminosilicatică netratate termic (Fig.8) distribuția procentuală a unităților  $Q^3$  descrește comparativ cu evoluția acelorași unități structurale în probele de silice, și surprinzător crește contribuția unităților structurale  $Q^4$  (Tabelele II și III). Acest efect poate fi explicat prin acceptarea faptului că faza bogată în aluminiu, care este precursorul fazei de mulit, este deja separată în probele netratate termic.

După 30 de minute de tratament termic la temperatura de  $300^\circ C$ , când în concordanță cu datele din analiză termică care arată că în probele aluminosilicatică rămân în principal ca și anioni doar atomii de oxigen, atomii de siliciu aparțin unităților structurale  $Q^3$  și  $Q^4$ .

După tratamentul termic la  $1400^\circ C$ , în probele aluminosilicatică principala faza cristalină identificată este cea de mulit, dar sunt de asemenea prezente și faza cristalină de tip cristobalit și o fază amorfă, bogată în siliciu, rezultat confirmat de datele obținute din difracția de raze X (Fig.2). Din spectrele

$^{29}\text{Si}$  MAS NMR ale acestor probe (Fig.8), unde liniile rămân largi și după 10 minute de tratament termic la  $1400^\circ\text{C}$ , putem trage concluzia că vecinătatea siliciului este puternic distorsionată.

Contribuția unităților structurale  $Q^3$  crește și apar noi unități  $Q^2$  (Tabel III) în structura probelor parțial cristaline. Aceste unități structurale pot fi asociate tetraedrelor de tip  $\text{SiO}_4$  ce intră în componența multului [59]. Linia de la  $-88$  ppm este asociată unei vecinătăți cu două tetraedre  $\text{AlO}_4$  și două tetraedre  $\text{SiO}_4$  [64, 65], în timp ce linia de la  $-100$  ppm este asociată tetraedrelor de  $\text{SiO}_4$  ce sunt înconjurate de un poliedru de  $\text{AlO}_4$  și trei tetraedre de  $\text{SiO}_4$  [66], dar astfel de unități structurale sunt complet dezordonate, fapt ce se reflectă în liniile corespunzătoare extrem de largi. În același timp unitățile  $Q^4$  pot fi asociate cristobalitului și fazei amorfe bogate în siliciu ce rămâne încă în probe după tratamentul termic la  $1400^\circ\text{C}$ .

De obicei în materialele oxidice policristaline și cele necristaline aluminiul este de 4-, 5-, și 6- ori coordinat de către oxigen și numit  $\text{Al}_{4c}$ ,  $\text{Al}_{5c}$  și  $\text{Al}_{6c}$  [67, 68]. Informații importante despre dezordinea structurală locală din jurul atomilor de aluminiu ne sunt date de către deplasarea chimică, lărgimea liniei și parametrii quadrupolari.

Spectrele  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR al probelor aluminosilicaticice (Fig.10) au fost prelucrate pentru analiză cu același program Dmfit [62]. În figura 11 este prezentată ca și exemplu deconvoluția spectrului  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR al probei de  $\text{SiAl}_{0,2}$  tratată termic la  $1400^\circ\text{C}$  (0 min.). Parametrii spectrelor RMN ale probelor  $\text{SiAl}_{0,2}$  atât înainte cât și după tratamentele termice în urma deconvoluțiilor făcute, sunt prezentați în tabelul IV.

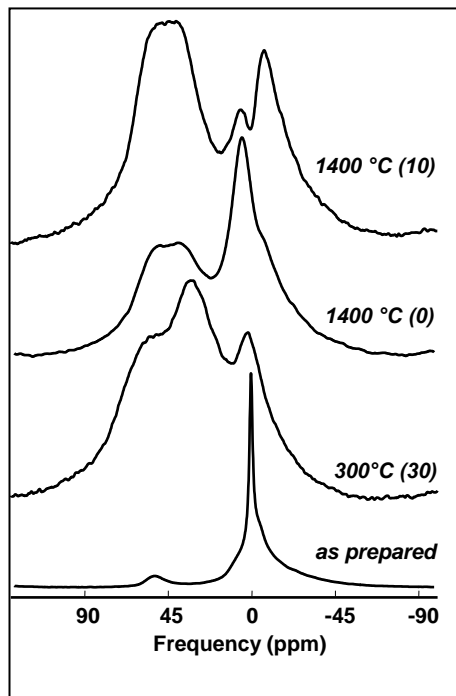


Fig.10. Spectrele  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR al probei  $\text{SiAl}_{0,2}$  înainte și după tratament termic

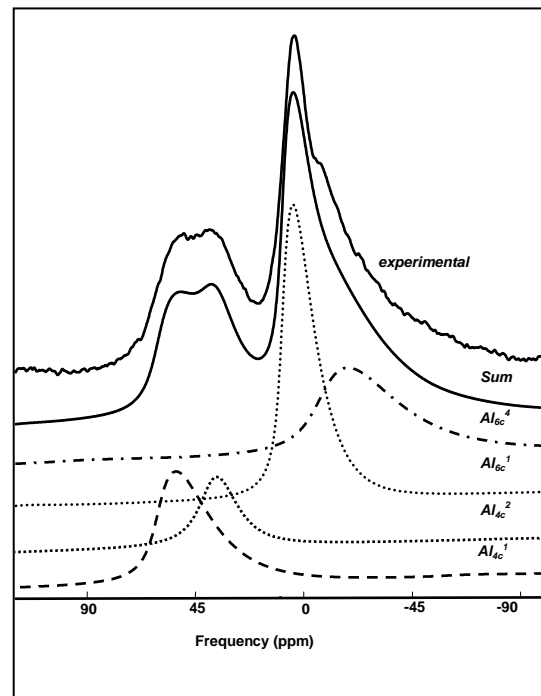


Fig.11. Spectrul  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR al probei  $\text{SiAl}_{0,2}$  tratată termic la  $1400^\circ\text{C}$  (0 min.) și deconvoluția sa

Spectrul probei  $\text{SiAl}_{0,2}$  înainte de tratament termic prezintă două linii de rezonanță, caracteristice aluminiului 4- și 6- coordinat. Linia foarte îngustă din jurul valorii de 0,8 ppm este asociată aluminiului hexacoordinat cu grupurile structurale  $\text{NO}_3$  ce rămân de la precursorul  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Celelalte linii largi din jurul valorilor de 11 ppm, 6,6 ppm, -2,3 ppm și 56,8 ppm sunt asociate aluminiului coordinat cu 6 și 4 atomi de oxigen, specii integrate în rețeaua consolidată.

Spectrul  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR al probei de  $\text{SiAl}_{0,2}$  tratată termic la  $300^\circ\text{C}$ , prezintă trei linii de rezonanță caracteristice aluminiului 4-, 5- și 6- coordinat (Fig.11), iar distribuția lor este tipică pentru materialele oxidice necristaline [68].

Lărgimile liniilor de rezonanță corespunzătoare reflectă o vecinătate total dezordonată în jurul atomilor de aluminiu în microsferile obținute după eliminarea apei, a grupărilor OH și a resturilor din precursorii folosiți la sinteza lor.

*Table IV. Parametrii NMR ai spectrului  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR al probelor de AlSi.*

SiAl samples	Units	$\delta$ (ppm)	Cqcc (MHz)	FWHM (ppm)	Intensity (%)
<b>As prepared</b>	$\text{Al}_{4c}$	<b>56.8</b>	<b>2.7</b>	<b>11.7</b>	<b>6.6</b>
	$\text{Al}_{6c}^1$	<b>11.2</b>	<b>2.6</b>	<b>15.8</b>	<b>12.7</b>
	$\text{Al}_{6c}^2$	<b>6.6</b>	<b>5</b>	<b>27.4</b>	<b>48.7</b>
	$\text{Al}_{6c}^3$	<b>0.8</b>	<b>0.8</b>	<b>2.1</b>	<b>17.8</b>
	$\text{Al}_{6c}^4$	<b>-2.3</b>	<b>1.2</b>	<b>8.42</b>	<b>14.2</b>
<b>300 °C (30 min.)</b>	$\text{Al}_{4c}$	<b>52.3</b>	<b>6.3</b>	<b>54.6</b>	<b>33.4</b>
	$\text{Al}_{5c}$	<b>30.8</b>	<b>4.9</b>	<b>28.4</b>	<b>16.3</b>
	$\text{Al}_{6c}$	<b>1.8</b>	<b>3.7</b>	<b>18</b>	<b>50.3</b>
<b>1400 °C (0 min.)</b>	$\text{Al}_{4c}^1$	<b>61.1</b>	<b>4.5</b>	<b>26.5</b>	<b>23.7</b>
	$\text{Al}_{4c}^2$	<b>40.1</b>	<b>2.5</b>	<b>18.8</b>	<b>11.5</b>
	$\text{Al}_{6c}^1$	<b>9.3</b>	<b>3.5</b>	<b>15.6</b>	<b>28</b>
	$\text{Al}_{6c}^2$	<b>-6.3</b>	<b>5.4</b>	<b>41.2</b>	<b>36.8</b>
<b>1400 °C (10 min.)</b>	$\text{Al}_{4c}^1$	<b>63.2</b>	<b>4.7</b>	<b>34.4</b>	<b>54.8</b>
	$\text{Al}_{4c}^2$	<b>45.9</b>	<b>3.8</b>	<b>24.7</b>	<b>17</b>
	$\text{Al}_{6c}^1$	<b>7.2</b>	<b>1</b>	<b>11.4</b>	<b>8.8</b>
	$\text{Al}_{6c}^2$	<b>-0.9</b>	<b>3.9</b>	<b>17.22</b>	<b>19.4</b>

După tratamentul termic la  $1400^\circ\text{C}$  spectrele prezintă două linii de rezonanță principale; una în regiunea tetraedrelor de  $\text{Al-O}_4$ , care acoperă două linii apropiate și suprapuse în jurul valorilor de 61 ppm și respectiv 40 ppm asociate pozițiilor din tetraedre regulate de Al și o alta în domeniul asociat aluminiului hexacoordinat, care constă de asemenea în două linii suprapuse.

Linia de rezonanță din jurul valorii de -6 ppm și de asemenea cele două apărute la 61 ppm și respectiv 40 ppm, pot fi atribuite poliedrelor de Al-O ce intră în structura multilui [60, 64, 65]. Celălalt peak de la ~9 ppm ar putea fi legat de pozițiile Al din faza rămasă necristalină, intensitatea sa scăzând odată cu scăderea contribuției acestei faze.

## Concluzii

Probele de silice și cele aluminosilicatică preparate prin metodele sol-gel și uscare prin pulverizare sunt necristaline, având formă sferică bine definită și diametrul mai mic de 20 μm fără a prezenta pori vizibili pe suprafață. Efectul aluminiului asupra polimerizării rețelei de siliciu ca și separarea unei faze bogată în aluminiu în matricile de siliciu, ca și precursor al fazei de tip mulit, este susținută de datele din spectrele  $^{29}\text{Si}$  și  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR. Tratamentul termic la temperaturi ridicate duce la dezvoltarea inițială pe suprafața microsferelor de silice a unor nanocristale de cristobalit. Dezvoltarea de nanocristale de cristobalit în cazul microsferelor aluminosilicatică este precedată de apariția celor de tip mulit. Microsferele studiate sunt stabile din punct de vedere morfologic atâta timp cât rămân necristaline sau conțin cantități mici de nanocristale, dar se sparg când devin puternic cristaline. Rezultatele au fost prezentate în lucrarea *Local structure of silica and alumino-silicate spray-dried microspheres* [85].

## 3. Microsfere aluminosilicatică cu ytriu

Microsferele aluminosilicatică cu și fără ytriu cu 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cu un diametru mai mic de 20 μm, au fost obținute ca și în cazul probei cu 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , prin combinarea metodelor de uscare prin pulverizare și sol-gel. Probele obținute au următoarea compoziție 70%  $\text{SiO}_2$  și 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{SiAl}_{0,3}$ ) și 70%  $\text{SiO}_2$ , 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și 10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{SiAl}_{0,2}\text{Y}_{0,1}$ )(%mol). Solii au fost obținuți prin hidroliză și policondensarea tetraetilortosilicat (TEOS 98%, Aldrich). Aluminiu nitrat nonahidrat (99,99% Aldrich ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )) și ytriu nitrat hexahidrat 99,8 % Aldrich ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a fost folosiți de asemenea ca și precursori.

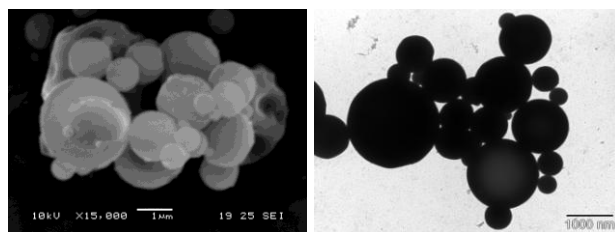
Scopul studiului a fost analiza stabilității structurale și modificările structurale induse de substituția parțială a oxidului dealuminiu cu cel de ytriu.

### 3.1. Analize de morfologie cristalină

#### 3.1.1. Microscopie electronică

Imaginile SEM/TEM (Fig.12 a, b) ale probelor după preparare arată existența a unor particule sferice bine definite, ce prezintă pe pereți scobituri și ciobiri, cu diametre cuprinse între 0.1 and 20 μm. Așa cum se poate observa în figura 12, microsferele au tendința de aglomerare.

Scobiturile și ciobirile pot fi datorate ciocnirilor dintre particule în cilindrul de uscare în timpul preparării probelor. Acest rezultat din timpul preparării fiind observat ca și în cazul primului set de probe, așa cum a fost descris în subcapitolul anterior.



a)

b)

Fig.12. Imaginile SEM/TEM ale suprafețelor microsferelor cu ytriu

### 2.3.1. Difracție de raze X

Difractogramele de raze X nu arată existența picurilor caracteristice pentru faza cristalină, ci dezvăluie doar existența unei structuri amorphe, pusă în evidență prin prezența la  $2\theta$  situat între valorile de  $20^\circ$  și  $30^\circ$  (Fig. 13) a unui pic larg caracteristic pentru structurile amorphe.

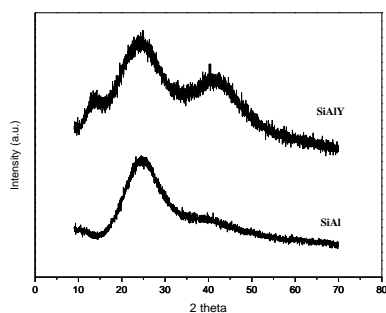


Fig.13. Difractogramele de raze X ale probelor de SiAl și SiAlY

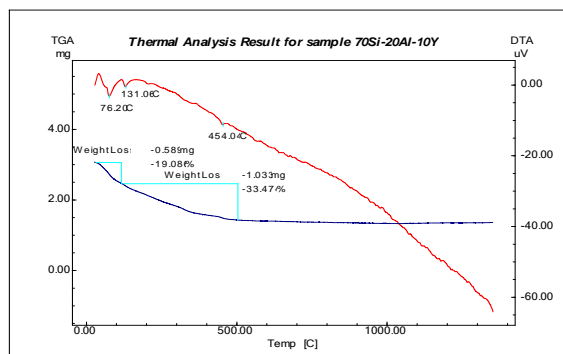


Fig.14. Curbele DTA și TGA ale probei 70Si20Al10Y

Celelalte două picuri largi de la  $2\theta$  de  $15^\circ$  și  $45^\circ$  [69], pentru proba ce conține ytriu, pot fi datorate unor mici formațiuni de clusteri ce se dezvoltă probabil la suprafața microsferelor.

Pe de altă parte, analiza termică diferențială (DTA) și cea termogravimetrică ne arată că precursorii nitrați se descompun complet în jurul temperaturii de  $500^\circ\text{C}$  (Fig.14).

### 3.2. Rezultate obținute prin rezonanță magnetică nucleară

Structura locală înainte și după substituția aluminiului cu ytriu a fost caracterizată prin spectroscopie MAS-NMR pe nucleele de  $^{29}\text{Si}$  și  $^{27}\text{Al}$ . În urma substituției aluminiului cu ytriu în probe se așteaptă să se inducă o modificare în structura lor locală ce va avea influență asupra proprietăților lor atunci când ar fi imersate în medii lichide.

În spectrul  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR pentru microsferelor netrate termic (Fig.15) se evidențiază un peak larg ușor asimetric, ce este caracteristic pentru probele amorphe.



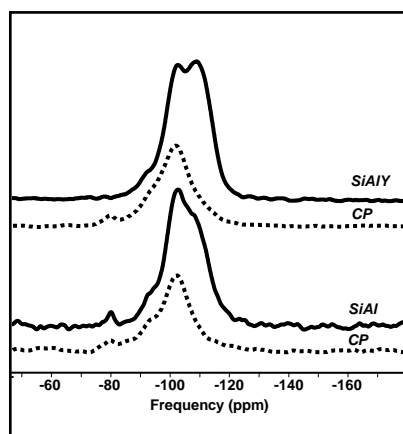


Fig.15. Spectrele  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR (linile continue) și  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR (linile punctate) ale probelor de SiAl și SiAlY

Lărgimea peak-urilor asimetrice pentru ambele probe acoperă domeniul de rezonanță atribuit unităților structurale  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  and  $\text{Q}^4$ , sunt prezente deci liniile de rezonanță specifice acestora.

La acest tip de materiale sintetizate la temperatură joasă, se așteaptă să se întâlnească în conținutul lor apă și grupuri hidroxil reziduale rămase în urma procesului de preparare. În virtutea acestui fapt, prezența unităților structurale  $\text{Q}^2$  and  $\text{Q}^3$  este datorată în principal moleculelor de apă sau a grupurilor OH din jurul atomilor de siliciu, realitate evidențiată și prin experimentul  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR (CP – Cross Polarisation) (Fig.15). Unitățile structurale  $\text{Q}^2$  pot fi considerate ca și grupuri de tipul,  $\text{O}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  și deplasarea chimică tipică pentru speciile unităților structurale  $\text{Q}^3$  and  $\text{Q}^4$  ce pot fi atribuite grupurilor,  $\text{O}_3\text{Si}-\text{OH}$  (sau  $\text{O}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Y}^{3+}$ ) și respectiv  $\text{O}_4\text{Si}$ .

Proba de  $\text{SiAl}_{0,3}$  prezintă o linie de rezonanță în jurul valorii de -79 ppm, ce corespunde unităților structurale  $\text{Q}^0$  ce implică patru atomi de oxigen nelegați. Semnalul corespunzător grupărilor  $[\text{SiO}_4]$  din vecinătatea unităților structurale  $\text{Q}^0$ , ar putea fi datorate atomilor de siliciu înconjurați de atomii de aluminiu sau grupărilor OH din structura  $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OH})_{4-n}$  [70-72] așa cum reiese și din spectrul  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR al acestei probe. Identificarea acestei grupări ne indică faptul că o parte dintre atomii de siliciu nu sunt încorporați în matricea polimerizată de siliciu.

Deplasarea chimică izotropă, ce ne permite identificarea unităților  $\text{Q}^n$ , intensitatea semnalului și lărgimea liniilor ce reflectă distribuția unităților structurale identificate, obținute în urma deconvoluțiilor, sunt prezentate în tabelul VI pentru ambele probe. În figura 16 este prezentată ca și exemplu deconvoluția spectrului  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR pentru proba de SiAlY.

Așa cum se poate observa în spectrul  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR al probei fără ytriu ponderea unităților  $\text{Q}^4$  descrește, în proba cu ytriu iar ponderea unităților structurale  $\text{Q}^3$  crește în timp ce unitățile  $\text{Q}^0$  practic dispar (Tabel V).

Ușoara descreștere a contribuției unităților  $\text{Q}^4$  și creșterea contribuției unităților  $\text{Q}^3$  sugerează faptul că o parte din atomii de ytriu sunt localizați aproape de tetraedrele de Si și are loc depolimerizarea rețelei Si-O-Si contribuind la formarea clusterilor Si-O-Y, fenomen sugerat și de difractograma de raze X (Fig.13).

Table V. Parametrii NMR al liniilor  $Q^n$  simulate pentru spectrele  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR

As prepared samples	Units	$\delta$ (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)
SiAl	$Q^0$	-78.7	2.9	1.7
	$Q^2$	-93	8.3	11.7
	$Q^3$	-100.5	6.3	23.3
	$Q^4$	-106.9	12.4	63.3
SiAlY	$Q^2$	-92.2	8.8	8.9
	$Q^3$	-101.2	7.7	34.6
	$Q^4$	-109.4	10	56.5

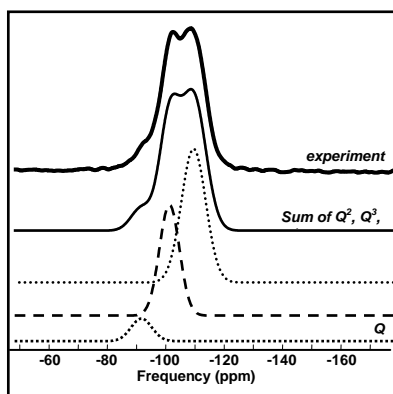


Fig.16. Spectrul  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR al probei  $\text{SiAl}_{0.2}\text{Y}_{0.1}$  și deconvoluția sa

Se remarcă faptul că valoarea lărgimii liniilor pentru unitățile structurale  $Q^2$  și  $Q^3$  crește, ceea ce sugerează ideea creșterii neomogenității structurale. Toate aceste rezultate ne dau informații la scară moleculară despre schimbările ce au loc la interfața dintre clusterii de Si-Y-O și matricea microsferelor aluminosilicaticice.

De fapt benzile largi datorate unităților structurale  $Q^2$  și  $Q^3$  găsite pentru proba  $\text{SiAl}_{0.2}\text{Y}_{0.1}$ , pot fi atribuite intervalului larg al deplasării chimice datorată diversității chimice și structurale determinate de formațiunile de ytriu. În această aproximație legăturile Si-O-H prezente în grupurile  $Q^2$  și  $Q^3$  pot fi parțial substituie de legăturile Si-O-Y.

În sistemele necristaline și policristaline aluminiul este de 4-, 5- și 6- ori coordinat de atomii de oxigen [67, 68]. Informații importante despre modificările structurale ne sunt furnizate corelând datele despre deplasarea chimică, lărgimea liniilor și parametrii quadropolari.

Spectrele  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR (Fig.17) pentru ambele probe au fost analizate utilizând același program Dmfit [62], folosit și în cazul spectrelor datorate nucleului de Si, parametrii quadropolari fiind extrași pentru ambele probe. În figura 18 este prezentată deconvoluția spectrului  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR al probei cu conținut de ytriu. Parametrii spectrelor  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR pentru ambele probe, obținuți în urma deconvoluțiilor, sunt prezentați în tabelul VII.

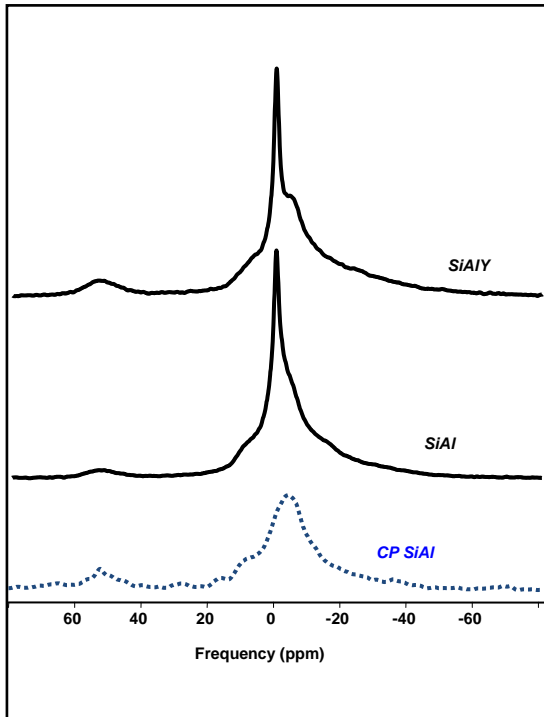


Fig.17. Spectrele  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR (liniile continue) și  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  CP MAS NMR (linia punctată) a probelor  $\text{SiAl}_{0,3}$  și  $\text{SiAl}_{0,2}\text{Y}_{0,1}$

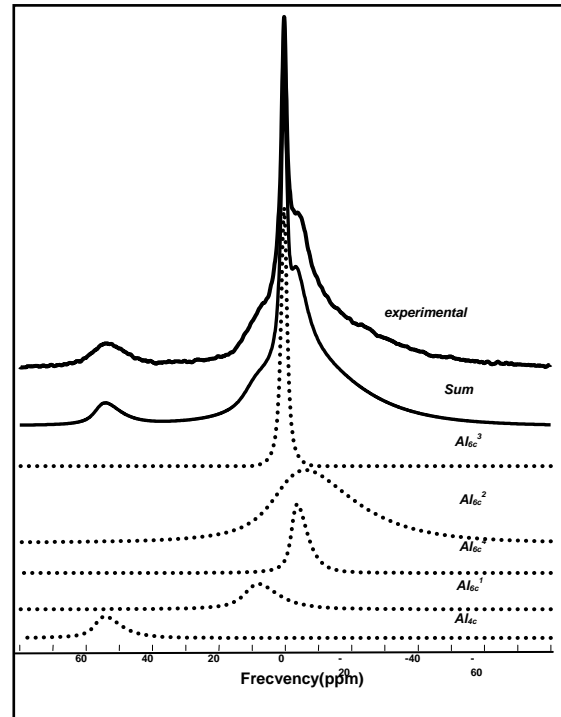


Fig.18. Spectrul  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR al probei de  $\text{SiAl}_{0,2}\text{Y}_{0,1}$  și deconvoluția sa

Linia îngustă din jurul valorii de 0,8 ppm este dată de nucleele de aluminiu din precursorul  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ce nu a fost „consumat” complet în procesul de sinteză a probelor. În această regiune celelalte linii sunt mai largi, constând practic în cel puțin trei linii asimetrice așa cum se observă în urma deconvoluțiilor făcute (Fig. 18), linii ce sunt atribuite unităților structurale  $\text{AlO}_6$ .

Table VI. Parametrii NMR ai liniilor  $\text{Al}_{nc}$  simulate pentru spectrele  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR

As prepared samples	Units	$\delta$ (ppm)	Cqcc (MHz)	FWHM (ppm)	I (%)
SiAl	$\text{Al}_{4c}$	56.5	2.4	8.2	2.6
	$\text{Al}_{6c}^1$	11.8	2.8	11.4	13.2
	$\text{Al}_{6c}^2$	1.2	4.6	18.8	49.2
	$\text{Al}_{6c}^3$	0.8	0.9	1.2	6.8
	$\text{Al}_{6c}^4$	-2.7	1.7	7.3	28.2
SiAlY	$\text{Al}_{4c}$	56.7	2.3	9.2	5.7
	$\text{Al}_{6c}^1$	11.2	2.5	12	8.9
	$\text{Al}_{6c}^2$	2	4.2	28.7	58.7
	$\text{Al}_{6c}^3$	1	1	2.1	15.7
	$\text{Al}_{6c}^4$	-2	1.9	5.6	11

Se observă mici diferențe între spectre (Fig.17) doar în jurul valorii de 0 ppm, așadar doar aceste unități structurale ale aluminiului par a fi afectate de substituția aluminiului cu ytriu. Parametrii

obținuți pentru spectrele  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR (Tabel VI) ne arată că ionii de aluminiu sunt în principal hexacoordinați exact ca și în cazul filosilicaților [73, 74], dovedind astfel că materialul format este în majoritate silicatic, iar aluminiul este doar parțial integrat în structură ca și unități structurale  $\text{AlO}_4$ .

Distribuția pozițiilor aluminiului nu este prea mult afectată de prezența ytriului sugerând ideea că ytriul este integrat în structura microsferelor obținute la fel ca și aluminiul.

### **Concluzii**

Probele aluminosilicaticice cu și fără ytriu, preparate prin metodele sol-gel și uscare prin pulverizare, sunt alcătuite din particule bine definite având o formă sferică și un diametru de mai puțin de 20  $\mu\text{m}$  fără a prezenta pori vizibili pe suprafață.

Difractogramele de raze X ne arată existența unei structuri amorfe în cazul ambelor probe dar caracteristica celei corespunzătoare probei cu ytriu susține ideea dezvoltării a unor mici nuclee de silicați cu ytriu.

Prezența unităților structurale  $Q^0$  sugerează faptul că o parte a atomilor de siliciu nu sunt încorporați în matricea polimerizată de siliciu. Ionii de aluminiu sunt în principal hexacoordinați în cazul ambelor probe ca și în cazul filosilicaților dezordonați.

Substituția cu ytriu determină o depolimerizare parțială *Si-O-Si* deoarece o parte din acești atomi sunt localizați în prima sferă de coordinare a tetraedrelor de siliciu. Prezența ytriului nu afectează atât de mult distribuția pozițiilor ocupate de aluminiu indicând faptul că ytriu este integrat în structura fazei de silicați stratificați. Rezultatele au fost prezentate în lucrarea *Structural properties of yttrium aluminosilicates microspheres* [86].

## **4. Efectul fluidului biologic simulat asupra proprietăților structurale ale unor microsfele aluminosilicaticice**

Pentru a urmări modificările structurale ce ar putea apărea la contactul cu fluidele din corpul uman o parte din probele inițiale au fost imersate în regim static la temperatura de 37°C timp de 48 de ore în fluid biologic simulat (FBS) cu compoziția soluției Kokubo, similară cu cea a plasmei din sângele uman (Tabel VII), tamponată la pH 7,4 la temperatura camerei [75-78]. Astfel s-a obținut un nou set de 3 probe denumite probe imersate în SBF.

Microsferele aluminosilicaticice cu și fără ytriu au fost obținute așa cum a fost descris mai sus la „Prepararea microsferelor”, probele obținute având următoarea compoziție 80%  $\text{SiO}_2$  și 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{SiAl}_{0,2}$ ), 70%  $\text{SiO}_2$  și 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{SiAl}_{0,3}$ ) și 70%  $\text{SiO}_2$ , 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și 10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{SiAl}_{0,2}\text{Y}_{0,1}$ ). Scopul a fost să vedem stabilitatea structurală și modificările structurale induse de imersia acestor probe în lichid biologic simulat.

Tabel VII. Concentrația de ioni în SBF și plasma sanguină umană

Ion	Concentrație (mmol/dm <sup>3</sup> )	
	SBF	Plasma sanguină umană
Na <sup>+</sup>	142,0	142,0
Cl <sup>-</sup>	147,8	103,0
K <sup>+</sup>	5,0	5,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,2	27,0
Ca <sup>2+</sup>	2,5	2,5
Mg <sup>2+</sup>	1,5	1,5
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,0	1,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5	0,5

#### 4.1. Analize de morfologie cristalină

Imaginile AFM (Fig.19a) și TEM (Fig.20a) ale probelor neimersate în lichid biologic simulat (simulated biologic fluid-SBF) arată existența a unor particule sferice bine definite, ce prezintă pe pereți scobituri și ciobiri, cu diametre cuprinse între 0.2 și 20 μm. Datorită ciocnirilor din timpul formării în cilindrul de spreiere în timpul preparării, probele prezintă deformări sub formă de scobituri și ciobiri.

Imaginiile AFM (Fig.19b) și TEM (Fig.20b) pe probele imersate în SBF timp de 48 de ore arată dezvoltarea unor straturi nanostructurate pe suprafața microsferelor.

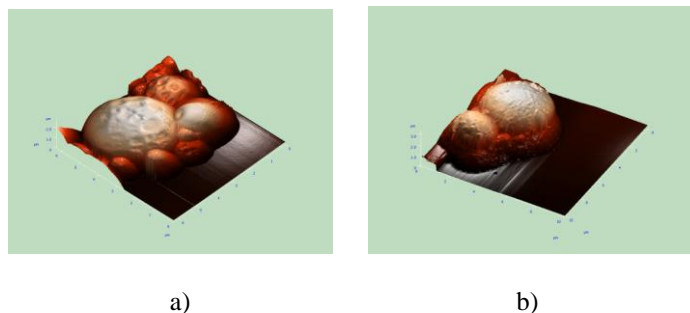


Fig.19. Imaginile AFM a unora dintre probe a) înainte de imersie și b) după imersia în SBF

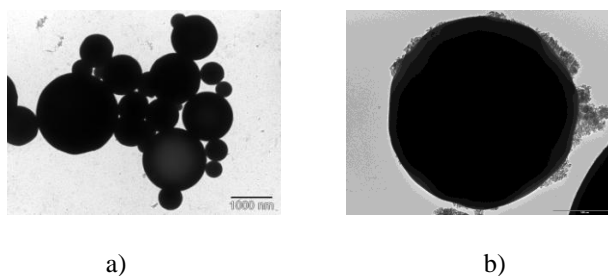


Fig.20. Imaginile TEM a unora dintre probe a) înainte de imersie și b) după imersia în SBF

Difractogramele de raze X arată existența unei structuri amorphe pentru probele imersate în SBF, așa cum se poate concluziona după peak-ul larg, caracteristic pentru astfel de structuri, situat la  $2\theta$  între  $20^\circ$  și  $30^\circ$  (Fig.21).

Compoziția și distribuția pozițiilor tetraedrale și octaedrale ale aluminiului determină sarcina de suprafață, modul de legare al elementelor componente și de asemenea ele afectează semnificativ multe proprietăți ale acestor tipuri de materiale, inclusiv reactivitatea cu soluțiile apoase [79].

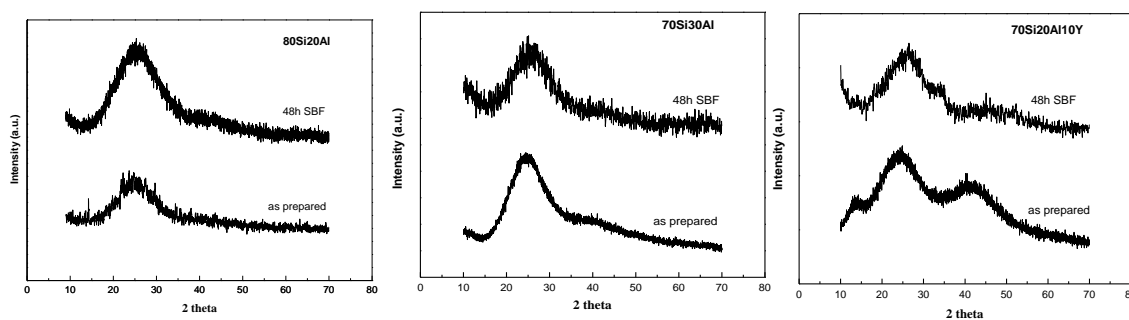


Fig.21. Difractogramele de raze X a probelor înainte și după imersia în SBF

#### 4.2. Rezultate obținute prin rezonanță magnetică nucleară

Structura materialelor noncristaline aluminosilicatică se realizează prin interconectarea unităților  $[\text{SiO}_4]$  și  $[\text{AlO}_n]$  [79, 80]. Cu patru atomi de oxigen ai structurii  $[\text{SiO}_4]$  pot fi legați sau nu de alți atomi de siliciu. Fiecare dintre aceste posibile unități  $[\text{SiO}_4]$  cu nici unul, cu unul, doi, trei sau patru atomi de oxigeni legați sunt notate folosind, ca și mai înainte, terminologia  $Q^n$ , unde  $n$  reprezintă numărul de atomi de oxigen legați.

Spectrele  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR ale microsferelor neimersate în SBF, prezintă o linie largă ușor asimetrică, ce este caracteristică probelor amorphe (Fig.22). Lărgimea liniilor pentru toate probele acoperă un domeniu corespunzător pentru a fi atribuit unităților structurale  $[\text{SiO}_4]$ , așa dar avem trei linii atribuite unităților structurale  $Q^2$ ,  $Q^3$  and  $Q^4$ , dar ele nu sunt rezolvate [5, 81]. Distribuția procentuală a unităților structurale  $Q^4$  scade pe măsură ce atomii de siliciu sunt substituiți cu cei de aluminiu și apoi de cei de aluminiu și ytriu. În această abordare, aluminiul joacă rolul de cation de formare a rețelei când este tetracoordinat și în același timp aluminiul hexacoordinat sau ytriu schimbă gradul de polimerizare al matricei de siliciu jucând rol de modificador de rețea.

După 48 de ore de imersie în SBF, spectrele  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR ale microsferelor arată că au avut loc importante schimbări în rețeaua de siliciu, ca rezultat direct al dezagregării și reconstrucției structurale ce a avut loc în timpul imersiei (Fig.22).

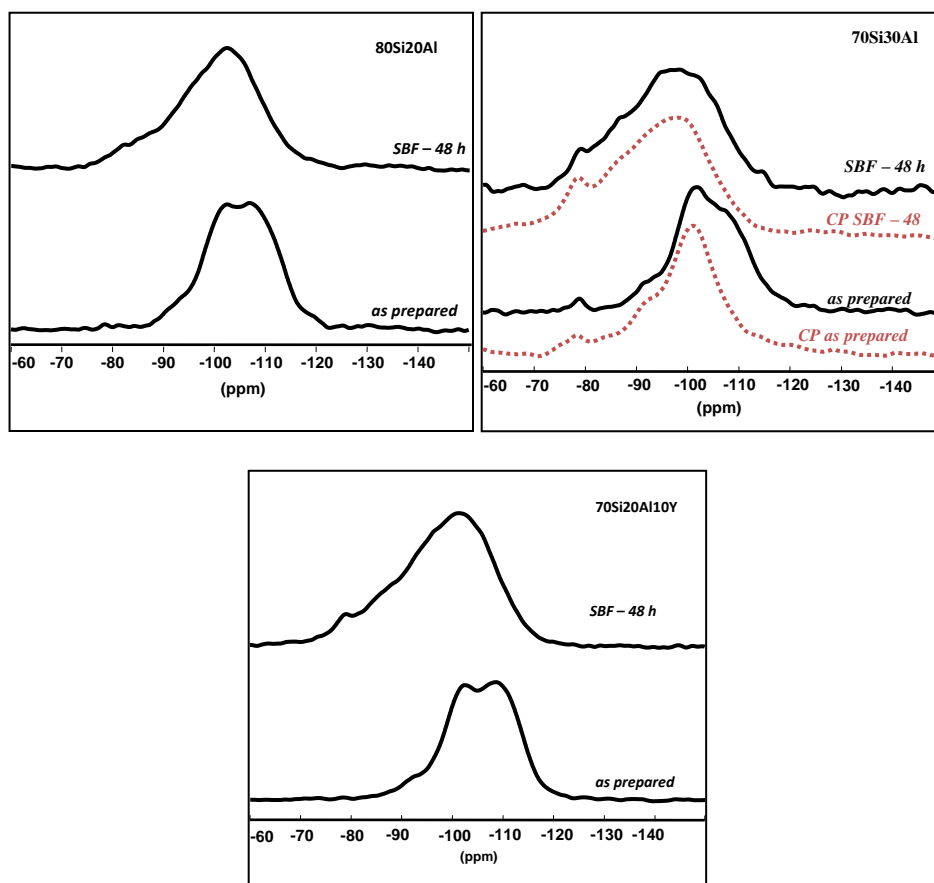


Fig.22. Spectrele  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR ale microsferelor înainte și după imersia în SBF

Efectul imersiei asupra vecinătății siliciului, cum ar fi dezvoltarea de noi unități structurale  $Q^n$ , poate fi observat comparând intensitatea fiecărei unități înainte și după imersie (Tabel VIII). Deconvoluția spectrelor pentru toate probele indică conversia unor unități  $Q^4$  în unități structurale  $Q^2$  și  $Q^3$  date de reacția ce a avut loc la interfața dintre microsferă și soluția de SBF. Structura la suprafața microsferelor este fragmentată prin înlocuirea legăturilor de oxigen cu grupări terminale OH, astfel încât ponderea unităților structurale  $Q^3$  crește pe baza descreșterii unităților  $Q^4$ .

Dizolvarea parțială a particulelor conduce la o depolimerizare a speciilor de siliciu ce pot interacționa cu ionii de Ca și de Al. Linia din jurul valorii de -78 ppm poate fi atribuită unităților structurale  $Q^0$  ce sunt înconjurată de ionii de Al de la suprafața microsferelor și de cei de Ca din SBF. Identificarea acestor unități structurale indică faptul că o parte din siliciul dizolvat a fost încorporat în cadrul straturilor nanostructurate care se formează pe suprafața microsferelor după imersia în SBF (Fig. 19b).

În sistemele necristaline și policristaline aluminiul este de 4-, 5- și 6- ori coordinat de atomii de oxigen formând unități structurale  $AlO_n$ .

Numărul de coordinare al poliedrelor de  $AlO_n$  poate fi determinat fără ambiguitate, chiar pe linii relativ largi și deplasări chimice necalibrate, dar identificarea diferitelor vecinătăți ale aluminiului cu același număr de coordinare este mult mai dificil deoarece deplasarea chimică pentru nucleul  $^{27}\text{Al}$  nu este atât de sensibilă la vecinătatea sa chimică.

Tabel VIII

Parameters		$Q^0$ $\delta(\text{ppm})$	I (%)	FWHM (ppm)	$Q^2$ $\delta(\text{ppm})$	I (%)	FWHM (ppm)	$Q^3$ $\delta(\text{ppm})$	I (%)	FWHM (ppm)	$Q^4$ $\delta(\text{ppm})$	I (%)	FWHM (ppm)
80Si20Al	As prep.	-	-	-	-95.09	14.13	10.32	-100.67	14.37	5.93	-107.54	71.51	12.28
	SBF 48h	-82.78	5.92	8.13	-93.92	29.64	13.23	-103	57.05	12.52	-110.5	7.4	14.59
70Si30Al	As prep.	-78.7	1.7	2.9	-93	11.7	8.3	-100.5	23.3	6.3	-106.9	63.3	12.4
	SBF 48h	-79.20	3.82	4.89	-85.26	17.78	9.29	-95.97	56.26	16.15	-104.43	22.15	13.44
70Si20Al10Y	As prep.	-	-	-	-92.2	8.9	8.8	-101.2	34.6	7.7	-109.4	56.5	10
	SBF 48h	-78.90	0.67	1.97	-93.49	57.20	25.28	-102.78	42.13	14.25	-	-	-

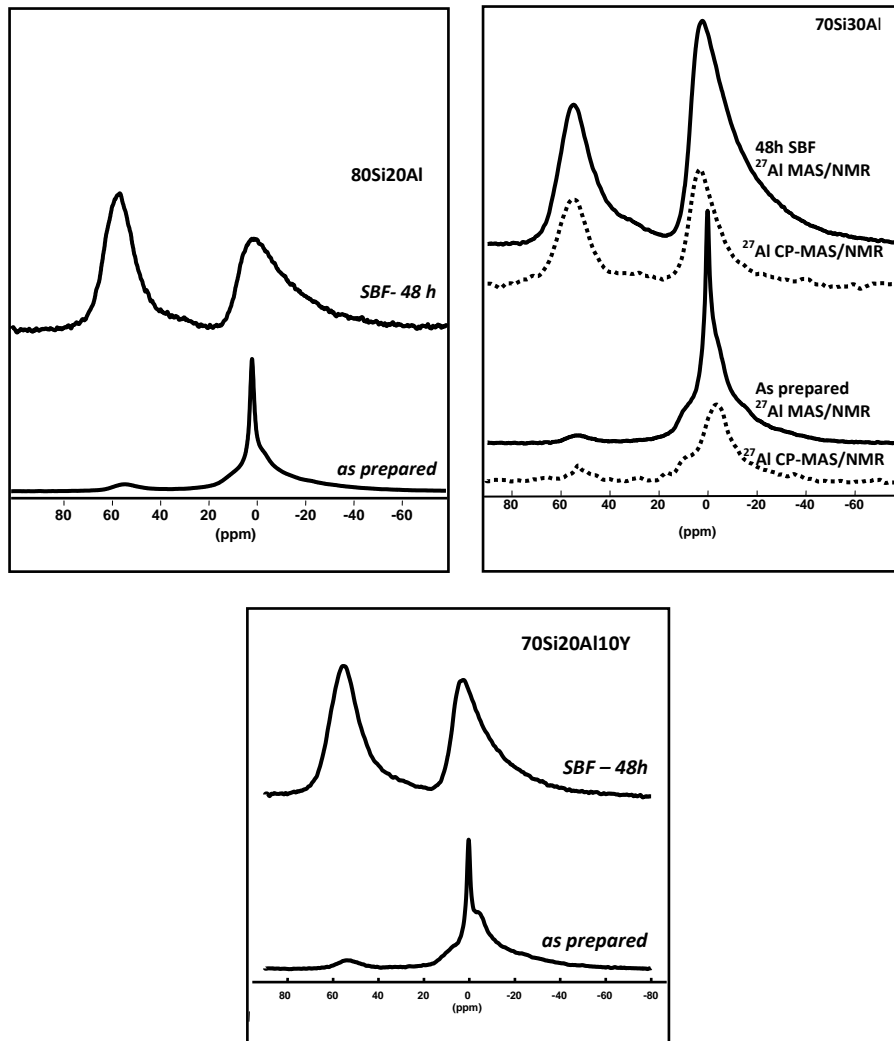


Fig.23. Spectrele  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR a microsferelor înainte și după imersia în SBF

Poziția, lărgimea liniilor și contribuția procentuală a fiecărui semnal în parte obținut prin deconvoluția



spectrelor (Fig.23), sunt prezentate sistematizat în tabelele IX și X, pentru probele neimersate și respectiv pentru cele imersate.

*Tabel IX*

As prepared samples	Units	$\delta$ (ppm)	I (%)	Cqcc (MHz)	FWHM (ppm)
80Si20Al	Al <sub>4c</sub>	56.8	6.6	2.7	11.7
	Al <sub>6c</sub> <sup>1</sup>	11.2	12.7	2.6	15.8
	Al <sub>6c</sub> <sup>2</sup>	6.6	48.7	5	27.4
	Al <sub>6c</sub> <sup>3</sup>	0.8	17.8	0.8	2.1
	Al <sub>6c</sub> <sup>4</sup>	-2.3	14.2	1.2	8.42
70Si30Al	Al <sub>4c</sub>	56.5	2.6	2.4	8.2
	Al <sub>6c</sub> <sup>1</sup>	11.8	13.2	2.8	11.4
	Al <sub>6c</sub> <sup>2</sup>	1.2	49.2	4.6	18.8
	Al <sub>6c</sub> <sup>3</sup>	0.8	6.8	0.9	1.2
	Al <sub>6c</sub> <sup>4</sup>	-2.7	28.2	1.7	7.3
70Si20Al10Y	Al <sub>4c</sub>	56.7	5.7	2.3	9.2
	Al <sub>6c</sub> <sup>1</sup>	11.2	8.9	2.5	12
	Al <sub>6c</sub> <sup>2</sup>	2	58.7	4.2	28.7
	Al <sub>6c</sub> <sup>3</sup>	1	15.7	1	2.1
	Al <sub>6c</sub> <sup>4</sup>	-2	11	1.9	5.6

După 48 de ore de imersie în SBF spectrele <sup>27</sup>Al MAS-NMR arată complet diferit față de cele obținute pentru probele neimersate. Acest fapt observat ne poate duce la concluzia că unitățile structurale de Al sunt prezente cel mai mult pe suprafața microsferelor neimersate în regiuni în care prin imersie se formează faze de tipul filosilicaților dezordonați [73, 74, 82, 83]. În asemenea faze, aluminiul 4-coordinat poate fi un constituent al stratului silicatic tetraedral substituind atomii de siliciu iar aluminiul hexacoordinat formează stratul octaedral, înconjurat de patru atomi de oxigen și două grupuri hidroxil.

*Tabel X*

48 h SBF samples	Units	$\delta$ (ppm)	I (%)	Cqcc (MHz)	FWHM (ppm)
80Si20Al	Al <sub>4c</sub>	60.5	48.8	2.9	14
	Al <sub>6c</sub> <sup>1</sup>	7.8	51.2	5	25.3
70Si30Al	Al <sub>4c</sub> <sup>1</sup>	64.5	7.4	2.5	9.5
	Al <sub>4c</sub> <sup>2</sup>	59.4	24.6	3.9	14.6
	Al <sub>6c</sub> <sup>1</sup>	7.74	57.9	4	17.4
	Al <sub>6c</sub> <sup>2</sup>	-12.87	10.1	5.1	31.28
70Si20Al10Y	Al <sub>4c</sub>	60.5	48	3.1	15.2
	Al <sub>6c</sub> <sup>1</sup>	8.1	40	3.7	15.2
	Al <sub>6c</sub> <sup>2</sup>	-14.2	12	2.4	36.21

În același timp aluminiul poate fi localizat în spațiul dintre straturi compensând sarcina negativă a rețelei stratului respectiv. Acești atomi de aluminiu sunt coordonați octaedral cu molecule de apă [82, 83].

După imersia în SBF ponderea aluminiului tetracoordinat crește pentru toate probele și aceasta înseamnă în fond o trecere a aluminiului de la starea de coordonare octaedrală la cea tetraedrală din stratul de filossilicați format ca o consecință a hidratării în timpul imersiei în SBF și încorporării ionilor de Ca și P din SBF.

Poziția și intensitatea picurilor pentru spectrele  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR ale probelor  $\text{SiAl}_{0,2}\text{Y}_{0,1}$  și  $\text{SiAl}_{0,2}$  după imersie, sunt puțin diferite reflectând existența unor vecinătăți atomice similare pentru pozițiile aluminiului. Pentru aceste probe, ponderea aluminiu tetracoordinat este mai mare decât cea a aluminiului hexacoordinat.

Știind că fosforul este prezent în soluția SBF, spectroscopia MAS-NMR pe nucleul  $^{31}\text{P}$  a fost de asemenea folosită pentru caracterizarea structurală a probelor după imersia în SBF fiind în măsură să dezvăluie modul de încorporare a ionilor de fosfor din SBF în stratul dezvoltat la suprafața microsferelor. Tetraedrele de fosfor se pot lega împreună sub formă de lanț sau de inel. Ordinea structurală în sistemele fosfatice poate fi descrisă folosind aceeași terminologie  $Q^n$ , unde  $n$  reprezintă numărul de atomi de oxigeni ai unui tetraedru  $[\text{PO}_4]$  legați de un alt atom de P. Față de siliciu, care poate fi în cinci tipuri de unități structurale, tetraedrele  $[\text{PO}_4]$  prezintă o dublă legătură  $\text{P}=\text{O}$  [75], și deci în sistemele oxidice pot exista numai patru unități structurale fosfatice. Spectrele  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR ale probelor imersate în SBF, prezentate în figura 58 arată existența unor linii de rezonanță largi ușor asimetrice.

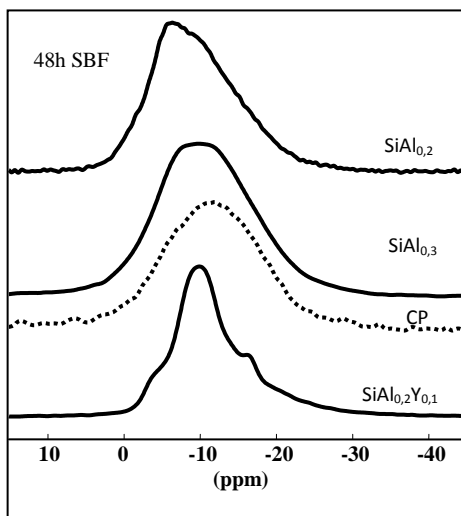


Fig.24. Spectrele  $^{31}\text{P}$  MAS- NMR ale microsferelor după imersia 48h în SBF

Ușoara asimetrie a acestor picuri indică prezența a două linii de rezonanță asociate unităților structurale  $Q^1$  și  $Q^2$ , ce pot fi date de vecinătățile diferite din jurul atomilor de P pentru toate probele. Lărgimea liniilor este cauzată de distorsiunea rețelei în jurul atomilor de fosfor. Poziția, lărgimea și ponderea fiecărui semnal în parte obținut în urma deconvoluțiilor sunt redată în tabelul XI.

Conform literaturii de specialitate, liniile de rezonanță centrate în regiunea de deplasari chimice negative pot fi complet atribuite fosforului în ionii ortofosfatici  $(\text{PO}_4)^{3-}$  din faza de tip apatită dezvoltată pe suprafața particulelor [84].

Tabel XI

Parameters		$Q_1^1$	I	FWHM	$Q_2^1$	I	FWHM	$Q_1^2$	I	FWHM	$Q_2^2$	I	FWHM
Samples		$\delta(\text{ppm})$	(%)	(ppm)	$\delta(\text{ppm})$	(%)	(ppm)	$\delta(\text{ppm})$	(%)	(ppm)	$\delta(\text{ppm})$	(%)	(ppm)
80Si20Al	SBF 48h	-5.9	21.2	5.9	-10.4	76.2	14.3	-10.7	2.6	3.3	-	-	-
70Si30Al	SBF 48h	-6.5	2.3	4	-8.9	30.5	10.6	-12.2	64.7	17.2	-15.5	2.5	7.5
70Si20Al10Y	SBF 48h	-3.9	4.3	2.9	-9.7	51	5.9	-15	40.3	16.4	-16.1	4.4	3.5

Rezultatul deconvoluțiilor spectrelor  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR arată prezența acestui tip de unități structurale ortofosfatice la suprafața microsferelor după 48 de ore de imersie, datorită formării straturilor nanostructurate bogate în fosfor. Schimbările structurale apărute după imersia în SBF a microsferelor, sunt datorate reacțiilor chimice cu soluția de SBF și depunerii pe suprafața microsferelor a ionilor de calciu și fosfor din soluția de SBF formând de nanocristale. Aceste straturi nanostructurate ce pot fi observate în imaginile TEM (fig.20b) și care nu sunt detectate prin difracția de raze X datorită dimensiunilor sub limita de rezoluție, nu se dezvoltă uniform pe suprafața microsferelor.

### Concluzii

Probele aluminosilicatică preparate prin metodele sol-gel și uscare prin pulverizare sunt bine definite și cu formă sferică având diametrul sub 20  $\mu\text{m}$  și fără pori vizibili pe suprafață, iar după imersie își păstrează caracteristicile dar prezintă pe suprafață un strat nanostructurat.

După imersia în SBF rețeaua de siliciu la toate probele este mult depolimerizată ca rezultat al ruperii legăturilor punctate și formarea de legături cu grupările terminale OH.

Vecinătatea atomilor de aluminiu este complet schimbată prin imersia probelor în SBF. Spectrele RMN pentru probele imersate indică aceleași două tipuri de aluminiu tetracoordinat și hexacoordinat sunt prezente ca și pentru probele neimersate dar vecinătatea lor este complet dezordonată. Ponderea aluminiului tetracoordinat crește pentru toate probele iar acest fenomen poate indica o integrare a aluminiului înstratul nanostructurat de la suprafața microsferelor ca o consecință a hidratării în timpul imersiei în SBF și de asemenea datorită prezenței ionilor de calciu și fosfor

După imersia în SBF pe suprafața microsferelor se dezvoltă un strat bogat în fosfor, calciu și aluminiu. Rezultatele au fost prezentate în lucrarea *The SBF influence on structural properties of aluminosilicates microspheres* [87].

## Concluzii finale

În lucrarea de față am studiat proprietățile sfererelor de silice și a celor aluminosilicaticice în ceea ce privește stabilitatea structurală în funcție de modificările induse de înglobarea de atomi de aluminiu în matricea de silice și apoi de diversele tratamente termice ce au fost efectuate în vederea testării stabilității probelor amorfe și dezvoltării fazelor cristaline. Inițial au fost obținute un set de 2 probe. Metoda aleasă pentru preparare a fost metoda sol-gel combinată cu cea de uscare prin pulverizare. S-a optat pentru această metodă, deoarece, este o metodă prin care se pot obține materiale oxidice anorganice omogene cu proprietățile dorite în ceea ce privește rezistența termică, durabilitatea chimică și duritatea fără a se folosi procese de topire ce necesită temperaturi ridicate. Prin această metodă am obținut microsferă cu dimensiuni sub 20 $\mu$ m ce nu prezintă pori vizibili pe suprafață. Investigațiile prin analiză termică au arătat schimbările structurale și de fază induse de creșterea temperaturii în probele preparate inițial. Comportamentul termic al probelor investigate arată pierderea de apei existentă în probele inițiale. Procesele de hidroliză și condensare și respectiv descompunerea fazei organice rămase sunt indicate de existența de mici picuri exotermice din jurul valorilor de 140°C și 220°C. Acest comportamentul termic al microsferelor inițiale este similar cu comportamentul termic al aluminosilicaților preparați prin metoda sol-gel. Pentru proba de silice procesele de relaxare structurală și probabil începerea procesului de cristalizare sunt evidențiate printr-un peak endotermic larg în jurul temperaturii de 1200°C fără pierdere de masă, urmat de creșterea semnalului DTA, fără pierdere de masă. Fenomenul de relaxare structurală ce precede procesul de cristalizare este indicat de picul endotermic larg din termograma probei AlSi<sub>0,2</sub>, fără pierdere de masă, ce începe în jurul temperaturii de 800°C.

Cele două probe au fost tratate termic (tt) 300 °C (30 min.), 1200 °C (30 min.) și 1400 °C (0,10 și 30 min) pentru a se obține o relaxare a rețelei amorfe și pentru a dezvoltă fazele cristaline. Temperaturile au fost alese în urma analizelor termice diferențiale și a celor termogravimetrice. Dezvoltarea pe suprafața microsferelor de silice a nanocristalelor de cristobalit a fost indusă de tratamentul termic la temperaturi ridicate, fenomen observat prin metodele de analiză morfologică.

Datele obținute din spectrele <sup>29</sup>Si și <sup>27</sup>Al MAS NMR au condus la concluzia că aluminiul joacă un rol important în polimerizarea rețelei de siliciu. S-a observat de asemenea separarea unei faze bogată în aluminiu în matricile de siliciu, ca și precursor al fazei multului. În cazul microsferelor aluminosilicaticice dezvoltarea de nanocristale de cristobalit este precedată de apariția cristalelor de mult. Din datele obținute s-a constatat că microsferele studiate sunt stabile din punct de vedere morfologic atâta timp cât rămân necristaline sau conțin cantități mici de nanocristale, dar se sparg când devin puternic cristaline.

În urma observării stabilității structurale la acest set de probe am trecut la etapa a doua a procesului experimental ce a constat în determinarea stabilității structurale prin aceleași tehnici experimentale folosite și în prima etapă, asupra unui nou set de probe în care s-a modificat raportul de Si/Al, în cazul

primei probe, și apoi substituția unei parțială a oxidului de aluminiu cu oxid de ytriu în cazul celei de-a doua probe. Probele aluminosilicatică cu și fără ytriu, preparate prin metodele sol-gel și uscare prin pulverizare, sunt alcătuite din particule bine definite având o formă sferică și un diametru de mai puțin de 20 μm fără a prezenta pori vizibili pe suprafață.

Structura amorfă este demonstrată de difractogramele de raze X în cazul ambelor probe dar caracteristica celei corespunzătoare probei cu ytriu susține ideea dezvoltării a unor mici nuclee de silicați cu ytriu.

O parte a atomilor de siliciu nu sunt încorporați în matricea polimerizată de siliciu, fenomen sugerat de prezența unităților structurale  $Q^0$  identificate prin analiza datelor obținute prin spectroscopia MAS-NMR pe nucleele de  $^{29}\text{Si}$ . În cazul ambelor probe ionii de aluminiu sunt în principal hexacoordinați ca și în cazul filosilicaților dezordonați. O depolimerizare parțială Si-O-Si este determinată de introducerea ytriului deoarece o parte din acești atomi sunt localizați în prima sferă de coordinare a unor tetraedrelor de siliciu. Distribuția pozițiilor ocupate de aluminiu nu este afectată atât de mult de prezența ytriului, indicând faptul că ytriu este integrat în structura fazei de filosilicați formați și dezagregarea lor este comparabilă cu cea corespunzătoare acestui tip de materiale.

Pentru a urmări modificările structurale ce ar putea apărea la contactul cu fluidele din corpul uman o parte din probe au fost imersate în fluid biologic simulat cu compoziția soluției Kokubo, obținându-se un set nou probe. Imersarea în SBF constituie o etapă necesară în studiul interacțiunii dintre biomaterial și fluidele corpului uman, deoarece SBF-ul cu compoziția Kokubo, este identic ca și compoziție cu cea a plasmii din sângele uman.

Imaginile obținute prin microscopie electronică în cazul acestor probe arată că după imersia în SBF particulele își păstrează forma sferică dar prezintă pe suprafață un strat nanostructurat.

Morfologia cristalină a probelor aluminosilicatică a fost studiată prin intermediul difracției de raze X atât înainte cât și după imersia în SBF. Astfel s-a constatat că și probele imersate în SBF prezintă un pic larg caracteristic pentru structurile amorfe.

După imersia în SBF rețeaua siliciatică pentru toate probele este mult depolimerizată ca rezultat al ruperea legăturilor punctate și realizării de legături cu grupările terminale OH.

Vecinătatea atomilor de aluminiu este complet schimbată prin imersia în SBF. Aceleași două tipuri de aluminiu tetracoordinat și hexacoordinat sunt prezente ca și pentru probele neimersate dar vecinătatea lor este complet dezordonată. Ponderele aluminiului tetracoordinat crește pentru toate probele iar acest fenomen poate indica o integrare a aluminiului în structura nanostructurat de la suprafața microsferelor ca o consecință a hidratării în timpul imersiei în SBF și de asemenea datorită prezenței ionilor de calciu și fosfor

## Bibliografie

- 1 F. Bloch, W.W. Hansen, and M. Packard, *Phys. Rev.*, 69, (1946), 127.
- 2 E.M. Purcell, H.C. Torrey, and R.V. Pound, *Phys. Rev.*, 69, (1946), 37.
- 3 R.R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance In One and Two Dimensions* (Clarendon press, Oxford, 1997).
- 4 Horbett, T.A; Ratner, B.D; Schakenraad, J. M; Schoen, F. J. in *Biomaterials Science. An Introduction to Biomaterials in Medicine*. Academic Press: San Diego, CA, 1996; Chapter 3.
- 5 P. Zhang, P.J. Grandinetti, J.F. Stebbins, *J. Non.Crys. Solids*, 204 (1996) 294-300.
- 6 G. Engelhardt and D. Michael, John Wiley and Sons, New York, N.Y. (1987.)
- 7 F. Liebau, Springer-Verlag, Berlin, Germany (1985).
- 8 D. Cacaina, R.V.F. Turcu, D.A. Udvar, M. Vaahtio, H. Ylanen, S. Simon, *J. Optoe. Adv. Mat.*, 9 (2007) 2566-2570.
- 9 W. S. Roberto, M. M. Pereira, T. P. R. Campos, *Artificial Organs* 27, 5 (2003) 420.
- 10 D. Cacaina, R. Viitala, M. Jokinen, H. Ylänen, M. Hupa, S. Simon, *Key Engineering Materials*, 284- 286 (2005) 411-414.
- 11 C.J. Brinker, N.K. Raman, M.N. Logan, R. Sehgal, R.-A. Assink, D.-W. Hua, T.L. Ward, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 4 (1995) 117-133.
- 12 G. Bertrand, P. Roy, C. Filiatre, C. Coddet, *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 95.
- 13 S. L. Lukaszewicz, *J. Am. Ceram. Soc.* 2, 4 (1989) 617.
- 14 Urs Hafeli, *Physics and Chemistry Basis of Biotechnology* 7 (2006) 213-248.
- 15 R. Vehring, W.R. Foss, D. Lechuga-Ballesteros, *Aerosol Science*, 38 (2007) 728-746.
- 16 P. Antovska, M. Cvetkovska, K. Goracinova, *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia*, vol. 25, 2 (2006) 121-126.
- 17 J.E. White, D.E. Day, in: J.E. Shelby (Ed.), *Rare Elements in Glasses*, *Key Eng. Mater.*, Trans Tech Publications, Switzerland, 94&95 (1994) 181.
- 18 J. Sloth, P. Bach, A.D.Jensen, S. Kiil, *Biochemical Engineering Journal*, 40 (2008) 121-129.
- 19 A. A. Silva-Junior, M. V. Scarpa, K. C. Pestana, L. P. Mercuri, J. Rosario de Matos, A. Gomes de Oliveira, *Thermochemica Acta*, 467 (2008) 91-98.
- 20 C. Anandharamkrishnan, C.D. Rielly, A.G.F. Stapley, *LWT-Food Science and Technology*, 41 (2008) 270-277.
- 21 K. Tomoda, T. Ohkoshi, Y. Kawai, M. Nishiwaki, T. Nakajima, K. Makino, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 61 (2008) 138-144.
- 22 D. Cacaina, M. Vaahtio, H. Ylanen, S. Simon, *European Cells and Materials*, 11, 2 (2006) 19.
- 23 E. Sizgek, J.R. Bartlett, M.P. Brungs, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 13 (1998) 1011-1016.
- 24 W.J. Walker, J.S. Reed, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 7 (1999) 1711.

- 25 D. Cacaina, H. Ylanen, S. Simon, M. Hupa, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19 (2008) 1225–1233.
- 26 Kalinowski M, Dressler M, König A, El-Sheik M, Rinke A, Höffken H, Gress TM, Arnold R, Klose KJ, Wagner HJ., *Digestion*, 79, 3 (2009) 137-142.
- 27 J.E. Shelby, J.T. Kohli, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 39.
- 28 J.T. Kohli, J.E. Shelby, J.S. Frye, *Phys. Chem. Glasses* 33 (1992) 73.
- 29 T. Schauler, J.F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 10690.
- 30 J. Marchi, D.S. Morais, J. Schneider, J.C. Bressiani, A.H.A. Bressiani, *J. Non. Crys. Solids*, 351 (2005) 863-86.
- 31 J. P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi, *Crystal structure analysis for chemists and biologist*, Eds.VCH Publishers NY (1994).
- 32 Bhadeshia H.K.D.H. "Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis". University of Cambridge, *Material Science and Metallurgy*. [www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal1.pdf](http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal1.pdf).
- 33 Ferrer S., Borrás J., Martín Gil J. and Martín Gil F.J. "Thermal studies on sulphonamide derivative complexes". *Thermochim. Acta*, (1989), 147, 321 330; (1989), 153, 205 220; (1991), 185, 315 333.
- 34 Martín Gil J., Martínez Villa F., Ramos-Sánchez M.C. and Martín-Gil F.J. "Studies on beta lactam antibiotics. differential thermal analysis of cephalosporins". *J. Therm. Anal. Cal.*, (1984), 29, 1351 7.
- 35 Berger K.G., Akehurst E.E. "Some applications of differential thermal analysis to oils and fats". *International Journal of Food Science & Technology*, (1966), 1, 237–247.
- 36 Ramos Sánchez M.C., Rey F.J., RodríguezM.L., Martín Gil F.J. and Martín Gil J. "DTG and DTA studies on typical sugars". *Thermochim. Acta*, (1988), 134, 55 60.
- 37 F.J. Rey, M.C. Ramos-Sánchez, M.L.Rodríguez, J. Martín-Gil, F.J. Martín-Gil. "DTG and DTA studies on sugar derivatives". *Thermochim. Acta*, (1988), 134, 67 72.
- 38 Rodríguez Méndez M.L., Rey F.J., Martín Gil J. and Martín Gil F.J. "DTG and DTA studies on amino acids". *Thermochim. Acta*, (1988), 134, 73 78.
- 39 Ramachandran V.S. "Applications of differential thermal analysis in cement chemistry". Chap. V, Chemical Publishing Co., Inc., New York (1969), 92.
- 40 Smykatz-Kloss W. "Application of differential thermal analysis in mineralogy". *J. Therm. Anal. Cal.*, (1982), 23, 15-44.
- 41 Smykatz-Kloss W., Heil A, Kaeding L. and Roller E. "Thermal analysis in environmental studies". In: *Thermal analysis in Geosciences*. Springer Berlin / Heidelberg, (1991).
- 42 Villanueva, PrE, Girela F. y Castellanos M. "The application of differential thermal analysis and thermogravimetric analysis to dating bone remains". *Journal of Forensic Sciences*, (1976), 21.
- 43 Misiego-Tejeda J.C., Marcos-Contreras G.J., Sarabia Herrero F.J., Martín Gil J. and Martín Gil F.J. "Un horno doméstico de la primera Edad del Hierro de "El Soto de Medinilla" (Valladolid) y su análisis por ATD". *BSAA* (University of Valladolid) (1993), LIX, 89 111.
- 44 Kingery W.D. "A note on the differential thermal analysis of archaeological ceramics". *Archaeometry*, (1974), 16, 109–112.
- 45 E. Tifrea, Al. Dumitrescu, G.Maris, *Universul în radiatie X*, Ed. Stiintifica și Enciclopedica, Bucuresti, (1987).

- 46 C. Kittel, *Introducere în fizica corpului solid*, Ed. Tehnica, Bucuresti (1971).
- 47 V. Pop, I. Chicinas, N. Jumate, *Fizica materialelor. Metode experimentale*, Presa Universitara Clujeana, (2001).
- 48 H. Koller, G. Engelhardt, A.P.M. Kentgens, J.Sauer, *J. Phys. Chem.*, 98, 1544.
- 49 M.H. Levitt, *J. Magn. Reson.*, 126, (1997), 164.
- 50 M.H. Levitt, O.G. Johannessen, *J. Magn. Reson.*, 142, (2000), 190.
- 51 E.R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature*, 182, (1959) 1659.
- 52 I. J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.*, 2, (1959), 285.
- 53 D. Massiot, C. Bessada, J. P. Coutures, F. Taulelle, *J. Magn. Reson.*, 90, (1990), 231.
- 54 L. Frydman, J.S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, (1995), 5367.
- 55 C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York, 1963.
- 56 A. Nicula, *Rezonanta magnetica*, Ed. Did. si Ped., Bucuresti (1980).
- 57 A. Nicula, M. Todica si S. Astilean, *Metode moderne in rezonanta magnetica*, Univ. Babes-Bolyai, Cluj-Napoca (1990).
- 58 M. Tamasan, T. Radu, S. Simon, I. Barbur, H. Mocuta, V. Simon, *JOAM*, 10, 4 (2008) 948-950.
- 59 L. L. Zhao, N. Li, A. Langner, M. Steinhart, T. Y. Tan, E. Pippel, H. Hofmeister, K.-N. Tu, U. Gösele, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 1952-1957.
- 60 H. Schneider, S. Komarneni, *Mullite*, WILEY- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, ISBN: 3-527-30974-8.
- 61 Y. Dong, X. Feng, X. Feng, Y. Ding, X. Liu, G. Meng, *Journal of Alloys and Compounds* 460 (2008) 599-606.
- 62 D. Massiot, F. Fayon, M. Kapron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40 (2002) 70-76.
- 63 P. Zhang, P.J. Grandinetti, J.F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B*, 101, (1997) 4004-4008.
- 64 H. He, J. Guo, J. Zhu and P. Yuan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60, 2004, 1061-1064.
- 65 K. J. D. MacKenzie, M. E. Smith, M. Schmucker, H. Schneider, P. Angerer, Z. Gan, T. Anupold, A. Reinhold and A. Samoson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 2137-2142.
- 66 M. Schmucker, H. Schneider, K. J. D. MacKenzie, M. E. Smith and D. L. Carroll, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (2005) 2935-2937.
- 67 M. E. Smith, *Appl. Magn. Reson.*, 4 (1993) 1-64.
- 68 S. Simon, G.J.M.P. van Moorsel, A.P.M. Kentgens and E. de Boer., *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 5 (1995) 163.
- 69 C. Cannas, M. Casu, A. Lai, A. Musinu, G. Piccalunga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 2286-2292.
- 70 J.M. Rivas Mercury, P. Pena, A.H. de Aza, X. Turrillas, I. Sobrados, J. Sanz, *Acta Materialia*, 55 (2007) 1183-1191.
- 71 J.M. Miller, D. Wails, J.S. Hartman, J.L. Belelie, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93 (1997) 2439-2444.
- 72 K. Wada, M. Wilson, Y. Kakuto, S-I. Wada, *Clays and Clay Minerals*, 36 (1988) 11-18.
- 73 A.I. Becerro, M. Mantovani, A. Escudero, *American Mineralogist*, 94 (2009) 1187-1197.
- 74 M. Montovani, A. Escudero, M.D. Alba, A.I. Becerro, *Applied Geochemistry*, 24 (2009) 1251-1260.



- 75 C. Mirestean, H. Mocuta, R. V. F. Turcu, G. Borodi, S. Simon, JOAM Vol. 9, No. 3, March 2007, p. 764 – 767.
- 76 V. Simon, D. Mureșan, C. Popa, S. Simon, JOAM, 7, (6), (2005), 2823.
- 77 V. Simon, Fizica biomaterialelor, Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 2002.
- 78 T. Kokubo, H. Takadama, Biomaterials, 27, (2006), 2907.
- 79 S. K. Lee, J. F. Stebbins, C. A. Weiss, Jr. and R. J. Kirkpatrick, Chem. Mater., 15 ( 2003) 2605-2613.
- 80 J. B. Murdoch, J.F. Stebbins, I.S.E. Carmichael, American Mineralogist, 70 (1985) 332-343.
- 81 P. McMillan, American Mineralogist, 69 (1994) 622-644
- 82 M.D. Alba, M.A. Castro, P. Chain, M. Naranjo, A.C. Perdigon, Phys. Chem. Minerals, 32 (2005) 248-254.
- 83 D. E. Woessner, American Mineralogist, 74 (1989) 203-215
- 84 S. Hayakawa and A. Osaka, Journal of Non-Crystalline Solids, 263/264 (2000) 409–415.
- 85 M. Todea, R.V.F.Turcu, B. Frentiu, M. Tamasan, H. Mocuta, O. Ponta, S. Simon, trimis spre publicare la *Journal of Alloys and Compounds*.
- 86 M. Todea, B. Frentiu, R.F.V. Turcu, S.Simon, trimis spre publicare la *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.
- 87 M. Todea, B. Frentiu, R.V.F.Turcu, S. Simon, trimis spre publicare la *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*.

## MULȚUMIRI

Adresez mulțumiri domnului Prof. dr. Simion Simon pentru că mi-a oferit ocazia să studiez și să lucrez în grupul de cercetare condus de domnia sa. Îi mulțumesc de asemenea pentru îndrumarea științifică, ajutorul acordat, sprijinul și încurajarea continuă fără de care nu aș fi reușit să duc la bun sfârșit prezenta lucrare.

De asemenea vreau să mulțumesc doamnei Dr. Milica Todea și d-lui Dr. Flaviu R. Turcu pentru discuțiile fructuoase și sugestiile utile primite pe durata stagiului.

Aș dori să-mi exprim recunoștința față de toți profesorii de la Facultatea de Fizică pentru că mi-au împărtășit cunoștințele lor de-a lungul anilor de studiu.

Mulțumiri speciale adresez colegilor mei din grupul de cercetare condus de dl. Prof. dr. Simion Simon, pentru ajutorul dat la efectuarea măsurărilor, colaborarea, prietenia și pentru momentele frumoase petrecute împreună, atât în cadrul laboratorului cât și în afara lui.

Nu în ultimul rând, îmi exprim recunoștința față de familie pentru susținerea, înțelegerea și încurajările cu care m-au înconjurat în permanență.