

Cuprins	3
Introducere.....	6
Cap. I - Structura sticlelor fosfatice, metode de obtinere si unele aplicatii ale materialelor oxidice vitroase	8
1.1 Structura sticlelor fosfatice	9
1.1.1 Structura pentaoxidului de fosfor (P_2O_5) în stare cristalină și vitroasă.....	9
1.1.2 Sticle fosfatice binare si ternare	13
1.2 Metode de obtinere a materialelor oxidice vitroase	18
1.2.1 Metoda subracirii topitunii	18
1.2.2 Alte metode de obtinere a materialelor oxidice vitroase	19
1.3 Aplicatii ale sticlelor fosfatice	20
Bibliografie.....	24
Cap. II Metode de studiu ale structurii materialelor oxidice vitroase.....	27
2.1 Difractie prin raze X.....	27
2.2 Spectroscopie de absorbtie in infrarosu.....	28
2.2.1 Principii si reguli de selectie	28
2.2.2 Tipuri de vibratie	30
2.2.3 Particularitati structurale ale sistemelor vitroase $xPbO(1-x)P_2O_5$ și $[yP_2O_5CaO]$ prin absorbtie in IR	31
2.3 Spectroscopie Raman.....	39
2.3.1 Informatii stucturale obtinute din spectrele Raman	42
2.3.2 Avantajele spectroscopiei Raman	43
2.3.3 Particularitati structurale ale sistemelor vitroase $xMgO(100-x)P_2O_5$ și $xCaO(100-x)P_2O_5$ prin efect Raman.....	44
2.4 Analiza termica diferentiala	48
Bibliografie	53

Cap. III - TEHNICI EXPERIMENTALE.....	55
3.1. Prepararea și pregătirea probelor.....	55
3.2. Tehnicile de măsură utilizate.....	58
3.2.1. Difrakție prin raze X.....	58
3.2.2. Spectroscopie de absorbție în infraroșu	60
3.2.3. Spectroscopie Raman.....	62
3.2.4. Analiza termica diferentiaa	65
3.2.5. Microscopie electronica de baleiaj	66
Bibliografia.....	68
CAP. IV Rezultate si discutii obtinute privind structura si unele proprietati bioactive si antibacteriene ale unor sticle fosfatice	69
4.1 Caracteristici structurale ale sticlelor ternare $xAg_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$.....	69
4.1.1 Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $xAg_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ folosind difractia prin raze X	69
4.1.2 Rezultate obtinute prin analiza termica diferentiaa asupra sticlelor din sistemul $xAg_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$	70
4.1.3 Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $xAg_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ folosind absorbtia in IR	72
4.1.4 Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $Ag_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ prin efect Raman.....	78
4.2 Caracteristici structurale ale sticlelor ternare $xK_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$.....	83
4.2.1 Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $xK_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ folosind difractia prin raze X	83
4.2.2 Rezultate obtinute prin analiza termica diferentiaa asupra sticlelor din sistemul $K_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$	84

4.2.3 Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $xK_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ folosind absorbtia in IR	85
4.2.4 Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $xK_2O \cdot (100-x)P_2O_5 \cdot CaO$ prin efect Raman	88
4.3 Caracteristici structurale ale sticlelor ternare $xAu_2O_3 \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$	90
4.3.1 Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $xAu_2O_3 \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ folosind difractia prin raze X	90
4.3.2 Rezultate obtinute prin analiza termica diferentiaa asupra sticlelor din sistemul $xAu_2O_3 \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$	91
4.3.3 Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $xAu_2O_3 \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ folosind absorbtia in IR	92
4.3.4 Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $xAu_2O_3 \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ prin efect Raman	96
4.4 Rezultatele obtinute asupra unor sticle fosfatice in urma imersarii in lichid uman simulat	99
4.5 Rezultatele obtinute in urma testelor antibacteriene efectuate asupra unor sticle fosfatice	103
Concluzii.....	111
Bibliografia.....	115

INTRODUCERE

Sticlele fosfatice cu calciu sunt intens studiate în ultima vreme datorită faptului ca pot fi materiale bioactive. Spre exemplu sticlele fosfatice ce conțin o mare cantitate de calciu au proprietatea de a se lega pe os și ca urmare pot fi folosite ca materiale adaptabile pentru implanturi. Se pot crea sticle fosfatice cu înalt conținut de CaO care să fie apropiate de compoziția chimică a osului.

Lucrarea de față își propune să studieze pe de o parte modificările care apar în structura sticelor având la bază de P_2O_5 și CaO (în proporție de 1 la 1) odată cu adăugarea de Ag_2O , Au_2O_3 și K_2O , iar pe de altă parte urmărește comportarea acestora în două medii: unul cu compoziția asemănătoare sangelui uman (simulated body fluid SBF) iar al doilea într-un mediu bacterian. Prin introducerea probelor în SBF se studiază capacitățile lor de a forma hidroxiapatită și posibilitatea de a fi folosite ca biomateriale pentru diferite implanturi. Studiul comportării mediului bacterian la contactul cu sticlele (sau lichide conținând aceste sticle) oferă posibilitatea de a crea anumite sticle cu proprietăți antibacteriene.

Primul capitol cuprinde noțiuni generale despre sticlele fosfatice, materiile prime utilizate în obținerea acestora, metodele de obținere a materialelor cu structura vitroasă precum și aplicații ale sticlelor. Tot aici găsim structura pentaoxidului de fosfor și structura sticlelor binare.

În al doilea și al treilea capitol, pe baza datelor din literatura de specialitate sunt prezentate aspecte teoretice și experimentale ale metodelor utilizate în studiul structurii și al proprietăților sticlelor oxidice: difracție prin raze X, spectroscopie de absorbție în IR, efect Raman și analiza termică diferențială. De asemenea în capitolul 3 sunt descrise modul de preparare a sticlelor studiate.

Ultimul capitol cuprinde unele rezultate experimentale obținute asupra sticlelor fosfatice și concluziile obținute în urma acestor studii. Interpretarea datelor experimentale s-a realizat comparativ cu scopul obținerii unui tablou complet în ceea ce privește schimbările structurale apărute în sticle. În parte de concluzii s-au scos în evidență cele mai importante rezultate care se constituie în contribuții științifice noi aduse în studiul sticlelor fosfatice.

Cuvinte cheie: sticle, difracție de raze X, spectroscopie FT – IR, spectroscopie Raman, analiză termică diferențială, lichid uman simulat, efect antibacterian

CAPITOLUL I. Structura sticlelor fosfatice, metode de obținere și unele aplicații ale materialelor oxidice vitroase

Sticla oxidică obișnuită este cunoscută din antichitate, aceasta fiind utilizată ca material de construcție, ca obiecte de artă, podoabe, ca materiale electronice, biomateriale, ecrane absorbante în tehnica nucleară, în tehnica fotografică, etc., gășindu-și aplicabilitatea în multe alte domenii.

Sticlele oxidice fac parte din categoria materialelor solide necristaline în care atomii sunt dispuși în mod asemănător ca în cristale, dar aranjarea lor nu este regulată, prezentând doar ordine locală. La baza obținerii sticlelor stă un număr mare de specii de oxizi (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 , V_2O_5 , Bi_2O_3 , etc.) care au fost denumiți formatori de rețea vitroasă. Ceilalți oxizi care intră în compoziția chimică a sticlei (K_2O , CaO , Na_2O , CdO , SrO , Li_2O , etc.) stabilizând-o și modificându-i proprietățile au fost denumiți modificatori sau stabilizatori de rețea vitroasă.

Fosforul având structura stratului extern $3s^2 3p^3$ formează pe baza hibridizării sp^3 patru legături orientate spre vârfurile unui tetraedru ceea ce explică existența stărilor condensate cristaline cu elemente de structură tetraedrice.

Pe de alta parte, fosforul este pentavalent datorita faptului că unul din electroni 3s poate trece pe orbitalui 3d al cărui nivel de energie e foarte ridicat, rezultand astfel o hibridizare sp^3d . Prin urmare în tetraedru PO_4 (Figura 1.1) cele 4 legături P – O nu sunt echivalente, una dintre ele fiind mai scurtă, având caracterul de dublă legatură π și în același timp inactive din punct de vedere chimic. Distanța medie pentru legături simple este de 1,55 Å iar pentru cea dublă 1,39 Å.

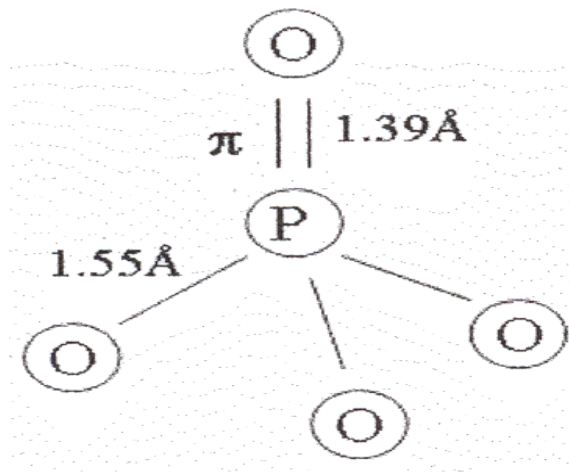


Figura 1.1 Unitatea structural PO_4

P_2O_5 se găsește în 3 forme cristaline și toate 3 conțin tetredrele $[\text{PO}_4]$: hexagonală, formată din molecule P_4O_{10} , legate prin forte Van der Waals (Fig. 1.2), ortorombică formată din cicluri de 10 tetraedre, tetragonală care are o structură stratificată din 6 tetraedre.

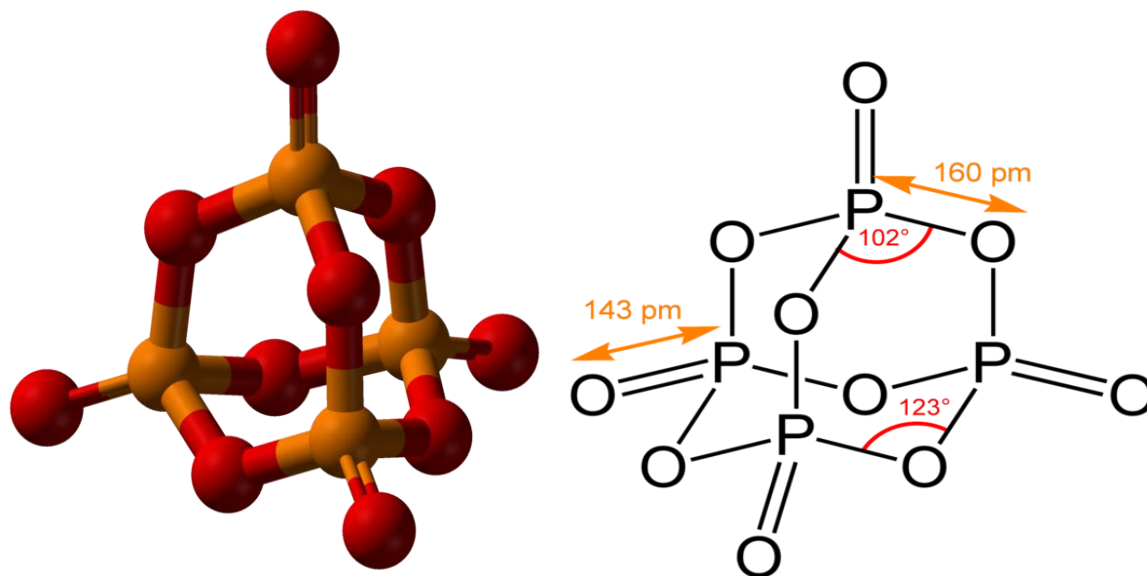


Figura 1.2 Formatiune structurala de baza existenta in P_2O_5

Adăugând diferiți modificatori (CaO , Na_2O , K_2O , etc) la sticla de P_2O_5 , se obțin sticle cu compoziție chimică binară în care modificatorul determină o schimbare structurală parțială, complicând și mai mult structura acestor sticle [3-5]. Creșterea concentrației oxidului alcalin peste o anumită valoare determină nu numai creșterea coordonării fosforului, ci și ruperea unor punți de oxigen ceea ce duce la depolimerizare.

Introducerea unui al treilea component oxidic în sticlele pe bază de P_2O_5 complică și mai mult tabloul structural al acestora și interpretarea rezultatelor privind structura și proprietățile lor. Analiza structurii sticlelor fosfatice ternare este mai dificilă decât a sticlelor fosfatice binare și se face pornind de la structura unei sticle binare, cunoscută, în care se introduce cel de-al treilea component. În lucrarea de față componentele care intră în compoziția chimică a sticlei sunt Ag_2O , Au_2O_3 și K_2O .

Exemple de sisteme ternare ce conțin Ag_2O și avînd formator de rețea vitrosă P_2O_5 care au fost obținute și investigate atât din punct de vedere structural (prin difracție de raze X spectroscopiile IR, Raman) cât și din punct de vedere al unor proprietăți (activitate biochimică și efect antibacterian

Capitolul II. Metode de studiu ale structurii materialelor oxidice vitroase

În continuare se va face o prezentare succintă a metodelor de studiu folosite în această lucrare și anume: difracția prin raze X, spectroscopie de absorbție în infraroșu (FT – IR), spectroscopie Raman, analiza termica diferentia și măsurători de susceptibilitate magnetică.

Difracția de raze X este cea mai utilizată metodă pentru a stabili dacă un material este cristalin, vitros sau amorf. Pentru aceasta trebuie obținută imaginea de difracție de raze X a materialului respectiv și cunoscut modul în care distrugerea cristalinității afectează imaginea de difracție.

Spectroscopia în IR se utilizează atât în studiul substanțelor cristaline cât și în cazul substanțelor necristaline, fiind una dintre cele mai folosite metode pentru studiul structurii moleculare și pentru analiza calitativă și cantitativă a substanțelor. Structura spectrului de absorbție în IR oferă informații cu privire la proprietățile geometrice ale moleculei (distanțele dintre atomi, unghiurile de valență, constantele de forță) și structura sa chimică.

Deși spectroscopia Raman este complementară spectroscopiei IR, oferind informații despre mișcarea vibrațională a atomilor, aplicarea ei la un nivel consistent în analiza structurii vitroase este mult mai recentă. În comparație cu spectrele obținute prin spectroscopie în infraroșu, cele obținute prin spectroscopie Raman au următoarele avantaje caracteristice: benzile observate sunt, în general, bine definite, limitate ca număr și adesea polarizate; sunt mai simple și depind puternic de compoziție; au o sensibilitate mică la contaminarea suprafețelor și a conținutului de apă; probele fiind de dimensiuni mai mari, permit măsurarea efectelor de volum; efectuarea măsurătorilor la temperaturi ridicate este mai ușoară.

Capitolul III. TEHNICI EXPERIMENTALE

Pentru studiile relizate in aceasta lucrare s-au preparat prin medoda subracirii topiturilor urmatoarele sisteme:

$-x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $x=0; 0.3; 0.5; 1$ și 5%mol ;

$-x\text{K}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $x=0; 0.3; 0.5; 1; 5; 10; 20; 35$ și 50%mol;

$-x\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $x=0; 0,3; 0,5; 1$ și 3%mol

Din studiile realizate prin difracție de raze X s-a constatat ca in aceste domenii de concentratie ale sistemelor preparate s-au obtinut probe in stare vitroasa.

S-au utilizat următoarele materii prime: AgNO_3 , $(\text{NH})_4 \text{H}_2\text{PO}_4$, AuCl_3 , KCaO_3 și CaCO_3 de o puritate ridicată. Au fost calculate în proporții stoichiometrice date de formulele de mai sus cantitățile necesare fiecărei probe, apoi au fost mojarate un timp suficient de lung pentru a se realiza o bună omogenizare mecanică și apoi au fost introduse în cuptor, unde au fost ținute timp de 30 minute la temperatura de 1250 °C. Topirea s-a efectuat în creuzete de alumina sinterizată. Răcirea probelor s-a realizat prin turnarea masei topite pe placă de oțel inoxidabil aflată la temperatura camerei (metoda subrăcirii topiturilor).

Difractograme de raze X au fost înregistrate cu un difractometru Bruker D8 Advanced care utilizează geometria Bragg –Bretano.

Spectrele sistemelor investigate prin absorbție în IR spectrele au fost înregistrate la temperatura camerei folosind spectrometrul cu transformată Fourier de tip Bruker Equinox 55.

Măsurătorile au fost făcute cu un spectrometru Dilor Labram (sistem invers HRLabRam, Jobin Yvon Horiba) utilizând linia de 532 nm al laserului cu ioni de argon. Puterea laserului a fost de 5mW.

Curbele termice ale sistemelor investigate au fost înregistrate cu un derivatograf Shimadzu tip DTG-60/60H. Analiza termică diferențială (ATD) este suficient de sensibilă pentru a determina variații foarte mici de temperatură și este capabilă să sesizeze transformările lente ce se produc în intervale largi de temperatură. De aceea, ATD poate fi folosită și pentru a studia proprietățile termice și transformările de fază care nu se produc cu modificarea entalpiei materialului.

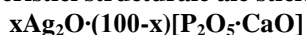
Dupa prepararea lichidului SBF-lichid ce simulează compoziția plasmei umane, conform rețetei propusă de Kobuko [20-21] au fost introduse în SBF probe de același fel atât sub forma sticlei cât și sub forma mojarată cu scopul de a urmări formarea de hidroxyapatită pe suprafața acestora timp de 28 de zile la temperatura de 37°C.

Imaginile suprafețelor au fost realizate cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj Joel, JSM5510LV.

Capacitatea sticlelor fosfatice studiate de a împiedica dezvoltarea sau de a determina moartea unor bacterii a fost studiată utilizând: a) bucăți de sticlă de $\sim 1\text{cm}^2$ și cu o masă de ~ 50 mg și b) pulbere de 50 mg obținută prin mojararea foarte fină a aceluși probe. De asemenea mediul bacterian în care au fost introduse probele de mai sus au fost crescute în aceleași condiții și s-au utilizat aceleași cantități. Bacteriile pe care s-au efectuat teste au fost Salmonella și Staphylococcus.

CAPITOLUL IV. Rezultate și discuții obținute privind structura și unele proprietăți bioactive și antibacteriene ale unor sticle fosfatice

4.1. Caracteristici structurale ale sticlelor ternare



4.1.1. Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ folosind difracția prin raze X

In figura 4.1 sunt prezentate difractogramele de raze X obtinute pentru sticlele studiate din sistemul vitros: $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$ cu $0\leq x\leq 5$ % mol.

Difractogramele sunt prezentate ordonat in ordinea concentratiilor astfel incat sa se poata observa daca apar modificari structural in matricea $[\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$ prin introducerea graduala a Ag_2O .

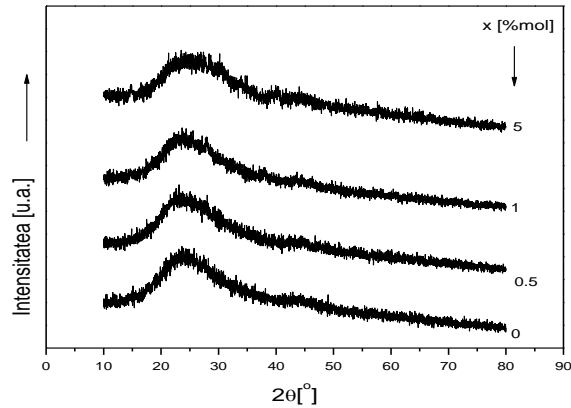
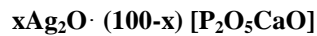


Figura 4.1 Difractograme de raze X ale sticlelor din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$

Difractogramele probelor investigate consta din maxime largi tipice sistemelor vitroase. Nu a fost evidentiata nici o linie caracteristica pentru fazele cristaline la probele preparate si nesupuse nici unui tratament [1-7]. Se observa ca o data cu cresterea continutului de oxid de argint in probe primul maxim de difractie se deplaseaza spre unghiuri de imprastiere mai mari.

4.1.2. Rezultate obtinute prin analiza termica diferentiaa a sticelor din sistemul



In figura 4.2 sunt prezentate curbe ADT și ATG ale sticlelor din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$ cu $x=0; 1$ și 3% mol. Din curbele ATD putem determina temperaturile de cristalizare (T_c) ale probelor preparate [42].

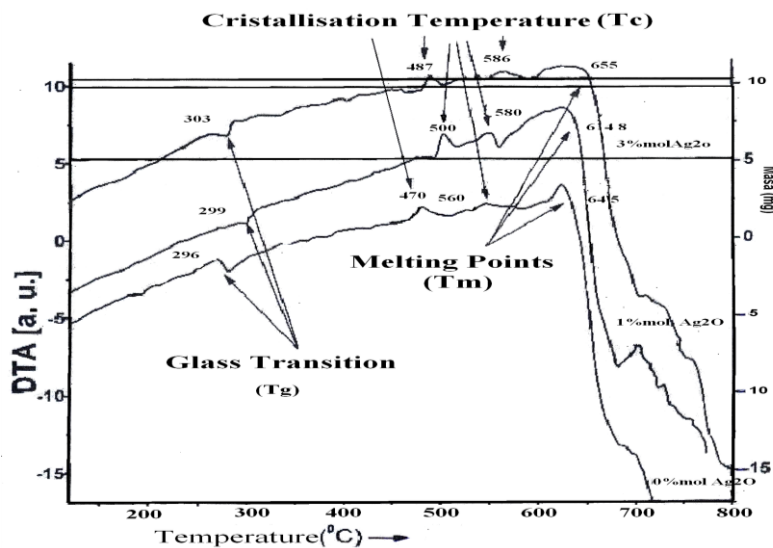


Figura 4.2 Curbele ATD și ATG pentru sticlele din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $x=0; 1$ și 3% mol

4.1.2. Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ folosind absorbția în IR

În figura 4.3 sunt prezentate spectrele obținute prin spectroscopie de absorbție în IR ale probelor din sistemul vitros $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $0 \leq x \leq 5\%$ mol.

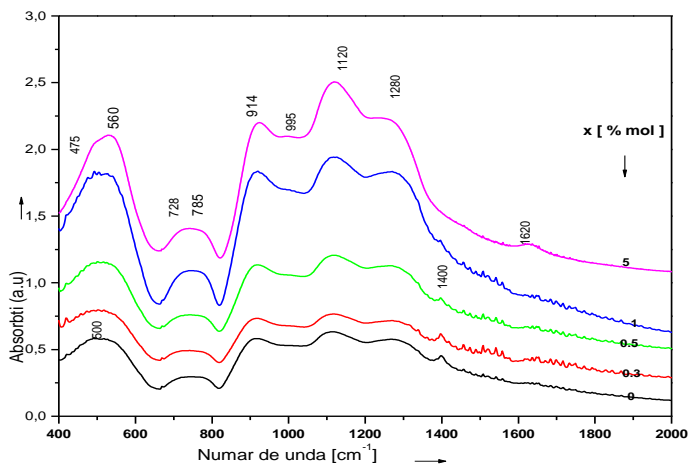


Figura 4.3 Spectrele experimentale FT-IR ale sticlelor din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $0 \leq x \leq 5\%$ mol

Datorita faptului ca majoritatea benzilor sunt largi si asimetrice s-a facut o deconvolutie a fiecarui spectru folosind programul ORIGIN 8.6. Deconvolutiile sunt caracterizate de un factor de corelare R^2 avand valori in domeniul 0.9998-0,9997.

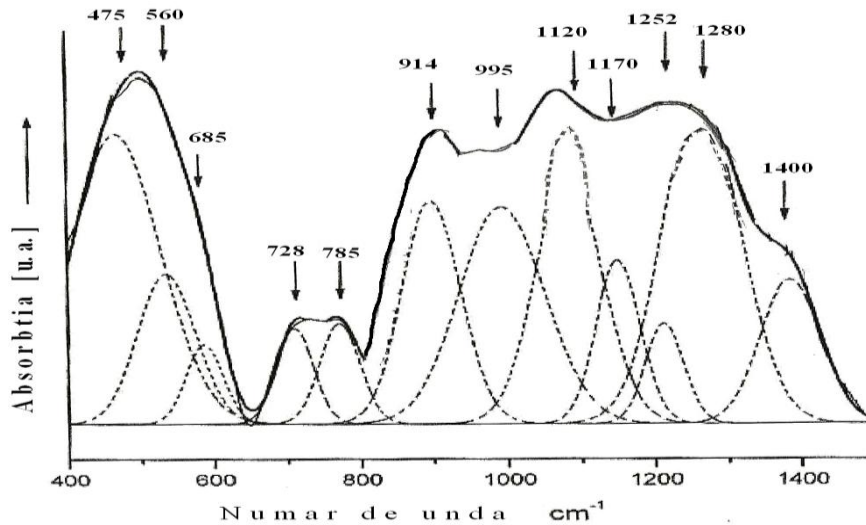


Figura 4.4 Decovolutia spectrului de absorbtie in IR al sticlei din sistemul $xAg_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ pentru $x=5\%$ mol Ag_2O , unde — reprezinta contributia la spectrul simulat, — reprezinta datele experimentale, - - - reprezinta componentele benzilor simulate

Din spectrul experimental precum si din deconvolutia spectrelor (Tabelul 4.1) facuta pe intervalul de concentratii 0-5% mol se observa ca intensitatea benzilor cu maxime la: $\sim 560\text{ cm}^{-1}$, 785 cm^{-1} , 1081 cm^{-1} creste cu cresterea oxidului de argint ceea ce indica o crestere a vibratiilor legaturilor P-O-P in structura acestor sticle. De asemenea pentru $x>1\%$ mol Ag_2O intensitatea benzilor corespunzatoare vibratiilor legaturilor duble P=O ($\sim 1280\text{ cm}^{-1}$ si $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$) descreste cu adaugarea oxidului de argint, acesta din urma determina ruperea legaturilor existent initial in matrice si formarea de noi legaturi P-O-P.

Tabelul 4.2. Atribuirea benzilor vibrationale din spectrele IR ale sticlelor din sistemul $xAg_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ cu $0 \leq x \leq 5\%$ mol

Nr. de unda [cm ⁻¹]	Atribuirea benzilor
366-455	vibratii de deformare ale legaturilor $\delta(\text{P-O})$
470-525	vibratii de deformare ale legaturilor $\delta(\text{O=P-O})$
545-565	vibratii de deformare ale fosforului punctat $\delta(\text{O-P-O})$ al structurii de tipul Q^1
685-715	vibratii de intindere ale legaturilor covalente dintre un oxigen nepunctat si ionul de calciu (P-O-Ca)
763-781	vibratii simetrice de intindere ale (P-O-P) in inele (Q^3)
875-897	vibratii asimetrice de intindere ale legaturilor (P-O-P) unite cu lanturi liniare metafosfatice (Q^2)
924-966	vibratii asimetrice de intindere ale legaturilor (P-O-P) unite cu inele metafosfatice mari (Q^2)
1001-1071	vibratii asimetrice de intindere ale legaturilor (P-O-P) unite cu inele metafosfatice mici ca si ciclotrifosfatii sau inele mai mici (Q^2)
1091-1133	vibratii asimetrice de intindere ale gruparilor PO_2^-
1157-1183	gruparile fosfatice terminale PO_3^{2-}
1279-1312	vibratii asimetrice de intindere ale legaturilor (P=O)
1402-1454	vibratii simetrice de intindere ale legaturilor (P=O)

4.1.3. Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ prin efect Raman

Spectrele Raman ale sticlelor din acest sistem sunt prezentate in figura 4.5. Benzile Raman prezente in aceste spectre Raman si atribuirea acestora se afla in tabelul 4.3. Se poate observa ca intensitatea acestor benzi Raman corespunzatoare sistemului $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $0 \leq x \leq 5$ % mol, scade vizibil cu cresterea continutului de Ag_2O .

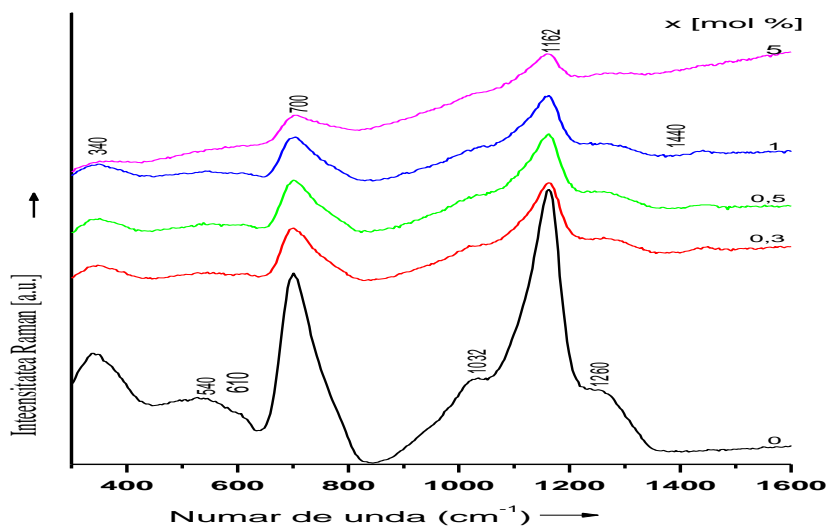


Figura 4.5 Spectrele Raman experimentale ale sticlelor din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $0 \leq x \leq 5$ % mol

Datorita faptului ca majoritatea acestor benzi din spectrele Raman ale sticlelor din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $0 \leq x \leq 5$ %mol sunt largi si asimetrice, prezentând anumiți umeri a fost necesara deconvolutia spectrelor Raman experimentale.

ν (cm ⁻¹)	Atribuirea benzilor
340 - 400	vibrații de bending în rețeaua P-O-P și vibrații simetrice
520 - 610	vibrații de stretching ale lanțurilor P-O-P,
700 - 760	vibrații simetrice de stretching în lanțurile P-O-P
970 - 1050	vibrații simetrice de stretching ale grupurilor PO_3^{2-}
1090 - 1160	vibrații de stretching ale grupurilor PO_2^-
~ 1260	vibrații asimetrice de stretching ale grupurilor PO_2^- și vibrații ale legăturii duble P=O

Tabelul 4.3 Benziile Raman obtinute si atribuirea lor pentru sticle din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $0 \leq x \leq 5$ % mol

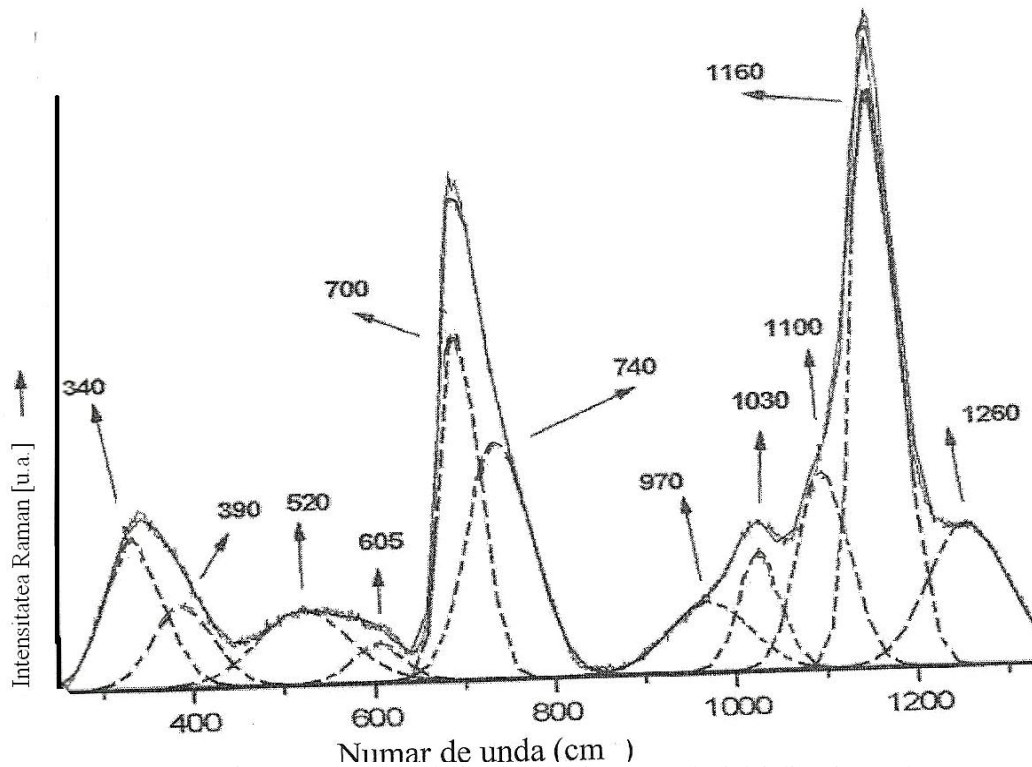


Figura 4.5 Deconvolutia spectrului Raman al sticlei din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $x=0.3$ %mol, unde — reprezinta contributia la spectrul simulate, — reprezinta datele experimentale, - - - reprezinta componentele benzilor simulate

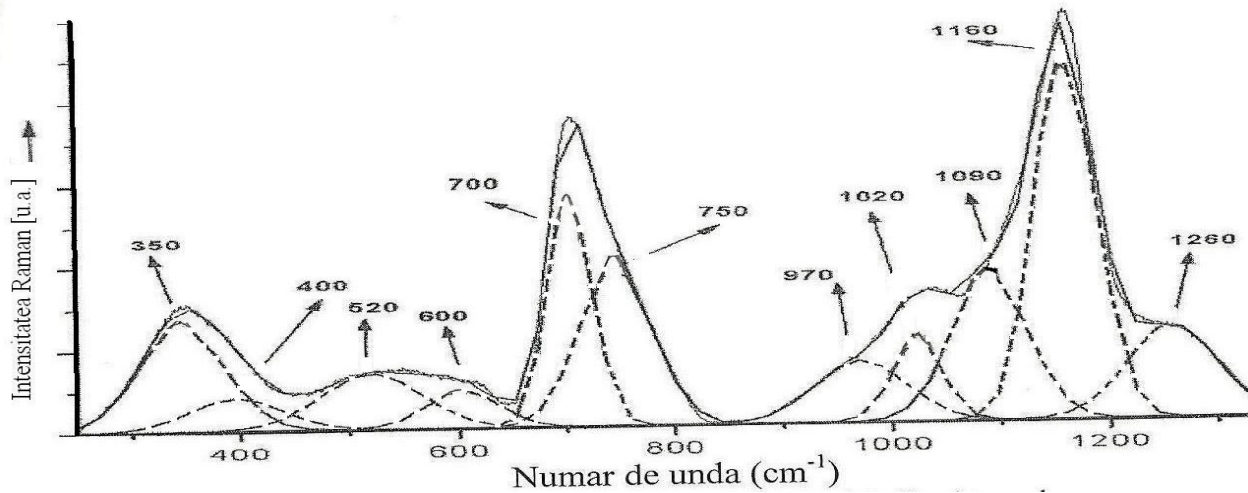


Figura 4.6 Deconvolutia spectrului Raman a sticlei din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $x=1$ %mol, unde — reprezinta contributia la spectrul simulate, — reprezinta datele experimentale, - - - reprezinta componentele benzilor simulate

4.2. Caracteristici structurale ale sticlelor ternare $xK_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$

4.2.1. Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $xK_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ folosind difractia prin raze X

In figura 4.7 sunt prezentate difractogramele de raze X obtinute pentru sticlele din sistemul $xK_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ cu $0 \leq x \leq 50$ %mol. Difractogramele sunt pozitionate ordonat in ordinea concentratiilor astfel incat sa se poata observa daca apar modificari in matricea $[P_2O_5 \cdot CaO]$ prin introducerea graduala a K_2O .

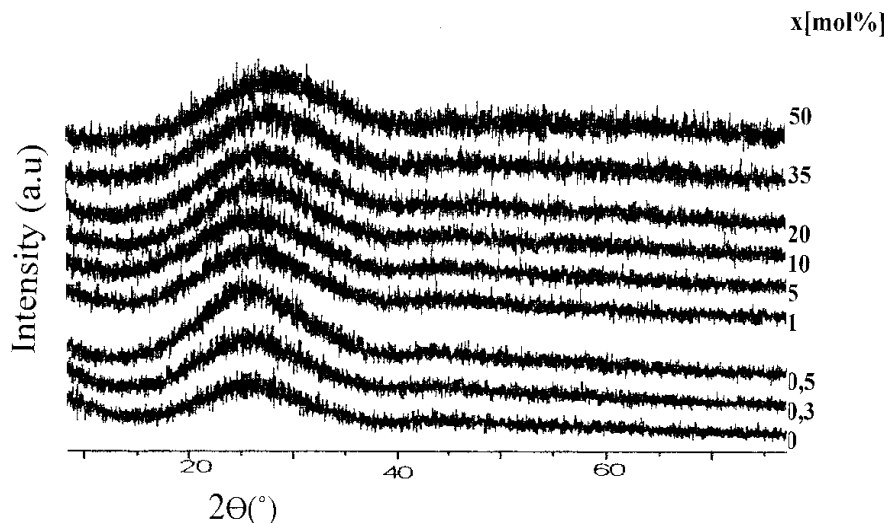


Figura 4.7 Difractograme de raze X ale sticlelor din sistemul $xK_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ cu $0 \leq x \leq 50$ %mol

Difractogramele de raze X ale sticlelor din sistemul $xK_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ cu $0 \leq x \leq 50$ %mol investigate constau din maxime largi tipice sistemelor vitroase. Nu a fost evidentiata nici o linie caracteristica pentru fazele cristaline la sticlele preparate in acest domeniu de concentratii si nesupuse nici unui tratament.

4.2.2. Rezultate obtinute prin analiza termica diferentiala ale sticlelor

din sistemul $xK_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$

Pentru sticlele din sistemul $xK_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ cu $x=0$; 5 și 20%mol curbele ATD și ATG sunt prezentate in figura 4.8. Efectul endotermic pentru probele studiate il gasim la aproximativ $645^\circ C$ ($x=0$ %mol) $637^\circ C$ ($x=1$ %mol) și $626^\circ C$ ($x=3$ %mol), corespunde fazei de început a topirii și indica temperatura de înmuiere a sticlelor studiate, T_m . Temperatura de tranzitie vitroasa (T_g) a sticlelor studiate scade o data cu cresterea continutului de K_2O ; T_g scade de la $296^\circ C$, in cazul matricii, la $270^\circ C$ pentru $x=5$ %mol K_2O și la $200^\circ C$ la $x=20$ %mol.

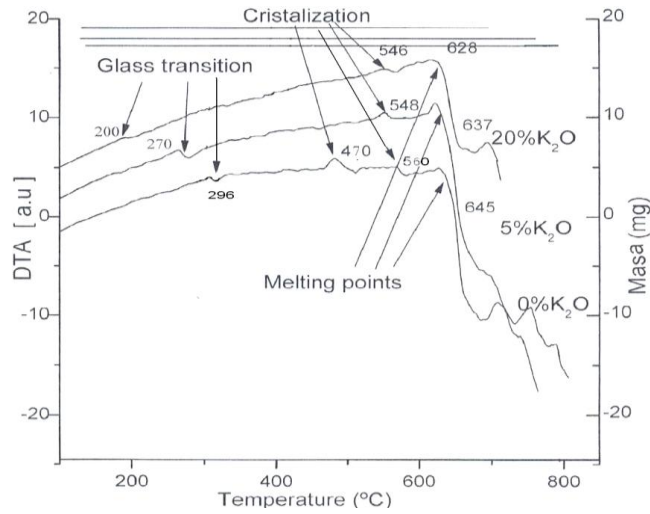


Figura 4.8 Curbele ADT și ATG pentru sticlele din sistemul $xK_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ cu $x=0$; 5 și 20%mol

4.2.2. Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $xK_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ folosind absorbția în IR

Spectrele FT-IR ale sticlelor din sistemul $xK_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ cu $0 \leq x \leq 50$ %mol sunt prezentate în figura 4.9.

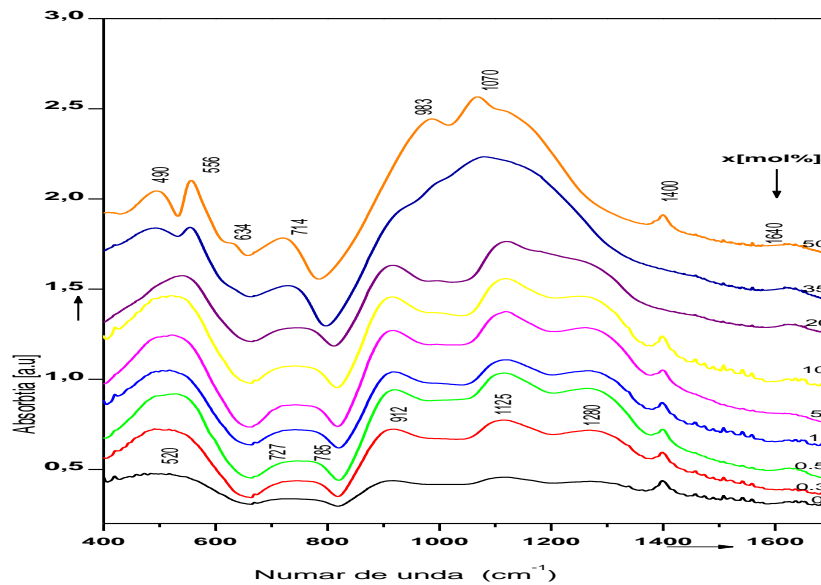


Figura 4.9 Spectrele FT-IR ale sticlelor din sistemul $xK_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ cu $0 \leq x \leq 50$ mol%

Table 4.4 Benzile absorbție FT-IR și atribuirea lor pentru sticel din sistemul



ν (cm^{-1})	Atribuirea
~490	Vibrații simetrice și asimetrice de deformare ale PO_4^{3-}
~520	Vibrații fundamentate de deformare ale O=P-O
~556	Vibrații simetrice și asimetrice de deformare ale tetraedrelor PO_4^{3-}
~714	Vibrații asimetrice de întindere ale legăturilor P-O-P
~740	Vibrații de întindere ale legăturilor P-O-P asociate cu unitățile Q^2
~912	Vibrații asimetrice de întindere a legăturilor P-O-P
~983	Vibrații simetrice de deformare ale ionilor PO_4^{3-}
~1070	
~1125	Vibrații asimetrice și simetrice de întindere ale PO_3^{2-} (Q^1)
~1270	Vibrații de întindere ale legăturilor duble P=O din grupurile Q^2
~1400	Vibrații de întindere ale legăturilor P-O combinate cu modurile de vibrație ale rețelei
~1640	Vibrații de deformare ale legăturilor molecule H_2O

4.2.3. Studiile comparative ale sticlelor din sistemul

$x\text{K}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ prin efect Raman

Spectrele Raman corespunzătoare probelor din sistemul $x\text{K}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$, $0 \leq x \leq 50\text{mol}\%$ sunt prezentate în figura 4.10.

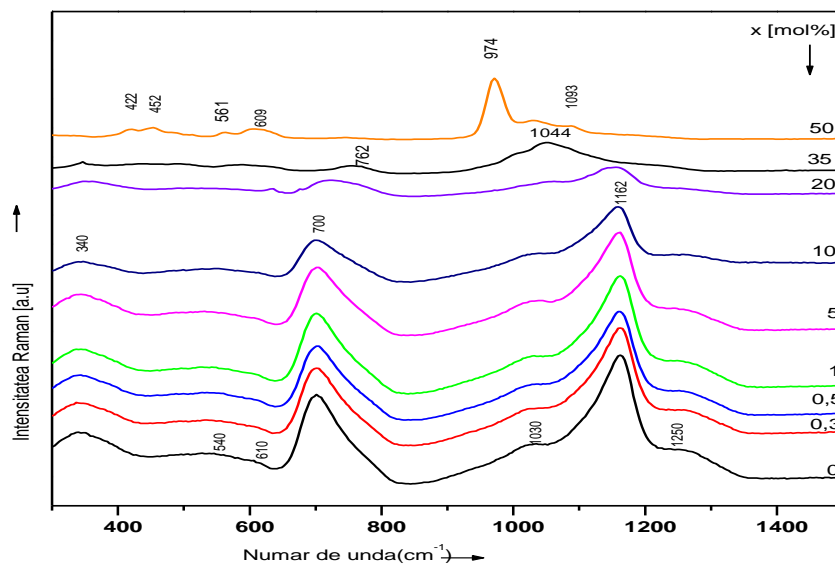


Fig. 4.10 Spectre Raman ale sticlelor din sistemul $x\text{K}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$, $0 \leq x \leq 50\text{mol}\%$.

Intensitatea benzii puternice de la $\sim 1160 \text{ cm}^{-1}$ descreste cu cresterea oxidului de potasiu si aproape dispare la $x=35\text{mol}\%$. Comportament similar prezinta si banda de la $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$. Aceste scimbari sunt insotite de aparitia unor noi benzi la $\sim 1044 \text{ cm}^{-1}$ si $\sim 762 \text{ cm}^{-1}$ atribuite vibratiilor simetrice de intindere (PO_3^{2-}) (Q^1) si vibratiilor simetrice de deformare P-O-P (Q^1) [8, 26-29].

Tabelul 4.5 Benzile Raman corespunzatoare sticlelor din sistemul

$x\text{K}_2\text{O}\cdot(100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$ $0\leq x\leq 50\text{mol}\%$ si atribuirea lor.

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Atribuirea
$\sim 340, \sim 452$	Vibratii de deformare ale lanturilor O-P-O
~ 422	Vibratii de deformare ale legaturilor O-P-O din unitatile Q^0
~ 540	Vibratii simmetrice de intindere ale legaturilor P-O- si vibratiilor de deformare O-P-O
$\sim 561, \sim 609$	Vibratii simmetrice de deformare ale legaturilor P-O-
~ 700	Vibratii asimetrice de deformare ale legaturilor P-O-P din unitatile structural Q^2 si Q^1
~ 762	Vibratii simetrice ale legaturilor P-O-P din unitatile Q^1
~ 974	Vibratii simetrica de deformare ale legaturilor P-O din PO_4^{3-} (Q^0) Vibratii ala legaturilor K-O
~ 1030	Grupuri P_2O_7 ; $\gamma_s(\text{PO}_3^{2-})$
~ 1044	Vibratii simetrice de deformare ale $(\text{PO}_3)^{2-}$ (Q^1)
~ 1093	Vibratii asimetrice ale gruparilor $(\text{PO}_3)^{2-}$ de la sfarsitul lanturilor fosfatice
~ 1162	Vibratii simetrice si asimetrice de deformare ale gruparilor $(\text{PO}_2)^-$ din unitatile Q^2
~ 1250	Vibratii ale legaturilor P=O existente in unitatile Q^2

4.3 Caracteristici structurale ale sticlelor ternare $x\text{Au}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$

4.3.1. Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $x\text{Au}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$ folosind difractia prin raze X

In figura 4.11 sunt prezentate difractogramele de raze X obtinute pentru sticlele din sistemul $x\text{Au}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$ cu $0\leq x\leq 3\text{ mol}\%$.

Difractogramele probelor investigate prezinta maxime largi tipice sistemelor vitroase. Nu a fost evidentiata nici o linie caracteristica pentru fazele cristaline la probele preparate si nesupuse nici unui tratament.

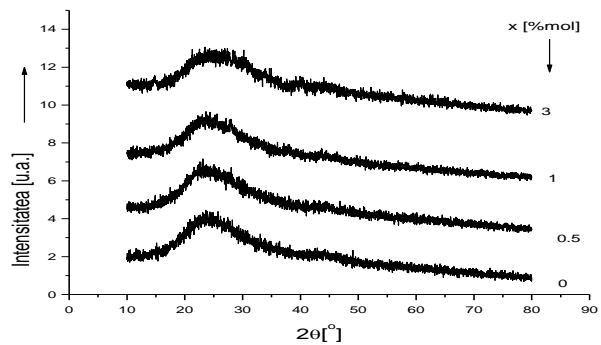


Figura 4.11 Difractogramene de raze X ale sticlelor din sistemul $x\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$

4.3.2. Rezultate obtinute prin analiza termica diferentiala ale sticlelor din sistemul $x\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$

Pentru sticlele din sistemul $x\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $x=0; 1$ și 3% mol curbele ATD și ATG sunt prezentate in figura 4.12. Din curbele ATD s-au determinat:

Temperaturile de tranzitie (T_g) : 301°C pentru $x=1\%$ mol si 303°C pentru $x=3\%$ mol;

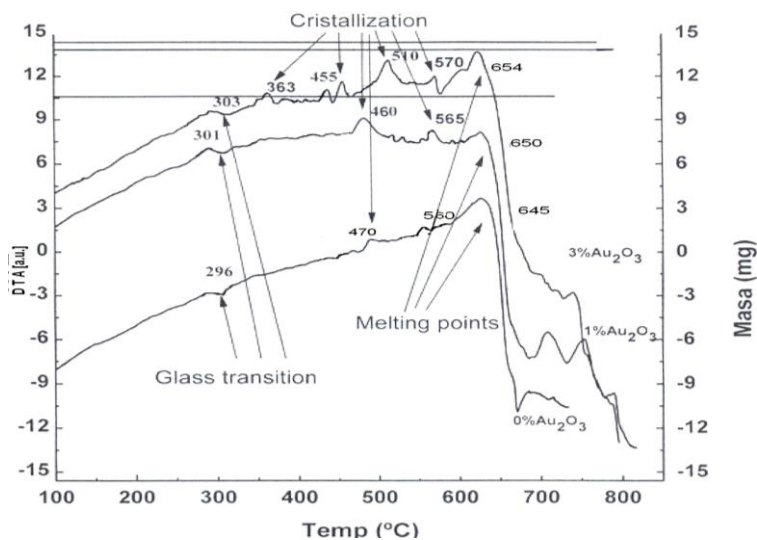


Figura 4.12 Curbele ADT și ATG ale sticlelor din sistemul

$x\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $x=0; 1$ și 3% mol

Temperature de cristalizare (T_c): $460^\circ\text{C}; 565^\circ\text{C}$ pentru $x=1\%$ mol ; $363^\circ\text{C}; 455^\circ\text{C}; 510^\circ\text{C}$; si 570°C pentru $x=3\%$ mol;

Temperatura de înmuiere(T_m): 650°C pentru $x=1\%$ mol; 654°C pentru $x=3\%$ mol.

Temperaturile de cristalizare de la 455°C, 460°C si 470°C indica prezenta formelor hexagonale cristaline P_2O_5 , iar cele de la 560°C, 565°C si 565°C indica formarea stariilor cristaline ortorombice P_2O_5 .

4.3.3. Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $xAu_2O_3 \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ folosind absorbtia in IR

Spectrele de absorbtie in infrarosu obtinute pentru sticlele din sistemul $Au_2O_3 \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ cu $0 \leq x \leq 3\%$ mol% sunt prezentate in figura 4.13.

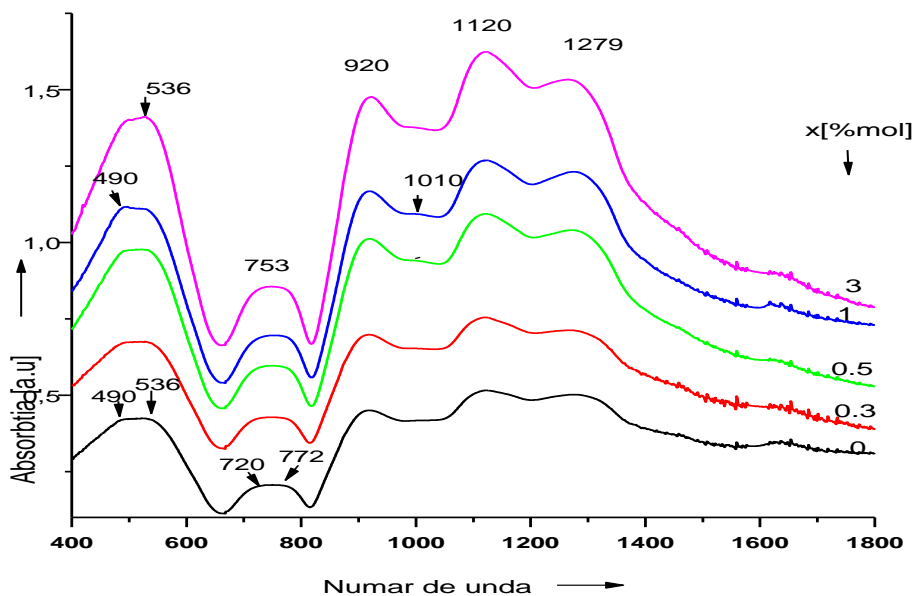
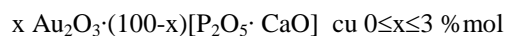


Figura 4.13 Spectrele experimentale FT-IR ale sticlelor din sistemul



Atribuirea benzilor de absorbtie in IR ale sticlelor din acest sistem s-a facut pe baza literaturii de specialitate si este prezentata in tabelul 4.6 [30-35,50].

Analiza spectrelor IR experimentale evidentiaza pentru tot domeniul compozitional al sticlelor preparate din sistem: o banda larga la aproximativ 500 cm^{-1} ce acopera alte doua benzi componente $\sim 495 \text{ cm}^{-1}$ si $\sim 536 \text{ cm}^{-1}$ care se evidentiaza mai clar cu cresterea continutului de oxid de aur.

Tabelul 4.6 Benziile de absorbie in infrarosu si atribuirea lor pentru sticle din sistemul $x\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $0 \leq x \leq 3$ % mol

Nr. de unda [cm ⁻¹]	Atribuirea benzilor
366-455	vibratii de deformare ale legaturilor $\delta(\text{P-O})$
470-525	vibratii de deformare ale legaturilor $\delta(\text{O=P-O})$
545-565	vibratii de deformare ale fosforului puntat $\delta(\text{O-P-O})$ al structurii de tipul Q^1
685-715	vibratii de intindere ale legaturilor covalente dintre un oxigen nepuntat si ionul de calciu (P-O-Ca)
763-781	vibratii simetrice de intindere ale (P-O-P) in inele (Q^3)
875-897	vibratii asimetrice de intindere ale legaturilor (P-O-P) unite cu lanturi liniare metafosfatice (Q^2)
924-966	vibratii asimetrice de intindere ale legaturilor (P-O-P) unite cu inele metafosfatice mari (Q^2)
1001-1071	vibratii asimetrice de intindere ale legaturilor (P-O-P) unite cu inele metafosfatice mici ca si ciclotrifosfatii sau inele mai mici (Q^2)
1091-1133	vibratii asimetrice de intindere ale gruparilor PO_2^-
1157-1183	gruparile fosfatice terminale PO_3^{2-}
1279-1312	vibratii asimetrice de intindere ale legaturilor (P=O)
1402-1454	vibratii simetrice de intindere ale legaturilor (P=O)

4.3.3. Studiile comparative ale sticlelor din sistemul $x\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ prin efect Raman

Figura 4.15 prezinta spectrele Raman obtinute pentru sticlele din sistemul $x\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $0 \leq x \leq 3$ % mol. Aceste spectre Raman prezinta cele 6 benzi caracteristice matricei $[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$: $\sim 334 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 534 \text{ cm}^{-1}$, 611 cm^{-1} , 706 cm^{-1} , 1019 cm^{-1} si $\sim 1255 \text{ cm}^{-1}$. Aceste benzi sunt prezente in toate liniile spectrale, acest lucru fiind explicat prin continutul mic de oxid de aur, pâna la 3%mol, comparative cu cel al matricei $[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ de peste 97% mol.

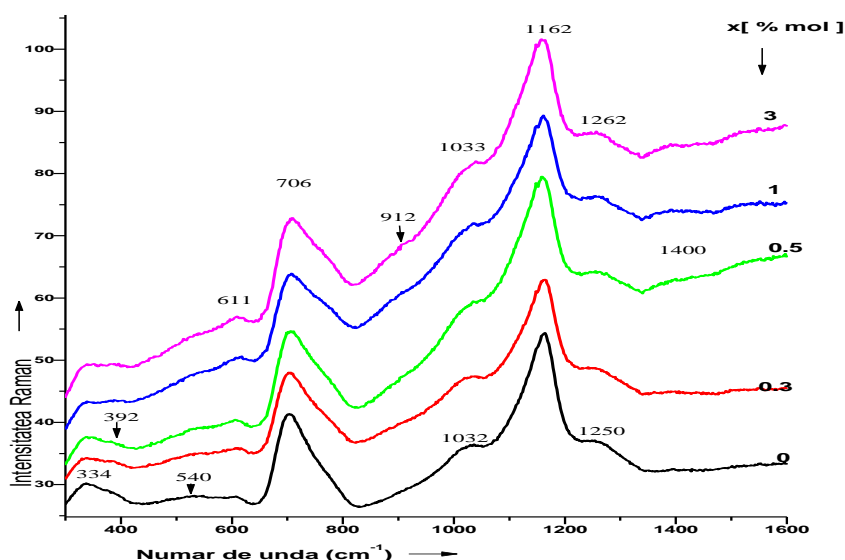


Figura 4.15 Spectrele Raman ale sticlelor din sistemul $x\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $0 \leq x \leq 3$ % mol

4.4. Rezultatele obtinute in urma imersarii sticlelor studiate in lichid uman simulat

In ultima vreme sunt intens studiate sticlele pe bază de calciu datorită faptului ca ele pot fi bioactive. Sticlele cu o mare cantitate de calciu au proprietatea de a se lega pe os rezultând astfel materiale adaptabile pentru inlocuirea totală sau partiala a unor oase sau tesuturi [1-7].

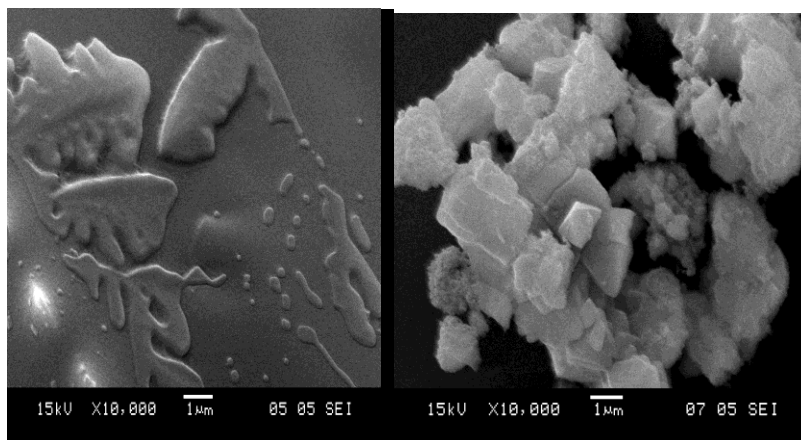


Figura 4.16 Imagini SEM de pe sticla pentru matricea sistemului $[P_2O_5 \cdot CaO]$ înainte și după imersare în fluid uman simulat timp de 28 de zile

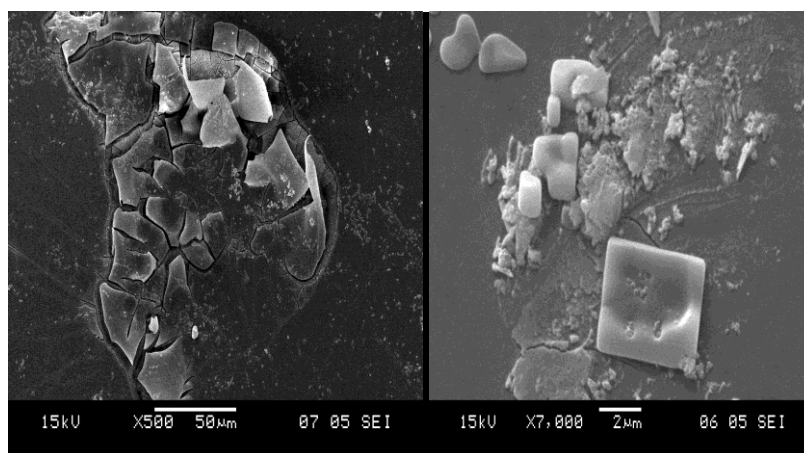


Figura 4.17 Imagini SEM pentru probele de sticla din sistemul $xAg_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ cu $x=0.5$ și 1%mol ;

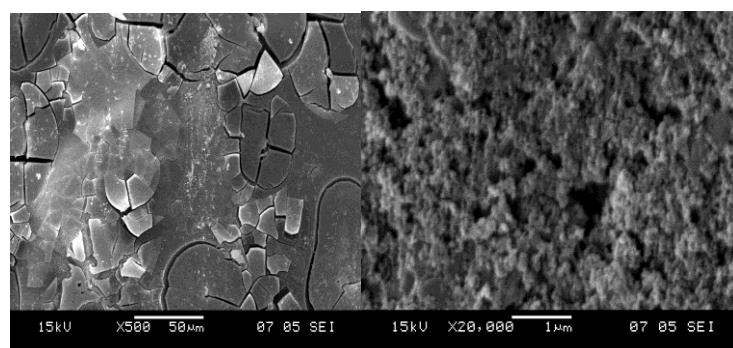


Figura 4.18 Imagini SEM pentru probe de sistemul

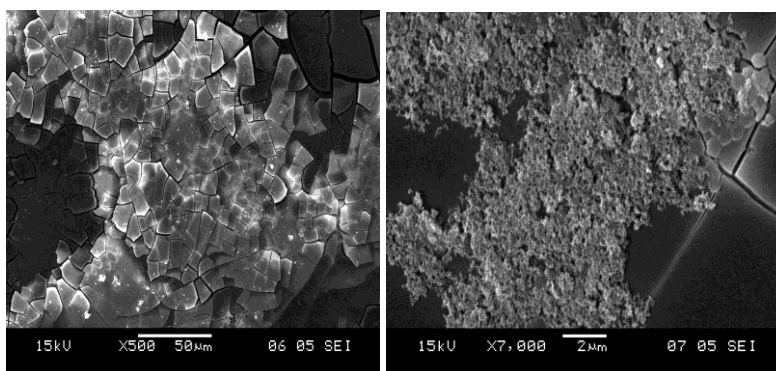
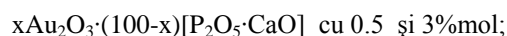


Figura 4.19 Imagini SEM pentru probele de sticla din sistemul



La probele mojarate și introdu-se timp de 28 de zile in lichid uman simulatla 37°C, s-au facut și masuratori de difractie prin raze X pentru a determina natura formatiunilor noi aparute la suprafata probelor dupa mentinerea acestora in fluid biologic uman. Masuratorile de raze X au fost efectuate dupa 28 de zile, iar difractograma prezentata in figura 4.20 confirma prin prezenta maximelor cristaline existenta hidroxiapatitei, carbonatului de calciu și calciu in stare cristalina la suprafata sticlelor studiate

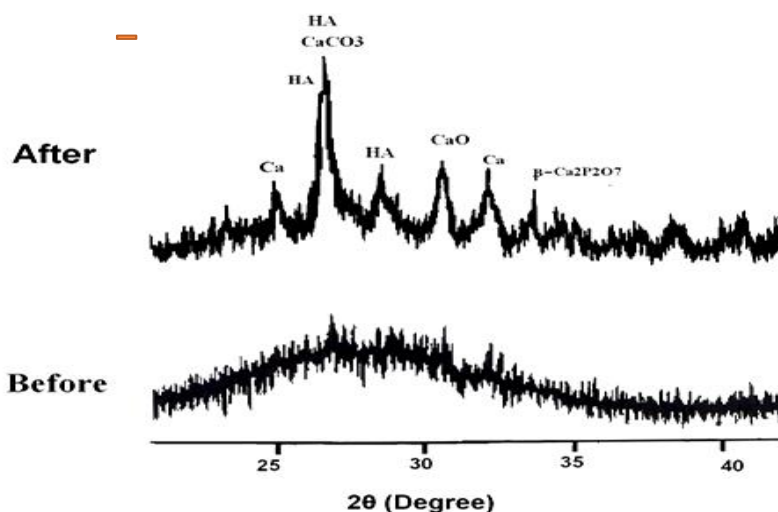


Figura 4.20 Difractograme de raze X obtinute dupa imersarea probei mojarate $1Ag_2O \cdot 99[P_2O_5 \cdot CaO]$ in fluid uman simulat timp de 28 de zile

Stratul de hidroxiapatita (HA) formeaza o interfata de legatura a materialului implantat cu tesutul osos [34-35, 43-46]. Faza de HA astfel formata este echivalenta chimic și structural cu faza minerala a tesutului osos, aceasta este responsabila pentru formarea legaturii interfaciale.

Tabelul 4.7 Concentratia ionilor din SBF si plasma umana [34-35]

Ion	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5
Bl ood plasma	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5

Prezenta hidroxiapatitei la suprafata probelor de sticla dupa introducerea intr-un fluid, a carui compozitie este asemanatoare cu a plasmii umane este un prim indiciu a bioactivitatii acestor sticle fosfocalcice studiate.

4.5. Rezultatele obtinute in urma testelor antibacteriene ale sticlelor studiate

In prima etapa s-au studiat bucati de sticla (Fig.4.23) si pulbera foarte fina obtinuta prin mojararea acelorasi probe, preparate la fiecare sistem, apoi, unde s-au obtinut rezultate pozitive s-au continuat testele. Testele urmatoare au urmarit determinarea caracterului antibacterian nu numai a probelor preparate ci si a lichidului, apa distilata, in care acestea au fost introduse pentru 72 de ore.

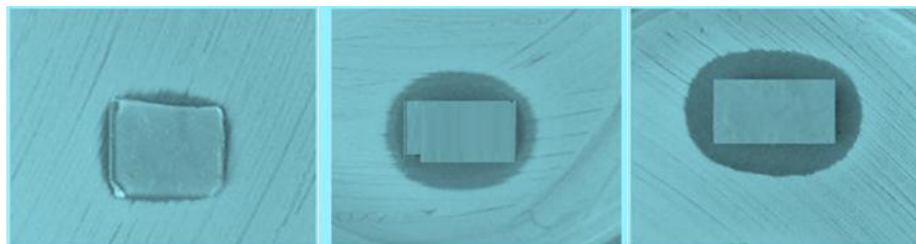


Figura 4.23 Bucati de sticla, din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O}(100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\text{CaO}]$ cu $x=0.5$; 1 și 5%mol asezate pe medii bacteriene cu Salmonella

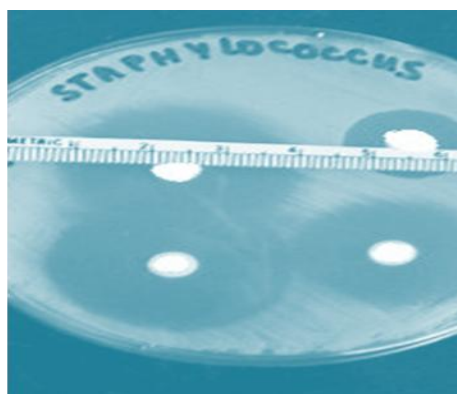


Fig 4.24 Determinarea razelor de inhibitie pentru medii cu Staphylococcus pentru probe mojarate cu concentratia $x=0,3\%$ mol (dreapta sus), $0,5\%$ mol (dreapta jos) și 5% mol (probele din stanga) de Ag_2O

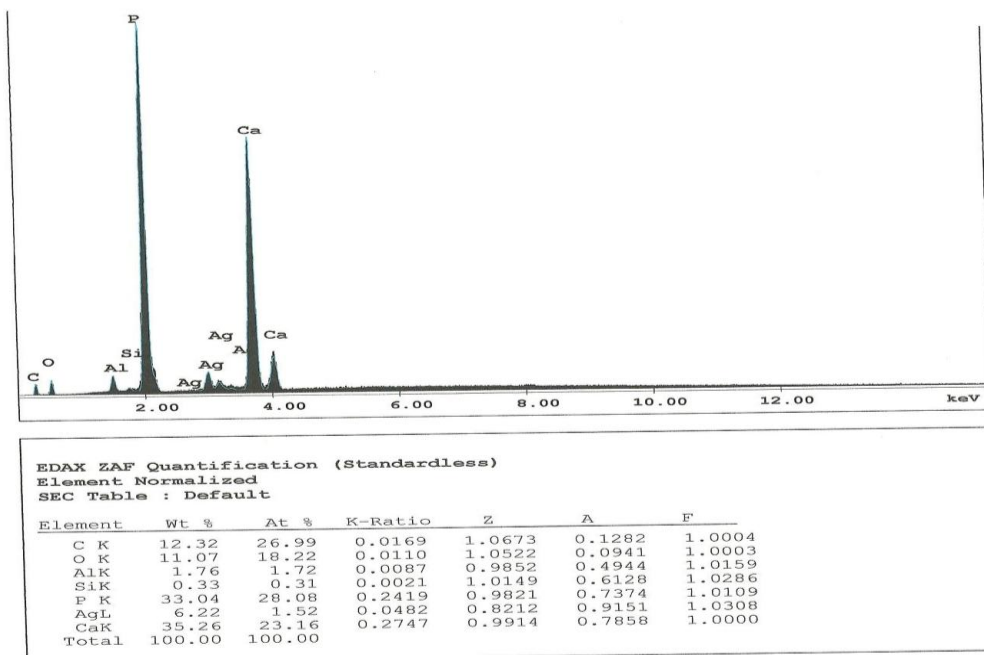


Figura 4.25 b) Spectrul EDX al probei mojarate 5Ag₂O·95 [P₂O₅·CaO]

Figura 4.27 și figura 4.28 prezinta rezultatul testelor antibacteriene pe probe din toata sfera de compozitie studiate in aceasta teza pentru mediu bacterian continand Salmonella si Staphylococcus. Se observa din figurile 4.27 și 4.28 clar prezenta zonei de inhibitie la unele probe (probele cu numerele: 7; 9; 10; 11; 12; 18), pentru acestea se vor continua testele. Cum era de asteptat zona de inhibitie s-a observant intr-un timp mai scurt comparativ cu experimentul de mai sus in care au fost testate bucati de sticla compacta. In urma mojararii sticlurilor se formeaza formatiuni vitroase mai mici si ca urmare ionii de argint de la suprafata acestora parasesc mai rapid sticlele in compozitia carora se gasesc.

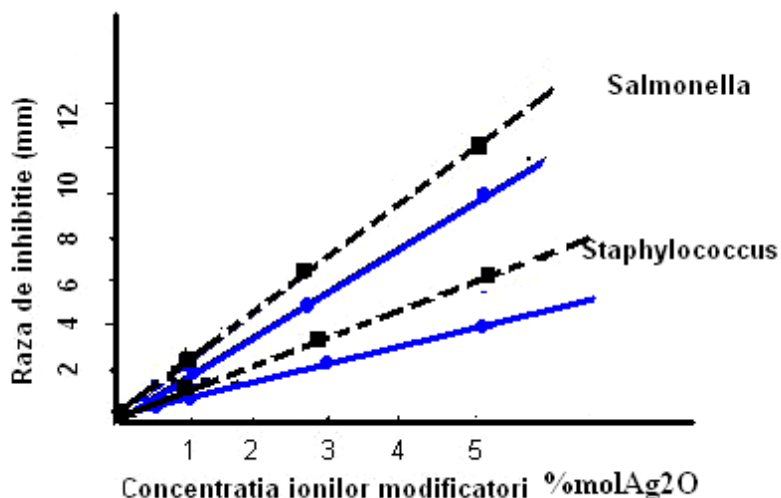


Figura 4.26 Dependenta dintre raza de inhibitie si concentratia oxidului de argint din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$, ----- pentru probe mojarate, — pentru probe de sticla



Figura 4.27 Probe mojarate apartinand sticlelor din sistemele studiate asezate pe mediu bacterian cu Staphylococcus



Figura 4.28 Probe mojarate apartinand sticlelor din sistemele studiate asezate pe mediu bacterian cu Salmonella

9- este proba $0,3\text{Ag}_2\text{O}\cdot 99,7[\text{P}_2\text{O}_5\cdot \text{CaO}]$;

10- este proba $0,5\text{Ag}_2\text{O}\cdot 99,5\text{P}_2\text{O}_5\cdot \text{CaO}]$;

11 - este proba $1\text{Ag}_2\text{O}\cdot 99[\text{P}_2\text{O}_5\cdot \text{CaO}]$;

12 - este proba $5\text{Ag}_2\text{O}\cdot 95\cdot [\text{P}_2\text{O}_5\cdot \text{CaO}]$.

De asemenea testele efectuate cu apa distilata, in care au fost introduse probe, ce contin oxid de argint, mojarate au prezentat in jurul picaturii, asezate pe medii de Salmonella si Staphylococcus, zone de inhibitie in jurul lor (Fig.4.29).



Figura 2.29 Picaturi de lichid, in care a fost introdusa sticla mojarata, pe mediu ce contine Salmonella

Imaginile SEM au arata ca numarul bacteriilor este mic in zona de inhibitie in timp ce inafara acestor zone bacteriile au crescut si au continuat sa se inmulteasca [51-53].

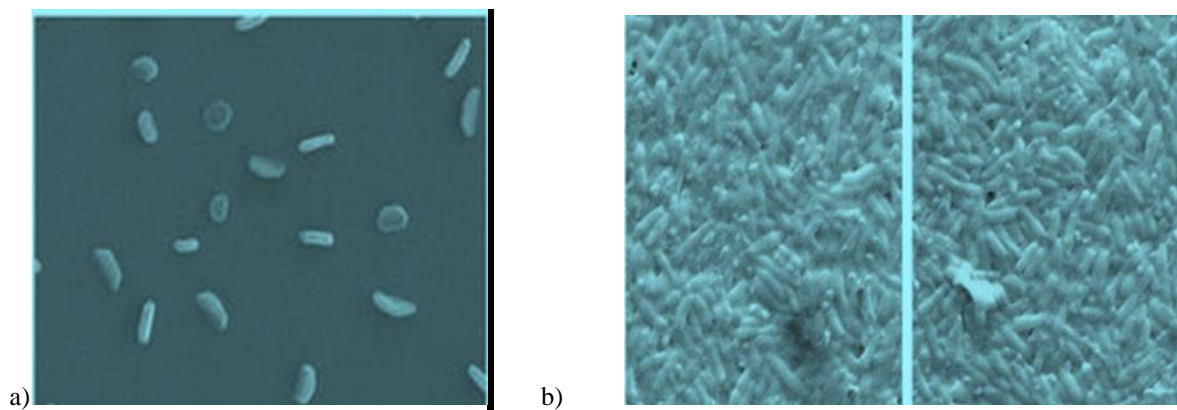


Figura 4.30 Imagini SEM a) din zona de inhibitie și b) din afara zonei de inhibitie

In concluzie s-a demonstrat caracterul antibacterian al sticlelor calcofosfatice din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\cdot \text{CaO}]$ ce contin oxid de argint de la 0,3 la 5% mol. Aceasta se datoreaza ionilor de argint aflati la suprafata si care dupa un timp parasesc suprafata probelor si ajung cat mai aproape de bacteri impiedicand inmultirea lor.

Bibliografie selectivă

- [I.38] I. D. Xynos, A. I. Edgar, L. D. K. Buttery, L. L. Hench, J. M. Polak, J. Biomed. Mater. Res, 55, 151 (2001)
- [I.39] L. L. Hench, D. E. Day, W. Holand, V. M. Rheinberger, Glass and Medicine, Int. J. Appl. Glass Sci; 1:104, (2010)
- [I.40] J. K. Bibby, N. L. Bubb, D. J. Wood, P. M. Mummery, J Mater Sci: Mater. Med; 16:379, (2005).
- [1] E. Lippama, M. Magi, A. Samoson, G. Enghelhardt, A. R. Grimmer, J. Am. Chem. Soc., 102, 4889 (1980)
- [2] J.R. Van Wazer, Phosphorus and its Compounds, Interscience Publishers Ltd.London, 1958
- [3] Y. M. Moustafa , K. E.Egili , J. Non-Cryst. Solids, 240, 144 (2003)
- [IV.4] R. Ciceo Lucacel, I. Ardelean, **A. Regos**, Fifth General Conference of the Balkan Physical Union BPU5, August 25-29, 2003, Book of abstracts,p.112
- [IV.5] J. M. Arzeian and C. A. Hogarth , J. Mater. Sci., 26 (19), 5353 (1991)
- [IV.6] M. A. Salim, G. D. Khattak, P. S. Fodor, L. E. Wenger, J. Non-Cryst. Solids, 299, 185 (2001)
- [IV.13] J. Sun, Li Yongsheng, Liang Li, W. Zhao, Lei Li, J. Gao, M.Ruan, J.Shi, J. Non-Cryst. Solids, 354, 3799 (2008)
- [IV.16] N.Vedeanu, O. Cozar, I. Ardelean, S. Filip, J. Optoelectron. Adv. Mat., 8, 1135 (2006)
- [IV.17] D. Di Martino, L.F. Santos, A.C. Marques, R.M. Almeida, J. Non-Cryst. Solids, 293, 349 (2001)
- [IV.21] R. Ciceo Lucacel, A.O.Hulpus, V. Simion, I. Ardelean, J. Non-Cryst. Solids, 355, 425 (2009)
- [IV.22] J. Garbarczyk, P. Machowski, M. Wasincioneck, L.Tykars, R.Bacewicz, A.Aleksiejuk, Sol. State Ionics, 136, 1077 (2000)
- [IV.23] M. A. Karakassides, A. Saranti , I. Koutselas, J. Non-Cryst. Solids, 347, 69 (2004)
- [IV.24] G. Le Ssaout, P. Simon, F. Fayon, A. Blin, Y. Vaills, J. Raman Spectrosc., 33, 740 (2002)
- [IV.46] **A. Regos** R. Ciceo Lucacel and I. Ardelean, J. Mater. Sci., 46, 22, p. 7313 (2011)
- [IV.48] P. Dibrov *et al.* Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 46, 8, 2668 (2002)
- [IV.49] R.Cooper, A. Review of the Evidence for the use of Topical Antimicrobial Agents in Wound Care, World Wide Wounds, 2004
- [IV.50] **A. Regos**, I. Ardelean, J. Mol. Struct., 1006, 1, p. 312 (2011)

Concluzii selective

●S-au preparat sticle din sistemele $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$; $x\text{K}_2\text{O} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$; $x\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$

●Pentru un studiu comparativ al structurii acestor sticle probele au fost preparate in aceleasi conditii (cuptor, creuzete, temperaturile de echilibru la topire și durata topirii).

●Din studiile structurale ale sticlelor din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$ s-au evidentiat urmatoarele rezultate mai importante:

1. Difractogramele probelor din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$ au arata ca pîna la 5%mol acestea se obțin in stare vitroasa. Se observa ca o data cu cresterea continutului de Ag_2O in probe primul maxim de difractie se deplaseaza spre unghiuri mai mari, ceea ce semnifica ca in aceste sticle distanta interatomica medie scade.
2. Din analiza termica diferentia s-a constata ca in sistemul cu Ag_2O temperatura de tranzitie (T_g) creste cu cresterea continutului acestuia de la 295°C (0%mol Ag_2O) la 299°C (1%mol Ag_2O) la 303°C (3%mol Ag_2O). Totodata și temperatura de cristalizare (T_c) se modifica de la 470°C (500°C) $\rightarrow 560^\circ\text{C}$ (580°C) $\rightarrow 587^\circ\text{C}$ (586°C) semnificand cristalizarea a doua faze. De asemenea temperatura de inmuire la topire (T_m) creste cu cresterea continutului de oxid de argint de la 645°C (0%mol Ag_2O) $\rightarrow 648^\circ\text{C}$ (1%mol Ag_2O) $\rightarrow 655^\circ\text{C}$ (3%mol Ag_2O). In acelasi timp din curbele ATG rezulta ca masa nu variaza in domeniul de temperatura studiat, deci probele nu contin apa sau alte materiale volatile care s-ar evapora odata cu cresterea temperaturii.
3. Din studiul spectrelor de absorbtie in IR $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$ cu $0\leq x\leq 5$ %mol s-au evidentiat numai maxime specifice formatorului de retea vitroasa P_2O_5 , dar forma spectrelor se modifica o data cu cresterea continutului de oxid de argint in probe. Rezultatul deconvolutiei spectrului cu $x=5\%$ mol indica prezenta a 12 benzi in regiunea 400 si 1500cm^{-1} , care caracterizeaza absorbtile in IR ale diferitelor grupari fosfor-oxigen, a caror continut se modifica odata cu modificarea proportiilor atomilor de argint din probe.
4. Din studiul spectrelor Raman ale sticlelor din sistemul $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$ se poate remarca ca probele studiate prezinta numai benzi specifice diferitelor vibratii ale unitatilor fosfatice , a caror continut variaza o data cu cresterea continutului de Ag_2O , care determina dezordonarea structurii probelor, fapt ce rezulta din micsorarea si largirea benzilor Raman evidentiate experimental.
5. De remarcat ca toate benzile de absorbtie in IR si efect Raman au fost atribuite diferitelor vibratii ale legaturilor si gruparilor specifice fosforului, efectuându-se analiza acestora in functie de continutul de Ag_2O .

●Din studiile structurale ale sticlelor din sistemul $xK_2O \cdot (100-x)[P_2O_5 \cdot CaO]$ cu $0 \leq x \leq 50\%mol$ s-au evidentiat urmatoarele rezultate mai importante:

1. Difractogramele de raze X au evidentiat ca in acest caz probele au structura vitroasa pana la 50% mol K_2O .
2. Analiza termica diferentiaa efectuata pe sticlele din sistemul $xK_2O \cdot (100-x) [P_2O_5 \cdot CaO]$ a evidentiat micsorarea temperaturilor de tranzitie (T_g) cu cresterea continutului de K_2O și anume de la $295^\circ C$ (0% mol K_2O) la $270^\circ C$ (5% mol K_2O) la $200^\circ C$ (20% mol K_2O). Totodata se remarca ca in probele cu potasiu apare doar o singura temperatura de cristalizare la $548^\circ C$ (5% mol K_2O) si $546^\circ C$ (20% mol K_2O) evidentiind ca in aceste probe se formeaza o singura faza cristalina. De asemenea se remarca ca temperatura de inmuiere la topire (T_m) scade cu cresterea continutului de K_2O și anume la $645^\circ C$ (0% mol K_2O) \rightarrow $637^\circ C$ (5% mol K_2O) \rightarrow $626^\circ C$ (20% mol K_2O). Ca și in cazul sistemului cu Ag_2O masa probelor nu se modifica odata cu cresterea temperaturii.
3. Spectrele de absorbtie in IR indica prezenta diferitelor grupări fosfatice a caror concentratie variaza cu continutul de K_2O . Modificari mai importante se remarca la concentratii mai mari de 35% mol K_2O . Incepand cu aceasta concentratie se evidentiaza clar in domeniul $400-600\text{ cm}^{-1}$ doua noi benzi la $\sim 490\text{ cm}^{-1}$ și 596 cm^{-1} corespunzatoare formarii gruparilor ionice PO_4^{3-} și $P_2O_7^{4-}$ ca urmare a ruperii unor legaturi.
4. Studiul spectrelor Raman ale sticlelor din sistemul $xK_2O \cdot (100-x) [P_2O_5 \cdot CaO]$ a evidentiat ca apar modificari importante in functie de proportia de K_2O . Spectrele Raman indica ca cele mai dezordonate sticle se obțin pentru $x=20\%$ și 35% mol K_2O , la concentrati mari de K_2O , ultimul favorizeaza prezenta legaturilor O-P-O și a vibratiilor simetrice de intindere P-O, informatie evidentiata prin prezenta benzilor de la $\sim 452\text{ cm}^{-1}$ și $\sim 561\text{ cm}^{-1}$

●Din analiza structurala a sticlelor din sistemul $xAu_2O_3 \cdot (100-x) [P_2O_5 \cdot CaO]$ cu $0 \leq x \leq 3\%mol$ s-a stabilit ca:

1. Difractogramele de raze X au arata ca in acest caz probele au structura vitroasa pana la 3% mol Au_2O_3 .
2. Analiza termica diferentiaa a evidentiat ca adăugarea oxidului de aur la matricea $[P_2O_5 \cdot CaO]$ duce la cresterea temperaturilor de tranzitie (T_g) $296^\circ C$ (0% mol Au_2O_3) \rightarrow $301^\circ C$ (1% mol Au_2O_3) \rightarrow $303^\circ C$ (3% mol Au_2O_3). Temperatura de cristalizare(T_c) apare la $460^\circ C$ și $565^\circ C$ pentru (1% mol Au_2O_3) și la $360^\circ C$, $455^\circ C$, $510^\circ C$ și $570^\circ C$ (pentru 3% mol) ceea ce indica prezenta mai multor faze de cristalizare mai ales la 3% mol Au_2O_3 .

3. Temperatura de topire (T_m) se situeaza la 645°C ($0\% \text{ mol Au}_2\text{O}_3$) 650°C ($1\% \text{ mol Au}_2\text{O}_3$) și 654°C ($3\% \text{ mol Au}_2\text{O}_3$). Din aceste rezultate se remarca ca ionii de aur constituie un agent de cristalizare mai semnificativ decat ionii de argint și de potasiu. Nici la sticlele fosfatice din acest sistem nu s-a observat pierderi de masa cu cresterea temperaturii.
4. Studiile de absorbtie in IR ale sticlelor din sistemul $x\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot (100-x) [\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $0 \leq x \leq 3\% \text{ mol Au}_2\text{O}_3$ au evidentiat și in aceste probe apar numai legaturile și unitățile fosfatice care sunt specifice și matricii vitroase. Prin adăugarea de Au_2O_3 benzile se intensifica, dar nu apar alte noi. S-a studiat deconvolutia spectrului de absorbtie in IR pentru $3\% \text{ mol Au}_2\text{O}_3$.
5. Spectrele Raman ale sistemului studiat $x\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot (100-x) [\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ cu $0 \leq x \leq 3\% \text{ mol Au}_2\text{O}_3$ prezinta 6 benzi care caracterizeaza matricea vitroasa $[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$. Se poate remarca insa ca intensitatea benzilor Raman creste cu cresterea continutului de Au_2O_3 . Totusi din forma spectrelor rezulta ca prezenta ionilor de aur determina schimbari minore in rețeaua fosfatice a sticlelor studiate.

● In urma imersarii sticlelor studiate masive in lichid uman simulat pentru o perioada de 28 de zile la temperatura de 37°C , s-a urmarit formarea hidroxiapatitei pe suprafata lor. Efectul imersarii s-a urmarit cu ajutorul microscopiei electronice de baleaj, SEM. Imaginile SEM obtinute dupa 28 de zile prezinta exintenta unor noi formatiuni la suprafata probelor. Difractogramele de raze X efectuate pe probe de sticla mojarate dupa cele 28 de zile, au indicat prezenta structurilor cristaline corespunzatoare hidroxiapatitei, carbonatului de calciu și calciului. Prezenta hidroxiapatitei la suprafata probelor de sticla dupa introducerea intr-un fluid, a carui compozitie este asemanatoare cu a plasmii umane este un prim indiciu a bioactivitatii acestor materiale.

● Rezultatele obtinute in urma testelor antibacteriene ale sticlelor studiate (s-au efectuat teste cu bacteriile Salmonella și Staphilococcus) au arata ca bucatile de sticla ce au in compozitia lor Ag_2O sunt mai eficiente, aceasta crescand cu concentratia ionilor de argint. Probele cu continut de K_2O și Au_2O_3 nu blocheaza dezvoltarea bacteriilor și ca urmare nu duc la vindecarea infectiilor cu Salmonella sau Staphilococcus.

● De asemenea testele efectuate cu apa distilata, in care au fost introduse probe mojarate, ce contin oxid de argint, au prezentat in jurul picaturii, asezate pe medii de Salmonella si Staphylococcus, zone de inhibitie in jurul lor dupa un anumit timp.

● Studiile efectuate in teza de doctorat au evidentiat modificarile structurale care apar in matricea vitroasa $[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ odata cu introducerea oxizilor (Ag_2O , K_2O , Au_2O_3), comportarea acestora in vitro și caracterul antibacterian al probelor ce ioni de argint.