



UNIUNEA EUROPEANĂ



Instrumente Structurale
2014-2020

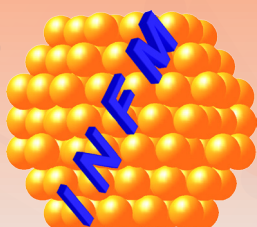
Proiect cofinanțat din Fondul European de Dezvoltare Regională
prin Programul Operațional Competitivitate 2014-2020

**ANALIZE FIZICO-CHIMICE, MATERIALE NANOSTRUCTURATE ȘI
DISPOZITIVE PENTRU APLICAȚII ÎN DOMENIUL FARMACEUTIC ȘI
MEDICAL DIN ROMÂNIA (AMD-FARMA-MED-RO)**

WORKSHOP

**Materialele nanostructurate și rolul lor în
domeniul farmaceutic și medical**

29 SEPTEMBRIE 2017



Programul Workshopului - 29 SEPTEMBRIE 2017

Materialele nanostructurate și rolul lor în domeniul farmaceutic și medical

8 ³⁰ - 9 ⁰⁰	Înregistrare
9 ⁰⁰ - 9 ¹⁰	Deschiderea workshopului - implementarea proiectului pentru transfer de cunoștințe "Analize fizico-chimice, materiale nanostructurate și dispozitive pentru aplicații în domeniul farmaceutic și medical din România" - Dr. Ionuț ENCULESCU
9 ¹⁰ - 9 ²⁵	Nanoparticule de oxizi de fier. Producere, caracterizare și aplicații în medicină și cataliză - Dr. Victor KUNCSEK
9 ²⁵ - 9 ⁴⁰	Nanostructuri de oxid de zinc cu aplicații farmaceutice și biomedicale - Dr. Marian SIMA
9 ⁴⁰ - 9 ⁵⁵	Titanatul de bariu ca material pentru aplicații biomedicale - Dr. Gheorghe ALDICA
9 ⁵⁵ - 10 ¹⁰	PAUZĂ DE CAFEA
10 ¹⁰ - 10 ²⁵	Luminofoari nanostructurați dopați cu pământuri rare pentru aplicații biomedicale - Dr. Mihai SECU
10 ²⁵ - 10 ⁴⁰	Caracterizarea microstructurală a nanoparticulelor de sulfură de zinc dopate cu ioni de tranziție pentru aplicații medicale - Dr. Leona C. NISTOR
10 ⁴⁰ - 10 ⁵⁵	Influența oxidului de titan și a siliciului asupra interacției exciton-fonon în semiconductorul de sulfură de cadmiu evidențiată prin spectroscopia Raman - Andreea NILĂ
10 ⁵⁵ - 11 ¹⁰	Investigații microstructurale prin microscopie electronică analitică de înaltă rezoluție asupra nanoparticulelor bimetalice - Dr. Cornel GHICA
11 ¹⁰ - 11 ²⁵	PAUZĂ DE CAFEA
11 ²⁵ - 11 ⁴⁰	Straturi de tip grafenă crescute pe zirco-titanat de plumb - Dr. Cristi M. TEODORESCU
11 ⁴⁰ - 11 ⁵⁵	Fotoluminescența compușilor pe bază de poli(para-fenilenvinilen) și oxid de grafenă în stare redusă - Mirela ILIE
11 ⁵⁵ - 12 ¹⁰	Spectroscopia Raman anti-Stokes - metoda de identificare a tipului de tub exterior al nanotuburilor de carbon cu mai mulți pereți - Adelina MATEA
12 ¹⁰ - 12 ²⁵	PAUZĂ DE CAFEA
12 ²⁵ - 12 ⁴⁰	Nanostructuri funcționale pentru aplicații biomedicale - Dr. Monica ENCULESCU
12 ⁴⁰ - 12 ⁵⁵	Compozite bazate pe nanotuburi de carbon și poli difenil amină- Dr. Mihaela BAIBARAC
12 ⁵⁵ - 13 ¹⁰	Compozite pe bază de hidroxiapatită și nanotuburi de carbon. Impactul asupra proprietăților structurale și biologice - Dr. Daniela PREDOI
13 ¹⁰ - 14 ¹⁰	PAUZĂ DE MASĂ
14 ¹⁰ - 15 ⁰⁰	Vizită la infrastructura de cercetare a INCDFM
15 ⁰⁰ - 16 ⁰⁰	Masă rotundă - Problemele tehnologice și experimentale ale întreprinderilor și potențiale soluții

Nanoparticule de oxizi de fier. Producere, caracterizare și aplicații în medicină și cataliză.

V. Kuncser, P. Palade, C. Comănescu, G. Schinteie, A. Kuncser, C. Bartha, N. Iacob

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Măgurele, România

Sistemele de nanopulberi pe bază de fier au constituit de-a lungul ultimilor ani subiecte de cercetare de interes, în special datorită numeroaselor aplicații în microelectronică, biomedicină și senzorică. Din multitudinea acestor sisteme, cele mai interesante în raport cu aplicațiile bio-medicale și catalitice sunt oxizii de fier cu structură perovskitică și respectiv spinelică. Nano-oxizii cu structură perovskitică prezintă un spectru larg de proprietăți electronice,

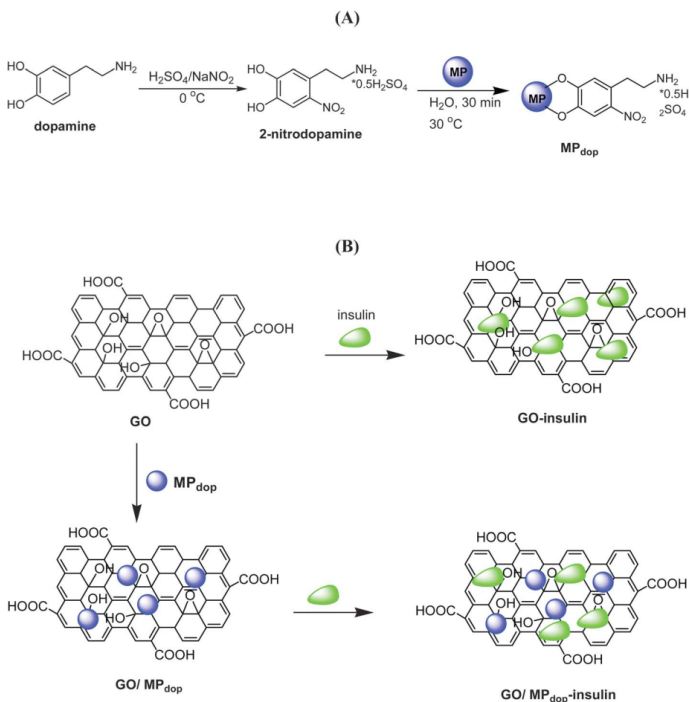


Fig. 1 Nanoparticule de magnetită atașate pe fulgi de GO și încărcate cu insulină [3].

asociată cu existența unei flexibilități structurale legată de posibilitatea de a accepta substituții pe ambele poziții cationice, de unde și importantele lor aplicații catalitice. Pe de altă parte, sistemele de nanoparticule magnetice spinelice pot prezenta o multitudine de aplicații bio-medicale, printre cele mai importante fiind de menționat: (i) creșterea contrastului în imagistică de rezonanță nucleară, transportul țintit de medicamente, inclusiv ghidat în câmp magnetic, posibilitățile de hipertermie magnetică și respectiv de eliberare controlată a medicamentelor. În general, nanoparticulele nu se folosesc ca atare ci surfactate, miezul magnetic având mai degrabă funcționalitatea de actuator, proprietățile magnetice fiind dependente de formă, dimensiune, structură, compoziție, substituții, etc. În acest context vor fi prezentate principalele metode de preparare și de caracterizare a nanoparticulelor cu structură perovskitică și respectiv spinelică, fiecare metodă de preparare și ansamblul de tehnici de investigare a răspunsului fiind impuse de tipul

aplicațiilor urmărite. Vor fi exemplificate cazuri de nanoparticule magnetice oxidice pe bază de fier, funcționalizate sau dispersate în diverse matrici [1-3].

[1] M. Mazur, A. Barras, V. Kuncser, A. Galațanu et al. *Nanoscale*, 5, 2692 (2013).

[2] V. Kuncser, P. Palade, A. Kuncser, S. Greculeasa, G. Schinteie, in *Size Effects in Nanostructures*. Ed. V. Kuncser, L. Miu; Springer, Berlin-Heidelberg-New York, Germania, ISBN:978-3-662-44478-8 (2014).

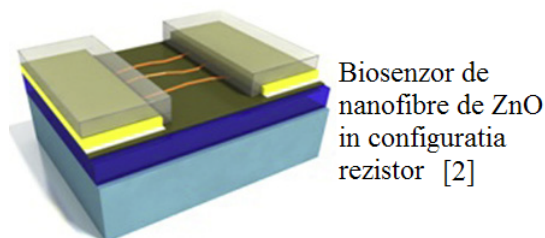
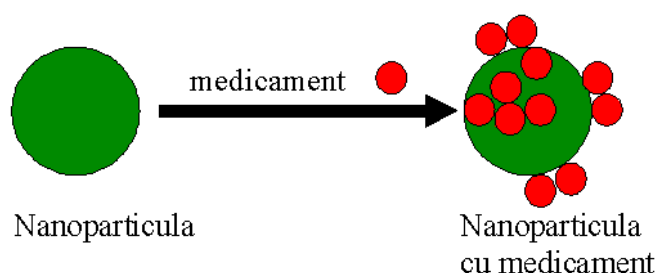
[3] K. Turcheniuk et al., *RSC. Adv*, 4 865 (2014)

Nanostructuri de oxid de zinc cu aplicații farmaceutice și biomedicale

Marian Sima

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Măgurele, România

Oxidul de zinc este un semiconductor de bandă interzisă largă (3,37 eV) cu structura de wurtzite, care posedă o conductivitate electrică naturală de tip n. Atracția cercetătorilor pentru ZnO poate fi atribuită energiei mari de legătură a excitonului (60 meV) potențial care, poate pregăti calea pentru laserii cu curenți de prag foarte mici bazați pe recombinarea excitonului. De importanță foarte mare este transparența ZnO în domeniul optic vizibil ce conduce la studierea acestui material pentru aplicații cum sunt contactele optice transparente pentru emițătorii de lumină, celule solare, tranzistori ca filme subțiri transparente și nanostructuri ce pot fi folosite la extragerea luminii din LED-uri.[1] Datorită biocompatibilității sale unice, nanoparticulele de oxid de zinc au fost utilizate în diferite aplicații farmaceutice și biomedicale cum ar fi agenți antibacterieni, livrarea medicamentelor și genelor, bio-imagistică, biosenzori.



Nanomedicina este un câmp interdisciplinar în care nanoștiința, nanoingineria și nanotehnologia interacționează cu științele vieții. Nanoparticulele sunt componente cheie ale nanomedicinii, proprietățile lor fiind între cele ale moleculelor și cele ale sistemelor „bulk”. Dimensiunile lor sunt considerate între cele ale moleculelor și 100 nm. S-a observat că mici schimbări în dimensiune și formă pot afecta semnificativ proprietățile nanoparticulelor. De aceea sunt necesare sinteze precise în care sunt produse probe cu distribuție strânsă a proprietăților pentru a realiza funcții specifice țintite și a corela funcțiile observate cu caracteristicile specifice ale nanoparticulelor. Suspensiile de nanoparticule de oxid de zinc sunt eficiente împotriva unui spectru larg de organisme microbiene. Mecanismul activității antibacteriale este predominant atribuit speciilor chimice reactive ce conțin oxigen (Reactive Oxygen Species- ROS) ce produc stres oxidativ asupra bacteriei, care ulterior moare. Totuși o parte din activitatea antibacteriană a ZnO provine din inhibarea enzimei. Nanoparticulele de ZnO cu anumite forme pot mima inhibitorii biologici prin potrivirea geometriei lor cu cea a inhibitorilor de natură proteică.

Nanostructurile unidimensionale de ZnO au fost studiate ca senzori pentru detectarea diferitelor molecule biologice. Biosenzorii de ZnO 1D au avantajul stabilității în aer, nontoxicității, stabilității chimice, activității electrochimice, ușurinței la preparare și caracteristicilor bio sigure. Au fost fabricați biosenzori electrochimici, optici, în configurații de tranzistor cu efect de câmp sau care folosesc proprietățile piezoelectrice ale ZnO. Provocarea încă actuală este producerea de cantități mari de nanostructuri de ZnO 1D cu dimensiuni și morfologii bine controlate.

[1] H. Morkoc, U. Ozgur, Zinc oxide. Fundamentals, materials and device technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim (2009).

[2] A. Stafiniaka si al., Sensors and Actuators B 160, 1413 (2011).

Titanatul de bariu ca material pentru aplicații biomedicale

G. V. Aldica, P. Bădică

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Măgurele, România

Utilizarea materialelor în stare pulverulentă pentru aplicații biomedicale se dezvoltă rapid. Datorită dimensiunilor reduse (scară nanometrică) cât și a morfologiei cu forme rotunjite, particulele de pulbere pot fi folosite în scopuri terapeutice, depășind o serie de bariere biologice [1]. Multitudinea de sisteme complexe sub formă de particule, au impulsat dezvoltarea metodelor de aplicare a acestora în scopuri medicale și farmaceutice, fie în forma pasivă, cât și activă. Astfel, nanoparticulele au fost funcționalizate pentru a controla și asigura împrăștierea medicamentelor adesea sub acțiunea unor stimuli cum ar fi temperatura [2], ultrasunetele [3], pH-ul intracelular [4] sau în interiorul enzimelor [5], câmpul magnetic [6]. În prezent, pentru aplicațiile biomedicale se testează corpuri solide nanostructurate, materialele noi fiind unul din elementele cheie care stimulează progresul în acest domeniu. Principala utilizare a BaTiO_3 se bazează pe efectul piezoelectric. Capacitatea BaTiO_3 de a fi activ din punct de vedere electric îl face un material de interes pentru medicina regenerativă. Ball J. P. și colab. [7], au studiat biocompatibilitatea în vitro a BaTiO_3 poros (porozitate totală cuprinsă între 50 și 70%, cu o dimensiune medie a porilor mai mare de 30 nm în diametru). Rezultatele obținute indică faptul că BaTiO_3 poros nu prezintă citotoxicitate pe termen scurt și are potențial pentru aplicații ortopedice. BaTiO_3 este recunoscut ca fiind stabil chimic. El a fost folosit sub formă de soluții solide sau dopat cu compuși chimici activi din punct de vedere biologic. În aplicațiile medicale au fost folosite nanoparticule de tip 'core-shell' pe bază de nanoparticule de Fe_2O_3 sau CoFeO_4 acoperite cu un strat de BaTiO_3 [8]. Aceste structuri, având proprietăți magnetostrictive și piezoelectrice, sunt activate prin aplicarea unui câmp magneto-electric ac/dc. Unele experimente (Fig. 1) au demonstrat viabilitatea folosirii acestor particule în tratarea cancerului [9]. În viitor se preconizează utilizarea materialelor organice biodegradabile în combinație cu BaTiO_3 .

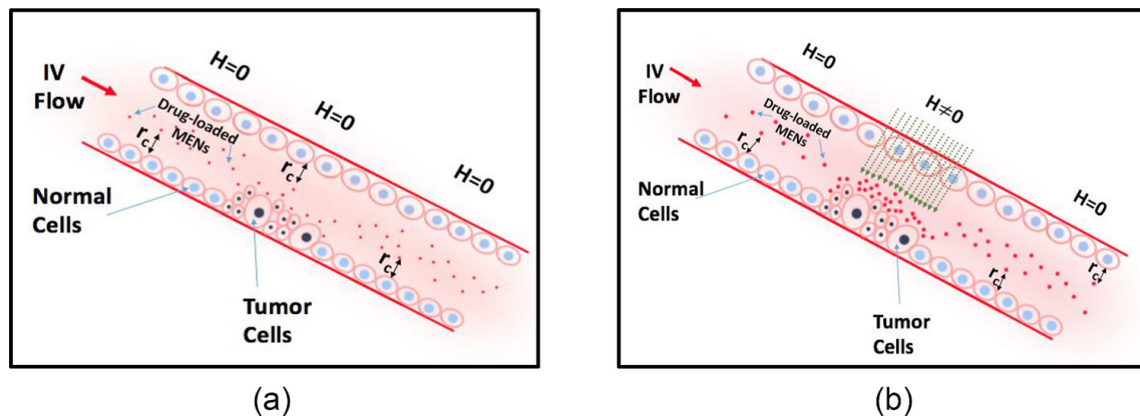


Fig. 1. Ilustrarea variației distanței de apropiere, r_c , la aplicarea unui câmp magnetic dc, H . (a) nanoparticulele aflate la această distanță față de celulele canceroase ținută dată de efectul foarte specific „nanoelectroporation”. (b) Creșterea distanței cu creșterea câmpului magnetic [9].

- [1] S. Shah, Y. Liu, W. Hu, J. Gao, J. Nanosci. Nanotechnol. 11, 919 (2011)
 [2] W. Zhang, K. Gilstrap, L. Wu, K. C. Remant Bahadur, M. A. Moss, Q. Wang, X. Lu, X. He, ACS Nano 4, 6747 (2010)
 [3] C. Y. Lin, J. R. Li, H. C. Tseng, M. F. Wu, W. L. Lin, Nanomedicine 8(6), 900 (2012)
 [4] E. K. Lim, Y. M. Huh, J. Yang, K. Lee, J. S. Suh, S. Haam, Adv. Mater. 23(21), 2436 (2011)
 [5] D. Putnam, J. Kopecek, Bioconjugate Chem. 6(4), 483 (1995)
 [6] B. Liu, X. Zhang, C. Li, F. He, Y. Chen, S. Huang, D. Jin, P. Yang, Z. Cheng, J. Lin, Nanoscale 8(25), 12560 (2016)
 [7] J. P. Ball, B. A. Mound, J. C. Nino, J. B. Allen, J Biomed Mater Res A. 102 (7), 2089 (2014)
 [8] M. Scigaj, et al., Sci. Rep. 6, 31870 (2016)
 [9] E. Stimpfil, A. Nagasetti, R. Guduru, T. Stewart, A. Rodzinski, P. Liang, S. Khizroev, Appl. Phys. Rev. 4, 021101 (2017)

Luminofori nanostructurați dopați cu pământuri rare pentru aplicații biomedicale

C.E. Secu, C.Bartha, E. Matei, I. Pasuk, **M.Secu**

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Măgurele, România

Luminoforii cu proprietăți de luminescență de tip “up-conversion” sunt materialele optice dopate cu pământuri rare, ce prezintă emisie luminescentă la lungimi de undă mici (de ex. în domeniul vizibil) atunci când sunt iluminate cu radiație optică în domeniul infraroșu (de ex. peste 1 μ m) printr-un mecanism ce implică absorbția succesivă a doi sau mai mulți fotoni însoțită de efecte de transfer de energie între ionii dopanți [1,2].

Cercetările efectuate asupra luminoforilor sintetizați la scală nanometrică 1-100nm, domeniu în care au loc cele mai multe dintre interacțiile bimoleculare, au facilitat dezvoltarea de aplicații biomedicale noi ce includ bio-imagistică, bio-senzoristică și alte terapii [3]. Utilizarea acestor luminofori prezintă o serie de avantaje precum evitarea deteriorării și a emisieii luminescente la iradierea cu UV a sistemelor biologice și în același timp permite o adâncime de penetrare mai mare a radiației IR.

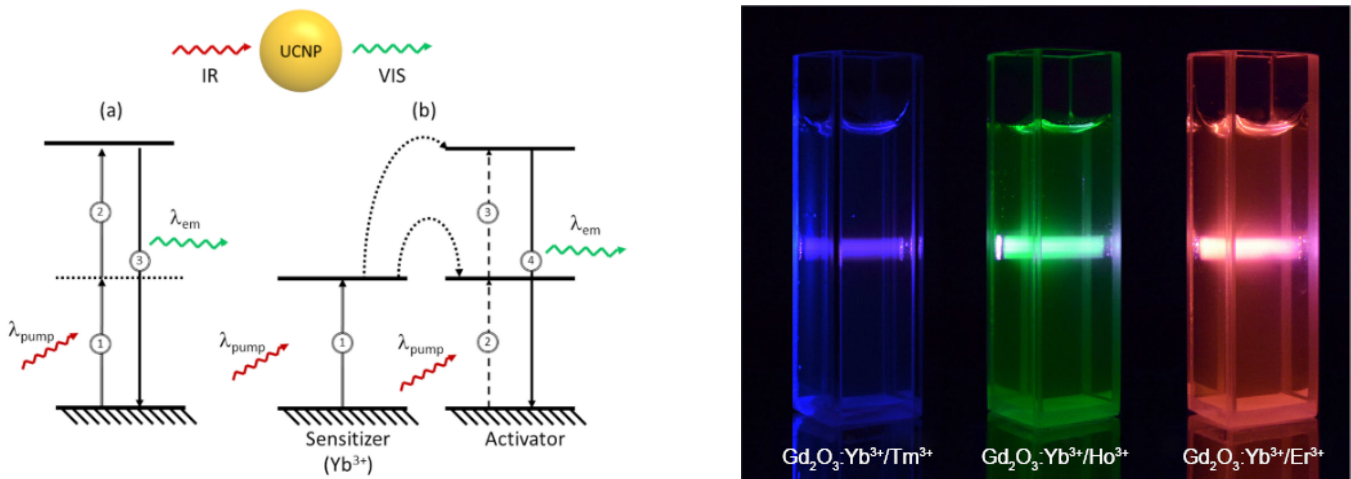


Fig. 1. Prezentarea schematică a fenomenului de “up-conversion” (stânga); luminescență de tip “up-conversion” în soluții coloidale de GdO₃:(Yb,RE), RE=Tm³⁺,Ho³⁺,Er³⁺ (dreapta)

Prezentarea se referă la materiale nano-cristaline dopate cu pământuri rare (Yb, Er, Ho, Tm) cu potențial de utilizare în aplicații biomedicale [4,5,6]: fluoruri complexe (NaYF₄, LiYF₄, CaF₂), nanocompozite sticloase (i.e. nanocristale de LiYF₄, BaCl₂, înglobate în matrici sticloase silicatic) și heterostructuri de tip “core-shell”. În cadrul acestei prezentări se vor discuta influența modului de sinteză, a morfologiei (nanocristale, baghete, filme subțiri), și a înconjurării nanocristalelor asupra proprietăților de luminescență “up-conversion” cât și posibile perspective de dezvoltare în domeniul bioaplicațiilor.

[1] F. Auzel, Chem. Rev., 104 (1), 139 (2004)

[2] M. Haase, H. Schäfer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 50, 5808 (2011)

[3] J.C.G. Bünzli, Chem. Rev. 110, 2729 (2010)

[4] M. Secu, C.E. Secu, J. Non-Cryst. Solids 426, 78 (2015)

[5] C.E. Secu, M. Secu, M. Cernea J. Luminesc 188, 96, (2017)

[6] C. Bartha, C.E. Secu, E. Matei, M.Secu, Cryst. Eng. Comm, DOI: 10.1039/C7CE01265A., (2017)

Caracterizarea microstructurală a nanoparticulelor de ZnS dopate cu ioni de tranziție pentru aplicații medicale

L. C. Nistor, S. V. Nistor, M. Ștefan, I. D. Vlaicu și D. Ghica

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Măgurele, România

Datorită proprietăților fotoluminescente superioare și a toxicității scăzute, nanoparticulele (NP) de ZnS dopate cu ioni de tranziție prezintă un potențial ridicat pentru aplicații biomedicale. Utilizarea NP în bioimagnostică, ca biosenzori, sau ca purtători de medicamente în tratarea tumorilor canceroase, necesită funcționalizarea lor cu biomolecule specifice. Acest procedeu implică determinarea la scară atomică a localizării biomoleculelor pe suprafața NP și a influenței lor asupra proprietăților structurale ale NP gazda. Se prezintă utilizarea tehnicilor de microscopie electronică de înaltă rezoluție (HRTEM) și rezonanță paramagnetică electronică (RPE) la identificarea și caracterizarea structurală a NP foarte mici ($d < 5$ nm) de ZnS cu structură de tip “core-shell” dopate în soluție cu ioni Mn^{2+} în concentrații controlate [1].

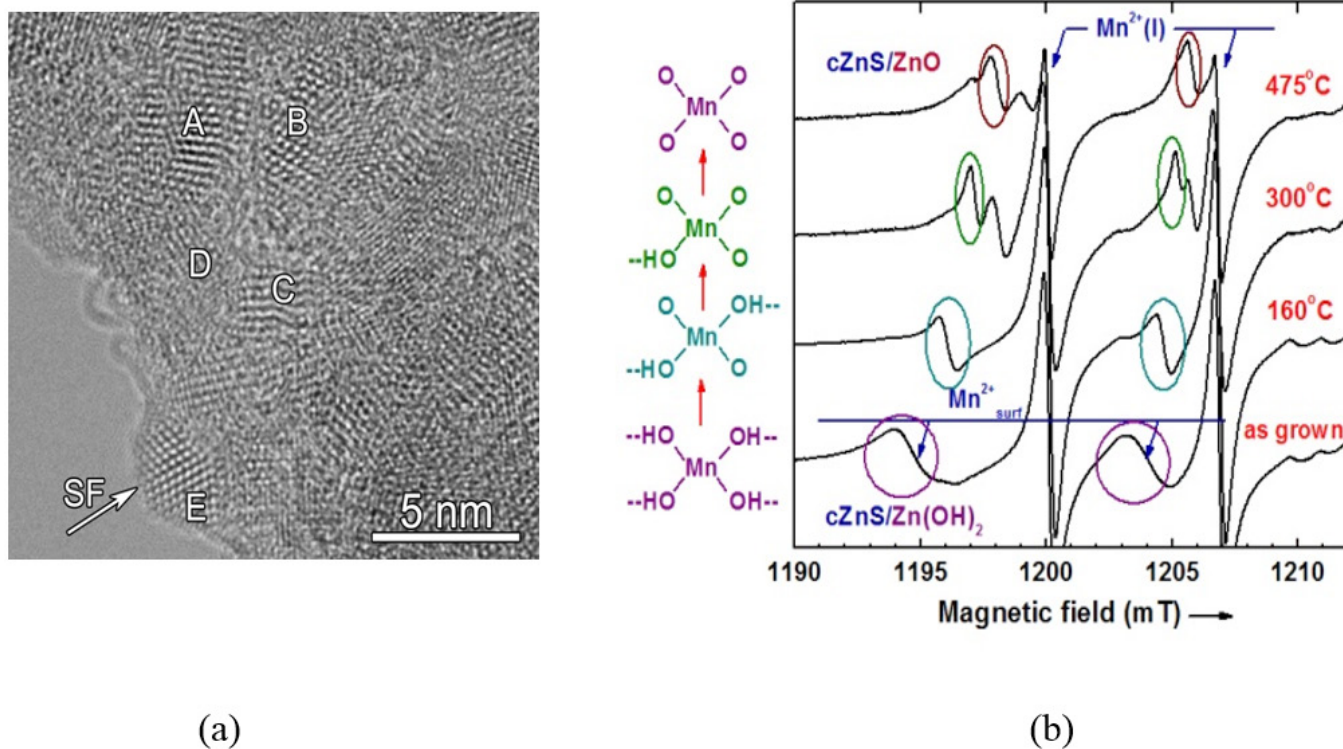


Fig. 1. Nanocristale de $cZnS/Zn(OH)_2:Mn$ cu structura miez(core) /coajă (shell) autoasamblate într-o structură mesoporoasă. (a) Imagine HRTEM în care literele A-E mărează NC individuale de $cZnS$ cu diametru de 2-3 nm, separate de stratul de suprafață (coaja) de $Zn(OH)_2$ cu structură dezordonată (b) Identificarea compoziției și evidențierea descompunerii termice în 3 etape a stratului de suprafață de $Zn(OH)_2$, reflectată în modificări ale spectrelor RPE ale ionilor Mn^{2+} utilizați ca și sonde atomice paramagnetice [2].

[1] S. V. Nistor, M. Ștefan, L. C. Nistor, D. Ghica and I. D. Vlaicu, J. Phys. Chem. C 119, 23781 (2015)

[2] S. V. Nistor, D. Ghica M. Ștefan and L. C. Nistor, J. Phys. Chem. C 117, 22017 (2013)

Influența TiO_2 și a Si asupra interacției exciton-fonon în semiconductorul de CdS evidențiată prin spectroscopia Raman

A.Nilă^{1,2}, M. Baibarac¹, D. Dragoman²

¹Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Măgurele, România

²Universitatea București, Facultatea de Fizică, Măgurele, România

Interacția exciton-fonon, considerată ca un proces de împrăștiere Raman stimulată (SRS), a fost studiată pentru prima dată în CdS [1]. Efectul optic nelinier care stă la baza tăriei interacției exciton-fonon în CdS a devenit principalul motiv al evidențierii procesului Raman stimulat în amestecuri de semiconductori: CdS/ TiO_2 și CdS/Si. Cei trei constituenți au aplicații în medicină după cum urmează: i) CdS este folosită în imagistică *in vivo* și *in vitro* și în domeniul echipamentelor medicale [2]; ii) nanoparticulele de TiO_2 sunt folosite ca excipient în produsele farmaceutice și ca pigmenți în produsele cosmetice și în testele biochimice *in vitro* [3] și iii) datorită nontoxicității și biocompatibilității, siliciu a devenit candidatul perfect în industria farmaceutică și medicală, pentru eliberare controlată de medicamente [4]. Spectrele Raman înregistrate în condiții de rezonanță pentru CdS la lungimea de excitare de 488 nm, evidențiază o amplificare a liniei Raman situată la 305 cm^{-1} , evaluată de raportul între intensitățile relative ale spectrelor înregistrate în intervalul de temperatură 88-300K (I_{TK}/I_{300K}). O scădere a intensității benzii Raman a CdS se observă cu scăderea temperaturii, în timp ce în cazul TiO_2 și Si este evidențiată o creștere a intensității liniilor Raman situate la 138 și 520 cm^{-1} . Acest comportament este explicat pe baza unui proces de transfer de energie de la CdS către TiO_2 sau Si, fiind susținut de diagrama nivelelor energetice obținute din densitățile de stări calculate teoretic [5].

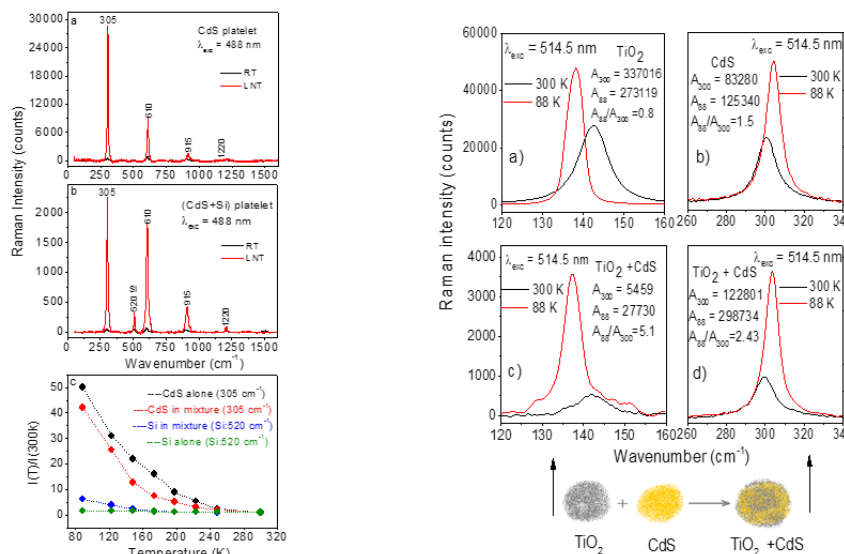


Fig. 1. Spectrele Raman la 300K (curbele negre) și 88K (curbele roșii) la $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$ pentru amestecurile de CdS/Si (stânga) și CdS/ TiO_2 (dreapta). Raportul I_T/I_{300K} dintre intensitățile relative ale liniei Raman situate la 97 cm^{-1} în cazul CdS și CdS în amestecul CdS/Si [5].

[1] M. Baibarac, A. Nila, I. Baltog, Opt.Mater.Express 6, 1881 (2016)

[2] J. Reyes-Esparza, et al., J.Nanobiotechnol. 13, 83 (2015)

[3] T. Popescu et al., J. Colloid. Interface.Sci., 457, 108 (2015)

[4] N. Kumar et al., Int. J. Pharm and Pharm.Sci. 1, 2 (2009)

[5] A. Nila, I. Baltog, D. Dragoman, M. Baibarac, I. Mercioniu, J. Phys. Cond. Matter, 29, 1 (2017)

Investigații microstructurale prin microscopie electronică analitică de înaltă rezoluție asupra nanoparticulelor bimetalice

Raluca Florentina Negrea, Corneliu Ghica

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Măgurele, România

Nanoparticulele metalice reprezintă o clasă distinctă de materiale avansate, cu aplicabilitate într-o gamă extinsă de domenii, de la construcții la transporturi, comunicații, tehnologia informației sau aplicații biomedicale. Domeniul de dimensiuni fizice caracteristic acestor materiale, de ordinul nanometrilor și zecilor de nanometri, implică tehnici specializate de fabricație și în special de caracterizare. Nanoparticulele bimetalice reprezintă sisteme cu potențial sporit de funcționalitate rezultat din combinarea proprietăților fizice specifice fiecăruia din cele două metale din compoziția nanoparticulelor (e.g. metal nobil + metal magnetic). În funcție de tehnologia utilizată și de parametrii de sinteză, sunt posibile mai multe arhitecturi privind omogenitatea structurală și compozițională a nanoparticulelor bimetalice: arhitectură de tip core-shell (nucleu+înveliș extern), arhitectură bilobară (dumbbell) sau structură de tip aliaj [1]. Evidențierea acestor varietăți structurale la scală nanometrică necesită tehnici de caracterizare microstructurală și compozițională de înaltă sensibilitate spectrală și rezoluție spațială. Lucrarea de față ilustrează potențialul microscopiei electronice analitice prin transmisie în investigarea nanoparticulelor bimetalice folosind atât tehnici imagistice și microstructurale convenționale, cât mai ales posibilitățile oferite de corecția aberației de sfericitate în microscopie electronice de ultraînaltă rezoluție [2].

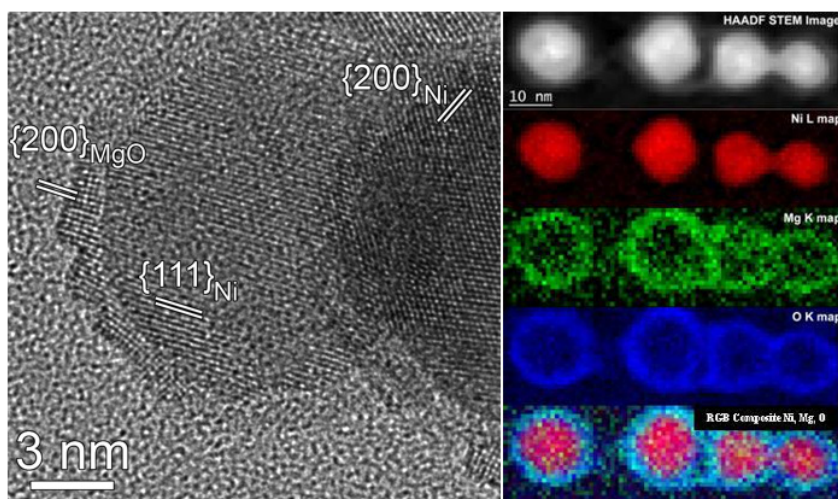


Fig. 1. Caracterizarea morfologică și compozițională prin HRTEM și STEM-EELS a nanoparticulelor bimetalice tip core-shell pe bază de Mg și Ni.

[1] T. Mazhar, V. Shrivastava, R. Singh Tomar, J. Pharm. Sci. & Res. 9, 102 (2017)

[2] G. Krishnan, R. F. Negrea, C. Ghica, G. H. ten Brink, B. J. Kooi, G. Palasantzas, Nanoscale 6, 11963, (2014)

Straturi de tip grafenă crescute pe zirco-titanat de plumb

N. G. Apostol, G. A. Lungu, I. C. Bucur, C. A. Tache, L. Hrib, L. Pintilie, **C. M. Teodorescu**

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Măgurele, România

Grafena și materialele feroelectrice sunt intens studiate în momentul de față. La un tranzistor cu efect de câmp cu un canal de conducție de tip grafenă cu bandă interzisă nulă și un izolator feroelectric de poartă (Fig. 1), în grafenă se vor crea densități de purtători de sarcină pentru compensarea câmpului de depolarizare din materialul feroelectric. Descrescând tensiunea de poartă de la valoarea inițială utilizată pentru stabilizarea stării cu polarizare orientată spre exterior ($P^{(+)}$), densitatea de electroni din grafenă scade atunci când se inversează polarizarea (la o valoare negativă a tensiunii de poartă V_G), iar caracterul conducției se schimbă. Aceasta corespunde unui maxim al rezistenței dintre sursă și drenă. Un alt maxim apare la o tensiune V_G pozitivă, atunci când aceasta este crescută din nou (Fig. 1(b)). Astfel, rezistența va prezenta un histererezis în funcție de V_G . Atunci când grafena este pre-dopată, cum se întâmplă în majoritatea cazurilor practice, histererezisul rezistenței are loc între două stări stabile și diferite ale rezistenței (Fig. 1(c)). Acesta este prototipul unui element de memorie ușor de scris și citit. [1] În practică, se observă acest histererezis al rezistenței, însă sensul de parcurs este inversat. [2, 3, 4] Atunci când V_G scade, se obține un maxim pentru V_G pozitiv, apoi, după trecerea la valori negative și creșterea din nou a acestei tensiuni, un alt maxim se obține la o tensiune negativă. Acest comportament nu are încă o explicație convingătoare. Întrucât toate experimentele raportate până în prezent s-au desfășurat cu grafenă transferată în aer, cele mai multe încercări de explicații au luat în considerare radicali sau molecule adsorbite fie pe grafenă, fie între grafenă și substratul feroelectric. Numai la temperaturi foarte joase (2 K) se observă ciclul de histererezis „normal”. [5] Grupul nostru și-a propus să cerceteze aceste fenomene pe grafenă și substraturi atomic curate, folosind epitaxia din fascicul molecular. Determinarea cantității de carbon adsorbite și dacă acest carbon prezintă structură de tip grafenă au fost evaluate folosindu-se spectroscopia de fotoelectroni și dicroismul liniar în absorbția de raze X în vecinătatea limitei K de absorbție a carbonului. [6]

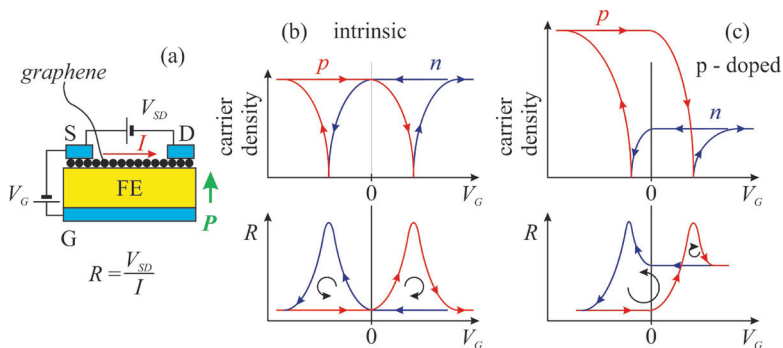


Fig. 1. (a) Schema unui tranzistor cu efect de câmp folosind un canal de conducție grafenă și un izolator de poartă feroelectric. (b) Principiul variației densității de sarcină și a rezistenței stratului de grafenă în funcție de tensiunea de poartă pentru grafena intrinsecă. (c) Același principiu, adaptat pentru un strat de grafenă pre-dopat de tip p.

- [1] L. C. Tănase, L. E. Abramiuc C. M. Teodorescu, AIP Conference Proceedings, trimisă (2017)
 [2] X. Hong, J. Hoffman, A. Posadas, K. Zou, C. H. Ahn, J. Zhu, Appl. Phys. Lett. 97, 033114 (2010)
 [3] E. B. Song, B. Lian, S. M. Kim, S. J. Lee, T.-K. Chung, M. S. Wang, et al., Appl. Phys. Lett. 99, 042109(1-3) (2011)
 [4] N. H. Park, H. Y. Kang, J. G. Park, Y. R. Lee, Y. J. Yun, J.-H. Lee, S.-G. Lee, Y. H. Lee, D. S. Suh, ACS Nano 9, 10729-10736 (2015)
 [5] A. Rajapitamahuni, J. Hoffman, C. H. Ahn, X. Hong, Nano Lett. 13, 4374-4379 (2013)
 [6] N. G. Apostol, G. A. Lungu, I. C. Bucur, C. A. Tache, L. Hrib, L. Pintilie, D. Macovei, C. M. Teodorescu, RSC Adv. 6, 67883-67887 (2016)

Fotoluminescența materialelor compozite pe bază de poli(para-fenilenvinilen) și oxid de grafenă în stare redusă

M. Ilie^{1,2}, M. Baibarac¹

¹Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Măgurele-Ilfov, România

² Universitatea București, Facultatea de Fizică, Măgurele, România

Studii recente au demonstrat că polimerii conjugați, de tipul poli-p-fenilenvinilenului (PPV), pot fi o soluție inovatoare în fabricarea fibrelor polimerice folosite în investigarea activității neurologice [1] și la identificarea și distrugerea selectivă a celulelor bolnave din țesutul mamiferelor [2,3]. Dezvoltarea a noi metode de sinteză și cunoașterea proprietăților fizico-chimice a materialele compozite, din clasa grafenei funcționalizate cu diferiți polimeri, au permis dezvoltarea a noi aplicații în domeniul biomedical, cum este cazul nanoreactoarelor biocompatibile pentru identificarea proteinelor [4]. În cazul materialelor compozite pe bază de PPV și oxid de grafenă în stare redusă (RGO), metodele recent raportate constau în conversia termică, la 300 °C, a RGO solubilizat în soluția de precursor de PPV [5] și reducerea electrochimică a α , α' , α' -tetrabromo-p-xilen (TBPX) pe electrodul de aur acoperit cu un film de RGO [5]. Utilizând spectroscopia de absorbție în IR și studiile de fotoluminescență s-a demonstrat că metoda chimică conduce la obținerea RGO funcționalizat cu PPV în stare nedopată prin legături fizice de tip π - π^* în timp ce metoda electrochimică conduce la compozite de tipul RGO funcționalizat covalent cu PPV în stare dopată. Indiferent de metoda de sinteză a compozitelor PPV/RGO a fost raportată o stingere a fotoluminescenței PPV în prezența RGO, variație acompaniată de o creștere a ponderii lanțurilor macromoleculare de PPV formate din 5 unități structurale în raport cu cele alcătuite din 7-10 unități structurale după cum este ilustrat în Fig. 1. [5].

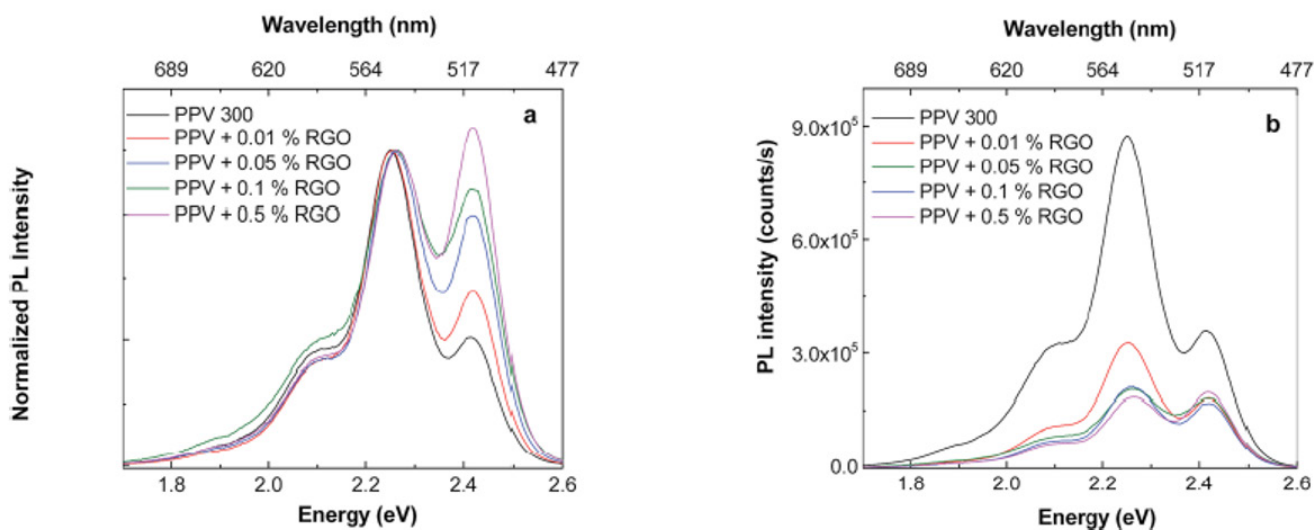


Fig. 1. Spectrele de fotoluminescență ale PPV și ale compozitelor sale cu RGO ($\lambda_{exc} = 440$ nm) [5]

[1] R. R. Llina, K. D. Walton, M. Nakao, I. Hunter, P.A. Anquetil, J. Nanopart. Res., 7, 111 (2005)

[2] C. L. Zhu, Q. Yang, L. B. Liu, S. Wang, J. Mater. Chem., 21, 7829 (2011)

[3] C. L. Zhu, Q. Yang, L. B. Liu, S. Wang, Chem. Commun., 47, 5524 (2011)

[4] X. Fang, J. Zhao, K. Zhang, P. Yang, L. Qiao, B. Liu, ACS Appl. Mater. Interface 8, 6363, (2016)

[5] M. Baibarac, M. Ilie, I. Baltog, S. Lefrant, B. Humbert, RSC Adv. 7, 6931, (2017)

Spectroscopia Raman anti-Stokes - metodă de identificare a tipului de tub exterior al nanotuburilor de carbon cu mai mulți pereți

A. Matea^{1,2}, M. Ilie¹, M. Baibarac¹

¹Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Măgurele, România

² Universitatea București, Facultatea de Fizică, Măgurele, România

Principalele aplicații ale nanotuburilor de carbon în domeniul medical sunt în domeniul transportului de medicamente, biomolecule și gene la celule sau organe, regenerarea țesuturilor, biosenzorilor de diagnostic și analiză. [1] În această prezentare vor fi raportate studiile SERS înregistrate în domeniile Stokes și anti-Stokes în condiții de excitare optică rezonantă (676.4 nm și 647.1 nm) și nerezonantă (514.5 nm) a: i) nanotuburilor de carbon cu un singur perete (SWNTs) separate în tuburi metalice și respectiv semiconductoare [2], ii) nanotuburilor de carbon cu doi pereți (DWNTs) [3] și iii) nanotuburilor de carbon cu mai mulți pereți (MWNTs) care conțin doar tuburi metalice și respectiv atât tuburi metalice cât și semiconductoare [4]. Rezultatele obținute pe SWNTs separate în tuburi metalice și semiconductoare au demonstrat că nanotuburile de tip metalic nu prezintă emisie Raman anomală anti-Stokes, indiferent de tipul de suport SERS folosit (Ag sau Au). Tuburile semiconductoare prezintă emisie Raman anomală indiferent de condițiile de excitare folosite, rezonanță sau nerezonanță. Studiile Raman efectuate pe SWNTs separate în tuburi metalice și semiconductoare permit identificarea configurației DWNTs, evaluare realizată pe baza variației intensității modului de vibrație radial respirator (RBM) în domeniile Stokes și anti-Stokes. Rezultatele au demonstrat că în cazul în care intensitățile liniilor Raman ale RBM coincid, tuburile sunt metalice iar când intensitățile diferă tuburile sunt semiconductoare. În domeniul anti-Stokes doar MWNTs de tip amestec de tuburi metalice și semiconductoare prezintă un efect SERS. Intensitatea Raman anti-Stokes corespunzătoare MWNTs metalice nu variază când suportul SERS este Ag sau Au. Acest comportament este caracteristic MWNTs metalice deoarece procesul de împrăștiere Raman are loc doar la suprafața structurii metalice.

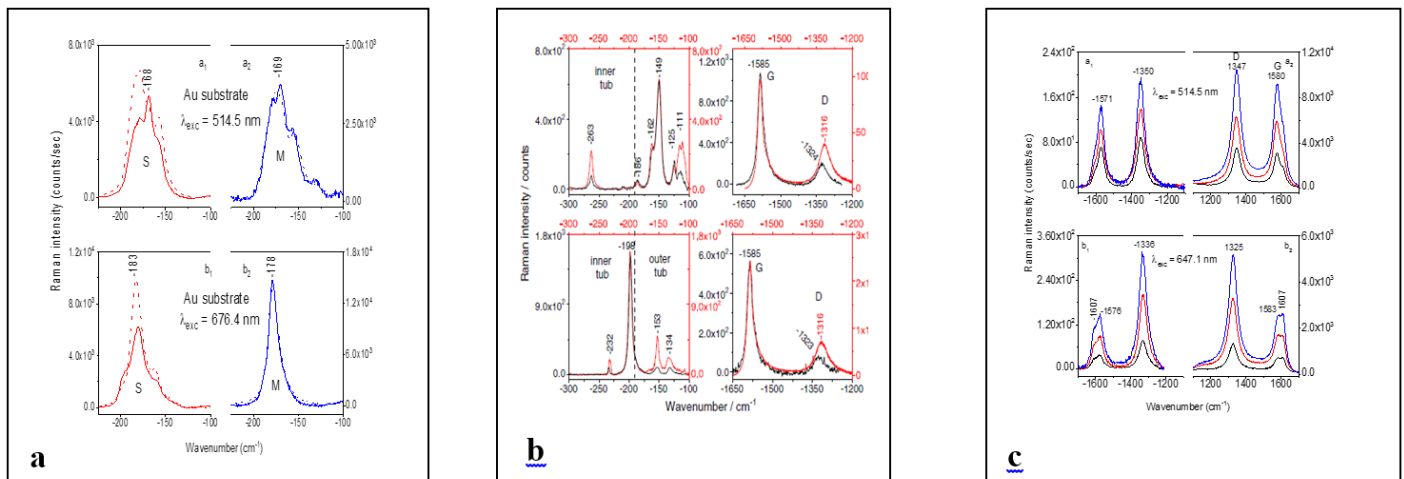


Fig. 1. Spectrele Raman ale SWNTs (a) , DWNTs (b) si MWNTs (c) [2-4]

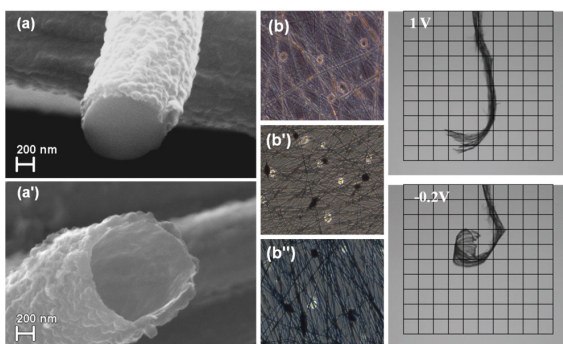
- [1] H. He, et al., Biomed Research Intern., 578290, (2013)
 [2] M. Baibarac, I. Baltog, L.Mihuț, S. Lefrant, J. Raman Spectroscopy, 45,323., (2014)
 [3] M.Baibarac, I. Baltog, A. Matea, L. Mihuț, S.Lefrant, J. Raman Spectroscopy,46,32, (2015)
 [4] M. Baibarac, A.Matea, M.Ilie, I.Baltog, A. Magrez, Analytical Methods, 7, 6225,(2015)

Nanostructuri funcționale pentru aplicații biomedicale

M. Beregoi, A. Evanghelidis, E. Matei, A. Costas, **M. Enculescu**, C. Florica,
N. Preda, M. Bârsan, V. Diculescu, A. Enache, I. Enculescu

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Măgurele, România

Electrofilarea este o tehnică eficientă de preparare de fibre cu dimensiuni diferite însă foarte puțin aplicată în cazul polimerilor conductori datorită faptului că polimerii conductori sunt greu solubili în solvenți convenționali dar și caracterului conductor care schimbă conductivitatea soluției, astfel încât aceștia trebuie combinați cu alți polimeri, fibrele având o conductivitate mică ceea ce limitează performanțele actuatorului. Electrofilarea este un proces scalabil, eficient, folosită cu succes în fabricarea de fibre subțiri cu aplicații în dispozitive termocrome, magnetocrome, electroluminescente sau biomimetice. Polianilina (PANI) este un polimer conductor sintetizat prin metode chimice sau electrochimice cu cost scăzut. Electrochimic sinteza se realizează controlat pe un substrat metalizat, depunându-se doar în zonele dorite. PANI poate fi obținut sub diverse morfologii (fire, tuburi, filme, membrane poroase, etc.) și caracteristici structurale (proprietăți optice, conductivitate și electroactivitate) fiind utilizat în domenii precum cel al actuatorilor, ferestrelor inteligente, senzorică, acoperiri anticorozive, etc. Conductivitatea sa se datorează proceselor de dopare de tip p și depinde astfel de gradul de protonare, deci de starea de oxidare. PANI are trei stări de oxidare, fiecare fiind-i atribuită o culoare, astfel: leucoemeraldina (galben), emeraldina sare și bază (verde și albastru) și pernigranilina (negru).



Imaginile SEM ale (a) fibrelor de PMMA metalizate acoperite cu PANI și (a') ale micro-tuburilor. Imagini ale suprafeței probelor însămânțate cu celule fibroblaste: (b) PMMA, (b') Au/PMMA și (b'') PANI/Au/PMMA; Imagini foto capturate în timpul deplasării actuatorului făcute la intervale de 10 s (scala imaginilor este de 1 cm).

În acest context, s-a propus o nouă metodă de preparare care combină electrofilarea cu electrochimia PANI pentru fabricarea de materiale viabile pentru aplicații biomedicale, e.g. mușchi artificiali [1]. Astfel, fibrele de polimetacrilat de metil (PMMA) obținute prin electrofilare și colectate pe cadrane din fir de Cu, s-au acoperit cu un film subțire de Au prin pulverizare catodică asistată de magnetron. Fibrele au fost apoi transferate pe cadrane de inox pentru depunerea electrochimică a PANI. Toate tipurile de structuri au fost caracterizate morfologic, structural și electrochimic. Astfel, atât starea de oxidare cât și modificarea reversibilă a culorii PANI pot fi ușor modificate prin aplicarea unui potențial de -0.2 și 1 V în prezența unui electrolit, cum este H_2SO_4 1 M sau unui electrolit biocompatibil cum este lichidul gastric simulat (SGF). S-a analizat și citotoxicitatea acestor fibre acoperite cu PANI folosind celule stem și celule fibroblaste, ceea ce au arătat că prezența fibrelor nu afectează aceste tipuri de celule, dezvoltând un comportament normal. În contextul utilizării ca mușchi artificiali, s-a pus în evidență și electroactivitatea micro-tuburilor pe bază de PANI prin imersia acestora în SGF și aplicarea unei tensiuni de -0.2 V pentru reducerea PANI și de 1 V pentru oxidarea acesteia. S-a observat astfel o deplasare semnificativă a micro-tuburilor, cu un timp de răspuns mic [2].

[1] M. Beregoi et al, International Journal of Pharmaceutics 510, 465 (2016)

[2] M. Beregoi et al, Sensors and Actuators, B: Chemical 253, 576 (2017)

Compozite bazate pe nanotuburi de carbon și poli difenil amină

I. Smaranda^{1,2}, M. Baibarac¹¹Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Măgurele, România²Universitatea București, Facultatea de Fizică, Măgurele, România

Proprietățile electrocatalitice ale compozitelor bazate pe polidifenilamină (PDPA) și nanotuburi de carbon față de reducerea apei oxigenate și detecția sa electrochimică au atras atenția încă din 2006 [1]. Noi aplicații în domeniul medical sunt avute în vedere a fi dezvoltate în perioada următoare luând în considerare proprietățile fotochimice ale materialelor compozite bazate pe PDPA dopată cu heteropolianionii $H_3PW_{12}O_{40}$ și nanotuburi de carbon cu un singur perete înalt separate în tuburi metalice (98%, M-SWNTs) și semiconductoare (99%, S-SWNTs) [2]. Rezultatele raportate în Ref. [2] au demonstrat că : i) efectul de singur a fotoluminescenței (PL) PDPA dopată cu heteropolianionii $H_3PW_{12}O_{40}$ în prezența SWNTs este dată de tuburile metalice; ii) dispariția benzii de PL de la 3.19 eV a PDPA dopată cu heteropolianionii $H_3PW_{12}O_{40}$, sintetizată electrochimic pe electrodul de Pt, când proba este sub iradiere UV, își are originea în transformarea PDPA dopate cu heteropolianionii $H_2PW_{12}O_{40}^-$ în PDPA dopat cu heteropolianionii $HPW_{12}O_{40}^{2-}$; iii) funcționalizarea covalentă a M-SWNTs și a S-SWNTs cu PDPA dopată cu heteropolianionii $H_3PW_{12}O_{40}$ este demonstrată prin spectroscopie Raman a fi indusă în timpul electropolimerizării DPA în prezența nanotuburilor de carbon ; iv) creșterea intensității relative a PL a SWNTs funcționalizate covalent cu PDPA dopată cu heteropolianionii $H_3PW_{12}O_{40}$, când probele sunt iradiate cu UV, își are originea în reacțiile fotochimice care implică o scurtare a lanțurilor macromoleculare. Conform studiilor de PL, procesul fotochimic al PDPA dopată cu heteropolianionii $H_3PW_{12}O_{40}$, este mai intens în cazul utilizării S-SWNTs în comparație cu M-SWNTs.

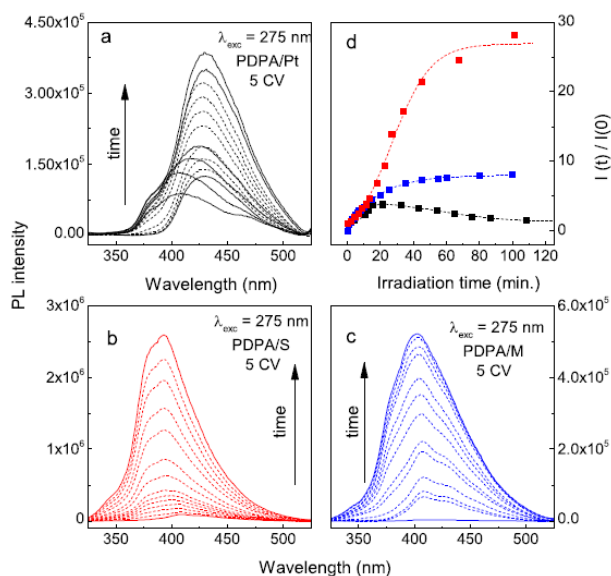


Fig. 1. Spectrele de PL ale PDPA sintetizat prin voltametrie ciclică pe electrodul de Pt (a) și pe electrodul de Pt acoperit cu un film de S-SWNTs (b) și respectiv M-SWNTs (c). Fig. d prezintă variația PL în cele trei cazuri funcție de timpul de iradiere la lungimea de undă de excitare de 275 nm [2].

[1] P. Santhosh, K.M. Manesh, K. P. Lee, A. I. Gopalan, *Electroanalysis* 18, 894 (2006)

[2] M. Baibarac, I. Baltog, I. Smaranda, A. Magrez, *Carbon* 81, 426 (2015)

Compozite pe bază de hidroxiapatită și nanotuburi de carbon. Impactul asupra proprietăților structurale și biologice

Daniela Predoi¹, Anca Dinischiotu², Khalid Lafd³

¹Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Măgurele-Ilfov, România

²Universitatea București, Facultatea de Fizică, Măgurele, România

³Universitatea Dayton, 300 College Park, Dayton, OH 45469, USA

Nanocompozitele pe bază de hidroxiapatită și nanotuburi de carbon (CNTs: HAp) au fost obținute prin adaptarea metodei de coprecipitare. Influența prezenței nanotuburilor de carbon în structura hidroxiapatitei a fost studiată atât din punct de vedere fizico-chimic cât și biologic prin utilizarea unui set de tehnici biologice, microscopice și spectroscopice complementare, standard. [1] Prezența nanotuburilor de carbon (CNTs) în structura hidroxiapatitei (HAp) a afectat considerabil morfologia prin creșterea dimensiunii medii a cristalitei de la 18,7 nm pentru HAp brut până la 28 nm odată ce nanotuburile de carbon au fost introduse într-un raport masic de 10 %, confirmând în același timp încorporarea corespunzătoare. Studiile de viabilitate celulară au fost realizate pe celulele osteoblaste G-292 umane (Figura 1). O scădere dependentă de doză a viabilității celulare a fost înregistrată pentru celulele tratate cu CNT după 24 ore de expunere, în timp ce HAp a stimulat proliferarea celulelor confirmând efectul său de biocompatibilitate. Viabilitatea celulară pentru doze mici de CNT: HAp-5 nu a fost modificată semnificativ. CNT a prezentat o citotoxicitate mai mare după 48 ore de expunere comparativ cu 24 de ore și viabilitatea celulară a fost ușor scăzută comparativ cu controlul. CNT:HAp-5 au stimulat proliferarea celulelor într-o manieră dependentă de doză, sugerând o biocompatibilitate mai mare comparativ cu CNT: HAp-10 care au fost mai toxice la doze mai mari. Creșterea semnificativă a viabilității celulelor pentru CNT: HAp-5 după 48 de ore ar putea fi explicată prin faptul că există un interval de timp necesar pentru ca osteoblastele să se adapteze la mediul creat de nanocompozit.

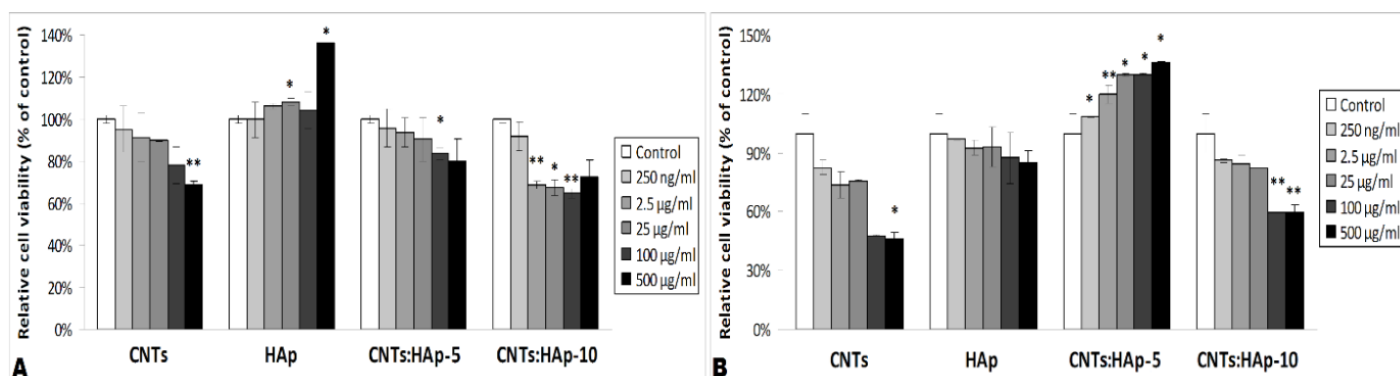


Fig. 1. Viabilitatea celulelor osteoblaste G-292 după expunerea la CNT, HAp, CNT: HAp-5 și CNT: HAp-10 după 24h (A) și 48h (B). Valorile sunt calculate ca medii \pm SD (n = 3) și exprimate în raport cu controlul. * P < 0,05 și ** p < 0,01 față de control. [1]

Prin testele in vitro efectuate asupra celulelor osteoblaste G-292 umane, unde s-au evaluat mai mulți parametri cum ar fi viabilitatea celulară, răspunsul antioxidant și peroxidarea lipidelor, nanocompozitele rezultate au prezentat proprietăți de biocompatibilitate ceea ce le recomandă pentru a fi folosite în diferite utilizări ortopedice și protetice.

Materialele nanostructurate și rolul lor în domeniul farmaceutic și medical

29 SEPTEMBRIE 2017

Proiect cofinanțat din Fondul European de Dezvoltare Regională prin Programul Operațional Competitivitate 2014-2020.

Editorul materialului : Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor

Data publicării : Septembrie 2017

Conținutul acestui material nu reprezintă în mod obligatoriu poziția oficială a Uniunii Europene sau a Guvernului României.

Contact

Director proiect : Dr. Mihaela BAIBARAC

E-mail : barac@infim.ro

Telefon : 021.241.81.12

Fax : 021.369.01.77

Adresa : Str. Atomiștilor, Nr. 405A, 077125, Măgurele, România

Website proiect: <http://www.infim.ro/POC-2014-2020/AMD-FARMA-MED-RO/>

