

UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI
TEHNOLOGIE POLITEHNICA BUCUREȘTI



Școala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii

Teză de Doctorat

NANOPULBERI UTILIZATE ÎN MASE LIANTE
CU DESTINAȚII SPECIALE
- Rezumat -

Profesor coordonator

Prof. Dr. Ing. Georgeta VOICU

Student

Ing. ZANFIR Andrei-Vlad

Comisie

Președinte	Prof. Dr. Ing. Ștefan VOICU	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București
Conducător de doctorat	Prof. Dr. Ing. Georgeta VOICU	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București
Referent	Prof. Dr. Ing. Ștefania-Paula STOLERIU	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București
Referent	Prof. Dr. Ing. Ionela POPOVICI	de la	Universitatea Ovidius din Constanța
Referent	Prof. Dr. Ing. Constantin Dorinel VOINIȚCHI	de la	Universitatea Tehnică de Construcții București

BUCUREȘTI

2024

Cuprins

PARTEA I – Studiu literatură

Cap. 1. Elemente introductive despre lianții anorganici

1.1 Lianți anorganici pentru construcții

1.2 Biolianți anorganici

Cap. 2. Adaosuri utilizate în sisteme liante anorganice

2.1 Adaosuri hidraulic active și inerte

2.2 Nanopulberi utilizate în sisteme liante anorganice cu destinații speciale

2.2.1 Tipuri de nanopulberi utilizate în sisteme liante anorganice

2.2.2 Proprietăți speciale ale (nano)pulberilor utilizate în sisteme liante anorganice cu destinații speciale

PARTEA II – Contribuții Originale

Cap. 3. Motivarea și obiectivele studiului

Cap. 4. Mase liante pentru construcții cu destinații speciale, cu adaos de pulberi de tip silice ultrafină (SUF) - TiO_2

Cap. 5. Sisteme bioliente de tip clincher silicatic – fosfat de amoniu monobazic cu și fără adaos de nanopulberi

Cap. 6. Biolianți de tip calcio silicofosfatici cu proprietăți îmbunătățite prin adăugarea de nanopulberi

Concluzii generale și originalitate

Diseminarea rezultatelor

Referințe

Cuvinte cheie: Materiale liante, nanoparticule, silicați, sol-gel, fotocataliză, inginerie tisulară, nano-bioceluloză, nano- BaTiO_3 , nano- TiO_2 , autocurățare, biodisponibilitate, proliferare celulară, stres oxidativ.

Listă figuri

PARTEA I – Studiu literatură

Figura 1.1. Formarea fazelor mineralogice în instalația de ardere a clincherului de ciment portland [1];

Figura 1.2. Pseudostructura silicatulului tricalcic [2];

Figura 1.3. Viteza de hidratare a fazelor din pasta de ciment portland [3];

Figura 1.4. Dezvoltarea rezistenței la compresiune în timp de către fazele mineralogice din cimentul portland [3];

Figura 1.5. Etapele hidratării C3S bazate pe evoluția căldurii [3];

Figura 1.6. Clasificarea cimenturilor calcio-fosfatice, mecanismul de priză și caracteristicile microstructurale ale acestora [19];

Figura 2.1. Hidratarea cimentului pur (A) și cu adaos de nanoparticule inerte (B) sau nanoparticule reactive (de tip AHA) ce formează faze C-S-H (C) în momente diferite după amestecare (1-3) [51];

Figura 2.2. Schema procesului fotocatalitic [130];

PARTEA II – Contribuții Originale

Figura 4.1. Schema de obținere a pulberii de tip SUF-TiO₂ (M3);

Tabelul 4.1. Compoziții pentru pulberi pe bază de TiO₂;

Figura 4.2. Analiza termică complexă pentru gelul uscat M3;

Figura 4.3. Caracterizarea morfologică și structurală a pulberii de silice ultrafină (SUF): a- imagini SEM; b- spectrul EDX; c- difractograma de radiație X; d- imagini TEM și HRTEM.

Figura 4.4. Analizele de difracție de raze X caracteristice pulberilor de TiO₂ (a) și SUF-TiO₂ (M3) (b), ca gel uscat și tratat termic la 450°C/2h. A-anatas (JCPDS 84-1286) și B- brookit (JCPDS 76-1934);

Figura 4.5. Imagini de microscopie electronică de baleiaj (a) și de transmisie (b) pentru pulberea de TiO₂ tratată termic la 450°C/2h. (an-anatas, br-brookit);

Figura 4.6. Imagini de microscopie electronică de baleiaj (a) și de transmisie (b) pentru pulberea M1 tratată termic la 450°C/2h. (an-anatas);

Figura 4.7. Imagini de microscopie electronică de baleiaj (a) și de transmisie (b) pentru pulberea M2 tratată termic la 450°C/2h;

Figura 4.8. Imagini de microscopie electronică de baleiaj, cuplată cu spectroscopie EDX, (a) și de transmisie (b) pentru pulberea M3 tratată termic la 450°C/2h.

Figura 4.9. Spectrele FT-IR pentru pulberile M1, M2 și M3, tratate termic la 450°C/2h;

Tabelul 4.2. Suprafața specifică BET și activitatea hidraulică ale pulberilor SUF și M1-M3 tratate termic la 450°C/2h;

Figura 4.10. Spectrele de absorbție a soluției de albastru de metilen-MB (MB-0h) și MB cu conținut de nanopulbere de TiO₂ și pulbere SUF-TiO₂ după diferite intervale de timp de expunere la lumină UV;

Tabelul 4.3. Constanta de viteză a degradării fotocatalitice pentru soluția de albastru de metilen;

Figura 4.11. Activitatea fotocatalitică a nanopulberii de TiO₂ și a pulberilor SUF-TiO₂ după diferite intervale de timp de expunere la lumină UV;

Tabelul 4.4. Compoziția oxidică și fazală a cimentului portland;

Tabelul 4.5. Compoziția cimenturilor mixte (%);

Figura 4.12. Apa de consistență standard pentru pastele liante cu un conținut de 0 și 5% pulberi fotocatalitice;

Figura 4.13. Timpul de priză pentru pastele liante cu un conținut de 0 și 5% pulberi fotocatalitice, de consistență standard;

Figura 4.14. Rezistențele mecanice la compresiune determinate pe mortare plastice pe bază de lianți cu un conținut de 0 și 5% SUF, întărite 1-90 zile;

Figura 4.15. Rezistențele mecanice la compresiune determinate pe mortare plastice pe bază de lianți cu un conținut de 0 și 5% pulberi fotocatalitice, întărite 1-90 zile;

Figura 4.16. Rezistențele mecanice la compresiune determinate pe mortare plastice pe bază de lianți cu un conținut de 3% pulberi fotocatalitice, întărite 1-90 zile;

Figura 4.17. Spectrele de absorbție a soluției de rodamină B (RB) a pastelor cu conținut variabil (1, 3 și 5%) de pulbere SUF-TiO₂ (M1, M2 și M3) după diferite intervale de timp de menținere la lampa UV;

Tabelul 4.6. Pierderile de masă rezultate în urma efectuării analizelor termice pentru E, M1, M2, M3 și SUF;

Figura 4.18. Pierderile de masă pentru pastele E și cele cu 1, 3 și 5% M1, M2 și M3, întărite 1, 7 și 28 zile;

Figura 4.19. Imaginile de difracție de raze X realizate pe pastele cu 5% pulberi fine, întărite 1, 7 și 28 zile: M1-5 -a; M2-5-b; M3-5-c; E-d;

Figura 4.20. Imagini de microscopie electronică de baleiaj și spectrul de energie dispersivă de radiație X pentru mortare plastice E întărite 7 (a) și 28 zile (b);

Figura 4.21. Imagini de microscopie electronică de baleiaj și spectrul de energie dispersivă de radiație X pentru mortare plastice M1-5 întărite 7 (a) și 28 zile (b);

Figura 4.22. Imagini de microscopie electronică de baleiaj și spectrul de energie dispersivă de radiație X pentru mortare plastice M2-5 întărite 7 (a) și 28 zile (b);

Figura 4.23. Imagini de microscopie electronică de baleiaj și spectrul de energie dispersivă de radiație X pentru mortare plastice M3-5 întărite 7 (a) și 28 zile (b);

Tabelul 5.1. Compoziția oxidică a cimenturilor silicaticice obținute;

Tabelul 5.2. Suprafața specifică BET și densitatea componentelor biocimenturilor;

Tabelul 5.3. Caracteristicile materiilor prime utilizate în sinteza sol-gel;

Figura 5.1. Schema sintezei bioliantului compozit de tip ciment calcio-silico-fosfatic cu/fără conținut de bioceluloză sau titanat de bariu;

Figura 5.2. Difractogramele clincherelor calcio-silicaticice obținute;

Figura 5.3. Imagini de microscopie electronică de baleiaj pentru clincherele sintetizate;

Figura 5.4. Valori de CaO liber pentru clincherele sintetizate;

Figura 5.5. Difracția de raze X pentru bioceluloza tratată prin autoclavizare la 100°C/24h, în mediu bazic - KOH 8M;

Figura 5.6. Analiza termică complexă pentru bioceluloza tratată prin autoclavizare la 100°C / 24h, în mediu bazic - KOH 8M;

Figura 5.7. Imagini de microscopie electronică de baleiaj pentru pulberea de bioceluloză tratată prin autoclavizare la 100°C/24h, în mediu bazic - KOH 8M;

Figura 5.8. Imagini de microscopie electronică de baleiaj și distribuția granulometrică a pulberii de titanat de bariu sintetizat la 120°C palier 24h, soluție de KOH 4M;

Figura 5.9. Imaginile de difracție de raze X (a), microscopie electronică de transmisie (b1- TEM, b2- HRTEM, b3- SAED, b4- EDX) și spectru Raman (c) pentru pulberea pe bază de titanat de bariu obținută hidrotermal la 120°C palier 24h, soluție de KOH 4M;

Tabelul 5.4. Timpul de priză caracteristic pastelor liante obținute prin amestecarea componentului solid cu o soluție apoasă de NH₄H₂PO₄ la 2,5M, pentru un raport de p/l=1,5 (0,75g pulbere+0,5 ml NH₄H₂PO₄ la 2,5M);

Figura 5.10. Timpul de priză caracteristic pastelor liante obținute prin amestecarea componentului solid cu o soluție apoasă de NH₄H₂PO₄ la 2,5M în raport de p/l=1,5;

Tabelul 5.5. Timpul de priză și rezistența la compresiune a probelor după diferite intervale de timp de întărire;

Figura 5.11. Rezistența mecanică a maselor liante întărite la 37°C, urel. =100%, păstrate în: apă – a și aer - a, b, c;

Figura 5.13. Difractogramele maselor liante K1, K2 și K1' întărite 7, 14 și 28 zile, la 37°C, urel. =100%, păstrate în apă;

Figura 5.12. Difractogramele maselor liante K1, K2 și K1' întărite 7, 14 și 28 zile, la 37°C, urel. =100%, păstrate în aer;

Figura 5.14. Difractogramele maselor liante K1, K2 și K1' cu adaos de BT și BC întărite 28 zile, la 37°C, urel. =100%, păstrate în aer;

Figura 5.15. Variația absorbției, porozității și densității a maselor liante: a- întărite 28 zile la 37°C, urel.=100%, și b - scufundate în SBF 14 zile la 37°C după întărire 14 zile la 37°C, urel.=100%;

Figura 5.16. Imagini SEM la diferite mărimi și EDAX pentru K1, K'1 și K2 întărite la 28 zile;

Figura 5.17. Imagini SEM la diferite mărimi și EDAX pentru K1-BC, K'1-BC și K2-BC întărite la 28 zile;

Figura 5.18. Imagini SEM la diferite mărimi și EDAX pentru K1-BT, K'1-BT și K2-BT întărite la 28 zile;

Figura 5.19. Imagini SEM la diferite mărimi pentru K1, K'1 și K2 întărite 14 zile și scufundate în SBF 14 zile, la 37°C;

Figura 5.20. Imagini SEM la diferite mărimi pentru K1-BC, K'1-BC și K2-BC întărite 14 zile și scufundate în SBF 14 zile, la 37°C;

Figura 5.21. Imagini SEM la diferite mărimi pentru K1-BT, K'1-BT și K2-BT întărite 14 zile și scufundate în SBF 14 zile, la 37°C;

Figura 5.22. Proliferarea celulară- a, și stresul oxidativ - b determinate pe diferite mase liante întărite 14 zile în contact cu AFSC;

Figura 5.23. Microscopia optică de fluorescență (x20) pentru cimenturile rezultate în contact cu AFSC 24 ore;

Figura 5.24. Microscopia optică (x20) pentru cimenturile rezultate în contact cu AFSC 24 ore;

Tabelul 6.1. Reactivi utilizați la sinteza masele oxidice de tip calcio-silicatic;

Figura 6.1. Schema de obținere a pulberilor de tip calcio-silicatic pe bază de wollastonit;

Figura 6.2. Analiza de difracție de raze X- a, și analiza termică complexă- b pentru gelul de tip calcio-silicatic uscat;

Figura 6.3. Difracția de raze X pentru gelul uscat tratat termic la 1000°C/3h, răcit la echilibru (W1)- a , și brusc (W2)- b;

Figura 6.4. Curbele granulometrice pentru masele calcio-silicatic W1 - a și W2 – b;

Tabelul 6.2. Caracteristici compoziționale ale soluțiilor apoase de acid ortofosforic parțial neutralizat;

Tabelul 6.3. Caracteristici compoziționale ale soluțiilor apoase de acid ortofosforic parțial neutralizat;

Figura 6.5. Variația timpului de priză cu raportul lichid/pulbere (l/p) pentru masele liante realizate cu pulberea W1 și lichidele C1, C2, F2 și F3;

Figura 6.6. Variația timpului de priză cu raportul lichid/pulbere (l/p) pentru masele liante realizate cu pulberea W2 și lichidele C1, C2, F2 și F3;

Figura 6.8. Variația rezistenței mecanice la compresiune cu raportul lichid/pulbere (l/p) pentru masele liante realizate cu pulberea W2 și lichidul F3, întărite la 37°C, urel.=100%;

Figura 6.7. Variația rezistenței mecanice la compresiune cu perioada de întărire și temperatura de lucru pentru masele liante realizate cu lichidul F1 și pulberile W1-a și W2- b, la raport l/p=2; lichidul C2 și pulberea W2-c, la raport l/p=1;

Figura 6.9. Imaginile de difracție de raze X la diferite temperaturi de lucru și perioade de întărire pentru masele liante realizate cu pulberile W1 și W2 și lichidul F1 (l/p=2ml/g=0,91 mol/mol);

Figura 6.10. Imaginile de difracție de raze X la diferite temperaturi de lucru și perioade de întărire pentru masele liante realizate cu pulberea W2 și lichidul C2 (l/p=1ml/g=1,42 mol/mol);

Figura 6.11. Imaginile de difracție de raze la diferite rapoarte lichid/pulbere și perioade de întărire pentru masele liante realizate cu pulberea W2 și lichidul F3 (l/p=0,7ml/g=2,07 mol/mol; l/p=0,8ml/g=1,81 mol/mol), întărite la 37°C, urel.=100%.

Figura 6.12. Analizele termice complexe la diferite temperaturi de lucru, 22°C- a1, a2 și 37°C- b1, b2 și perioade de întărire 7 și 14 zile, pentru masele liante realizate cu pulberea W1 (a1 și b1) W2 (a2 și b2) și lichidul F1 (l/p=2ml/g=0,91 mol/mol);

Tabelul 6.4. Timpul de priză (min.) și rezistența mecanică la compresiune după 28 zile la 37°C, urel.=100%, pentru paste liante realizate cu lichidul F3 la diferite rapoarte lichid/pulbere (ml/g);

Figura 6.13. Analizele termice complexe la diferite temperaturi de lucru, 22°C- a și 37°C- b, și perioade de întărire 7 și 14 zile, pentru masele liante realizate cu pulberea W2 și lichidul C2 (l/p=1ml/g=1,42 mol/mol);

Figura 6.14. Analizele termice complexe la diferite perioade de întărire 7 și 14 zile, pentru masele liante realizate cu pulberea W2 și lichidul F3 (l/p=0,7ml/g=2,07 mol/mol-a, l/p=0,8ml/g=1,81 mol/mol- b), întărite la 37°C, urel.=100%;

Figura 6.15. Imaginile de microscopie electronică realizate pe mase liante pe bază de lichid F3 la raport l/p de 0,8 ml/g;

Figura 6.16. Proliferarea celulară determinată pe diferite mase liante întărite 14 zile în contact cu AFSC;

Figura 6.17. Stresul oxidativ determinat pe diferite mase liante întărite 14 zile în contact cu AFSC;

Figura 6.18. Rezultatele de biologie moleculară pe diferite mase liante întărite 14 zile;

Figura 6.19. Variația absorbției, porozității și densității maselor liante întărite: a- 28 zile la 37°C, urel.=100%; b- întărite 14 zile la 37°C, urel.=100% și scufundate în SBF 14 zile la 37°C- b;

PARTEA I – Studiu literatură

Lianții anorganici reprezintă materiale sau amestecuri de materiale în stare pulverulentă care prin interacție cu apa sau soluții apoase, având loc procese de hidratare-hidroliză, formează sisteme care se întăresc transformându-se în materiale solide, rezistente. [1–4].

Lianții se pot clasifica după mai multe criterii în funcție de: natura liantului (lianți unitari și micști), modul de obținere (lianți neclicherizați și clincherizați) și condițiile de întărire (lianți aerieni și hidraulici).

Lianții hidraulici sunt cei care necesită prezența mediului umed pentru a se întări și care după întărire rezistă bine în prezența apei [1–4]. Dintre aceștia, cei mai importanți sunt cei pe bază de ciment portland sau ciment aluminos, unitari sau micști.

Biolianții anorganici sunt de tip fosfatic, iar funcțiile de caracteristicile compoziționale sunt utilizați în stomatologie și ingineria țesutului dur

Cimenturile dentare sunt materiale esențiale în stomatologie, utilizate pentru fixarea restaurărilor prefasonate (coroane, punți), obturații temporare, cimentări temporare sau permanente și alte aplicații. Printre diferitele tipuri de cimenturi dentare, biocimenturile anorganice fosfatice, care includ zinc-fosfatice, silico-fosfatice și calcio-fosfatice, sunt bine cunoscute pentru proprietățile lor specifice și utilizările diverse [5–11].

Aceste sisteme se rigidizează și se întăresc prin procese de tip oxid-acid (acid-bază), care sunt procese exoterme, în urma cărora se formează săruri foarte stabile în mediu de utilizare. Ele sunt alcătuite dintr-o componentă solidă, având de regulă caracter bazic, și o componentă lichidă, având de regulă caracter acid. Sunt sisteme (excepție sistemul calcio-fosfatic) la care timpul de priză este cuprins între 4 și 10 min., iar rezistența mecanică la compresiune după 24 h de la punerea în operă reprezintă peste 95% din valoarea maximă atinsă.

Cimenturile zinc-fosfatice sunt materiale clasice utilizate pe scară largă în stomatologie pentru cimentarea coroanelor și punților dentare [6–8,13]. Din perspectiva ingineriei chimice, acestea reprezintă un exemplu fascinant de material compozit obținut printr-o reacție acid-bază, cu proprietăți bine controlate prin caracteristicile compoziționale și condițiile de punere în operă.

Din punct de vedere compozițional, cimenturile zinc-fosfatice constau în principal din două componente: faza solidă- pulbere de oxid de zinc sinterizată (ZnO , aditivi de sinterizare- ca de exemplu MgO , SnO_2 , CaF_2) și faza lichidă- soluție apoasă de acid ortofosforic parțial

neutralizată (H_3PO_4 , agent de neutralizare- $Al_2O_3/Al(OH)_3$, ZnO). Soluția apoasă de H_3PO_4 este de obicei într-o concentrație de 40-60%. De asemenea, oxidul de zinc este cunoscut pentru proprietățile biologice excelente.

Cimenturile silico-fosfatice reprezintă o clasă de materiale utilizate în domeniul medical, datorită proprietăților lor unice, cum ar fi biocompatibilitatea, durabilitatea și performanțele mecanice[5,6,16].

Cimenturile dentare silico-fosfatice sunt formate din două componente: faza solidă-pulbere de sticlă alumino-fluoro silicatică și faza lichidă- soluție apoasă de acid ortofosforic parțial neutralizată (H_3PO_4 , agent de neutralizare- $Al_2O_3/Al(OH)_3$, ZnO). Soluția apoasă de H_3PO_4 este de obicei într-o concentrație de 48-55%.

Aceste cimenturi prezintă o transluență mare, motiv pentru care ele la început au fost denumite “porțelan dentar”, dar datorită solubilității în cavitatea bucală în timp se matasează ca urmare a microfisurării.

Cimenturile silico-fosfatice prezintă proprietăți fizico-chimice și biologice remarcabile precum: rezistență la compresiune (170-235 MPa); stabilitate chimică (rezistență la atac acid și la degradarea chimică ce le conferă o durabilitate sporită); timp de priză adecvat (3(4)-24 min, care poate fi ajustat în funcție de necesitățile clinice printr-o serie de factori, cum ar fi caracteristicile compoziționale ale sistemului, raportul pulbere/lichid, temperatura de lucru); biocompatibilitate (nu provoacă reacții adverse în contact cu țesuturile biologice).

Cimenturile calcio-fosfatice (CPC) sunt materiale biomimetice utilizate pe scară largă în aplicații medicale datorită biocompatibilității, bioactivității și capacității lor de a se resorbi și a forma os nou, și în plus, de a transporta formule active medicamentoase, funcționând ca sisteme de eliberare controlată locală de medicamente [6,18–27]. Din perspectiva ingineriei chimice, CPC reprezintă un interes major datorită proprietăților lor și capacității de a se întări în mediul umed, imitând comportamentul natural al oaselor. CPC permite aplicații în special chirurgia minim invazivă pentru reconstrucția defectelor osoase.

CPC cu întărire de tip acid-bază rezultă prin amestecarea cu apa sau o soluție diluată de acid ortofosforic (0,2%) a unei pulberi formate din doi fosfați- unul mai bazic decât hidroxiapatita, iar altul mai acid decât aceasta, dar cu solubilitate mai mare decât a acesteia, la valori de pH corespunzătoare mediului fiziologic, astfel încât după rigidizare și întărire să rezulte hidroxiapatită- ciment apatitic (AC) sau fosfat dicalcic dihidratat- ciment brușitic (BC).

Cimenturile silico-calcio-fosfatice sunt materiale dezvoltate din cimenturile calcio-fosfatice, fiind utilizate în substituția și regenerarea țesutului dur, fiind materiale cu o excelentă bioactivitate și osteogenicitate.

Ele sunt realizate prin amestecarea cu apa sau soluție apoasă de acid ortofosforic a fosfaților de calciu dopați cu Si^{4+} (de exemplu TCP, DCPD) sau amestecuri ale acestora cu silicați de calciu (ca de exemplu: wollastonit, ortosilicat de calciu, silicat tricalcic), nedopați sau dopați (ca de exemplu cu Sr^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) în vederea îmbunătățirii, în principal, a proprietăților fizico-mecanice și biologice [26,32–38].

În cadrul sistemelor liante anorganice pot fi adăugate diferite pulberi care pot îmbunătăți comportamentul la întărire al acestora, cu consecințe pozitive a proprietăților fizico-mecanice și de durabilitate.

Recent, dezvoltarea nanotehnologiilor a permis atât caracterizarea aprofundată a acestor sisteme, precum și obținerea de micro sau nanocompozite liante cu proprietăți superioare cu destinații speciale (de exemplu în domeniul materialelor de construcții - materiale sau sisteme liante cu autocurățare, antibacterien, pentru monitorizarea propagării fisurii în masa de mortar/beton, și în domeniul biomedical- în special pentru îmbunătățirea comportamentului biologic, ca de exemplu caracterul antibacterian) [39–43].

Nanopulberile sunt particule ultrafine ale căror dimensiuni variază între 1 și 100 nanometri (nm) pe cel puțin o dimensiune. Aceste particule, care se încadrează în categoria nanomaterialelor, se disting prin suprafața lor specifică extrem de mare în raport cu volumul, ceea ce le conferă proprietăți fizice, chimice și biologice deosebite comparativ cu materialele bulk (macroscopice) din aceeași compoziție [44].

Prin urmare, caracteristicile principale ale nanopulberilor sunt [44]:

1. Suprafață specifică mare- această proprietate mărește reactivitatea chimică și interacțiunea cu mediul de reacție, făcând nano pulberile ideale pentru aplicații precum cataliză, senzori sau livrarea de medicamente.

2. Proprietăți optice, electrice și magnetice unice- datorită efectelor cuantice care apar la scara nano, aceste materiale pot prezenta comportamente deosebite precum superconductivitate, magnetism sau fluorescență.

3. Potențialul de a traversa bariere biologice- dimensiunile reduse permit nanoparticulelor să traverseze membranele celulare, făcându-le eficiente în terapii țintite și imagistică medicală.

PARTEA II – Contribuții Originale

Motivarea și obiectivele studiului

Scopul studiului întreprins a fost acela de a evidenția avantajele utilizării unor nanopulberi în cadrul sistemelor liante, cu potențiale utilizări fie în domeniul materialelor de construcții cu utilizări speciale, fie în domeniul medical, cu precădere în domeniul ingineriei tisulare.

Principalele obiective urmărite în cadrul tezei au fost:

1) Realizarea de sisteme liante speciale pe bază de ciment portland cu proprietăți fotocatalitice, care au în compoziție silice ultrafină (SUF; deșeu provenit din industria feroaliajelor, caracterizat de suprafață specifică mare și activitate puzzolanică) pe suprafața căreia a fost depusă nanopulberea de TiO_2 (cu proprietăți fotocatalitice).

S-a considerat în cadrul studiului că fixarea pe suprafața unui material considerat hidraulic activ, ar permite pe lângă o mai bună dispersare a agentului fotocatalitic și o mai bună stabilitate a sa. În vederea sintezei, s-a utilizat metoda sol-gel.

Atât componentele individuale, cât și materialele compozite finale au fost supuse caracterizării complexe prin tehnici de investigație moderne, de tipul: analiză termică complexă, difracție de raze X, microscopie electronică (de baleiaj și transmisie), spectroscopie FT-IR și UV-Vis, măsurători de suprafață specifică (Blaine și BET) și proprietăți liante- apă de consistență standard, timp de priză și rezistență mecanică.

2) Obținerea de noi compozite bioliante cu aplicații în domeniul medical, mai exact pentru domeniul stomatologic în endodonție, pentru obturare de canal sau umplerea canalului perforat sau mineralizare de dentină, prin utilizarea de nanobioceluloză (BC) și titanat de bariu (BT).

În vederea obținerii acestor biomateriale s-au avut în vedere următoarele etape principale:

I. Desfacerea structurii 3D poroasă a biocelulozei bacteriene (BC), alcătuită din fibre și fibrile, prin tratament de autoclavizare la $100^\circ\text{C}/24\text{h}$, în mediu bazic - KOH 8M; apoi, a fost măcinată timp de 1,30h ($v=150$ rot/min), în moara planetară cu bile, în mediu de alcool etilic.

II. Obținerea titanatului de bariu (BT) prin metoda sol-gel hidrotermală, obținerea gelului s-a realizat pornind de la butoxid de titan și acetat de bariu dozate pentru un raport molar $\text{BaO}:\text{TiO}_2=1:1$, gelifierea având loc în aprox. 24h la temperatura camerei, iar uscarea s-a realizat la $80^\circ\text{C}/24\text{h}$; tratamentul hidrotermal a fost realizat la $120^\circ\text{C}/24\text{h}/\text{KOH } 4\text{M}$.

III. Sinteza cimentului silicatic s-a realizat prin tratarea termică la $1400^\circ\text{C}/2\text{h}$ și $1450^\circ\text{C}/2\text{h}$, 4h a unui amestec precursor obținut prin metoda sol-gel; apoi, a fost măcinată timp de 30 minute ($v=150$ rot/min), în moara planetară cu bile în mediu uscat, rezultând o pulbere fină, albă.

IV. Omogenizarea prin sitare a cimentului silicatic cu pulberea de BC sau BT, în raport de 9:1.

Adăugarea de BC sau BT la ciment a avut ca scop îmbunătățirea proprietăților acestuia, de la cele liante, caracteristice (timp de priză, rezistență mecanică), până la cele biologice.

Atât componentele individuale, cât și materialele compozite finale au fost supuse caracterizării complexe prin tehnici de investigație moderne, de tipul: analiză termică, difracție de raze X, microscopie electronică, măsurători de suprafață specifică și rezistență mecanică. În plus, pentru a demonstra potențialul aplicativ al materialelor de tip ciment silicatic-bioceluloză sau ciment silicatic-titanat de bariu, precum și a proprietăților de biocompatibilitate și bioactivitate, au fost realizate teste in-vitro, prin imersare în fluid biologic simulat (SBF) sau evaluări comportamentale în prezența culturilor celulare (testul de proliferare celulară – MTT și microscopie optică cu fluorescență și stres oxidativ - GSH).

3) Realizarea de sisteme liante calcio silicofosfatice cu adaos de nanobioceluloză (BC) și/sau titanat de bariu (BT), ce pot fi folosite cu succes în substituție și refacere de țesut dur, ca spre exemplu în endodonție pentru umplere de fractură de canal.

Acești lianți au rezultat prin utilizarea unui sistem bicomponent, format dintr-un:

- component solid - pulberi de tip calcio-silicatic pe bază de wollastonit cu și fără adaos de nanopulberi (bioceluloză și titanat de bariu), introduse în vederea îmbunătățirii unor proprietăți liante caracteristice, dar mai ales a comportamentului biologic, și un

- component lichid - soluții apoase fosfatice.

Atât componentele individuale, cât și materialele compozite finale au fost supuse caracterizării complexe prin tehnici de investigație moderne, de tipul: analiză termică complexă, difracție de raze X, microscopie electronică (de baleiaj și transmisie), spectroscopie

FT-IR și RAMAN, măsurători de distribuție granulometrică, timp de priză și rezistență mecanică.

Concluzii generale și originalitate

Pe parcursul studiului doctoral, toate obiectivele propuse au fost atinse și toate materialele obținute și studiate pentru proprietățile lor au demonstrat potențialul aplicativ în domeniul precum materiale de construcții sau stomatologie.

Studiul doctoral a fost împărțit în două părți principale: Partea I - o trecere în revistă privind importanța maselor liante, a tipurilor de nanopulberi utilizate în materiale de construcții cu proprietăți de autocurățare sau în ingineria tisulară dar și a principalelor căi de sinteză a acestora; Partea a II-a - o prezentare extinsă a contribuției originale și a rezultatelor obținute și diseminate în literatura de specialitate.

Capitolul 4 - Mase liante de construcții cu destinații speciale, cu adaos de pulberi de tip SUF-TiO₂.

În cadrul capitolului 4 au fost realizate sisteme liante speciale pe bază de ciment portland ce au în compoziție silice ultrafină și TiO₂. Caracterul de originalitate este dat de faptul că SUF este suprafața pe care a fost depusă nanopulberea de TiO₂. S-a studiat și dezvoltat în cadrul capitolului 4 ideea că fixarea pe suprafața unui material considerat hidraulic activ, ar permite pe lângă o mai bună dispersare a agentului fotocatalitic și o mai bună stabilitate a sa. Pentru demonstrarea ipotezei inițiale, atât componentele individuale, cât și materialele compozite finale au fost supuse caracterizării complexe prin tehnici de investigație moderne, de tipul: analiză termică complexă, difracție de raze X, microscopie electronică (de baleiaj și transmisie), spectroscopie FT-IR și UV-Vis, măsurători de suprafață specifică (Blaine și BET) și proprietăți liante- apă de consistență standard, timp de priză și rezistență mecanică.

Probele studiate au prezentat proprietăți mecanice și fotocatalitice promițătoare prin adăugarea de nanopulberi astfel că aceste materiale pot reprezenta soluții dezirabile pentru materiale de construcții cu proprietăți de autocurățare.

Rezultate obținute și prezentate în acest capitol, au fost raportate în cadrul lucrării „Synthesis and characterization of titania-silica fume composites and their influence on the strength of self-cleaning mortar” publicată în revista Composites Part B: Engineering în 2018 [155].

Capitolul 5 - Sisteme bioliante de tip clincher silicatic – fosfat de amoniu monobazic cu și fără adaos de nanopulberi

În cadrul capitolului 5 s-a demonstrat obținerea cu caracter de noutate a unor compozite bioliante cu aplicații în domeniul medical prin utilizarea de nanopulberi de tipul bioceluloză (BC) și titanat de bariu (BT). Adăugarea de nano-BC sau nano-BT în matricea de ciment a avut ca scop îmbunătățirea proprietăților acestuia, atât a celor liante caracteristice (timp de priză, rezistență mecanică), cât și a celor biologice. Potențialul aplicativ al materialelor de tip ciment silicatic-bioceluloză sau ciment silicatic-titanat de bariu, cu accent pe proprietățile de biocompatibilitate și bioactivitate, au fost evidențiate prin teste in-vitro, prin imersare în fluid biologic simulat (SBF) sau evaluări comportamentale în prezența culturilor celulare (testul de proliferare celulară – MTT și microscopie optică cu fluorescență și stres oxidativ - GSH). Testele in-vitro specifice (mineralizare prin scufundare în SBF, MTT, GSH și microscopie de fluorescență) au arătat că toate masele studiate au un potențial de aplicabilitate ridicat, ele putând fi integrate cu ușurință în organismul uman pentru substituție de țesut dur, neexistând efecte adverse. Suplimentar, probele cu adaos de nanopulberi BC sau BT au dovedit bioeficiență sporită.

Capitolul 6 - Biolianți de tip calcio silicofosfatici cu proprietăți îmbunătățite prin adăugarea de nanopulberi

În cadrul capitolului 6 s-a urmărit cu caracter de noutate dezvoltarea și analiza sistemelor liante calcio silicofosfatice cu adaos de nanobioceluloză (BC) și/sau titanat de bariu (BT), cu aplicații în grefarea sau repararea de țesut dur în special pentru tratamentul fracturilor de canal în endodonție. Prin teste in-vitro și biologie moleculară s-a evidențiat că celulele proliferază pe parcursul perioadei de contact cu materialele obținute, iar secvențele genetice studiate au arătat că în general masele cu BC și BT promovează formarea de osteoblaste mature.

Rezultate obținute și prezentate în acest capitol, au fost raportate în cadrul lucrării „Modified calcium silicophosphate cements with improved properties” publicată în revista *Materials Chemistry and Physics* în 2019 [164].

Diseminarea rezultatelor

a) Lucrări publicate în reviste cotate ISI

1) **Zanfir, A.-V.**; Voicu, G.; Bădănoiu, A.-I.; Gogan, D.; Oprea, O.; Vasile, E. Synthesis and Characterization of Titania-Silica Fume Composites and Their Influence on the Strength of Self-Cleaning Mortar. *Compos B Eng* 2018, 140, 157–163, doi:10.1016/j.compositesb.2017.12.032 (Q1, FI2018=6,864).

2) **Zanfir, A.-V.**; Nenu, N.; Voicu, G.; Badanoiu, A.-I.; Ghitulica, C.-D.; Iordache, F. Modified Calcium Silicophosphate Cements with Improved Properties. *Mater Chem Phys* 2019, 238, 121965, doi:10.1016/j.matchemphys.2019.121965 (Q2, FI2019=3,408)

3) Pârvan, M-G.; **Zanfir, A.-V.**; Nicoară, A-I.; Voicu G. Influence of different synthesis routes on barium titanate powder characteristics, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 83 (2), 95-104, 2021, ISSN 1454-2331, WOS: 000661663200010.

Revista	Factor de impact
Composites B	6.864
Materials Chemistry & Physics	3.408
Factor de impact cumulat	10.262

b) Lucrări prezentate la conferințe naționale/internaționale

Zanfir, A.-V.; Voicu, G; Bădănoiu, A.-I.; Gogan, D.; Oprea, O.; Trușcă, R. The coating of silica fume with titanium oxide nanoparticles and the effect on photocatalytic and pozzolanic activities, S6-124, 20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE 20), 6-7 septembrie, 2017, Brasov, România.

Bibliografie selectivă

1. Peter C. Hewlett, M.L. Lea's Chemistry of Cement and Concrete; Fifth.; 2019;
2. Annemarie Puri, A.B.G.V. Tehnologia Silicaților; 2001;
3. Anjan Kumar Chatterjee Cement Production Technology Principles and Practice; 2018;

4. Wieslaw Kurdowski *Cement and Concrete Chemistry*; 2014;
5. Alan D. Wilson, J.W.N. *Acid-Base Cements Their Biomedical and Industrial Applications*; CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2005;
6. Georgeta Voicu, M.G. *Lianți Anorganici Și Organo-Minerali Cu Utilizare În Stomatologie*; POLITEHNICA Press, 2009;
7. Wingo, K. A Review of Dental Cements. *J Vet Dent* 2018, 35, 18–27, doi:10.1177/0898756418755339.
8. Sheoran, L.; Sehrawat, M.; Fatima, D.; Nandal, N.; Budhiraja, D. A Literature Review on Selection of Dental Cement in Dentistry. *International Journal of Oral Health Dentistry* 2021, 7, 94–96, doi:10.18231/j.ijohd.2021.021.
13. Flanagan, D. Zinc Phosphate as a Definitive Cement for Implant-Supported Crowns and Fixed Dentures. *Clin Cosmet Investig Dent* 2017, Volume 9, 93–97, doi:10.2147/CCIDE.S146544.
16. Arun S. Wagh *Chemically Bonded Phosphate Ceramics; Second.*; Elsevier, 2016; ISBN 9780081003800.
18. *Advances in Calcium Phosphate Biomaterials*; Ben-Nissan, B., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; Vol. 2; ISBN 978-3-642-53979-4.
24. Lodoso-Torrecilla, I.; van den Beucken, J.J.J.P.; Jansen, J.A. Calcium Phosphate Cements: Optimization toward Biodegradability. *Acta Biomater* 2021, 119, 1–12, doi:10.1016/j.actbio.2020.10.013.
25. Richter, R.F.; Vater, C.; Korn, M.; Ahlfeld, T.; Rauner, M.; Pradel, W.; Stadlinger, B.; Gelinsky, M.; Lode, A.; Korn, P. Treatment of Critical Bone Defects Using Calcium Phosphate Cement and Mesoporous Bioactive Glass Providing Spatiotemporal Drug Delivery. *Bioact Mater* 2023, 28, 402–419, doi:10.1016/j.bioactmat.2023.06.001.
26. Lucas-Aparicio, J.; Manchón, Á.; Rueda, C.; Pintado, C.; Torres, J.; Alkhraisat, M.H.; López-Cabarcos, E. Silicon-Calcium Phosphate Ceramics and Silicon-Calcium Phosphate Cements: Substrates to Customize the Release of Antibiotics According to the Idiosyncrasies of the Patient. *Materials Science and Engineering: C* 2020, 106, 110173, doi:10.1016/j.msec.2019.110173.

27. Ghosh, S.; Wu, V.; Pernal, S.; Uskoković, V. Self-Setting Calcium Phosphate Cements with Tunable Antibiotic Release Rates for Advanced Antimicrobial Applications. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016, 8, 7691–7708, doi:10.1021/acsami.6b01160.
32. Lucas-Aparicio, J.; Rueda, C.; Alkhraisat, M.H.; López-Cabarcos, E. Effect of Silicon in Calcium Phosphate Cements to Obtain Nanopore Scaffolds for Medical Applications. *Emergent Mater* 2024, 7, 1219–1226, doi:10.1007/s42247-023-00617-6.
38. Huan, Z.; Chang, J. Calcium–Phosphate–Silicate Composite Bone Cement: Self-Setting Properties and in Vitro Bioactivity. *J Mater Sci Mater Med* 2009, 20, 833–841, doi:10.1007/s10856-008-3641-9.
39. Antonella D’Alessandro; Annibale Luigi Materazzi; Filippo Ubertini *Nanotechnology in Cement-Based Construction*; Antonella D’Alessandro, Annibale Luigi Materazzi, Filippo Ubertini, Eds.; Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., 2020;
40. Du, S.; Wu, J.; AlShareedah, O.; Shi, X. Nanotechnology in Cement-Based Materials: A Review of Durability, Modeling, and Advanced Characterization. *Nanomaterials* 2019, 9, 1213, doi:10.3390/nano9091213.
41. Goel, G.; Sachdeva, P.; Chaudhary, A.K.; Singh, Y. The Use of Nanomaterials in Concrete: A Review. *Mater Today Proc* 2022, 69, 365–371, doi:10.1016/j.matpr.2022.09.051.
42. Senff, L.; Tobaldi, D.M.; Lemes-Rachadel, P.; Labrincha, J.A.; Hotza, D. The Influence of TiO₂ and ZnO Powder Mixtures on Photocatalytic Activity and Rheological Behavior of Cement Pastes. *Constr Build Mater* 2014, 65, 191–200, doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.121.
43. Mohseni, E.; Miyandehi, B.M.; Yang, J.; Yazdi, M.A. Single and Combined Effects of Nano-SiO₂, Nano-Al₂O₃ and Nano-TiO₂ on the Mechanical, Rheological and Durability Properties of Self-Compacting Mortar Containing Fly Ash. *Constr Build Mater* 2015, 84, 331–340, doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.03.006.
44. Ozin, G.A.; Arsenault, A.; Cademartiri, L. *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*; The Royal Society of Chemistry, 2008; ISBN 978-1-84755-895-4.
51. Land, G.; Stephan, D. Controlling Cement Hydration with Nanoparticles. *Cem Concr Compos* 2015, 57, 64–67, doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.12.003.

130. Herrmann, J.-M. Heterogeneous Photocatalysis: State of the Art and Present Applications In Honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Top Catal* 2005, 34, 49–65, doi:10.1007/s11244-005-3788-2.