



UNIUNEA EUROPEANĂ



Instrumente Structurale
2014-2020

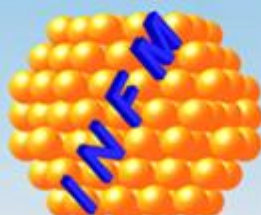
Proiect cofinanțat din Fondul European de Dezvoltare Regională
prin Programul Operațional Competitivitate 2014-2020

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

WORKSHOP

**Rezultate obținute în cadrul subcontractelor
de tip D**

03 MARTIE 2023



Programul Workshopului - 3 Martie 2023

Rezultate obținute în cadrul subcontractelor de tip D

8 ³⁰ - 9 ⁰⁰	Înregistrare
9 ⁰⁰ - 9 ¹⁰	Implementarea proiectului pentru transfer de cunoștințe intitulat "Analize fizico-chimice, materiale nanostructurate și dispozitive pentru aplicații în domeniul farmaceutic și medical din România" - Dr. M. Baibarac
9 ¹⁰ - 9 ³⁰	Fotodegradarea acetaminofenolului în prezența compozitelor bazate pe TiO ₂ și oxid de grafenă redus - M. Dinescu
9 ³⁰ - 9 ⁵⁰	Sinteza și proprietățile optice ale compozitelor de oxid de zinc și nanocoarne de carbon și aplicațiile acestora la fotodegradarea nifedipinei - M. Paraschiv
9 ⁵⁰ - 10 ¹⁰	Obținerea prin procesul de electrofilare a nanofibrelor de amestec chitosan -oxid de polietilenă - Dr. Daniela Năstac
10 ¹⁰ - 10 ³⁰	Funcționalizarea derivaților grafenici cu polimeri conductor cu aplicații în detecția acidului uric - M. Văduva
10 ³⁰ - 10 ⁵⁰	Proprietăți optice și structurale ale compozitelor pe bază de poliuretan și nanofire de TiO ₂ - Dr. M. Stroe
10 ⁵⁰ - 11 ⁰⁰	Materiale compozite pentru catetere ventriculare pe bază de poliuretani și TiO ₂ - Dr. R.C. Ciobanu
11 ⁰⁰ - 11 ²⁰	Noi evidențe optice privind fotodegradarea ampicilinei - C.S. Florica
11 ²⁰ - 11 ⁴⁰	Noi dovezi privind procesul de fotodegradare a pantoprazolului și rolul excipienților - Dr. I. Smaranda
11 ⁴⁰ - 12 ⁰⁰	Aparat de măsurare a concentrației de amoxicilină în soluții apoase - C. Serbschi
12 ¹⁰ - 12 ³⁰	Sinteza, proprietățile optice și electrozi utilizați în evaluarea concentrației de curcumină - T. Burlănescu

Implementarea proiectului intitulat “Analize fizico-chimice, materiale nanostructurate și dispozitive pentru aplicații în domeniul farmaceutic și medical din România

M. Baibarac

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

Activitatea desfășurată în cadrul proiectului intitulat “Analize fizico-chimice, materiale nanostructurate și dispozitive pentru aplicații în domeniul farmaceutic și medical din România”, finanțat în cadrul Programului Operațional Competitivitate 2014-2020, Axa prioritară 1 - Cercetare, Dezvoltare tehnologică și inovare (CDI) în sprijinul competitivității economice și dezvoltării afacerilor, a avut în vedere realizarea transferului de cunoștințe de la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor (INCDFM) la întreprinderile din domeniul economic al sănătății și industriei farmaceutice din România. În acest context, INCDFM a încheiat: i) 12 subcontracte de cercetare dezvoltare în colaborare efectivă (subcontract de tip D) cu întreprinderile S.C. Sara Pharm Solutions S.R.L., S.C. Bioelectronic S.R.L., S.R.L. Pro-Vitam SRL, Centru IT pentru Știință și Tehnologie S.R.L., S.C. AGILROM SCIENTIFIC S.R.L., S.C. All Green S.R.L., S. C. Apel Laser S.R.L., S.C. Intelectro Iași S.R.L. și ii) un subcontract pentru servicii de testare probe (subcontract de tip C) oferite de INCDFM întreprinderii S.C. All Green S.A. Principalele rezultate obținute în cadrul acestui proiect pot fi cuantificate până în prezent prin publicarea a 24 de lucrări care sunt indexate în baza de date Web of Science după cum urmează: i) Adsorption of 1,4-phenylene diisothiocyanate onto the graphene oxide sheets functionalized with polydiphenylamine in doped state, M. Baibarac et al., Sci. Rep., **9, 1, 2019**; ii) The influence of UV light on the azathioprine photodegradation: New evidences by photoluminescence, I. Smaranda et al., Res. Phys., **14, 1, 2019**; iii) Optical properties of folic acid in phosphate buffer solutions: the influence of pH and UV irradiation on the UV-VIS absorption spectra and photoluminescence, M. Baibarac et al., Sci. Rep., **9, 1, 2019**; iv) Electrochemical Synthesis of the Composites Based on Multi-Wall Carbon Nanotubes and Polypyrrole Doped with Phosphomolybdic Acid Heteropolyanions and Their Vibrational Properties, M. Baibarac et al., Inter. J. Electrochem. Sci., **13, 10512, 2018**; v) Novel anhydrous solid-state form of Azathioprine: The assessing of crystal structure by powder X-Ray diffraction, Infrared Absorption Spectroscopy and Raman scattering, O. I. Covaci et al., J. Molec. Structr., **1178, 702, 2019**; vi) Vibrational and photoluminescence properties of polydiphenylamine doped with silicotungstic acid hetero-polyanions and their composites with reduced graphene oxide, M. Baibarac et al., J. Molec. Structr., **1184, 25, 2019**; vii) Screen-Printed Carbon Electrodes Modified with Double-Walled Carbon Nanotubes Functionalized with Polypyrrole and Their Electrochemical Processes in the Presence of Folic Acid, M. Dăescu et al., J. Nanosci. Nanotechnol., **21, 2376, 2021**; viii) Vibrational and photo-luminescence properties of composites based on double-walled carbon nanotubes, poly(o-phenylenediamine) and poly(ethylene oxide), M. Dăescu et al., J. Nanosci. Nanotechnol., **21, 2334, 2021**; ix) Influence of Reduced Graphene Oxide of the Electropolymerization of 5-amino-1-naphtol and the Interaction of 1,4-phenylene Diisothiocyanate with the Poly(5-amino-1-naphtol)/Reduced Graphene Oxide Composites, M. Baibarac et al., Polymers, **12, 1, 2020**; x) Reusable on-plate immunoprecipitation method with covalent antibodies on a protein G covered microtiter plate K. Rakosi et al., J. Immunolog. Methods, **483, 112812, 2020**; xi) Photoluminescence as a complementary tool for UV-VIS spectroscopy to highlight the photodegradation of drugs: a case study on melatonin, M. Dăescu et al., Molecules **25, 3820, 2020**; xii) Photoluminescence as a valuable tool in the optical characterization of acetaminophen and the monitoring of its photodegradation reactions, M. Dăescu et al., Molecules **25, 4571, 2020**; xiii) Reduced graphene oxide sheets as inhibitors of the photochemical reactions of alpha-lipoic acid in the presence of Ag and Au nanoparticles, N. Toulbe et al., Nanomaterials **10, 2238, 2020**; xiv) Optical evidence for the assembly of sensors based on reduced graphene oxide and polydiphenylamine for the detection of epidermal growth factor receptor, M. Baibarac et al., Coatings **11, 258, 2021**; xv) The influence of UV light on photodegradation of acetylsalicylic acid, M. Dăescu et al., Inter. J. Molec. Sci. **22, 4046, 2021**; xvi) Spectroscopic studies on photoegradation of atorvastatin calcium, M. Oprică, et al. Sci. Rep. **11, 15338, 2021**; xvii) Optical properties of composites based on poly(o-phenylenediamine), poly(vinylene-fluoride) and double-wall carbon nanotubes, M. Baibarac et al., Inter. J. Molec. Sci. **22, 8260, 2021**; xviii) A. Barbatu et al., Physico-chemical properties of two anhydrous azathioprine forms and their interaction with typical pharmaceutical excipients: highlighting new findings in drug formulation development, Drug Develop. Ind. Pharmacy **47, 1598, 2022**; xix) N. Toulbe et al., Photodegradation of azathioprine in the presence of sodium thiosulfate, Int. J. Molec. Sci. **23, 3975, 2022**; xx) R. Cercel et al., New aspects concerning the ampicillin photodegradation, Pharmaceuticals **15, 415, 2022**; xxi) M. Baibarac et al., Correlated studies of photoluminescence, vibrational spectroscopy and mass spectrometry concerning the pantoprazole

sodium photodegradation, *Sci. Rep.* 12, 9515, 2022; xxii) M. Paraschiv et al., Degradation of losartan potassium highlighted by correlated studies of photoluminescence, infrared absorption spectroscopy and dielectric spectroscopy, *Pharmaceutics* 14, 2419, 2022; xxiii) M. Văduva et al., Functionalization of graphene derivatives with conducting polymers and their applications in uric acid detection, *Molecules* 28, 135, 2023; xxiv) M. Stroe et al., Optical and structural properties of composites based on poly(urethane) and TiO₂ nanowires, *Materials* 16, 1742, 2023. În prezent, sunt trimise spre analiză alte 3 articole indexate în baza de date Web of Science având următoarele coordonate: i) M. Dinescu et al., Photocatalytic activity of the blends based on TiO₂ nanoparticles and reduced graphene oxide for degradation of acetaminophen, *Materials*, 2023; ii) M. Paraschiv et al., Understanding the photodegradation processes of nifedipine through correlated studies of photoluminescence, UV-VIS spectroscopy, Raman spectroscopy and IR spectroscopy, *Molecules* 2023; and iii) R. Cercel et al, The influence of hydrogen peroxide on the amoxicilline photodegradation, *Pharmaceutics* 2023. În timpul implementării acestui proiect a fost publicat Chapter 3, intitulat "Nanostructures based detection of pharmaceuticals and other contaminants of emerging concern", M. Baibarac, N. Toulbe, 75-114, în cartea cu titlul "*Advanced Nano-structures for Environmental Health*", Ed. L. Baia, E. Pap, K. Hernadi, M. Baia, Elsevier, 2020. În perioada de implementare a proiectului au fost depuse 18 cereri de brevete având următoarele coordonate: i) Dispozitiv electronic pentru calibrare automată a senzorilor electrochimici de acid folic, pentru mărirea duratei de utilizare a acestora, M. Baibarac, C. Serbschi, cerere nr. A/00307/02.06.2020, ii) Procedee de preparare și utilizare ale noilor forme cristaline ale 6-(3-metil-5-nitroimidazol-4-il)sulfanil-9H-purinei, C.M. Manta, D. Samohvalov, D. Gherca, M. Baibarac, M. A. Lungan, I. Smaranda, A. Barbatu, L. Buhalteanu, A. Udrescu, M. Dăescu, M. Ilie, N. Toulbe, A/00516/28.08.2019; iii) Celulă de măsurare pentru senzori electrochimici de acid folic, M. Baibarac, C. Serbschi, A/00308/02.06.2020; iv) Rejecție erori măsurare pentru senzori electrochimici de acid folic bazați pe compozite de tip polipirol și nanotuburi de carbon, M. Baibarac, C. Serbschi, A 00553/02.09.2020; v) Procedeu chimic de asamblare a senzorilor bazați pe oxid de grafenă funcționalizați cu polidifenilamină pentru detecția hormonului de stimulare tiroidiană, S.N. Fejer, M. Baibarac, A00028/02.02.2021, vi) Suportți de ITO modificați cu oxid de grafenă redus funcționalizat cu nanoparticule de aur pentru aplicații în domeniul detecției optice a compușilor farmaceutici, M. Baibarac, A.M. Mogos, A00423/22.07.2021, vii) Procedeu chimic de asamblare a senzorilor bazați pe oxid de grafenă funcționalizați cu poli(5-amino-1-naftol) pentru detecția receptorului factorului de creștere epidermal, M. Dinescu, A. Udrescu, M. Baibarac, S. N. Fejer, A00735/16.11.2020, viii) Electrode serigrafiate de carbon modificate cu oxid de grafenă funcționalizat cu polipirol dopat cu heteropolianionii acidului fosformolibdic, M. Baibarac, C. Serbschi, A100487/16.08.2021, ix) Aparatură electronică pentru măsurarea automată a concentrației de acid folic în urină, M. Baibarac, C. Serbschi, A100488/16.08.2021; x) Procedeu chimic de asamblare a senzorilor bazați pe oxid de grafenă funcționalizați cu polidifenilamină pentru detecția hormonului de stimulare tiroidiană, S. Fejer, M. Baibarac, A00028/02.02.2021, xi) Suportți de ITO modificați cu oxid de grafenă redus funcționalizat cu nanoparticule de aur pentru aplicații în domeniul detecției optice a compușilor farmaceutici, M. Baibarac, A.M. Mogos, A00423/22.07.2021, xii) Compozite bazate pe poli (o-fenilendiamina), poli metil metacrilat și nanotuburi de carbon cu un singur perete pentru aplicații în domeniul sănătății, M. Baibarac, I. Smaranda, M. Dinescu, M. Stroe, I. Zgură, D. Nastac, O. Cramariuc, A00712/25.11.2021; xiii) Metoda de evaluare a eficienței blisterelor din policlorură de vinil privind fotostabilitatea ampicilinei, M. Baibarac, M. Paraschiv, R. Cercel, R.C. Ciobanu, A00450/26.07.2022; xiv) Metoda optică de detecție a sării de calciu a atorvastatinei, M. Baibarac, S. Fejer, A00485/09.08.2022; xv) Metoda de evaluare a fotodegradării proteinelor, M. Baibarac, T. Burlănescu, A.F. Trandabat, A00552/09.09.2022; xvi) Metoda de evaluare a asamblării senzorilor de pepsină, M. Baibarac, A.F. Trandabat, A00553/09.09.2022; xvii) Metoda de sinteză a compozitelor bazate pe nanotuburi de TiO₂ și poliuretani termoplastici pentru aplicații în domeniul medical, M. Baibarac, T. Burlănescu, M. Paraschiv, M. Stroe, A. Lorinczi, R.C. Ciobanu, 2023 și xviii) Compozite bazate pe particule de TiO₂ și nanocoarne de carbon cu proprietăți fotocatalitice pentru degradarea paracetamolului, M. Dăescu, M. Chivu, M. Baibarac, 2023.

Fotodegradarea acetaminofenolului în prezența compozitelor bazate pe TiO_2 și oxid de grafenă redus

M. Dăescu, M. Baibarac, M. Chivu

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

Scopul acestui studiu este evidențierea fotodegradării acetaminofenolului indusă în prezența catalizatorilor bazați pe particule de TiO_2 și oxidul de grafenă redus, folosind spectroscopia de absorbție UV-VIS. Metodele cele mai studiate în literatură privind eliminarea acetaminofenolului (AC) au fost: biodegradarea indusă de către microorganisme¹, adsorbția AC pe cărbune activ², filtrarea prin membrană³ și oxidarea fotoelectrochimică⁴. Totuși aceste metode prezintă unele dezavantaje, cum ar fi eliminarea parțială a deșeurilor AC, producerea de intermediar metabolici toxici, posibilitatea unei contaminări suplimentare în apă și necesitatea procesării deșeurilor secundare⁵. În comparație cu aceste metode, fotocataliza este considerată a fi cea mai promițătoare metodă folosită pentru degradarea diferiților compuși organici, aceasta prezentând următoarele avantaje cum ar fi costul redus, performanța ridicată, degradarea completă a compușilor organici și producerea de produse finale sigure din punct de vedere ecologic⁵. În privința studiului realizat de noi, procesul de fotodegradare a AC a putut fi evidențiat în prezența particulelor de TiO_2 și RGO.

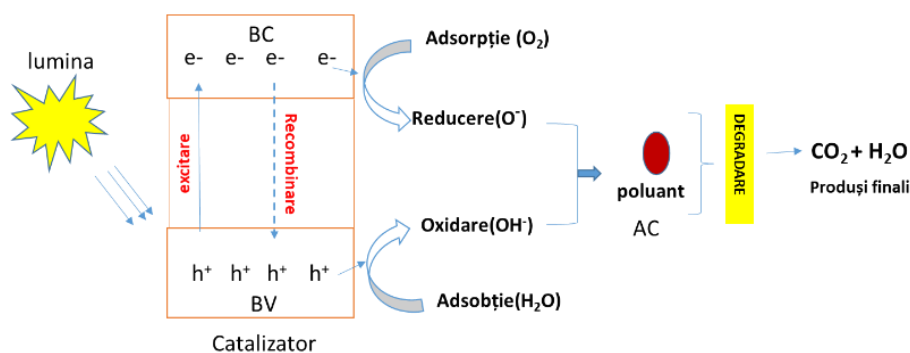


Figura 1. Fotodegradarea acetaminofenolului

[1] H. Al Qarni, P. Collier, J. O'Keeffe, J. Akunna, *Env. Sci. Poll. Res.* 23, 13003-13014, 2016.

[2] D. Dionisi, *ChemBioEng Rev.* 1, 67-82, 2014.

[3] A. Katsoyiannis, C. Samara, *Wat. Res.* 38, 2685-2698, 2004.

[4] L. Hernandez Leal, N. Vieno, H. Temmink, G. Zeeman, C.J. Buisman, *Env. Sci. Technol.* 44, 6835-6842, 2010.

[5] J. H. F. Chau, C. W. Lai, B. F. Leo, J. C. Juan, M. R. Johan, *Catalysis Communications*, 163, 106396, 2022.

Sinteza și proprietățile optice ale compozitelor bazate pe oxid de zinc și nanocoarne de carbon și aplicațiile acestora la fotodegradarea nifedipinei

M. Paraschiv, T. Burlănescu, M. Baibarac

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

În acest studiu este prezentat efectul compozitelor bazate pe oxid de zinc (ZnO) și nanocoarne de carbon în stare oxidată (CNHOX) asupra fotodegradării nifedipinei. Cele mai utilizate metode de sinteză ale compozitelor ZnO/nanoparticule de carbon au fost metoda chimiei umede și metoda hidrotermală [1]. Compozitele au fost preparate prin interacția în faza solidă a ZnO și CNHOX, fiind preparate trei probe având concentrația de CNHOX egală cu 1%, 2.5% și 5%. Spectrul Raman al ZnO prezintă o linie Raman intensă la 432 cm^{-1} , care este atribuită modului vibrațional E_2 [2]. Spectrul Raman al CNHOX este caracterizat prin două benzi având maximele la 1318 și 1598 cm^{-1} , etichetate în literatură de specialitate ca benzile D și G, care au fost atribuite stării de dezordine în rețeaua grafitică a CNHOX și respectiv modurilor de vibrație radial respirator ale inelelor hexagonale de carbon existente în structura CNHOX [3]. Raportul între intensitățile benzilor G și D este egal cu 0.56, valoare care este mai mică decât cea raportată în cazul CNH de 0.84 [3]. Studiile raportate și efectuate prin spectroscopia de absorbție UV-VIS au demonstrat ca cea mai bună eficiență a fotodegradării nifedipinei este obținută în cazul soluțiilor tampon fosfat cu $\text{pH} = 6$, aceasta având valoare de 71%. Aceste rezultate preliminare indică în mod clar potențialul acestor materiale compozite de a fi utilizate în domeniul fotocatalizei.

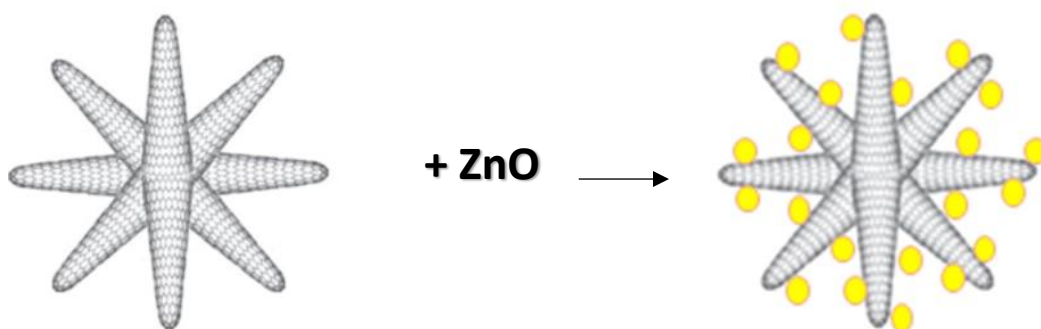


Fig. 1 Sinteza compozitului ZnO/CNHOX

[1] Park S S, Lee J M, Yoom S, Lee D G, Kim S J, Kim S H, Maeng S and Kim S W, Physica E 40, 2526, 2008

[2] Zhang R, Yin P G, Wang N and Guo L, Solid State Sci. 11 865, 2009

[3] Stephen D., J Mater Chem B, 7, 3670, 2019.

Obținerea prin procesul de electrofilare a nanofibrelor de amestec chitosan - oxid de polietilenă

D. Năstac, O. Cramariuc

Centrul IT pentru Știință și Tehnologie, București, România

Oxidul de polietilenă (PEO) a fost ales ca agent de co-filare a chitosanului datorită caracteristicilor sale excelente de electrofilare, capacității sale de a forma fibre ultrafine, structurii sale liniare cu lanțuri flexibile, biocompatibilității, solubilității în medii apoase și capacității sale de a forma legături de hidrogen cu alte macromolecule. Experimentele au constatat în adăugarea la amestecul chitosan-PEO a agenților tensioactivi sub forma surfactanților anionici și cationici, urmărindu-se efectul acestora asupra procesului de electrofilare. Teoretic, prezența surfactantului duce la scăderea tensiunii superficiale și la formarea de fibre netede sau cu mărgelile [1]. Adăugarea de agenți tensioactivi ionici la polimerul poliionic chitosan modifică proprietățile soluției sale, cum ar fi vâscozitatea, conductivitatea și tensiunea superficială. La rândul lor, aceste modificări ale proprietăților soluției modifică formarea conului Taylor, expulzarea jetului și îndoirea/biciuirea jetului, influențând tipul, structura și dimensiunile nanostructurilor formate [2]. Au fost utilizate două tipuri de agenți tensioactivi: dodecil sulfat de sodiu (SDS) și bromură de hexadecil trimetil amoniu (HTAB). Surfactanții au fost dizolvați în soluție 90% de acid acetic, urmată de adăugarea și dizolvarea chitosanului și PEO. Concentrația de acid acetic a influențat puternic încurcarea lanțului chitosanului și, în consecință, proprietățile soluțiilor de chitosan și morfologia fibrelor formate. Nanofibrele au fost fabricate prin electrofilarea unui amestec de chitosan cationic și PEO într-un raport de 3:1 în acid acetic 90%. În acest amestec, PEO acționează ca un plastifiant facilitând orientarea și curgerea chitosanului [3]. Când au fost adăugați agenți tensioactivi de orice tip la soluția de chitosan, prezența defectelor sub formă de mărgelile nu a fost complet prevenită, dar debutul obținerii nanofibrelor a fost mult îmbunătățit. În cazul SDS, fibre asemănătoare acului, posibil compuse din cristale de SDS și chitosan au fost depuse pe placa colector, în timp ce HTAB a dat structuri cu aspect de șir cu mărgelile.

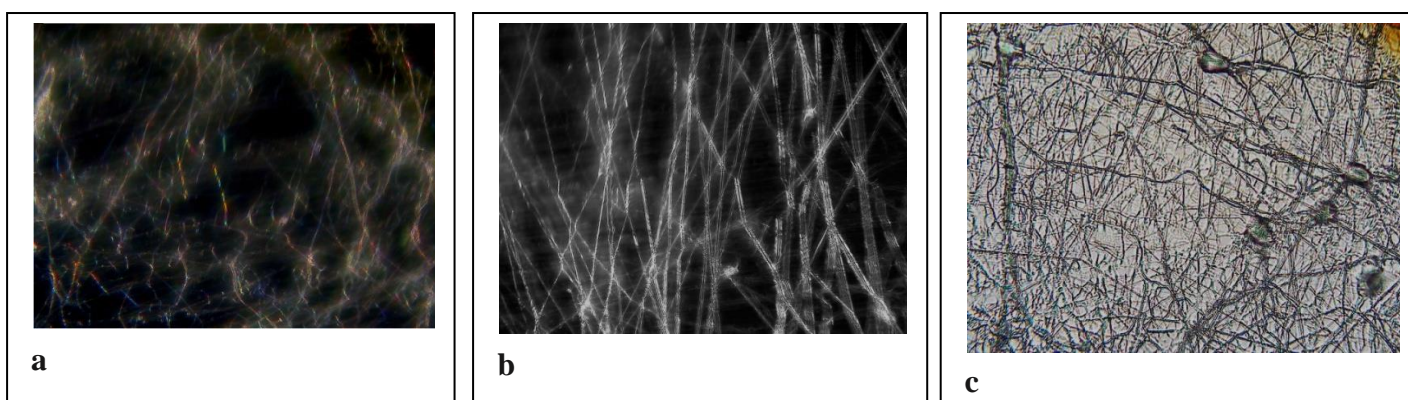


Fig. 1 Imagini ale amestecurilor chitosan-PEO electrofilate

[1] T. Subbiah, G.S. Bhat, R.W. Tock, S. Pararneswaran, S.S. Ramkumar, J. Appl. Polym. Sci. 96, 557-569, 2005.

[2] K. Desai, K. Kit, J. Li, S. Zivanovic, Biomacromolecules 9, 1000-1006, 2008.

[3] J. Zeng, X.S. Chen, X.Y. Xu, Q.Z. Liang, X.C. Bian, L.X. Yang, X.B. Jing, J. Appl. Polym. Sci. 89, 1085-1092, 2003.

Compozite pe bază de derivați grafenici (G) și polimeri conductori (PC) utilizate în detecția acidului uric. Funcționalizare versus performanță sensoristică

M. Văduva¹, M. Baibarac¹, O. Cramariuc²

¹ Institutul Național pentru Fizica Materialelor, Măgurele, România

² Centru IT pentru Știință și Tehnologie, București, România

Lucrarea de față prezintă rezultatele cele mai recente privind progresul realizat în prepararea senzorilor folosiți în determinarea acidului uric din probe biologice reale, de proveniență umană [1]. Ideea centrală a studiului prezintă detaliile de sinteză și caracterizare vibrațională a materialelor compozite pe bază de derivați ai grafenei, dintre care GO, RGO și quantum dot de grafenă (QDG) și polimeri conductori precum polietilendioxitiofen (PEDOT), polianilina (PANI) și polipirol (PPI). Compozitele au fost preparate atât prin metoda chimică oxidativă [2], cât și prin metoda electrochimică, în care componentele pot fi depuse separat [3] sau simultan [4] pe suprafața electrodului. Metoda cea mai întâlnită pentru obținerea materialelor compozite este însă metoda electrochimică. Indiferent de metoda de sinteză utilizată, se pare că performanța senzorului este guvernată de interacțiunea care are loc între componentele compozitului. Pe de altă parte, în strânsă legătură cu activitatea senzorului se află sensibilitatea și selectivitatea în detecție. Deoarece, determinarea acidului uric în probe biologice se realizează în prezența multor biomolecule, printre care acidul ascorbic (AA) și dopamina (DA), care interferează cu acesta prin suprapunerea potențialelor de oxidare și reducere, selectivitatea senzorului în astfel de condiții devine vitală. Astfel se crează contextul de legătură între selectivitate și tipul de interacție dintre componentele compozitului. Studiul tipului de funcționalizare care se stabilește între GO, RGO, QDG și polimerii conjugați PEDOT, PANI și PPI a evidențiat prevalența funcționalizării non-covalente care a condus la cele mai bune rezultate înregistrate până în prezent.

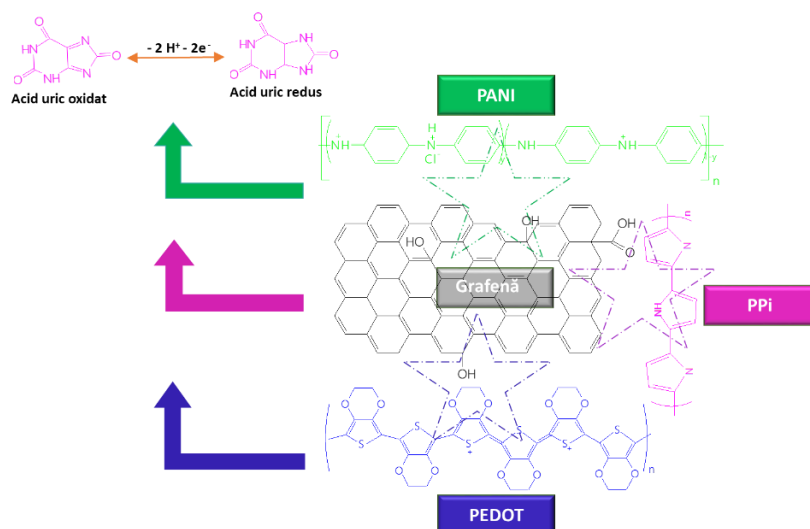


Fig. 1 Funcționalizarea grafenei cu polimeri conductori și reacția de oxidare a acidului uric

[1] Văduva M, Baibarac M, Cramariuc O, *Molecules* 18, 135, 2023.

[2] Manivel, P.; Dhakshnamoorthy M.; Balamurugan, A.; Ponpandian, N.; Mangalaraja, D.; Viswanathan, C., *RSC Adv.* 3, 14428-14437, 2013.

[3] Chen, X.; Li, D.; Ma, W.; Yang, T.; Zhang, Y.; Zhang, D., *Microchim. Acta* 186, 407, 2019.

[4] Qin, Q.; Bai, X.; Hua, Z., *J. Electroanal. Chem.* 782, 50-58, 2016.

[4] Ghanbari, K.; Moludi, M., *Anal. Biochem.* 2016, 512, 91-102.

Proprietăți optice și structurale ale compozitelor pe bază de poliuretan și nanofire de TiO₂

M. Stroe¹, T. Burlănescu¹, M. Paraschiv¹, A. Lorinczi¹, E. Matei¹, R.C. Ciobanu², M. Baibarac¹

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

În această comunicare sunt prezentate proprietățile optice și structurale ale compozitelor pe bază de poliuretan termoplastic (TPU) și nanofire de TiO₂ (NW). Materialele compozite TPU/TiO₂ NW sub formă de filme au fost preparate prin metoda chimiei umede acompaniată de un tratament la 100 °C pentru o oră, urmată de o uscare în aer timp de două ore până la masă constantă. O structură fibruoasă a filmelor obținute prin această metodă este ilustrată în Fig.1. Conform studiilor de difracție de raze X, TiO₂ NW prezintă în componența lor structuri de tip TiO₂ tetragonal anatas (A), Ti_{0.91}O cu structură cubică (C), Ti₂O₃ cu structură ortorombică și H₂Ti₃O₇ cu structură monoclinică [1-3, PDF no.00-041-0192, PDF no.04-004-2981, PDF no. 00-021-1272]. Dispersarea TiO₂ NW în matricea de TPU conduce la o creștere a intensității maximului de difracție de la 43.4°, variație explicată ca o consecință a formării suboxizilor de titan [4]. Modificarea raportului între absorbanta benzilor IR de la 765-771 și 3304-3315 cm⁻¹ de la 4.68 la 4.21 și 3.83 în cazul probelor de TiO₂ NW și a compozitelor TPU/TiO₂ NW, având concentrația de TiO₂ NW egală cu 2 și 17%, a indicat o diminuare a ponderii agregatelor de TPU înalt ordonate și generarea unor legături de hidrogen între gruparea amidă a TPU și atomii de oxigen în cazul TiO₂ NW [4]. Scăderea raportului între intensitățile liniilor Raman situate la 658 și 635 cm⁻¹, atribuite modurilor vibraționale E_g în TiO₂ A și E_g în H₂Ti₃O₇, de la 3.45 în cazul TiO₂ NW la cca. 0.94-0.96 în cazul compozitelor TPU/TiO₂ NW a indicat ca a avut loc o adsorbție a TPU pe suprafața firelor de TiO₂ NW [4]. Studiile de fotoluminescență anizotropă au evidențiat o modificare a unghiului de legare a TPU pe suprafața TiO₂ NW de la 12.6° la 32° și 45.9°, în cazul probelor de TiO₂ NW și a compozitelor TPU/TiO₂ NW, având concentrația de TiO₂ NW egală cu 2 și 17% [4]. Rezultatele prezentate în această comunicare indică perspective clare în utilizarea acestor materiale compozite la fabricarea cateterelor ventriculare.

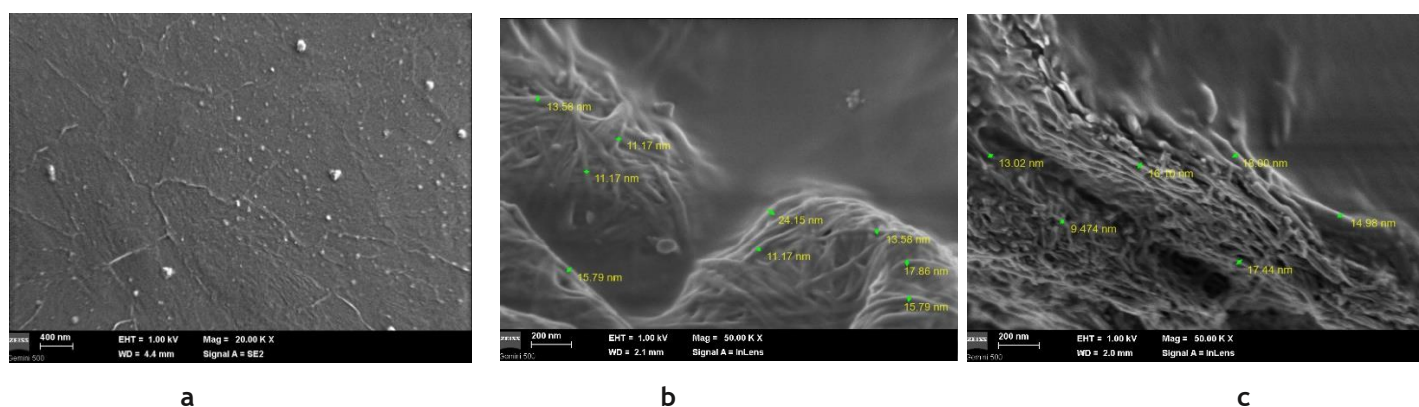


Fig. 1 Imaginile SEM ale filmelor de U (a) și ale compozitelor TPU/TiO₂ NW, având concentrația de TiO₂ NW egală cu 2% (b) și 17% (c) [4].

[1] Garcia-Contreras L.A., Flores-Flores J.O., Arenas-Alatorre J.A., Chavez-Carvayar J.A., *J. Alloys Compd.* 923, 166236, 2022.

[2] Li W., Liang R., Hu A., Huang Z., Zhou Y. N., *RSC Adv.* 4, 36959, 2014.

[3] Sofyan N., Ridhova A., Yuwono A.H., Udhiarto A., *IOP conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 316, 012055, 2018.

[4] Stroe M., Burlănescu T., Paraschiv M., Lorinczi A., Matei E., Ciobanu R., Baibarac M., *Materials* 16, 1742, 2023.

Materiale compozite pentru catetere ventriculare pe bază de poliuretani și TiO_2

R.C. Ciobanu, C.M. Schreiner, M. Aradoaei

SC All Green SRL, Iași, Romania

Pentru o evaluare cât mai exactă a posibilului impact fizic și citotoxic al diferitelor componente ventriculare bazate pe materiale compozite tip TPU/ TiO_2 care vin în contact direct cu organismul uman, probele compozite au fost supuse inițial testării prin metoda spectroscopiei dielectrice de bandă largă, și respectiv, în ceea ce privește efectul citotoxic (test de biocompatibilitate), pe modelul celular normal reprezentat de culturile de celule V79, care au fost inițiate prin cultivarea a 5000 de celule per godeu, în plăci cu 96 de godeuri, și apoi lăsate să se dividă de-a lungul a aproximativ 18 ore, respectând ISO 10993-5:2009.

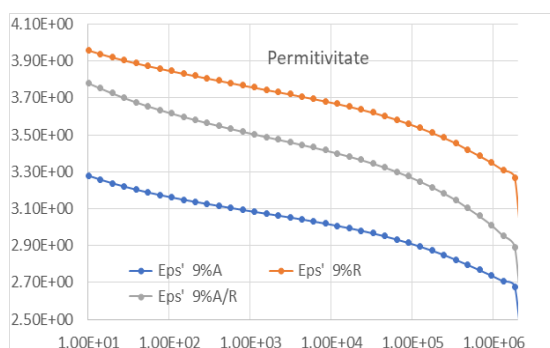


Fig. 1

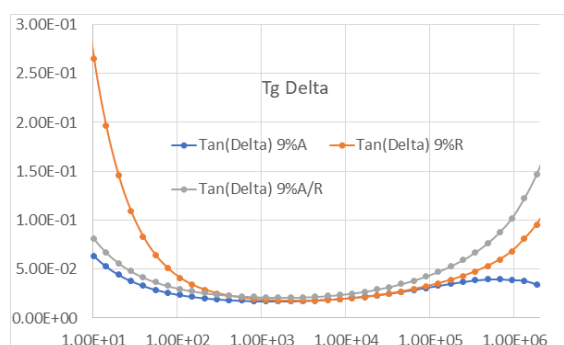


Fig. 2

În cazul analizei dielectrice, se constată faptul că pe ansamblu permitivitatea scade cu frecvența, Fig. 1. Cea mai mare valoare se obține la concentrația de 9% la aditivul TiO_2 rutil, apoi la TiO_2 în amestec, și cea mai mică la TiO_2 anatas. Caracteristica de pierderi dielectrice se evidențiază efectul polarizării interfaciale la valori de frecvență mai mici, sub 103Hz, dat în principal de prezența rutilului, și valori care cresc din nou pe baza efectului de polarizare, la valori mai mari de frecvență, de peste 104Hz, dar aici efectul de polarizare este mai pregnant la aditivul TiO_2 în amestec, probabil datorită efectelor complexe ale polarizării în compozit, Fig. 2. Și aici se poate vorbi de o tendință de trend a caracteristicii către valori mai mari, în prezența rutilului, față de compozitul cu anatas, care prezintă valori limitate.

Pentru studiul toxicității s-a realizat testul MTT, la 24 și 48 ore din momentul aplicării tratamentului cu celule. În continuare se prezintă rezultatele pentru 2 componente de cateter, respectiv compozite de tip TPU/ TiO_2 , cu TiO_2 - anatas 16.66% (componenta A), Fig. 3, și respectiv cu TiO_2 - rutil 16.66% (componenta B), Fig. 4, față de o componentă de control.

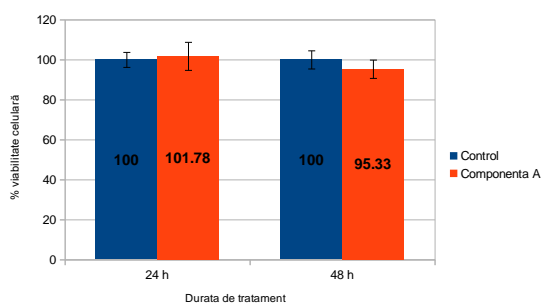


Fig. 3

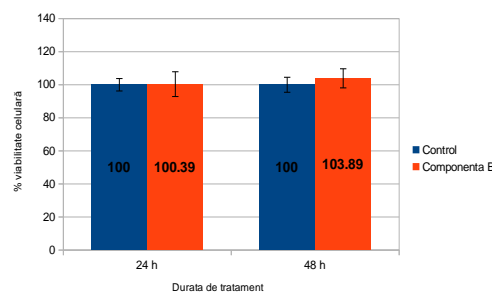


Fig. 4

S-a analizat efectul mediului de cultură timp de 72 ore asupra viabilității culturilor celulare V79. Se observă că materialele nu sunt toxice, conform experimentelor standard. Pe ansamblu, se poate aprecia că proba cu rutil 16.66% ar prezenta o biocompatibilitate superioară.

Noi evidențe optice privind fotodegradarea ampicilinei

C.S. Florica, R. Cercel, M. Paraschiv, M. Daescu, A. Udrescu, R.C. Ciobanu, C. Schreiner, M. Baibarac

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

SC All Green SRL, Iași, România

În aceasta comunicare sunt raportate studii complementare de fotoluminescență, împrăștiere Raman și spectroscopie FTIR privind fotodegradarea ampicilinei. Conform Ref. [1], expunerea la lumina UV a ampicilinei în absența și în prezența excipienților conduce la o diminuare a intensității spectrelor de excitare a fotoluminescenței și de fotoluminescență ale ampicilinei simultan cu apariția unei noi benzi IR la 3445 cm^{-1} , atribuite modurilor vibraționale ale legăturilor N-H și O-H [2]. Prezența benzii IR de la 3445 cm^{-1} , după expunerea la lumina UV a ampicilinei poate fi explicată considerând deschiderea heterociclului existent în amoxicilină cu formarea a noi grupări de tip -COOH și NH. Procesul de fotodegradare al ampicilinei în prezența mediilor alcaline conduce la: a) prezența unui punct izobestic la cca. 300 nm în spectrele de absorbție UV-VIS, b) creșterea intensității spectrelor de fotoluminescență situate în domeniul spectral $350\text{-}600\text{ nm}$; c) modificarea raportului între absorbanța benzilor IR situate în domeniile spectrale $1200\text{-}1660$ și $3250\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$; și d) modificarea raportului între intensitățile liniilor Raman localizate în domeniile spectrale $1050\text{-}1800$ și $2750\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ [1]. Aceste variații sunt induse de reacția prezentată în Fig.1.

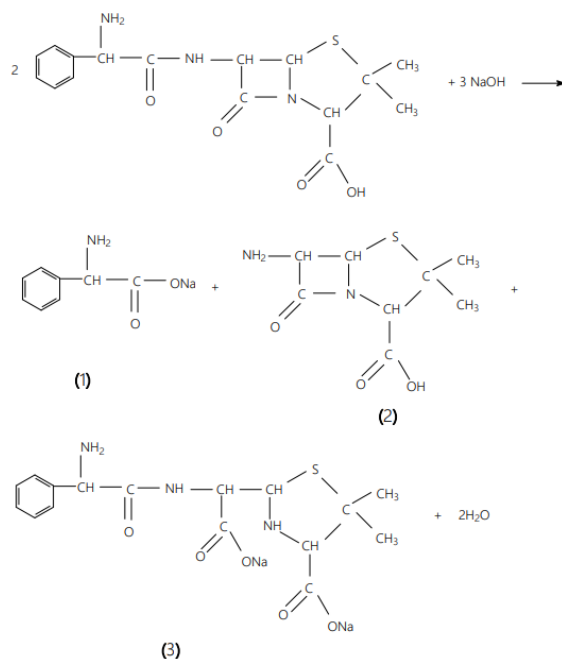


Fig. 1 Reacția fotochimică a ampicilinei cu NaOH [1]

[1] R. Cercel, M. Paraschiv, C.S. Florica, M. Dăescu, A. Udrescu, R.C. Ciobanu, C. Schreiner, M. Baibarac, *Pharmaceuticals* 15, 415, 2022.

[2] Boukaoud, A.; Chiba, Y.; Sebbar, D.; Dehbaoui, M.; Guechi, N., *Braz. J. Phys.* 51, 1207, 2021.

Noi dovezi privind procesul de fotodegradare a pantoprazolului și rolul excipienților

I. Smaranda, M. Baibarac, M. Paraschiv, R. Cercel, C. Bartha, A. Trandabat

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

SC Intelectro Iași SRL, România

În această comunicare sunt raportate studii corelate de fotoluminescență, împrăștiere Raman și spectroscopie FTIR privind fotodegradare pantoprazolului și rolul excipienților [1]. Procesul de fotodegradare al pantoprazolului este evidențiat prin: a) prezența punctelor izobestice situate la cca. 262-270 nm și 306-320 nm în spectrele de absorbție UV-VIS, care indică prezența a noi produși de fotodegradare care apar în prezența vaporilor de apă și a oxigenului din aer; b) conform studiilor de fotoluminescență, procesul de fotodegradare a PS sub formă de pudră are loc în două etape conform Fig.1; c) studiile de împrăștiere Raman și spectroscopie FTIR au indicat că procesul de fotodegradare al pantoprazolului în prezența apei și oxigenului implică o diminuare a ponderii legăturilor CSCH și OSC; în acest context, după expunerea la lumina UV în spectrul Raman a fost raportată o scădere a rapoartelor între intensitățile liniilor Raman având maxime situate la 980 și 797 cm^{-1} (I_{980}/I_{797}) de la 0.75 la 0.63 însoțită de deplasarea liniilor Raman situate la 629, 1234, 1271 cm^{-1} la 617, 1244 respectiv 1283 cm^{-1} . Conform Fig. 1 patru compuși de fotodegradare rezultă după cum urmează: 5-difluorometoxi-3H-benzimidazol-2-tio-sodiu, 5-difluorometoxi-3H-benzimidazol sodic, 2-tiol metil-3, 4 dimetoxipiridină și 2-hidroximetil-3, 4-dimetoxipiridină. Principalii excipienți existenți în produsul farmaceutic Controloc care are componentă activă de tip pantoprazole sodium sunt: Na_2CO_3 , manitolul, cros повідon, повідone K90, stearate de calciu, hipromeloza, повідone K25, TiO_2 (E171), oxid de fier (E172), propil glycol, copolimerul de etil acrilat și metacrilat acid (1:1), polisorbitat 80, lauril sulfat de sodiu, trietil citrate, amoniac. Studiile de fotoluminescență au demonstrat că lauril sulfat de sodiu, TiO_2 , polisorbitat 80, Na_2CO_3 și manitolul au rolul de agenți de stingere a fotoluminescenței pantoprazolului. Cealalți excipienți nu influențează proprietățile optice ale pantoprazolului [1].

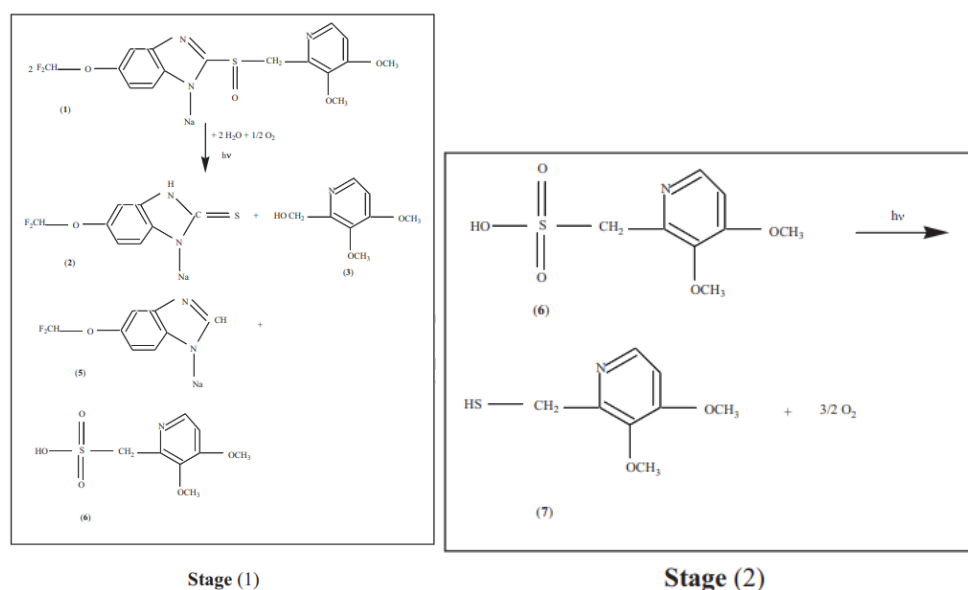


Fig. 1 Reacția de fotodegradare a pantoprazole sodiu în prezența vaporilor de apă și a oxigenului din aer

[1] M. Baibarac, M. Paraschiv, R. Cercel, I. Smaranda, C. Bartha, A. Trandabat, Sci. Rep. 12, 9515, 2022.

Aparat de măsurare a concentrației de amoxicilină în soluții apoase

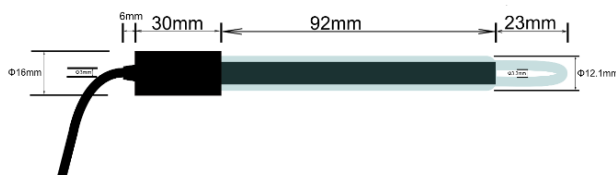
C. Serbschi

Bioelectronic SRL, Ploiești, România

Scopul proiectului este concepția și construcția unui aparat electronic pentru măsurarea concentrației de amoxicilină dizolvată în apă, folosind senzori electrochimici. Întrucât nu există senzori specializați care să execute măsurarea directă a concentrației unui antibiotic, singura soluție tehnică posibilă este găsirea unei metode de măsurare indirectă. Această înseamnă că trebuie să măsurăm alți parametri chimici care sunt influențați de concentrația unui antibiotic anume. Conform documentării s-a constatat că pe plan mondial există cercetări privind măsurarea indirectă a concentrației de amoxicilină, folosind modificarea de pH, a cărei valoare variază în funcție de concentrație. Se propune ca pentru mărirea acurateții se utilizează și măsurarea factorului TDS. Acestă reprezintă un mod de măsurare a conductibilității electrice care variază în funcție de solidele dizolvate în lichide. Conductivitatea electrică sau conductanța specifică este o măsură a capacității unei substanțe de a conduce curentul electric sau de a transporta o sarcină electrică. Pentru măsurare pH-ului vom folosi senzorul SEN0161 produs de DFROBOT (Fig.1). În urma analizelor cu acest senzor, se constată că pe măsură ce crește concentrația de amoxicilină pH-ul se modifică acesta spre domeniu acid. Pentru măsurare TDS s-a folosit senzorul DFR300 produs de DFROBOT. Semnalul electric în tensiune furnizat de senzor crește neliniar la creșterea solidelor total dizolvate în apă. Semnele senzorilor vor fi prelucrate de un microcontroler. Ele vor fi analizate separat, se vor determina curbele de răspuns care au un profil liniar. În final cele două semnale se vor aduna și rezultatul se va împărți la doi. Rezultă astfel o acuratețe mai mare a măsurării. Toate aceste operații se execută de către o aplicație software special construită. Sensorii sunt atașați unui aparat special construit, rezultatul măsurării fiind afișat și tipărit. Gama de măsură a aparatului este 0 ... 1.000 ppm.



Senzor pH SEN0161



Senzor măsurare conductivitate electrică DFR300

Fig. 1 Sensorii pentru măsurarea pH-ului și conductivității electrice

Sinteza, proprietățile optice și electrozi utilizați în evaluarea concentrației de curcumină

T. Burlănescu, M. Baibarac

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

În cadrul acestei comunicări vor fi prezentate metodele de sinteză, proprietățile optice și electrozii utilizați în evaluarea concentrației de curcumină. Curcumina (CM) este un pigment natural cu o structură cristalină, fiind cel mai important curcuminoid din turmeric. CM este eficientă în tratarea unei game largi de boli, în special a cancerelor, datorită proprietăților sale antioxidante, antiproliferative, antibacteriene și antiinflamatorii (Fig.1) [1,2]. În ceea ce privește proprietățile optice ale curcuminei, aceasta este caracterizată: a) printr-o bandă de absorbție cu maximum la 429 nm având tranziții electronice π - π^* [3]; b) o bandă de fotoluminescență situată în domeniul spectral 450-650 nm [4]; c) printr-un spectru Raman care prezintă linii la cca. 962, 1150, 1184, 1249, 1318, 1431, 1626 și 1601 cm^{-1} , liniile Raman cele mai intense de la 1601 și 1626 cm^{-1} fiind atribuite modului de vibrație de întindere al legăturii C-C în inelul benzenic și respectiv legăturii C=O [5]; și d) printr-un spectru IR având benzi localizate la cca. 1024, 1278, 1428, 1509, 1597, 1628 și 3508 cm^{-1} [6]. Tehnicile electrochimice se numără printre metodele analitice utilizate pe scară largă pentru furnizarea informațiilor valoroase pentru sistemele electrochimice. Electrozii utilizați pentru determinarea concentrației de curcumină au fost modificați cu: nanoparticule de carbon, nanocompozite, nanofire polimerice și anorganice, polimeri și lichid ionic [1]. Cunoașterea comportamentului curcuminei în medii cu pH variind din domeniul acid la neutru și respectiv basic este de importanță majoră pentru o corectă determinare a concentrației curcuminei în probele biologice. O exemplificare a comportamentului curcuminei în mediu basic este prezentată prin spectroscopie UV-VIS. Rezultatele preliminare indică o diminuare a absorbției maximumului de absorbție de la cca. 462-468 nm când curcumina a interacționat cu NaOH și proba a fost expusă la lumina UV.

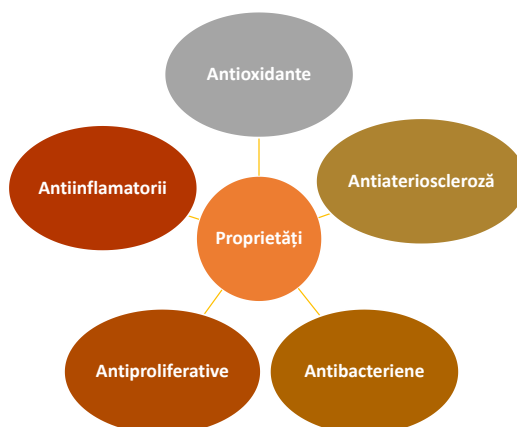


Fig. 1 Proprietățile curcuminei

[1] Zokhtareh, Rosan, &Rahimnejad, Mostafa. Analytical Methods, 11, 4401-4409, 2019.

[2] Li, Kunjing, Li, Yinfeng, Yang, Lingxi, Wang, Lu, Ye, Baoxian. Analytical Methods, 6. 7801-7808, 2014.

[3] Del Castillo, M. Vibrational Spectroscopy, 81, 106-111, 2015.

[4] Bhopate, D. New Journal of Chemistry, 39(9), 7086-7096, 2015.

[5] Castillo, M., Vibrational Spectroscopy, 81, 106-111, 2015.

[6] Chen, X. Molecules, 20(8), 14293-14311, 2015.

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 2020

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/>