

RECEȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare

și Dezvoltare _____

_____ 2025

AVIZAT

Secția AȘM _____

_____ 2025

RAPORT ȘTIINȚIFIC FINAL

(pentru etapa 2025)

privind implementarea proiectului din cadrul concursului

Stimularea excelenței în cercetare 2024-2025

Proiectul **Nanoparticule Dopate cu Elemente Rare pentru Aplicații în Imagistică**

Biomedicală și Terapia Celulelor Canceroase

(titlul proiectului)

Cifra proiectului **24.80012.5007.22SE**

Prioritatea strategică **Tehnologii inovative, energie sustenabila, digitalizare**

Rectorul USM

ȘAROV Igor, prof. univ. _____

Președintele Consiliul științific al IFA

ȘIKIMAKA Olga, dr., conf. _____

Conducătorul proiectului

POTLOG Tamara, dr. conf. univ _____

L.Ș.

Chișinău, 2025

CUPRINS:

1. Scopul etapei 2025 conform proiectului depus la concurs.....	3
2. Obiectivele etapei 2025.....	3
3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei 2025.....	3
4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei 2025.....	4
5. Rezultatele obținute	5
6. Diseminarea rezultatelor la foruri științifice.....	18
7. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului 2025.....	19
8. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului 2025.....	19
9. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului 2025.....	19
10. Dificultăți în realizarea proiectului: financiare, organizatorice, legate de resursele Uman.....	20
11. Recomandări, propuneri.....	20
12. Lista lucrărilor științifice, publicate în anul 2025 (Anexa 2).....	
13. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect 2025 în limba română și în limba engleză (Anexa 1).....	
14. Executarea devizului de cheltuieli din contractul de finanțare pentru anul 2025 (Anexa 3)...	
15. Componența echipei conform contractului de finanțare pentru anul 2025 (Anexa 4).....	

1. Scopul etapei 2025 conform proiectului depus la concurs (obligatoriu).

Proprietăți fotofizice ale nanoparticulelor dopate cu elemente rare. Testele de evaluare a proliferării celulare, a viabilității celulare și a citotoxicității

2. Obiectivele etapei 2025 (obligatoriu).

- *Măsurarea fluorescenței și fosforescenței cu spectrometria de fluorescență și fosforescență moleculară a nanoparticulelor dopate cu elemente rare sintetizate în prima etapă.*
- *Sinteza nanoparticulelor dopate cu combinații duble a elementelor rare CeO_2 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 în diferite concentrații folosind ca material gazdă fluorura de metal de Na și K sintetizate în prima etapă. Acoperirea nanoparticulelor cu derivat tetracarboxi ZnPc.*
- *Confirmarea structurii prin spectroscopia RMN; Caracterizarea structurală utilizând tehnici de spectroscopie FTIR, analiza XRD și spectrofotometrie UV-VIS-NIR.*
- *Diseminarea rezultatelor în publicații naționale, depunere cerere de brevet. Pregătirea manuscrisului pentru două lucrări subscrise la jurnale cotate ISI. Raport intermediar.*
- *Măsurarea absorbantei, fluorescenței și fosforescenței cu spectrometria de fluorescență și fosforescență moleculară a nanoparticulelor dopate cu combinații triple a elementelor rare.*
- *Evaluarea proliferării celulare, viabilității celulare și citotoxicității folosind metoda MTS. Sinteza unui strat de proteine sau peptide pe nucleul nanoparticulelor;*
- *Punerea în evidență a legării specifice in vitro a peptidelor funcționalitate sau proteinelor pe suprafața nanoparticulelor la receptorii lor specifici;*
- *Diseminarea rezultatelor în publicații naționale, depunere cerere de brevet. Pregătirea manuscrisului pentru două lucrări subscrise la jurnale cotate ISI. Raport final.*

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei 2025 (obligatoriu)

Etapa 1

- *Măsurarea fluorescenței și fosforescenței cu spectrometria de fluorescență și fosforescență moleculară a nanoparticulelor dopate cu elemente rare sintetizate în prima etapă.*
- *Sinteza nanoparticulelor dopate cu combinații duble a elementelor rare Gd^{3+}/Eu^{3+} , Gb^{3+}/Er^{3+} în diferite concentrații folosind ca material gazdă fluorura de metal de Na și K sintetizate în prima etapă.*
- *Acoperirea nanoparticulelor cu derivat tetracarboxi ZnPc. Confirmarea structurii prin spectroscopia RMN;*
- *Caracterizarea structurală utilizând tehnici de spectroscopie FTIR, analiza XRD și spectrofotometrie UV-VIS-NIR.*
- *Diseminarea rezultatelor în publicații naționale, depunere cerere de brevet. Pregătirea manuscrisului pentru două lucrări subscrise la jurnale cotate ISI. Raport intermediar.*

Etapa 2

- *Măsurarea absorbantei, fluorescenței și fosforescenței cu spectrometria de fluorescență și fosforescența moleculară a nanoparticulelor dopate cu combinații triple a elementelor rare.*
- *Evaluarea proliferării celulare, viabilității celulare și citotoxicității folosind metoda MTS.*
- *Sinteza unui strat de proteine sau peptide pe nucleul nanoparticulelor;*
- *Punerea în evidență a legării specifice in vitro a peptidelor funcționalitate sau proteinelor pe suprafața nanoparticulelor la receptorii lor specifici;*
- *Diseminarea rezultatelor în publicații naționale, depunere cerere de brevet. Pregătirea manuscrisului pentru doua lucrări subscrise la jurnale cotate ISI. Raport final.*

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei 2025

În cadrul etapei 2025 au fost realizate integral activitățile planificate, după cum urmează:

- Au fost sintetizate nanoparticule dopate cu combinații duble de elemente rare (CeO_2 , Er_2O_3 și Yb_2O_3), în diferite concentrații, utilizând ca material gazdă fluoruri metalice pe bază de Na și K. Materialele obținute au fost funcționalizate cu derivatul tetracarboxilic $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$.
- A fost confirmată structura chimică a sistemelor obținute prin spectroscopie RMN, iar caracterizarea structurală și optică a fost realizată prin spectroscopie FTIR, difracție de raze X (XRD) și spectrofotometrie UV–Vis–NIR.
- Au fost efectuate măsurători de fluorescență și fosforescență prin spectrometrie moleculară pentru nanoparticulele dopate cu elemente rare, sintetizate în etapa precedentă, în vederea evaluării proprietăților fotofizice.
- Au fost realizate măsurători de absorbție, fluorescență și fosforescență pentru nanoparticulele dopate cu combinații triple de elemente rare, utilizând spectrometria moleculară de fluorescență și fosforescență.
- Au fost efectuate evaluări preliminare ale proliferării celulare, viabilității celulare și citotoxicității sistemelor dezvoltate, folosind metoda MTT.
- A fost realizată funcționalizarea nanoparticulelor cu straturi de proteine sau peptide și a fost demonstrată legarea specifică *in vitro* a acestora la receptorii corespunzători.
- Rezultatele obținute au fost diseminate prin participări la manifestări științifice naționale și internaționale. Au fost inițiate procedurile de redactare a două manuscrise pentru publicare în jurnale cotate ISI și a fost demarat procesul de pregătire a documentației pentru depunerea unei cereri de brevet.
- A fost elaborat raportul intermediar al etapei 2025, care include sintezele realizate, caracterizările structurale și spectroscopice, precum și concluziile preliminare privind potențialul de aplicabilitate al materialelor obținute.
-

5. Rezultatele obținute (descriere narativă 3-5 pagini) (obligatoriu)

5.1 Sinteza pulberilor CeO_2 , Er_2O_3 , Yb_2O_3

Sinteza nanoparticulelor de oxizi ai metalelor rare (CeO_2 , Er_2O_3 , Yb_2O_3) și mixturile lor au fost sintetizate prin metoda co-precipitării alcaline, utilizând clorurile metalelor rare drept precursori și extract de Aloe Vera (AVE) ca agent de complexare și stabilizare. O soluție ce conține ioni de metal rar este tratată cu un agent care formează un precipitat precursor (hidroxid, carbonat etc.). Precursorul este apoi transformat în oxid prin încălzire.

Avantajul metodei este scalabilă și simplă. permite control relativ bun asupra dimensiunii prin ajustarea condițiilor de nucleare. Nanoparticulele de oxizi ai metalelor rare sau obținut prin transformarea unor săruri de cloruri de printr-un proces care implică:

- nuclearea – formarea embrionară a particulelor;
- creșterea particulelor – controlată de temperatură, timp și agenți stabilizatori;
- stabilizarea – prevenirea aglomerării prin agenți de pasivare sau surfactanți.

Sărurile metalice (CeCl_3 , ErCl_3 , YbCl_3) au fost dizolvate în apă distilată și etanol la temperatura camerei, iar pentru obținerea mixturilor, soluțiile individuale au fost combinate în raportul molar dorit. Sub agitare constantă s-a adăugat soluțiilor clorurilor metalice treptat extract de Aloe Vera, urmat de adăugarea picurată a soluției de NaOH sau NH_4OH , menținând temperatura la $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ pentru a favoriza formarea hidroxi-compușilor metalici. Precipitatele obținute au fost separate prin centrifugare/filtrare, spălate repetat cu apă distilată și etanol, apoi uscate la $90\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$. În etapa finală, materialele au fost calcinate la $700\text{ }^\circ\text{C}$ timp de câteva ore, obținându-se nanoparticulele oxidice cristaline de CeO_2 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 sau mixturi ale compușilor acestora, cu stabilitate structurală ridicată și morfologie controlată. Figura 1 reprezintă o schemă generală a procesului de sinteză ilustrând etapele principale utilizate pentru obținerea nanoparticulelor de CeO_2 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 și a mixturilor lor - de la pregătirea soluțiilor precursorilor metalici, adăugarea extractului de Aloe Vera și realizarea co-precipitării alcaline, până la separarea, uscarea și calcinarea finală care conduce la formarea oxizilor metalici cristalini.

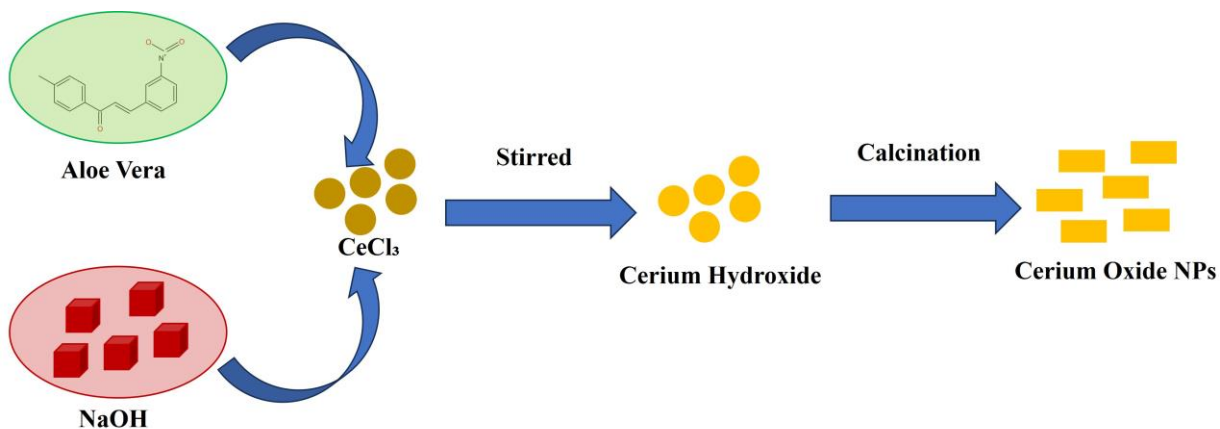


Figura 1. Schemă generală a procedurii de sinteză utilizate pentru obținerea nanoparticulelor de metale rare.

În Tabelele 1, 2 și 3 sunt prezentați parametrii de sinteză pentru nanoparticulele de oxizi ai metalelor rare.

Tabel 1. Parametrii de sinteză pentru nanoparticulele de Yb_2O_3 , CeO_2 și mixturile lor

Proba	Compoziție	Cantități (mmol)	Solvenți	Agent de precipitare	Cantitatea de AVE
1	$\text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2$ (1 : 1)	2 mmol YbCl_3 + 2 mmol CeCl_3	10 mL H_2O + 10 mL EtOH (fiecare soluție)	NH_4OH 25%, exces 1,5×	10 mL
2	$\text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2$ (0,5 : 1)	1 mmol YbCl_3 + 2 mmol CeCl_3	10 mL H_2O + 10 mL EtOH (fiecare soluție)	NH_4OH 25%, exces 1,5×	10 mL
3	$\text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2$ (1 : 0,5)	2 mmol YbCl_3 + 1 mmol CeCl_3	10 mL H_2O + 10 mL EtOH (fiecare soluție)	NH_4OH 25%, exces 1,5×	10 mL
4	Yb_2O_3	2 mmol YbCl_3	10 mL H_2O + 10 mL EtOH	NH_4OH 25%, exces 1,5×	10 mL
5	CeO_2	2 mmol CeCl_3	10 mL H_2O + 10 mL EtOH	NH_4OH 25%, exces 1,5×	10 mL

Tabel 2. Parametrii de sinteză pentru nanoparticulele de Er_2O_3 , CeO_2 și mixturile lor

Proba	Compoziție	Cantități (mmol)	Solvenți	Agent de precipitare	Cantitatea de AVE
1	Er_2O_3	7,5 mmol ErCl_3	10 mL H_2O + 10 mL EtOH	NH_4OH 25%, exces 1,5×, adăugat treptat	10 mL
2	CeO_2	2,5 mmol CeCl_3	5 mL H_2O + 10 mL EtOH	NH_4OH 25%, exces 1,5×	10 mL
3	$\text{Er}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2$ (1 : 1)	2 mmol ErCl_3 + 2 mmol CeCl_3	10 mL H_2O + 10 mL EtOH (fiecare soluție)	NH_4OH 25%, exces 1,5×	10 mL
4	$\text{Er}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2$ (0,5 : 1)	1 mmol ErCl_3 + 2 mmol CeCl_3	10 mL H_2O + 10 mL EtOH (fiecare soluție)	NH_4OH 25%, exces 1,5×	10 mL
5	$\text{Er}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2$ (1 : 0,5)	2 mmol ErCl_3 + 1 mmol CeCl_3	10 mL H_2O + 10 mL EtOH (fiecare soluție)	NH_4OH 25%, exces 1,5×	10 mL

Tabel 3. Parametrii de sinteză pentru nanoparticulele de La_2O_3

Proba	Compoziție	Cantități (mmol)	Solvenți	Agent de precipitare	Cantitatea de AVE
1	$\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	2 mmol	10 mL H_2O + 10 mL EtOH	NH_4OH 25%, exces 1,5×	5 mL
2	$\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	2 mmol	10 mL H_2O + 10 mL EtOH	NH_4OH 25%, exces 1,5×	7.5 mL
3	$\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	2 mmol	10 mL H_2O + 10 mL EtOH	NH_4OH 25%, exces 1,5×	10 mL

5.2 Sinteza NaMgF_3 și doparea cu oxizi ai metalelor rare

Compusul NaMgF_3 dopat cu oxizi ai metalelor rare (CeO_2 , Er_2O_3 , La_2O_3) în raport masic 1:0,2 a fost obținut printr-o combinație de coprecipitare și reacție în stare solidă. În prima etapă, MgF_2 a fost sintetizat prin dizolvarea $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în apă distilată și adăugarea NaF într-un raport stoechiometric 1:2, sub agitare constantă. Precipitatul alb format a fost filtrat, spălat pentru îndepărtarea NaCl rezidual, apoi uscat la 60 °C. Pentru formarea NaMgF_3 , 1 g de MgF_2 (0,01605

mol) a fost suspendat într-o cantitate adecvată de apă și amestecat cu 2,019 g NaF (0,04815 mol), corespunzător unui raport molar 1:3. În procesul de dopare a compusului NaMgF_3 au fost utilizați oxizii metalelor rare obținuți anterior (CeO_2 , Er_2O_3 și La_2O_3), preparați prin metoda de coprecipitare urmată de uscare și calcinare, asigurând astfel puritatea și stabilitatea necesară pentru obținerea materialului perovskitic dopat. Pulberile de NaMgF_3 și oxizii dopanți au fost ulterior omogenizate și supuse calcinării la $700\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 8 ore, rezultând un material cristalin de tip perovskit, dopat uniform.

5.3 Conjugarea $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ cu nanoparticulele de CeO_2 , Er_2O_3 și compozitul lor (1:1)

Conjugarea fotosensibilizatorului $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ cu nanoparticulele de CeO_2 , Er_2O_3 și cu compozitul lor binar ($\text{CeO}_2:\text{Er}_2\text{O}_3$, raport 1:1) a fost realizată prin tratament termic controlat al pulberilor mixte. Pulberile de $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ și oxizii metalelor rare au fost omogenizate în raport masic 1:0,5 ($\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$: oxid metalic), asigurând o distribuție uniformă a fotosensibilizatorului pe suprafața nanostructurilor. Amestecurile au fost apoi supuse unui proces de calcinare la $350\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 1 oră, temperatură optimă pentru ancorarea moleculelor de $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ fără degradarea structurii ftalocianinei. În urma tratamentului termic au fost obținute sistemele hibride $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{CeO}_2$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{Er}_2\text{O}_3$ și $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/(1\text{CeO}_2:1\text{Er}_2\text{O}_3)$, caracterizate prin fixarea eficientă a fotosensibilizatorului pe suprafața nanoparticulelor oxidice.

5.4 Analiza structurală a nanoparticulelor

Tabloul de difracție XRD și spectrele FTIR ale nanoparticulelor de Er_2O_3 , CeO_2 și $\text{Er}:\text{Ce}:\text{O}$ sunt ilustrate în Fig. 2. Analiza prin difracție de raze X a nanoparticulelor de Er_2O_3 evidențiază un maxim intens de difracție la $2\theta = 29,4^\circ$, însoțit de alte maxime de intensitate mai redusă, caracteristice oxidului de erbiu cu structură cubică și parametru de rețea de $10,49\text{ \AA}$. Maximul principal corespunde planului cristalin (222), iar reflexiile secundare sunt asociate planurilor (440) și (622).

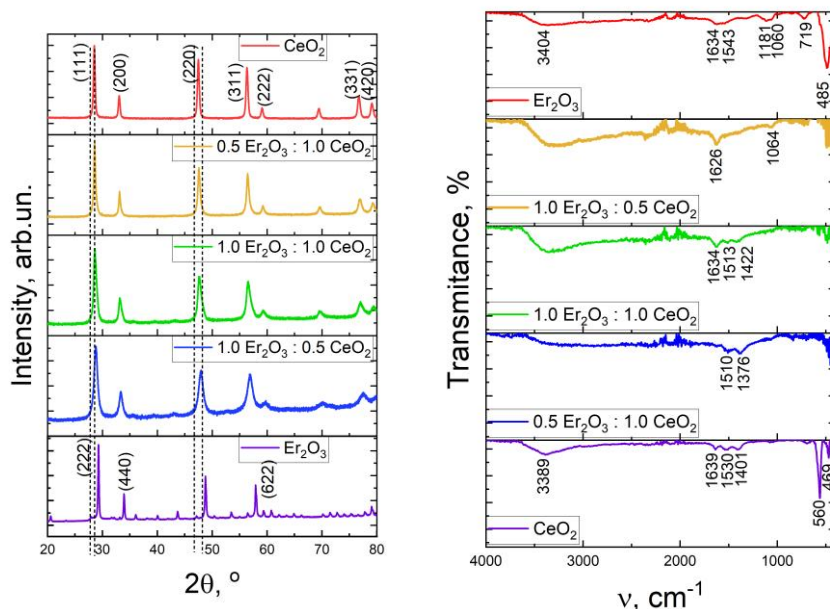


Figura 2. Tabloulde difracție XRD și spectrele FTIR ale nanoparticulelor de Er₂O₃, CeO₂ și Er:Ce:O.

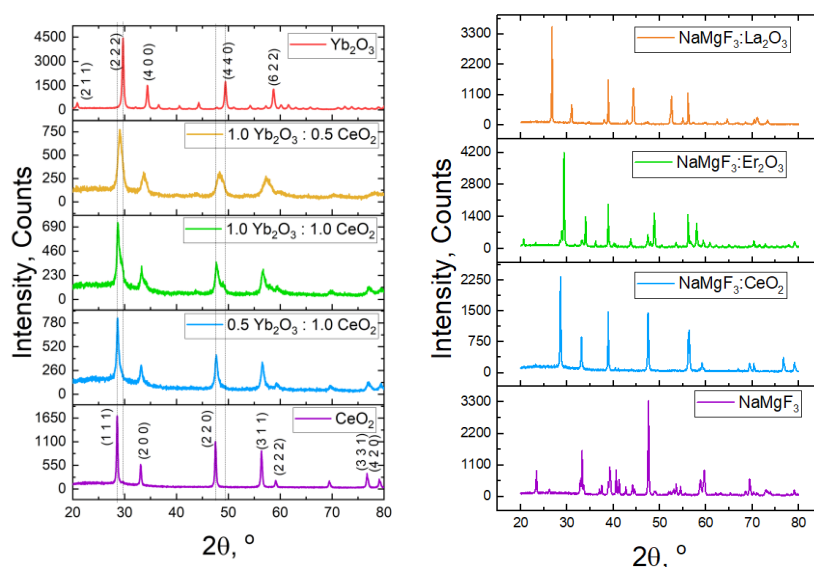
Valorile pozițiilor maxime sunt în concordanță cu datele prezentate în fișa ICDD nr. 00-008-0050 pentru structura Er₂O₃. Dimensiunea medie a cristalitelor, estimată utilizând formula Scherrer, este de aproximativ 52 nm. Introducerea CeO₂ conduce la o reducere semnificativă a dimensiunii cristalitelor, acestea scăzând la 22,45 nm pentru raportul 1,0 Er₂O₃ : 0,5 CeO₂ și la 19,87 nm pentru raportul 1,0 Er₂O₃ : 1,0 CeO₂, conform datelor prezentate în Tabelul 4. Curba nanoparticulelor de CeO₂ confirmă formarea unei structuri cubice, cu orientare preferențială pe planul (111). Toate maximele Bragg corespunzătoare planurilor (111), (200), (220), (311), (222), (331) și (420) sunt în bun acord cu fișa ICDD nr. 89-8436, fără a evidenția faze cristaline secundare.

Spectrele FTIR ale nanoparticulelor Er₂O₃, CeO₂ și Er:Ce:O sunt prezentate în Figura 2b. În cazul Er₂O₃, banda caracteristică localizată la 563 cm⁻¹ este atribuită vibrațiilor Er–O–Er, confirmând formarea oxidului de erbiu. De asemenea, sunt observate benzi slabe și largi în domeniul 1250–1600 cm⁻¹, asociate vibrațiilor de întindere asimetrică C–O ale grupărilor carbonat, precum și benzi largi în regiunea 2976–3424 cm⁻¹, corespunzătoare vibrațiilor de întindere O–H. Pentru nanoparticulele Er:Ce:O, poziția benzii Er–O se menține, însă intensitatea acesteia scade odată cu creșterea conținutului de Ce. Spectrul FTIR al CeO₂ prezintă un vârf intens la 471 cm⁻¹, atribuit modului vibrațional F_{2g} caracteristic structurii cubice, precum și o bandă la 667 cm⁻¹ asociată vibrațiilor de întindere Ce–O. Benzile observate la 1457, 1500 și 1623 cm⁻¹ sunt atribuite vibrațiilor de deformare ale grupărilor C–H provenite de la surfactantul utilizat, iar banda largă din jurul valorii de 3430 cm⁻¹ este asociată apei adsorbite fizic. În sistemele Er:Ce:O cu conținut ridicat de Ce, banda de la 667 cm⁻¹ dispăre, fără apariția unor benzi noi, confirmând formarea unui sistem solid fără faze suplimentare.

Tabelul 4. Parametrii microstructurali ai nanoparticulelor de Er_2O_3 , CeO_2 și Er-Ce-O .

Samples	d, Å	D, nm	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
Er_2O_3	3.0491	51.54	0.91
1.0 Er_2O_3 : 0.5 CeO_2	3.1008	22.45	8.52
1.0 Er_2O_3 : 1.0 CeO_2	3.1132	19.87	6.14
0.5 Er_2O_3 : 1.0 CeO_2	3.1215	36.29	34.00
CeO_2	3.1301	28.45	1.93

Tabloul de difracție pentru Yb_2O_3 pur evidențiază maxime distincte la unghiurile 2θ de $20,9^\circ$, $29,7^\circ$, $34,4^\circ$, $49,4^\circ$ și $58,7^\circ$, corespunzătoare planurilor cristalografice (211), (222), (400), (440) și (622) ale fazei cubice de Yb_2O_3 , în deplin acord cu fișa ICDD nr. 87-2374. Pentru probele mixte $\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{CeO}_2$, difractogramele prezintă contribuții simultane ale ambelor faze, cu variații ale intensității și o lărgire evidentă a maximelor de difracție. Acest comportament sugerează formarea unor sisteme nanocristaline cu soluții solide parțiale sau faze mixte, în funcție de raportul molar $\text{Yb}:\text{Ce}$. Parametrii microstructurali obținuți sunt esențiali pentru evaluarea influenței dopării și a variațiilor compoziționale asupra rețelei cristaline. Valorile calculate ale dimensiunii cristalitelor, densității de dislocații și microdeformației sunt sintetizate în Tabelul 5, iar variațiile acestora sunt ilustrate grafic în Figura 3a.

**Figura 3.** Tabloulde difracție XRD ale nanoparticulelor de Yb_2O_3 , CeO_2 și $\text{Yb}:\text{Ce}:\text{O}$ (stînga) și ale NaMgF_3 dopat cu oxizi ai metalelor rare (dreapta).

Dintre toate probele analizate, Yb_2O_3 pur prezintă cea mai bună cristalinătate, caracterizată prin cea mai mare dimensiune medie a cristalitelor (24,5 nm), o densitate scăzută de dislocații ($0,002 \text{ nm}^{-2}$) și o microdeformație redusă (0,37%). Aceste valori indică o rețea cristalină bine ordonată, cu un număr redus de defecte structurale. În contrast, sistemele de oxizi mixti evidențiază o micșorare semnificativă a dimensiunii cristalitelor și o creștere a deformării structurale. Proba cu compoziția 1,0 Yb_2O_3 : 0,5 CeO_2 prezintă cea mai mică dimensiune a cristalitelor (5,1 nm), asociată cu cea mai mare densitate de dislocații ($0,039 \text{ nm}^{-2}$) și cea mai mare valoare a microdeformației (1,78%). Acest comportament poate fi atribuit diferenței dintre

razele ionice ale ionilor Yb^{3+} și Ce^{4+} , care generează distorsiuni locale în rețeaua cristalină și inhibă creșterea granulară. Probele cu rapoartele 1,0 Yb_2O_3 : 1,0 CeO_2 și 0,5 Yb_2O_3 : 1,0 CeO_2 prezintă proprietăți microstructurale intermediare, cu dimensiuni ale cristalitelor de 9,1 nm și, respectiv, 13,7 nm. Valorile corespunzătoare ale densității de dislocații și microdeformației sunt mai mici comparativ cu sistemul 1,0:0,5, dar rămân superioare celor observate pentru oxizii puri, indicând o acomodare structurală parțială a speciilor dopante în rețea.

Analiza structurală a materialului gazdă NaMgF_3 și a probelor dopate cu oxizi ai metalelor rare (CeO_2 , Er_2O_3 și La_2O_3) evidențiază variații ale dimensiunii medii a cristalitelor (D_{mean}) și ale microdeformației rețelei cristaline (ϵ), așa cum este prezentat în Tabelul 6. Proba de NaMgF_3 nedopată prezintă o dimensiune medie a cristalitelor de 35,7 nm și o microdeformație de 0,27%.

Tabelul 5. Parametrii microstructurali ai nanoparticulelor de Yb_2O_3 , CeO_2 și Yb-Ce-O .

Sample Composition	D (nm)	δ (nm^{-2})	ϵ (%)
Yb_2O_3	24.5	0.002	0.37
1.0 Yb_2O_3 : 0.5 CeO_2	5.1	0.039	1.78
1.0 Yb_2O_3 : 1.0 CeO_2	9.1	0.012	0.76
0.5 Yb_2O_3 : 1.0 CeO_2	13.7	0.005	0.78

Introducerea oxizilor metalelor rare conduce la o ușoară reducere a dimensiunii cristalitelor, până la 34,7 nm pentru proba dopată cu CeO_2 , 33,6 nm pentru proba dopată cu Er_2O_3 și 34,5 nm pentru proba dopată cu La_2O_3 . Aceste rezultate indică faptul că dopanții inhibă procesul de creștere a cristalitelor în timpul tratamentului termic la 700 °C, cel mai pronunțat efect fiind observat în cazul dopării cu Er_2O_3 . Microdeformația rețelei cristaline prezintă variații dependente de tipul dopantului. Încorporarea CeO_2 determină o ușoară scădere a microdeformației (0,26%), în timp ce doparea cu Er_2O_3 conduce la o creștere semnificativă a acesteia (0,32%). În cazul probelor dopate cu La_2O_3 , microdeformația rămâne practic neschimbată (0,27%), comparativ cu proba nedopată. Creșterea accentuată a microdeformației în cazul incorporării Er^{3+} poate fi atribuită diferenței de rază ionică față de ionii din rețeaua gazdă, Er^{3+} (≈ 89 pm) având o rază ionică mai mică decât Ce^{3+} (≈ 101 pm) și La^{3+} (≈ 103 pm). Această nepotrivire dimensională generează distorsiuni locale ale rețelei cristaline și limitează creșterea cristalitelor. În contrast, ionii Ce^{3+} și La^{3+} induc distorsiuni mai reduse, favorizând o integrare mai uniformă în structura de tip perovskit a NaMgF_3 .

Tabelul 6. Parametrii microstructurali ai NaMgF_3 dopat cu oxizi ai metalelor rare.

Proba	D_{mean} , nm	ϵ , %
NaMgF_3	35.7	0.27
$\text{NaMgF}_3:\text{CeO}_2$	34.7	0.26
$\text{NaMgF}_3:\text{Er}_2\text{O}_3$	33.6	0.32
$\text{NaMgF}_3:\text{La}_2\text{O}_3$	34.5	0.27

5.5 Spectrele de emisie a pulberilor CeO_2 , Er_2O_3 , La_2O_3

Spectrele de fotoluminescență pentru CeO_2 , La_2O_3 și amestecul lor în raport 1:1, măsurate la temperatura camerei la excitarea cu $\lambda = 355 \text{ nm}$ sunt prezentate în Fig.4 (stânga). La_2O_3 prezintă benzi de emisie la 440 nm și 490 nm.

La_2O_3 nu prezintă tranziții f-d permise, astfel că luminescența observată este atribuită defectelor structurale sau interacțiunilor cu oxigenul. Banda de emisie situată în jurul valorii de 490 nm poate fi asociată stărilor de suprafață sau impurităților. Emisia la 440 nm este ușor deplasată față de cea a CeO_2 pur, indicând existența unor interacțiuni între ionii Ce și La. Banda de la 490 nm se păstrează, însă cu intensitate mai redusă comparativ cu La_2O_3 pur. Spectrul probelor La-Ce-O evidențiază efecte de transfer de energie și modificări ale mediului local al ionilor activi, CeO_2 dominând spectrul printr-o emisie intensă în domeniul 430–440 nm, în timp ce La_2O_3 contribuie cu o emisie mai slabă la aproximativ 490 nm. Amestecul prezintă un efect sinergic, manifestat prin apariția a două maxime distincte, sugerând că ionii Ce^{3+} rămân luminescenți, fiind totodată influențați de prezența ionilor La^{3+} .

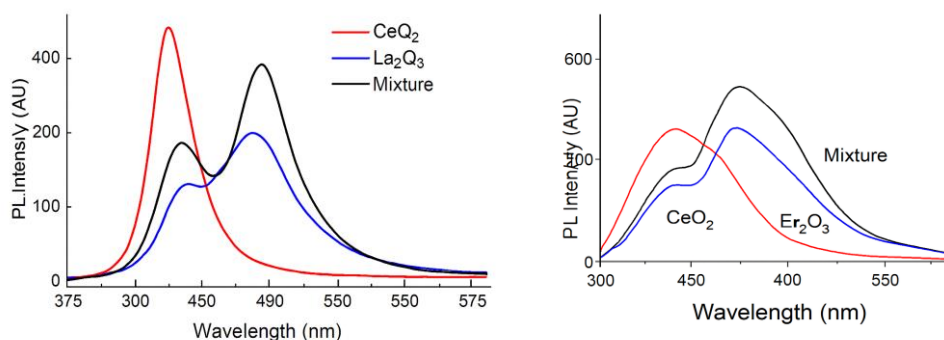


Figura 4. Spectrele de fotoluminescență pentru CeO_2 , La_2O_3 și amestecul lor (stânga) și CeO_2 , Er_2O_3 și amestecul lor (dreapta) în raport 1:1, măsurate la temperatura camerei la excitarea cu $\lambda = 355 \text{ nm}$.

Curba de fotoluminescență a CeO_2 confirmă emisia caracteristică a ionilor Ce^{3+} , asociată tranzițiilor 4f–5d și defectelor de oxigen, aceasta fiind rapidă și intensă. În cazul Er_2O_3 , emisia crește mai lent decât în CeO_2 și prezintă o bandă largă centrată în jurul a 450 nm, urmată de o scădere treptată a intensității; emisia este atribuită tranzițiilor 4f ale ionilor Er^{3+} , iar spectrul este mai larg și mai difuz comparativ cu cel al CeO_2 . Pentru amestecul $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{CeO}_2$, forma spectrului reprezintă o suprapunere a celor două contribuții, cu un maxim dominant în jur de 440 nm și o intensitate maximă de aproximativ 550 unități arbitrare, aceasta fiind cea mai ridicată dintre probele analizate. Spectrul indică un transfer eficient de energie între ionii Ce^{3+} și Er^{3+} , ceea ce conduce la o emisie amplificată și evidențiază o sinergie clară între cele două materiale.

În urma acestor observații, se constată că amestecul $\text{CeO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ prezintă o emisie mai intensă și mai largă comparativ cu fiecare componentă individuală, demonstrând un potențial ridicat pentru aplicații optice avansate. CeO_2 , Er_2O_3 și sistemele lor mixte prezintă aplicații promițătoare în domenii precum fotocataliza, senzorii optici, bioimagistica și stocarea energiei, datorită proprietăților lor fotoluminescente și structurale. În special, combinarea cu Er_2O_3 poate extinde sensibilitatea spectrală și poate îmbunătăți eficiența sub iluminare solară. Proprietățile de fotoluminescență ale CeO_2 și Er_2O_3 permit detectarea variațiilor de mediu prin modificări ale

intensității de emisie, fiind utilizate în senzori pentru oxigen, amoniac, etanol și alți compuși volatili. Sistemul mixt $\text{CeO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ oferă un spectru de emisie extins, intensitate crescută, transfer eficient de energie între ionii Ce^{3+} și Er^{3+} , precum și o stabilitate structurală și chimică superioară comparativ cu oxizii individuali.

Spectrele de fotoluminescență prezentate în Figura 5 au fost înregistrate la excitarea cu $\lambda = 532$ nm, la temperatura camerei. Excitarea la această lungime de undă induce atât emisii în domeniul verde (540–570 nm), cât și în domeniul roșu (650–700 nm). Rezultatele indică o reducere semnificativă a intensității luminescenței roșii în cazul nanoparticulelor de CeO_2 . Spectrul nanoparticulelor de Er_2O_3 evidențiază o bandă largă în regiunea roșie. Proprietățile de luminescență ale materialelor sunt determinate de structura lor electronică, care este strâns corelată cu structura cristalină. Benzile de fotoluminescență observate în intervalul 500–700 nm pentru toate probele sunt atribuite tranzițiilor radiative $4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ și $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ ale ionilor Er^{3+} . După cum se observă, spectrele din domeniul vizibil constau dintr-o serie de benzi bine definite, caracteristice tranzițiilor intra-4f ale ionilor Er^{3+} , incluzând tranzițiile $4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ (546 și 562 nm) și $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ (667 și 670 nm).

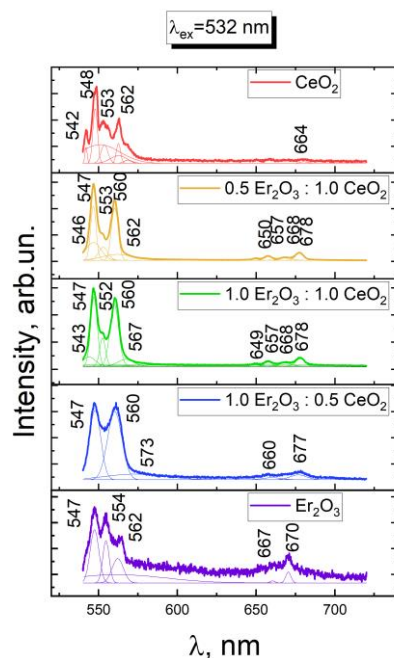


Figura 5. Spectrele de fotoluminescență pentru NP de Er_2O_3 , CeO_2 și amestecul $\text{Er}:\text{Ce}:\text{O}$ măsurate la temperatura camerei, la excitarea cu $\lambda = 532$ nm.

Benzile de fotoluminescență ale Er_2O_3 provin din emisiile caracteristice ionilor Er^{3+} . Diagrama simplificată a nivelurilor energetice excitate ale ionului Er^{3+} , prezentată în Figura 6(a), ilustrează excitarea directă a ionilor Er^{3+} de la starea fundamentală către nivelul $^2\text{H}_{11/2}$ la lungimea de undă a pompei de 532 nm. Din starea $^2\text{H}_{11/2}$, ionii Er^{3+} pot suferi tranziții radiative, precum și procese de relaxare multifonică către nivelurile energetice inferioare $^4\text{S}_{3/2}$ și $^4\text{F}_{9/2}$. În urma acestor procese, electronii emitenți relaxează radiativ, generând fotoni corespunzători tranzițiilor caracteristice ionului Er^{3+} . Spectrele de fotoluminescență ale nanoparticulelor de Er_2O_3 prezintă o bună corelare atât în forma benzilor, cât și în pozițiile

acestora în domeniul spectral, cu rezultatele raportate anterior în lucrările. Valorile experimentale ale energiilor tranzițiilor sunt în bună concordanță cu valorile teoretice cunoscute pentru nivelurile energetice ale Er_2O_3 . În cazul nanoparticulelor de CeO_2 , benzile de emisie PL observate în intervalul 500–600 nm sunt atribuite defectelor structurale asociate vacanțelor de oxigen, care pot conduce la formarea centrelor de tip F și la apariția ionilor Ce^{3+} . Aceste defecte includ vacanțe de oxigen și atomi interstițiali, care acționează drept centre radiative responsabile de emisia observată.

5.6 Funcționalizarea nanoparticulelor de Er_2O_3 și CeO_2 cu $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$

Ftalocianina de zinc substituită cu patru grupe carboxilice, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$, a fost sintetizată prin metoda de condensare urmată de hidroliză. Sinteza s-a realizat utilizând un amestec format din 4,35 g (0,02 mol) anhidridă trimelitică, 2,52 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,3 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,5 g Na_2SO_4 anhidru, 13,51 g (0,225 mol) uree și 5 mL 1-bromonaftalen. Amestecul a fost încălzit la 200–205 °C timp de 8 ore, sub agitare continuă.

După răcire, masa de reacție a fost tratată cu metanol, iar suspensia obținută a fost filtrată. Produsul solid a fost spălat succesiv cu metanol, cloroform și acetonă. După uscare, materialul a fost mărunțit și supus refluxului timp de o oră într-o soluție de HCl 5%, urmat de un tratament similar în soluție de NaOH 5% timp de o oră, la 90 °C. La final, soluția bazică a fost acidulată cu HCl până la $\text{pH} \approx 2$ pentru precipitarea produsului final. Precipitatul a fost sedimentat, filtrat și uscat la aer, obținându-se 0,68 g de $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$, cu un randament de aproximativ 70%.

Nanoparticulele de Er_2O_3 au fost funcționalizate prin amestecarea suspensiei lor cu soluția de $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$, într-un raport molar optim. Amestecul a fost agitat la temperatura camerei timp de o oră, pentru a asigura o interacțiune eficientă între suprafața nanoparticulelor și fotosensibilizator.

Spectrele de absorbție ale sistemelor $\text{CeO}_2:\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$, $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ și $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2:\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ în solvent DMSO/ H_2O sunt prezentate în Figura 6, alături de spectrul $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$. Ftalocianina $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ prezintă maxime de absorbție caracteristice în regiunile UV și vizibil–NIR, situate la aproximativ 353 nm, 618 nm și 687 nm.

Spectrele de absorbție ale compusului $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ evidențiază două benzi principale: banda B (Soret), localizată în jurul valorii de 340 nm, care prezintă un umăr atribuit tranzițiilor electronice de tip $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$, și banda Q, situată în intervalul 600–800 nm.

Funcționalizarea nanoparticulelor de CeO_2 cu $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ conduce la o diminuare a intensității benzii de absorbție în regiunea infraroșu apropiat, în timp ce banda UV, localizată în jurul valorii de 320 nm, devine mai intensă, sugerând interacțiuni specifice între moleculele de ftalocianină și suprafața nanoparticulelor de CeO_2 .

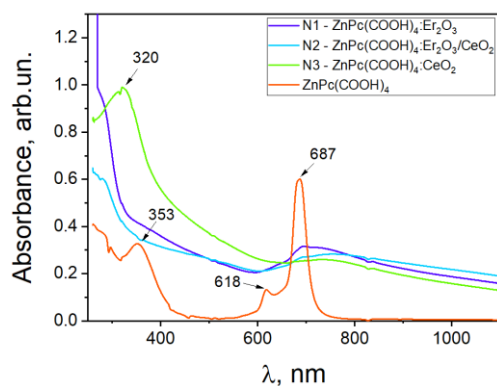


Figura 6. Spectrele de absorbție ale compușilor $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{CeO}_2$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{Er}_2\text{O}_3$ și $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/(\text{CeO}_2:\text{Er}_2\text{O}_3)$.

Spectrele de fluorescență ale compușilor $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{CeO}_2$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{Er}_2\text{O}_3$ și $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/(\text{CeO}_2:\text{Er}_2\text{O}_3)$, măsurate la excitarea cu $\lambda = 350 \text{ nm}$ și $\lambda = 640 \text{ nm}$, sunt ilustrate în Figura 7. Spectrele de fluorescență sunt deplasate către lungimi de undă mai mari comparativ cu cele de absorbție și prezintă intensități și poziții diferite ale maximelor pentru fiecare compus chimic sintetizat. Aceste diferențe sunt atribuite pierderilor de energie prin procese de relaxare vibrațională în starea excitată. Diferența dintre poziția maximului benzii de absorbție și cea a maximului de fluorescență, cunoscută sub denumirea de deplasare Stokes, variază de la un compus la altul și înregistrează valori cuprinse în intervalul 50–80 nm.

După excitare, intensitatea luminii emise de atomii unui compus chimic scade exponențial în timp, conform relației:

$$I = I_0 \cdot e^{-k_f t}$$

unde I reprezintă intensitatea radiației de fluorescență emisă de substanță, I_0 este intensitatea inițială, k_f este o constantă caracteristică substanței (analogă unei constante de viteză), iar t este timpul de viață al stării excitate.

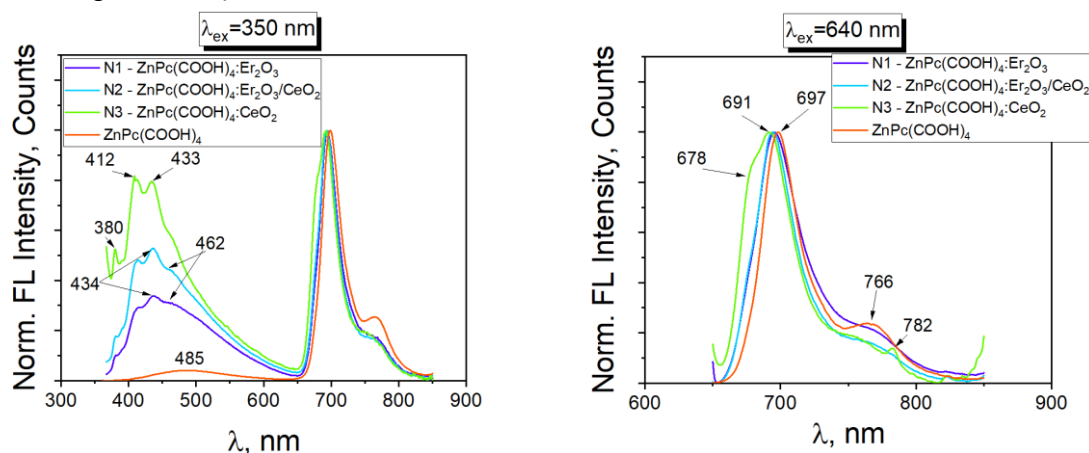


Figura 7. Spectrele de fluorescență ale compușilor $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{CeO}_2$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{Er}_2\text{O}_3$ și $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/(\text{CeO}_2:\text{Er}_2\text{O}_3)$, înregistrate la excitarea cu $\lambda = 350 \text{ nm}$ și $\lambda = 640 \text{ nm}$.

Soluțiile de $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ prezintă capacitatea de a emite radiație electromagnetică ca urmare a tranzițiilor de dezexcitare de pe niveluri electronice superioare către

niveluri inferioare, după absorbția radiației electromagnetice cu $\lambda = 640$ nm. Substituirea ZnPc cu grupări COOH determină modificări ale poziției maximei de emisie comparativ cu ZnPc pur. Spectrele de emisie fluorescentă, înregistrate în DMSO la o concentrație de 1 mg/mL și la lungimile de undă de excitație de 350 nm și 640 nm, sunt prezentate în Figura 7. Aceste spectre evidențiază benzi de emisie în domeniul ultraviolet și în infraroșul apropiat.

Spectrul de fluorescență este deplasat către lungimi de undă mai mari față de spectrul de absorbție, diferență atribuită pierderilor de energie prin procese de relaxare vibrațională în starea excitată. Această diferență, cunoscută sub denumirea de deplasare Stokes, depinde de natura materialului sintetizat și prezintă valori relativ mari. De asemenea, spectrul de emisie nu depinde de lungimea de undă de excitație; variația lungimii de undă de excitație influențează doar intensitatea luminii emise, fără a modifica forma spectrului. Deplasarea către roșu a maximului de fluorescență indică integrarea compusului chimic într-un mediu mai hidrofob.

În cazul legării ZnPc(COOH)₄ de nanoparticulele de Er₂O₃ se observă o creștere a intensității emisie fluorescente în domeniul UV, în special pentru solventul DMSO. Variația intensității fluorescenței oferă informații relevante privind afinitatea de legare a ZnPc(COOH)₄ la suprafața nanoparticulelor de Er₂O₃. Intensitatea fluorescenței sistemului Er₂O₃:ZnPc(COOH)₄ în DMSO este asociată transferului intramolecular de protoni între grupările carboxil și atomii de oxigen de la suprafața pulberii de Er₂O₃. Intensitățile ridicate ale emisie fluorescente conduc implicit la randamente cuantice relativ mari.

Conjugarea fotosensibilizatorului ZnPc(COOH)₄ cu nanoparticulele de CeO₂, Er₂O₃ și cu sistemul lor compozit a fost realizată prin tratament termic (calcinare) al pulberilor corespunzătoare. Pulberile de ZnPc(COOH)₄ și oxizii metalelor rare (CeO₂ și Er₂O₃), precum și compozitul acestora (CeO₂:Er₂O₃ în raport 1:1), au fost omogenizate într-un raport masic de 1:0,5 (ZnPc(COOH)₄ : oxid metalic) și supuse calcinării la 350 °C timp de 1 oră. Procesul termic a favorizat ancorarea fotosensibilizatorului pe suprafața nanoparticulelor oxidice, conducând la formarea sistemelor hibride ZnPc(COOH)₄/CeO₂, ZnPc(COOH)₄/Er₂O₃ și ZnPc(COOH)₄/(CeO₂:Er₂O₃).

Spectrele de fluorescență ale compușilor ZnPc(COOH)₄/CeO₂, ZnPc(COOH)₄/Er₂O₃ și ZnPc(COOH)₄/(CeO₂:Er₂O₃), înregistrate la excitația cu $\lambda = 350$ nm, prezintă benzi noi comparativ cu spectrele de fotoluminescență ale CeO₂, La₂O₃ și ale amestecului acestora în raport 1:1, indicând interacțiuni specifice între fotosensibilizator și nanoparticulele oxidice.

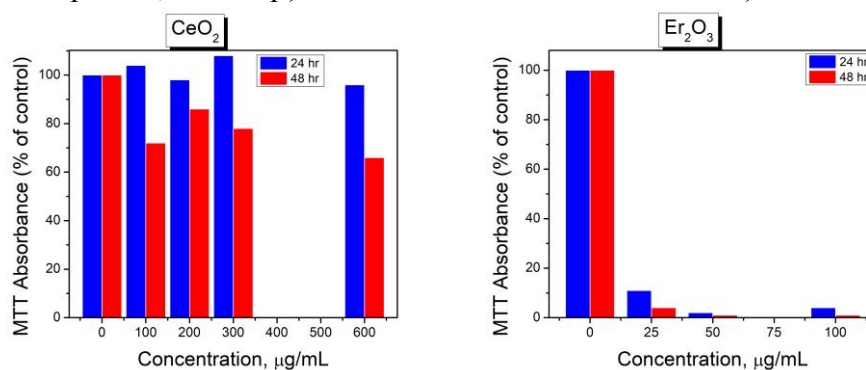
5.7 Citotoxicitatea nanoparticulelor de oxizi ai metalelor rare

În calitate de culturi celulare au fost utilizați fibroblaștii normali umani (HGF, CLS Cell Lines Service GmbH, Eppelheim, Germania) și linia celulară de melanom uman (MeWo) au fost cultivați în mediu MEM α suplimentat cu 10% ser fetal bovin (FBS; Gibco, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, SUA) și 1% amestec penicilină–streptomycină–amfotericină B (10 K/10 K/25 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; Lonza, Basel, Elveția).

Biocompatibilitatea pe HGF și citotoxicitatea pe MeWo, atât în condiții de întuneric, cât și la iluminare, pentru compușii CeO₂, Er₂O₃ și CeO₂:Er₂O₃ dizolvați în DMSO (20 mg·mL⁻¹), au fost evaluate utilizând kitul CellTiter-Glo® 2.0 Cell Viability Assay (Promega, Madison, WI,

SUA), conform instrucțiunilor producătorului. Celulele au fost însămânțate în plăci albe de cultură cu 96 de godeuri, tratate pentru culturi celulare, la o densitate de $0,5 \times 10^5$ celule·mL⁻¹ pentru HGF și 1×10^5 celule·mL⁻¹ pentru MeWo.

După 24 h de incubare, mediul din fiecare godeu a fost înlocuit cu 100 μL soluție de compus preparată în mediu complet, la concentrații de 5, 10, 20 și 40 μg·mL⁻¹, sau cu mediu complet proaspăt (grup Control). Celulele au fost incubate cu compuşii testați timp de 24 h. Plăcile destinate experimentelor cu iluminare au fost iradiate timp de 15 minute cu o lampă cu infraroșu inSPORTline Xamila (700–1400 nm, 150 W), în timp ce plăcile pentru condițiile de întuneric au fost menținute în incubator. După iluminare, mediul din toate godeurile a fost înlocuit cu mediu proaspăt, iar celulele au fost incubate suplimentar timp de 24 h. La finalul perioadei de incubare, în fiecare godeu au fost adăugați 100 μL reactiv CellTiter-Glo®, iar luminiscenta a fost măsurată cu un cititor de microplăci FLUOstar® Omega (BMG LABTECH, Ortenberg, Germania). Experimentele au fost efectuate în triplicat, iar viabilitatea celulelor tratate a fost exprimată ca procent raportat la viabilitatea celulelor Control. Datele sunt prezentate ca medie ± deviația standard. Nanoparticulele de CeO₂ pot alterna reversibil între stările de oxidare Ce³⁺ și Ce⁴⁺, proprietate care le conferă capacitatea de a capta și neutraliza radicalii liberi, manifestând astfel un efect antioxidant. Totuși, în anumite condiții, precum pH acid, concentrații ridicate sau modificări ale suprafeței nanoparticulelor, această proprietate redox poate favoriza generarea de specii reactive de oxigen (ROS), conducând la creșterea stresului oxidativ celular. Efectul nanoparticulelor de oxid de ceriu (CeO₂) asupra viabilității celulare, evaluat prin testul MTT la două intervale de timp (24 h și 48 h), este ilustrat în Figura 8. După 24 h de expunere, viabilitatea celulară se menține la valori apropiate de 100% pentru concentrații scăzute (0 și 100 μg/mL). În intervalul 200–400 μg/mL se observă o ușoară reducere a viabilității, însă fără un caracter citotoxic pronunțat. La concentrația de 600 μg/mL, viabilitatea celulară scade mai vizibil, dar rămâne relativ ridicată comparativ cu valorile determinate după 48 h de incubare. În ansamblu, rezultatele indică faptul că nanoparticulele de CeO₂ nu manifestă citotoxicitate semnificativă în primele 24 h de expunere, cu excepția unei scăderi moderate a viabilității celulare la doze ridicate.



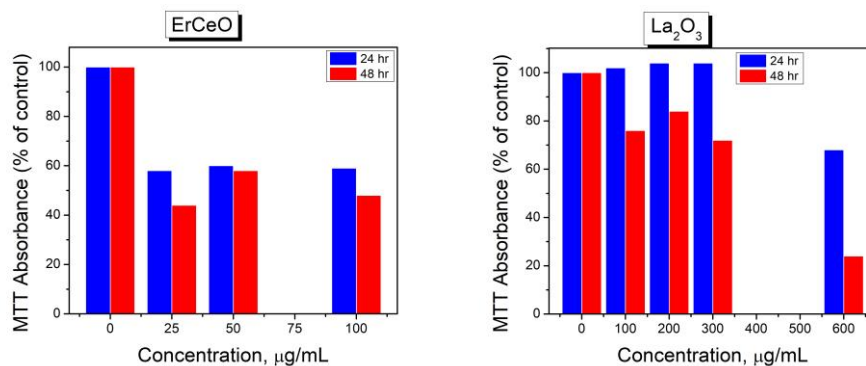


Figura 8. Citotoxicitatea nanoparticulelor de oxid de metale rare, evaluată prin testul MTT, la două intervale de timp: 24 h și 48 h.

Citotoxicitatea nanoparticulelor de CeO₂ crește semnificativ odată cu timpul de expunere și cu doza aplicată. După 48 h de incubare, CeO₂ prezintă un efect citotoxic moderat până la pronunțat, în special la concentrații mai mari de 200 µg/mL. Astfel, viabilitatea celulară scade progresiv atât cu creșterea concentrației, cât și cu durata expunerii, efectul fiind mult mai evident la 48 h decât la 24 h. Aceste observații indică un comportament tipic nanoparticulelor, caracterizat printr-un efect dependent de timp și concentrație.

În contrast, nanoparticulele de Er₂O₃ manifestă o citotoxicitate mult mai ridicată. La concentrație nulă, viabilitatea celulară este de aproximativ 100% pentru ambele intervale de timp. Totuși, chiar și la o concentrație scăzută de 5 µg/mL, viabilitatea celulară scade drastic, sub 20%, atât după 24 h, cât și după 48 h de expunere, indicând un efect citotoxic rapid și sever. La 25 µg/mL, viabilitatea devine extrem de redusă, apropiindu-se de 0% (≈5% sau mai puțin), iar la concentrații de 50 și 100 µg/mL viabilitatea celulară este practic nulă, indicând absența supraviețuirii celulare indiferent de durata expunerii. Diferențele minore observate între 24 h și 48 h în cazul Er₂O₃ sugerează că toxicitatea se instalează rapid, în primele 24 h, și nu este semnificativ influențată de prelungirea timpului de expunere. În ansamblu, Er₂O₃ este mult mai citotoxic decât CeO₂, prezentând un efect puternic dependent de concentrație, cu toxicitate severă chiar și la doze foarte mici.

Graficul 8c prezintă citotoxicitatea nanoparticulelor mixte ErCeO (oxid de erbiu în combinație/dopare cu oxid de ceriu), evaluată prin testul MTT la două intervale de timp, 24 h și 48 h. În absența tratamentului (0 µg/mL, control), viabilitatea celulară se menține la valori de aproximativ 100% pentru ambele intervale de timp, indicând condiții fiziologice normale. La concentrația de 25 µg/mL, viabilitatea celulară scade la aproximativ 50–55% după 24 h de incubare, iar după 48 h se observă o reducere suplimentară modestă, până la ~45%, ceea ce indică apariția unei citotoxicități moderate încă de la cea mai mică concentrație testată. Pentru concentrația de 50 µg/mL, viabilitatea se situează în intervalul 55–60% la 24 h și scade ușor la 50–55% după 48 h, reducerea fiind comparabilă cu cea observată la 25 µg/mL și sugerând un efect relativ stabil între aceste concentrații. La 100 µg/mL, viabilitatea celulară rămâne de aproximativ 50% la 24 h, însă scade până la ~40% după 48 h, evidențiind o intensificare ușoară a efectului citotoxic odată cu prelungirea timpului de expunere. În ansamblu, nanoparticulele ErCeO prezintă o citotoxicitate moderată, mai redusă decât cea observată pentru Er₂O₃ pur, dar

mai pronunțată comparativ cu CeO_2 . Viabilitatea celulară este diminuată la toate dozele testate, fără a atinge însă niveluri extreme precum cele înregistrate în cazul Er_2O_3 . Diferențele relativ mici între rezultatele obținute la 24 h și 48 h sugerează că efectul citotoxic se instalează rapid, cu o ușoară accentuare în timp. De asemenea, citotoxicitatea manifestă un caracter dependent de doză, însă fără un comportament liniar sau abrupt, deoarece creșterea concentrației nu conduce la scăderi dramatice ale viabilității față de concentrațiile intermediare.

Graficul din Figura 8d prezintă citotoxicitatea nanoparticulelor de oxid de lantan (La_2O_3), evaluată prin testul MTT, la două intervale de timp: 24 h și 48 h. În absența tratamentului (control, 0 $\mu\text{g/mL}$), viabilitatea celulară este de aproximativ 100% atât la 24 h, cât și la 48 h, indicând o stare fiziologică normală a celulelor netratate. La concentrații scăzute de La_2O_3 , viabilitatea celulară se menține aproape de 100% după 24 h de expunere, sugerând o toleranță bună în faza inițială. După 48 h, însă, viabilitatea scade la aproximativ 70–75%, evidențiind apariția unui efect citotoxic moderat, dependent de timp. În intervalul de concentrații 100–300 $\mu\text{g/mL}$, citotoxicitatea La_2O_3 devine mai evidentă după 48 h, în timp ce la 24 h efectele rămân relativ reduse. La concentrații ridicate ($\approx 600 \mu\text{g/mL}$), se observă o citotoxicitate pronunțată, în special după 48 h, când viabilitatea celulară scade semnificativ. Astfel, comportamentul nanoparticulelor de La_2O_3 este dependent atât de doză, cât și de timpul de expunere: la 24 h nanoparticulele sunt relativ bine tolerate chiar și la concentrații mari, în timp ce la 48 h toxicitatea crește progresiv și devine severă la doze ridicate.

Comparativ, CeO_2 se dovedește a fi cel mai biocompatibil material investigat, La_2O_3 prezintă o citotoxicitate moderată, dependentă de doză și timp, iar sistemul mixt ErCeO manifestă o citotoxicitate semnificativă, însă mai redusă decât cea a Er_2O_3 pur. Dintre toate materialele studiate, Er_2O_3 este cel mai citotoxic, inducând o toxicitate severă chiar și la concentrații foarte mici.

6. Diseminarea rezultatelor

Participări la manifestări științifice internaționale

- **Potlog, T.**, *Synthesis and characterization of $\text{NaMgF}_3:\text{La}_2\text{O}_3$ nanoparticles*, BPU 12 Congress (Balkan Physical Union), 8–12 iulie 2025, Politehnica University.
- **Lungu, I.**, Stratulat, E., Dobromir, M., **Potlog, T.**, *Composition and structural properties of the Ce-doped NaMgF_3 compound*, Inter-Academia 2025 – The 22nd International Conference on Global Research and Education, 15–19 septembrie 2025, Budapesta, Ungaria.
- **Potlog, T.**, Popușoi, A., **Lungu, I.**, Bulimaga, T., *Method for synthesis of zinc phthalocyanine derivative – aspartic acid composite*, Salonul Internațional de Invenții INVENTICA 2025, Ediția a XXIX-a, 25–27 iunie 2025, Iași, România.

- **Potlog, T., Popușoi, A., Lungu, I., Bulimaga, T.,** *Method for synthesis of zinc phthalocyanine derivative – aspartic acid composite*, 6th International Exhibition INVENTCOR, 3–5 aprilie 2025, Deva, România.

Participări la manifestări științifice naționale cu participare internațională

- **Lungu, I., Stratulat, E., Furtună, V., Potlog, T.,** *XRD and XPS investigation of CeO₂, Yb₂O₃, and their composite oxide nanostructures*, Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2025), Ediția a VII-a, 7–10 octombrie 2025, Chișinău, Republica Moldova.



7. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului (obligatoriu)

Rezultatele științifice obținute în cadrul proiectului au un impact semnificativ atât din punct de vedere științific, cât și social și economic, contribuind la dezvoltarea cercetărilor avansate în domeniul nanomaterialelor funcționale și al aplicațiilor biomedicale și optoelectronice.

Impact științific. Proiectul a condus la dezvoltarea unor metode eficiente de sinteză pentru nanoparticule dopate cu elemente rare și sisteme hibride nanoparticulă–fotosensibilizator, cu proprietăți structurale și fotofizice controlabile. Au fost obținute date originale privind corelația dintre compoziție, structură cristalină și proprietăți de absorbție, fluorescență și fosforescență, oferind o înțelegere aprofundată a mecanismelor de transfer energetic și a interacțiunilor. Rezultatele obținute consolidează baza științifică pentru proiectarea materialelor multifuncționale destinate aplicațiilor optice, fotonice și biomedicale și contribuie la vizibilitatea internațională a cercetării prin diseminarea în manifestări științifice și inițierea manuscriselor pentru jurnale cotate ISI.

Impact social. Prin orientarea către aplicații biomedicale, rezultatele proiectului deschid perspective pentru dezvoltarea unor sisteme avansate utilizabile în bioimagică, senzori optici și terapie fotodinamică, cu potențial de îmbunătățire a metodelor de diagnostic și tratament. Evaluările preliminare de biocompatibilitate și citotoxicitate susțin posibilitatea utilizării materialelor obținute în domeniul medical, contribuind pe termen mediu la creșterea calității vieții și la progresul serviciilor de sănătate.

Impact economic. Proiectul are potențial de valorificare economică prin transfer tehnologic și protecția rezultatelor prin cereri de brevet. Metodele de sinteză dezvoltate sunt scalabile și utilizează etape tehnologice relativ simple, ceea ce favorizează reducerea costurilor de producție și posibilitatea implementării la scară semi-industrială sau industrială. Materialele dezvoltate pot genera soluții inovatoare pentru industrii precum cea a senzorilor, fotonicii, catalizei și biotehnologiilor, contribuind la creșterea competitivității economice și la consolidarea colaborărilor dintre mediul academic și cel industrial.

8. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului (obligatoriu)

1. Universitatea Tehnică a Moldovei (UTM);
2. Institutul de Chimie din Chisinau .

9. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului (obligatoriu)

1. Institutul de Chimie Macromoleculara „P.Poni”, Iasi Romania;
2. Universitatea Shizuoka, Hamamatsu, Japonia;
3. Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Iasi Romania;
4. Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, București, Romania;
5. Universitatea Tehnică din Riga, Letonia.

10. Dificultățile în realizarea proiectului de natură financiară, organizatorică, legate de resursele umane etc. (obligatoriu).

În procesul de implementare a proiectului au fost identificate următoarele dificultăți, de natură financiară, organizatorică și legate de resursele umane:

- a) **Infrastructură de cercetare insuficient modernizată** – lipsa echipamentelor performante și a infrastructurii de cercetare moderne a impus limitări în desfășurarea unor activități experimentale avansate și a necesitat apelarea la colaborări externe pentru realizarea anumitor măsurători și analize.
- b) **Întârzieri organizatorice în procedurile de achiziție** – organizarea întârziată a licitațiilor pentru procurarea materialelor și consumabilelor de cercetare a condus la decalaje în calendarul experimental și la restrângerea intervalelor disponibile pentru realizarea activităților planificate.
- c) **Constrângeri legate de resursele umane** – nivelul redus al salariilor în domeniul cercetării a afectat motivarea și stabilitatea personalului implicat în proiect, generând dificultăți în atragerea și menținerea specialiștilor calificați pe termen lung.

Aceste dificultăți au impus adaptări ale planificării activităților, însă nu au împiedicat atingerea obiectivelor principale ale proiectului.

11. Recomandări, propuneri (opțional).

Obiectivul principal al proiectului „Proiectarea Arhitecturilor Supramoleculare pe Bază de Derivați de Ftalocianină Metalică – Nanoparticule Funcționalizate cu Aplicații în Medicină”, pentru etapa 2025, a vizat sinteza și caracterizarea materialelor avansate destinate aplicațiilor biomedicale. Rezultatele obținute confirmă potențialul ridicat al nanoparticulelor (NPs) ca sisteme multifuncționale, datorită versatilității lor structurale, optice și biologice. În acest context, nanoparticulele de oxizi metalici, precum CeO_2 , Er_2O_3 și sistemele lor compozite, se remarcă prin stabilitatea chimică, proprietățile fotofizice favorabile și perspectivă de utilizare în domeniul biomedical.

Au fost dezvoltate metode controlate pentru sinteza nanoparticulelor de CeO_2 , Er_2O_3 și a sistemelor compozite de tip $\text{Er}:\text{Ce}:\text{O}$, obținându-se structuri oxidice cu puritate ridicată și dimensiuni nanometrice. Caracterizarea structurală realizată prin XRD și XPS a confirmat formarea fazelor cristaline dorite, precum și modificările chimice și microstructurale induse de compoziția și funcționalizarea materialelor.

Funcționalizarea nanoparticulelor cu $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ a fost realizată cu succes, iar conjugarea fotosensibilizatorului cu suprafața nanoparticulelor a fost demonstrată prin analize XPS și spectroscopie moleculară. Investigațiile optice (UV–Vis, fluorescență) au evidențiat apariția unor stări optice noi, creșterea intensității de emisie și modificarea comportamentului fotofizic al fotosensibilizatorului în cadrul sistemelor hibride, indicând un potențial semnificativ pentru aplicații în imagistică biomedicală și terapie fotodinamică (PDT).

Rezultatele obținute au fost diseminate prin publicații în jurnale cotate ISI, participări la conferințe internaționale și rapoarte științifice, contribuind la creșterea vizibilității și impactului proiectului. Pe baza acestor realizări, se recomandă continuarea cercetărilor în direcția optimizării compoziției și funcționalizării nanoparticulelor, extinderea studiilor biologice *in vitro* și *in vivo*, precum și valorificarea rezultatelor prin protecție intelectuală și colaborări interdisciplinare.

Materialele hibride obținute prezintă o fezabilitate ridicată pentru dezvoltarea de platforme terapeutice și imagistice avansate, deschizând perspective reale pentru aplicații în nanomedicină, bioimagistică și terapie fotodinamică, cu potențial de transfer tehnologic și impact pe termen mediu și lung.

Conducătorul de proiect _____ / (numele, prenumele, semnătura)

Data: _____

LȘ

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în anul 2025

Cifra proiectului 24.80012.5007.22SE

Denumirea Proiectului Nanoparticule Dopate cu Elemente Rare pentru Aplicații în Imagistică Biomedicală și Terapia Celulelor Canceroase

Activitățile desfășurate în cadrul proiectului „**Proiectarea Arhitecturilor Supramoleculare pe Bază de Derivați de Ftalocianină Metalică – Nanoparticule Funcționalizate cu Aplicații în Medicină**” au fost orientate către sinteza, funcționalizarea și caracterizarea avansată a unor materiale nanostructurate cu potențial biomedical, în special pentru aplicații în bioimagistică și terapie fotodinamică (PDT). Cercetările au vizat obținerea nanoparticulelor de oxizi ai metalelor rare (CeO_2 , Er_2O_3 , Yb_2O_3), precum și a sistemelor compozite bazate pe acești oxizi, utilizând metode controlate de coprecipitare și tratament termic. Caracterizarea structurală realizată prin difracție de raze X (XRD) și spectroscopie de fotoelectroni (XPS) a confirmat formarea fazelor cristaline corespunzătoare, precum și modificările microstructurale și chimice induse de compoziție și procesul de sinteză. Un obiectiv important a constituit funcționalizarea nanoparticulelor oxidice de metale rare cu derivatul tetracarboxilic de ftalocianină de zinc, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$, în vederea dezvoltării unor sisteme hibride nanoparticulă–fotosensibilizator. Conjugarea fotosensibilizatorului cu suprafața nanoparticulelor de CeO_2 , Er_2O_3 și cu sistemul compozit $\text{CeO}_2:\text{Er}_2\text{O}_3$ a fost realizată prin tratament termic controlat, iar conjugarea eficientă a $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ a fost demonstrată prin spectroscopie moleculară și XPS. Studiile optice efectuate prin spectrofotometrie UV–Vis–NIR, fluorescență și fosforescență au evidențiat modificări semnificative ale proprietăților fotofizice (timp de viață, randament cuantic) ale sistemelor hibride comparativ cu componentele individuale. S-a observat creșterea intensității fotoluminescenței favorabile, asociate proceselor de transfer energetic și interacțiunilor la interfața nanoparticulă–fotosensibilizator. Aceste rezultate susțin potențialul materialelor dezvoltate pentru aplicații în imagistică biomedicală și terapie fotodinamică. În paralel, au fost inițiate și evaluări biologice preliminare, incluzând teste de proliferare celulară, viabilitate și citotoxicitate utilizând metoda MTT, cu scopul de a aprecia biocompatibilitatea sistemelor dezvoltate. Aceste rezultate sugerează citotoxicitate dependentă de compoziția sistemelor $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{CeO}_2$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{Er}_2\text{O}_3$ și $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{CeErO}$.

Rezultatele obținute au fost diseminate prin participări la manifestări științifice naționale și internaționale, prin prezentări sub formă de comunicări orale și postere, precum și prin inițierea și redactarea de manuscrise destinate publicării în jurnale cotate ISI. Totodată, a fost demarat procesul de protejare a rezultatelor cu potențial aplicativ prin pregătirea documentației pentru o cerere de brevet. În ansamblu, activitățile științifice au contribuit la realizarea unor arhitecturi supramoleculare funcționalizate cu proprietăți optice și biologice controlabile. Rezultatele obținute creează premise solide pentru continuarea cercetărilor aplicative și pentru dezvoltarea unor platforme inovatoare destinate nanomedicinii, bioimagisticii și terapiei fotodinamice.

The activities carried out within the project “*Design of Supramolecular Architectures Based on Metal Phthalocyanine Derivatives – Functionalized Nanoparticles with Applications in Medicine*” were focused on the synthesis, functionalization, and advanced characterization of nanostructured materials with biomedical potential, particularly for applications in bioimaging and photodynamic therapy (PDT). The research aimed at obtaining rare metal oxide nanoparticles (CeO_2 , Er_2O_3 , Yb_2O_3), as well as composite systems based on these oxides, using controlled coprecipitation method and thermal treatment. Structural characterization performed by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirmed the formation of the corresponding crystalline phases, as well as microstructural and chemical modifications induced by composition and synthesis processes. An important objective was the functionalization of rare metal oxide nanoparticles with a tetracarboxylic zinc phthalocyanine derivative, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$, in order to develop hybrid nanoparticle–photosensitizer systems. The conjugation of the photosensitizer to the surface of CeO_2 and Er_2O_3 nanoparticles, as well as to the $\text{CeO}_2:\text{Er}_2\text{O}_3$ composite system, was achieved through controlled thermal treatment, and the effective conjugation of $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ was demonstrated by molecular spectroscopy and XPS analysis. Optical studies conducted by UV–Vis–NIR spectrophotometry, fluorescence, and phosphorescence spectroscopy revealed significant changes in the photophysical properties (excited lifetime, quantum yield) of the hybrid systems compared to the individual components. An increase in favorable photoluminescence intensity was observed, associated with energy transfer processes and interactions at the nanoparticle–photosensitizer interface. These results support the potential of the developed materials for applications in biomedical imaging and photodynamic therapy.

In parallel, preliminary biological evaluations were initiated, including cell proliferation, viability, and cytotoxicity tests using the MTT assay, in order to assess the biocompatibility of the developed systems. The results indicate composition-dependent cytotoxicity for the $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{CeO}_2$, $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{Er}_2\text{O}_3$, and $\text{ZnPc}(\text{COOH})_4/\text{CeErO}$ systems.

The obtained results were disseminated through participation in national and international scientific events, via oral and poster presentations, as well as through the initiation and preparation of manuscripts intended for publication in ISI-indexed journals. At the same time, the process of protecting results with application potential was initiated through the preparation of documentation for a patent application. Overall, the scientific activities contributed to the development of functionalized supramolecular architectures with controllable optical and biological properties. The obtained results create a solid foundation for continuing applied research and for the development of innovative platforms for nanomedicine, bioimaging, and photodynamic therapy.

Conducătorul de proiect _____ / (numele, prenumele, semnătura)

Data: _____

LȘ

**Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice
publicate în cadrul proiectului**

Nanoparticule Dopate cu Elemente Rare pentru Aplicații în Imagistică Biomedicală și Terapia
Celulelor Canceroase

1. **Monografii** (recomandate spre editare de consiliul științific/senatul organizației din domeniile cercetării și inovării)

1.1. monografii internaționale

1.2. monografii naționale

2. **Capitole în monografii naționale/internaționale**

3. **Editor culegere de articole, materiale ale conferințelor naționale/internaționale**

4. **Articole în reviste științifice**

4.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS (cu indicarea factorului de impact IF)

- LUNGU, Ion, STRATULAT, Elena, CULEAC, Ion, POTLOG, Tamara. Structure and Photoluminescence Emission of Er_2O_3 , CeO_2 , and Their Alloy Nanoparticles. In: *Romanian Journal of Physics*, 2026, vol. 71, no. 1–2, pp. 1–12. ISSN: 1221-146X. [C508240E3A4F26EB367009098296F27499886E2B.pdf](#) (IF: 1.9)

4.2. în alte reviste din străinătate recunoscute

4.3. în reviste din Registrul National al revistelor de profil, cu indicarea categoriei

4.4. în alte reviste naționale

5. **Articole în culegeri științifice naționale/internaționale**

5.1. culegeri de lucrări științifice editate peste hotare

- POTLOG, Tamara, LUNGU, Ion, DRUȚĂ, Alexandrina. Photophysics of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{ZnPc}(\text{COOH})_4$ Assemblies. In: *Acta Chemica Iasi*, 2025, vol. 33, no. 1, pp. 61–70. ISSN: 0250-0937. DOI: <https://doi.org/10.47743/achi-2025-1-0004> (IF: 0.4)

5.2 culegeri de lucrări științifice editate în Republica Moldova

6. **Articole în materiale ale conferințelor științifice**

6.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

6.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

- LUNGU, Ion, STRATULAT, Elena, FURTUNĂ, Vadim, POTLOG, Tamara. XRD and XPS Investigation of CeO_2 , Yb_2O_3 , and Their Composite Oxide Nanostructures. In:

IFMBE Proceedings: 7th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME 2025, Ed. Ediția 7, 7-10 octombrie 2025, Chișinău. Berlin: Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2025, Ediția 7, Vol. 134, pp. 341-350. ISBN 978-303206493-6. ISSN 16800737. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-032-06494-3_34

6.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională

6.4. în lucrările conferințelor științifice naționale

7. Teze ale conferințelor științifice

7.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

- POTLOG, Tamara. Synthesis and Characterization of $\text{NaMgF}_3:\text{La}_2\text{O}_3$ Nanoparticles. In: *BPU 12 Congress – Balkan Physical Union*, 2025, pp. 119–120. <https://indico.bpu11.info/event/3/book-of-abstracts.pdf>
- LUNGU, Ion, STRATULAT, Elena, DOBROMIR, Marius, POTLOG, Tamara. Composition and Structural Properties of the Ce-Doped NaMgF_3 Compound. In: *Inter-Academia 2025 – The 22nd International Conference on Global Research and Education*, 2025. <https://www.conftool.com/interacademia2025/index.php?page=submissions>
- POTLOG, Tamara, POPUȘOI, Ana, LUNGU, Ion, BULIMAGA, Tatiana. Method for Synthesis of Zinc Phthalocyanine Derivative – Aspartic Acid Composite. In: *Salonul Internațional de Invenții INVENTICA 2025*, ediția a XXIX-a, 2025.
- POTLOG, Tamara, POPUȘOI, Ana, LUNGU, Ion, BULIMAGA, Tatiana. Method for Synthesis of Zinc Phthalocyanine Derivative – Aspartic Acid Composite. In: *6th International Exhibition INVENTCOR*, 2025, p. 190.

7.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

- LUNGU, Ion, STRATULAT, Elena, FURTUNĂ, Vadim, POTLOG, Tamara. XRD and XPS Investigation of CeO_2 , Yb_2O_3 , and Their Composite Oxide Nanostructures. In: *Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, Ed. 7, 7-10 octombrie 2025, Chișinău. Chișinău: Service-Eurotipar, 2025, Ediția 7, p. 75. ISBN 978-5-86654-533-9. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/237881

**Executarea devizului de cheltuieli,
conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare pentru anul 2025**

Cifrul proiectului: 24.80012.5007.22SE

Cheltuieli, mii lei				
Denumirea	Cod		Anul de gestiune	
	Eco (k6)	Aprobat	Modificat +/-	Precizat
Deplasări în interes de serviciu peste hotare	222720	22.56		22.56
Servicii medicale	222810			
Servicii editare	222910			
Servicii de cercetări științifice	222930	175.44		175.44
Servicii neatribuite altor aliniate	222999			
Cheltuieli curente neatribuite la alte categorii	281900			
Procurarea materialelor de uz gospodăresc și rechizite de birou	316110			
Procurarea activelor nemateriale	317110			
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110			
Procurarea materialelor de uz gospodăresc și rechizitelor de birou	336110			
Total				

Conducătorul organizației Igor Șarov (numele, prenumele, semnătura)

Contabil șef Cojocaru Liliana (numele, prenumele, semnătura)

Conducătorul de proiect Potlog Tamara (numele, prenumele, semnătura)

Data: _____

LȘ

Anexa 4

Componența echipei conform contractului de finanțare 2025

Cifrul proiectului: 24.80012.5007.22SE

Echipa proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului) pentru 2025						
Nr	Nume, prenume (conform contractului de finanțare)	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă sau nr. de ore conform contractului	Data angajării	Data eliberării
1.	Potlog Tamara	1958	Dr.	0.50	15.07.2024	31.12.2025
2.	Lungu Ion	1994	Dr.	0.50	15.07.2024	31.12.2025
3.	Furtuna Vadim	1987	Dr.	0.25	01.11.2024	31.12.2025

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2025					
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă sau nr. de ore conform contractului	Data angajării
NU AU FOST FĂCUTE MODIFICĂRI					

Conducătorul organizației Igor Șarov / (numele, prenumele, semnătura)

Contabil șef Cojocar Liliana / (numele, prenumele, semnătura)

Conducătorul de proiect Potlog Tamara / (numele, prenumele, semnătura)

Data: _____

LȘ