



Academia Oamenilor de Știință din România

RAPORT DE ACTIVITATE

**Sinteza și caracterizarea ceramicii poroase de forsterit cu
aplicații în ingineria tisulară**

Director proiect

Prof. univ. dr. Ecaterina ANDRONESCU

Cercetători

Dr. Ing. Adrian-Ionuț NICOARĂ

Universitatea Politehnica din București

Decembrie 2021

Cuprins

1. Introducere.....	3
2. Sinteza pulberilor si a ceramicilor pe baza de forsterit.	5
3. Metode de caracterizare.....	7
3.1. Difractograma de raze X (XRD)	8
3.2. Microscopie electronică de baleiaj SEM și spectru EDS.....	10
3.3. Spectroscopie FTIR.....	15
3.4. Porozitate și densitate aparentă	15
3.5. Con tracția la ardere și pierderea de masă.....	16
3.6. Rezistența mecanică	17
3.7. Testări in vitro	18
3.7.1. Comportamentul în SBF	18
3.7.2. FTIR după imersare SBF.....	21
3.7.3. Microscopie de fluorescență.....	22
4. Concluzii.....	23
5. Diseminare rezultate	24
6. Bibliografie.....	25

1. Introducere

Țesutul osos posedă o capacitate de regenerare crescută, anumite afecțiuni ușoare, fisuri și fracturi mici, vindecându-se natural, în timp. Totuși, leziunile foarte grave, cu o suprafață de peste 2 cm. (în medie, variind în funcție de situs-ul anatomic) [1], nu se vor regenera fără ajutor (în engl. „CVD - critical size defects” = defecte critice). Leziunile traumatiche, bolile degenerative, bolile histologice, defectele congenitale sau îndepărtarea anumitor tumori pot cauza afecțiuni serioase țesutului osos, ce necesită intervenții chirurgicale pentru restabilirea funcției și vindecare completă.

Studiul regenerării afecțiunilor țesutului osos a fost și încă reprezintă un punct major de interes în lumea științifică. În acest punct de intersecție, știința materialelor, ingineria mecanică, electronica, informatica, medicina și genetica sunt interconectate în vederea îmbunătățirii metodelor existente și dezvoltării de noi metode în ceea ce privește vindecarea osului. Conform mai multor surse [2,3] prevalența afecțiunilor osului este în creștere, fie că este vorba de o afecțiune auto-indusă a organismului, fie că este vorba de un factor extern provocator, începând să fie afectată și o bună parte din populația de vârstă medie, nu numai persoane de vârstă înaintată, acolo unde aceste afecțiuni sunt inevitabile, ținând cont de natura umană. Tehnicile convenționale ale medicinei tradiționale lasă loc pentru dezvoltarea lor și pentru propunerea de noi modele. Nu în toate cazurile aceste tehnici se dovedesc a fi cele mai eficiente. Iată deci necesitatea cunoașterii, propunerii și dezvoltării de noi strategii, care să depășească nivelul actual de cunoaștere și implicit eficiența acestuia.

Ingineria tisulară pe bază de scaffold-uri promite foarte mult în acest sens. Obiectivul principal al acestui concept este de a restaura și de a îmbunătăți funcția țesutului osos, oferind un mediu stabil pentru regenerare. Cercetătorii din această sferă se focusează pe dezvoltarea și îmbunătățirea materialelor care să imite cât mai mult posibil mediul biologic nativ. Pentru ca acest lucru să fie posibil trebuie luate în seamă anumite proprietăți ale țesutului osos, care mai apoi să fie mimate în prototipul scaffold-ului creat, și anume: arhitectura, porozitatea, rezistența mecanică, adeziunea celulară, biocompatibilitatea, proliferarea celulară, mineralizarea și diferențierea osteogenică [4,5].

Progresele realizate în domeniul biomaterialelor conferă un impact important ingineriei tisulare, în special procesului de regenerare osoasă. Precum s-a menționat anterior, metodele tradiționale sunt o soluție, standardul acestora regăsindu-se în procedurile de grefare. Însă, în anumite cazuri și circumstanțe, aceste proceduri pot fi înlocuite cu succes de un scaffold ce are în componență biomateriale cu caracteristici specifice.

În ingineria tisulară, scaffold-urile sunt structuri poroase 3D sau hidrogeluri celulare remodelabile concepute pentru a defini și susține spațiul în dezvoltarea de nou țesut, oferind suport mecanic și furnizând local anumiți factori [6,7].

Numeroase scaffold-uri, produse dintr-o varietate de biomateriale și prin diverse tehnici de fabricare, au fost folosite în vederea regenerării țesuturilor și organelor. Dintre aceste materiale se disting: fosfații tricalcici (TCP) [8–11], hidroxiapatita (HAp) [12–14], carbonații de calciu (calciții) [15], silicații [16–18] poli-D-lactida, poli-L-lactida (PLA) [19], poli-lactida-co-glicolică (PLGA) [20], poli-caprolactona [21,22], colagenul [23,25], ș.a.

Forsteritul (M_2S ; Mg_2SiO_4) este un ortosilicat de magneziu din clasa olivinelor [26,27]. Datorită proprietăților de care dispune poate reprezenta o soluție de bioceramică activă în regenerarea țesutului osos. Dintre aceste proprietăți se remarcă: biocompatibilitate, bioactivitate, rată bună de degradare, solubilitate crescută [28], precum și proprietăți mecanice foarte bune [29] sau costuri mici de producție [30]. Proprietățile bune de care dă dovadă pot fi puse pe seama ionilor de Si și Mg. Studiile au demonstrat că ionul Si are efect benefic asupra oaselor, în procesele metabolice și în calcifiere [31,32]. Se remarcă prin reglarea producerii de collagen tip I, prin îmbunătățirea bioactivității, promovarea diferențierii osteoblastelor și în mineralizarea osului [28]. De asemenea, cationul divalent Mg^{2+} reprezintă unul dintre cele mai importante elemente din corpul uman, fiind responsabil, printre altele, de mineralizarea oaselor, de fragilitatea acestora, dar și de viabilitatea celulară, contribuind la formarea osteoblastelor [33,34]. Mg este principalul substituent al apatitei biologice [35]. *Naghiu et al.* [36] a demonstrat faptul că forsteritul nu prezintă citotoxicitate, ci chiar stimulează proliferarea osteoblastelor. Hidroxiapatita (HAp) a prezentat un succes semnificativ ca bioceramică în regenerarea țesutului osos, însă prezintă proprietăți mecanice mai puțin favorabile, precum rezistența la fractură mai scăzută decât cea a osului cortical. Forsteritul, prezintă proprietăți mecanice superioare față de HAp, și, în general, față de fosfații de calciu [37].

2. Sinteza pulberilor si a ceramicilor pe baza de forsterit.

Pentru obținerea Mg_2SiO_4 (M_2S) materiile prime utilizate au fost azotatul de magneziu hexahidratat $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și TEOS. Raportul molar $\text{MgO} : \text{SiO}_2$ a fost de 2:1, specific M_2S . S-a decis obținerea, ca în cazul precedent, a 10 grame (g) M_2S , folosindu-se 36.4685 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și 15.8780 mL TEOS.

Până la etapa de calcinare a pulberii obținute, ruta de sinteză din cadrul M_2S este similară cu cea din cazul CS, diferind numai precursorii. Odată cu obținerea pulberii fine de M_2S , aceasta a fost supusă tratamentului termic de calcinare la 800 °C pentru o perioadă de 2 h.

Pentru început $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a fost dizolvat într-un pahar Berzelius, în 150 mL etanol, sub agitare magnetică timp de 20 minute, la o temperatură setată la 60 °C. După 20 minute a fost adăugată, prin picurare, și cantitatea de TEOS necesară. Apoi, amestecul a fost agitat magnetic în mod continuu, pentru încă 1 h, pentru ca precursorii să se poată dizolva în solvent. După omogenizarea soluției, aceasta a fost pusă în cuptor, la 60 °C și lăsată să gelificeze. După formarea gelului, acesta a fost pus la uscat, fiind plasat în cuptor, la o temperatură de 80 °C până când gelul s-a uscat complet. În urma procesului de uscare a avut loc deshidratarea completă a gelului. Apoi, a fost măcinat într-o pulbere fină, cu ajutorul unui mojar și ulterior s-a omogenizat cu ajutorul sitarii succesive.

Următoarea etapă a fost reprezentă de calcinarea pulberii. Calcinarea s-a la temperatura de 800 °C timp de 5 ore. Apoi, din pulberile calcinate au fost realizate mai multe corpuri ceramice, sub forma unor pastile cilindrice, prin presarea manuală a pulberii cu o presă uniaxială (presiune de 15-20 MPa). Pentru a crește gradul de porozitate, în unele probe, s-a adăugat sucroză ca agent porogen în procent masic de 20%.

După compactarea pulberilor în corpuri cilindrice acestea au fost supuse procesului de sinterizare astfel: la 1250 °C pentru o perioadă de 2 h și la 1320 °C tot timp de 2 h. viteza de încălzire a fost de 10 °C/min.

În final, corpurile ceramice sinterizate au fost supuse caracterizării prin diferite tehnici de analiză.

Fluxul tehnologic care cuprinde toți pașii urmăți în sinteza descrisă poate fi observat în figura

1.

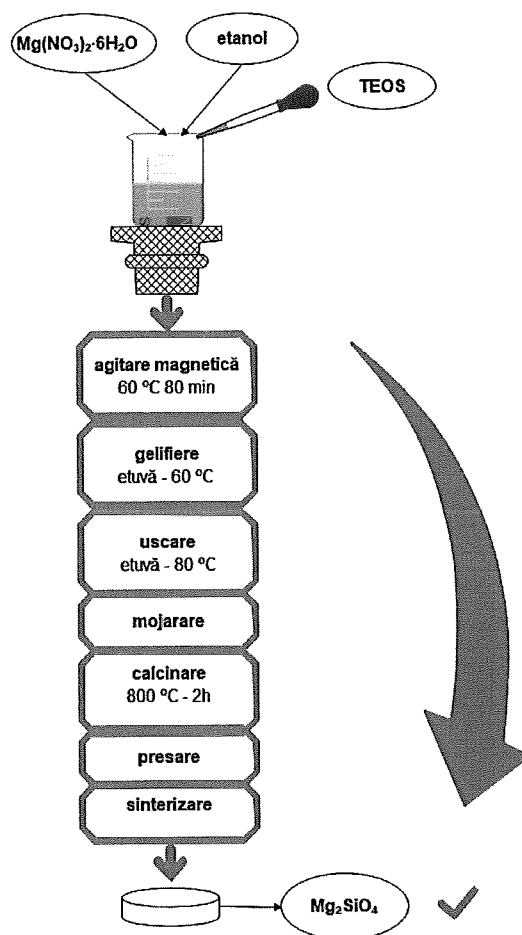


Figura 1. Schema de flux a sintezei forsterit-ului.

Pentru simplificarea prezentării analizelor probele vor fi notate precum în tabelul de mai jos.

Tabel 1. Centalizator pentru probele de forsterit realizate.

Nume probă	Compus	Temperatura de sinterizare	Timp expunere	Agent porogen (procent masic)
F ₁	M ₂ S - forsterit	1250 °C	2 h	0%
F ₂		1320 °C		0%
F ₁ 20s		1250 °C		20%
F ₂ 20s		1320 °C		20%

3. Metode de caracterizare

Pentru a determina gradul de cristalinitate, dimensiunea de cristalit, modalitatea de cristalizare și pentru a identifica fazele probelor s-a utilizat analiza XRD. Probele au fost analizate folosind un echipament PANalytical Empyrean (de la Malvern PANalytical, Bruno, Țările de Jos) în geometria Bragg – Brentano, echipat cu tub cu raze X cu anod de Cu ($\text{CuK} = 1.541874 \text{ \AA}$). Difractograma de raze X (XRD) a fost achiziționată în intervalul 2θ cuprins între $10-80^\circ$, cu un pas de achiziție de $0,02^\circ$ și un timp de achiziție de 100 s pe pas

Imaginile de microscopie electronică de baleiaj - SEM au fost preluate cu un microscop FEI Inspect F50 cuplat cu un spectroscop de raze X cu dispersie de energie - EDS (Thermo Fisher, Eindhoven, Olanda). Atât detectorul electronului secundar, cât și cel al electronului de împrăștiere au fost utilizați la un voltaj de 30 kV

Rezistența mecanică la compresiune a fost determinată utilizând aparatul din seria Shimadzu Autograph AGS-X 20kN (Shimadzu, Tokyo, Japonia).

Pentru a observa legăturile chimice și grupările funcționale din probele realizate și pentru a demonstra obținerea ceramicilor propuse, s-au efectuat analize de spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR). Pentru această analiză s-a utilizat Spectrofotometrul Nicolet™ iS50 FTIR. Măsurătorile s-au efectuat în intervalul 4000 și 400 cm^{-1} , la temperatura camerei, utilizând modulul de reflexie totală atenuată (ATR) și 32 de scanări ale probei la o rezoluție de 4 cm^{-1} .

Metoda lui Arthur a fost utilizată pentru a determina caracteristicile specifice ale materialelor ceramice sinterizate. , probele impregnate în apă sunt tamponate pentru a îndepărta lichidul de pe suprafață și se cântăresc din nou, în aer și apoi în apă. Formulele de calcul utilizate pentru determinarea densității și a porozității probelor sunt:

$$\rho_a = \frac{m_i * \rho_x}{m_{xa} - m_x} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (1)$$

$$A = \frac{(m_{xa} - m_i)}{m_{xa}} * 100 \text{ (\%)} \quad (2)$$

$$Pd = \frac{(m_{xa} - m_i)}{(m_{xa} - m_x)} * 100 \text{ (\%)} \quad (3)$$

unde: m_i - masa inițială a probei; m_{xa} - masa probei impregnată cu apă, cântărită în aer; m_x - masa probei impregnată cu apă, cântărită în alcool; ρ_a - densitatea aparentă; ρ_x - densitatea apei (1 g/cm^3); A - absorbția; Pd - porozitatea deschisă.

Contractia la ardere a fost calculată prin măsurarea diametrului (d) și a înălțimii cilindrului ceramic. Astfel s-a putut determina un volum înainte de ardere respectiv un volum după ardere. Pierderea de greutate a fost determinată prin măsurarea experimentală a masei înainte și după ardere. Cu ajutorul formulelor de mai jos au fost determinate C respectiv Δm .

$$\Delta m = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} * 100 (\%) \quad (4)$$

$$C = \frac{(V_f - V_i)}{V_i} * 100 (\%) \quad (5)$$

unde: m_i - masa probei înainte de tratament termic (g), m_f - masa probei după de tratament termic (g), V_i - volumul probei înainte de tratament termic (cm^3), V_f - volumul probei după de tratament termic (cm^3)

Determinarea viabilității celulare s-a realizat folosit kit-ul Live/Dead Viability/Cytotoxicity, (Thermo Scientific, USA). Imaginile au fost capturate cu microscopul confocal LSM 880 (Carl Zeiss, Germania) din cadrul Laboratorului de componente nanostructurate pentru senzori biomedicali, Universitatea POLITEHNICA din București. Protocolul, prezentat pe scurt, a urmărit cultivarea unui mediu de celule cu care, mai apoi, probele au fost însămânțate. Apoi, la un interval de 24 ore, probele au fost din nou pregătite pentru realizarea microscopiei de fluorescență. Această pregătire anterioară, a avut scopul de a induce fluorofori în materialele ceramice testate pentru că celulele vii, cât și cele moarte care au aderat la material să poată ieși în evidență în urma interacțiunii. Acești fluorofori au fost reprezentați de calceină, un colorant polianionic specific pentru detecția celulelor vii (prin producerea unei fluorescențe intense de culoare verde la evaluarea microscopică) și EthD-1 pentru detecția celulelor moarte (prin legarea de acizii nucleici ai acestora și a producerii unei culori roșii). EthD-1 este respins de membrana celulară a celulelor vii

3.1. Difractograma de raze X (XRD)

În figura 2 este prezentă difractograma de raze X a probelor de forsterit doar calcinate la 800°C și a probelor F_1 , F_2 .

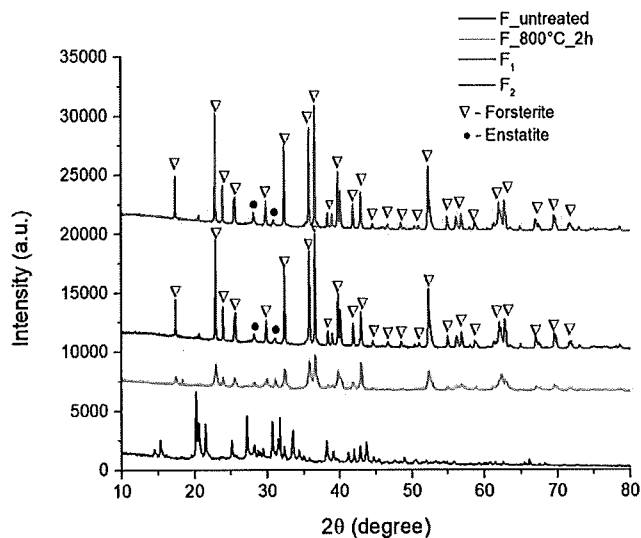


Figura 2. Difractograma de raze X a probelor de forsterit: netratat (a); calcinat la 800 °C (b); F_1 (c) și F_2 (d).

În cazul probelor doar calcinate se pot observa interferențe de difracție de o intensitate mai scăzută, fapt ce sugerează că fazele caracteristice forsteritului încă nu sunt formate și că acestea încă nu se prezintă cu un grad crescut de cristalinitate. De asemenea sunt prezenți și indici de refracție cu parametru FWHM ridicat, ceea ce înseamnă că dimensiunile de cristalit sunt de dimensiuni ceva mai mari, acestea încă nefiind tratate la temperaturile specifice. Atunci când temperatura este mărită, fiind adusă în intervalul specific cristalizării fazei forsterit, se poate constata în mod evident prezența unor interferențe de difracție cu intensități ridicate, bine conturate, atribuite fazelor forsteritului. Prin acești indici este confirmat gradul crescut de cristalinitate de care probele dau dovadă. De precizat faptul că se observă citirea și a fazei secundare enstatit, însă indicii sunt foarte scăzuți în intensitate. De asemenea, parametrul FWHM este foarte mic, confirmând dimensiunea mică de particulă. Cel mai intens indice de difracție este specific unghiului de difracție $2\theta = 36.5^\circ$.

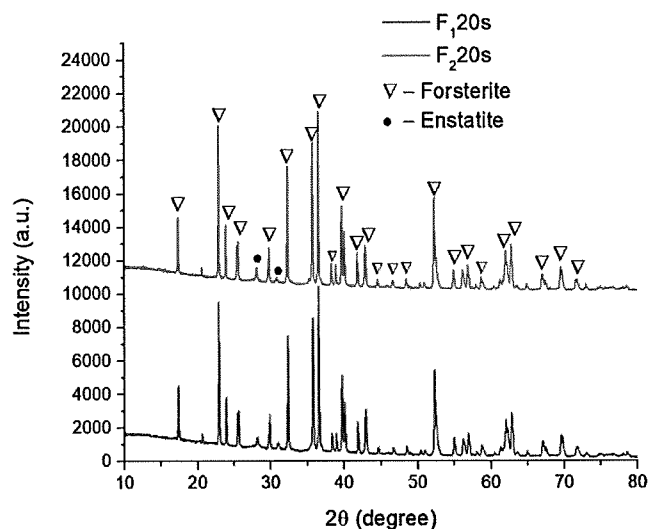
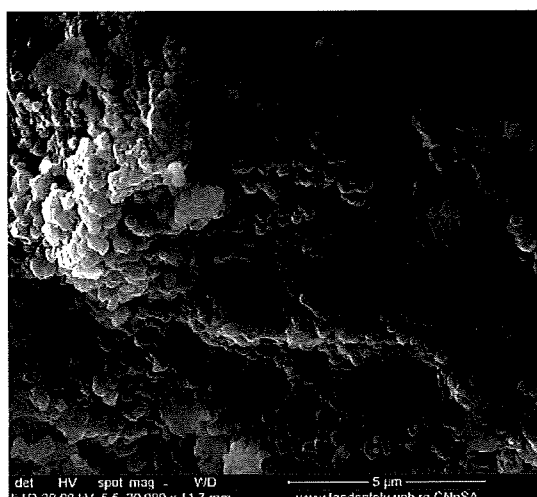


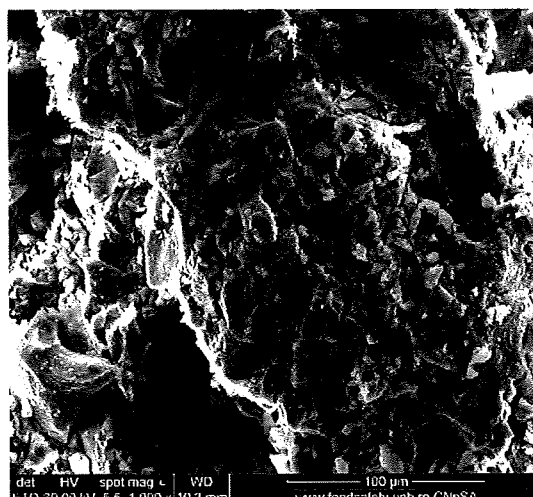
Figura 3. Difractograma de raze X a probelor de forsterit: F_{120s} (a) și F_{220s} (b).

Figura 3. este dovada faptului că agentul porogen nu a influențat modul de cristalizare al probelor, și că odată cu tratamentul termic acesta a fost eliminat, deoarece fazele identificate sunt de aceeași natură cu fazele identificate în cazurile precedente. Mai departe în cadrul analizei SEM se va evalua modul în care agentul porogen a influențat morfologia de suprafață a forsteritului, precum și evoluția suprafeței atunci agentul nu a fost adăugat.

3.2. Microscopie electronică de baleiaj SEM și spectru EDS



a)



b)

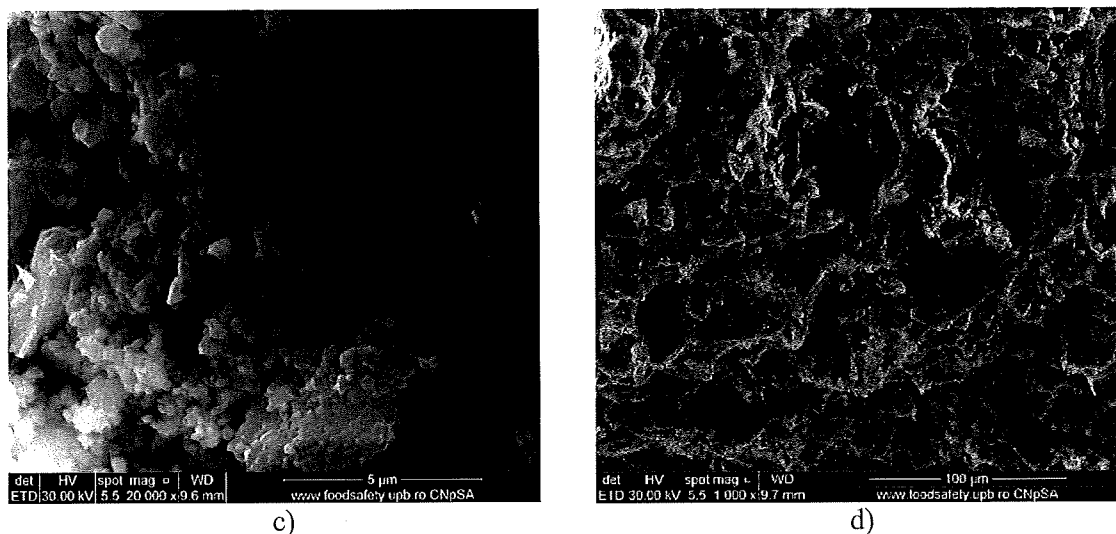


Figura 4. Imagini SEM de magnitudine $\times 20000$ ($5 \mu\text{m}$) și $\times 1000$ ($100 \mu\text{m}$) ale probei F_1 (a) și (b) și probei F_{120s} (c) și (d).

În figura 4.b specifică analizei SEM a probei F_1 la scara de $100 \mu\text{m}$ ($\times 5000$) poate fi observată morfologia suprafeței neregulate, de-a lungul căreia este vizibilă structura porilor, însă într-un număr relativ scăzut. Dimensiunea medie a porilor este de 150 nm . La o magnitudine mai ridicată, la scara de $5 \mu\text{m}$ (figura 6.20.a) se observă forma particulelor, preponderent sferică, însă și cu prezența anumitor particule poliedrale neregulate. Dimensiunea medie a particulelor este de 91 nm . Prezența porilor este vizibilă și în acest caz, însă precum anterior precizat, într-un număr relativ scăzut. Atunci când în proba de forsterit F_1 a fost adăugat agent porogen în proporție de 20% procent masic, înaintea etapei de sinterizare la 1250°C timp de 2 h, prezența unui număr mai mare de pori este evidentă (figura 4.c și d). Acest lucru demonstrează faptul că agentul porogen a influențat porozitatea materialului. În schimb, forma cristalelor de forsterit, precum și dimensiunea de particulă nu au fost negativ influențate de această adiție de agent porogen. Menținerea gradului de cristalinitate ridicat al fazei forsteritului în proba F_{120s} a fost demonstrată și anterior în prezentarea analizei XRD.

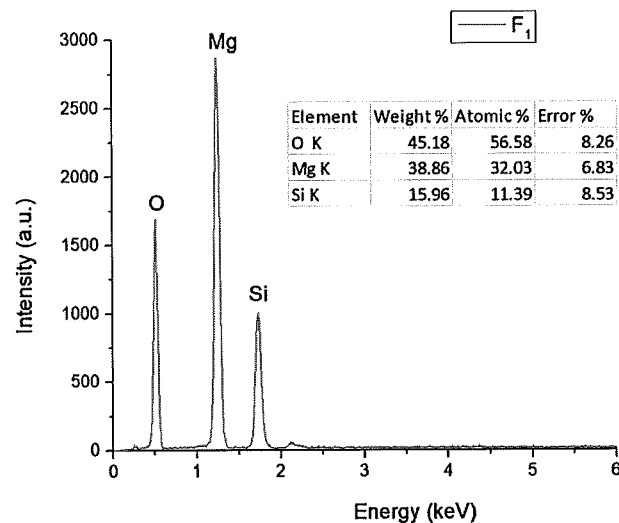


Figura 5. Spectru EDS proba F_1

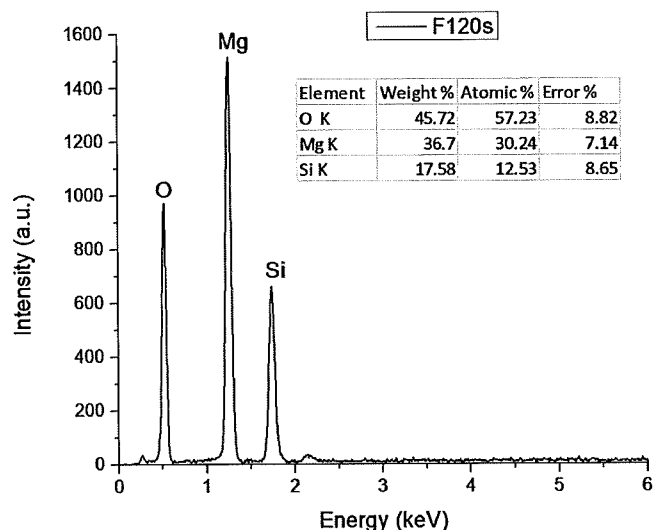
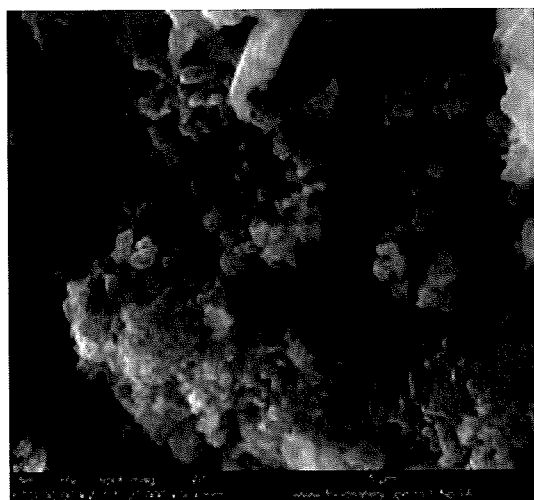
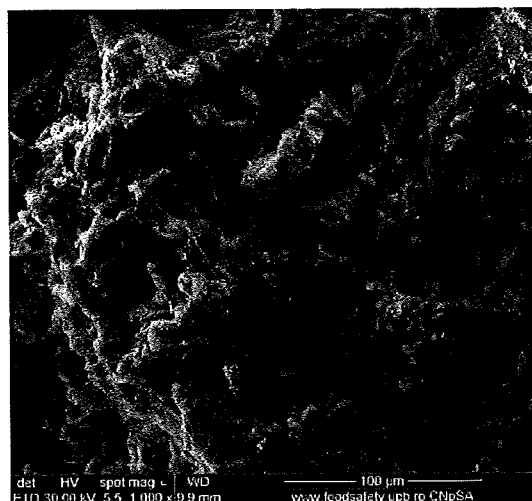


Figura 6. Spectru EDS proba F_{120s}

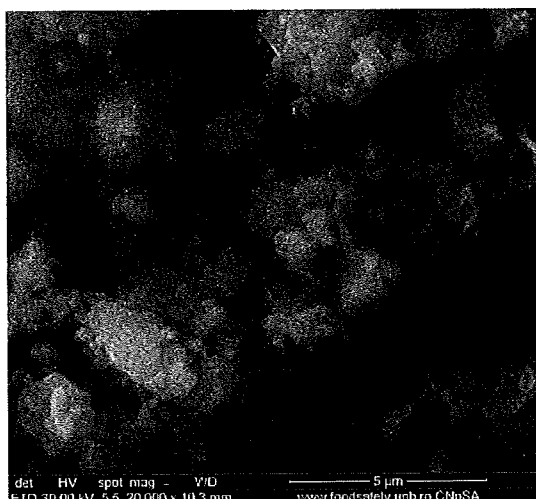
Figurile 5 și 6 prezintă spectrul EDS specific probelor F_1 și F_{120s} . Se poate constata că în cazul probei F_{120s} spectrul EDS este același cu spectrul EDS al probei F_1 , ceea ce înseamnă că elementele prezente în agentul porogen nu au rămas în structura probei. Încă o dovadă a faptului că singurul aspect pe care agentul porogen l-a influențat este cel dorit, și anume creșterea porozității. Acest lucru va fi evidențiat și ulterior în cazul analizei porozității prin metoda lui Arthur. Spectrele EDS au identificat elementele specifice forsteritului: Mg, Si, O.



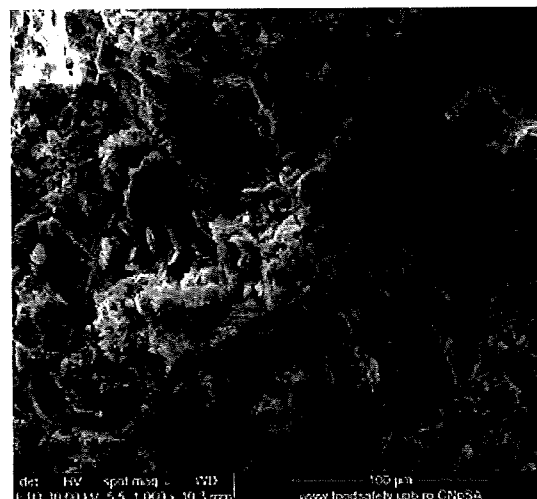
a)



b)



c)



d)

Figura 7. Imagini SEM de magnitudine $\times 1000$ ($5\ \mu\text{m}$) și $\times 20000$ ($100\ \mu\text{m}$) ale probei F_2 (a) și (b) și probei F_{20s} (c) și (d).

Figura 7 prezintă imagini SEM ale probelor F_2 și F_{20s} , tratate la o temperatură superioară, spre deosebire de cazul precedent. Astfel în imaginea 7.a este prezentată morfologia de suprafață neregulată a probei F_2 . De asemenea este evidentă și forma preponderent sferică a particulelor, precum și prezența porilor. Dimensiunea medie de particulă a probei F_2 este de $300\ \text{nm}$. (creștere cauzată cel mai probabil de aglutinarea particulelor). Scăzând magnitudinea putem observa mai bine modul în care se prezintă morfologia suprafeței, precum și frecvența porilor (figura 7.b). În

cea ce privește proba F₂0s (figura 7.c și d) în care a fost inclus și agent porogen, anterior procesului de sinterizare, se constată un număr mai mare de pori prezenți în structura probei.

Așadar, în urma analizelor SEM a probelor de forsterit, a fost demonstrată sugestia literaturii conform căreia temperatura optimă de tratament termic pentru obținerea forsteritului a fost în intervalul 1200-1300 [129,136]. În cazul lucrării de față proprietățile optime s-au găsit tot în cazul forsteritului tratat în acest interval, mai specific la temperatura de 1250 °C, cu dimensiune de particulă bună, în medie de 91 nm, și cu prezența semnificativă a porilor.

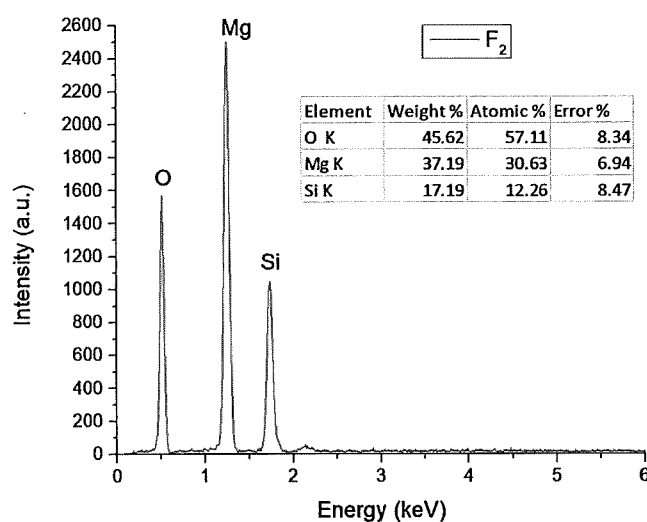


Figura 8. Spectru EDS proba F₂.

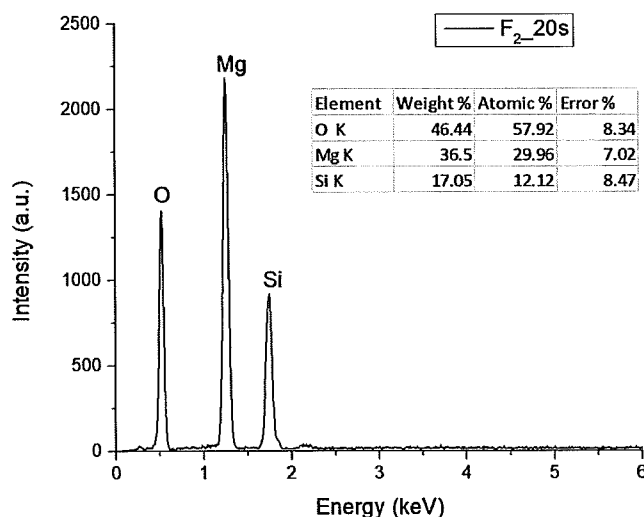


Figura 9. Spectru EDS proba F₂20s.

Spectrele EDS (figura 8 și figura 9), ca în cazul spectrelor anterior prezentate nu diferă cu absolut niciun detaliu în sensul că agentul porogen nu a influențat în vreun fel spectrul de emisie FTIR, ceea ce înseamnă că odată cu tratamentul termic acesta a fost îndepărtat din probă. Și în aceste cazuri în spectrul EDS specific probei F₂ de forsterit este vizibilă prezența elementelor caracteristice acestuia, și anume: Mg, Si și O. Același lucru se poate afirma și pentru proba cu agent porogen F₂20s.

3.3. Spectroscopie FTIR

Imaginea 10 arată spectroscopia FTIR a probelor F₁, F₁20s și F₃.

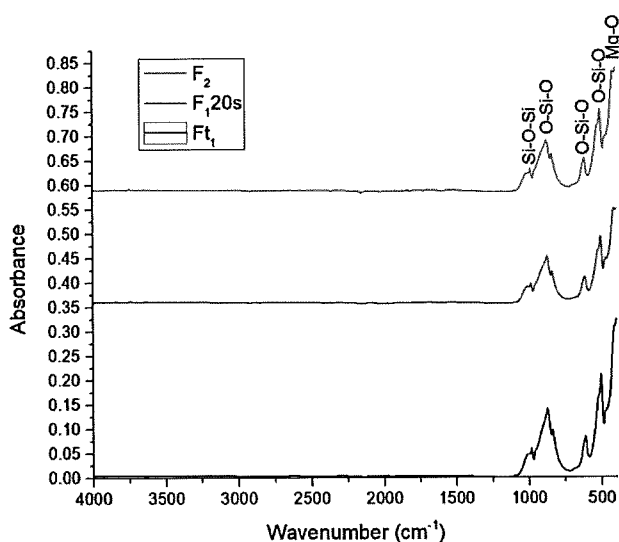


Figura 10. Spectru FTIR pentru probele F₁, F₁20s și F₃.

Având aceeași fază principală, forsterit, în cele 3 probe legăturile chimice nu sunt schimbate. Lucru vizibil în mod clar și în urma analizei FT-IR. La banda de absorbție în jurul valorii 980 cm⁻¹ poate fi identificată vibrația asimetrică de întindere a legăturii Si-O-Si. Benzile de absorbție la 870 cm⁻¹, 615 cm⁻¹, 505 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturii O-Si-O. Banda de absorbție din cazul valorii de 420 este justifică vibrațiile de întindere ale legăturii Mg-O.

3.4. Porozitate și densitate aparentă

Figura 11. prezintă porozitatea probelor de forsterit diferitele temperaturi ale tratamentelor.

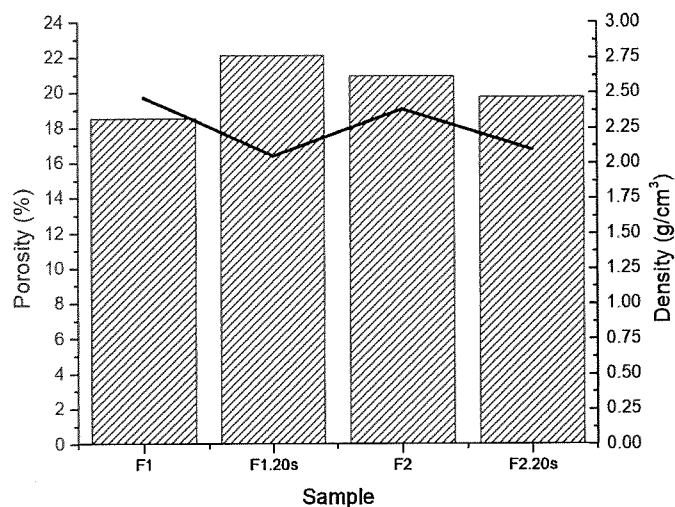


Figura 11. Efectul tratamentului termic asupra porozității și densității aparente.

Aceasta analiza nu face altceva decât să confirme faptul că agentul porogen este foarte important atunci când vine vorba de porozitatea materialului forsterit. Se poate observa că în cazul forsteritului tratat la 1250 °C porozitatea este semnificativ mai scăzută (18.53%) decât în cazul forsteritului în care s-a adăugat agent porogen și tratat la 1250 °C (22.11%). Crescând temperatura la 1320 °C se constată o porozitate (20.95) apropiată de cea ca în cazul probei forsterit cu agent porogen tratată la 1250 °C. Totuși, se pare că odată cu creșterea temperaturii efectul agentului porogen nu mai este semnificativ, proba forsteritului de la 1320 °C în care s-a adăugat sucroză ne reprezentând o porozitate mai bună decât în cazul probei de la 1320 °C fără agent porogen. Acest aspect poate fi explicat de creșterea suprafeței specifice a probelor și aglutinarea particulelor acestora la temperatura 1320 °C, restricționând spațiul porilor.

Comparând rezultatele obținute cu porozitatea țesutului osos se poate afirma faptul că forsteritul se încadrează în intervalul de porozitate specific osului cortical 5-40% [39,40].

3.5. Con tracția la ardere și pierderea de masă

Figura 12. arată con tracția la ardere și pierderea de masa, conform ecuațiilor prezentate la secțiunea generală a capitolului 3, a probelor de forsterit în funcție de temperaturile de lucru

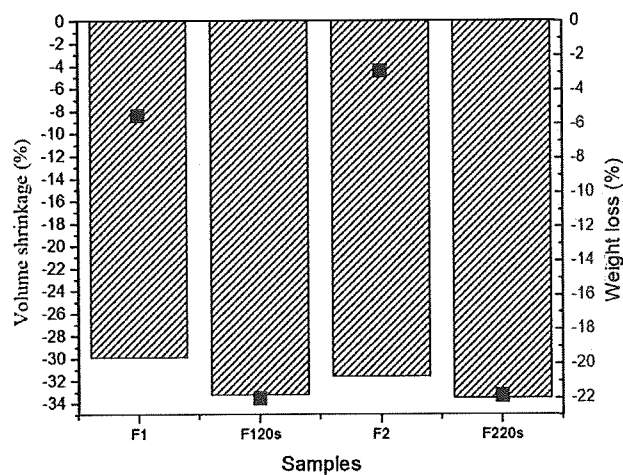


Figura 12. Efectul tratamentului termic asupra contracției și pierderii de masă.

Este evident faptul că în cazul probelor F₁20s și F₂20s contracția la ardere (33.23%, respectiv 33.49%) a fost superioară probelor F₁ și F₂ (29.88%, respectiv 31.58%) odată cu expunerea la tratamentele termice. De asemenea, și pierderea de masa este mai accentuată în cazul probelor în care a fost introdus agentul porogen. Explicația acestor comportamente se regăsește în faptul că sucroza a fost îndepărtată odată cu tratamentul termic la care probele au fost supuse. Iată deci încă o analiza care confirmă, alături de analiza XRD, SEM și EDS, că sucroza nu mai este prezentă în structura forsteritului.

3.6. Rezistența mecanică

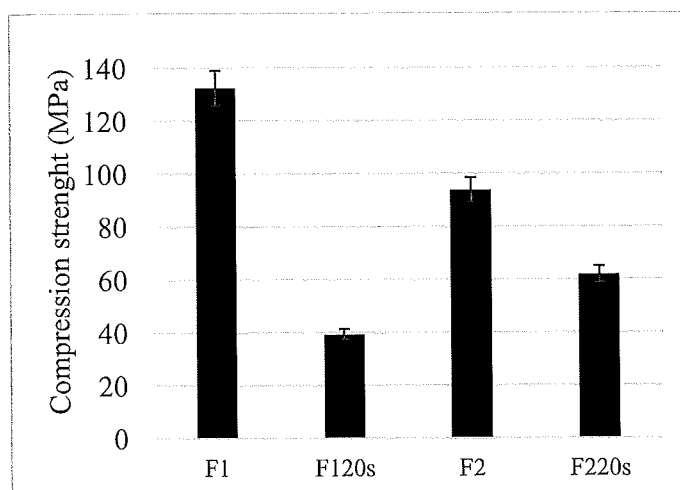


Figura 13. Rezistența la compresiune a probelor.

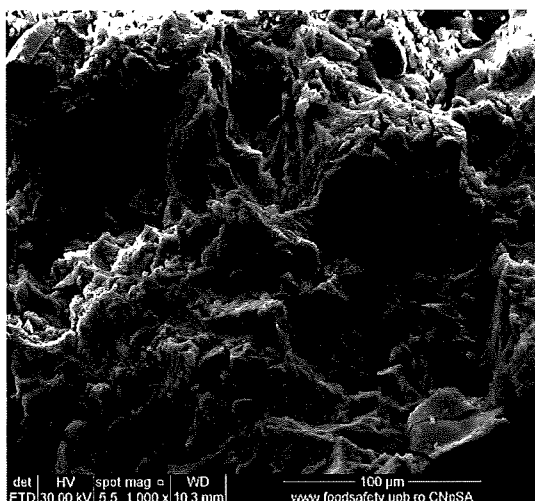
Rezistența la compresiune a probelor (figura 13) a fost măsurată utilizând aparatul descris la capitolul 3. Se poate vedea cum proba F₁20s, care a dat dovadă de cea mai mare porozitate, este și cel mai predispusă la cedarea încărcării compresive, fiind deformată la valoarea de 40 MPa. Este astfel confirmat lucrul deja cunoscut din literatură conform căruia odată cu creșterea porozității unui material îi sunt afectate rezistențele. În cazul forsteritului temperatura a influențat negativ rezistența la compresiune. Astfel proba F₂ care a fost tratată la temperatura de 1320 °C a prezentat o rezistență mai mică la compresiune, de 94 MPa, decât în cazul probei F₁ tratate la o temperatură inferioară. Cea mai rezistentă probă în urma testelor efectuate a fost proba F₁, cu o rezistență foarte bună, în jurul valorii de 132 MPa. Se încadrează în intervalul rezistențelor la compresiune ale țesutului osos cortical, depășind cu mult rezistența osului trabecular [166]. Încă un punct favorabil în ceea ce privește temperatura optimă de tratament a forsteritului ca fiind între 1200-1300 °C. Proba F₂20s a rezistat până la presiunea de 62 MPa.

Conform lui *Choudhary et al.* [41] intervalul de rezistență la compresiune al țesutului trabecular este între 0.1-16 MPa, iar cel al țesutului osos cortical între 130-200 MPa. Raportându-ne la acestea, proba F₁ este potrivită pentru ambele tipuri de os. De standardul țesutului osos cortical se apropie și proba F₂. Pentru țesutul osos trabecular toate probele forsteritului sunt potrivite solicitărilor compresive.

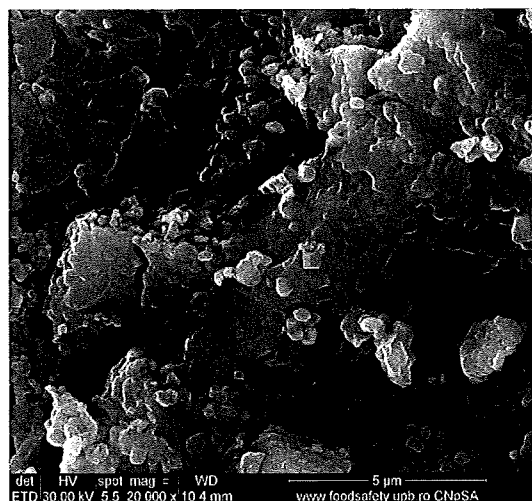
3.7. Testări in vitro

3.7.1. Comportamentul în SBF

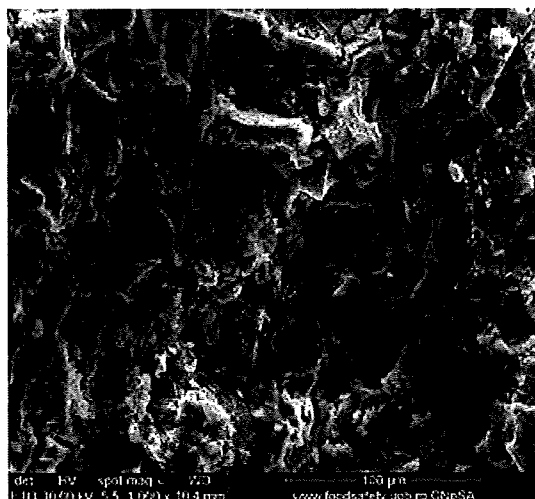
Imaginile din figura 14 prezintă analiza SEM a probelor F₁ și F₁20s după imersarea în SBF. Diminuarea evidentă a dimensiunii porilor sugerează faptul că în interiorul acestora stratul de HAp a reușit să pătrundă, mineralizând astfel suprafața. În figurile 14.d și 14.b se poate observa cum suprafața probei tinde să devină mai compactă, lucru care poate explica dezvoltarea agregatelor de HAp. Acest lucru poate fi observat atât la magnificații de x1000 (100 μm), cât și atunci când magnificații este mărită la x20000 (5 μm).



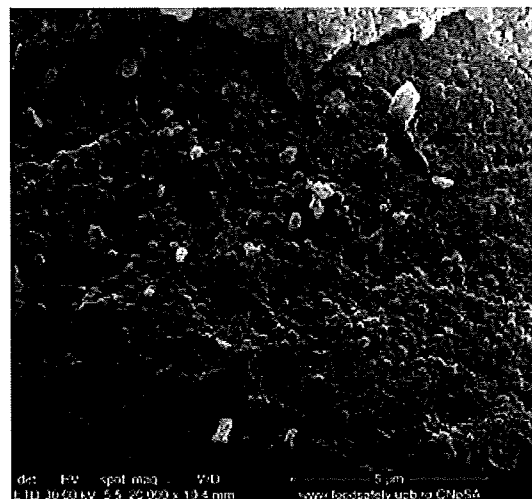
a)



b)



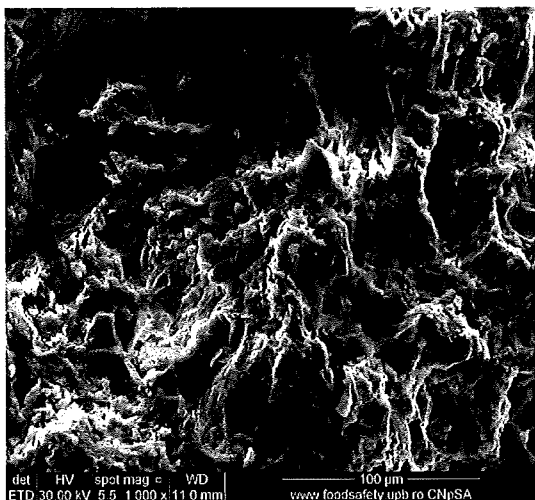
c)



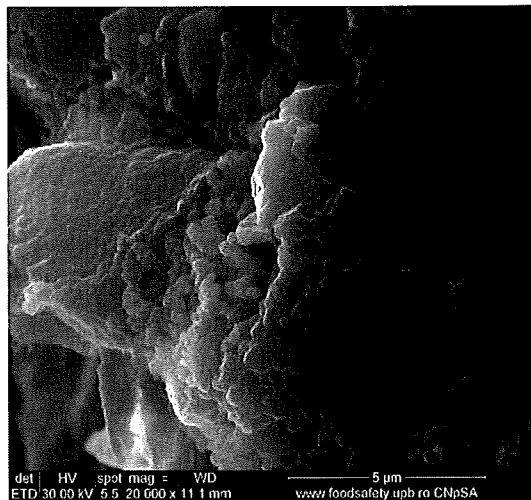
d)

Figura 14. Imagini SEM x1000 și x20000 ale probei F₁ (a) și (b) și ale probei F_{120s} imersate în SBF timp de 14 zile.

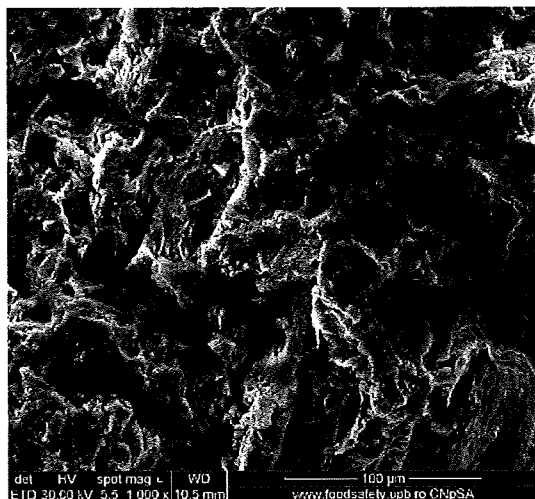
În figura 15, în care se regăsesc probele F₂ și F_{20s} se pot vedea aceleași fenomene ca și în cazul anterior, și anume: porii par a se închide, iar suprafață devine mai densă. Aspecte ce pot fi explicate prin depunerea particulelor de HAp.



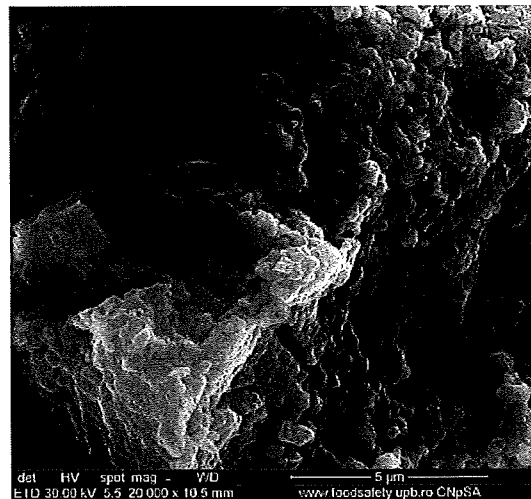
a)



b)



(c)



(d)

Figura 15. Imagini SEM x1000 și x20000 ale probei F_2 (a) și (b) și ale probei F_{20s} imersate în SBF timp de 14 zile.

3.7.2. FTIR după imersare SBF

Figura 16 prezintă benzile caracteristice grupărilor specifice fosfaților de Ca ce au aderat pe suprafața probelor de forsterit.

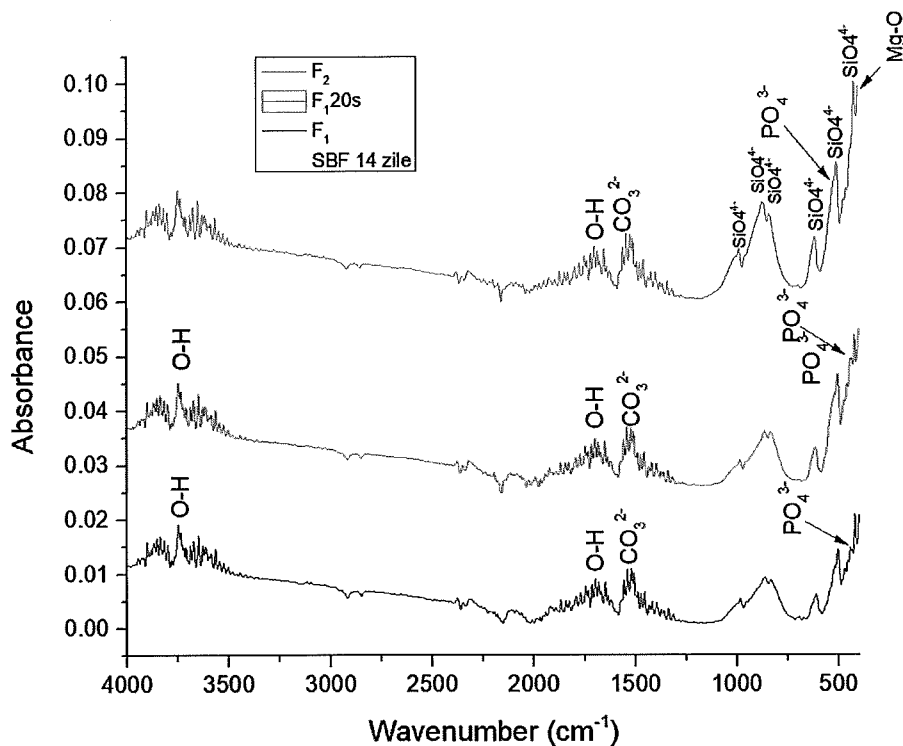


Figura 16 Spectru FTIR pentru probele F_1 , F_{120s} și F_2 după imersarea în SBF.

Figura 16 prezintă emisiile grupărilor specifice hidroxiapatitei aderate la forsterit. Pe lângă legăturile principale din cadrul probei de forsterit, se poate observa prezența legăturilor O-H, la vibrații de întindere specifice la 1700 cm^{-1} și în intervalul $3500\text{--}3900\text{ cm}^{-1}$. Este prezent și ionul carbonat, prezență justificată de vibrațiile de întindere găsite în analiza acestei probe în intervalul $1500\text{--}1555\text{ cm}^{-1}$. De asemenea, o scădere a intensității vibrațiilor legăturilor O-Si-O vizibile înaintea imersării și apariția după imersare a unei noi benzi de absorbție la 440 cm^{-1} , poate explica prezența ionului fosfat în structura probei.

3.7.3. Microscopie de fluorescență

Conform microscopiei de fluorescență se poate observa modul în care celulele au răspuns la contactul probele de forsterit tratate la diferite temperaturi și cu arhitecturi diferite.

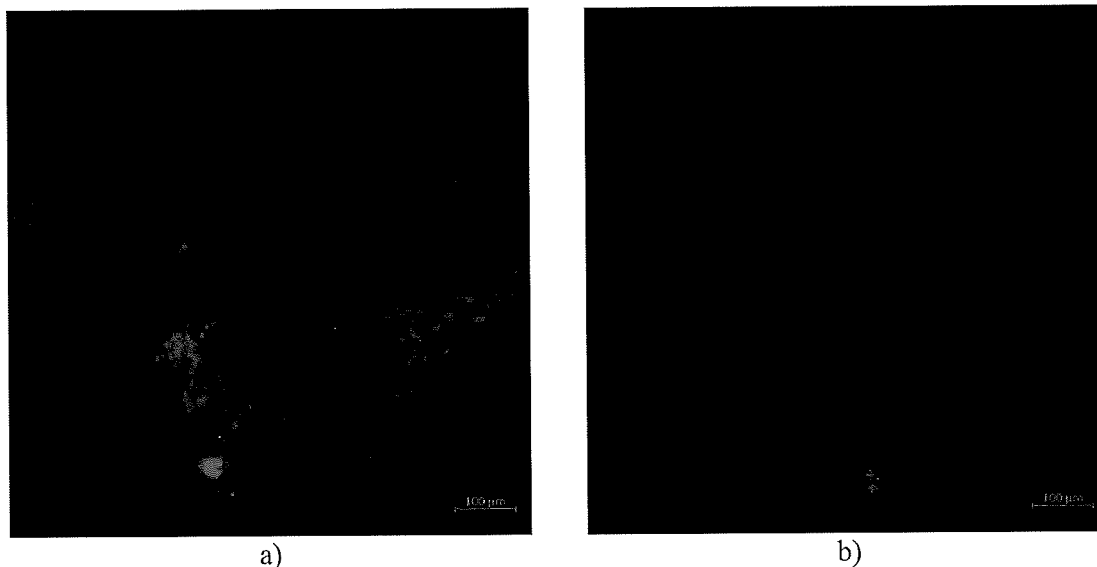


Figura 17. Microscopie de fluorescență ale probei F_1 (a) și (b) și ale probei F_{120s}

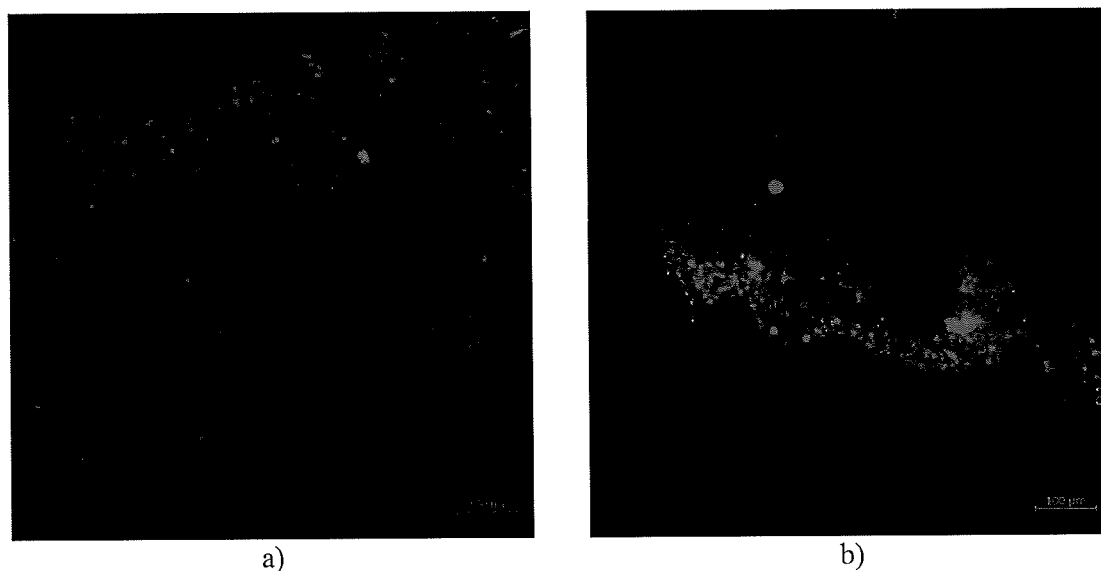


Figura 18. Microscopie de fluorescență ale probei F_1 (a) și (b) și ale probei F_{120s}

Astfel, se poate observa, în figura 17a specifică probei F_1 , o ușoară încercare de aderare a celulelor la substratul probei. Această probă, în comparație cu proba F_{120s} (figura 17b) este mai

promițătoare în ceea ce privește adeziunea celulară. Trecând mai departe și observând probele F₂ (figura 18a) se poate constata că acestea prezintă o viabilitate celulară ceva mai bună. Celulele par a adera mai ușor la suprafața acestei probe tratate la 1320 °C. Continuând observațiile proba F₂20s (figura 18b) prezintă cea mai bună viabilitate celulară dintre toate probele de forsterit. Celulele aderă bine la mediu. Se constată că această probă a reușit să stimuleze creșterea celulară. Comportamentul bun al celulelor la interfața cu materialul poate fi datorat arhitecturii microporoase induse prin adăugarea de agent porogen.

4. Concluzii

Proiectul a urmărit sintetizarea ceramicilor de forsterit situată în sistemul binar din sistemul oxidic MgO-SiO₂ și evaluarea comportamentelor materialelor raportate la aplicația vizată, regenerarea țesutului osos. În urma studiului literaturii de specialitate, pentru obținerea ceramicilor a fost aleasă metoda sol-gel. Precursorii utilizați au fost săruri pe baza de azotați de Mg și TEOS. În urma obținerii gelurilor uscate specifice fiecărei ceramici, pulberile obținute au fost supuse calcinării pentru a se fi îndepărtate fracțiunile volatile și impuritățile din probă. Apoi, în urma presării pulberilor sub forma de corpuri cilindrice, și ținând cont de temperaturile sugerate în diagrama congruentă binară a sistemului MgO-SiO₂ probele au fost puse la sinterizat. Procesul de sinterizare a urmărit să densifice probele, să cristalizeze fazele dorite, să micșoreze dimensiunile de particulă și să crească astfel suprafața specifică a particulelor, pentru ca acestea să formeze conexiuni puternice în rețeaua probelor.

În urma obținerii probelor acestea au fost supuse analizelor: XRD - pentru identificarea fazelor constitutive, gradului de cristalinitate al probei și formarea unei idei despre dimensiunea de particulă; SEM - caracterizarea morfologiei de suprafață, a formei și dimensiunii particulelor; spectru EDS - pentru confirmarea compoziției elementale a probelor; FTIR - identificarea legăturilor specifice grupărilor prezente în probe; determinarea proprietăților ceramice - evaluarea porozității și a densității aparente; contracția la ardere și pierderea de masă; microscopie de fluorescență - evaluarea adeziunii celulare la și în structura probei. Conform acestor analize s-a reușit identificarea proprietăților pe care materialele studiate le dobândesc, comparativ cu literatura, precum și cu standard-ul osului. În cazul rezistenței la compresiune proba F₁ este de departe cea mai bună, obținând o valoare de 132.65 MPa. Deși fără o porozitate considerabilă, proba F₁ se încadrează în intervalul porozității țesutului osos. Ținând cont de acestea se poate

afirma faptul că forsterit-ul prezintă potențial pentru aplicațiile de regenerare ale țesutului osos cortical. De asemenea, s-a evidențiat faptul că forsterit-ul prezintă o mai bună afinitate față de fosfații de calciu, pe suprafața tuturor probelor s-a reușit depunerea unui strat de hidroxiapatită. De asemenea, la microscopiile de fluorescență a fost observată o viabilitate celulară foarte bună

5. Diseminare rezultate

Rezultate științifice prezentate în acest raport au fost trimise spre publicare, conform contractului de finanțare către o revistă cotate ISI, reprezentativă pentru domeniul lucrării.

Titlul lucrării este „Synthesis and characterization of porous forsterite ceramics with prospective tissue engineering applications”, autorii fiind **Adrian Ionut Nicoara**, Ionela Andreea Neacsu *, Gabriel-Costin Balaceanu și Vladimir Lucian Ene.

De asemenea, în calitate de autor de corespondență, am contribuit la diseminarea unor rezultate științifice bazate pe ceramicile din sistemul ternar CaO-MgO-SiO₂, studiarea cărora a reprezentat scopul principal al proiectului finanțat de AOSR. Pornind de la aceste considerente au rezultat două lucrări științifice prezentate ca poster la conferința “4th International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering “ desfășurată între 4-5 Noiembrie 2021 - București, România.

De la semnarea contractului cu AOSR, am publicat următoarele lucrări ce conțin afilierea la AOSR:

1. Maria Eliza PUȘCAȘU, Ștefania CHIRIAC, Laura-Mădălina CURSARU, Radu-Robert PITICESCU, **Adrian-Ionuț NICOARĂ***, Prediction of mechanical performance of 3D printed CaMgSi₂O₆ architectures, EMERGEMAT, 4-5 Noiembrie **2021**, București, Romania.
2. S.Chiriac, M.E. Puscasu, R.M. Piticescu, **A.I. Nicoara***, A.I.Tudor, Additive manufacturing of diopside based architectures, EMERGEMAT, 4-5 Noiembrie **2021**, București, Romania
3. Vasile, B.S.; Dobra, G.; Iliev, S.; Cotet, L.; Neacsu, I.A.; Surdu, V.A.; **Nicoara, A.I.**; Boiangiu, A.; Filipescu, L. Thermally Activated Al(OH)₃ Part II—Effect of Different Thermal Treatments. *Ceramics* **2021**, *4*, 564–575. <https://doi.org/10.3390/ceramics4040040>.

6. Bibliografie.

- [1] G. L. Koons, M. Diba, and A. G. Mikos, "Materials design for bone-tissue engineering," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 5, no. 8, pp. 584–603, 2020.
- [2] A. D. Woolf and K. Akesson, "Understanding the burden of musculoskeletal conditions. The burden is huge and not reflected in national health priorities.," *BMJ (Clinical research ed.)*, vol. 322, no. 7294, pp. 1079–1080, May-2001.
- [3] A. D. Woolf, "The bone and joint decade 2000-2010," *Ann. Rheum. Dis.*, vol. 59, no. 2, pp. 81–82, Feb. 2000.
- [4] Y. Yang and I. Wimpenny, *Image analysis and quantification of tissue scaffolds*. Elsevier Ltd, 2016.
- [5] T. Xu *et al.*, "Bioprinting for constructing microvascular systems for organs," *Rapid Prototyp. Biomater. Princ. Appl.*, pp. 201–220, 2014.
- [6] N. Abbasi, S. Hamlet, R. M. Love, and N.-T. Nguyen, "Porous scaffolds for bone regeneration," *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 5, no. 1, pp. 1–9, Mar. 2020.
- [7] M. A. Velasco, C. A. Narváez-Tovar, and D. A. Garzón-Alvarado, "Design, materials, and mechanobiology of biodegradable scaffolds for bone tissue engineering," *Biomed Res. Int.*, vol. 2015, 2015.
- [8] S. Bin Sulaiman, T. K. Keong, C. H. Cheng, A. Bin Saim, and R. B. H. Idrus, "Tricalcium phosphate/hydroxyapatite (TCP-HA) bone scaffold as potential candidate for the formation of tissue engineered bone.," *Indian J. Med. Res.*, vol. 137, no. 6, pp. 1093–101, Jun. 2013.
- [9] M. R. Cohn, A. Unnanuntana, T. J. Pannu, S. J. Warner, and J. M. Lane, "7.16 Materials in fracture fixation," *Compr. Biomater. II*, vol. 7, no. September 2016, pp. 278–297, 2017.
- [10] A. L. Ladd and K. Wirsing, *CHAPTER 24 – Bone Graft Substitutes*, First Edit. Elsevier Inc., 2010.
- [11] J. Buschmann, *Biomimetic Phosphate Nanocomposites for Bone-Tissue Regeneration*. Elsevier Ltd, 2016.
- [12] H. Yoshikawa and A. Myoui, "Bone tissue engineering with porous hydroxyapatite ceramics," *J. Artif. Organs*, vol. 8, no. 3, pp. 131–136, 2005.
- [13] H. Shi, Z. Zhou, W. Li, Y. Fan, Z. Li, and J. Wei, "Hydroxyapatite based materials for bone tissue engineering: A brief and comprehensive introduction," *Crystals*, vol. 11, no. 2, pp. 1–18, 2021.
- [14] M. Shariful Islam, M. Abdulla-Al-Mamun, A. Khan, and M. Todo, "Excellency of Hydroxyapatite Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering," *Biomaterials*, vol. 10, pp. 1–22, 2020.
- [15] V. P. Tereshchenko, I. A. Kirilova, M. A. Sadovoy, and P. M. Larionov, "The materials used in bone tissue engineering," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1688, 2015.
- [16] Z. Luo *et al.*, "Peptide-laden mesoporous silica nanoparticles with promoted bioactivity and osteo-differentiation ability for bone tissue engineering," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 131, pp. 73–82, 2015.
- [17] N. Shadjou and M. Hasanzadeh, "Silica-based mesoporous nanobiomaterials as promoter of bone regeneration process," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 103, no. 11, pp. 3703–3716, 2015.
- [18] N. Shadjou and M. Hasanzadeh, "Bone tissue engineering using silica-based mesoporous nanobiomaterials:Recent progress.," *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, vol. 55, pp. 401–409, Oct. 2015.
- [19] F. P. W. Melchels, J. Feijen, and D. W. Grijpma, "A poly(d,l-lactide) resin for the preparation of tissue engineering scaffolds by stereolithography," *Biomaterials*, vol. 30, no. 23–24, pp. 3801–3809, 2009.
- [20] S. J. Kim, D. H. Jang, W. H. Park, and B. M. Min, "Fabrication and characterization of 3-dimensional PLGA nanofiber/microfiber composite scaffolds," *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 6, pp. 1320–1327, 2010.
- [21] L. Elomaa, S. Teixeira, R. Hakala, H. Korhonen, D. W. Grijpma, and J. V. Seppälä, "Preparation of poly(ε-caprolactone)-based tissue engineering scaffolds by stereolithography," *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 11, pp. 3850–3856, 2011.

- [22] A. M. Ferreira, P. Gentile, V. Chiono, and G. Ciardelli, "Collagen for bone tissue regeneration," *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 9, pp. 3191–3200, 2012.
- [23] D. Zhang, X. Wu, J. Chen, and K. Lin, "The development of collagen based composite scaffolds for bone regeneration," *Bioact. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 129–138, 2018.
- [24] R. Logithkumar, A. Keshavnarayan, S. Dhivya, A. Chawla, S. Saravanan, and N. Selvamurugan, "A review of chitosan and its derivatives in bone tissue engineering," *Carbohydr. Polym.*, vol. 151, pp. 172–188, 2016.
- [25] A. B. Bello, D. Kim, D. Kim, H. Park, and S. H. Lee, "Engineering and functionalization of gelatin biomaterials: From cell culture to medical applications," *Tissue Eng. - Part B Rev.*, vol. 26, no. 2, pp. 164–180, 2020.
- [26] G. Cressey and R. A. Howie, "Minerals: Olivines," *Encycl. Geol.*, no. 1989, pp. 557–561, 2004.
- [27] D. Alderton, "Olivines☆," D. Alderton and S. A. B. T.-E. of G. (Second E. Elias, Eds. Oxford: Academic Press, 2021, pp. 301–309.
- [28] K. Bavya Devi, S. K. Nandi, and M. Roy, "Magnesium Silicate Bioceramics for Bone Regeneration: A Review," *J. Indian Inst. Sci.*, vol. 99, no. 3, pp. 261–288, 2019.
- [29] M. Kharaziha and M. H. Fathi, "Improvement of mechanical properties and biocompatibility of forsterite bioceramic addressed to bone tissue engineering materials," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 530–537, 2010.
- [30] M. A. Naghiu, M. Gorea, E. Mutch, F. Kristaly, and M. Tomoaia-Cotisel, "Forsterite Nanopowder: Structural Characterization and Biocompatibility Evaluation," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 7, pp. 628–632, 2013.
- [31] A. J. Mieszawska *et al.*, "Osteoinductive silk-silica composite biomaterials for bone regeneration," *Biomaterials*, vol. 31, no. 34, pp. 8902–8910, Dec. 2010.
- [32] H. Yu, K. Liu, F. Zhang, W. Wei, C. Chen, and Q. Huang, "Microstructure and in vitro Bioactivity of Silicon-Substituted Hydroxyapatite," *Silicon*, vol. 9, no. 4, pp. 543–553, 2017.
- [33] O. Charyeva, O. Dakischew, U. Sommer, C. Heiss, R. Schnettler, and K. S. Lips, "Biocompatibility of magnesium implants in primary human reaming debris-derived cells stem cells in vitro," *J. Orthop. Traumatol.*, vol. 17, no. 1, pp. 63–73, Mar. 2016.
- [34] R. Lakshmi, R. Choudhary, D. Ponnamm, K. K. Sadasivuni, and S. Swamiappan, "Wollastonite/forsterite composite scaffolds offer better surface for hydroxyapatite formation," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 3, pp. 1–7, 2019.
- [35] M. Canillas, P. Pena, A. H. De Aza, and M. A. Rodríguez, "Calcium phosphates for biomedical applications," *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 56, no. 3, pp. 91–112, 2017.
- [36] "Antibacterial forsterite (Mg₂SiO₄) scaffold: A promising bioceramic for load bearing applications, Elsevier Enhanced Reader." [Online]. Available: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2452199X17301135?token=9F1BEBF7B848B833887638ECD0ACA64E7CAD44DEA5BD4225C568C4FC92DE4C527330A735A3EDE9729198DD7E72855548&originRegion=eu-west-1&originCreation=20211116142924>. [Accessed: 16-Nov-2021].
- [37] W. Liu, R. Zuo, T. Zhu, M. Zhu, S. Zhao, and Y. Zhu, "Forsterite-hydroxyapatite composite scaffolds with photothermal antibacterial activity for bone repair," *J. Adv. Ceram.* 2021 105, vol. 10, no. 5, pp. 1095–1106, Sep. 2021.
- [38] T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, and T. Yamamuro, "Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 24, no. 6, pp. 721–734, 1990.
- [39] E. F. Morgan, G. U. Unnikrisnan, and A. I. Hussein, "Bone Mechanical Properties in Healthy and Diseased States," *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 20, pp. 119–143, 2018.
- [40] D. Guede *et al.*, "Biomechanics and bone (1): Basic concepts," pp. 43–50, 2013.
- [41] R. Choudhary, A. Chatterjee, S. K. Venkatraman, S. Koppala, J. Abraham, and S. Swamiappan, "Antibacterial forsterite (Mg₂SiO₄) scaffold: A promising bioceramic for load bearing applications," *Bioact. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 218–224, 2018.



Nicoara Adrian Ionut <adi.nicoara18@gmail.com>

Submission - Manuscript Uploaded

no-reply@jams.pub <no-reply@jams.pub>

Răspunde la: info@jams.pub

Către: Ionela Andreea Neacsu <neacsu.a.ionela@gmail.com>

Cc: Adrian Ionut Nicoara <adi.nicoara18@gmail.com>, Ionela Andreea Neacsu <neacsu.a.ionela@gmail.com>, Gabriel-Costin Balaceanu

<gabriel.balaceanu@stud.fim.upb.ro>, Vladimir Lucian Ene <vladimir.ene@upb.ro>

2 decembrie 2021, 15:09

Dear Dr. Neacsu,

Thank you very much for uploading the following manuscript to the submission and editorial system for AMG Transcend Association at <http://amgtranscend.org>.

Manuscript ID: briac-666

Type of manuscript: Article

Title: Synthesis and characterization of porous forsterite ceramics with

prospective tissue engineering applications

Authors: Adrian Ionut Nicoara, Ionela Andreea Neacsu *, Gabriel-Costin

Balaceanu, Vladimir Lucian Ene

Received: 2 December 2021

E-mails: adi.nicoara18@gmail.com, neacsu.a.ionela@gmail.com,

gabriel.balaceanu@stud.fim.upb.ro, vladimir.ene@upb.ro

https://jams.amgtranscend.org/user/manuscripts/review_info/e33103bb16ece551b6808e0944ea3ce4

One of our editors will be in touch with you soon.

Kind regards,

AMG Transcend Association

*** This is an automatically generated email ***

Article

Thermally Activated $\text{Al}(\text{OH})_3$ Part II—Effect of Different Thermal Treatments

Bogdan Stefan Vasile ^{1,2,3,*}, Gheorghe Dobra ⁴, Sorin Iliev ⁵, Lucian Cotet ⁵, Ionela Andreea Neacsu ^{1,2,3}, Vasile Adrian Surdu ^{1,2,3}, Adrian Ionut Nicoara ^{1,2,3}, Alina Boiangiu ⁵ and Laurențiu Filipescu ¹

¹ Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, University Politehnica of Bucharest, 060042 Bucharest, Romania; neacsu.a.ionela@gmail.com (I.A.N.); adrian.surdu@upb.ro (V.A.S.); adi.nicoara18@gmail.com (A.I.N.); laurentiu_filipescu@yahoo.co.uk (L.F.)

² National Research Center for Micro and Nanomaterials, University Politehnica of Bucharest, 060042 Bucharest, Romania

³ Academy of Romanian Scientists, Ilfov Str. No. 3, 50044 Bucharest, Romania

⁴ Alro Slatina SA, Pitesti Street, no. 116, 230048 Slatina, Romania; dobra@alro.ro

⁵ Alum Tulcea SA, Isacsei Street, no. 82, 820228 Tulcea, Romania; siliev@alum.ro (S.I.); lcotet@alum.ro (L.C.); aboiangiu@alum.ro (A.B.)

* Correspondence: bogdan.vasile@upb.ro

Abstract: In this paper, the thermal decomposition of crystalline $\text{Al}(\text{OH})_3$ was studied over the temperature range of 260–400 °C for particles with a size between 10 and 150 μm . The weight losses and thermal effects occurring in each of the dehydration process were assessed using thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) thermal analysis. X-ray diffraction (XRD) patterns, refined by the Rietveld method, were used for mineral phase identification, phase composition analysis, and crystallinity degree determination. Moreover, the particle size distributions and their corresponding D10, D50, and D90 numeric values were determined with a laser analyzer. We observed a strong relationship between the calcination temperature, the initial gibbsite grade particle size, and the crystallinity of the resulting powders. Hence, for all endothermic effects identified by DSC, the associated temperature values significantly decreased insofar as the particle dimensions decreased. When the gibbsite was calcined at a low temperature, we identified small amounts of boehmite phase along with amorphous new phases and unconverted gibbsite, while the powders calcined at 400 °C gradually yielded a mixture of boehmite and crystallized $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The crystallinity % of all phase transition products declined with the increase in particle size or temperature for all the samples.

Keywords: aluminum hydroxide; alumina; thermal treatment; crystallinity



Citation: Vasile, B.S.; Dobra, G.; Iliev, S.; Cotet, L.; Neacsu, I.A.; Surdu, V.A.; Nicoara, A.I.; Boiangiu, A.; Filipescu, L. Thermally Activated $\text{Al}(\text{OH})_3$ Part II—Effect of Different Thermal Treatments. *Ceramics* 2021, 4, 564–575. <https://doi.org/10.3390/ceramics4040040>

Academic Editor: Gilbert Fantozzi

Received: 16 June 2021

Accepted: 8 October 2021

Published: 11 October 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Alumina (Al_2O_3) and its partial hydrates prove to be extremely valuable materials in many practical applications, usually as desiccants [1–3], fillers [4–6], adsorbents [7–10] for the removal of oil and grease from industrial waters [11], organic powder coatings [12–14], porous ceramics [15–17], high-temperature ceramic oxides [18–20], ceramic filtration membranes [21–24], and catalysts [25–29], only if the precursors are properly prepared and thermally treated [30–32]. Among the desired properties for these applications are a specific pore size and pore size distribution [33,34], a high specific surface area [35–37], and the degree of crystallinity, which also plays an essential role [38–41]. When discussing the synthesis routes for $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, the thermal transformation of aluminum oxy-hydroxides remains the most studied [42].

Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), a natural aluminum trihydrate, is a component of bauxites, beside boehmite (AlOOH), and diaspore (AlO_2H), and without any doubt, as an industrial product, is the only one manufactured at an industrial scale among all the hydrated aluminas. Diaspore is a remarkable product because it is the only aluminum oxy-hydroxide that

can be easily and directly dehydrated to α -alumina due to its structural resemblances to α - Al_2O_3 (a hexagonal close-packed structure). The transformation of boehmite to diasporite is possible only if very high pressures are applied [43]. Boehmite is an aluminum oxyhydroxide with important applications in its natural state or as a precursor for different materials used in catalysis and adsorption processes. The most known research target in the low-temperature alumina domain is growth promotion of the γ - Al_2O_3 phase [44,45]. Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ is industrially produced by Bayer's process and its final particle size and morphology are strongly influenced by the process parameters [46,47]. Normally, gibbsite is fully transformed into α -alumina at 1100–1300 °C. This high calcination temperature leads to large crystallites with peculiar grain growth and to a decrease in density associated with poor mechanical properties for the sintering of ceramic bodies [48]. It is therefore necessary to reduce the calcination temperature and several studies suggest doing this by reducing the initial gibbsite particles' size [49,50]. Jang et al. [50] concluded that milling the gibbsite for 8 h leads to a transformation temperature of 1000 °C, while Tsuchida and Ichikawa [51] achieved this transformation at a temperature of 1100 °C after 30 min of mechano-chemical activation. For instance, Kano et al. [52] reported a temperature reduction from 1350 to 1020 °C by grinding the gibbsite powder for 60 min, with no additional improvements if the grinding time is extended. This effect is expected to happen also when the gibbsite is calcined at a lower temperature to obtain the transition aluminas as precursors. The successive decomposition of gibbsite, after the thermal treatment, did yield combinations of different compounds, the most common being boehmite and/or transition alumina phases (including χ , κ , γ , δ , θ , and η), that were more or less amorphous [38,41]. From a structural point of view, these intermediary products have the aluminum atoms surrounded by oxygen atoms in a tetrahedral and octahedral structure. The ratio between the AlO_6 units (characteristic of octahedral coordinated α - Al_2O_3) and the AlO_4 units (characteristic of tetrahedral coordinated transitional alumina) changes for different polymorph phases, which ultimately modifies their properties, including the crystal packing, electronic structure, and dielectric constant [32,35]. Important aspects of the gibbsite dehydration process and the corresponding transition phases have been studied for years at various heating rates. After extensive research, the literature reports unanimously indicate the order in which the compounds are formed during the thermal transformation, but not the kinetics of the dehydration processes or their associated mechanisms [53].

When a higher heating rate is applied, the fine gibbsite particles are partially transformed into an amorphous product (ρ -alumina) with increased reactivity and thermal stability until 800 °C [32]. In particular, when the heating rate is in accordance with the equilibrium conditions, the dehydration and the crystal lattice transformation happen to take place at the same time, resulting in crystalline oxidic compounds (boehmite at temperatures higher than $T > 180$ °C and χ - Al_2O_3 at $T \geq 250$ °C) [37].

The purpose of this paper is to investigate the physical, chemical, and mechanical properties of a specific aluminum hydroxide material produced by a specific technology (a Bayer-modified technology), finished off through drying, milling, and classification, and ultimately calcined at low temperatures in order to produce low-temperature aluminas. The selection of the properties to be evaluated was made because of the disputable quality of the raw material in terms of granulometry and purity. Thus, the thermally treated products from this raw material might find applications in domains such as fillers, adsorbents in heavily polluted industrial water, oil and grease removal from industrial waters, organic powder coatings, extenders in other types of coating materials, and fire retardants. Additionally, to improve the quality of the thermally treated materials, the temperature and time of treatment were selected in such a way to promote the emergence of amorphous phases.

According to the literature, each industrial aluminum hydroxide grade has similar properties to the other grades, but also certain specific properties. Thus, during grinding, heating, and other thermal or non-thermal treatments, the final products differ mainly in terms of phase composition and properties. Hence, the thermal decomposition of

crystalline $\text{Al}(\text{OH})_3$ was studied for particle dimension classes between 10 and 150 μm at the following temperature values: 260 °C, 300 °C, and 400 °C. Actually, these temperature values were placed in the phase transition interval as follows: 260 °C at the beginning of the transition gibbsite–boehmite; 300 °C close to the end of the transition gibbsite–boehmite; and 400 °C at the beginning of the transition boehmite– γ alumina.

When the principal properties of these low-temperature aluminas are well known, the accumulated data will help us to determine the destinations of each product: a commercial product, a precursor, or a raw material for another product with a particular use.

2. Materials and Methods

2.1. Sample Preparation

Various samples of aluminum hydroxide powders were received from SC ALUM SA. These samples were produced by Bayer's process and further collected from the newly built line for the production of special grades of dried, milled, and classified aluminum hydroxide that was recently presented by Dobra et al. [47]. In order to study the thermal transformations, the received powders were firstly dried at 60 °C for 24 h, and then heated in an electric furnace (in an air atmosphere) at 260 °C, 300 °C, and 400 °C for 2 h with a heating rate of 5 °C/min. The samples were afterwards slowly cooled in the oven until they reached room temperature. The choice of heating temperature in the thermal treatment was based on literature data concerning the aluminum hydroxide's activation by advanced grinding, and eventually on expected changes in the phase transition mechanism and amorphization rate. More information regarding their classification and calcination can be found in Table 1.

Table 1. Samples of dried, milled, and thermally treated aluminum hydroxide classified by particle size dimension.

Sample Code	Dimensions after Milling	Calcination Temperature (°C)
GDAH-02	<45 μm = 98.29%	-
GDAH-02-260	<45 μm = 98.29%	260
GDAH-02-300	<45 μm = 98.29%	300
GDAH-02-400	<45 μm = 98.29%	400
GDAH-03	<20 μm = 92.13%	-
GDAH-03-260	<20 μm = 92.13%	260
GDAH-03-300	<20 μm = 92.13%	300
GDAH-03-400	<20 μm = 92.13%	400
GDAH-04	<10 μm = 76.28%	-
GDAH-04-260	<10 μm = 76.28%	260
GDAH-04-300	<10 μm = 76.28%	300
GDAH-04-400	<10 μm = 76.28%	400
GDAH-05	<45 μm = 0.001%; >150 μm = 6.54%	-
GDAH-05-260	<45 μm = 0.001%; >150 μm = 6.54%	260
GDAH-05-300	<45 μm = 0.001%; >150 μm = 6.54%	300
GDAH-05-400	<45 μm = 0.001%; >150 μm = 6.54%	400

2.2. Characterization Methods

The kinetics parameters of the thermal transformations studied in this paper were measured by recording the weight losses and thermal effects occurring during the various dehydration processes on a STA 449 F3 Jupiter device (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Germany). The samples were heated at a constant rate of 10 °C/min from room temperature to 1000 °C in a dynamic atmosphere of air with a flow rate of 50 mL/min.

The phase analysis studies by X-ray diffraction (XRD) were carried out using a PANalytical Empyrean diffractometer (Almelo, Netherlands) at room temperature with a characteristic Cu X-ray tube (λ Cu $\text{K}_{\alpha 1}$ = 1.541874 Å), in-line focusing, a programmable divergent slit on the incident side, and a programmable anti-scatter slit mounted on the PIXcel3D detector on the diffracted side. The samples were scanned in a Bragg–Brentano geometry

with a scan step increment of 0.02° and a counting time of 255 s/step. The XRD patterns were recorded in the 2θ angle range of $5\text{--}90^\circ$. The crystallinity and phase composition were refined by the Rietveld method using the HighScore Plus 3.0e software.

Particle size distributions in the analyzed samples were determined using a Malvern Panalytical Mastersizer 2000 diffraction analyzer (Almelo, The Netherlands) in the dynamic range of 0.1 to $3000\text{ }\mu\text{m}$. Samples were dispersed in water using ultrasound and mechanical stirring. The Mie scattering theory specific to the instrument's software was used for the particle size distribution assessment.

3. Results and Discussion

Differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), and X-ray diffraction (XRD) are essential tools in determining the kinetics parameters for all phase transitions of gibbsite. Figure 1 shows the TG and DSC curves of aluminum hydroxide powders heated up to 1000°C at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. The first decomposition/transition step, between 215 and 260°C , is best observed for the GDAH-05 sample (minimum at 231°C) and can be attributed to the partial dehydroxylation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ accompanied by a mass loss of up to $\sim 5.63\%$ (which is about one molecule of water for four units of $\text{Al}(\text{OH})_3$). This reaction was hardly observed in the DSC patterns of the fine-grained gibbsite samples. The corresponding endothermic effects are visible at 231°C (for GDAH-03 and GDAH-04), 231.4°C (for GDAH-05), and 234.7°C (for GDAH-02) but they take place with an insignificant loss of water. For sample GDAH-05, this first transition process was quickly followed by the second decomposition/transition step, between 260 and 320°C , with a 20.51% mass loss at 306.2°C . For the samples containing fine particles (after milling), this second endothermic effect has a much higher intensity, covers the first one almost entirely, and is associated with a mass loss of $26\text{--}27\%$. This step has a minimum point between 292.9°C and 306.2°C in all samples and again can be attributed to gibbsite dehydroxylation, with AlOOH most probably the final product. The results are in good agreement with literature data, which indicate two concurrently occurring processes at this stage, namely the formation of boehmite and the transformation of gibbsite in some amorphous or $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase [41,42]. The boehmite will undergo transformation to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ above 320°C . The main endothermic effect for this process was observed at around 500°C . The final product represents $\sim 64\%$ of the initial mass for all the samples.

Each chemical and phase transformation that generates the overlapping endothermic effects is firmly influenced by the experimental parameters, such as heating rate, water vapor pressure, and particle dimension. It is easy to observe a connection between the temperature at which the decomposition steps occur and the initial gibbsite particle size. Hence, for all identified endothermic effects, the associated phase transition temperatures considerably decreased when the particle sizes were significantly diminished. For instance, the GDAH-04 product, 76.28% of whose particles are $<10\text{ }\mu\text{m}$ in size, decomposed to form transition aluminas at 484.4°C . In comparison, the GDAH-05 product, whose particles are mostly between 45 and $100\text{ }\mu\text{m}$ in size, displayed the same effect at 519.1°C .

Similar results were first reported by Brown et al. [54], who identified a combination of boehmite and transition aluminas as decomposition/transition products of large-grained $\text{Al}(\text{OH})_3$ particles by observing distinct peaks for each transformation in different thermal analyses (DTA and DSC). These results were further acknowledged by Yamaguchi and Sakamoto [55], who demonstrated that the resulting boehmite was the product of an in situ dissolution process of $\text{Al}(\text{OH})_3$ followed by the recrystallization of AlOOH , a theory later confirmed by several studies [56,57]. The rate of this internal dissolution process proved to be highly dependent on the $\text{Al}(\text{OH})_3$ particle size, since larger particles have an enhanced ability to retain a higher volume of water and thus facilitate boehmite formation [58].

All these transformations of gibbsite and the chemical composition of the calcined samples were confirmed by the XRD analysis as shown in Figure 2 and Table 2. For the dried sample without the thermal treatment, or samples calcined at a low temperature, gibbsite was the main mineralogical phase identified (ICDD PDF4+ [01-080-6432]), while

for the samples calcined at 400 °C a mixture of boehmite (ICDD PDF4+ [04-010-5683]) and crystallized γ -Al₂O₃ (ICDD PDF4+ [04-005-4662]) was also formed. There were no X-ray peaks associated with the other polymorphic phases of alumina identified at this stage. However, some amorphous phases with variable concentrations in the phase mixtures were found in all samples. The results are in accordance with literature studies [41,59,60].

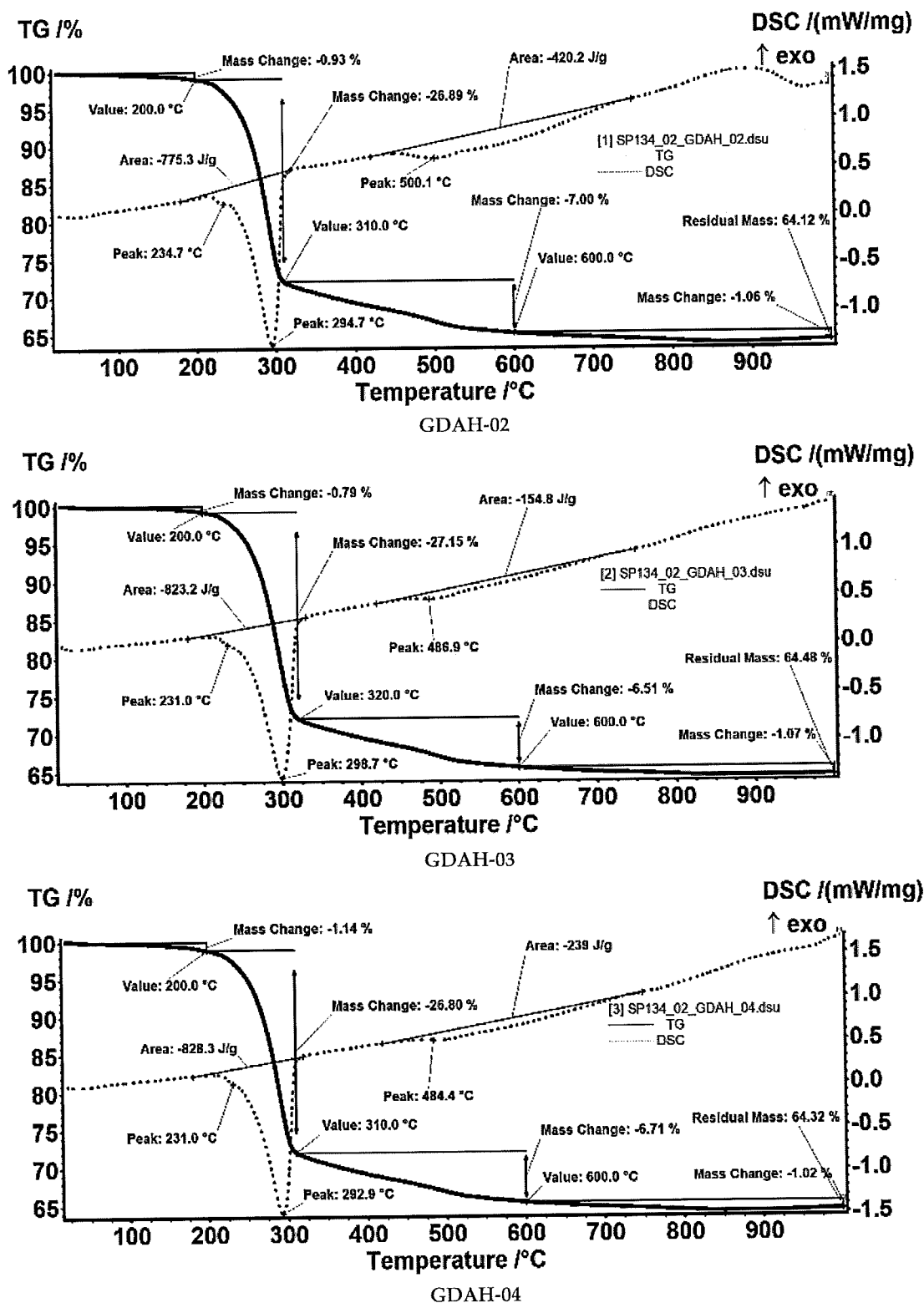


Figure 1. Cont.

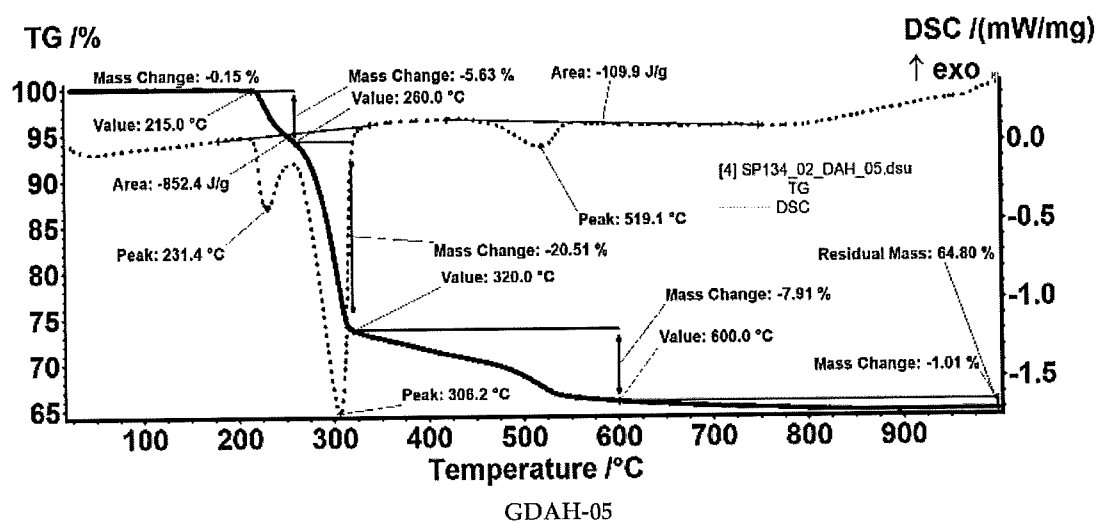


Figure 1. TG and DSC curves of aluminum hydroxide powders heated at 10 °C/min.

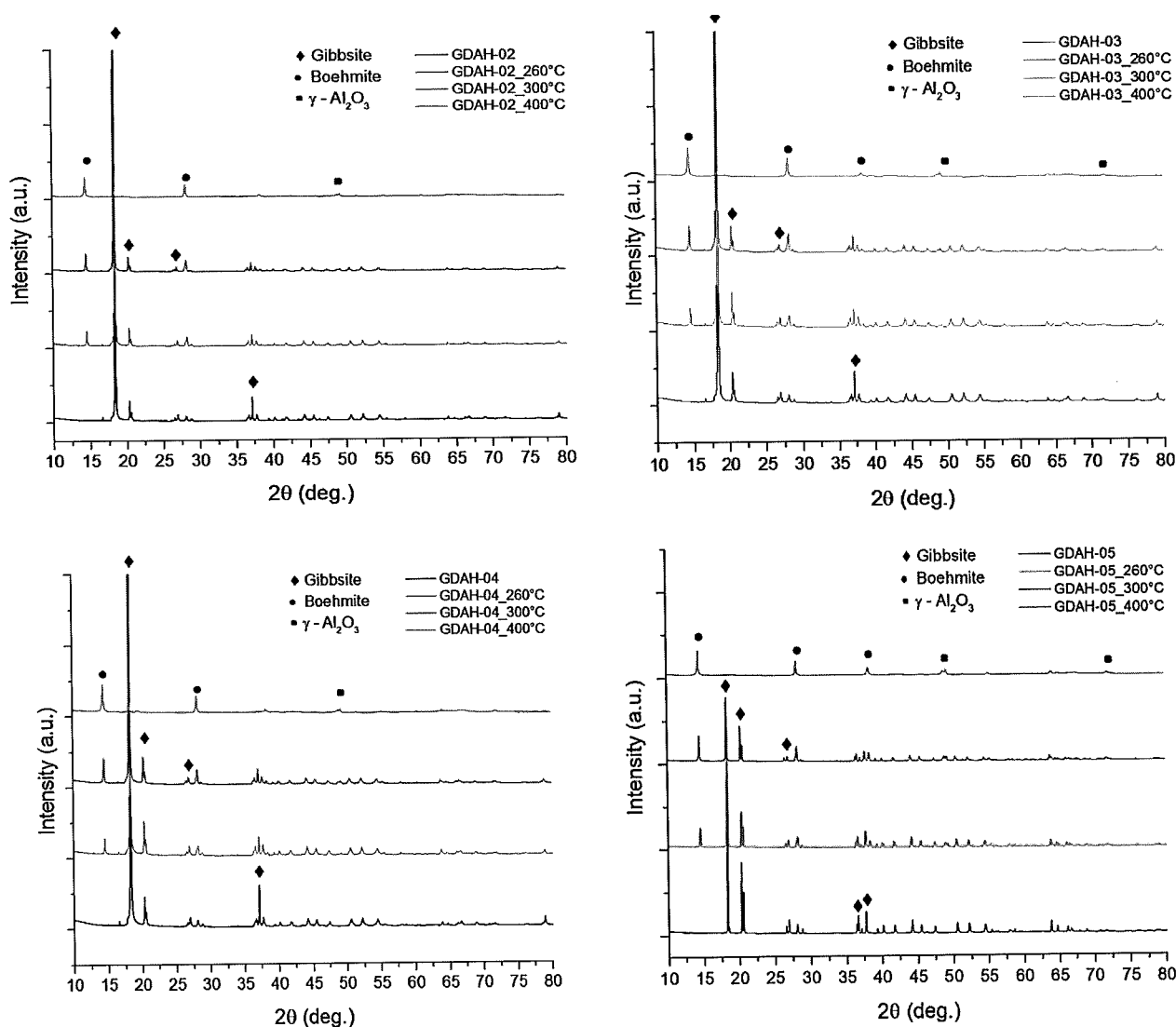


Figure 2. X-ray diffraction patterns for all samples.

Table 2. Effect of the calcination temperature on the phase composition and amorphous materials.

Sample	Mineral Name			Amorphous Phases (%)
	Gibbsite (%)	Boehmite (%)	γ -Al ₂ O ₃ (%)	
GDAH-02	62.54	0.00	0.00	37.46
GDAH-02-260	46.42	4.15	0.00	49.43
GDAH-02-300	34.60	5.82	0.57	59.00
GDAH-02-400	3.32	7.45	10.61	78.60
GDAH-03	61.67	0.00	0.00	38.33
GDAH-03-260	45.41	2.80	0.00	51.79
GDAH-03-300	38.33	4.99	0.44	56.25
GDAH-03-400	0.05	5.44	12.81	81.70
GDAH-04	62.59	0.00	0.00	37.41
GDAH-04-260	53.23	2.62	0.00	44.15
GDAH-04-300	43.26	5.48	0.64	50.62
GDAH-04-400	2.28	6.86	12.98	77.88
GDAH	55.56	0.00	0.00	44.44
GDAH-05-260	43.48	8.28	0.00	48.24
GDAH-05-300	33.81	11.94	0.00	54.25
GDAH-05-400	0.05	12.86	13.79	73.32

In order to improve the extraction efficiency of alumina and to prevent boehmitic reversion, Alum SA Tulcea applies a modified technology for the processing of aluminogibbsitic/goethitic bauxites. The major differences between this method and the standard procedure are: (1) the digestion temperature is raised from 100–110 °C to 140–145 °C in order to increase the reaction rate; and (2) the alkalinity of the Bayer caustic lye is increased by changing the factor $a_k = C(\text{Na}_2\text{O})/C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ from 1.35–1.45 to 1.75–1.85 in order to prevent boehmitic reversion [61,62]. The newly created conditions of a higher temperature and alkalinity make possible the homogeneous nucleation and growth of bayerite particles, which will later serve as germs for the precipitation and agglomeration of the gibbsite particles identified by the XRD analysis.

In agreement with the thermal analysis data, the Rietveld refinement results from Table 2 show an increase in boehmite content (%) when the temperature was raised simultaneously with a decrease in the sample's gibbsite content (%). The thermal treatment at 400 °C proved to be insufficient for the total transformation of the gibbsite to boehmite or any other crystalline phase, mainly in the case of small particle size samples. Furthermore, the highest amount of boehmite was observed in the case of the GDAH-05 sample at all calcination temperatures. This can be attributed to the same increased ability to retain water on the larger particles' surface, enabling boehmite formation, since GDAH-05 contains particles that are mostly between 45 and 100 μm in size [63]. Additionally, we observed that the crystallinity degree decreased as the thermal transformation temperature increased when the initial gibbsite phase was heated. Since a greater number of defects in the less-crystallized materials occurs very often in similar well-known experiments, a possible explanation might be the production of defects in the crystal at a high temperature, associated with a high degree of mobility at the atomic level when the gibbsite was calcined [38]. Literature studies consider the loss in crystallinity to be a result of the porous surface layer that forms when gibbsite is calcined in air. In these cases, the pore diameters shift with the temperature from 5 (170 °C) to 20 (500 °C) nm [64]. Moreover, from Table 2 it can be seen that up to 400 °C, neither of the two phase transitions mentioned above are fully finished, in accordance with the purpose of the experiment—to promote amorphous phase growth.

The particle size distribution and characteristic diameters (D10, D50, and D10) of the milled samples thermally treated at 260 °C, 300 °C, and 400 °C for 2 h are given in Figure 3. The variation in characteristic diameters with temperature indicates that the fine-grained particles have undergone aggregation and agglomeration processes during the thermal treatment, which leads to an increase in particle size [65].

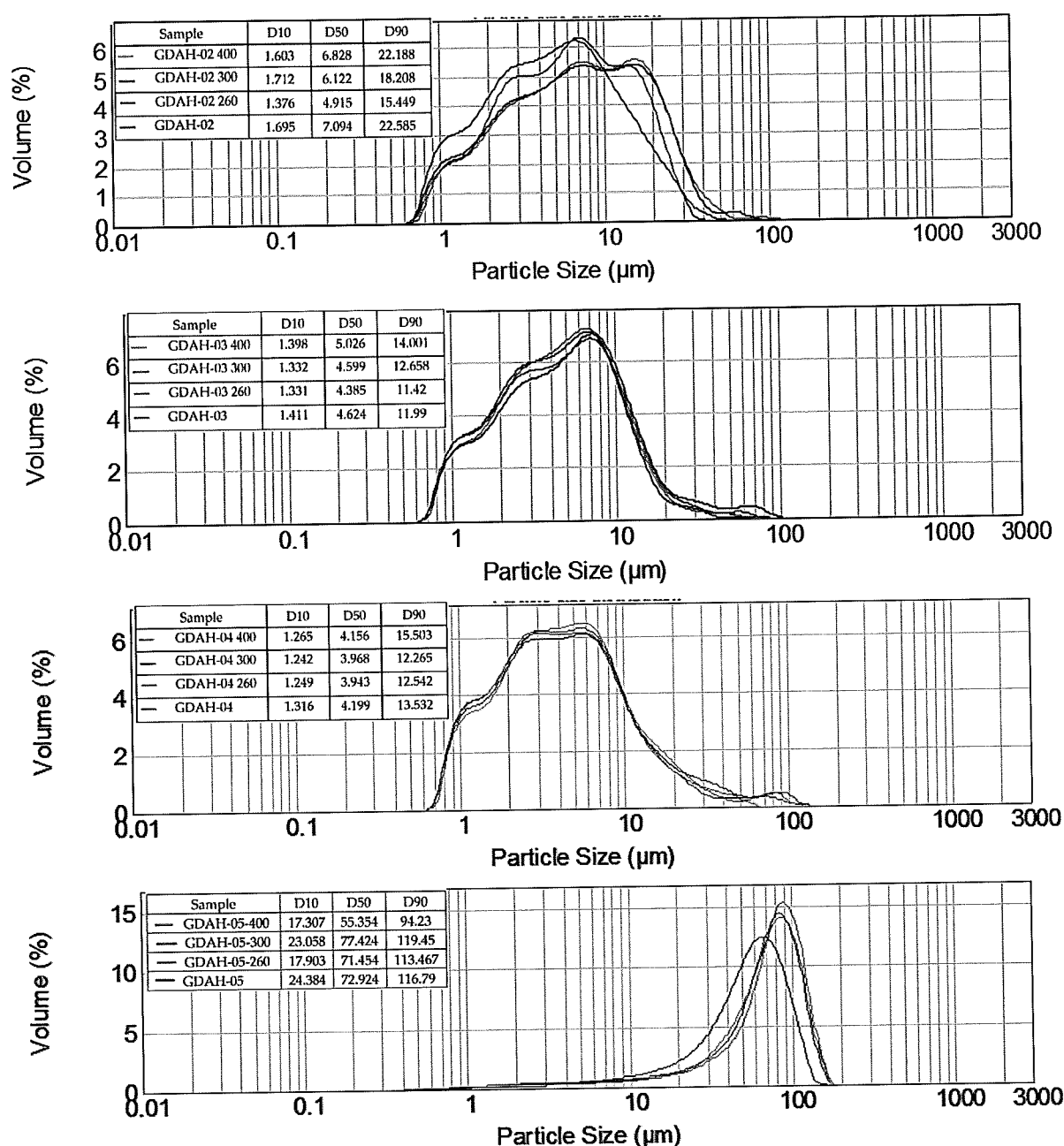


Figure 3. Particle size distributions for each powder, overlapped before and after calcination. The inserts show the D10, D50, and D90 numeric values for each sample before and after thermal treatment at 260 °C, 300 °C, and 400 °C.

In contrast, the GDAH-05 sample had a narrow particle size distribution when compared with the other products, with the median diameter D50 sharply reduced from around 70 μm before calcination to around 55 μm after calcination at 400 °C. The same phenomenon was identified also for the other characteristic diameters D10 and D90, in accordance with similar studies [64]. The thermal treatment triggered therefore a decrease in both the coarse and fine fractions of samples containing mostly large particles. The results can be correlated with previous studies on mechanically activated boehmite from the thermal decomposition of gibbsite [63,65].

All our results are in good agreement with best approaches to the subject found in the literature [66–72].

4. Conclusions

Aluminum hydroxide (gibbsite) samples with particle sizes between 10 and 150 μm were subjected to a thermal treatment in an electric furnace (in an air atmosphere) at 260 °C, 300 °C, and 400 °C for 2 h. At a temperature between ~ 200 and 350 °C, the dehydroxylation of the gibbsite crystal lattice into the less-crystalline boehmite took place in two steps, with a considerable decrease in the phase transformation/transition temperature, when the particles sizes were significantly diminished. Additionally, the higher reactivity of the samples containing fine particles was displayed by a decrease in the AlOOH – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ transformation/transition temperature. Calcination of the aluminum hydroxide samples produces, at a low temperature, a highly crystalline gibbsite phase, while at 400 °C a mixture of boehmite and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with a lower crystallinity degree was formed. Taken together, the experimental data suggest a strong correlation between the initial gibbsite particle size, the calcination temperature, the crystallinity degree, and the particle size distribution in the resulting aluminas calcined at low temperatures.

Author Contributions: Conceptualization, B.S.V. and L.F.; methodology, G.D., S.I. and L.C.; validation, A.B.; formal analysis, A.I.N.; investigation, V.A.S.; writing—original draft preparation, I.A.N.; writing—review and editing, I.A.N., B.S.V. and L.F.; visualization, A.I.N.; supervision, L.F.; project administration, B.S.V.; funding acquisition, B.S.V. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Acknowledgments: This study was made possible by the implementation of the “Endow the Research and Development Department of SC ALUM SA Tulcea with independent and efficient research facilities to support the economic competitiveness and business development” project, co-funded by the European Regional Development Fund through the Competitiveness Operational Programme 2014–2020. Under this project were purchased and commissioned: “Independent equipment/installation for research and development of the technology of wet aluminum hydroxide classification”, “Independent equipment/installation for research and development of technology to obtain the dried aluminum hydroxide”, and “Independent equipment/installation for research and development of the technology of grinding and screening the dried aluminum hydroxide”.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results.

References

1. Meshcheryakov, E.; Kozlov, M.; Reshetnikov, S.; Isupova, L.; Livanova, A.; Kurzina, I. Studies of water-vapour adsorption dynamics of high-efficiency desiccant based on aluminium oxide and NaX zeolite. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 5320. [CrossRef]
2. Vivekh, P.; Ja, M.K.; Bui, D.; Chua, K. Recent developments in solid desiccant coated heat exchangers—A review. *Appl. Energy* **2018**, *229*, 778–803. [CrossRef]
3. Notorio Ribeiro, J.D.O.; Leite Vasconcelos, D.C.; Vasconcelos, W.L. Importance of the order of addition of the alumina precursor and its type into Al-SBA-15 mesoporous materials for use as water adsorbents. *Mater. Res.* **2019**, *22*, e20180651.
4. Le, T.H.; Nguyen, H.T. The Influence of Alumina Filler on Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Bulk Moulding Compounds (BMCs) Composite. *Appl. Mech. Mater.* **2019**, *889*, 65–70. [CrossRef]
5. Saleh, M.; Al-Hajri, Z.; Popelka, A.; Zaidi, S.J. Preparation and characterization of alumina HDPE composites. *Materials* **2020**, *13*, 250. [CrossRef] [PubMed]
6. Chen, P.C.; Yang, L.C. Optimization and Characterization of Nano Aluminum Trihydrate-Based Flame-Retardant Materials in the Rotating Packed Bed Reactor. *Mater. Sci. Appl.* **2018**, *9*, 1036–1056. [CrossRef]
7. Hami, H.K.; Abbas, R.F.; Eltayef, E.M.; Mahdi, N.I. Mahdi Applications of aluminum oxide and nano aluminum oxide as adsorbents: Review. *Samarra J. Pure Appl. Sci.* **2020**, *2*, 19–32. [CrossRef]
8. Kim, J.; Lee, H.; Vo, H.T.; Lee, G.; Kim, N.; Jang, S.; Joo, J.B. Bead-shaped mesoporous alumina adsorbents for adsorption of ammonia. *Materials* **2020**, *13*, 1375. [CrossRef]
9. Szatyłowicz, E.; Skoczko, I. The use of activated alumina and magnetic field for the removal heavy metals from water. *J. Ecol. Eng.* **2018**, *19*, 61–67. [CrossRef]

10. Banerjee, S.; Dubey, S.; Gautam, R.K.; Chattopadhyaya, M.C.; Sharma, Y.C. Adsorption characteristics of alumina nano-particles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12*, 5339–5354. [CrossRef]
11. Norisetty, A.; Basu, J.K.; Sengupta, S. Application of Alumina to Oil and Grease Removal from Refinery Effluent. *Hydrol. Curr. Res.* **2011**, *2*, 100011. [CrossRef]
12. Li, W.; Franco, D.C.; Yang, M.S.; Zhu, X.; Zhang, H.; Shao, Y.; Zhang, H.; Zhu, J. Investigation of the Performance of ATH Powders in Organic Powder Coatings. *Coatings* **2019**, *9*, 110. [CrossRef]
13. Zhang, H.; Yang, B.; Yang, S.; Huang, J.; Cui, J.; Liu, W.; Shan, Y.; Zhang, H.; Zhu, J. Research Status and Development of Functional Powder Coatings, Chemical Industry and Engineering. *Hydrol. Curr. Res.* **2020**, *37*, 1–18. [CrossRef]
14. Wang, Z.; Shen, X.; Yan, Y.; Qian, T.; Wang, J.; Sun, Q.; Jin, C. Facile fabrication of a PDMS @ stearic acid- $\text{Al}(\text{OH})_3$ coating on lignocellulose composite with superhydrophobicity and flame retardancy. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *450*, 387–395. [CrossRef]
15. Souza, A.D.; Arruda, C.C.; Fernandes, L.; Antunes, M.L.; Kiyohara, P.K.; Salomão, R. Characterization of aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) for use as a porogenic agent in castable ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2015**, *35*, 803–812. [CrossRef]
16. Alexandrovich, I.; Sergeevna, E.; Buyakova, S.; Kulkov, S.N.; Viktorovich, R.; Mamontov, G.; Zhukov, I.A.; Dedova, E.S.; Levkov, R.V. Porous Ceramics Obtained with the Use of Aluminum Hydroxide Powder. *Orient. J. Chem.* **2016**, *32*, 93–100. [CrossRef]
17. Ali, M.S.; MA, A.; Tahir, S.M.; Jaafar, C.N.A.; Norkhairunnisa, M.; Matori, K.A. Preparation and characterization of porous alumina ceramics using different pore agents. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2017**, *125*, 402–412. [CrossRef]
18. Abyzov, A.M. Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al_2O_3 and Commercial Production of Dispersed Al_2O_3 . *Refract. Ind. Ceram.* **2019**, *60*, 24–32. [CrossRef]
19. Abyzov, A.M. Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (Review). Part 2. Foreign Manufacturers of Alumina Ceramics. Technologies and Research in the Field of Alumina Ceramics1. *Refract. Ind. Ceram.* **2019**, *60*, 33–42. [CrossRef]
20. Abyzov, A.M. Oxide and Alumina Ceramics (Review). Part 3. Russian Manufacturers of Alumina Ceramics1. *Refract. Ind. Ceram.* **2019**, *60*, 183–191. [CrossRef]
21. Amin, S.K.; Abdallah, H.A.M.; Roushdy, M.H.; El-Sherbiny, S.A. An overview of production and development of Ceramic Membranes. *Int. J. Appl. Eng. Res.* **2016**, *11*, 7708–7721.
22. Mouratib, R.; Achiou, B.; El Krati, M.; Younssi, S.A.; Tahiri, S. Low-cost ceramic membrane made from alumina and silica-rich water treatment sludge and its application to wastewater filtration. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, *40*, 594–5950. [CrossRef]
23. Hakami, M.W.; Alkhudhiri, A.; Al-Batty, S.; Zacharof, M.P.; Maddy, J.; Hilal, N. Ceramic Microfiltration Membranes in Wastewater Treatment: Filtration Behavior, Fouling and Prevention. *Membranes* **2020**, *10*, 248. [CrossRef] [PubMed]
24. Šereš, Z.; Maravić, N.; Takači, A.; Nikolić, I.; Šoronja-Simović, D.; Jokić, A.; Hodur, C. Treatment of vegetable oil refinery wastewater using alumina ceramic membrane: Optimization using response surface methodology. *J. Clean. Prod.* **2016**, *112*, 3132–3137. [CrossRef]
25. Busca, G. *Chapter Three—Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas, Advances in Catalysis*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2014; Volume 57, pp. 319–404.
26. Busca, G. Silica-alumina catalytic materials: A critical review. *Catal. Today* **2019**, *357*, 621–629. [CrossRef]
27. Tregubenko, V.Y.; Belyi, A.S. Characterization of Acid-Modified Alumina as a Support for Reforming Catalysts. *Kinet. Catal.* **2020**, *61*, 130–136. [CrossRef]
28. Nikoofar, K.; Shahedi, Y.; Chenarboo, F.J. Nano Alumina Catalytic Applications in Organic Transformations. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2019**, *16*, 102–110. [CrossRef]
29. Busca, G. The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catal. Today* **2014**, *226*, 2–13. [CrossRef]
30. Wang, L.; Shi, C.; Wang, L.; Pan, L.; Zhang, X.; Zou, J. Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metaloxide adsorbents: A review. *Nanoscale* **2020**, *12*, 4790–4815. [CrossRef]
31. Kovarik, L.; Bowden, M.; Andersen, A.; Jaegers, N.R.; Washton, N.; Szanyi, J. Quantification of High Temperature Transition Al_2O_3 and Their Phase Transformations. *Angew. Chem.* **2020**, *59*, 21719–21727. [CrossRef]
32. Malki, A.; Mekhalif, Z.; Detriche, S.; Fonder, G.; Boumaza, A.; Djelloul, A. Calcination products of gibbsite studied by X-ray diffraction, XPS and solid-state NMR. *J. Solid State Chem.* **2014**, *215*, 8–15. [CrossRef]
33. Bruschi, L.; Mistura, G.; Nguyen, P.T.M.; Do, D.D.; Nicholson, D.; Park, S.-J.; Lee, W. Adsorption in alumina pores open at one and at both ends. *Nanoscale* **2014**, *7*, 2587–2596. [CrossRef] [PubMed]
34. Vo, H.T.; Kim, J.; Kim, N.Y.; Lee, J.K.; Joo, J.B. Effect of pore texture property of mesoporous alumina on adsorption performance of ammonia gas. *J. Ind. Eng. Chem.* **2020**, *91*, 129–138. [CrossRef]
35. Shirai, T.; Watanabe, H.; Fuji, M.; Takahashi, M. Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders. *Annu. Rep. Ceram. Res. Lab. Nagoya Inst. Technol.* **2010**, *9*, 23–31.
36. Vieira Coelho, A.C.; Souza Santos, H.D.; Kiyohara, P.K.; Marcos, K.N.P.; Souza Santos, P.D. Surface Area, crystal morphology and characterization of transition alumina powders from a new gibbsite precursor. *Mater. Res.* **2007**, *10*, 183–189. [CrossRef]
37. Egorova, S.R.; Lamberov, A.A. Effect of the phase composition of gibbsite on the specific surface area of coarse Floccule of products formed in its dehydration under thermal treatment. *Russ. J. Appl. Chem.* **2014**, *87*, 1021–1030. [CrossRef]
38. Mehta, S.; Kalsotra, A.; Murat, M. A new approach to phase transformations in gibbsite: The role of the crystallinity. *Thermochim. Acta* **1992**, *205*, 191–203. [CrossRef]
39. Nortier, P.; Fourre, P.; Saad, A.M.; Saur, O.; Lavalley, J.C. Effects of crystallinity and morphology on the surface properties of alumina. *Appl. Catal.* **1990**, *61*, 141–160. [CrossRef]

40. Said, S.; Mikhail, S.; Riad, M. Recent processes for the production of alumina nano-particles. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2020**, *3*, 344–363. [CrossRef]
41. Candela, L.; Perlmutter, D.D. Kinetics of boehmite formation by thermal decomposition of gibbsite. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 694–700. [CrossRef]
42. Kim, H.-I.; Lee, S.K. Probing the transformation paths from aluminum (oxy)hydroxides (boehmite, bayerite, and gibbsite) to metastable alumina: A view from high-resolution ^{27}Al MAS NMR. *Am. Miner.* **2021**, *106*, 389–403. [CrossRef]
43. Klopogge, T.; Ruan, H.D.; Frost, R.L. Thermal decomposition of bauxite minerals: Infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 1121–1129. [CrossRef]
44. Abdelkader, A.; Hussien, B.M.; Fawzy, E.M.; Ibrahim, A.A. Boehmite nanopowder recovered from aluminum cans waste as a potential adsorbent for the treatment of oilfield produced water. *Appl. Petrochem. Res.* **2021**, *11*, 137–146. [CrossRef]
45. Mohammadi, M.; Khodamorady, M.; Tahmasbi, B.; Bahrami, K.; Ghorbani-Choghamarani, A. Boehmite nanoparticles as versatile support for organic–inorganic hybrid materials: Synthesis, functionalization, and applications in eco-friendly catalysis. *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, *97*, 1–78. [CrossRef]
46. Dobra, G.; Iliev, S.; Cotet, L.; Boiangiu, A.; Hulka, I.; Kim, L.; Catrina, G.A.; Filipescu, L. Heavy Metals as Impurities in the Bayer Production Cycle of the Aluminum Hydroxide from Sierra Leone Bauxite. Preliminary Study. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. Technol.* **2021**, 151–165. [CrossRef]
47. Dobra, G.; Garcia-Granda, S.; Iliev, S.; Cotet, L.; Iosif, H.; Negrea, P.; Duteanu, N.; Boiangiu, A.; Filipescu, L. Aluminum Hydroxide Impurities Occlusions and Contamination Sources. *Rev. Chim.* **2020**, *71*, 65–76. [CrossRef]
48. Landek, D.; Čurković, L.; Gabelica, I.; Kerolli Mustafa, M.; Žmak, I. Optimization of Sintering Process of Alumina Ceramics Using Response Surface Methodology. *Sustainability* **2021**, *13*, 6739. [CrossRef]
49. Mercury, J.R.; Sucupira, J.; Rodríguez, M.A.; Cabral, A.; de Aza, A.H.; Pena, P. Influence of the milling conditions on the thermal decomposition of Bayer gibbsite. *Powder Technol.* **2020**, *362*, 188–196. [CrossRef]
50. Jang, S.-W.; Lee, H.-Y.; Lee, S.-M.; Shim, K.-B.; Lee, S.W. Mechanical activation effect on the transition of gibbsite to α -alumina. *J. Mater. Sci. Lett.* **2000**, *19*, 507–510. [CrossRef]
51. Tsuchida, T.; Ichikawa, N. Mechano-chemical phenomena of gibbsite, bayerite and boehmite by grinding. *React. Solids* **1989**, *7*, 207–217. [CrossRef]
52. Kano, J.; Saeki, S.; Saito, F.; Tanjo, M.; Yamazaki, S. Application of dry grinding to reduction in transformation temperature of aluminum hydroxides. *Int. J. Miner. Process.* **2000**, *60*, 91–100. [CrossRef]
53. Van Gog, H. First-principles study of dehydration interfaces between diaspore and corundum, gibbsite and boehmite, and boehmite and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Energetic stability, interface charge effects, and dehydration defects. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *541*, 148501. [CrossRef]
54. Brown, J.H.; Clark, D.; Elliott, W.W. 13. The thermal decomposition of the alumina trihydrate, gibbsite. *J. Chem. Soc.* **1953**, 84–88. [CrossRef]
55. Yamaguchi, G.; Sakamoto, K. Hydrothermal Reaction of Aluminumtrihydroxides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 696–699. [CrossRef]
56. Day, M.K.B.; Hill, V.J. Thermal Transformations of the Aluminas and their Hydrates. *Nature* **1952**, *170*, 539. [CrossRef]
57. Sato, T. Hydrothermal reaction of alumina trihydrate. *J. Appl. Chem.* **2007**, *10*, 414–417. [CrossRef]
58. Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Ganteaume, M. Thermal decomposition of gibbsite under low pressures. I. Formation of the boehmitic phase. *J. Catal.* **1975**, *36*, 99–110. [CrossRef]
59. Filho, R.W.N.D.; Rocha, G.D.A.; Montes, C.R.; Vieira-Coelho, A.C. Synthesis and Characterization of Boehmites Obtained from Gibbsite in Presence of Different Environments. *Mater. Res.* **2016**, *19*, 659–668. [CrossRef]
60. Woo, S.; Park, J.-H.; Rhee, C.K.; Lee, J.; Kim, H. Effect of thermal treatment on the aluminum hydroxide nanofibers synthesized by electrolysis of Al plates. *Microelectron. Eng.* **2012**, *89*, 89–91. [CrossRef]
61. Authier-Martin, M.; Forté, G.; Ostap, S.; See, J. The mineralogy of bauxite for producing smelter-grade alumina. *JOM* **2001**, *53*, 36–40. [CrossRef]
62. Matters, S. Reactions of lime under high temperature Bayer digestion conditions. In *10th International Alumina Quality Workshop*; AQW Incorporated: Walton, KY, USA, 2015; p. 373.
63. Baranyai, V.Z.; Kristály, F.; Szűcs, I. Influence of grain and crystallite size on the gibbsite to boehmite thermal transformation. *Studia UBB Chem.* **2015**, *60*, 27–44.
64. Lopushan, V.I.; Kuznetsov, G.F.; Pletnev, R.N.; Kleshev, D.G. Kinetics of phase transitions of gibbsite during heat treatment in air and in water vapor. *Refract. Ind. Ceram.* **2007**, *48*, 378–382. [CrossRef]
65. Wang, Q.; Li, Y.; Li, S.; Chen, R.; Xiang, R.; Xu, N. Effects of particle size of $\text{Al}(\text{OH})_3$ on the properties of porous purging materials. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2017**, *125*, 504–508. [CrossRef]
66. Gan, B.K.; Madsen, I.C.; Hockridge, J.G. In situ X-ray diffraction of the transformation of gibbsite to α -alumina through calcination: Effect of particle size and heating rate. *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 697–705. [CrossRef]
67. Danilevich, V.V.; Klimov, O.; Nadeina, K.A.; Gerasimov, E.Y.; Cherepanova, S.V.; Vatutina, Y.V.; Noskov, A.S. Novel eco-friendly method for preparation of mesoporous alumina from the product of rapid thermal treatment of gibbsite. *Superlattices Microstruct.* **2018**, *120*, 148–160. [CrossRef]

68. Ibrahim, I.; Baharuddin, S.; Arbain, R.; Othman, A.; Joannes, C. Processing of local bauxite to obtain highly purified and fine alumina powder. In *International Conference of Sustainable Earth Resources Engineering 2020 IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 641; IOP Publishing: Bristol, UK, 2021. [CrossRef]
69. Redaoui, D.; Sahnoune, F.; Heraiz, M.; Raghdi, A. Mechanism and Kinetic Parameters of the Thermal Decomposition of Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ by Thermogravimetric Analysis. *Acta Phys. Pol. A* **2017**, *131*, 562–565. [CrossRef]
70. Gralik, G.; Chinelattot, A.L.; Chinelatto, A. Effect of different sources of alumina on the microstructure and mechanical properties of the triaxial porcelain. *Cerâmica* **2014**, *60*, 471–481. [CrossRef]
71. Vahidi, G.; Bajwa, D.S.; Shojaeiarani, J.; Stark, N.; Darabi, A. Advancements in traditional and nanosized flame retardants for polymers—A review. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *138*. [CrossRef]
72. Padilla, I.; López-Andrés, S.; López-Delgado, A. Effects of Different Raw Materials in the Synthesis of Boehmite and γ - and α -Alumina. *J. Chem.* **2016**, *2016*, 5353490. [CrossRef]

PREDICTION OF MECHANICAL PERFORMANCE OF 3D PRINTED CaMgSi₂O₆ ARCHITECTURES

Maria Eliza PUȘCAȘU¹, Ștefania CHIRIAC¹, Laura-Mădălina CURSARU¹, Radu-Robert PITICESCU¹, Adrian-Ionuț NICOARĂ^{2,3*}

¹National Research & Development Institute for Non-ferrous and Rare Metals – IMNR, Blvd.Biruintei no.102, Pantelimon, Ilfov, Romania
epuscasu@imnr.ro

²National Research Center of Micro and Nanomaterials, University POLITEHNICA of Bucharest, Splaiul Independentei no. 313, Bucharest, Romania

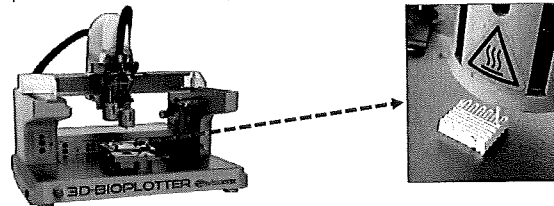
³Academy of Romanian Scientists, Splaiul Independentei no. 54, Bucharest, Romania, Corresponding author: adrian.nicoara@upb.ro

ABSTRACT

In bone tissue engineering, 3D printing technology represents a promising means to obtain complex architectures with the possibility to control precisely the pore size [1].

Diopside (CaMgSi₂O₆) is a biomaterial which has the ability to induce *in vitro* apatite formation and *in vivo* growth and differentiation of the osteoblast. CaMgSi₂O₆ is a biocompatible material that possesses good bending strength and fracture toughness, bioactivity and slow degradation rate. Due to its outstanding properties diopside has tremendous potential in medical applications [2,3].

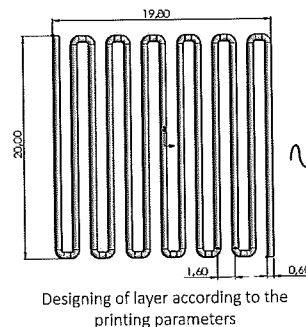
Using 3D-BIOPLOTTER EnvisionTEC Starter Series diopside based scaffolds were obtained via 3D printing technology. Considering the input parameters of the 3D printed architectures, CAD 3D structures can be obtained. The CAD models of the printed architectures can undergo computer simulation of their mechanical behavior in order to predict the mechanical performance of the design.



The aim of this study is to investigate the mechanical properties of previously 3D printed architecture using SolidWorks 2019 simulation tool. The CAD models of a 3D printed diopside scaffold is generated according to the printing parameters. Considering the material characteristics, the static simulation of the mechanical resistance of the designed parts is performed.

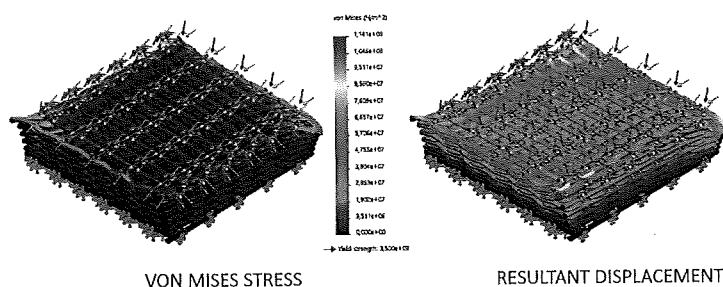
METHODS AND RESULTS

- Using SolidWorks 2019 the architecture of the 3D printed diopside structure was reproduced;
- In the designing process were considered parameters like: infill type, rotation angle, distance between strands, nozzle diameter, and 3D structure dimensions;
- The designed model was subjected to static simulation;
- In the simulation step the mechanical characteristics of the material and stress similar to the one that the trabecular bone withstands were taken into account.



CAD model of the 3D printed part

Selected loads and fixtures point for the simulation process



✓ According to the simulation results the 3D structure will not yield or fracture because the maximum value of von Mises Stress doesn't exceed the yield strength of diopside [4]. Even so, the resultant displacement indicated that the 3D structure can undergo a significant deformation under the stress that the trabecular bone bears.

Type	Min	Max
VON: von Mises Stress	0,000e+00 N/m ²	1,141e+08 N/m ²
URES: Resultant Displacement	0,000e+00 mm	1,344e-03 mm

CONCLUSIONS

In this study a 3D structure was designed according to the printing parameters of the manufactured architecture.

The designed part was subjected to static simulation to a pressure value similar to the one that trabecular bone withstands. Promising results regarding the mechanical characteristics of the 3D part were obtained.

Static simulation could be an useful tool to predict the mechanical behavior of the 3D printed structures. This approach can provide a better design for the 3D architectures allowing the fabrication of structures with personalized characteristics.

A prospective for future studies could be to identify the differences in simulation result for different printing parameters.

REFERENCES AND ACKNOWLEDGEMENTS

- C. Wang, W. Huang, Y. Zhou, L. He, Z. He, Z. Chen, X. He, S. Tian, J. Liao, B. Lu, Bioact. Mater. 5 (2020) 82.
- C. Wu, Y. Ramaswamy, H. Zreiqat, Acta Biomater. 6 (2010) 2237.
- P. Srinath, P. Abdul Azeem, K. Venugopal Reddy, P. Chiranjeevi, M. Bramanandam, R. Prasada Rao, Adv. Powder Technol. 32 (2021) 875.
- D. Dorner, B. Stockhert, Technophysics 379 (2004) 227.

The authors very much appreciate the involvement of the colleagues from Advanced and Nanostructured Materials Laboratory from the National Research & Development Institute for Non-ferrous and Rare Metals – IMNR and the support of the research team from the National Research Center of Micro and Nanomaterials from University POLITEHNICA of Bucharest.

4th International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering
4-5 November 2021 - Bucharest, Romania

Additive manufacturing of diopside based architectures

S.Chiriac¹, M.E. Puscasu¹, R.M. Piticescu¹, A.I. Nicoara^{2,3}, A.I. Tudor¹

schiriac@imnr.ro; epuscasu@imnr.ro; roxana.piticescu@imnr.ro; adrian.nicoara@upb.ro; atudor@imnr.ro

¹ National Institute for Nonferrous and Rare Metals-IMNR, Blvd. Biriutei no.102, Pantelimon, Ilfov, Romania

² National Research Center of Micro and Nanomaterials, University POLITEHNICA of Bucharest, Splaiul Independentei no.313, Bucharest, Romania

³ Academy of Romanian Scientists, 54 Independentei, 050094, Bucharest, Romania

*Corresponding author: adrian.nicoara@upb.ro

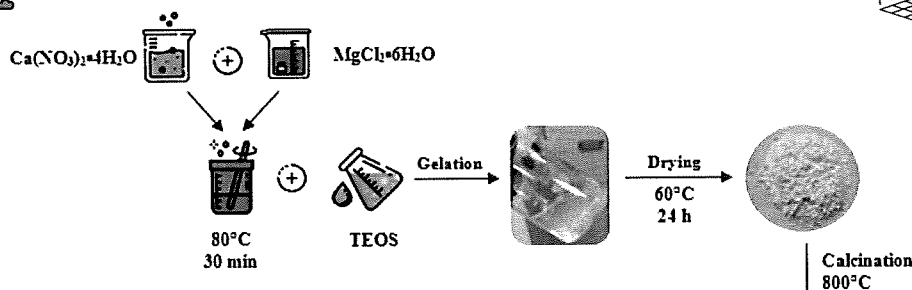
Abstract

Diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) is a ceramic material that belongs to the class of silicate biomaterials with the ability to release Si ions in a sufficient concentration to stimulate the growth and differentiation of osteoblasts [1]. Thus, due to its excellent biological properties and the slow degradation rate caused by the presence of the Mg^{2+} ions [2], diopside attracts special attention in the academic community as a scaffold with potential applications in the field of bone tissue engineering.

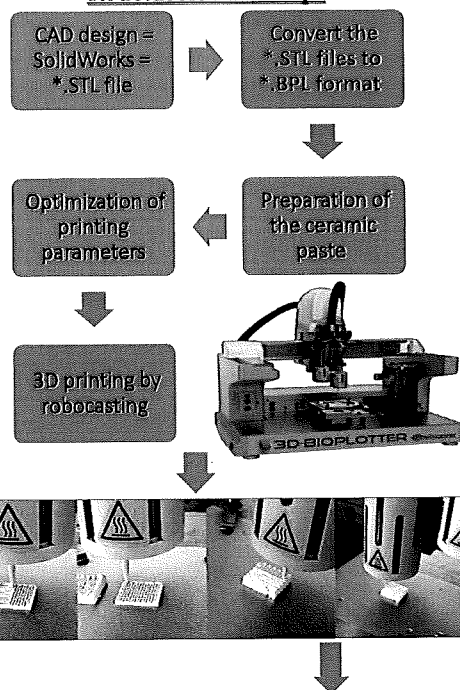
The aim of this paper is to demonstrate the excellent mechanical and biological properties of the diopside based architectures obtained by a **robocasting additive manufacturing technique**.



Sol-gel synthesis of diopside powder



Additive manufacturing of the 3D structures: main steps



Characterization of the 3D structures

SEM

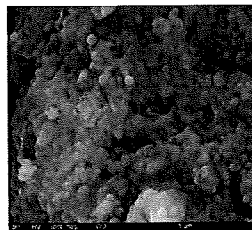
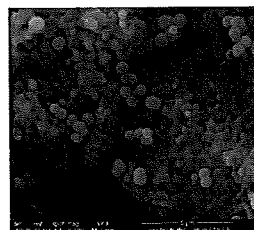


Mechanical properties

COMPRESSION STRENGTH (MPa)

Diopside 3D structures (sintered at 1200 °C)	Hydroxyapatite	Trabecular bone
5,3195	0,88	0,1-16

Biological properties



a)

b)

SEM images of the 3D structures immersed in SBF for: a) 7 days, b) 14 days + EDS results

Sample	Elements (%)				
	O	Mg	Si	Ca	P
A) CMS ₂ -1200°C	46,73	12,44	23,63	17,2	-
B) CMS ₂ -1200°C-7 days	42,93	11,52	23,63	19,97	1,95
C) CMS ₂ -1200°C-14 days	46,31	10,53	21,22	19,18	2,73



Conclusions:

In this paper, the robocasting additive manufacturing technique was used to obtain porous scaffolds based on sol-gel synthesized diopside powder and it was found, based on the literature, that this method is more advantageous in terms of mechanical strength of the obtained scaffolds than other techniques. Moreover, the compressive strength of scaffolds obtained by 3D printing is comparable to that of trabecular bone and higher than that of hydroxyapatite-based scaffolds obtained by the same method.

The results of in vitro biomineralization in SBF solution highlight the deposition of apatitic phase particles on the surface of the scaffolds thus demonstrating the possibility of using them in tissue engineering applications.

Further studies will be performed in order to improve the additive manufacturing process and also to evaluate other possible properties including the biological ones.

References and acknowledgements:

1. Srinath, P.; Abdul Azeem, P.; Venugopal Reddy, K.; Chiranjeevi, P.; Bramanandam, M.; Prasada Rao, R. A novel cost-effective approach to fabricate diopside bioceramics: A promising ceramics for orthopedic applications. *Adv. Powder Technol.* 2021, 32, 875–884
2. Wu, C.; Ramaswamy, Y.; Zreikat, H. Porous diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) scaffold: A promising bioactive material for bone tissue engineering. *Acta Biomater.* 2010, 6, 2237–2245
3. Liu, T.; Deng, Y.; Gao, C.; Feng, P.; Shuai, C.; Peng, S. Analysis of 3D Printed Diopside Scaffolds Properties for Tissue Engineering. *Mater. Sci.* 2015, 21, 590–594

The authors very much appreciate the help of the colleagues from IMNR and the involvement and support of the research team from the National Research Center of Micro and Nanomaterials from University Politehnica of Bucharest.