



UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA  
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ  
ȘCOALA DOCTORALĂ CHIMIE



# CERCETAREA ȘI DEZVOLTATEA DE NOI NANOMATERIALE PE BAZĂ DE SILICAT DE MAGNEZIU

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**Coordonator științific:**

**Prof.univ.dr. Tomoaia-Cotisel Maria**

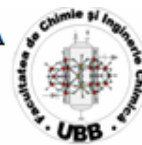
**Doctorand:**

**Naghiu Marieta Adriana**

**2013**



UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA  
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ  
ȘCOALA DOCTORALĂ CHIMIE



# CERCETAREA ȘI DEZVOLTATEA DE NOI NANOMATERIALE PE BAZĂ DE SILICAT DE MAGNEZIU

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**Comisia de doctorat:**

Președinte:

Prof.Univ.Dr.Ing. Mircea Dărăbanțu-Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

**Conducător științific :**

Prof.Univ.Dr. Maria Tomoaia-Cotișel-Universitatea Babes-Bolyai, Cluj-Napoca

**Referenți :**

Prof.Univ.Dr. Minodora Leca-Universitatea din București

Prof.Univ.Dr. Elena Maria Pică-Universitatea Tehnică, Cluj-Napoca

Conf.Univ.Dr.Ing. Maria Gorea-Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

**Susținerea publică: 20 Septembrie 2013**

# Cuprins

## Partea I. Date din literatura de specialitate

<b>Introducere</b> .....	2
<b>1. Nanomateriale pe bază de silicat de magneziu</b> .....	8
1.1. Nanomateriale.....	8
1.2. Sistemul SiO <sub>2</sub> -MgO.....	10
1.2.1. Forsterit (Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) .....	12
1.2.2. Enstatit (MgSiO <sub>3</sub> ) .....	16
1.3. Prepararea forsteritului .....	17
1.3.1. Materii prime.....	17
1.3.1.1. Materii prime aportoare de siliciu.....	18
1.3.1.2. Materii prime aportoare de magneziu.....	24
1.3.1.3. Adaosuri.....	24
1.3.2 Metode de preparare.....	25
1.3.2.1. Metoda reacțiilor în fază solidă.....	25
1.3.2.2. Metoda sol – gel.....	28
1.3.2.3. Metoda precipitării.....	31
<b>2. Materiale bioceramice</b> .....	32
2.1. Generalități.....	32
2.2. Obținerea materialelor ceramice.....	36
2.3. Bioceramica pe bază de silicat de magneziu.....	40
2.3.1. Bioceramica pe bază de enstatit.....	41
2.3.2. Bioceramica pe bază de forsterit.....	41
Bibliografie.....	43

## Partea II. Contribuții originale

<b>3. Obținerea pulberii de forsterit.....</b>	<b>56</b>
3.1. Prezentarea generală.....	56
3.1.1. Compoziții experimentate.....	57
3.1.2. Descrierea metodei de lucru.....	57
3.1.3. Metode de caracterizare a pulberilor.....	58
3.2. Sinteza forsteritului din siliciu coloidal.....	60
3.2.1. Stabilirea rețetei.....	61
3.2.2. Mod de lucru.....	61
3.2.3. Caracterizarea produsului.....	63
3.2.3.1. Comportarea termică a amestecului.....	63
3.2.3.2. Difrakția razelor X.....	63
3.2.3.3. Spectroscopia FT-IR.....	64
3.2.3.4. Imaginile SEM și AFM.....	67
Concluzii.....	68
3.3. Sinteza forsteritului din precursor de siliciu, TEOS.....	68
3.3.1. Sinteza forsteritului prin metoda sol-gel din $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și TEOS cu adaosuri.....	68
3.3.1.1. Determinarea densității forsteritului prin metoda picnometrică.....	70
3.3.1.2. Difrakția razelor X.....	71
3.3.1.3. Distribuția dimensiunii particulelor.....	77
3.3.1.4. Spectroscopia FT-IR.....	73
3.3.1.5. Microscopia AFM.....	73
3.3.1.6. Microscopia SEM.....	75
3.3.1.7. Evaluarea bioactivității în vitro.....	78
3.3.1.7.1. Spectroscopia FT-IR.....	79
3.3.1.7.2. Difrakția razelor X.....	80
3.3.1.7.3. Microscopia SEM +EDS.....	81
3.3.1.8. Evaluarea biocompatibilității în vitro.....	82
3.3.1.8.1. Culturi de osteoblaste.....	82
3.3.1.8.2. Testul de citotoxicitate .....	85

3.3.1.9. Investigarea biocompatibilității forsteritului prin microscopie optică.....	87
Concluzii.....	95
3.3.2. Prepararea forsteritului prin metoda sol-gel din $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și TEOS fără adaosuri.....	89
3.3.2.1. Comportarea termică a amestecului.....	90
3.3.2.2. Difracția razelor X.....	93
3.3.2.3. Distribuția granulometrică.....	94
3.3.3. Prepararea forsteritului prin precipitare din $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și TEOS.....	95
3.3.3.1. Comportarea termică a amestecului.....	96
3.3.3.2. Difracția razelor X.....	98
3.3.3.3. Distribuția granulometrică.....	99
3.3.3.4. Microscopia electronică.....	99
Concluzii.....	100
3.4. Prepararea forsteritului din talc prin reacții în fază solidă.....	101
3.4.1. Prepararea forsteritului din $MgCO_3$ și talc .....	101
3.4.1.1. Comportarea termică a amestecului.....	102
3.4.1.2. Difracția razelor X.....	104
3.4.1.3. Distribuția granulometrică.....	105
3.4.1.4. Microscopia AFM.....	106
3.4.1.5. Microscopia TEM.....	107
3.4.1.6. Microscopia SEM.....	108
3.4.1.7. Evaluarea bioactivității în vitro.....	109
Concluzii.....	110
3.4.2. Prepararea forsteritului din $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și talc.....	110
3.4.2.1. Difracția razelor X.....	111
3.4.2.2. Distribuția granulometrică.....	112
3.4.2.3. Microscopia AFM.....	112
3.4.2.4. Microscopia SEM.....	114
Concluzii.....	116
3.4.3. Prepararea forsteritului din $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ și talc.....	116
3.4.3.1. Difracția razelor X.....	117
3.4.3.2. Distribuția granulometrică.....	117
3.4.3.3. Microscopia AFM.....	118
3.4.3.4. Microscopia SEM.....	121
Concluzii.....	123
Bibliografie.....	124

<b>4. Obținerea ceramicii de forsterit.....</b>	<b>129</b>
4.1. Ceramici din pulberi sintetizate din siliciu coloidal.....	130
4.1.1. Difracția razelor X.....	130
4.1.2. Contractia liniară a ceramicilor.....	132
4.1.3. Caracteristicile de compactitate ale materialelor ceramice.....	133
Concluzii.....	135
4.2 Studiul comparativ al ceramicii din pulberi cu precursor TEOS (metoda sol-gel) și cea din talc (metoda reacțiilor în fază solidă).....	136
4.2.1. Difracția razelor X.....	136
4.2.2. Spectroscopia FT-IR.....	138
4.2.3. Microscopia AFM.....	138
4.2.4. Contractia probelor ceramice.....	139
4.2.5. Caracteristicile de compactitate a ceramicilor.....	141
4.2.6. Mineralizarea ceramicii de forsterit cu fosfat de calciu.....	144
4.2.7. Evaluarea bioactivității în vitro.....	146
4.2.7.1. Difracția razelor X.....	146
4.2.7.2. Spectroscopia FT-IR.....	149
4.2.7.3. Microscopia SEM +EDS.....	150
4.2.7.4. Microscopie AFM.....	152
4.2.8. Evaluarea biocompatibilității ceramicii de forsterit.....	155
4.2.9. Proprietăți mecanice ale ceramicilor măsurate prin nanoindentare..	157
4.2.10. Rezistența la încovoiere.....	162
Concluzii.....	163
Bibliografie.....	164
<b>5. Compozite pe bază de forsterit.....</b>	<b>167</b>
5.1. Compozite forsterit - polimer.....	167
5.1.1. Prepararea biocompozitelor.....	167
5.1.2. Testare mecanică.....	168
5.1.3. Microscopia SEM.....	174
5.1.4. Testul de toxicitate.....	175
5.1.5. Evaluarea bioactivității compozitului.....	179
Concluzii.....	180
5.2 Forsterit cu adaosuri de Ag.....	181
5.2.1 Descrierea modului de lucru.....	181
5.2.2 Difracția razelor X.....	182
5.2.3 Evaluarea bioactivității forsteritului cu adaos de argint.....	182
5.2.2.1 Difracția razelor X.....	183
5.2.2.2 Microscopia SEM + EDS.....	184
5.2.4 Testul de citotoxicitate.....	184
5.2.5 Investigarea forsteritului cu argint în mediu de celule prin microscopie optică.....	185
Concluzii.....	186
Bibliografie.....	187

<b>6. Concluzii generale.....</b>	<b>191</b>
<b>7. Bibliografie generală.....</b>	<b>193</b>
<b>8. Diseminarea rezultatelor științifice.....</b>	<b>215</b>
Listă grafice.....	217
Listă tabele.....	225

## INTRODUCERE

*Nanomaterialele* reprezintă o ramură a nanotehnologiei care studiază materialele cu dimensiuni în intervalul 1–100 nm.<sup>4, 44</sup> Nanomaterialele prezintă proprietăți remarcabile care sunt fundamental diferite de cele ale materialelor studiate până în prezent la nivel micro și microscopic. Datorită acestor proprietăți a crescut interesul în industrie pentru producerea și folosirea de nanomateriale în diferite produse din domenii foarte răspândite cum ar fi semiconductorii<sup>207</sup>, medicina<sup>266</sup>, cosmeticele și alimentele.<sup>45, 58</sup>

Dezvoltarea bioceramicii a permis folosirea unor alternative promițătoare pentru înlocuirea sau creșterea unei părți a sistemului scheletic.<sup>134, 225</sup> Bioceramicile au atras atenția, în mod deosebit, datorită faptului că sunt materiale ieftine, ușor de realizat practic și prezintă o bună compatibilitate cu țesuturile vii. De aceea este importantă realizarea de noi bioceramici cu proprietăți calitativ superioare care să fie cât mai bine tolerate de organism.

În ultimii ani nanomaterialele cu conținut de Si și Mg s-a afirmat în obținerea materialelor pentru implanturi osoase.<sup>83, 93, 136, 236</sup> Cercetări anterioare au arătat ca siliciul este un element esențial în dezvoltarea scheletului. Carlisle (1970)<sup>36</sup> a fost primul care a raportat că siliciul este unicul localizat în zona activă a oaselor tinere și implicat în primele stadii de calcifiere a oaselor. Schwarz și Milne<sup>228</sup> au arătat că deficitul de siliciu la șobolani, provoacă deformarea craniului. Magneziul este, de asemenea, unul dintre cele mai importante elemente din corpul uman fiind strâns asociat cu mineralizarea țesuturilor calcificate<sup>163</sup> influențând indirect metabolismul mineral.<sup>6</sup>

În sistemul oxidic MgO - SiO<sub>2</sub> sunt evidențiați doi compuși importanți forsteritul (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) și enstatitul (MgSiO<sub>3</sub>).<sup>41</sup>

Enstatitul prezintă diferite faze polimorfe. Forma stabilă la temperatură ridicată este protoenstatit iar la temperatură scăzută forma stabilă este ortoenstatitul. Forma metastabilă, clinoenstatit poate fi formată din orto- sau protoenstatit, depinzând de temperatură, presiune, dopanți, tensiunile interne din granule și dimensiunea lor. Schimbarea structurii enstatitului în situații diferite ale mediului, poate cauza schimbarea volumului și producerea stresului intrinsec, care la rândul său, duce la scăderea proprietăților mecanice a acestui material în aplicații medicale.<sup>255</sup>

În contrast cu enstatitul, forsteritul nu prezintă nici o modificare periculoasă a volumului și datorită bunei biocompatibilități, poate fi utilizat în aplicații medicale.



Deși cerințele sunt mari, sinteza de forsterit pur nanocristalin cu dimensiune controlată a particulelor a rămas o provocare. Acest lucru se datorează în principal reacției lente de formare a silicatului de magneziu din oxizi, din cauza difuzivității relativ scăzute în sistem ceea ce determină existența enstatitului și/sau oxidului de magneziu în produsul final. Ca atare, este necesară o temperatură de ardere ridicată, 1200-1600°C care are dezavantajul obținerii de pulberi cu granulație de dimensiuni micronice.<sup>65, 222</sup>

Având în vedere că formarea forsteritului este recunoscută a fi dificilă, *cercetările proprii efectuate au avut ca obiectiv* sinteze alternative pentru obținerea de biomateriale pe bază de forsterit, pornind de la diverși precursori ai magneziului și siliciului. *Metodele de sinteză a forsteritului utilizate în această cercetare au fost:* metoda sol-gel, reacțiile în fază solidă, precipitarea. Caracterizarea pulberii de forsterit s-a realizat prin difracția de raze X, microscopie electronică SEM și TEM, spectroscopie FTIR, mirosopie de forță atomică (AFM), analize termice (TG, DTA) și granulometria cu laser. Evaluarea biocompatibilității s-a efectuat prin imersarea pulberii de forsterit în fluidul de simulare a corpului uman (SBF) și realizarea de experimente de adeziune și răspândire a osteoblastelor pe nanopulbere, ceramici și compozite de forsterit. Încercările mecanice au fost realizate cu ajutorul nanoindentării și metodei clasice.

## **Cuvinte cheie:**

**Forsterit**

**Nanomateriale**

**Bioceramici**

**Bioactivitate**

**Biocompatibilitate**

**Proprietăți mecanice**

**Compozite**

## CONTRIBUȚII ORIGINALE

### Prepararea forsteritului

În cadrul experimentărilor, sinteza forsteritului ( $Mg_2SiO_4$ ) a fost realizată prin reacția între diverși componenți cu siliciu și cu magneziu ai sistemului. Materiile prime aporatoare de siliciu au fost siliciu coloidal ( $SiO_2$  coloidal), TEOS ( $C_8H_{20}O_4Si$ ) și talc ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) iar cele aporatoare de magneziu au fost diferite săruri de magneziu ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MgCO_3$ ) respectiv oxidul de magneziu.

Materiile prime, metoda și temperatura de sinteză folosite în cadrul experimentelor sunt prezentate în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Precursori și condiții de sinteză a forsteritului

Precursori			Metoda de sinteză	Temperatura de sinteză [°C]
SiO <sub>2</sub> coloidal	TEOS	Talc		
(În reacție cu :)				
-	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	-	Sol-gel	800, 900, 1000
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	-	-		1100, 1200, 1300
MgSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	-	-		1100, 1200, 1300
MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	-	-		1100, 1200, 1300
MgCO <sub>3</sub>	-	-	Fază solidă	1100, 1200, 1300
MgO	-	-		1100, 1200, 1300
-	-	MgCO <sub>3</sub>		1000, 1100, 1200
-	-	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O		1000, 1100, 1200
-	-	MgSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O		1000, 1100, 1200
-	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	-	Precipitare	900

## Sinteza forsteritului din siliciu coloidal

În experimentele realizate, forsteritul ( $Mg_2SiO_4$ ) a fost sintetizat prin metoda reacțiilor în fază solidă și metoda dizolvării în soluție utilizând  $SiO_2$  coloidal ca aporor de siliciu și diverși aporori de magneziu ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MgCO_3$ , respectiv  $MgO$ ).

S-au preparat cinci amestecuri diferite, bine omogenizate, care au fost sintetizate la trei temperaturi diferite ( $1100^\circ C$ ,  $1200^\circ C$  și  $1300^\circ C$ ).

Analizele termice (DTA, TG) realizate pentru amestecul  $MgCO_3$  cu siliciu coloidal (figura 3.1) evidențiază prezența unor efecte endoterme și pierderi de greutate considerabile mai ales în jur de  $400^\circ C$  datorită descompunerii precursorilor de magneziu. Efectul exoterm de la temperatura de  $800^\circ C$  este atribuit formării forsteritului.

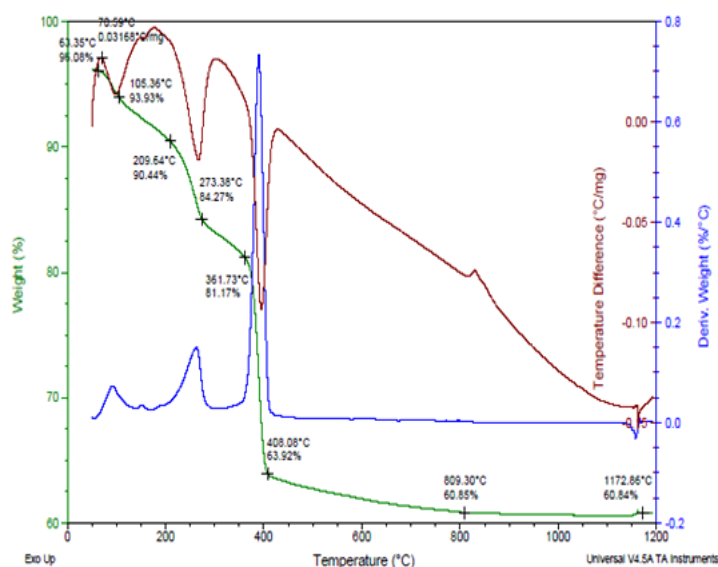


Figura 3.1 Comportarea termică a probei 4 ( $MgCO_3$  cu siliciu coloidal) <sup>18</sup>

Spectroscopia IR pentru probele sintetizate la  $1200^\circ C$  evidențiază în toate probele prezența benzilor de absorbție caracteristice forsteritului.

Compoziții cristaline ai probelor 3 din ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) și 4 ( $MgCO_3$ ) sintetizate la  $1100^\circ C$  au fost evidențiate prin difracție de raze X; în proba 3 apar reflexe caracteristice pentru  $MgO$ . Reacția de formare a forsteritului este incompletă din cauza descompunerii la temperaturi ridicate a  $MgSO_4$ . În proba 4 sunt evidențiate reflexe caracteristice pentru metasilicatul de magneziu, enstatit, semn al reacției incomplete și în acest caz.

## Prepararea forsteritului din precursor de siliciu, TEOS

### Prepararea forsteritului prin metoda sol-gel din $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și TEOS cu adaosuri

Nanopulberea de forsterit a fost preparată prin metoda sol-gel din azotat de magneziu și TEOS și tratată termic la temperaturi de 800, 900 și 1000°C (figura 3.10). În cazul probei arse la 800°C, difracția de raze X (figura 3.11) evidențiază un grad de cristalinitate scăzut al forsteritului, fiind prezente liniile de difracție specifice MgO, periclas. Prin creșterea temperaturii de sinteză la 900 și la 1000°C se remarcă formarea forsteritului bine cristalizat. MgO sub formă de periclas este evidențiat și în proba sintetizată la 1000°C dar nu apar liniile de difracție specifice enstatitului (fiind probabil sub limita de detecție a aparatului).

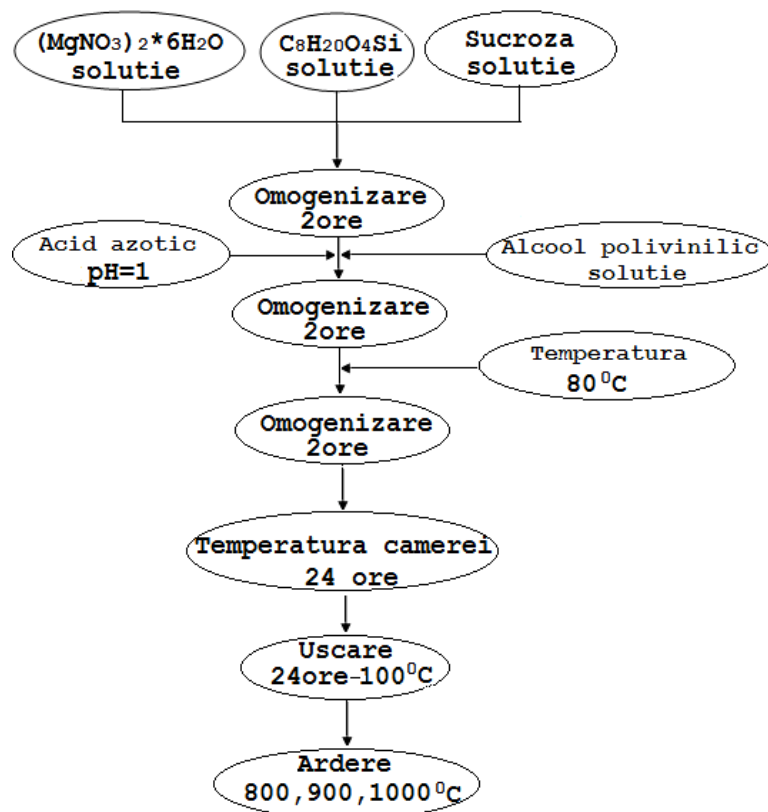


Figura 3.10. Schema de operații pentru obținerea forsteritului prin metoda sol-gel cu adaosuri

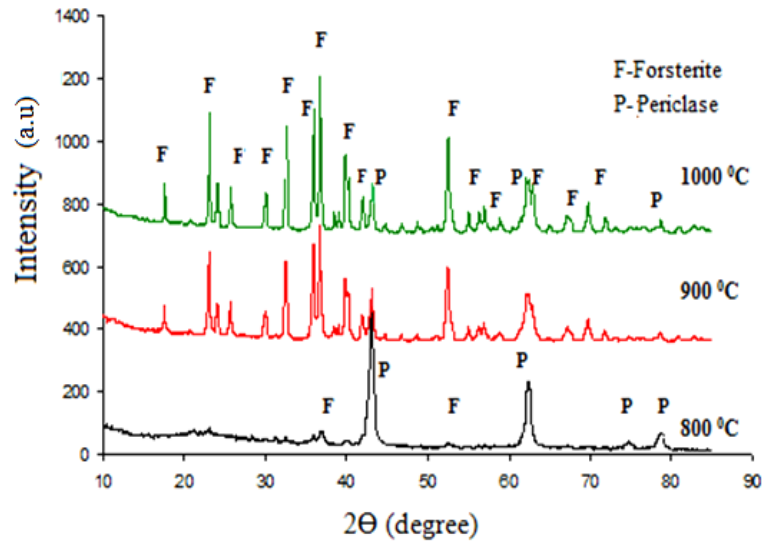


Figura 3.11. Difracția de raze X pentru forsteritul sintetizat prin metoda sol-gel la diferite temperaturi <sup>185</sup>

Analiza distribuției particulelor a arătat că pulberea de forsterit, sintetizată la primele două temperaturi, are dimensiuni nanometrice majoritatea sub 40 nm (figura 3.12). În cazul celor sintetizate la 1000°C dimensiunile cresc ca urmare a aglomerării particulelor.

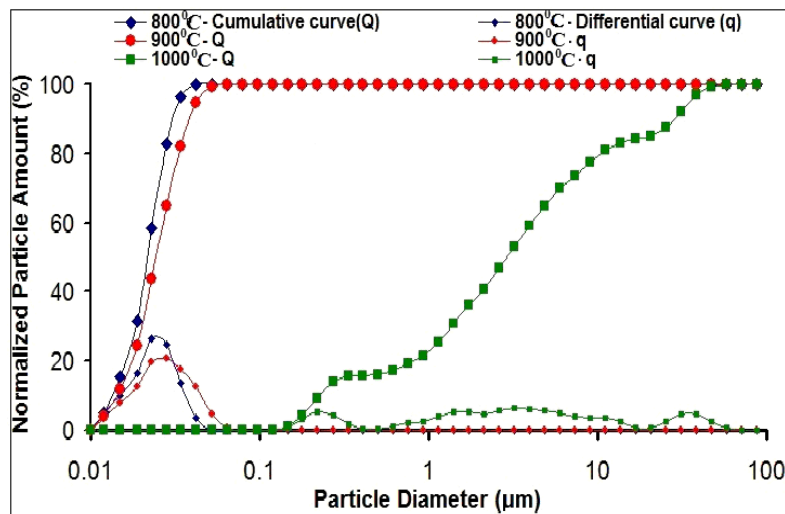


Figura 3.12 Distribuția dimensiunii particulelor a pulberii obținută prin metoda sol-gel arsă la diferite temperaturi <sup>185</sup>

Testul de bioactivitate în vitro arată faptul că nanopulberea de forsterit posedă o bună bioactivitate și biocompatibilitate putând fi folosit ca și material bioactiv pentru repararea

oaselor. Analizele FTIR (figura 3.20), XRD și SEM cu EDS confirmă formarea hidroxiapatitei pe probele de nanoforsterit începând cu 7 zile de menținere în soluția SBF.

Testul MTT (figura 3.25) demonstrează că rata de răspândire a celulelor osteoblaste crește odată cu creșterea timpului de cultivare fără a prezenta un efect semnificativ de toxicitate.

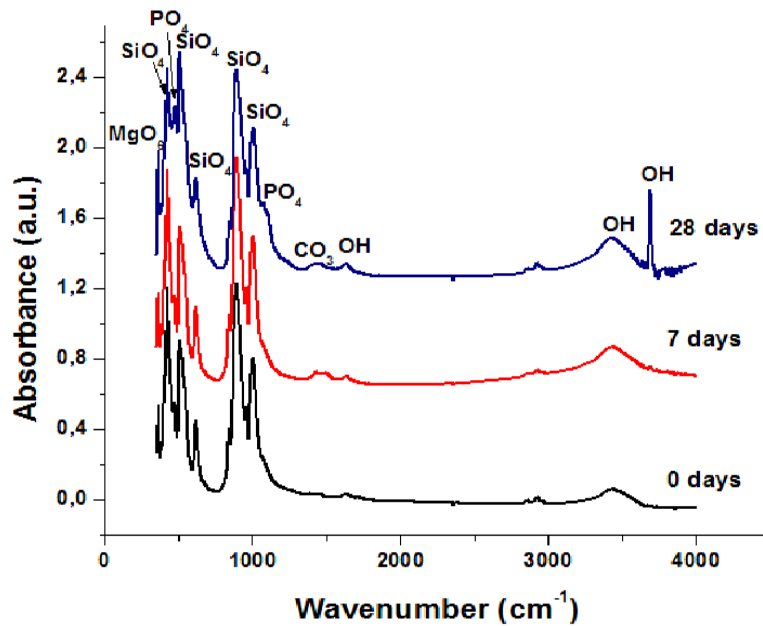


Figura 3.20 Spectroscopia FTIR a pulberii de forsterit sintetizată prin metoda sol-gel, arsă la 900°C și imersată în SBF pentru diferite perioade de timp<sup>185</sup>

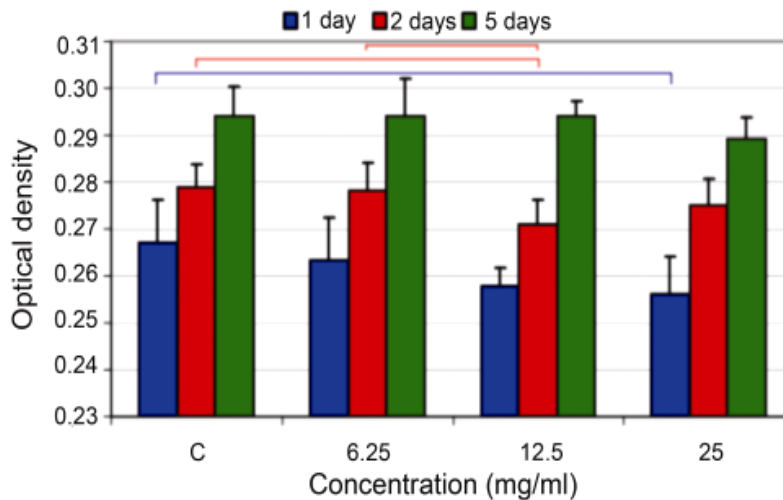


Figura 3.25 Rezultatul testului MTT realizat pe soluție de forsterit cu diferite concentrații după perioade diferite de cultivare a celulelor osteoblaste U20S. Datele sunt prezentate ca valori medii diferite din punct de vedere statistic în aceeași zi dar concentrație diferită utilizând testul Tukey  $p < 0.05$ <sup>185</sup>

Rezultatele atestă faptul că nanopulberea de forsterit este un material biocompatibil și permite formarea HAP prin menținere în soluția SBF.

### Sinteza forsteritului prin metoda sol-gel din $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și TEOS fără adaosuri

Metoda de preparare este similară cu cea utilizată anterior din azotat de magneziu cu TEOS, dar în acest caz nu s-a utilizat zahăr și alcool polivinilic ca adaosuri la sinteză. Pulberea a fost calcinată la 900°C.

Analiza termică realizată pe gelul obținut în urma sintezei, uscat la 100°C (figura 3.28, 3.29) ilustrează efectele termice și pierderea în greutate în timpul tratamentului termic reprezentate prin curbele DTA și TG.

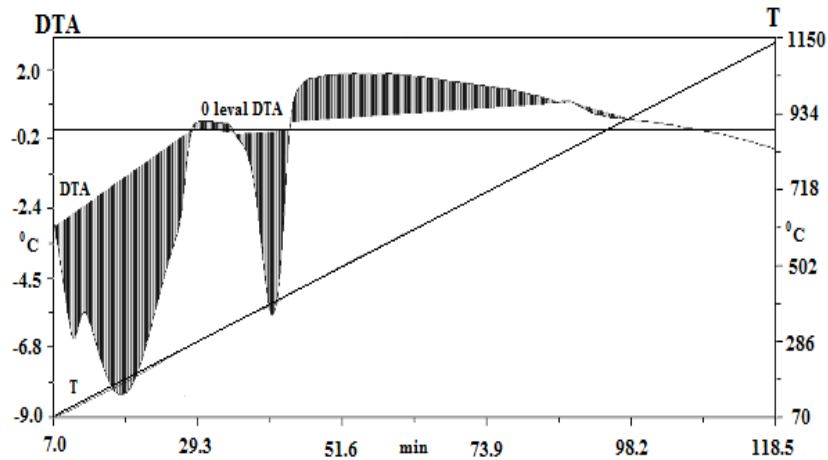


Figura 3.28. Analiza termică diferențială a gelului uscat la 100°C

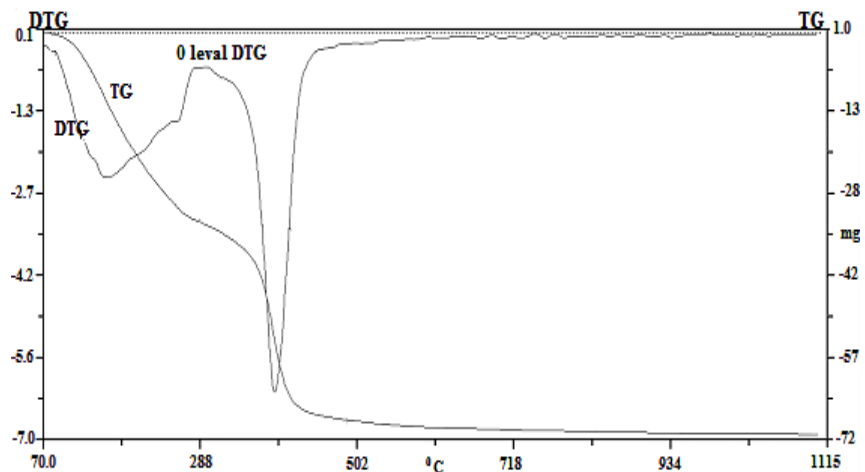


Figura 3.29. Analiza termogravimetrică a gelului uscat la 100°C

Conform distribuției granulometrice a pulberii de forsterit, dimensiunea granulelor se încadrează în intervalul 10-23 nm (65%) cu dimensiunea maximă de 42 nm.

### Sinteza forsteritului prin metoda precipitării din $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și TEOS

Pulberea de forsterit a fost sintetizată prin metoda precipitării din azotat de magneziu ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), TEOS ( $C_8H_{20}O_4Si$ ) și hidroxid de sodiu ca regulator de pH.

Dimensiunea cristalitelor pulberii calcinate la  $900^\circ C$  este de 19 – 25nm iar dimensiunea particulelor este de 45nm. Această metodă de preparare fără zahăr și alcool polivinilic este aplicabilă, obținându-se pulbere de forsterit cu caracteristici comparabile cu pulberea obținută prin alte metode. Temperatura de cristalizare a forsteritului în aceasta sinteza este de  $800^\circ C$  conform analizei termice (figura 3.35)

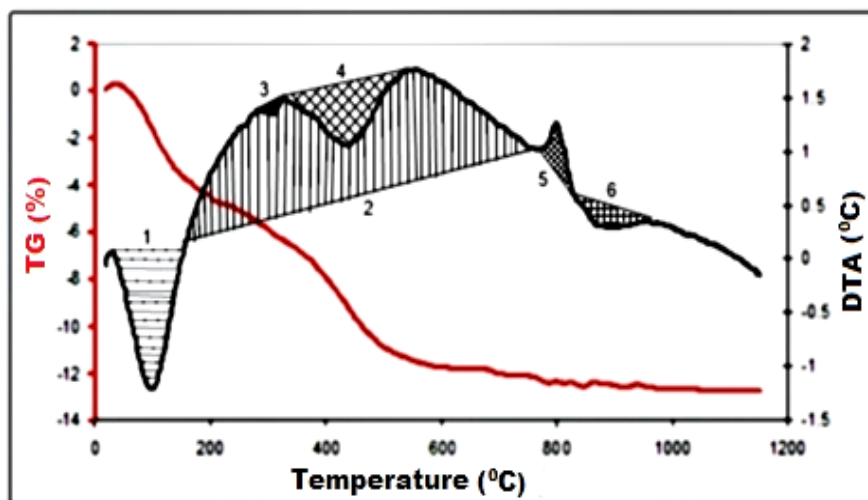


Figura 3.35. Curbele DTA și TG a precipitatului uscat <sup>184</sup>

Pulberea obținută are dimensiunea particulelor uniformă și prezintă doar o slabă aglomerare.

### Sinteza forsteritului din talc prin metoda reacțiilor în fază solidă

Pulberea de forsterit a fost sintetizată prin metoda reacțiilor în fază solidă din talc ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) și diferite săruri de magneziu. Amestecul de materii prime a fost măcinat timp de 10 ore până s-au obținut pulberi de dimensiuni foarte fine (nano) apoi a fost tratat termic la diferite temperaturi.



### Sinteza forsteritului din $MgCO_3$ și talc

Pulbera de forsterit a fost preparată prin metoda reacțiilor în fază solidă din carbonat de magneziu și talc, tratată termic la temperaturi de 1000, 1100 și 1200°C. Reacția de formare a forsteritului este completă după o activare mecanică de 10 ore a amestecului inițial și ardere la 1100°C fapt confirmat de difracția de raze X (figura 3.43).

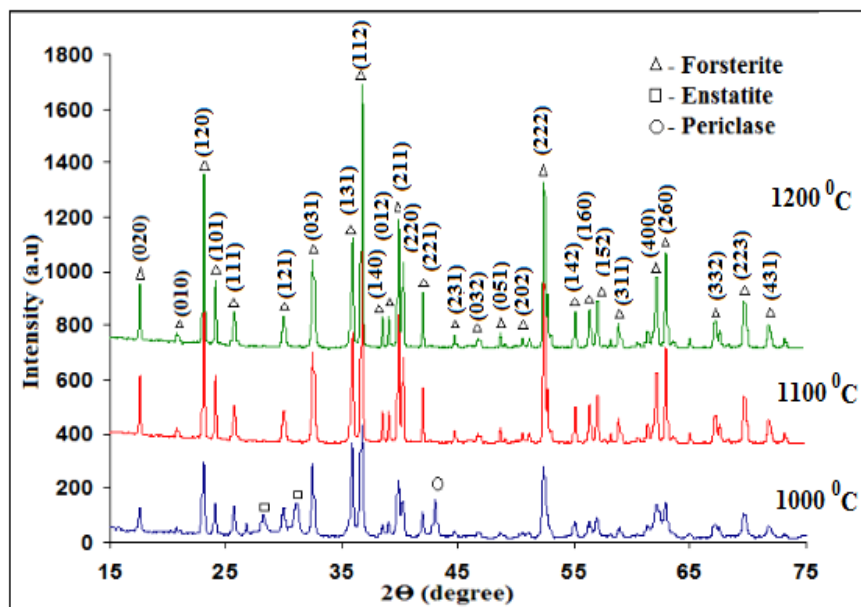


Figura 3.43 Difracția raze X pentru probele experimentate <sup>97</sup>

Analiza AFM (figura 3.45) confirmă dimensiunea nanometrică a cristalitelor pentru pulberile arse la 1000°C respectiv 1100°C și evidențiază formarea de straturi subțiri cu suprafețe rugoase.

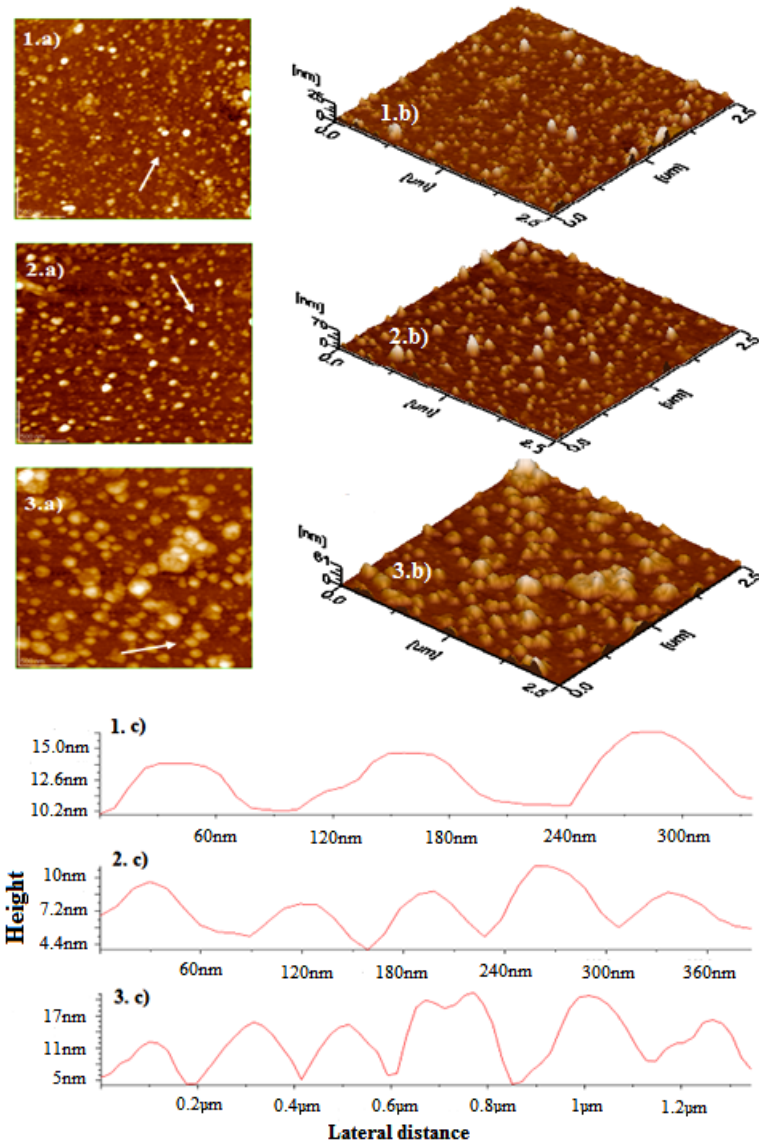


Figura 3.45 Imagini AFM a pulberii de forsterit arsă la 1) 1000°C 2) 1100°C și 3) 1200°C  
 Aria de scanare: 2,5μm/2,5μm a) 2D-topografie b) imaginea 3D c) secțiune transversală  
 de-a lungul săgeții din imaginea a) <sup>97</sup>

Analiza distribuției dimensionale Counter Coulter a particulelor arată că forsteritul are dimensiuni nanometrice în cazul probelor arse la 1000 respectiv 1100 °C, majoritatea sub 40 nm. În cazul celor sintetizate la 1200 °C dimensiunile cresc, apar și aglomerări ale particulelor, ajungându-se la granule de dimensiuni micronice.

Microscopia TEM (figura 3.46) și SEM (3.48) evidențiază formarea de cristalite de dimensiuni nano de forme neregulate și prezența unor aglomerări de cristalite.

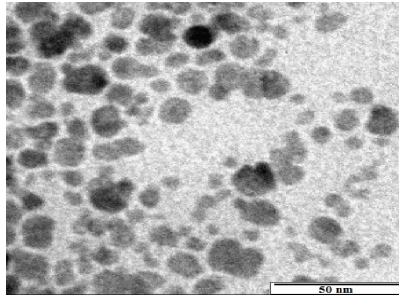


Figura 3.46 Imaginea TEM a pulberii de forsterit obținută la temperatura de 1100°C<sup>97</sup>

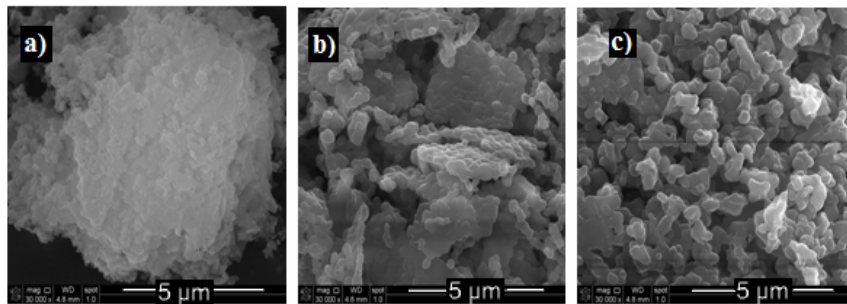


Figura 3.48 Imaginea SEM a pulberii de forsterit arsă la a)1000 °C, b)1100 °C, c)1200°C<sup>97</sup>

În urma testării bioactivității pulberii, se poate spune că forsteritul de dimensiuni micronice are abilitatea de formare a hidroxiapatitei mai slabă în comparație cu forsteritul de dimensiuni nanometrice (figura 3.49).

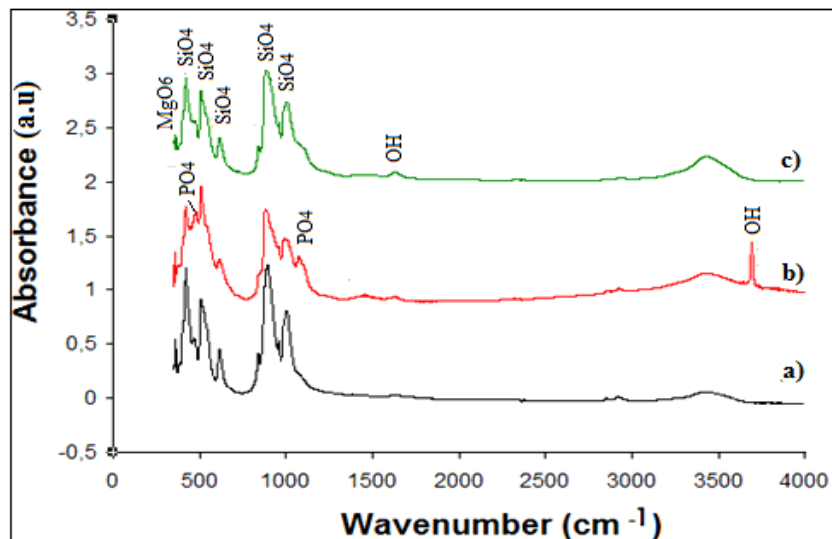


Figura 3.49 Spectroscopia FTIR a pulberii de forsterit a) arsă la 1100°C neimersată în SBF b) arsă la 1100 °C imersată în SBF c) arsă la 1200 °C și pastrată în lichid SBF pentru 28 de zile<sup>97</sup>

### **Sinteza forsteritului din $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și talc**

Pulberea de forsterit a fost preparată prin metoda reacțiilor în fază solidă din azotat de magneziu și talc, tratată termic la temperaturi de 1000, 1100 și 1200°C. În urma difracției de raze X se constată că la temperatura de 1200°C componentul majoritar este forsteritul dar se regăsește în probă și o mică cantitate de periclas și enstatit. Acest lucru sugerează faptul că reacția nu este completă datorită probabil omogenizării insuficiente a amestecului de materii prime și posibil unei temperaturi prea mici de calcinare.

Microscopia SEM evidențiază formarea de cristalite de dimensiuni nano și micrometrice și prezența unor aglomerări de cristalite. Analiza AFM confirmă dimensiunea nanometrică a cristalitelor pentru pulberea arsă la 1100°C și dimensiuni micrometrice pentru celelalte temperaturi de calcinare. Analiza distribuției dimensionale Counter Coulter a particulelor arată că forsteritul are dimensiuni nanometrice în cazul probei arse la 1100°C. În cazul probei sintetizate la 1200°C dimensiunile cresc, apar și aglomerări ale particulelor, ajungându-se la granule de dimensiuni micrometrice.

### **Sinteza forsteritului din $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ și talc**

Forsteritul a fost preparat prin reacție în fază solidă din sulfat de magneziu și talc. Temperaturile de calcinare au fost 1000, 1100 și 1200°C. În urma analizei de difracție de raze X se constată că la temperatura de 1000°C reacția nu este completă, obținându-se o cantitate mică de forsterit. La 1200°C gradul de cristalinătate crește, dar încă este prezentă o cantitate semnificativă de enstatit și periclas. Microscopia SEM evidențiază formarea de cristalite de dimensiuni nano și micrometrice și prezența unor aglomerări de cristalite.

Analizele AFM, SEM și analiza distribuției dimensionale Counter Coulter a particulelor confirmă dimensiunea nanometrică a cristalitelor pentru pulberea arsă la 1000°C și dimensiuni micrometrice pentru celelalte temperaturi de calcinare. În urma analizelor AFM și SEM se observă o creștere dimensională și aglomerare a particulelor.

## Obținerea ceramicii de forsterit

### Ceramici din pulberi sintetizate din siliciu coloidal

Ceramică poroasă pe bază de forsterit a fost sinterizată la 1350°C din pulberi sintetizate prin metoda reacției în fază solidă și metoda sol-gel utilizând diverși reactanți.

Ca și reactant comun pentru fiecare amestec s-a utilizat SiO<sub>2</sub> coloidal, iar ca și aportori de MgO s-au folosit săruri de magneziu Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, MgCO<sub>3</sub>, respectiv MgO.

S-au obținut produse ceramice poroase, cu valori ale porozităților diferite, în funcție de reactanții inițiali și temperatura de sintetizare. Pentru ca ceramica pe bază de forsterit să poată fi utilizată ca bioceramică, pe lângă faptul că trebuie să fie biocompatibilă, aceasta trebuie să prezinte o anumită porozitate în funcție de utilizarea acesteia.

Ceramicile au fost caracterizate din punct de vedere al contracției la ardere (tabelul 4.1) și compactității. Caracterizarea mineralogică a ceramicii obținute la 1350°C din pulberi sintetizate la 1100°C s-a făcut prin difracția de raze X, evidențiindu-se ca fază cristalină majoritară forsteritul în ceramica arsă la 1350°C.

Tabelul 4.1. Contracția ceramicilor la 1350°C

Nr. probă	Contracția probelor sinterizate la 1350°C [%] din		
	pulberi sintetizate la temperatura de		
	1100°C	1200°C	1300°C
1	8,51	5,00	4,50
2	21,87	15,76	4,50
3	1,48	1,13	0,63
4	15,55	14,42	7,11
5	8,86	6,19	3,37

Având în vedere că oasele naturale prezintă porozitate mai ridicată în interior și sunt mai compacte spre exterior, o variantă posibilă ar fi utilizarea de bioceramici cu porozități asemănătoare osului imitând structura acestuia. Prin realizarea unor bioceramici poroase în interior și mult mai compacte în exterior, se obțin produse cu proprietăți mecanice mai bune respectiv favorizează mai mult regenerarea osului. <sup>284</sup>

În concluzie, în cazul în care se dorește o porozitate aparentă mare, de peste 40% cu o contracție la ardere cât mai mică (0,5-2%), o posibilitate ar fi obținerea forsteritului prin metoda dizolvării în soluție din  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{SiO}_2$ , sintetizată la  $1100^\circ\text{C}$  și ceramica sinterizată la  $1350^\circ\text{C}$  pentru că reacția de formare să fie completă.

### Studiu comparativ între ceramica din pulberi cu precursor TEOS (metoda sol-gel) și ceramica din talc (metoda reacțiilor în fază solidă).

Ceramica s-a preparat pornind de la pulberea de forsterit preparată prin metoda sol-gel (SG) și metoda reacțiilor în fază solidă (FS), cu temperaturi de sinterizare între  $1200 - 1450^\circ\text{C}$ .

Reacția de formare a forsteritului este completă în cazul ceramicii FS, fapt confirmat de difracția de raze X.

Analiza AFM arată că dimensiunea granulelor crește la dimensiuni micrometrice prin sinterizarea pulberilor și obținerea ceramicii (figura 4.6).

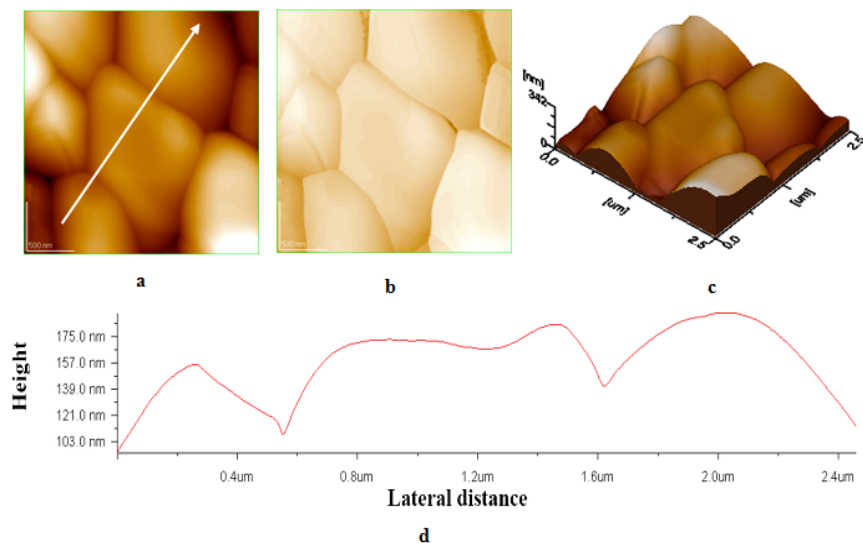


Figura 4.6. Imaginea AFM a ceramicii SG, sinterizată la  $1400^\circ\text{C}$ . Aria de scanare:  $2.5\mu\text{m}/2.5\mu\text{m}$  a) 2D-topografie b) imaginea de fază c) imaginea 3D d) secțiune transversală de-a lungul săgeții a panoului a)

Contracția ceramicii SG nu crește semnificativ, păstrând valori apropiate între  $1200$  și  $1450^\circ\text{C}$ . Contracția ceramicii FS este mică la temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  dar prezintă o creștere semnificativă la temperatura de  $1300^\circ\text{C}$  păstrând apoi valori apropiate până la temperatura de  $1450^\circ\text{C}$ .

Porozitatea aparentă (figura 4.9) a ceramicii FS sinterizată la 1200°C este mai mare decât a ceramicii SG sinterizată la aceeași temperatură. Cu creșterea temperaturii de sinterizare porozitatea ceramicii FS scade semnificativ comparativ cu ceramică SG.

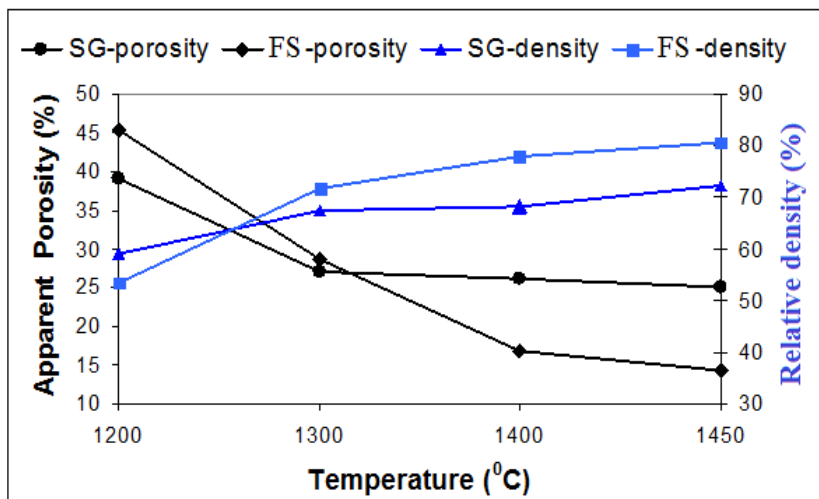


Figura 4.9. Porozitatea aparenta și densitatea relativă a ceramicii SG și FS sinterizate la diferite temperaturi

Analizele FTIR, XRD și SEM cu EDS (figura 4.20) confirmă formarea hidroxiapatitei pe ceramici după diferite intervale de menținere în soluția SBF, cel mai concludent la 3 luni.

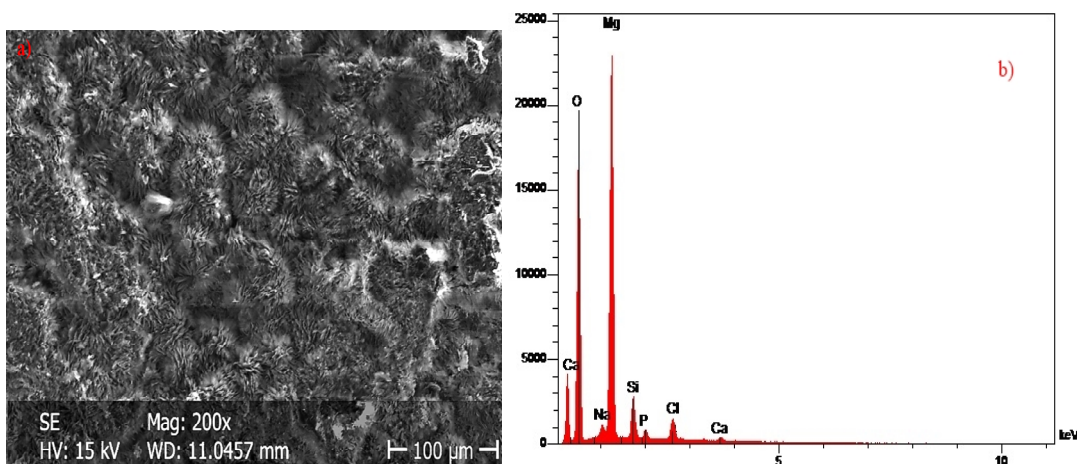


Figura 4.20. Ceramica SG, sinterizată la 1200°C, după 3 luni de menținere în SBF. a) imaginea SEM, b) spectrul EDS

Testul MTT (figura 4.24) demonstrează că rata de răspândire a celulelor fibroblaste crește cu creșterea timpului de cultivare pe suprafața ceramicii fără a prezenta un efect semnificativ de toxicitate.

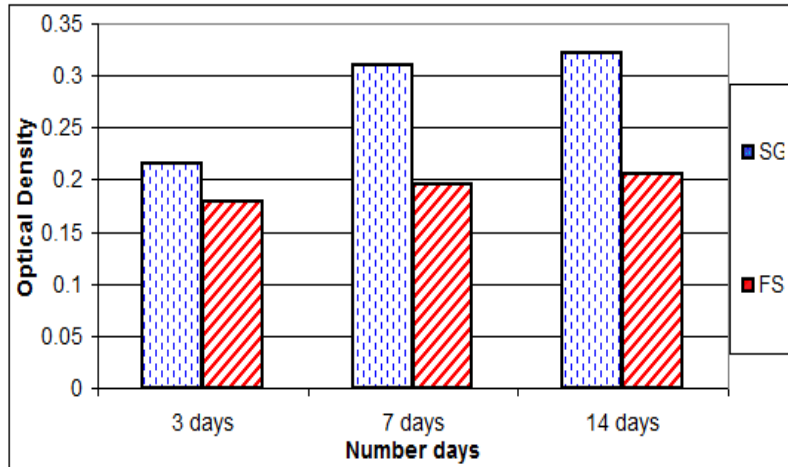


Figura 4.24. Rezultatul testului MTT realizat pe ceramica SG și ceramica FS

Valorile maxime ale durității și modulului de elasticitate ale ceramicii de forsterit sunt de 8,19 GPa respectiv 101,34 GPa, valori mai bune decât cele obținute pe hidroxiapatita pură.

Ceramică de forsterit posedă o bună bioactivitate, biocompatibilitate și rezistențe mecanice, putând fi folosită ca biomaterial pentru implanturi și reparări ale oaselor.

## Compozite pe bază de forsterit

### Compozite forsterit – polimer

Pulberea de forsterit a fost preparată din azotat de magneziu și TEOS prin metoda sol-gel cu temperatura de calcinare la 900°C. Amestecul experimental de monomeri pentru obținerea matricei de polimer a fost obținut prin amestecarea monomerului bis-GMA (60% în greutate) cu TEGDMA (40% în greutate).

Compozitele au fost realizate prin adăugare de nano pulbere de forsterit în procent de 5, 15, 30, 50 și 70% în greutate cu scopul de a îmbunătăți proprietățile biologice și mecanice ale polimerului (tabelul 5.1)



Tabelul 5.1. Compoziții ale compozitelor (raportul polimer – forsterit)

Codul probei	Cantitate umplură [%] Forsterit (F)	Cantitate polimer organic [%] L	F/L [%]
C0	-	100	0/100
C5F	5	95	5/95
C15F	15	85	15/85
C30F	30	70	30/70
C50F	50	50	50/50
C70F	70	30	70/30

Rezultatele arată că proprietățile mecanice rezistența la compresiune, rezistența la încovoiere (figura 5.2) și rezistența la tracțiune diametrală cresc odată cu creșterea cantității de material de umplură (forsterit) până la 50%. Valorile modulilor la compresiune și încovoiere (figura 5.3) cresc până la un conținut de 70% în greutate de forsterit.

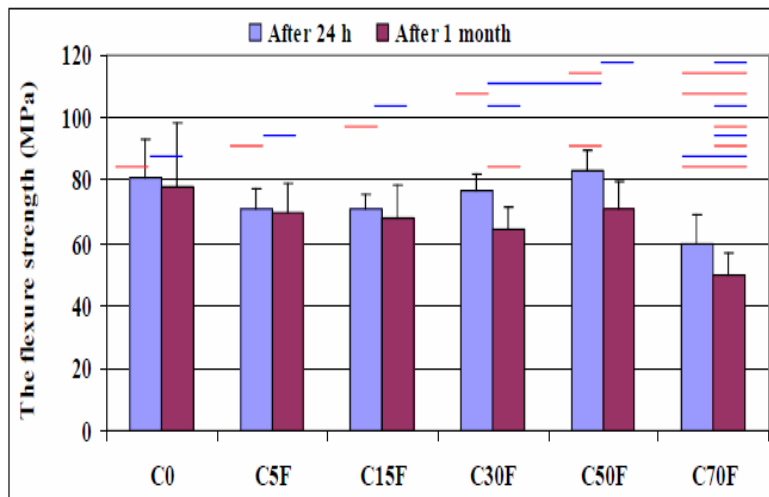


Figura 5.2. Rezistența la încovoiere a compozitelor. (Bara orizontală indică faptul că valorile medii au fost semnificativ diferite statistic, comparate cu ajutorul testului Tukey P <0,05)

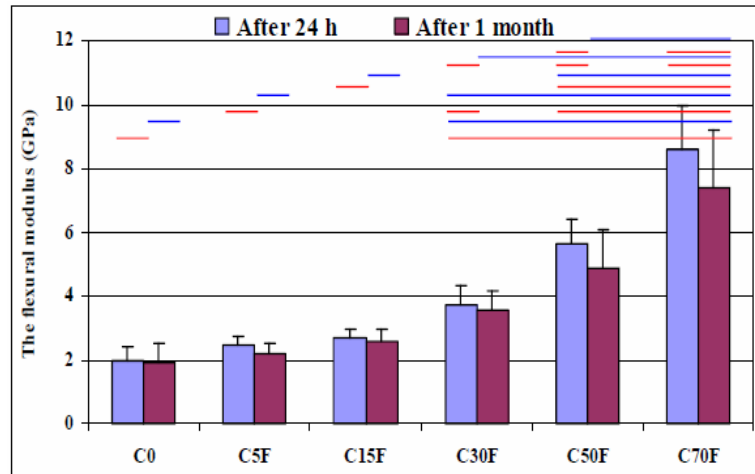


Figura 5.3. Modulul de încovoiere a compozitelor din forsterit și polimer. (Bara orizontală indică faptul că valorile medii au fost semnificativ diferite statistic, comparate cu ajutorul testului Tukey  $P < 0,05$ )

Microscopia SEM cu EDS (figura 5.10) confirmă biomineralizarea compozitelor iar testele biologice arată o adeziune celulară îmbunătățită odată cu creșterea cantității de forsterit.

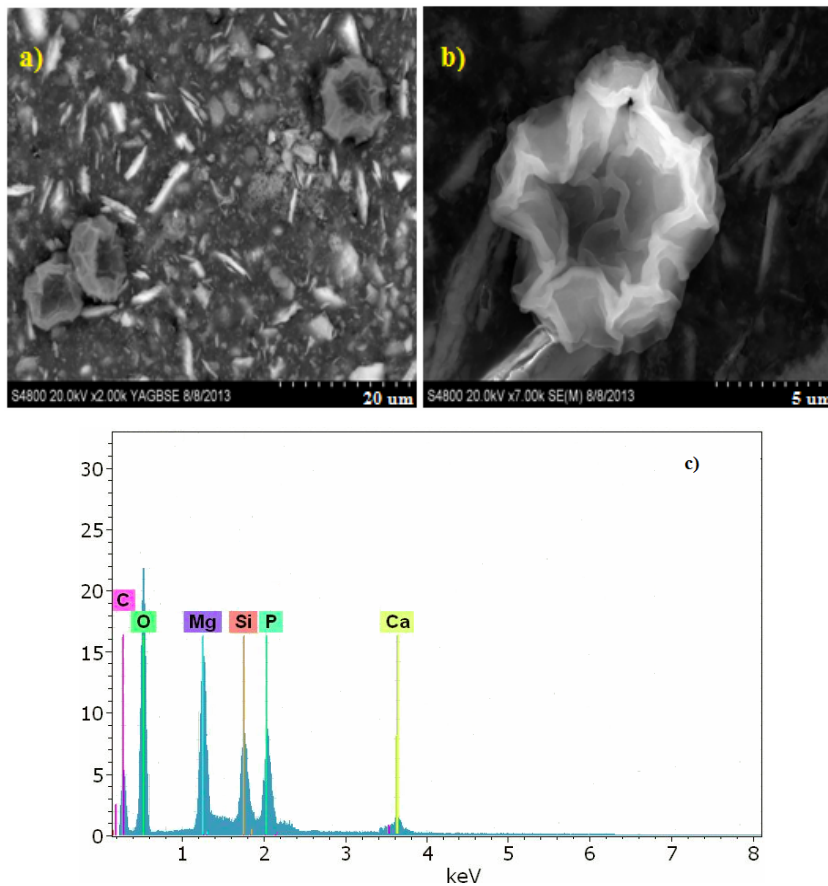


Figura 5.10 a și b) Imagini SEM și c) spectrul EDS pe suprafața (b) a compozitului C50F după imersarea în soluția de SBF pentru 28 zile

Biocompozitul C50F se poate folosi ca implant osos sau dentar în diferite aplicații biomedicale.

### **Forsterit cu adaos de Ag**

10% argint a fost adăugat la nanopulberea de forsterit. Difrakția de raze X demonstrează faptul că pe lângă forsterit și argint, proba mai conține periclas și enstatit datorită reacției incomplete de formare a forsteritului.

În urma testării bioactivității pulberii se observă că se formează hidroxiapatita în urma menținerii în soluția SBF, dar în cantitate mai mică decât în cazul forsteritului pur.

Testul MTT evidențiază faptul că rata de răspândire a celulelor în diluția de forsterit la diferite concentrații crește odată cu creșterea timpului de cultivare la toate concentrațiile dar scade odată cu creșterea concentrației de argint.

### **Concluzii generale**

În experimentele realizate, forsteritul ( $Mg_2SiO_4$ ) a fost sintetizat prin 3 metode (sol-gel, reacții în fază solidă și metoda precipitării) din precursori ai magneziului ( $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MgCO_3$ , respectiv  $MgO$ ) și al siliciului (TEOS, siliciu coloidal și talc).

Cu ajutorul analizelor termice s-au determinat transformările care au loc în timpul tratamentului termic în vederea stabilirii temperaturii optime de sinteză.

Difrakția de raze X evidențiază faptul că cele mai bune rezultate s-au obținut pentru forsteritul obținut prin metoda sol-gel din azotat de magneziu și TEOS, prin precipitare din azotat de magneziu și TEOS respectiv prin metoda reacțiilor în fază solidă din carbonat de magneziu și talc.

Analizele de microscopie SEM, TEM și AFM au permis evidențierea formei și dimensiunii pulberilor în vederea stabilirii temperaturii optime de sinteză pentru obținerea pulberilor de dimensiuni nanometrice.

Bioactivitatea pulberii a fost investigată prin imersarea în fluidul de simulare a corpului uman (SBF). S-a constatat că formarea hidroxiapatitei pe nanopulberea de forsterit începe de la 7 zile de la imersare în SBF fiind bine dezvoltată la 28 de zile.

Biocompatibilitatea materialului s-a investigat prin testul MTT utilizând celule osteoblaste umane. Testul MTT demonstrează că pulberea de forsterit nu are efect toxic asupra celulelor și, ca atare, poate fi folosit ca biomaterial compatibil pentru aplicații în medicină.

Ceramică s-a preparat prin metoda uscată pornind de la pulberea de forsterit preparată prin sol-gel (SG) și reacții în fază solidă (FS), fasonată prin presare uscată și arsă la temperaturi între 1200 – 1450 °C.

Ceramicile au fost caracterizate din punct de vedere al compactității și contracției la ardere. Produsele ceramice sunt poroase, cu valori ale porozităților diferite, în funcție de reacțiilor inițiali și temperatura de sinterizare, putându-se realiza porozitatea ceramicii funcție de cerința domeniului de utilizare și corelată cu rezistența mecanică.

Analizele FTIR, XRD și SEM cu EDS confirmă bioactivitatea ceramicii de forsterit prin formarea hidroxiapatitei după diferite intervale de menținere în soluția SBF; cele mai evidente depuneri sunt evidențiate la 3 luni.

Testul MTT demonstrează că rata de răspândire a celulelor fibroblaste crește cu creșterea timpului de cultivare pe suprafața ceramicii fără a prezenta un efect semnificativ de toxicitate. Cea mai bună comportare în mediu de cultură a avut-o ceramica SG.

Valorile maxime ale durității și modulului de elasticitate ale ceramicii de forsterit sunt de 8,19 Gpa respectiv 101,34 Gpa, valori superioare celor obținute pe hidroxiapatita pură (2,81Gpa respectiv 45,33 Gpa). Rezistențele mecanice cele mai bune le prezintă ceramica FS.

Ceramică de forsterit posedă o bună bioactivitate, biocompatibilitate și rezistență mecanică, putând fi folosită ca biomaterial pentru implanturi și reparări ale oaselor.

Compozitul preparat din matrice polimerică și umplutură din pulberea de forsterit este destinat pentru folosire în stomatologie pentru proteze dentare.

Microscopia SEM/EDS confirmă biomineralizarea compozitelor iar testele biologice arată o adeziune celulară îmbunătățită odată cu creșterea cantității de forsterit.

Creșterea cantității de forsterit din compozit determină creșterea rezistențelor mecanice. Biocompozitul cu 50% umplutură de forsterit are cele mai bune proprietăți din punct de vedere al rezistențelor mecanice și biocompatibilității. Acest compozit ar putea fi folosit ca implant osos sau dentar și în diferite aplicații biomedicale.

Forsteritul cu argint este destinat unor aplicații medicale datorită activității antimicrobiene ale argintului.

În urma testării biocompatibilității acestui material s-a constatat că există o valoare optimă pentru care argintul își dezvoltă proprietățile antimicrobiene dar o cantitate prea mare de argint poate fi toxică pentru organism.

În concluzie, se poate spune că forsteritul poate fi sintetizat la dimensiuni nanometrice din diverși precursori de siliciu și magneziu la temperaturi de sinteză între 900 și 1100 °C. Forsteritul este un material biocompatibil și bioactiv atât în stare de pulbere cât și ca ceramică sau compozit polimeric. Rezistențele mecanice ale ceramicii sunt superioare ceramicii pe bază de hidroxiapatită ceea ce îl recomandă în aplicații medicale ca substituent al osului uman.

### **Bibliografie selectivă**

4. Ali Kermanizadeh, Sandra Vranic, Sonja Boland, Kevin Moreau, Armelle Baeza-Squiban, Birgit K Gaiser, Livia A Andrzejczuk and Vicki Stone, An in vitro assessment of panel of engineered nanomaterials using a human renal cell line: cytotoxicity, pro-inflammatory response, oxidative stress and genotoxicity, Kermanizadeh et al. BMC Nephrology, 14:96, 2013.
6. Althoff, J., Quint, P., Krefting, E.R., Hohling H.J., Morphological studies on the epiphyseal growth plate combined with biochemical and X-ray microprobe analysis, Histochemistry, 74, 541–552, 1982.
36. Carlisle, E.M., Silicon: a possible factor in bone calcification, Science, 167, 279–280, 1970.
41. Budnicov P.P., Berejnoi A.S., Bulavin I.A., Cucolev G.V., Perevalov V.I., Smelianschi I.S., Tehnologia produselor ceramice, Ed.Tehnică, 140-141, 1951.
44. Buzea C, Pacheco II, Robbie K: Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. Biointerphases, 2:18–67, 2007.
45. Calzolari L, Gilliland D and Rossi F, Measuring nanoparticles size distribution in food and consumer products: a review Food Addit Contam A, 2012.
58. Dekkers S, Krystek P, Peters R J B, Lankveld D P K, Bokkers B G H, van Hoven Arentzen PH, Bouwmeester H and Oomen A G, Presence and risks of nanosilica in food products, Nanotoxicology, 5, 393-405, 2011.
65. Douy A, Aqueous Syntheses of Forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) and Enstatite (MgSiO<sub>3</sub>), Journal of Sol-Gel Science and Technology 24, 221–228, 2002

83. Fathi M. H., Kharaziha M., Mechanochemical synthesis and characterization of nanostructure forsterite bioceramics, *International Journal of Modern Physics B*, vol.22, Nos.18-19, 2008.
93. Ghomi H., Jaberzadeh M., Fathi M.H., Novel fabrication of forsterite scaffold with improved mechanical properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, L63–L68, 2011.
97. Gorea M., **Naghiu M.A.**, Tomoiaia-Cotisel M., Borodi G., Nano and microstructure effects on the bioactivity of forsterite powders, *Ceramics – Silikáty* 57 (2), pp. 87-91, 2013.
134. Kent J.N., Quinn J.H., Zide M.F., Figer I.M., Jarcho M., Rothstein S.S., Correction of alveolar ridge deficiencies with non-resorbable hydroxyapatite, *J. Am. Dent. Assoc.* 105, 993–1001, 1982.
136. Kharaziha, M., Fathi, M.H., Improvement of mechanical properties and biocompatibility of forsterite bioceramic addressed to bone tissue engineering materials, *Journal of mechanical behavior of biomedical materials* 3, 530 ±537, 2010.
163. LeGeros, R.Z., *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine*, Basel, Switzerland, 1991.
183. **Naghiu M.A.**, Gorea M., Ungvary D., Tomoiaia-Cotisel M., Preparation and characterization of some ceramics based on Forsterite, *Zilele Academiei de Științe Tehnice din România Ediția a VI-a*, Timisoara 22-23 septembrie, 2011.
184. **Naghiu M.A.**, Gorea M., Kristaly F., Tomoiaia-Cotisel M., A new method for synthesis of forsterite nanomaterials for bioimplants, *Studia UBB Chemia*, 2013, in press.
185. **Naghiu M.A.**, Gorea M., Mutch E., Kristaly F., Tomoiaia-Cotisel M., Forsterite Nanopowder: Structural Characterization and Biocompatibility Evaluation, *Journal of Materials Science & Technology*, 29, 7, 2013.
188. Napierska D, Thomassen L C, Lison D, Martens J A and Hoet P H, The nanosilica hazard: another variable entity, *Part Fibre Toxicol*, 7, 2012.
207. Piccione B, Cho C-H, van Vugt L K and Agarwal R, All-optical active switching in individual semiconductor nanowires *Nat Nano*, 7, 640-645, 2012.
222. Sanosha K.P., Balakrishnana A., Francisc L., Kima T.N., Sol–gel synthesis of forsterite nanopowders with narrow particle size distribution, *Journal of Alloys and Compounds*, 495, 113–115, 2010.

225. Scheer P., Boyne P.J., Maintenance of alveolar bone through implantation of bone graft substitutes in tooth extraction sockets, J. Am. Dent. Assoc., 114, 594–597, 1987.
228. Schwarz, K., Milne, D.B., Growth-promoting effects of silicon in rats, Nature 239, 333–334, 1972.
236. Siyu, N., Lee, C., Jiang, C., Preparation and characterization of forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) bioceramic, Ceramics International 33, 83–88, 2007.
255. Tavangarian F., Emadi R., Nanostructure effects on the bioactivity of forsterite bioceramic, Materials Letters 65, 740–743, 2011.
266. Wang W, Zhang S, Chinwangso P, Advincula R C and Lee T R, Electric potential stability and ionic permeability of SAMs on gold derived from bidentate and tridentate chelating alkanethiols J Phys Chem C, 113, 3717-3725, 2009.
284. Zhang F., Chang J., Lu J., Lin K., Ning C., Bioinspired structure of bioceramics for bone regeneration in load-bearing sites, Acta Biomaterialia 3, Published by Elsevier, 2007.

### **Diseminarea rezultatelor științifice**

#### **Listă conferințe:**

1. **Conferința Internațională:** NAGHIU M.A., GOREA M, UNGVARI D.M, TOMOAI A-COTISEL M, Preparation and characterization of some ceramics based on Forsterite, Zilele Academiei de Științe Tehnice din România Ediția a VI-a, Timisoara 22-23, septembrie 2011
2. **Conferința internațională:** NAGHIU M.A., GOREA M, UNGVARI D.M, TOMOAI A-COTISEL M, Preparation, characterization and medical applications of some ceramics based on forsterite, COST Action TD0903: The 3<sup>rd</sup> Workshop and 4<sup>th</sup> Management meeting Understanding and Manipulating Enzymatic and Proteomic Processes in Biomineralization, Cluj Napoca, Romania, 11<sup>th</sup> – 13<sup>th</sup> October, 2011
3. **Conferința internațională:** NAGHIU M.A., GOREA M, TOMOAI A-COTISEL M, Synthesis and characterization of forsterite nanopowder obtained by sol-gel method, 8<sup>th</sup> International Conference of PhD students, university of Miskolc, Hungary, 5-11 August, 2012
4. **Conferința națională:** NAGHIU M.A., GOREA M, TOMOAI A G., FURTOS G, MOCANU A, TOMOAI A-COTISEL M., Synthesis and characterization of nano forsterite, A 32-A CONFERINȚA Națională, Calimanesti, 3-5 octombrie 2012

5. **Conferinta internationala:** NAGHIU M.A., GOREA M, TOMOAI-COTISEL M, FRANKEL D, Study of mechanical properties of forsterite ceramics using nanoindentation method, COST Action TD0906, WG3 & WG4 Scientific Workshop Biological Adhesives: from Biology to Biomimetics, Cluj Napoca, Romania, 9 -11 of April 2013
6. **Conferinta internationala:** FURTOS G, NAGHIU MA, DECLERCQ H, CORNELISSEN M, GOREA M, PREJMEREAN C, TOMOAI-COTISEL M, Nano forsterite biocomposites for biomedical application: Mechanical properties and bioactivity, The 4th International Symposium on Surface and Interface Biomaterials, Roma, Italy, 24-28, Sept. 2013

## LISTĂ PUBLICAȚII

1. NAGHIU M.A., GOREA M, UNGVARI D.M, TOMOAI-COTISEL M,, Preparation and Characterization of some ceramics based on forsterite, Vol. Proceedings of VI-th International Conference: Days of the Academy of Technical Science from Romania, Ed. Agir, ISSN 2066 – 6586, 298-303, September 2011.
2. NAGHIU M.A., GOREA M, TOMOAI-COTISEL M, Synthesis and characterization of forsterite nanopowder obtained by sol-gel method, Proceedings: 8<sup>th</sup> International Conference of PhD students, University of Miskolc, Hungary, 5-11 August, 2012.
3. NAGHIU M.A., GOREA M, MUTCH E, KRISTALY F, TOMOAI-COTISEL M, Forsterite nanopowder: Structural characterization and biocompatibility evaluation, Journal of Materials Science and Technology 29 (7), pp. 628-632, 2013.
4. GOREA M, NAGHIU M.A TOMOAI-COTISEL M, BORODI G, Nano and microstructure effects on the bioactivity of forsterite powders, Ceramics – Silikáty 57 (2), pp. 87-91, 2013.
5. NAGHIU M.A., GOREA M, KRISTALY F, TOMOAI-COTISEL M, A new method for synthesis of forsterite nanomaterials for bioimplants, Studia UBB Chemia, 2013, under review.