



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00265

(22) Data de depozit: 16/04/2018

(41) Data publicării cererii:
30/10/2019 BOPI nr. 10/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• BUCUR ALEXANDRA IOANA,
STR.PETRE ISPIRESCU NR.1, TIMIȘOARA,
TM, RO;
• ȚĂRANU BOGDAN OVIDIU,
STR. PAVEL ROTARIU NR.7, SC.D, ET. 1,
AP.8, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) **PROCEDEU PENTRU DEPUERARE CATODICĂ
A HIDROXIAPATITEI PE SUBSTRAT METALIC,
CU ELIBERARE CONTROLATĂ A UNUIA DINTRE
PRECURSORI**

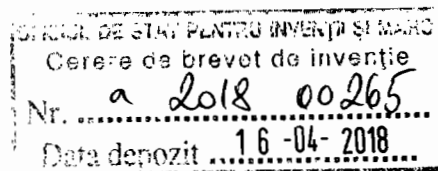
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acoperirilor de hidroxiapatită pe substraturi metalice. Procedeu conform invenției constă în depunerea catodică de hidroxiapatită pe un substrat metalic, prin precipitare, în care unul dintre precursori este prezent inițial în celula de electroliză, al doilea precursor va fi eliberat progresiv, prin picurare, timp de 1...4 h, concomitent aplicării unui potențial electrochimic constant de -1,5 V

și încălzirii la temperatura de 80...90°C, rezultând o acoperire de hidroxiapatită uniformă de agregate semi-sferice formate din cristale micrometrice aciculare dispuse radial.

Revendicări: 3
Figuri: 1





**PROCEDEU PENTRU DEPURARE CATODICĂ A HIDROXIAPATITEI
PE SUBSTRAT METALIC, CU ELIBERARE CONTROLATĂ A UNUIA DINTRE
PRECURSORI**

Alexandra Ioana Bucur, Bogdan-Ovidiu Țăranu

Invenția se referă la un procedeu de depunere catodică de hidroxiapatită pe substrat metalic în condițiile în care **doar unul dintre precursori este prezent inițial în celula de electroliză, iar al doilea precursor este eliberat progresiv, prin picurare, concomitent cu aplicarea unui potențial electrochimic și încălzire.**

Procesul de depunere electrochimică se poate realiza folosind fie metoda anodică, fie cea catodică, dintre care a doua este preferată în cazul obținerii de acoperiri de hidroxiapatită pe diferite substraturi metalice datorită unui număr de avantaje [T. Miyazaki, M. Kawashita, “Electrochemical deposition of hydroxyapatite and its biomedical applications”, în *Hydroxyapatite coatings for biomedical applications*, Ed. CRC Press Boca Raton (2013), Editor S. Zhang, pg 31-53]. Procedeu standard de depunere catodică din soluție a hidroxiapatitei pe substrat metalic constă în utilizarea unei soluții de electrolit obținută prin amestecarea celor doi precursori (o sare de calciu și o sare cu fosfor, în general), introducerea soluției în celula de electroliză și aplicarea unui potențial electrochimic în vederea depunerii de hidroxiapatită pe electrodul de lucru constituit din metalul de interes [W. Ye, X.-X. Wang, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4062–4065]. Dintre tipurile de substraturi metalice utilizabile pentru depunere de hidroxiapatită se amintesc: titanul și aliaje ale acestuia, oțel inoxidabil, aliaje cu magneziu, cupru etc. [D. Liu, K. Savino, M. Z. Yates, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 3975-3986; S. Magesh, S. Suwas, B. Subramanian, G. Manivasagam, *Surf. Coat. Technol.* 309 (2017) 840-848]. Datorită faptului că, odată cu amestecarea soluțiilor celor doi precursori pentru a se obține soluția de electrolit, are loc precipitarea în soluție a unei faze precursoare a hidroxiapatitei, amorfă sau slab cristalină, metoda are ca și dezavantaj consumarea rapidă a ionilor prezenți în soluție cu formarea de aglomerări de hidroxiapatită. Un alt dezavantaj îl constituie scăderea inițială a pH-ului soluției într-un ritm accelerat, până la un nivel la care poate apărea drept

consecință obținerea unei faze secundare, unică sau co-existentă, constând din fosfat dicalcic [M. S. Djošić, M. Mitrić, V. B. Mišković-Stanković, *J. Serb. Chem. Soc.* 80(2) (2015) 237–251] și depunerea acesteia pe substrat. Între speciile ionice prezente inițial în soluție au loc interacțiuni chimice având drept rezultat formarea de specii neutre din punct de vedere electric, cu consecințe asupra conductivității ionice și interacțiunilor electrostatice.

Ca și alternativă la procedeul standard, invenția se referă la un procedeu de electrodepunere a hidroxiapatitei pe suport de metal, care înlocuiește utilizarea soluției de electrolit conținând ambii precursori. **Se pornește de la un singur precursor, introdus sub formă de soluție apoasă în celula de electroliză, al doilea precursor urmând a fi eliberat progresiv (tot sub forma unei soluții apoase) prin picurare, concomitent cu aplicarea unui potențial electrochimic și încălzirea soluției.** Scopul invenției este acela de a îmbunătăți controlul asupra gradului de uniformitate și puritate al depunerii, precum și asupra uniformității morfologice și dimensionale a cristalelor.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este asigurarea unui nivel cât mai constant, pe o durată cât mai mare a procesului electrochimic, al cantității de ioni de calciu, respectiv ioni de fosfor, la nivelul soluției de electrolit, necesari obținerii unei depuneri uniforme de hidroxiapatită. O altă problemă abordată este reprezentată de reducerea vitezei de scădere a pH-ului în timpul precipitării hidroxiapatitei, fenomen care poate direcționa sinteza către obținerea unei depuneri de fosfat dicalcic [D. J. Blackwood, K. H. W. Seah, *Mater. Sci. Eng. C.* 29 (2009) 1233–1238] sau amestec bifazic de hidroxiapatită și fosfat dicalcic.

Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

- procedeul propus, în care al doilea precursor este adăugat treptat, simultan cu aplicarea unui potențial electrochimic, îmbunătățește controlul asupra proprietăților morfo-structurale, dimensionale și de uniformitate ale depunerilor de hidroxiapatită

- conduce la direcționarea moleculelor de hidroxiapatită, imediat ce sunt produse, către suprafața electrodului de lucru, evitându-se astfel aglomerarea și concentrarea acestora într-o zonă restrânsă a substratului sau a soluției de electrolit
- se evită atingerea unei concentrații prea mari a moleculelor de hidroxiapatită în soluție, fapt care ar putea încetini/împiedica precipitarea
- aplicarea acestui procedeu reduce nucleația la nivelul soluției de electrolit, facilitând astfel creșterea în dimensiuni a cristalelor și îmbunătățirea morfologiei acestora.
- conducția ionică se realizează mai eficient, deoarece ionii rezultați în urma disocierii moleculelor precursorului din celula de electroliză nu sunt neutralizați rapid prin precipitarea hidroxiapatitei

Se prezintă în continuare două exemple de realizare a invenției referitor la obținerea de depuneri de hidroxiapatită pe substrat metalic prin precipitare concomitent cu aplicarea unui potențial electric.

Exemplul 1. Pe substrat de titan:

- a. Ansamblul electrochimic este alcătuit dintr-o celulă de electroliză din sticlă, prevăzută cu manta de încălzire conectată la un termostat și 3 electrozi conectați la un potențostat. Electrodele de lucru constă în discul de titan pe care urmează să se realizeze depunerea, introdus într-un suport, care are rolul de a asigura contactul electric al acestuia cu potențostatul. Contra-electrodul este reprezentat de o placă de platină, iar ca referință se folosește electrodul de Ag/AgCl (sat. KCl).
- b. Substratul de titan, sub forma unui disc cu diametrul de 1 cm, este pregătit în vederea depunerii prin polizare cu hârtie abrazivă de diferite granulații și lustruire cu pâslă în prezență de suspensie de alumina. Apoi se spală cu soluție de detergent și se clătește cu apă bidistilată, după care se ultrasonează în amestec acetonă-etanol 1:1 timp de 30 minute și se păstrează în această soluție până la utilizare. Înaintea utilizării, discul se spală cu apă bidistilată și se usucă prin tamponare cu hârtie de laborator.
- c. Se prepară soluții de concentrație 1.75 mM azotat de calciu și 1.05 mM fosfat de diamoniu.
- d. Se vor lua în lucru cantități din aceste soluții astfel încât să se păstreze un raport molar de 10:6 între ionii de Ca și P.

- e. Soluția de fosfat de diamoniu se introduce în celula de electroliză preîncălzită, și se pornește agitarea magnetică.
- f. Se aduce soluția de fosfat de diamoniu la temperatura de 80°C.
- g. Se aplică potențialul electrochimic de -1.5V și se începe picurarea soluției de azotat de calciu, care a fost anterior introdusă într-o biuretă cu robinet. Potențialul se menține constant pe durata a 4h.
- h. După scurgerea timpului alocat și răcirea soluției, placuța de titan cu depunerea de hidroxiapatită se extrage, se spală cu apă bidistilată și se usucă în aer la temperatura camerei.

Pentru confirmarea unicității și cristalinității fazei prezente la nivelul depunerii s-a utilizat difracția de raze x la temperatură ambiantă, spectrul probei obținute fiind unul caracteristic structurii apatitice cu simetrie hexagonală de tip P63m. Imaginile obținute cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj și microscopiei de forță atomică au evidențiat prezența uniformă de cristale aciculare dispuse sub formă semisferică, cu dimensiuni de ordinul a câțiva micrometri.

Exemplul 2. Pe substrat de cupru:

Procedul se desfășoară în condiții identice ca la exemplul 1. Difracția de raze x a confirmat formarea de hidroxiapatită ca fază unică prezentă la nivelul depunerii, iar imaginile de microscopie electronică au arătat prezența unei depuneri uniforme de agregate semisferice formate din cristale micrometrice aciculare dispuse radial.

REVENDICĂRI

1. **Procedeu de depunere catodică de hidroxiapatită pe substrat metalic, caracterizat prin aceea că doar unul dintre precursori este prezent inițial în celula de electroliză, iar al doilea precursor este eliberat progresiv, prin picurare, concomitent cu aplicarea unui potențial electrochimic și încălzire.**

2. **Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că se realizează la o temperatură cuprinsă în intervalul 80-90°C, iar aplicarea potențialului electrochimic se realizează constant pentru perioade de timp cuprinse între 1 și 4 ore.**

3. **Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că picurarea soluției celui de-al doilea precursor se realizează pe durate de timp cuprinse între 1 și 4 ore.**

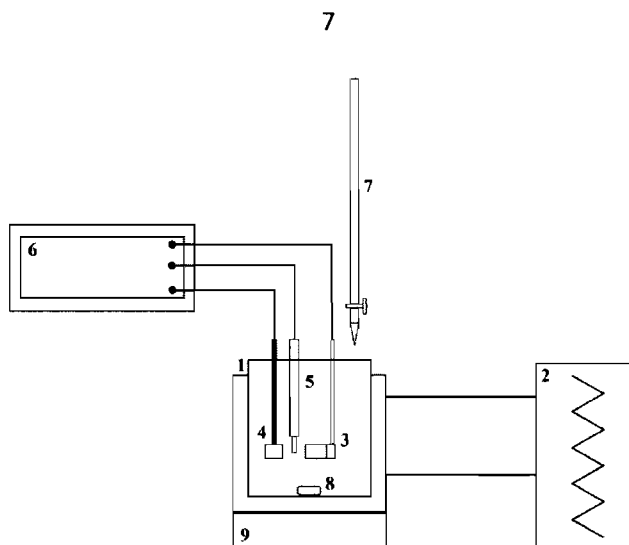


Figura 1. Ansamblul electrochimic utilizat pentru realizarea depunerii de hidroxiapatită