



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00265**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/07/2023** BOPI nr. **7/2023**

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

(73) Titular:  
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 101603195 (B); CN 101485901 (A);  
D. LIU, K. SAVINO, M. Z. YATES,  
"COATING OF HYDROXYAPATITE FILMS  
ON METAL SUBSTRATES BY SEEDED  
HYDROTHERMAL DEPOSITION",  
SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY,  
VOL. 2015, PP. 3975-3986, 2011**

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



# RO 133673 B1

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

5           Este cunoscută din brevetul **CN 101603195 (B)** o metodă electrochimică pentru  
6           prepararea unui strat de acoperire cu hidroxiapatită dopată cu stronțiu pe suprafața titanului  
7           metalic, care cuprinde următoarele etape: prepararea electrolitului care conține compo-  
8           nentele hidroxiapatitei dopate cu stronțiu; adăugarea electrolitului într-un recipient prevăzut  
9           cu un sistem de încălzire cu temperatură constantă, între 37...90°C și apoi menținerea con-  
10          stantă a temperaturii; folosind platina ca anod, o matrice metalică de titan catod și scufun-  
11          darea anodului și catodul în electrolit, la o tensiune directă între cei doi electrozi este între  
12          2,5...3,5 V, iar hidroxiapatită dopată cu stronțiu a electrolitului este cristalizată pe suprafața  
13          matricei metalice de titan; depunerea are loc timp de 30 până la 180 min; urmată de scoate-  
14          rea matricei metalice de titan, spălarea matricei metalice de titan, îndepărtarea electrolitului  
15          atașat la suprafața și uscarea matricei metalice de titan.

16          De asemenea, este cunoscută din cererea de brevet **CN 101485901 (A)** o metodă  
17          de preparare a unui strat compozit antibacterian hidroxiapatita/nano-argint prin depunere  
18          electrochimică în impuls prin utilizarea unei săruri de calciu, sub formă de fosfat, azotat de  
19          argint și o cantitate adecvată de agent de coordonare pentru a prepara electrolit cu o  
20          anumită concentrație și valoare pH.

21          Din articolul [**“Coating of hydroxyapatite films on metal substrates by seeded  
22          hydrothermal deposition”- D. Liu K. Savino, M. Z. Yates, Surf Coat. Technol. 205 (2011)  
23          3975-3986**] este cunoscută o metodă hidrotermală de depunere a hidroxiapatitei pe diferite  
24          substraturi metalice, morfologia suprafeței și microstructura acoperirilor HAP poate fi reglată  
25          prin varierea temperaturii de reacție, pH-ul soluției, raportul molar calciu-fosfor în soluția  
26          inițială.

27          Procesul de depunere electrochimică se poate realiza folosind fie metoda anodică,  
28          fie cea catodică, dintre care a doua este preferată în cazul obținerii de acoperiri de  
29          hidroxiapatită pe diferite substraturi metalice datorită unui număr de avantaje [**T. Miyazaki,  
30          M. Kawashita, "Electrochemical deposition of hydroxyapatite and its biomedical  
31          applications", în Hydroxyapatite coatings for biomedical applications, Ed. CRC Press  
32          Boca Raton (2013), Editor S. Zhang, p. 31-53**]. Procedeu standard de depunere catodică  
33          din soluție a hidroxiapatitei pe substrat metalic constă în utilizarea unei soluții de electrolit  
34          obținută prin amestecarea celor doi precursori (o sare de calciu și o sare cu fosfor, în  
35          general), introducerea soluției în celula de electroliză și aplicarea unui potențial electrochimic  
36          în vederea depunerii de hidroxiapatită pe electrodul de lucru constituit din metalul de interes  
37          [**W. Ye, X.-X. Wang, Mater. Lett. 61 (2007) 4062-1065**]. Dintre tipurile de substraturi  
38          metalice utilizabile pentru depunere de hidroxiapatită se amintesc: titanul și aliaje ale  
39          acestuia, oțel inoxidabil, aliaje cu magneziu, cupru etc. [**S. Magesh, S. Suwas, B.  
40          Subramanian, G. Manivasagam, Surf Coat. Technol., 309, (2017), 840-848**]. Datorită  
41          faptului că, odată cu amestecarea soluțiilor celor doi precursori pentru a se obține soluția de  
42          electrolit, are loc precipitarea în soluție a unei faze precursoare a hidroxiapatitei, amorfă sau  
43          slab cristalină, metoda are ca și dezavantaj consumarea rapidă a ionilor prezenți în soluție  
44          cu formarea de aglomerări de hidroxiapatită. Un alt dezavantaj îl constituie scăderea inițială  
45          a pH-ului soluției într-un ritm accelerat, până la un nivel la care poate apărea drept  
46          consecință obținerea unei faze secundare, unică sau co-existentă, constând din fosfat

dicalcic [M. S. Djosic, M. Mitric, V. B. Miskovic-Stankovic, J. Šerb. Chem. Soc., 80(2), (2015), pag. 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 conducției ionice și interacțiunilor electrostatice.	1 3
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.	5 7 9 11
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.	13 15
Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:	17
- 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;	19
- 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;	21 23
- se evită atingerea unei concentrații prea mari a moleculelor de hidroxiapatită în soluție, fapt care ar putea încetini/împiedica precipitarea;	25
- aplicarea acestui procedeu reduce nucleația la nivelul soluției de electrolit, facilitând astfel creșterea în dimensiuni a cristalelor și îmbunătățirea morfologiei acestora;	27
- 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.	29
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.	31 33
<b>Exemplul 1.</b> 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 potențiostat. Electroful 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 potențiostatul. Contra-electrodul este reprezentat de o placă de platină, iar ca referință se folosește electroful de Ag/AgCl (sat. KCl).	35 37 39
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 alumină. 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 min 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.	41 43 45
c. Se prepară soluții de concentrație 1,75 mM azotat de calciu și 1,05 mM fosfat de diamoniu.	47

# RO 133673 B1

1 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.

3 e. Soluția de fosfat de diamoniu se introduce în celula de electroliză preîncălzită, și  
se pornește agitarea magnetică;

5 f. Se aduce soluția de fosfat de diamoniu la temperatura de 80°C. g;

7 g. Se aplică potențialul electrochimic de -1,5 V 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 4 h.

9 h. După scurgerea timpului alocat și răcirea soluției, plăcuța de titan cu depunerea  
de hidroxiapatită se extrage, se spală cu apă bidistilată și se usucă în aer la temperatura  
11 camerei.

Pentru confirmarea unicității și cristalinității fazei prezente la nivelul depunerii s-a  
13 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  
15 ajutorul microscopiei electronice de baleiaj și microscopiei de forță atomică au evidențiat  
prezența uniformă de cristale aciculare dispuse sub formă semisferică, cu dimensiuni de  
17 ordinul a câțiva micrometri.

## **Exemplul 2.** Pe substrat de cupru:

19 Procedeu 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  
21 de microscopie electronică au arătat prezența unei depuneri uniforme de agregate  
semisferice formate din cristale micrometrice aciculare dispuse radial.

# RO 133673 B1

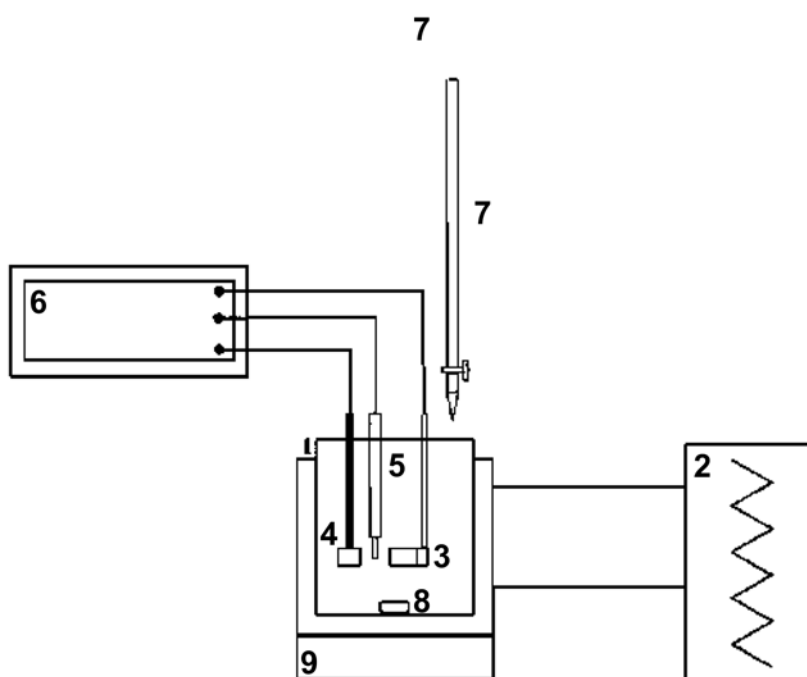
## Revendicări

- |  |        |
|--|--------|
|  | 1      |
| 1. Procedeu de depunere catodică de hidroxiapatită pe substrat metalic în prezență de precursori, <b>caracterizat prin aceea că</b> , 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. | 3<br>5 |
| 2. Procedeu conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> , are loc la o temperatură cuprinsă în intervalul 80...90°C, iar aplicarea potențialului electrochimic de -1,5 V se realizează constant pentru perioade de timp cuprinse între 1 și 4 h.   | 7<br>9 |
| 3. Procedeu conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> , picurarea soluției celui de-al doilea precursor se realizează pe durate de timp cuprinse între 1 și 4 h.   | 11     |

(51) Int.Cl.

**C25D 9/04** (2006.01);

**C25D 11/26** (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 279/2023