



**UNIVERSITATEA “DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI  
FACULTATEA DE ȘTIINȚE ȘI MEDIU  
DEPARTAMENTUL DE CHIMIE, FIZICĂ ȘI MEDIU**

**DOMENIUL DE DOCTORAT  
INGINERIE INDUSTRIALĂ**

**STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND  
OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA  
UNOR ACOPERIRI NANOSTRUCTURATE  
BIOCOMPATIBILE**

- Rezumatul tezei de doctorat -

Coordonator științific,  
Prof. univ. dr. fiz. **Constantin GHEORGHIȘ**

Doctorand,  
Fiz. **Alina-Mihaela CANTARAGIU**

**GALAȚI -2011-**

În perioada **1 octombrie 2006 – 1 octombrie 2011**, prin intermediul Programului de pregătire universitară avansată doctoranda a efectuat studiile doctorale în cadrul Catedrei de Organe de Mașini și Grafică (Facultatea de Mecanică), respectiv Departamentul de Chimie, Fizică și Mediu (Facultatea de Științe și Mediu). De asemenea, la partea experimentală a tezei de față s-au adus contribuții în urma efectuării unor măsurători și analize specifice (profilometrie 3D, microscopie electronică, voltametrie ciclică, difractometrie de radiații X etc.).

Cercetările desfășurate și rezultatele experimentale obținute privind acoperirile nanostructurate biocompatibile și care au condus la elaborarea prezentei teze sunt produsul unor fructuoase colaborări derulate cu următoarele Centre Universitare:

În perioada **1 iunie – 1 octombrie 2007**, doctoranda a beneficiat de o bursă de cercetare în cadrul programului Erasmus-Socrates, gazdă fiind **Facultatea de Fizică și Electrochimie, Universitatea Tehnică din Dresden, Germania**, sub îndrumarea științifică a domnului Prof.dr. Andreas BUND. Cercetările au fost, de asemenea, sprijinite financiar și prin intermediul proiectului „Deutsche Forschungsgemeinschaft” BU 1200/10-1 și 1200/14-1 (2007), în calitate de membru.

În perioada **1 martie – 1 aprilie 2009**, prin reușita proiectului de cercetare propus, intitulat „Bio-interfaces study of cell adhesion on the Hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> Stainless Steel 316–nanocomposite coatings”, a fost posibilă desfășurarea unui stagiu de cercetare științifică, bucurându-se de sprijin financiar european în cadrul programului științific „Short Term Scientific Mission (STSM) within the COST” (COST-STSM-D33-04478). Doctoranda a beneficiat de oportunitatea de a realiza o cercetare științifică de nivel înalt în domeniul tezei la **Facultatea de Chimie, Ingineria Materialelor și Inginerie Chimică, Universitatea Politehnică „Giulio Natta” din Milano, Italia**, sub îndrumarea științifică a domnului Prof.dr. Luca MAGAGNIN și doamnei Dr.chim. Paula COJOCARU.

ROMÂNIA  
MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI  
UNIVERSITATEA DUNĂREA DE JOS DIN GALAȚI

Strada Domnească nr. 47, cod poștal 800008  
Galați, România  
E-mail: rectorat@ugal.ro



Tel.: (+4) 0336-130.109; 0336-130.108; 336-130.104  
Fax: (+4) 0236 - 461.353  
www.ugal.ro

C7454/2.07.2011

C ă t r e

Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați vă face cunoscut că în data de \_\_\_\_\_, ora \_\_\_\_\_, în \_\_\_\_\_, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: "STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR ACOPERIRI NANOSTRUCTURATE BIOCOMPATIBILE", elaborată de domnul/doamna fiz. CANTARAGIU ALINA-MIHAELA, în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - Inginerie industrială.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

<b><u>Președinte:</u></b>	<b><u>Prof.univ.dr.ing. Puiu-Lucian GEORGESCU</u></b> Decan – Facultatea de Științe Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
<b><u>Conducător de doctorat:</u></b>	<b><u>Prof.univ.dr.fiz. Constantin GHEORGHIES</u></b> Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
<b><u>Referent 1:</u></b>	<b><u>Prof.univ.dr.ing. Leandru-Gheorghe BUJOREANU</u></b> Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași
<b><u>Referent 2:</u></b>	<b><u>Prof.univ.dr.fiz. Dumitru LUCA</u></b> Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași
<b><u>Referent 3:</u></b>	<b><u>Prof.univ.dr.ing. Cătălin FETECĂU</u></b> Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
<b><u>Referent 4:</u></b>	<b><u>Prof.univ.dr.chim. Geta CĂRĂC</u></b> Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa Universității, str. Domnească nr. 47, 800008 - Galați, Fax - 0236 / 461353.

RECTOR,

Prof.dr.ing. Viorel MÎNZU



SECRETAR DOCTORAT,

Ing. Luiza AXINTE

## MULȚUMIRI

Lucrarea de față este rodul muncii desfășurată în țară și străinătate, această perioadă contribuind decisiv la formarea profesională, dar și spirituală a doctorandei. Prin sacrificii, perseverență și speranță a fost posibilă finalizarea acestei teze, conducând la satisfacții și momente de bucurie. Este de datoria autoarei să mulțumească persoanelor care au ajutat-o și i-au fost alături de-a lungul perioadei de pregătire și elaborare a acestei teze.

Doctoranda mulțumește conducătorului său de doctorat, domnului *Prof. Dr. Fiz. Constantin GHEORGHIȚEȘ*, pentru competența, înțelegerea, răbdarea și îndrumarea înțeleaptă pe care le-a oferit de-a lungul coordonării activității științifice desfășurate la elaborarea acestei teze. Prin profesionalismul și tehnica domniei sale, prin criticile constructive, precum și prin intermediul perspectivelor de studiu și cercetare științifică de-a lungul stagiului de pregătire doctorală a contribuit în mod semnificativ la reușita acestei lucrări științifice. În urma colaborării intense cu doamna *Prof. Dr. Chim. Geta CĂRĂC*, domnia sa a oferit autoarei perspective de formare profesională, aprofundare a cunoștințelor din domeniul de cercetare și afirmare (publicarea unui număr important de lucrări, comunicate) prin intermediul unor burse de cercetare științifică la importante Centre Universitare Europene.

Recunoștința este exprimată față de domnul *Prof. Dr. Andreas BUND*, doamna *Dr. Fiz. Adriana ISPAS* și domnul *Dr. Denny Thiemiğ* (Facultatea de Fizică și Electrochimie, Universitatea Tehnică din Dresden, Germania) pentru susținerea, încrederea, profesionalismul acordate, precum și libertatea de acțiune în scopul îndeplinirii obiectivelor realizării tezei de doctorat.

Doctoranda își exprimă gratitudinea față de domnul *Prof. Assoc. Dr. Luca MAGAGNIN* și doamna *Dr. Chim. Paula COJOCARU*, (Facultatea de Chimie, Ingineria Materialelor și Inginerie Chimică, Universitatea Politehnică „Giulio Natta” din Milano, Italia) pentru bunăvoința, optimismul, profesionalismul de care au dat dovadă, îndeplinind obiectivele propuse și permițând finalizarea tezei de doctorat.

Pentru sfaturi și oferirea de informații tehnice prețioase, răbdare și profesionalism, autoarea este recunoscătoare doamnei *Prof. Dr. Ing. Lorena DELÉANU*, de la Facultatea de Mecanică – Catedra Organe de Mașini. Rezultatele colaborării în domeniul tezei de doctorat s-au fructificat în două publicații recunoscute ISI, care au adus informații prețioase la completarea și finalizarea tezei.

Începutul cercetării științifice a autoarei a stat sub atenta îndrumare a doamnei *Prof. Dr. Fiz. Dana-Ortansa DOROHOI* (Facultatea de Fizică, Universitatea „Al. I. Cuza” din Iași), autoarea fiindu-i profund recunoscătoare. Considerând că autoarea are toate abilitățile (conștiinciozitate, rigurozitate, seriozitate, sârguință) și acribia necesare unei ample cercetări științifice, care să îi dezvolte orizonturile în domeniul ingineriei industriale, doamna *Prof. Dana-Ortansa DOROHOI* a recomandat-o conducătorului său de doctorat, domnului *Prof. Dr. fiz. Constantin GHEORGHIȚEȘ* de la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați.

Domnilor profesori universitari *Leandru-Gheorghe BUJOREANU*, *Dumitru LUCA* și *Cătălin FETEȚĂU* doctoranda aduce cele mai calde mulțumiri pentru bunăvoința de a accepta să facă parte din Comisia de analiză a tezei și pentru efortul depus la elaborarea referatelor de apreciere.

Autoarea mulțumește în mod deosebit, pentru discuțiile tehnice și îndrumări doamnei *Prof. Dr. Chim. Viorica MUȘAT*, domnului *Prof. Dr. Ing. Liviu PALAȘGHIAN* de la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați. Doctoranda mulțumește conducerii *Departamentului de Chimie, Fizică și Mediu, membrilor Colectivului de Fizică, Facultatea de Științe și Mediu*, pentru sfaturi tehnice competente și sprijin acordat în realizarea unor teste experimentale.

În final, autoarea mulțumește *familiei* pentru dragoste, înțelegere, sacrificiu, sprijin moral, răbdare, devotament și prietenie, contribuind la un climat familial plăcut, plin de căldură sufletească necesare finalizării acestei activități și cărora le dedică această lucrare.

## CUPRINS

	<i>Reumat</i>	<i>Teză</i>
<b>CUPRINS</b> .....	5	4
<b>LISTA SIMBOLURILOR, ABREVIERILOR și A ALTOR EXPRESII</b> .....	-	8
<b>LISTA FIGURILOR</b> .....	-	11
<b>LISTA TABELELOR</b> .....	-	17
<b>INTRODUCERE</b> .....	9	19
Obiectivele tezei.....	9	20
Structura tezei.....	10	21
Bibliografie – Introducere.....	-	22
<b>VALORIFICAREA REZULTATELOR OBȚINUTE ÎN TEZĂ</b> .....	10	24
<b>STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND ACOPERIRILE NANOSTRUCTURATE BIOCOMPATIBILE</b> .....	11	25
Capitolul 1. <b>MATERIALE NANOSTRUCTURATE BIOCOMPATIBILE</b> .....	11	26
1.1. Materiale nanostructurate.....	-	26
1.1.1. Definiția materialelor compozite nanostructurate.....	11	26
1.1.2. Clasificarea materialelor compozite nanostructurate.....	-	27
1.1.3. Domenii de aplicație ale materialelor compozite nanostructurate.....	-	29
1.2. Bio-materiale și biocompatibilitate.....	11	29
1.2.1. Definiția biomaterialelor.....	-	29
1.2.2. Rolul biomaterialelor.....	-	31
1.2.3. Clasificarea biomaterialelor.....	11	32
1.2.4. Proprietățile biomaterialelor.....	-	34
1.2.5. Cerințe de biocompatibilitate ale materialelor.....	11	41
1.2.6. Biofuncționalitate și biocompatibilitate.....	-	42
1.2.7. Teste de biocompatibilitate.....	-	42
1.3. Constituenți cu proprietăți de biocompatibilitate.....	12	44
1.3.1. Hidroxiapatita.....	12	44
1.3.2. Dioxidul de titan.....	12	47
1.3.3. Oțelul inoxidabil 316L.....	12	49
1.3.4. Argintul.....	12	51
1.3.5. Fierul.....	12	52
1.3.6. Medii biologice artificiale.....	13	52
1.3.7. Biofilmele.....	-	53
1.4. Etica biomaterialelor.....	-	54
1.4.1. Cerințe de performanță impuse biomaterialelor.....	-	54
1.4.2. Considerente etice cu relevanță în știința biomaterialelor.....	-	55

1.4.3.	Cadrul legal.....	-	55
1.4.4.	Stabilirea protocoalelor de experimentare.....	-	55
1.4.5.	Evaluarea biocompatibilității materialelor.....	-	57
1.5.	Concluzii – Capitolul 1.....	13	57
1.6.	Bibliografie – Capitolul 1.....	-	58
	<b>Capitolul 2. ELECTROCODEPUNEREA UNOR ACOPERIRI NANOSTRUCTURATE BIOCOMPATIBILE.....</b>	<b>13</b>	<b>65</b>
2.1.	Introducere.....	-	65
2.2.	Procesul de electrocodepunere a acoperirilor nanocompozite.....	13	65
2.3.	Dispersii coloidale.....	-	66
2.4.	Stabilitatea disperiei coloidale.....	13	67
2.5.	Modele și mecanisme de electrocodepunere.....	14	68
	2.5.1. Modelul Guglielmi.....	14	68
	2.5.2. Modelul Lee și Talbot.....	14	69
	2.5.3. Modelul Celis.....	14	70
2.6.	Influența parametrilor de proces.....	15	71
	2.6.1. Geometria electrozilor.....	-	71
	2.6.2. Hidrodinamica sistemului.....	-	71
	2.6.3. Proprietățile băii electrolitice.....	15	71
2.7.	Concluzii – Capitolul 2.....	15	72
2.7.	Bibliografie – Capitolul 2.....	-	72
	<b>ASPECTE EXPERIMENTALE. CONTRIBUȚII PROPRII.....</b>	<b>16</b>	<b>76</b>
	<b>Capitolul 3. REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA ACOPERIRILOR NANOSTRUCTURATE BIOCOMPATIBILE DE TIPUL ZnFe-HAp.....</b>	<b>16</b>	<b>77</b>
3.1.	Introducere.....	-	77
3.2.	Materiale precursoare și echipamente necesare.....	16	77
	3.2.1. Materialul-suport.....	-	77
	3.2.2. Pregătirea materialului-suport pentru procesul de acoperire.....	-	77
	3.2.3. Reactivi chimici pentru obținerea acoperirilor nanostructurate de tipul ZnFe- HAp.....	-	80
	3.2.4. Echipamente necesare.....	-	80
	3.2.5. Hidroxiapatita. Obținere și caracterizare.....	16	81
3.3.	Obținerea acoperirilor nanostructurate biocompatibile.....	20	87
3.4.	Caracterizarea aliajelor de ZnFe și influența parametrilor de proces.....	21	89
	3.4.1. Influența densității de curent și a pH-ului asupra aliajelor ZnFe.....	21	89
	3.4.2. Influența densității de curent și a temperaturii asupra aliajelor ZnFe.....	23	98
	3.4.3. Influența compoziției chimice a electrolitului asupra morfologiei aliajelor ZnFe.....	26	105

3.4.4.	Influența densității de curent asupra morfologiei aliajelor ZnFe.....	27	108
3.4.5.	Influența temperaturii electrolitului asupra morfologiei aliajelor ZnFe.....	28	109
3.5.	Caracterizarea acoperirilor nanostructurate biocompatibile de tipul ZnFe-HAp și influența parametrilor de proces.....	28	110
3.5.1.	Caracterizarea morfologică a acoperirilor nanostructurate de tipul ZnFe-HAp.....	28	111
3.5.2.	Caracterizarea structurii interne a aliajelor ZnFe și acoperirilor nanostructurate de tipul ZnFe-HAp.....	29	113
3.5.3.	Efectul încorporării nanoparticulelor de HAp asupra acoperirilor nanostructurate de tipul ZnFe-HAp.....	29	115
3.5.4.	Caracterizarea microdunității acoperirilor nanostructurate de ZnFe-HAp.....	30	118
3.5.5.	Studiul electrochimic al acoperirilor nanostructurate de tipul ZnFe-HAp.....	31	118
3.6.	Concluzii – Capitolul 3.....	31	121
3.7.	Bibliografie – Capitolul 3.....	-	122
	Capitolul 4. <b>REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA ACOPERIRILOR NANOSTRUCTURATE BIOCOMPATIBILE DE TIPUL TiO<sub>2</sub>-HAp</b> .....		125
4.1.	Introducere.....	-	125
4.2.	Materiale precursorare.....	-	126
4.2.1.	Materialul-suport.....	-	126
4.2.2.	Reactivi chimici.....	-	126
4.2.3.	Soluția biologică artificială pentru simularea biocompatibilității.....	32	127
4.3.	Pregătirea materialului-suport pentru acoperiri.....	32	128
4.4.	Echipamente necesare.....	-	129
4.5.	Obținerea electro-foretică a acoperirilor nanostructurate de tipul TiO <sub>2</sub> .....	33	130
4.6.	Caracterizarea acoperirilor nanostructurate biocompatibile de tipul TiO <sub>2</sub> -HAp.....	34	131
4.6.1.	Caracterizarea topo-morfologică a acoperirilor de TiO <sub>2</sub> .....	34	131
4.6.2.	Caracterizarea structurii fine a acoperirilor de TiO <sub>2</sub> .....	35	136
4.6.3.	Studiul proprietăților de biocompatibilitate ale acoperirilor de TiO <sub>2</sub> .....	35	136
4.6.4.	Analiza chimică calitativă a biofilmului TiO <sub>2</sub> -HAp.....	36	138
4.7.	Evaluarea statistică a calității acoperirilor nanostructurate de TiO <sub>2</sub> .....	36	138
4.7.1.	Introducere.....	-	139
4.7.2.	Parametrii de amplitudine ai topografiei suprafeței.....	36	139
4.7.3.	Parametrii profilului 3D al suprafeței.....	37	150
4.7.4.	Concluziile studiului statistic al calității acoperirilor.....	-	156
4.8.	Concluzii – Capitolul 4.....	38	156
4.9.	Bibliografie – Capitolul 4.....	-	157
	Capitolul 5. <b>REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA ACOPERIRILOR NANOSTRUCTURATE DE TIPUL Ag-TiO<sub>2</sub></b> .....		160
5.1.	Introducere.....	-	160

5.2.	Materiale precuroare.....	38	160
5.2.1.	Materialul-suport.....	-	160
5.2.2.	Reactivi chimici.....	-	160
5.3.	Pregătirea materialului-suport pentru procesul de electrocodepunere.....	38	161
5.4.	Echipeamente necesare.....	-	161
5.5.	Electrocodepunerea nanocompozitelor de tipul Ag-TiO <sub>2</sub> .....	39	162
5.6.	Caracterizarea acoperirilor nanostructurate biocompatibile de tipul Ag-TiO <sub>2</sub> .....	40	163
5.6.1.	Caracterizarea topo-morfologică a acoperirilor nanostructurate de tipul Ag-TiO <sub>2</sub> .....	40	164
5.6.2.	Analiza chimică cantitativă a acoperirilor nanostructurate de tipul Ag-TiO <sub>2</sub> .....	40	167
5.6.3.	Caracterizarea stucturii fine a acoperirilor nanostructurate de tipul Ag-TiO <sub>2</sub> .....	41	168
5.7.	Concluzii – Capitolul 5.....	41	169
5.8.	Bibliografie – Capitolul 5.....	-	170
	Capitolul 6. <b>CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE</b> .....	41	171
6.1.	Concluzii finale și contribuții personale.....	41	171
6.2.	Direcții viitoare de cercetare.....	45	175
	<b>BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ</b> .....	45	-
	<b>ANEXĂ</b> .....	-	176
	<b>CURRICULUM VITAE</b> .....	-	i
	<b>LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PERSONALE PUBLICATE ȘI/SAU COMUNICATE</b> .....	-	v



## INTRODUCERE

Biomaterialele au căpătat mare interes în cadrul cercetării științifice de-a lungul ultimelor decenii, datorită utilizării lor ca materiale de înlocuire a diferitelor părți sau chiar organe ale corpului. Metalele sunt implantate în corpul uman și folosite în principal în ortopedie, iar degradarea acestora prin uzură și coroziune trebuie să fie neglijabilă, astfel încât acestea să poată fi utilizate în diverse aplicații.

Materialele compozite ce constau din particule metalice nano-metrice, ceramice și materiale organice într-o matrice metalică reprezintă candidați cu potențial pentru materiale noi datorită numeroaselor sale proprietăți. În procesul de obținere a acoperirilor nanostructurate biocompatibile, s-au selectat precursori (pe bază de fosfați de calciu, nanoparticule de dioxid de titan și argint) care intră în constituirea unor materiale nanocompozite cu matrice metalică (aliaj). În continuare, se prezintă succint aceste trei sisteme de materiale și motivația alegerii acestora.

Fosfații de calciu reprezintă o clasă de minerale ce conțin ioni de calciu ( $\text{Ca}^{2+}$ ), orto-fosfați ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), piro-fosfați ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) și uneori ioni de hidrogen sau gruparea hidroxil ( $\text{OH}^-$ ). Fosfații de calciu se regăsesc, în procente diferite, în țesuturile osoase și smalțul dinților. Hidroxiapatita (HAp) este un mineral de fosfat de calciu și are formula chimică  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Mult timp, argintul a fost cunoscut pentru proprietățile sale de toxicitate puternică pentru o gamă largă de micro-organisme; de aceea, compușii pe bază de argint au fost utilizați, pe scară largă, în multe aplicații bactericide. Compușii pe bază de argint au fost, de asemenea, utilizați în domeniul medical pentru tratarea arsurilor și a numeroaselor infecții.

În ceea ce privește oțelurile cu proprietăți excelente (rezistență la coroziune în mediile fiziologice), cele inoxidabile austenitice cu conținut minim de nichel satisfac valorile minime ale tuturor caracteristicilor și proprietăților impuse de către Organizația Internațională de Standardizare. Se cunoaște faptul că un implant metalic, a cărui concentrație extrem de redusă de nichel în compoziția oțelului inoxidabil, poate produce reacții alergice asupra organismului uman. Aceste aliaje au dovedit până acum caracteristici interesante cum ar fi, rezistență mecanică, rezistență la diferitele forme ale coroziunii, rezistență suprafeței la uzură.

## OBIECTIVELE TEZEI

În primele două capitole, s-a urmărit realizarea unui studiu teoretic privind stadiul actual al cercetărilor asupra acoperirilor nanostructurate cu proprietăți de biocompatibilitate, reînnoirea și sistematizarea datelor din literatura de specialitate. În acest sens, s-a impus tratarea următoarelor aspecte esențiale: studiul materialelor cu proprietăți de biocompatibilitate (HAp, dioxidul de titan, oțelul inoxidabil 316L, argintul), studiul tehnologiilor de obținere (electrodepunerea, electroforeza) a unor acoperiri nanocompozite, precum și influența parametrilor de proces asupra procesului de depunere.

În următoarele trei capitole, în care autoarea și-a adus contribuția proprie la demersul științific privind tema propusă spre cercetare, se prezintă metodologia de lucru:

- selectarea materialelor-suport și adaptarea metodelor optime de finisare a suprafeței acestora;
- alegerea precursorilor în vederea obținerii acoperirilor nanocompozite;
- prestabilirea valorilor parametrilor de proces cu scopul de a realiza acoperiri nanostructurate cu proprietăți de biocompatibilitate optime;
- selectarea și adaptarea metodelor de analiză fizice, chimice și mecanice de investigare a proprietăților de suprafață ale acoperirilor nanostructurate biocompatibile ( $\text{ZnFe-HAp}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-HAp}$ ,  $\text{Ag-TiO}_2$ );
- caracterizarea structurală și topo-morfologică a suprafețelor acoperirilor nanostructurate cu proprietăți de biocompatibilitate;
- evaluarea proprietăților de biocompatibilitate a acoperirilor nanostructurate de tipul  $\text{ZnFe-HAp}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-HAp}$  și  $\text{Ag-TiO}_2$ .

## STRUCTURA TEZEI

*Primele două capitole* ale tezei constituie partea teoretică a lucrării ce vizează prezentarea și analizarea Stadiului actual al cunoașterii privind acoperirile nanostructurate biocompatibile. Partea experimentală a lucrării, expusă în următoarele capitole, urmărește obținerea și caracterizarea unor acoperiri nanostructurate cu proprietăți de biocompatibile.

Conținutul temei abordate impune o serie de figuri și tabele care vin să prezinte și să întărească într-un mod cât mai concis concluziile cercetărilor obținute, pe baza parcurgerii temeinice a bibliografiei referitoare la tema cercetată, precum și a activităților desfășurate în laborator, coroborate cu aceasta.

În *primul capitol* sunt prezentate noțiuni teoretice generale despre materialele compozite nanostructurate, biomateriale și domeniile de aplicație actuale și viitoare ale acestora, precum și unii constituenți biocompatibili, motivând alegerea celor trei tipuri de acoperiri nanostructurate cu proprietăți biocompatibile.

În *cel de-al doilea capitol* sunt evidențiate noțiuni teoretice privind metoda de obținere electrochimică și influența parametrilor de proces asupra (co)depunerilor.

*Următoarele trei capitole* constituie, așa cum s-a menționat mai sus, partea experimentală a lucrării în care autoarea și-a adus propria contribuție la demersul științific privind titlul tezei. Prin urmare, este impetuos necesară prezentarea riguroasă a metodologiei de obținere și de caracterizare a acoperirilor nanostructurate de tipul ZnFe-HAp, precum și a influenței parametrilor de proces asupra compoziției chimice, structurii, micro-structurii și proprietăților mecanice ale depunerilor de ZnFe-HAp.

De asemenea, în abordarea temei propuse, este necesară studiul acoperirilor nanostructurate de tipul TiO<sub>2</sub>-HAp, sintetizate electroforetic. Pentru obținerea acestui tip de acoperire nanostructurată s-a ținut cont de influența timpului de depunere asupra structurii, topografiei și conținutului de nanoparticule din depozit. De asemenea, o atenție deosebită în cercetarea de față trebuie acordată calității suprafețelor materialului-suport de oțel 316L SS, precum și calității acoperirilor nanostructurate ce permite formularea unei concluzii cât mai obiective.

Al treilea sistem de acoperire nanostructurată studiat este cel de Ag-TiO<sub>2</sub>, fiind caracterizat din punct de vedere al structurii, topografiei și compoziției chimice elementale.

La sfârșitul demersului științific se impune valorificarea rezultatelor obținute în concluzii concrete, fiind expuse în *ultimul capitol* al lucrării.

Referințele bibliografice referitoare la tema cercetată, printre care articole științifice, prezentări, postere, referate și rapoarte elaborate de autoare, se regăsesc în partea finală a tezei.

## VALORIFICAREA REZULTATELOR OBȚINUTE ÎN CADRUL TEZEI

În perioada stagiului de pregătire doctorală, rezultatele obținute privind acoperirile nanostructurate cu proprietăți de biocompatibilitate de tipul ZnFe-HAp, TiO<sub>2</sub>-HAp și Ag-TiO<sub>2</sub> au fost fructificate prin publicarea, atât în țară, cât și în străinătate, a unor lucrări științifice care au vizat: aspecte ale procesului de obținere a acestor tipuri de acoperiri nanostructurate cu proprietăți de biocompatibilitate, studii privind caracterizarea unor astfel de acoperiri obținute, cât și studii privind comportamentul electrochimic al interfeței electrod-lichid fiziologic artificial. Astfel, autoarea a publicat: 4 articole în reviste științifice de specialitate recunoscute internațional (reviste de categoria A indexate ISI), 1 articol în revistă de specialitate (revistă de categoria BDI), 2 prezentări orale susținute în cadrul conferințelor internaționale, 1 prezentare orală susținută în cadrul unei conferințe naționale, 5 prezentări poster în cadrul unor conferințe internaționale și naționale.

# STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND ACOPERIRILE NANOSTRUCTURATE BIOCOMPATIBILE

## Capitolul 1 MATERIALE NANOSTRUCTURATE BIOCOMPATIBILE

### 1.1.1. Definiția materialelor compozite nanostructurate

Biomaterialele s-au impus ca domeniu de cercetare inter-disciplinar în cea de-a doua jumătate a secolului al XX-lea [Rodríguez *et al.*, 2004]. Conceptele care concretizează modul de abordare a problematicii specifice fiecărui caz sunt *biomecanica* și *biocompatibilitatea*. Studiul biomaterialelor utilizate în medicină și biologie formează Știința Biomaterialelor.

Biomaterialele nanocompozite se bazează pe o concepție nanostructurată a biomaterialelor compozite, ale căror proprietăți sunt compatibile cu proprietățile biochimice ale mediului natural de implantare. Această concepție implică adaptarea compoziției chimice și a proprietăților de suprafață ale materialelor pentru a răspunde forțelor biochimice și biomecanice, reacțiilor celulare sau țesuturilor de contact.

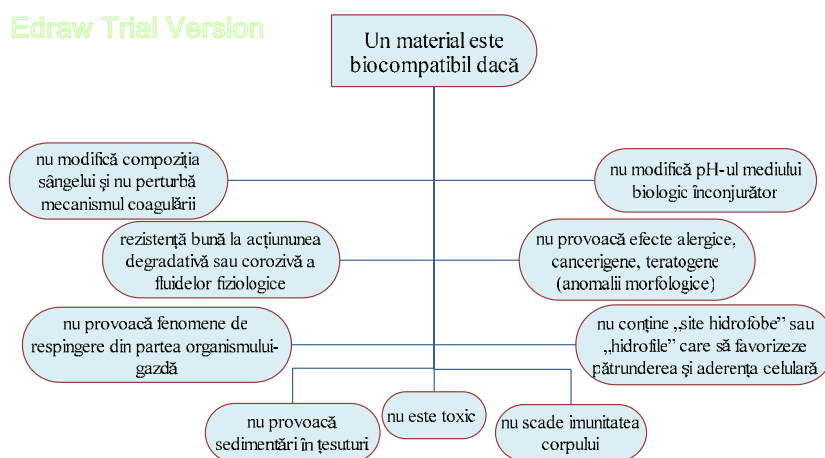
### 1.2. Biomateriale și biocompatibilitate

#### 1.2.3. Clasificarea biomaterialelor

*Biomaterialele inerte* (în sens mai strict, aproape inerte) sunt bine tolerate de către țesutul viu cu care vin în contact direct sau pot fi separate de acesta printr-un strat foarte subțire, osoficabil; între aceste implanturi și țesutul gazdă nu există interacțiuni apreciabile deoarece sunt acoperite de către un strat stabil de oxid [Șimon, 2002]. *Biomaterialele active* sunt aplicate la grefele osoase și asigură sinergia cu țesutul viu înconjurător, stimulând, de exemplu, creșterea unui țesut osos nou. În mediul biologic, aceste materiale suferă un proces de coroziune de suprafață, catalizând creșterea osoasă, ceea ce conduce la formarea unor legături chimice stabile între implant și țesutul osos. *Biomaterialele* pot fi *resorbabile* dacă în prezența plasmii sanguine suferă un proces de dizolvare progresivă. *Biomaterialele degradabile* sunt încorporate complet după o anumită perioadă de timp, sau chiar pot fi înglobate în țesutul care le înconjoară.

#### 1.2.5. Cerințele de biocompatibilitate ale materialelor

Indiferent de aplicația medicală, un material pentru a deveni biocompatibil trebuie să îndeplinească cerințele prezentate în **Figura 1**.

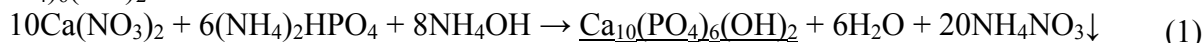


**Figura 1:** Reprezentarea schematică a cerințelor de biocompatibilitate impuse unui biomaterial pentru a deveni compatibil [Dumitrașcu, 2007]

### 1.3. Constituenți cu proprietăți de biocompatibilitate

#### 1.3.1. Hidroxiapatita

Dintre biomateriale, HAp reprezintă structura tipică pentru apatite formând componenta anorganică predominantă 70% din masa țesutului osos. Fosfații de calciu și, în special, HAp, sunt cele mai importante materiale bioceramice pentru reconstrucția osoasă. HAp se obține în urma reacției chimice de precipitare (o modalitate de preparare), având formula chimică  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ :



Cea mai interesantă proprietate a HAp este biocompatibilitatea sa foarte ridicată [Gross and Berndt, 1998; <sup>a</sup>Xynos et al., 2000 și <sup>b</sup>Xynos et al., 2001], ca urmare a legăturilor chimice pe care le stabilește cu țesuturile dure [Wilson et al., 1981]. Dezavantajul HAp îl constituie proprietățile sale mecanice inferioare (elasticitate și duritate reduse), ceea ce necesită realizarea unor combinații ale acestora cu diferite tipuri de matrice (metalică sau polimerică) pentru a forma structuri hibride.

#### 1.3.2. Dioxidul de titan

Nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  au proprietăți deosebite, având suprafețe mai mari decât majoritatea celorlalte particule, ceea ce le face interesante ca sorbenți [Panpa et al., 2008], cu o posibilă funcționalizare cu diverse grupări chimice pentru a amplifica afinitatea lor față de compușii țintă. Prin încorporarea de ioni dopanți metalici și ne-metalici în  $\text{TiO}_2$ , particulele pot influența dinamica recombinării ion-electron și transferul de sarcină la interfață. Este de dorit ca numai rutilul să fie folosit în aplicații biomedicale, deoarece este un material compatibil cu sângele, în timp ce anatasul are proprietăți fotocatalitice foarte eficiente și poate fi utilizat ca precursor în timpul procesului biomimetic de formare a apatitei osoase [Kasuga et al., 2002].

#### 1.3.3. Oțelul inoxidabil 316L

Oțelul 316L se folosește în anumite modele de proteze, datorită valorii modulului Young ridicate, fiind necesară introducerea acestuia în organism în asociere cu un ciment polimeric, a cărui valoare a modulului lui Young să fie mai scăzută, să aibă rol de fixare și de prevenire a ruperii sub influența tensiunilor țesutului osos înconjurător.

#### 1.3.4. Argintul

Recent, compozitele pe bază de argint, cu proprietati antimicrobiale, au suscit un interes semnificativ [Sondi and Sondi, 2004; Alt et al., 2004; Jiang et al., 2004; Klueh et al., 2000; Son et al., 2004]. Argintul metalic este considerat material inert. S-a demonstrat că eliberarea prelungită și constantă a precursorilor de argint, în medii apoase, poate determina inhibarea activității microbiene. Materialele-suport care conțin argint, existente pe piață, cum ar fi fosfatul de Zr,  $\text{TiO}_2$ , precum și unii zeoliți, au fost utilizate drept suport pentru argint cu rol de aditivi antimicrobieni cu aplicații în industria ambalajelor alimentare și în domeniul medical pentru tratamentul arsurilor, precum și al altor infecții.

#### 1.3.5. Fierul

Până în prezent, au fost studiate și propuse două tipuri de metale: aliaje pe bază de Mg și Fe. Potențialele aplicații ale Fe pur și ale aliajelor pe bază de Fe ar fi în domeniul cardiologiei (<sup>a</sup>Peuster et al., 2001; <sup>b</sup>Peuster et al., 2006), în transportul, depozitarea și activarea oxigenului molecular, reducerea ribo-nucleotidelor, activarea și descompunerea peroxizilor și transportul electronilor (Mjor et al., 1977; Fontcave and Pierre, 1993), la descompunerea lipidelor, proteinelor și acidului dezoxiribonucleic (ADN) datorită reactivității sale față de molecula de  $\text{O}_2$  (Mueller et al., 2006). Studiile *in vitro* au relevat că Fe pur (cu o concentrație mai mare de  $50 \mu\text{m ml}^{-1}$ ) este un candidat promițător pentru obținerea de biomateriale noi, deoarece viteza sa de descompunere în mediul fiziologic uman poate determina proliferarea celulelor endoteliale (Zhu et al., 2009).

### 1.3.6. Medii biologice artificiale

Descoperirea și punerea la punct a fluidelor biologice artificiale (SBF) au avut ca punct de sprijin soluția Ringer, 1880, soluția de sare Earle (EBSS), 1943, și soluția de sare Hanks (HBSS), 1949. Soluțiile SBF dezvoltate de către *Kokubo*, între 1990 și 2006, pot fi considerate identice cu cele EBSS și HBSS. Pentru evaluarea comportamentului bioactiv al acoperirilor nanostructurate obținute, ce fac studiul acestei teze, s-a selectat soluția artificială SBF. Modalitatea de preparare a acestei soluții și condițiile de conservare pe parcursul cercetărilor sunt descrise, în detaliu, în Capitolul 4.

## 1.5. Concluzii intermediare – Capitolul 1

- Un material devine biomaterial numai după ce au fost studiate reacțiile care apar la interfața țesut-biomaterial și dacă acesta îndeplinește proprietățile de biocompatibilitate/biofuncționalitate specifice.
- La implantarea biomaterialelor și dispozitivelor biomedicale în organismul uman trebuie să se ia în considerare două aspecte: influența chimică a fluidelor fiziologice asupra naturii și proprietăților biomaterialului, precum și influența biomaterialului și a produșilor de degradare ai acestuia asupra țesuturilor biologice din mediul înconjurător.
- În urma studiilor fundamentale și cercetărilor de specialitate amănunțite asupra biomaterialelor, se stabilesc protocoale și tehnici de evaluare ale acestora (alegerea locului de implantare, a geometriei implantului, a proprietăților sale de suprafață, a modelelor animale sau celulare, etc.).

## Capitolul 2

### ELECTROCODEPUNEREA UNOR ACOPERIRI NANOSTRUCTURATE BIOCOMPATIBILE

#### 2.2. Procesul de electrocodepunere a filmelor nanocompozite

Filmele nanocompozite cu matrice metalică pot fi obținute prin încorporarea nanoparticulelor în timpul (co)depunerii metalice din electroliți ce conțin o dispersie de particule ultrafine [*Talbot*, 2004].

În timp ce majoritatea cercetătorilor s-au axat pe maximizarea cantității de (nano)particule încorporate sau îmbunătățirea unei anumite proprietăți a filmului compozit rezultat, s-a făcut relativ puțin pentru înțelegerea fundamentală a mecanismului ECD. Cu toate acestea, s-a determinat influența unei serii de parametri, cum ar fi: temperatura, densitatea de curent, pH-ul, hidrodinamica, compoziția electrolitului etc., asupra procedurii ECD. Este important de remarcat faptul că aceste variabile de proces sunt dependente unele de celelalte și că efectul acestora este în strânsă dependență de combinația (nano)particule-electrolit studiată [*Stojak et al.*, 2002; *Low et al.*, 2006].

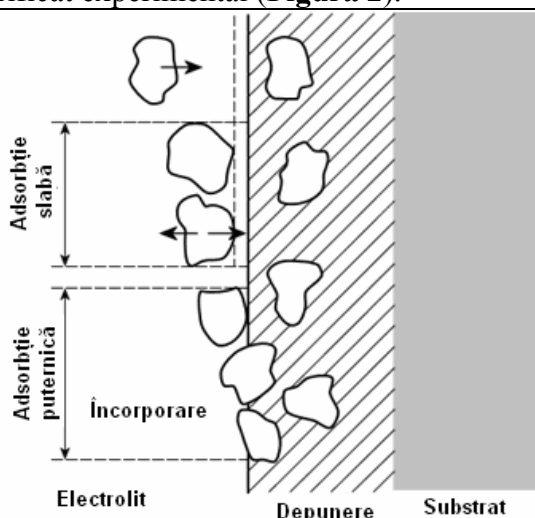
#### 2.4. Stabilitatea dispersiei coloidale

Stabilitatea dispersiei se referă la stabilitatea cinetică a (nano)particulelor aflate în suspensie. O suspensie este considerată ca fiind stabilă atât timp cât (nano)particulele individuale există separate în soluție și nu formează agregate pe parcursul unei perioade mai lungi de timp. Stabilitatea se datorează existenței unei bariere energetice obținute în timpul interacțiunii totale, care împiedică apropierea (nano)particulelor și care poate fi descrisă de teoria DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) [*Derjaguin and Landau*, 1941; *Verwey et al.*, 1948].

## 2.5. Modele și mecanisme de electrocodepunere

### 2.5.1. Modelul Guglielmi

În 1972, *Guglielmi* a propus primul model de explicare a procesului ECD, care putea fi verificat experimental (**Figura 2**).



**Figura 2:** Reprezentarea modelului teoretic al lui *Guglielmi*, de explicare a procesului ECD [*Guglielmi*, 1972]

- Pe durata primei etape are loc o ușoară adsorbție fizică a (nano)particulelor ce ajung la suprafața electrodului WE. (Nano)Particulele ușor adsorbite sunt, cel mai probabil, încă acoperite cu un strat subțire de ioni adsorbiți și molecule de solvent, care blochează semnificativ interacțiunile particulă-electrod.

- În cea de-a doua etapă, despre care se consideră că are loc într-un câmp electric și că este de natură electrochimică, (nano)particulele devin puternic adsorbite la electrod datorită câmpului electric aplicat. În final, (nano)particulele puternic adsorbite sunt încorporate în matricea metalică în formare.

Conform celor afirmate de *Guglielmi*, volumul de (nano)particule încorporate,  $\alpha$ , este dat de relația:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{zF\rho_m V_0}{M_m i_0} \cdot e^{(B-A)\eta} \cdot \frac{k \cdot c_{p,b}}{1+k \cdot c_{p,b}} \quad (2)$$

unde:  $F$  este constanta lui *Faraday*;  $z$  este valența metalului;  $\rho_m$  este densitatea metalului depus;  $M_m$  este masa moleculară a metalului depus;  $c_{p,b}$  este concentrația (nano)particulelor din electrolit;  $i_0$  este densitatea de curent electric;  $A$  este constanta *Tafel* pentru reacția de reducere metalică;  $\eta$  este vâscozitatea soluției;  $V_0$ ,  $B$  și  $k$  sunt constante care depind de sistemul particulă-metal și se determină din datele experimentale.

### 2.5.2. Modelul Lee și Talbot

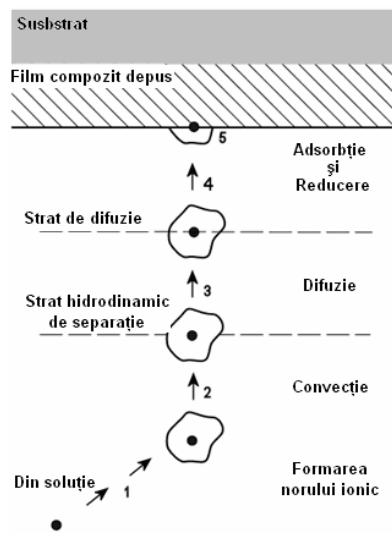
Acest model se aplică numai în cazul depunerilor datorate difuziei. Dependența fluxului de (nano)particule, la suprafața electrodului, de densitatea curentului a fost descrisă de către *Celis*. Din prima lege a lui *Fick* și din modelul strat de difuzie al lui *Nernst*, numărul de (nano-)particule co-depuse în matricea metalică, pe unitatea de volum, este:

$$d_p = \frac{zF}{V_{m,M}i} \cdot \left( 0,62D_p^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} - \frac{\rho_p g r^2}{9\eta} \right) \cdot n_p \quad (3)$$

unde:  $d_p$  este densitatea de (nano)particule din electrolit;  $\nu$  este vâscozitatea cinematică a electrolitului;  $V_{m,M}$  este volumul molar al filmului metalic;  $r$  este raza (nano)particulei;  $\omega$  este viteza de rotație a electrodului;  $\eta$  este vâscozitatea soluției;  $D_p$  este coeficientul de difuzie al (nano)particulei în soluție;  $\rho_p$  este densitatea (nano)particulei;  $g$  este accelerația gravitațională.

### 2.5.3. Modelul Celis

Un alt model a fost prezentat de către *Celis*, în cadrul căruia s-a încercat anticiparea gradului de codepunere pentru o anumită combinație metal-particule, prin analiza transferului de (nano)particule de la electrolit către suprafața electrodului [*Celis et al.*, 1987] (**Figura 3**).



**Figura 3:** Prezentarea mecanismului ECD, în cinci etape, conform modelului Celis [Celis et al., 1987]

Pe baza acestei abordări științifice, procentul masic, teoretic, de încorporare a (nano)particulelor,  $w_{p,th}$ , este exprimat cu ajutorul formulei:

$$w_{p,th} = \frac{4\pi r^3 \cdot \rho_p \cdot N_{ion} \cdot \frac{c_{p,b}}{c_{i,b}} \cdot (i_{tr}/i)^\alpha \cdot H \cdot P_{(k/K,i)}}{\frac{3M_m i}{zF} + 4\pi r^3 \cdot \rho_p \cdot N_{ion} \cdot \frac{c_{p,b}}{c_{i,b}} \cdot (i_{tr}/i)^\alpha \cdot H \cdot P_{(k/K,i)}} \cdot 100 \quad (4)$$

unde:  $c_{p,b}$  este concentrația de (nano)particule din electrolit;  $c_{i,b}$  este concentrația de ioni din electrolit;  $N_{ion}$  este numărul total de ioni adsorbiți de o (nano)particulă;  $P_{(k/K,i)}$  este probabilitatea de încorporare a (nano)particulelor în funcție de pre-stabilirea unui timp de retenție;  $H$  este un factor empiric introdus pentru a lua în calcul efectele hidrodinamice, acesta fiind egal cu unitatea în cazul unui flux laminar și scade către zero în cazul unui flux cu turbulențe foarte mari;  $(i_{tr}/i)^\alpha$  este un factor introdus pentru a lua în calcul presupunerea că (nano)particulele și ionii se deplasează în același ritm.

## 2.6. Influența parametrilor de proces

În general, agitarea soluției electrolitice este necesară în timpul procesului ECD pentru a menține (nano)particulele în suspensie și pentru a asigura transportul acestora către suprafața electrodului WE [Stojak et al., 2002]. Hidrodinamica este un parametru foarte important deoarece poate controla viteza, direcția și forța cu care (nano)particulele sunt atrase la suprafața WE.

### 2.6.3. Proprietățile băii electrolitice

#### Compoziția soluției electrolitice

Soluția electrolitică este compusă din ioni metalici (cationi), care contribuie la procesul de (co)depunere catodică, anioni, molecule aditive, ioni hidroxil, ioni de hidrogen. Rolul electrolitului este de a produce ioni metalici, supuși procesului de reducere la suprafața catodului. pH-ul electrolitului este un factor important în determinarea concentrației de (nano)particule încorporate [Bund and Thiemig, 2007; Bund and Thiemig, 2007], prin influența asupra sacinii electrice de la suprafața (nano)particulelor.

#### Caracteristicile (nano)particulelor

(Nano)Particulele influențează procesul ECD ținând cont de următoarele caracteristici fizico-chimice ale acestora: compoziția chimică, dimensiunea, densitatea, faza cristalografică și concentrația din electrolit. Odată cu creșterea concentrației de (nano)particule din electrolit, crește și procentul de încorporare a (nano)particulelor în film.

#### Densitatea de curent electric

Densitatea de curent electric este un parametru fizic foarte important în timpul derulării procesului ECD. În urma cercetărilor, s-a descoperit că o creștere a densității de curent determină o creștere a încorporării (nano)particulelor în sistem.

## 2.7. Concluzii intermediare – Capitolul 2

- Cercetările ultimelor două decenii au condus la o mai bună înțelegere a efectelor, la nivel macroscopic, a unor variabile de proces importante cum ar fi, dimensiunea și tipul (nano)particulei, densitatea de curent electric, hidrodinamica, compoziția electrolitului etc.

- Au fost propuse modele, care până în prezent nu reușesc încă să anticipeze condițiile de proces necesare pentru a obține o structură și o compoziție optime ale filmului într-un sistem dat, fără a dispune de un set inițial de experimente, cu rolul de a determina parametrii empirici de fitare folosiți în model.

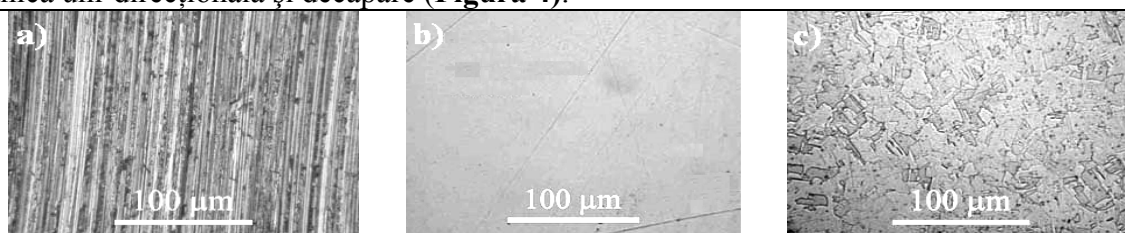
## ASPECTE EXPERIMENTALE. CONTRIBUȚII PROPRII

### Capitolul 3

## REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA ACOPERIRILOR NANOSTRUCTURATE BIOCOMPATIBILE DE TIPUL ZnFe-HAP

### 3.2. Materiale precursoare și echipamente necesare

Finisajul suprafețelor metalice din Cu ( $2,27 \text{ cm}^2$ ) a constat în: polizare mecanică; lustruire mecanică uni-direcțională și decapare (Figura 4).



**Figura 4:** Micrograful optice ale suportului de Cu după operațiile de: a) polizare mecanică; b) lustruire și c) decapare, înainte de a fi imersat în soluțiile electrolitice

Eșantioanele au fost supuse unui protocol experimental (Tabelul 1) în vederea obținerii acoperirilor.

**Tabelul 1:** Materiale și reactivi utilizați în cadrul protocolului de pregătire a suprafeței eșantioanelor Cu

Material/Reactivi	Sursă	Scop	Rezultate
1. Hârtie abrazivă	Klingspor, (Germania)	Lustruire mecanică	Obținerea unei suprafețe de tip oglindă
2. Soluție alcalină, UNAR EL 63	Schering (Germania)	Degresare electro-chimică	Omogenizarea filmului pasiv
3. Soluție Uniclean® 675	Atotech GmbH (Germania)	Activare suprafață	Grad de aderență foarte ridicat al acoperirilor la substratul metalic

Tratamentul suprafeței continuă cu: degresarea catodică în soluție alcalină, la o tensiune de 3 V și o densitate de curent de  $0,2 \text{ Adm}^{-2}$ , timp de 20÷30 secunde; activarea la temperatura camerei (suprafața devine polarizată, crește energia de suprafață și se reduc tensiunile superficiale); clătirea cu apă bidistilată și uscarea cu aer sub presiune.

### 3.2.5. Hidroxiapatita. Obținere și caracterizare

#### A. Obținerea HAP

Nanoparticulele de HAP au fost obținute în cadrul Institutului de Chimie Macromoleculară din Dresden, Germania, pe baza reacției chimice de precipitare ( $\text{pH} = 10$ , agitație mecanică timp de 24 ore, la temperatura de  $40^\circ\text{C}$ ). Reactivii chimici, folosiți pentru obținerea pulberii de nanoparticule de HAP, sunt prezentați în Tabelul 2.

**Tabelul 2:** Reactivi chimici utilizați la obținerea pulberii de HAP  
[<sup>a</sup>Schachschal et al., 2007; <sup>b</sup>Schachschal et al., 2008]

Reactivi	Sursă	Cantitate/Concentrație
Azotat de calciu tetrahidratat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	Grüssing, 99% puritate	2,36 g
Fosfat acid de diamoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Riedel-de Haën, 99% puritate	0,79 g
Soluție hidroxid de amoniu, $\text{NH}_4\text{OH}$	Fisher Chemicals	25%



## Programul experimental

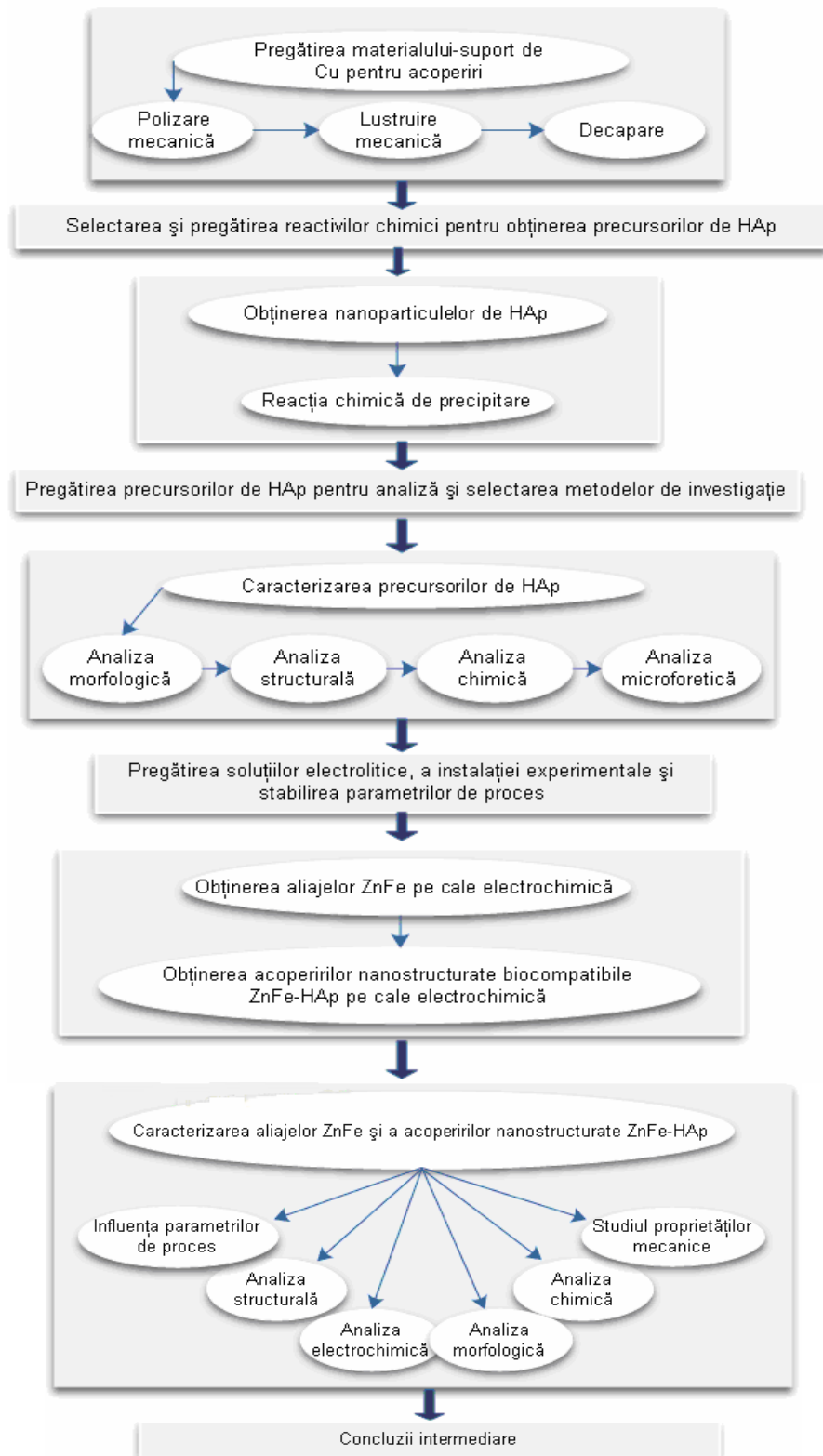
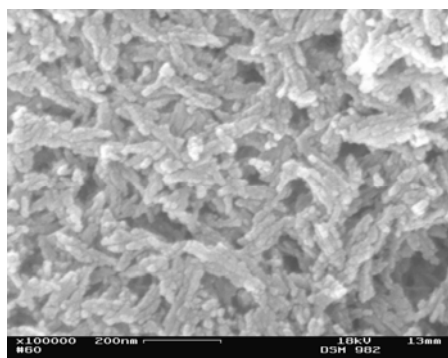


Figura 5: Diagrama bloc a obținerii și investigării acoperirilor nanostructurate de tipul ZnFe-HAp

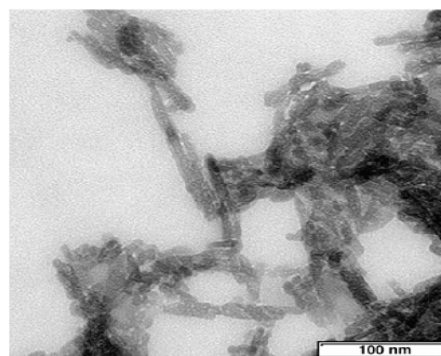
### B. Caracterizarea morfologică a nanoparticulelor de HAp

Morfologia pulberii de HAp a fost analizată prin intermediul tehnicii SEM. S-a obținut un strat omogen, continuu și dens de HAp, cu o rezoluție de 200 nm (**Figura 6**). Pulberea de HAp, sintetizată chimic în laborator, este alcătuită din particule de formă aciculară. Suprafața are un

aspect foarte rugos, puțin poros, ceea ce îi oferă avantajul de a adera ușor la suprafața unor materiale, în general, și la suprafața țesuturilor biologice *in vivo*, în special. În acest sens, se poate dovedi buna biocompatibilitate cu țesuturile osoase, permițându-le acestora să se dezvolte natural, pe suprafața filmului de HAp obținut artificial.



**Figura 6:** Imagine SEM a nanoparticulelor de HAp obținute prin precipitare chimică [dThiemig et al., 2009]



**Figura 7:** Imagine TEM a nanoparticulelor de HAp obținute prin precipitare chimică [dThiemig et al., 2009]

### C. Caracterizarea structurală a nanoparticulelor de HAp

Forma și dimensiunea particulelor de HAp au fost confirmate, de asemenea, cu ajutorul tehnicii microscopiei electronice cu transmisie (TEM). Imaginea TEM (**Figura 7**), de înaltă rezoluție, ilustrează faptul că, cristalele de HAp sunt orientate haotic (caracterul policristalin al acestei pulberi), energia electronilor fiind de 200 keV. Se remarcă faptul că particulele de HAp au o formă discoidală, plachetară, un diametru mediu de 5÷10 nm și o lungime medie de 50÷100 nm, confirmând caracteristicile investigate prin tehnica SEM.

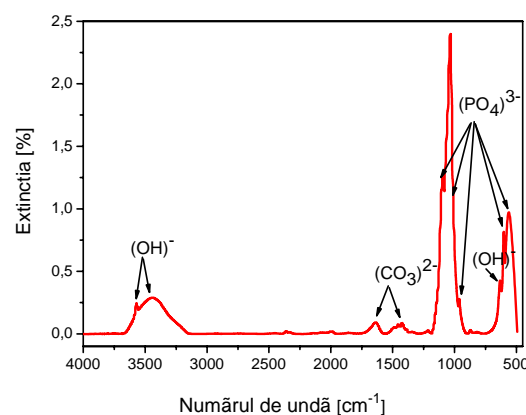
### D. Caracterizarea chimică a nanoparticulelor de HAp

Studiul HAp, din punct de vedere chimic, s-a efectuat folosind tehnica spectroscopiei în domeniul IR (**Figura 8**). Intervalul spectral în care au fost studiate mișcările nucleelor este cuprins între 500÷4000  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza spectroscopică IR indică cinci grupuri de peak-uri. Intensitățile benzilor tipice grupărilor fosfat ( $980\div1190\text{ cm}^{-1}$ ) și hidroxil ( $635\div3570\text{ cm}^{-1}$ ) sugerează gradul de cristalinitate al HAp [Panda et al., 2003; Cüneyt, 2001], iar rezultatul coincide cu spectrul de difracție de radiații X (XRD) (**Figura 10**):

- modurile caracteristice de vibrație ale grupării fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ): 563, 600, 942, 1000 și 1100  $\text{cm}^{-1}$  [Avés et al., 2007]. Aceste moduri de oscilație indică o rearanjare a poliedrului de  $(\text{PO}_4)^{3-}$  în structura cristalului. Îngustarea benzilor caracteristice grupării fosfat se datorează gradului ridicat de cristalinitate și dimensiunii mici a particulelor sintetizate de HAp [Zhang et al., 2003];

- linia spectrală de la 631  $\text{cm}^{-1}$ , precum și linia îngustă de la 3570  $\text{cm}^{-1}$  sunt atribuite mișcării de vibrație a grupărilor funcționale hidroxil ( $\text{OH}^-$ ). Grupările ( $\text{OH}^-$ ) indică prezența apei ( $\text{H}_2\text{O}$ ) în structură, fiind o matrice complexă și neliniară;

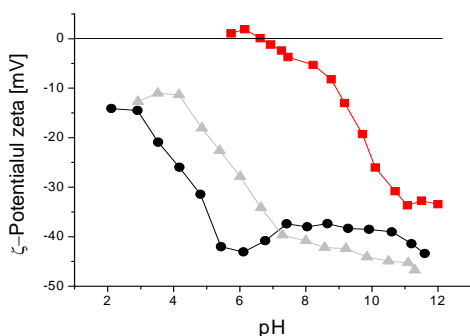
- în constituția pulberii de HAp, obținută artificial, a fost detectată prezența benzilor de absorbție la 1460 și 1625  $\text{cm}^{-1}$ , corespunzătoare grupării carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).



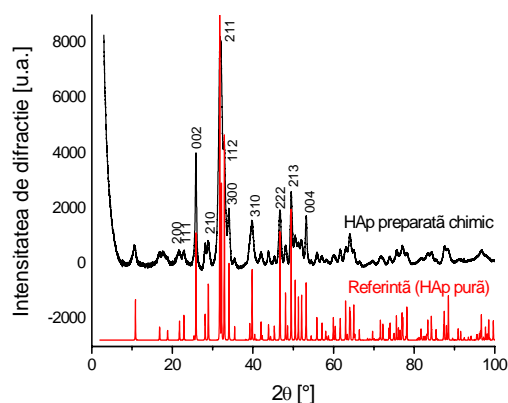
**Figura 8:** Spectrul IR specific nanoparticulelor de HAp sintetizate chimic [dSchachschaal et al., 2007; dThiemig et al., 2009]

## E. Caracterizarea proprietăților coloidale ale nanoparticulelor de HAp

Caracteristicile coloidale ale nanoparticulelor de HAp dintr-un electrolit s-au studiat cu ajutorul unui analizor de nanoparticule, prin măsurarea mobilității electroforetice (potențial zeta,  $\zeta$ ) și a vitezei de sedimentare a nanoparticulelor încărcate, aflate în suspensie. Cercetările s-au efectuat atât în soluția de referință KCl, de concentrație  $10^{-3}$  M (măsurători electroforetice), cât și în soluțiile electrolitice diluate de ZnFe (EL II și III,  $10^{-3}$  M), utilizate în timpul (co)depunerilor (măsurarea dimensiunii particulelor). pH-ul soluțiilor variază în intervalul 2÷12. În **Figura 9** este ilustrată dependența pH-ului de potențialul zeta al nanoparticulelor de HAp ( $0,2 \text{ gL}^{-1}$ ) în cei trei electroliti. În domeniul de pH slab acid (5÷6), (**Figura 9**, pătrate) potențialul zeta indică valori pozitive, ceea ce înseamnă o bună stabilitate a HAp față de soluția electrolitică de referință KCl.



**Figura 9:** Variația potențialului zeta al nanoparticulelor de HAp ( $0,2 \text{ gL}^{-1}$ ) dispersate în soluții electrolitice diluate ( $10^{-3}$  M): (—■—) KCl, (—●—) EL II și (—▲—) EL III în funcție de pH



**Figura 10:** Spectrele de difracție ale nanoparticulelor de HAp [<sup>a</sup>Schachschal et al., 2007; <sup>d</sup>Thiemig et al., 2009]

Pentru cele două soluții electrolitice luate în studiu (EL II și III), potențialul zeta al HAp indică valori strict negative, pe întreg intervalul de pH studiat (2÷12). Deplasarea potențialului zeta în domeniul negativ este, probabil, datorată adsorbției de anioni pirofosfat la suprafața nanoparticulelor de HAp [<sup>b</sup>Bund and Thiemig, 2007; <sup>e</sup>Thiemig and Bund, 2008]. Adsorbția anionilor pirofosfat determină o stabilitate electrostatică a nanoparticulelor dispersate de HAp. HAp este stabilă (distribuție omogenă) în interiorul soluției EL II, în intervalul de pH 7,5÷10,5, pH-ul optim de lucru, fiind 9,5.

Prin urmare, nanoparticulele de HAp se comportă ca sarcini negative la suprafață, în soluția alcalină de referință. La pH-ul de lucru al electrolitului de ZnFe, s-a constatat un diametru de aproximativ 100 nm, care este în acord cu analizele TEM (**Figura 7**). Se poate concluziona că nanoparticulele de HAp nu formează agregate în soluțiile electrolitice.

## F. Analiza chimică a nanoparticulelor de HAp

Analiza chimică a pulberii de HAp a fost efectuată cu ajutorul tehnicii EDX (**Tabelul 3**). Analizele elementale calitative oferă posibilitatea de a evalua raportul de ioni Ca/P, fiind un factor important în sintetizarea HAp.

**Tabelul 3:** Compoziția chimică cantitativă și calitativă a HAp [<sup>a</sup>Schachschal et al., 2007]

$c_{\text{HAp}}$ (% masice)	C (% atomice)	O (% atomice)	Ca (% atomice)	P (% atomice)	Ca/P
42,92	74,89	20,57	2,80	1,73	1,618

Omogenitatea compoziției și puritatea fazei nanoparticulelor de HAp sintetizate au fost analizate atât prin studii XRF, EDX, cât și prin măsurători XRD. Din analiza EDX, s-a determinat raportul stoichiometric al concentrațiilor atomice de Ca și P ca fiind 1,62. Valoarea obținută experimental este comparabilă cu valoarea teoretică (1,67).

## G. Caracterizarea structurii interne a nanoparticulelor de HAp

Măsurătorile de difracție de radiații X au fost efectuate cu ajutorul unui difractometru pentru pulberi, cu scopul de a analiza structura fină a pulberii de HAp. Figura de difracție (**Figura 10**) a pulberii de HAp, sintetizată chimic, este în concordanță cu figura de difracție de referință a HAp pure, în stare brută, conform cartotecii difractometrice Nr. 9-0432. Cele mai intense peak-uri apar în domeniul unghiular  $2\theta$  cuprins între  $20^\circ$  și  $60^\circ$ . Peak-urile caracteristice (002), (211), (112) și (300) sugerează gradul de cristalinitate al structurii HAp.

### 3.3. Obținerea acoperirilor nanostructurate biocompatibile

#### A. Obținerea aliajelor ZnFe prin metoda electrodepunerii chimice

Pentru obținerea aliajelor ZnFe s-au propus trei soluții electrolitice notate astfel: EL I, EL II și EL III. Compoziția băilor electrolitice este prezentată în **Tabelul 4 a)**, iar condițiile de codepunere, în **Tabelul 4 b)**. S-au efectuat numeroase experimente obținându-se un număr de 165 de eșantioane (acoperiri de ZnFe), prin modificarea unui parametru fizic și menținând ceilalți parametri de proces constanți.

**Tabelul 4:** a) Compoziția soluțiilor electrolitice și b) variația parametrilor de proces în vederea obținerii acoperirilor ZnFe și ZnFe-HAp [<sup>d</sup>Thiemig et al., 2009; Sree and Char, 1958]

a) Compoziția chimică a soluțiilor electrolitice		
EL I	EL II	EL III
	54,4 gL <sup>-1</sup> ZnCl <sub>2</sub>	
12,8 gL <sup>-1</sup> FeCl <sub>2</sub>	6,4 gL <sup>-1</sup> FeCl <sub>2</sub>	3,2 gL <sup>-1</sup> FeCl <sub>2</sub>
765 gL <sup>-1</sup> K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ×10H <sub>2</sub> O		
b) Parametrii de proces		
Concentrația nanoparticulelor de HAp în suspensie, $c$ [g l <sup>-1</sup> ]	5; 10; 15	
pH	8,4 și 9,5	
Timp de depunere, $t$ [min]	8÷65	
Temperatură, $T$ [°C]	25; 40; 60	
Densitate de curent, $i$ [Adm <sup>-2</sup> ]	2÷15	
Sarcină electrică totală, $Q$ [C]	170	
Viteză de agitare, $v$ [rpm]	200	

Acoperirea pe bază de Zn este o tehnică modernă de protejare a suporturilor metalice (oțel, fier) la coroziune. În acest caz, este vorba despre o codepunere clasică (sub influența procesului de difuzie) a ionilor de Zn și Fe pe suportul de Cu [*Cantaragiu*, 2008]. Conform rezultatelor înregistrate în literatura de specialitate, atomii de Zn și Fe formează un aliaj ale cărui proprietăți mecanice [*Canul et al.*, 1997; *Hixon and Sherwood*, 2001] (duritate, aderență) sunt net superioare celorlalte tipuri de aliaje datorită structurii unice a fazelor cristalografice. În general, mecanismul reacției se poate schița astfel:



unde, M reprezintă atomii de fier, respectiv zinc [*Popov et al.*, 1993; *Grimmett et al.*, 1990]. S-au efectuat numeroase cercetări, dar, din păcate nu a fost formulată nici o teorie universal valabilă, care să explice caracterul neobișnuit al depunerii aliajului ZnFe.

#### B. Obținerea acoperirilor nanostructurate de tipul ZnFe-HAp prin metoda electrocodepunerii chimice

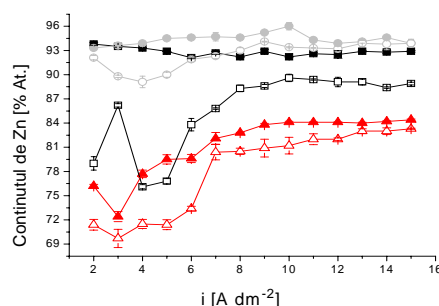
Acoperirile nanostructurate biocompatibile, cu nanoparticule de HAp sub formă de fază dispersă în matrice metalică de ZnFe, au fost electro-co-depuse chimic pe substrat de Cu, dintr-o baie electrolitică alcalină, ce conține pirofosfat. În urma analizei co-depunerilor de ZnFe, s-a convenit că numai doi electroliți (EL II și III) sunt optimi pentru a realiza acoperirile nanostructurate de tipul ZnFe-HAp. Practic, s-a obținut un număr de 101 eșantioane de acoperiri nanocompozite. Codepunerea acoperirilor nanostructurate biocompatibile de tipul ZnFe-HAp a fost realizată, de asemenea, în modul galvanostatic cu ajutorul unui dispozitiv potențiostat/galvanostat.

### 3.4. Caracterizarea aliajelor ZnFe și influența parametrilor de proces

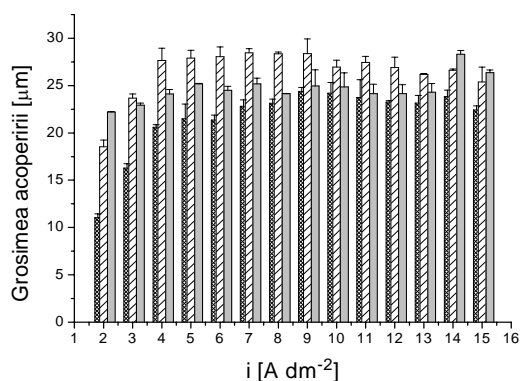
#### 3.4.1. Influența densității de curent și a pH-ului asupra aliajelor ZnFe

În **Figura 11**, este evidențiat efectul simultan al unor parametri de proces (densitatea de curent, pH-ul și compoziția chimică a electroliților) asupra conținutului de Zn din aliajul ZnFe.

Cea mai omogenă includere a atomilor de Zn (96% atomice Zn) se înregistrează la acoperirile obținute din soluția EL III (**Figura 11**, cercuri „pline”), la o concentrație foarte redusă de ioni de Fe din soluție și la  $\text{pH} = 9,5$ . Cea mai mică concentrație (69% atomice Zn) se regăsește la co-depunerile obținute din soluția EL I (**Figura 11**, triunghiuri „simple”, în care concentrația ionilor de Fe este ridicată, și valoarea pH-ului mai mică. Se remarcă, de asemenea, tendința de stabilizare a conținutului de Zn odată cu creșterea densității de curent pentru fiecare tip de electrolit studiat și la fiecare valoare a pH-ului prestabilită.



**Figura 11:** Influența densității de curent, pH-ului și a compoziției chimice a soluțiilor electrolitice privind conținutul de Zn din aliajul ZnFe: (▲) EL I și  $\text{pH} = 9,5$ ; (△) EL I și  $\text{pH} = 8,4$ ; (■) EL II și  $\text{pH} = 9,5$ ; (□) EL II și  $\text{pH} = 8,4$ ; (●) EL III și  $\text{pH} = 9,5$ ; (○) EL III și  $\text{pH} = 8,4$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$

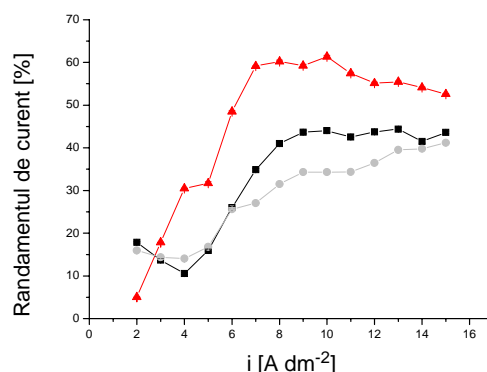


**Figura 12:** Variația grosimii stratului de aliaj ZnFe depus în funcție de densitatea de curent,  $\text{pH} = 9,5$  și  $T = 60^\circ\text{C}$ , din cele trei soluții electrolitice: (■) EL I; (▨) EL II și (□) EL III

Grosimea straturilor de aliaj ZnFe (**Figura 12**) a fost determinată cu ajutorul tehnicii XRF. S-a observat că aceasta depinde, de, densitatea de curent la care a avut loc electrocodepunerea; creșterea densității de curent determină o creștere a grosimii stratului co-depus, menținând constante temperatura și pH-ul soluțiilor.

Dacă se face un studiu comparativ în ceea ce privește evoluția randamentului de curent catodic în funcție de compoziția chimică a electrolitului și densitatea de curent, se remarcă o tendință de creștere a randamentului depunerii aliajului de ZnFe (**Figura 13**).

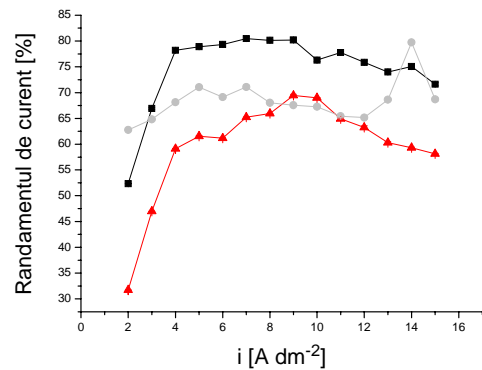
Baia electrolitică EL I, cu un conținut mai mare de ioni de  $\text{Fe}^{2+}$ , asigură un randament de curent crescut (65%), la densități mari de curent. Din această reprezentare grafică, se concluzionează că o codepunere optimă a aliajului ZnFe se poate obține din electrolitul EL I, în condițiile de operare menționate mai sus.



**Figura 13:** Influența densității de curent și a compoziției soluțiilor electrolitice privind randamentul de curent la depunerea aliajului ZnFe:  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8,4$ , (▲) EL I, (■) EL II, (●) EL III

Printr-o analiză similară, s-a urmărit modul în care, compoziția chimică a celor trei electroliți, precum și densitatea de curent ar putea influența randamentul de curent, dar la o valoare a pH-ului mai mare (9,5).

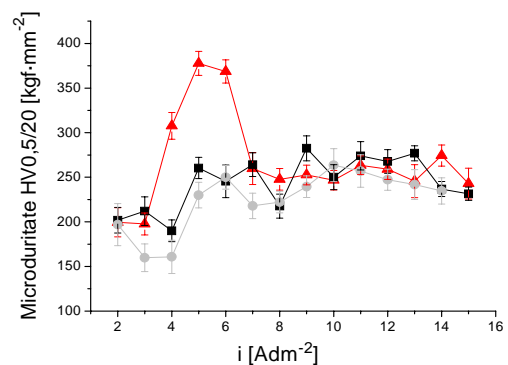
Din **Figura 14** se observă un randament de curent mai ridicat (80%) pentru co-depunerile obținute din electrolitul EL II. Deci, co-depuneri optime se pot obține folosind soluția EL II, în condițiile menționate mai sus. Intervalul în care variază randamentul de curent este cuprins între 33 și 80%, la pH = 9,5 și 60°C.



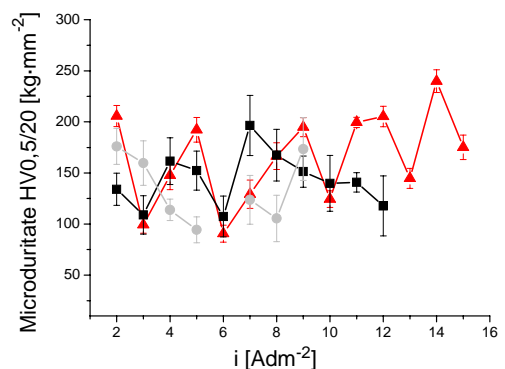
**Figura 14:** Influența densității de curent și a compoziției soluțiilor electrolitice privind randamentul de curent la depunerea aliajului ZnFe:  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 9,5$ , (—▲—) EL I; (—■—) EL II; (—●—) EL III

Proprietățile mecanice ale aliajelor ZnFe, în acest studiu, au fost analizate prin măsurarea durității *Vickers* cu ajutorul microdurimetrului. Acest dispozitiv este conectat la un computer, iar cu ajutorul soft-ului WIN-HCU® se înregistrează și prelucrează datele obținute. Microduratea s-a măsurat aplicând o forță (solicitare mecanică) de 0,5 MPa, care înaintea cu 1000 μm în stratul codepus (în adâncime) la fiecare 20 secunde (timpul de încărcare).

Se constată că scăderea pH-ului la 8,4 (**Figurile 15**) conduce la creșterea semnificativă a microduratei aliajelor ZnFe, simultan cu, creșterea densității de curent, în special pentru aliajele obținute din EL I. Valoarea maximă a microduratei (375 HV 0,5/20) s-a înregistrat pentru aliajul ZnFe obținut din EL I, la pH = 8,4. Se poate exprima faptul că acoperirea, cu cele mai bune proprietăți mecanice, s-a obținut din soluția cu o concentrație ridicată de ioni de  $\text{Fe}^{2+}$  care s-au inclus în matricea metalică ZnFe odată cu creșterea densității de curent. În general, este de așteptat ca o creștere a microduratei să implice o creștere a conținutului de ioni de  $\text{Fe}^{2+}$  din aliaj. Cu toate acestea, este posibil ca variația durității acoperirilor să provină dintr-o modificare a fazelor cristalografice și a texturii acoperirilor de ZnFe. O concentrație mai mare de ioni  $\text{OH}^-$  în soluție reduce aproximativ la jumătate valoarea microduratei maxime înregistrate în cazul aliajelor metalice obținute din EL I, pH = 8,4 (**Figura 16**). Dacă se compară valorile microduratei la pH 8,4, respectiv 9,5, se poate spune că, creșterea caracterului bazic al soluției afectează performanțele mecanice ale aliajelor, având valori cuprinse între 80÷240 HV 0,5/20. Se observă o ușoară creștere a durității cu creșterea densității de curent și a conținutului de Fe din baia electrolitică.



**Figura 15:** Variația microduratei Vickers a aliajelor ZnFe în funcție de, densitatea de curent:  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8,4$ , (—▲—) EL I, (—■—) EL II, (—●—) EL III



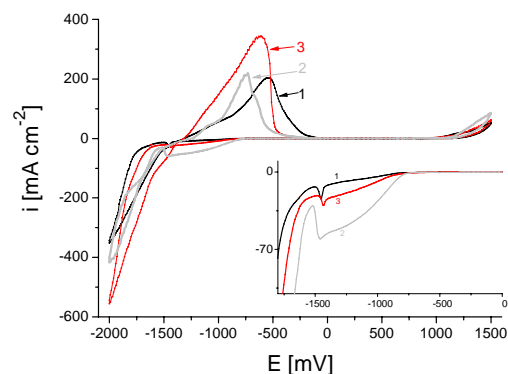
**Figura 16:** Influența densității de curent și a compoziției soluțiilor electrolitice asupra microduratei la codepunerea aliajului ZnFe,  $T = 60^{\circ}\text{C}$  și  $\text{pH} = 9,5$ : (—▲—) EL I; (—■—) EL II; (—●—) EL III

Studiile voltametrice ale sistemelor Cu/soluție electrolică s-au realizat cu ajutorul potențostatului/galvanostatului Sensortechnik Meinsberg GmbH model PS6 controlat de un computer, cu scopul de a caracteriza sistemele electrochimice Cu/electrolit. Voltamogramele ciclice s-au înregistrat la o viteză de baleiaj de 10 mV/s, într-un domeniu de potențial (-2000÷2000 mV).

**Figura 17** redă voltamogramele ciclice colectate în cazul soluției electrolice EL II, la variația pH-ului electrolitului de pirofosfat. S-au analizat aliaje ZnFe electro-co-depuse din soluția EL II, la temperaturile 25, respectiv 60°C.

Din **Figura 17** și valorile parametrilor cinetici înregistrați reiese că undele (diagramele 2 și 3) sistemului electrochimic se deplasează spre valori negative ale potențialului anodic. Creșterea pH-ului soluției (9,5), la cea mai ridicată temperatură a sistemului (60°C), stimulează reducerea Fe (-485 mV) la electrod, fapt dedus și din scăderea semnificativă a densității de curent (diagrama 2).

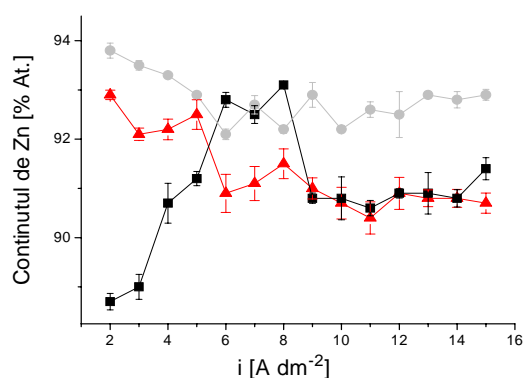
Se observă valorile ridicate ale densităților de curent catodic-anodic, astfel încât sistemele Cu/electrolit EL II sunt electrochimic active, prin transfer de sarcină la interfața electrod de lucru/soluție.



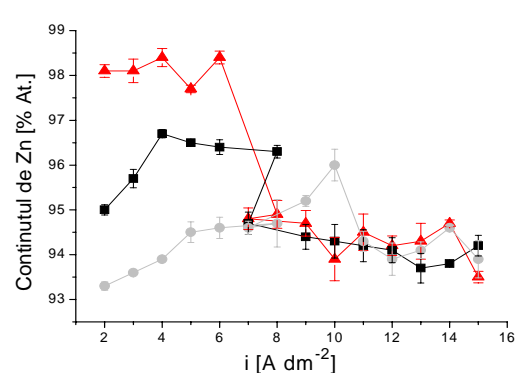
**Figura 17:** Voltamogramele ciclice ale sistemelor electrochimice Cu/electrolit EL II cu variația pH-ului soluției: 1. (—) 25°C, pH = 9,5; 2. (—) 60°C, H = 8,4 și 3. (—) 60°C, pH = 9,5; intervalul de potențial ±2000 mV; viteza de baleiere 10 mV/s

### 3.4.2. Influența densității de curent și a temperaturii asupra aliajelor ZnFe

Temperatura ridicată a electrolitului EL II (60°C) și densitățile de curent mici ( $< 6 \text{ Adm}^{-2}$ ) determină o aderență și includere mai eficientă a Zn (94%) în aliaj (**Figura 18**, cercuri). La densități de curent mari ( $> 8 \text{ Adm}^{-2}$ ), includerea atomilor de Zn în structura aliajului se stabilizează, pentru toate temperaturile luate în studiu. Creșterea pH-ului și a temperaturii din soluție inhibă dezvoltarea Zn la catod.



**Figura 18:** Influența densității de curent și a temperaturii soluției electrolice EL II privind conținutul de Zn din aliajul ZnFe: (—▲—)  $T = 25^\circ\text{C}$ ; (—■—)  $T = 40^\circ\text{C}$  și (—●—)  $T = 60^\circ\text{C}$ , pH = 9,5



**Figura 19:** Influența densității de curent și a temperaturii soluției electrolice EL III privind conținutul de Zn din aliajul ZnFe: (—▲—)  $T = 25^\circ\text{C}$ ; (—■—)  $T = 40^\circ\text{C}$  și (—●—)  $T = 60^\circ\text{C}$ , pH = 9,5

Concentrația ionilor de  $\text{Fe}^{2+}$  din electrolit cea mai redusă și temperatura cea mai scăzută (25°C), determină includerea cea mai eficientă a Zn (valoarea maximă 98,5% atomice Zn) în aliajul metalic (**Figura 19**, triunghiuri). Creșterea densității de curent determină o scădere bruscă a

concentrației de Zn (în medie 94,5% atomice Zn), dar o includere stabilă în structura filmului metalic. Această situație corespunde celui mai mare procent de includere a Zn în aliaj (aproximativ 99%) comparativ cu celelalte experimente de co-depuneri efectuate din soluțiile EL I și EL II.

Dacă temperatura ridicată și pH-ul scăzut sunt doi parametri fizici care rămân neschimbați pe parcursul cercetărilor, se poate trage concluzia că, conținutul cel mai mare de Zn (94% atomice Zn), regăsit în depuneri, s-a înregistrat pentru eșantioanele obținute din soluția EL III (Figura 20). Scăderea concentrației ionilor de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3,2 \text{ gL}^{-1} \text{ FeCl}_2$ ) din soluție conduce la o includere semnificativă a ionilor de Zn în aliaj. Tendința de variație este aceeași pentru fiecare curbă în parte, de scădere la densități mici de curent, urmată de o creștere apoi, de o stabilizare la densități mari de curent. Viteza de agitare a ionilor în soluție este un factor foarte important, care determină includerea cât mai eficientă a Zn în aliaj, în funcție de particularitățile fiecărui tip de cercetare.

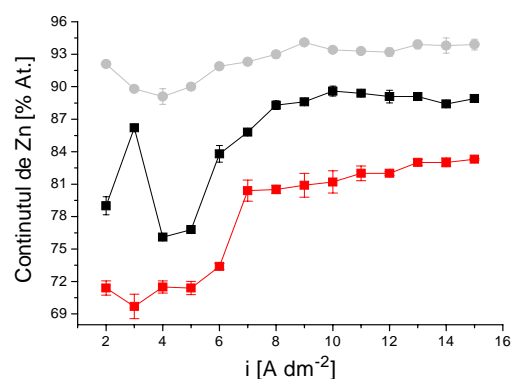


Figura 20: Influența densității de curent și a compoziției electrolitului asupra conținutului de Zn din aliajul ZnFe: (—▲—) EL I; (—■—) EL II și (—●—) EL III la  $\text{pH} = 8,4$  și  $T = 60^\circ\text{C}$

Măsurarea randamentului de curent oferă informații despre cantitatea de substanță, respectiv concentrația de ioni depuse la catod, din soluție. Aceste măsurători confirmă valorile înregistrate prin măsurarea concentrației de Zn din aliaj cu ajutorul spectrometriei XRF. În cazul probelor obținute din electrolitul de tip EL I se remarcă faptul că la o creștere a densității de curent, o concentrație din ce în ce mai mare de ioni metalici (Zn, Fe) difuzează la catod, astfel încât se poate explica variația crescătoare și apoi, stabilizarea randamentului de curent (Figura 21).

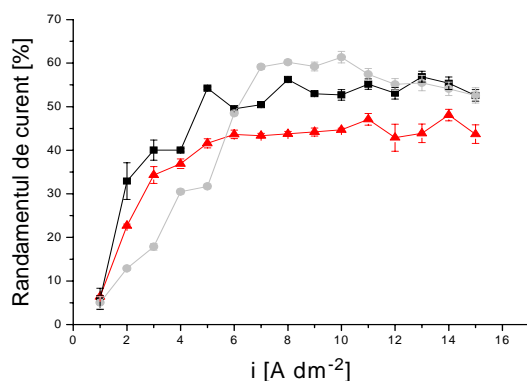


Figura 21: Influența densității de curent și a temperaturii soluției electrolitice EL I privind randamentul de curent la depunerea aliajului ZnFe,  $\text{pH} = 8,4$ : (—▲—)  $T = 25^\circ\text{C}$ ; (—■—)  $T = 40^\circ\text{C}$  și (—●—)  $T = 60^\circ\text{C}$

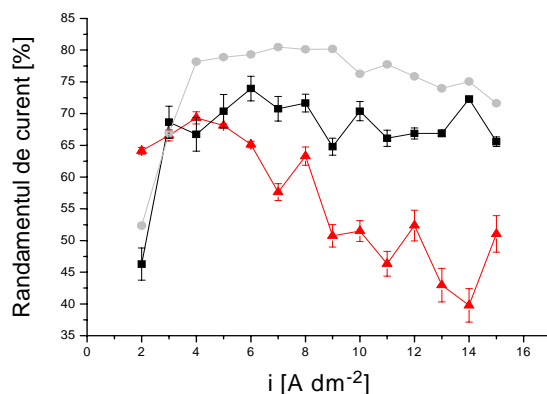
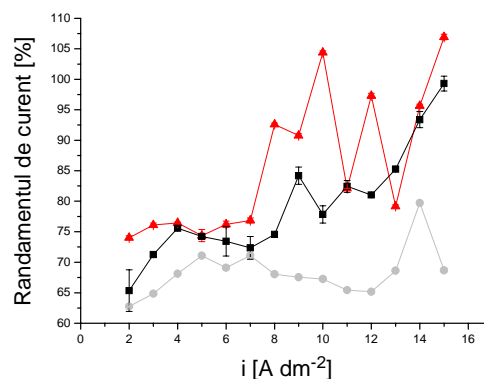


Figura 22: Influența densității de curent și a temperaturii soluției electrolitice EL II privind randamentul de curent la depunerea aliajului ZnFe,  $\text{pH} = 9,5$ : (—▲—)  $T = 25^\circ\text{C}$ ; (—■—)  $T = 40^\circ\text{C}$  și (—●—)  $T = 60^\circ\text{C}$

În cazul depunerii aliajului metalic de ZnFe din soluția EL II, randamentul de curent variază între 40 și 80%. Curbele de variație din Figura 22 au aceeași alură: la o densitate de curent mică randamentul crește brusc, urmează un palier între  $(4\div 8) \text{ Adm}^{-2}$ , apoi o scădere a randamentului la valori foarte mari ale densității de curent.

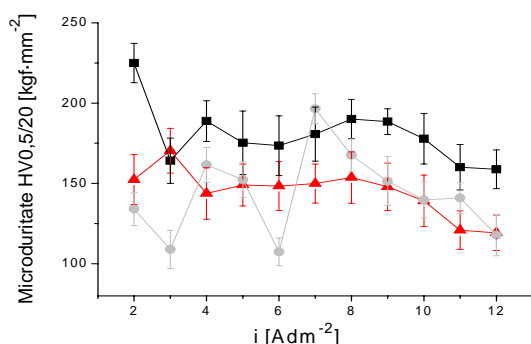


Codepunerea optimă se obține la o temperatură cât mai ridicată (60°C), atunci când pH-ul se menține constant la 9,5. Cea mai eficientă depunere de ZnFe, din electrolitul EL III, la pH constant (9,5), se obține la temperatura 25°C (**Figura 23**, triunghiuri) și la densități mari de curent. Acest fapt poate fi datorat și compoziției electrolitului, cu un conținut mai scăzut de ioni de Fe<sup>2+</sup>. Aceste rezultate le confirmă pe cele înregistrate cu ajutorul metodei XRF, precum că, eșantioanele obținute din soluția electrolitică EL III, la temperatura camerei, indică depozite de Zn, ale căror grosimi sunt semnificative. Acest fapt va fi confirmat și de experimentele de măsurare a grosimii filmelor depuse.

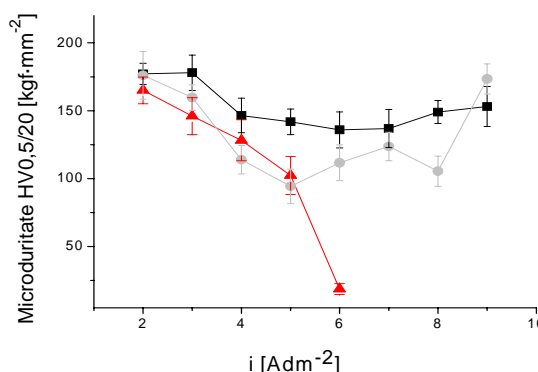


**Figura 23:** Influența densității de curent și a temperaturii soluției electrolitice EL III privind randamentul de curent la depunerea aliajului ZnFe, pH = 9,5: (—▲—) T = 25°C; (—■—) T = 40°C și (—●—) T = 60°C

În **Figura 24**, este reprezentată variația microdureității Vickers în funcție de densitatea de curent, pentru depunerile obținute din electrolitul EL II, când pH-ul este 9,5. Intervalul de valori în care variază microdurețarea este cuprins între 125 HV<sub>0,5/20</sub> (25°C) și 230 HV<sub>0,5/20</sub> (40°C), care sunt conforme cu rezultatele teoretice [Safranek, 1974].



**Figura 24:** Efectul densității de curent și al temperaturii soluției electrolitice EL II asupra microdureității aliajului ZnFe, pH = 9,5: (—▲—) T = 25°C; (—■—) T = 40°C și (—●—) T = 60°C

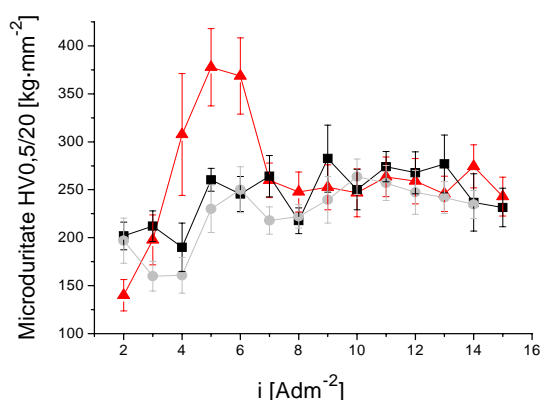


**Figura 25:** Influența densității de curent și a temperaturii soluției electrolitice EL III asupra microdureității aliajului ZnFe, pH = 9,5: (—▲—) T = 25°C; (—■—) T = 40°C și (—●—) T = 60°C

Pentru o temperatură a electrolitului de 25°C, s-a înregistrat o valoare minimă a microdureității de 20 HV<sub>0,5/20</sub> (**Figura 25**, triunghiuri), deoarece soluția EL III conține o cantitate minimă de ioni de Fe (3,2 gL<sup>-1</sup> FeCl<sub>2</sub>), astfel încât încorporarea ionilor de Zn în defavoarea celor de Fe<sup>2+</sup> determină scăderea bruscă a microdureității, odată cu creșterea densității de curent. Maximul microdureității, înregistrat la 40°C, este de 175 HV<sub>0,5/20</sub> (**Figura 25**, pătrate), încadrându-se în limitele normale ale microdureității specifice aliajelor ZnFe.

Cea mai eficientă codepunere de ZnFe, din electrolitul EL III, la pH alcalin constant (9,5), se obține la temperatura 25°C (Figura 26 triunghiuri) și la densități mari de curent. Acest fapt poate fi datorat și compoziției electrolitului, al cărui conținut de ioni de Fe<sup>2+</sup> este mai scăzut.

În urma prelucrării rezultatelor, se poate afirma că proprietăți mecanice excelente sunt caracteristice aliajelor metalice ZnFe obținute din EL I. Maximele microdureții descresc de la 380 HV 0,5/20 (EL I) la 275 HV 0,5/20 (EL II) și apoi, la 250 HV 0,5/20 (EL III) în același timp cu scăderea concentrației de ioni de Fe<sup>2+</sup> din soluții și creșterea densității de curent.



**Figura 26:** Influența densității de curent și a compoziției soluțiilor electrolitice asupra microdureții aliajului ZnFe, pH = 8,4 și T = 60°C: (—▲—) EL I; (—■—) EL II și (—●—) EL III

Figura 27 redă voltamogramele ciclice colectate în cazul soluției electrolitice EL III, la variația temperaturii electrolitului alcalin. Pentru studiu comparativ, s-au analizat aliaje ZnFe electrodepusse din soluția EL III, la pH = 9,5.

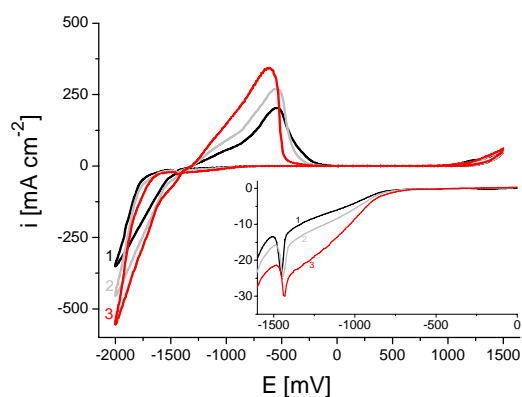
### 3.4.3. Influența compoziției chimice a electrolitului asupra morfologiei aliajelor ZnFe

În Figura 28 sunt prezentate structurile aliajelor binare de ZnFe, depuse din cele trei tipuri de soluții electrolitice (EL I, EL II și EL III). Aceste aliaje s-au obținut într-un timp de depunere constant (62,5 minute), pentru fiecare din cele trei soluții studiate.

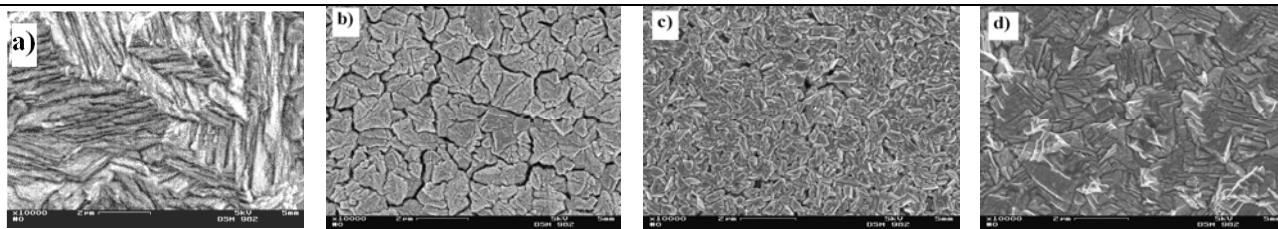
Din micrografii, se poate observa că morfologiile suprafețelor variază datorită diferenței dintre compozițiile chimice ale electrolitelor, însă aspectul se menține omogen și continuu. Din Figura 28a) se remarcă o structură omogenă, compactă a Zn, cu aglomerări de cristale având aceeași orientare; morfologia este una tipică Zn, hexagonală.

Din Figura 27 și valorile parametrilor cinetici înregistrați reiese că unda sistemului electrochimic se deplasează spre valori negative ale potențialului anodic (diagrama 3). Astfel, se constată că soluția la pH = 9,5, la cea mai ridicată temperatură a sistemului (60°C), stimulează reducerea Zn la catod (creșterea importantă a densității de curent catodic).

Se disting câte o undă discretă de reducere, respectiv oxidare pentru fiecare sistem electrochimic studiat. De asemenea, se deosebesc încă două unde ce corespund reacției de degajare a hidrogenului, confirmate și de creșterea curentului. Se observă că valorile maxime ale densităților de curent catodic-anodic sunt relativ omogene, astfel încât sistemele Cu/electrolit EL III sunt electrochimic active, prin transfer de sarcină la interfața solid/lichid.



**Figura 27:** Voltamogramele ciclice ale sistemelor electrochimice Cu/electrolit EL III cu variația temperaturii soluției: 1. (—) 25°C; 2. (—) 40°C și 3. (—) 60°C, pH = 9,5; intervalul de potențial ±2000 mV; viteza de baleiere 10 mV/s

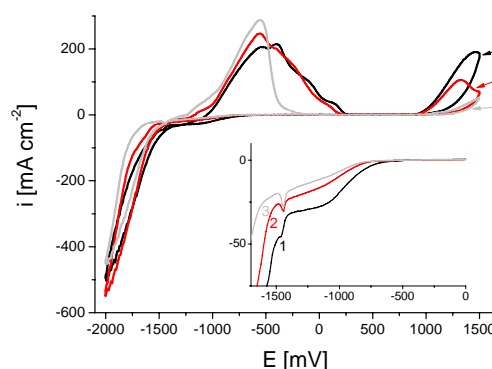


**Figura 28:** Imagini SEM ale suprafeței de (a) Zn și ale aliajelor pure de ZnFe obținute din diferite soluții electrolitice: (b) EL I; (c) EL II; (d) EL III,  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $i = 2 \text{ Adm}^{-2}$  și  $\text{pH} = 9,5$

Din **Figura 28b**) se constată o structură omogenă, mai puțin compactă, dar poroasă. Însă, odată cu creșterea temperaturii și modificarea concentrației ionilor de  $\text{Fe}^{2+}$  din soluție se modifică forma grăunților cristalini ai Zn. În **Figura 28c**) se observă un aspect fibros al grăunților cristalini de Zn, care au crescut și s-au orientat după direcții preferențiale. Datorită concentrației scăzute de ioni de  $\text{Fe}^{2+}$  din soluția EL III, aliajele de ZnFe obținute au un aspect foarte omogen, compact (**Figura 28d**), evidențiindu-se grăunți cristalini de Zn cu dimensiuni crescute. Grăunții recrystalizează având forme triunghiulare.

**Figura 29** reproduce voltamogramele ciclice colectate în cazul celor trei soluții electrolitice studiate cu variația compoziției chimice a electrolitului.

Din **Figura 29** reiese că diagrama 3 caracteristică sistemului electrochimic se deplasează spre valori negative ale potențialului anodic și prin creșterea densității de curent (peak-ul catodic). Astfel, este stimulată reducerea ionilor de Zn la catod. Micșorarea peak-ului catodic (diagrama 1) permite depunerea unei cantități mai mari de Fe (-400 mV (SCE)) din soluție, la potențiale mai mari. Sistemele Cu/electrolit EL I, II și III pot fi considerate active din punct de vedere electrochimic.



**Figura 29:** Voltamogramele ciclice ale sistemelor electrochimice Cu/electrolit,  $T = 40^{\circ}\text{C}$  și  $\text{pH} = 9,5$  cu variația compoziției chimice a soluției electrolitice: 1. (—) EL I; 2. (—) EL II și 3. (—) EL III; intervalul de potențial  $\pm 2000 \text{ mV}$ ; viteza de baleiere  $10 \text{ mV/s}$

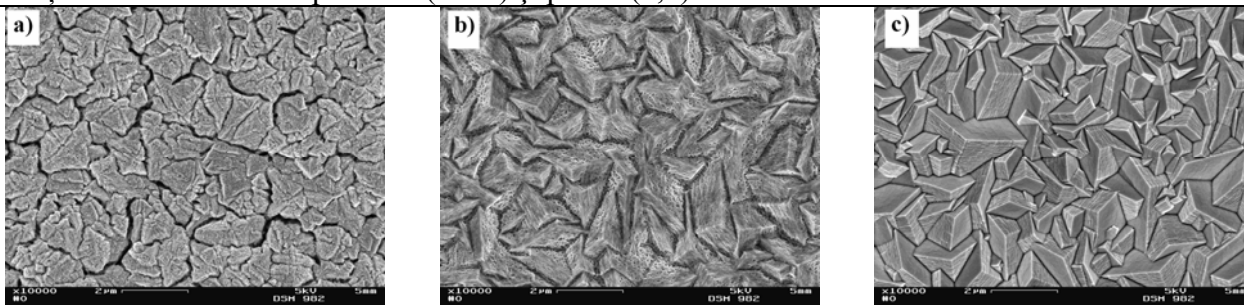
S-au evidențiat curenți anodici și catodici care permit clasificarea sistemelor electrochimice studiate în funcție de activitatea lor. Astfel, soluțiile electrolitice testate prezintă disponibilitate pentru procesele la electrod (pe domeniul anodic și catodic de potențiale).

**Cu/electrolit I, II, III > Cu/electrolit III > Cu/electrolit II**

( $T = 40^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 9,5$ ) | ( $T = 25, 40, 60^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 9,5$ ) | ( $T = 25, 40, 60^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 9,5$ )

### 3.4.4. Influența densității de curent asupra morfologiei aliajelor ZnFe

În **Figura 30** sunt reprezentate micrografiile SEM ale aliajelor ZnFe depuse din soluția electrolitică EL I la trei densități de curent diferite ( $2; 9; 12 \text{ Adm}^{-2}$ ), timpi de lucru diferiți menținând constante temperatura ( $60^{\circ}\text{C}$ ) și pH-ul ( $9,5$ ).

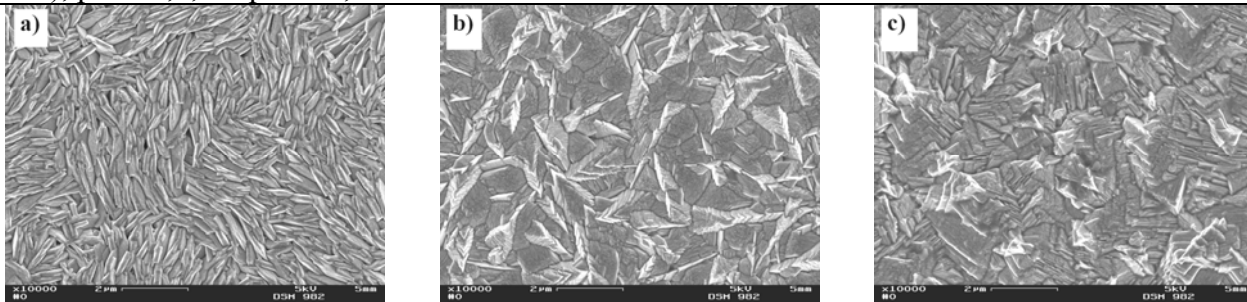


**Figura 30:** Imagini SEM ale suprafeței aliajelor metalice de ZnFe obținute la diferite densități de curent: (a)  $2 \text{ Adm}^{-2}$ ; (b)  $10 \text{ Adm}^{-2}$ ; (c)  $12 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $T = 60^{\circ}\text{C}$  și  $\text{pH} = 9,5$  [Thiemig et al., 2009]

La densități de curent mici (**Figura 30a**) și **b**), aspectul suprafețelor indică diferite grade de porozitate. Odată cu creșterea densității de curent porozitatea dispare, aliajele au un aspect mai compact, uniform; cristalele predominante de Zn (codepunere controlată de procesele de transfer de masă) sunt foarte bine conturate având formă tetraedrică (**Figura 30c**).

### 3.4.5. Influența temperaturii electrolitului asupra morfologiei aliajelor ZnFe

În **Figura 31** sunt reprezentate morfologiile aliajelor de ZnFe obținute din soluția electrolitică EL III, la trei temperaturi diferite (25; 40; 60°C), la aceeași densitate de curent (2 A dm<sup>-2</sup>), pH = 9,5, timp de 62,5 minute.



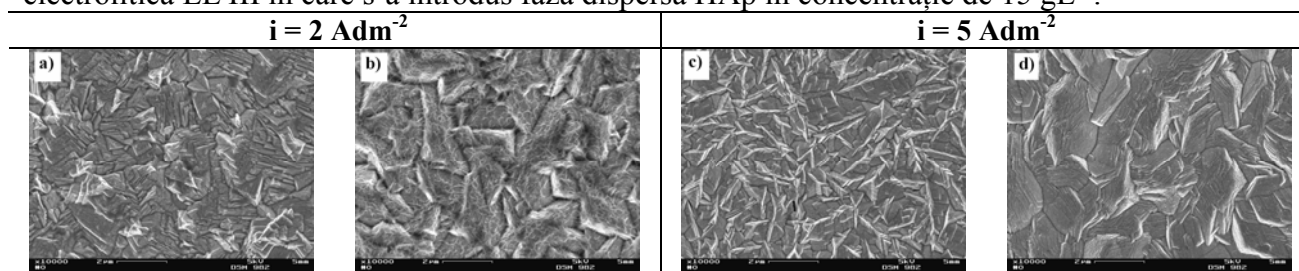
**Figura 31:** Imagini SEM ale suprafețelor aliajelor metalice de ZnFe obținute din electrolitul EL III cu variația temperaturii: (a) 25°C; (b) 40°C și (c) 60°C, la  $i = 2 \text{ Adm}^{-2}$  și  $\text{pH} = 9,5$

Suprafețele au un aspect foarte omogen și continuu, pentru fiecare valoare a temperaturii luată în studiu. De asemenea, se constată că morfologia suprafețelor este diferită datorită variației crescătoare a temperaturii de lucru. De exemplu, la 25°C cristalitele de Zn se orientează astfel încât atribuie suprafeței un aspect fibros (**Figura 31a**); creșterea temperaturii (60°C) influențează creșterea dimensiunii grăunților (transfer de masă la electrod), care recrystalizează având forme triunghiulare (**Figura 31c**).

## 3.5. Caracterizarea acoperirilor nanostructurate biocompatibile de tipul ZnFe-HAp și influența parametrilor de proces asupra obținerii acestora

### 3.5.1. Caracterizarea morfologică a acoperirilor nanostructurate de tipul ZnFe-HAp

În **Figura 32** sunt prezentate morfologiile suprafețelor de ZnFe-HAp obținute din soluția electrolitică EL III în care s-a introdus faza dispersă HAp în concentrație de 15 gL<sup>-1</sup>.



**Figura 32:** Imagini SEM ale suprafeței acoperirilor nanocompozite de tipul ZnFe-HAp: a) + c) 0 gL<sup>-1</sup> HAp și b) + d) 15 gL<sup>-1</sup> HAp codepuse la:  $i = 2$ , respectiv  $5 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$  și  $\text{pH} = 9,5$

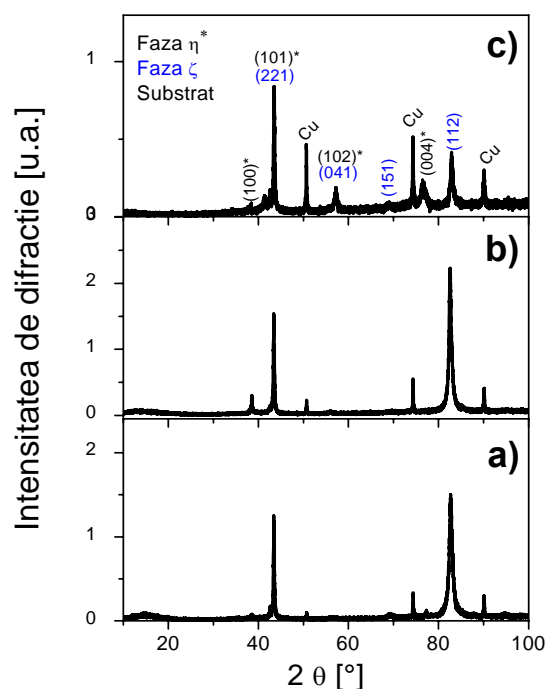
Suprafețele aliajelor ZnFe au o structură omogenă și continuă. La o densitate de curent mică, 2 Adm<sup>-2</sup>, și temperatură ridicată grăunții de Zn cristalizează sub formă de prisme oblice, cu bază dreptunghiulară (**Figura 32a**). Creșterea densității de curent, determină o structură mai compactă, cu un grad scăzut al porozității și o finisare a grăunților cristalini (**Figura 32c**). Dimensiunea redusă a cristalelor de Zn ( $i = 5 \text{ Adm}^{-2}$ ) evidențiază faptul că viteza de nucleație este mult mai mare decât viteza de creștere a grăunților. Deci, viteza de depunere este predominant controlată de către procesele de transfer de sarcină. Adăugarea unei concentrații de 15 gL<sup>-1</sup> nanoparticule de HAp, ca fază dispersă în matricea metalică ZnFe, generează reorientarea cristalografică a grăunților de Zn, având dimensiuni mai mari (**Figura 32b**) și **d**). Prezența nanoparticulelor în soluție dovedește faptul că viteza de creștere a grăunților cristalini este superioară vitezei de nucleație.

### 3.5.2. Caracterizarea structurii interne a aliajelor ZnFe și acoperirilor nanostructurate de tipul ZnFe-HAp

Spectrele de difracție ale aliajului binar ZnFe, obținut din electrolitul EL III și ale nanocompozitului de tipul ZnFe-HAp, obținut din electrolitul EL II în care s-au introdus  $15 \text{ gL}^{-1}$  nanoparticule HAp, sunt prezentate în **Figura 33**.

Se observă o textură piramidală predominantă, comparativ cu texturile prismatică și fundamentală. Intensitatea relativă a liniei de difracție la  $2\theta = 43,5^\circ$  indică faza  $\zeta$  (Fe) ca fiind dominantă, pentru nanocompozitul ZnFe-HAp (**Figura 33c**). Grăunții de Zn (faza  $\eta$  a Zn) din acoperirile nanostructurate ZnFe-HAp (**Figura 33c**) au cristalizat sub formă hexagonală. În cazul fiecărei acoperiri se remarcă peak-ul (101), a cărui intensitate de difracție este semnificativă.

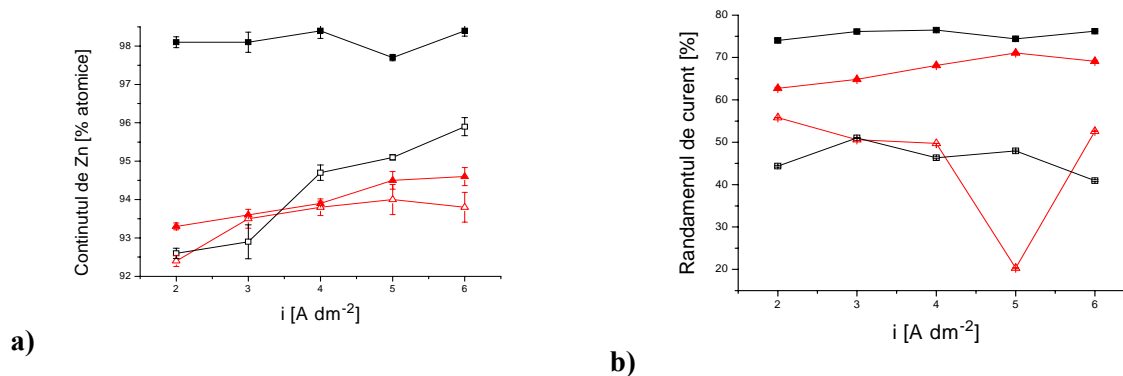
Modificarea texturii este mult mai evidentă în cazul depunerilor de ZnFe, la  $5 \text{ Adm}^{-2}$ , datorită intensităților de liniilor difracție foarte mari, înregistrate (**Figura 33b**). Sistemul cristalografic în care se încadrează cristalele de Zn, respectiv de Fe este un sistem monoclinic. Diferența dintre intensitățile semnalelor este corelată cu grosimea de strat a unei singure faze. Se poate conchide că, prezența nanoparticulelor în electrolit favorizează includerea Fe în codepunere, conferind o mai bună rezistență mecanică.



**Figura 33:** Spectrele XRD ale aliajului ZnFe electrodepus pe suport din Cu: a)  $i = 2 \text{ Adm}^{-2}$ ; b)  $i = 5 \text{ Adm}^{-2}$  și c) ale acoperirii nanostructurate de tipul ZnFe-HAp obținută la  $i = 5 \text{ Adm}^{-2}$  ( $15 \text{ gL}^{-1}$  nanoparticule de HAp) [Thiemig et al., 2009]

### 3.5.3. Efectul încorporării nanoparticulelor de HAp asupra acoperirilor nanostructurate de tipul ZnFe-HAp

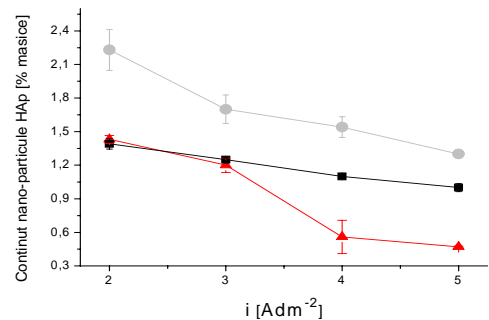
În **Figura 34** sunt reprezentate variațiile conținutului de Zn, respectiv ale randamentului de curent în funcție de densitatea de curent, temperatură și concentrația de nanoparticule de HAp din soluția EL III. Scăderea temperaturii (**Figura 34a**, pătrate „pline”) implică creșterea concentrației de Zn din aliaj (maxim, 98% atomice Zn), fără adaos de nanoparticule. Prezența nanoparticulelor de HAp în electrolit inhibă încorporarea Zn în codepuneri (96% atomice Zn) și stimulează absorbția de  $\text{Fe}^{2+}$ . Însă, la temperaturi mai ridicate, nanoparticulele de HAp influențează aproape insesizabil includerea Zn (94% atomice) comparativ cu valorile înregistrate pentru aliajul ZnFe (94,5% atomice).



**Figura 34:** Influența densității de curent și a concentrației nanoparticulelor de HAp din electrolitul EL III privind: a) conținutul de Zn: (—▲—)  $0 \text{ gL}^{-1}$  HAp,  $60^\circ\text{C}$ ; (—▲—)  $15 \text{ gL}^{-1}$  HAp,  $60^\circ\text{C}$ ; (—■—)  $0 \text{ gL}^{-1}$  HAp,  $25^\circ\text{C}$ ; (—■—)  $15 \text{ gL}^{-1}$  HAp,  $25^\circ\text{C}$  și b) randamentul de curent pentru aliajul ZnFe și nanocompozitul de tipul ZnFe-HAp la  $\text{pH}=9,5$  [Thiemig et al., 2009]

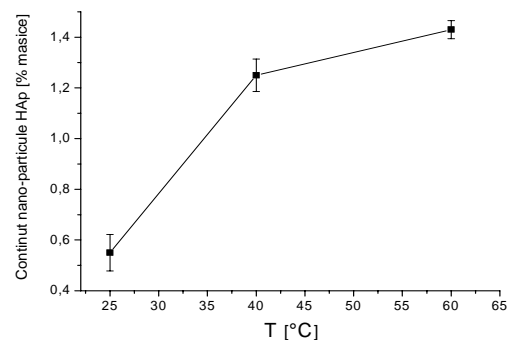
În **Figura 34b**), încorporarea nanoparticulelor de HAp influențează vizibil randamentul de curent (55% (la 60°C), respectiv 50% (la 25°C)), deși temperaturile luate în studiu sunt diferite. Cel mai bun randament de curent (75%) s-a consemnat pentru aliajul realizat la  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Concentrația procentuală de nanoparticule din compozitul ZnFe-HAp s-a determinat din analizele EDX. Din **Figura 35**, se poate remarca un grad ridicat de încorporare a nanoparticulelor HAp în matricea ZnFe simultan cu creșterea concentrației de nanoparticule HAp din electrolit. Includerea maximă de 2,3% masice de HAp s-a observat la o densitate de curent de  $2 \text{ Adm}^{-2}$  și o concentrație de  $15 \text{ gL}^{-1}$  HAp în electrolit. Într-un interval de densități de curent mici și la temperaturi ridicate este posibilă creșterea conținutului de HAp în nanocompozit, prin creșterea concentrației de nanoparticule din electrolit.



**Figura 35:** Încorporarea nanoparticulelor de HAp în funcție de densitatea de curent și: ( $\blacktriangle$ )  $5 \text{ gL}^{-1}$ ; ( $\blacksquare$ )  $10 \text{ gL}^{-1}$ ; ( $\bullet$ )  $15 \text{ gL}^{-1}$  la,  $T = 60^\circ\text{C}$  și  $\text{pH} = 9,5$  [<sup>d</sup>Thiemig et al., 2009]

Scăderea temperaturii și a concentrației de HAp din electrolit au condus la micșorarea la jumătate a conținutului de nanoparticule din compozit (**Figura 36**). Temperatura cea mai ridicată a favorizat includerea maximă a HAp (1,43% masice), în condițiile în care concentrația din soluție era minimă ( $5 \text{ gL}^{-1}$  HAp). Trebuie subliniat faptul că prezența nanoparticulelor de HAp în electrolit influențează, de asemenea, comportamentul electrochimic al electrolitului alcalin. Nanoparticulele de HAp încorporate în matricea metalică favorizează formarea unei faze cristaline sau să modifice compoziția chimică a aliajului binar.

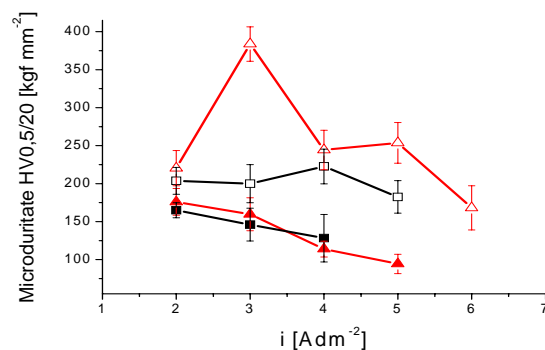


**Figura 36:** Influența temperaturii electrolitului privind conținutul de nanoparticule de HAp din nanocompozit (EL III,  $5 \text{ gL}^{-1}$  HAp,  $i = 2 \text{ Adm}^{-2}$  și  $\text{pH} = 9,5$ ) [<sup>d</sup>Thiemig et al., 2009]

### 3.5.4. Caracterizarea microdurității acoperirilor nanostructurate de tipul ZnFe-HAp

În **Figura 37** este ilustrată variația microdurităților *Vickers* ale aliajului ZnFe ( $0 \text{ gL}^{-1}$  HAp) și ale acoperirilor nanocompozite ( $15 \text{ gL}^{-1}$  HAp) în funcție de densitatea de curent. Intervalul de valori în care variază microduritatea este cuprins între 100 și 380 HV 0,5/20 (pentru aliaj), iar pentru nanocompozit microduritatea variază între 130 și 230 HV 0,5/20.

Este posibil ca variația durității acoperirilor nanocompozite să provină dintr-o schimbare a fazelor cristalografice și a texturii aliajelor ZnFe. În cazul acoperirilor nanostructurate, creșterea microdurității invers proporțional cu densitatea de curent poate fi înțeleasă ca efect al creșterii concentrației de nanoparticule de HAp încorporate în matricea metalică ZnFe (**Figura 35**) [<sup>d</sup>Garcia et al., 2001].

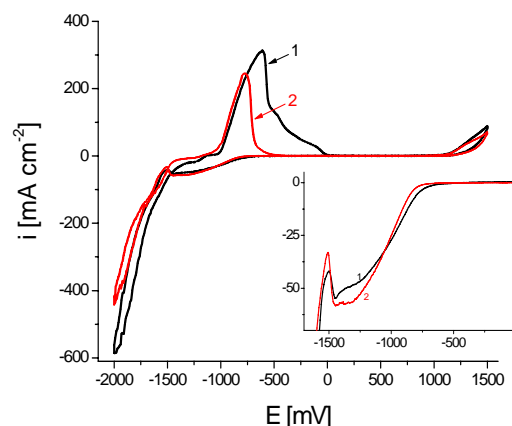


**Figura 37:** Efectul densității de curent asupra microdurității *Vickers* a aliajelor ZnFe: ( $\blacktriangle$ )  $0 \text{ gL}^{-1}$  HAp,  $60^\circ\text{C}$ ; ( $\blacktriangle$ )  $0 \text{ gL}^{-1}$  HAp,  $25^\circ\text{C}$  și nanocompozitelor ZnFe-HAp: ( $\blacksquare$ )  $15 \text{ gL}^{-1}$  HAp,  $60^\circ\text{C}$ ; ( $\square$ )  $15 \text{ gL}^{-1}$  HAp,  $25^\circ\text{C}$  obținute din electrolitul EL III la  $\text{pH} = 9,5$  [<sup>d</sup>Thiemig et al., 2009]

### 3.5.5. Studiul electrochimic al acoperirilor nanostructurate de tipul ZnFe-HAp

În **Figura 38** sunt trasate diagramele curent-potențial pentru studiul comparativ al sistemelor electrochimice Cu/electrolit II.

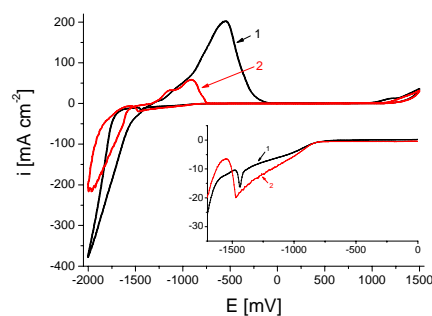
Analizând **Figura 38** (diagrama 2) și parametrii cinetici înregistrați, se constată că includerea nanoparticulelor ( $15 \text{ gL}^{-1}$  HAp) în soluția EL II a indus o densitate de curent catodic redusă și „decalarea” unei caracteristici sistemului electrochimic spre valori negative ale potențialului catodic. Această „deplasare” se traduce prin adsorbția  $\text{Fe}^{2+}$  și, probabil într-o concentrație mai mică, a nanoparticulelor de HAp la suprafața electrodului de Cu, prin crearea centrilor de nucleație. De asemenea, scăderea densității de curent catodic se poate datora depunerii unei cantități reduse de Zn la electrod, la potențial redus, precum și evoluției hidrogenului. În regiunea anodică, densitatea de curent este, de asemenea, scăzută. Aceasta implică imposibilitatea dizolvării Zn în prezența HAp în soluție.



**Figura 38:** Voltamogramele ciclice ale sistemelor electrochimice Cu/electrolit II, la  $60^\circ\text{C}$  și  $\text{pH} = 8,4$ , cu variația concentrației de nanoparticule: 1. (—)  $0 \text{ gL}^{-1}$ ; 2. (—)  $15 \text{ gL}^{-1}$  HAp

Pentru a studia speciile electroactive din sistemul Cu/electrolit EL III, s-au trasat curbele curent-potențial (**Figura 39**)

Ca și în cazul anterior descris, vizualizând **Figura 39** (diagrama 1) și parametrii analitici ai semnalului de răspuns, reiese că includerea nanoparticulelor ( $15 \text{ gL}^{-1}$  HAp) în soluția EL III a indus „decalarea” unei caracteristici sistemului electrochimic spre valori negative ale peak-ului catodic, de codepunere a nanocompozitului ZnFe-HAp. Această „deplasare” se traduce prin încorporarea Zn ( $-755 \text{ mV}$ ) și a unei concentrații reduse de HAp în matricea metalică (scăderea semnificativă a densității de curent (diagrama 2)), viteza de depunere a Fe fiind minimă.



**Figura 39:** Voltamogramele ciclice ale sistemelor electrochimice Cu/electrolit EL III,  $T = 60^\circ\text{C}$  și  $\text{pH} = 9,5$  cu variația concentrației de nanoparticule de HAp: 1. (—)  $0 \text{ gL}^{-1}$ ; 2. (—)  $15 \text{ gL}^{-1}$  HAp; intervalul de potențial  $\pm 2000 \text{ mV}$ ; viteza de baleiere  $10 \text{ mV/s}$

S-au pus în evidență curenți anodici și catodici, care clasifică sistemele electrochimice în funcție de activitatea lor. Astfel, soluțiile electrolitice testate prezintă disponibilitate pentru procesele la electrod (pe domeniul anodic și catodic de potențiale).

#### Cu/electrolit II > Cu/electrolit III

( $15 \text{ gL}^{-1}$  HAp,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8,4$ ) | ( $15 \text{ gL}^{-1}$  HAp,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 9,5$ )

### 3.6. Concluzii – Capitolul 3

- HAp este o pulbere nanostructurată a fost obținută prin reacția chimică de precipitare. Particulele de HAp au formă aciculară, diametru de  $10 \text{ nm}$ , lungime de cca  $100 \text{ nm}$ .

- La electrodepunerea aliajelor ZnFe, respectiv a acoperirilor nanostructurate ZnFe-HAp s-au utilizat trei electroliti de tip pirofosfat ale căror compoziții chimice diferă prin concentrația de  $\text{Fe}^{2+}$ . Condițiile de electroliză pre-stabilite au fost: densitate de curent ( $2\div 15 \text{ A dm}^{-2}$ ), viteza de agitare ( $200 \text{ rpm}$ ),  $\text{pH}$  ( $8,4$  și  $9,5$ ), temperatură ( $25$ ,  $40$  și  $60^\circ\text{C}$ ), dimensiunea particulelor ( $5\div 10 \text{ nm}$ ), concentrația particulelor în electrolit ( $5$ ,  $10$  și  $15 \text{ gL}^{-1}$ ).

- Parametrii de proces care au influențat decisiv calitatea codepunerilor au fost: proprietățile și concentrația fazei disperse de HAp, compoziția chimică și pH-ul soluției electrolitice, condițiile de electroliză (densitatea de curent, temperatura, viteza de agitare, timpul de depunere).

- O electrodepunere eficientă a aliajului binar ZnFe (conținut ridicat de Zn) s-a obținut din soluția cu un minim de concentrație de ioni de  $Fe^{2+}$  la valori crescute ale densității de curent ( $15 \text{ Adm}^{-2}$ ) și ale temperaturii electrolitului.

- Randamentul de curent a fost influențat de concentrația ionilor  $OH^-$ , compoziția și temperatura electrolitului. Un randament maxim (80%) s-a înregistrat la densități de curent medii, din electrolitul II.

- Duritatea *Vickers* a dovedit că aliajele obținute din EL I, la temperatură maximă, dar pH alcalin redus posedă proprietățile mecanice optime (380 HV 0,5/20). Totodată, nivelul ridicat al microdurității este datorat includerii unei concentrații mai mari de Fe în aliaj, în defavoarea celei de Zn.

- Prin intermediul testelor electrochimice, s-a confirmat existența speciilor electroactive în timpul mecanismului de electrocodepunere ZnFe.

- Analizele cantitativă, respectiv calitativă a co-depunerilor s-a determinat cu ajutorul analizelor EDX și XRF.

- Acoperirile nanostructurate ZnFe-HAp apar compacte și continue, cu tendință de finisare a grăunților cristalini (comparativ cu aliajul ZnFe), distribuția nanoparticulelor fiind uniformă.

## Capitolul 4

### REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA ACOPERIRILOR NANOSTRUCTURATE BIOCOMPATIBILE DE TIPUL $TiO_2$ -HAp

#### 4.2.3. Soluția biologică artificială pentru simularea biocompatibilității

Evaluarea caracterului bioactiv și studiul comportamentului electrochimic al acoperirilor nanostructurate de tipul  $TiO_2$ -HAp a implicat pregătirea unei soluții artificiale SBF, ce conține ioni anorganici, cu scopul de a simula fluidul biologic uman. Rolul soluției SBF este de a dezvolta un strat bioactiv de HAp la suprafața materialului nanostructurat; acest fapt este posibil prin efectuarea unui test *in vitro*.

**Tabelul 5:** Reactivii chimici necesari preparării soluției SBF  
[<sup>b</sup>Kokubo et al., 1990]

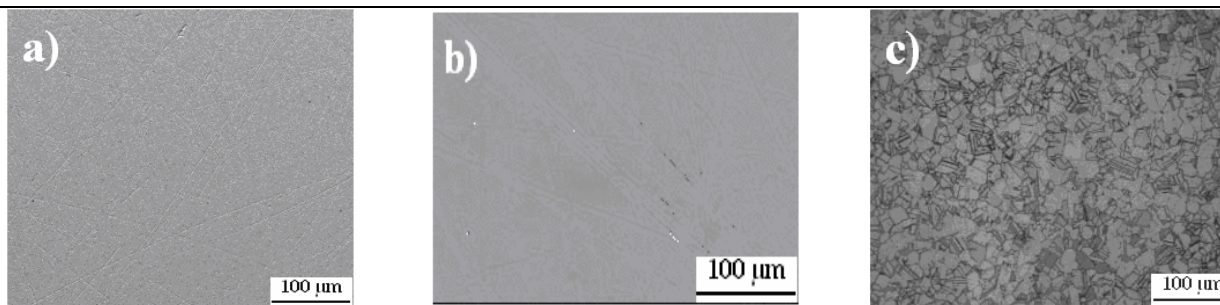
Soluția SBF este o soluție metastabilă suprasaturată, ce conține ioni de calciu și fosfat, în conformitate cu compoziția HAp naturale.	Reactivi chimici	Cantitate	Reactivi chimici	Cantitate
	NaCl	7,996 g	HCl	40 $cm^3$
	NaHCO <sub>3</sub>	0,350 g	CaCl <sub>2</sub>	0,278 g
	KCl	0,224 g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,071 g
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·x3H <sub>2</sub> O	0,228 g	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub> (Tris)	6,057 g
	MgCl <sub>2</sub> ·x6H <sub>2</sub> O	0,305 g	-	-

#### 4.3. Pregătirea materialului-suport pentru acoperiri

Înainte de a realiza acoperirile, probele de oțel 316L AISI, sub formă de discuri, suprafața acestora a fost supusă unui tratament de: polizare mecanică circulară (**Figura 40a**); degresare organică cu acetonă; lustruire mecanică (**Figura 40b**); decapare (**Figura 40c**); degresare chimică și apoi, clătire cu apă bidistilată.

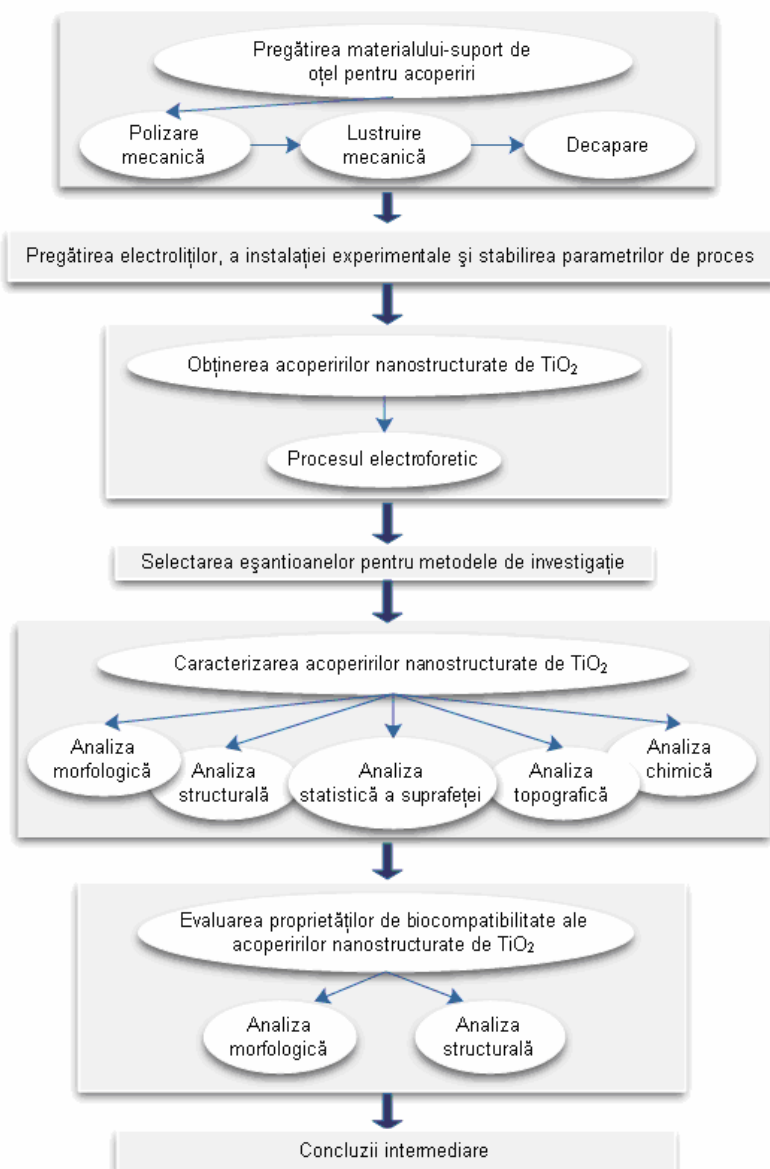
Tratamentul continuă prin activarea catodică a suprafeței la un potențial de  $-1,1 \text{ V}$  față de electrodul SCE, prin introducerea eșantioanelor în soluție de NaOH, de concentrație 0,1M, timp de 2 minute, iar în final, au fost spălate cu apă bidistilată.





**Figura 40:** Imagini optice și microstructurile materialului-suport de oțel 316L SS după operațiile de: a) polizare; b) lustruire mecanică; și c) decapare, înainte de a fi imersat în soluția electrolitică [Cantaragiu, 2009]

### Programul experimental



**Figura 41:** Diagrama bloc a pregătirii, obținerii și investigării acoperirilor nanostructurate de tipul  $TiO_2$ -HAp

#### 4.5. Obținerea electroforetică a acoperirilor nanostructurate de tipul $TiO_2$

În Tabelul 6 sunt înfățișate condițiile de operare și compoziția soluției electrolitice.

**Tabelul 6:** Compoziția soluției electrolitice și condițiile de obținere a acoperirilor nanostructurate de TiO<sub>2</sub> [Cantaragiu et al., 2010]

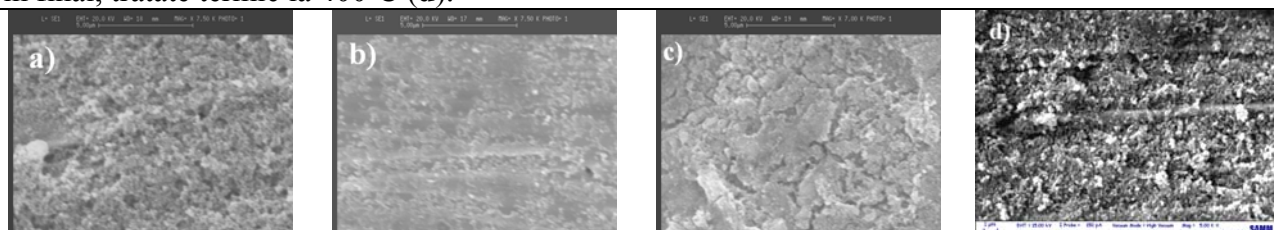
Compoziția chimică a soluției electrolitice	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :TiO <sub>2</sub>	4:1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,6 gL <sup>-1</sup>
HNO <sub>3</sub>	3,15 gL <sup>-1</sup>
KNO <sub>3</sub>	5,05 gL <sup>-1</sup>
Parametrii de proces	
pH-ul	1,4
Timp de depunere [min]	30, 60, 90 și un ciclu de depunere de 3×30 min
Temperatura [°C]	23÷25
Potențial [V] față de electrodul de Ag/AgCl	-1,43
Viteză de agitare, v [rpm]	200

Acoperirile de TiO<sub>2</sub> electrodepus a fost tratat termic în aer, timp de o oră, la temperatura de 400°C, cu scopul de a obține un film cristalin de TiO<sub>2</sub> [Kumar et al., 2008; Ito et al., 1999]. Astfel, prin tratament termic, se îmbunătățește duritatea materialului.

#### 4.6. Caracterizarea acoperirilor nanostructurate biocompatibile de tipul TiO<sub>2</sub>-HAP

##### 4.6.1. Caracterizarea topo-morfologică a acoperirilor nanostructurate de TiO<sub>2</sub>

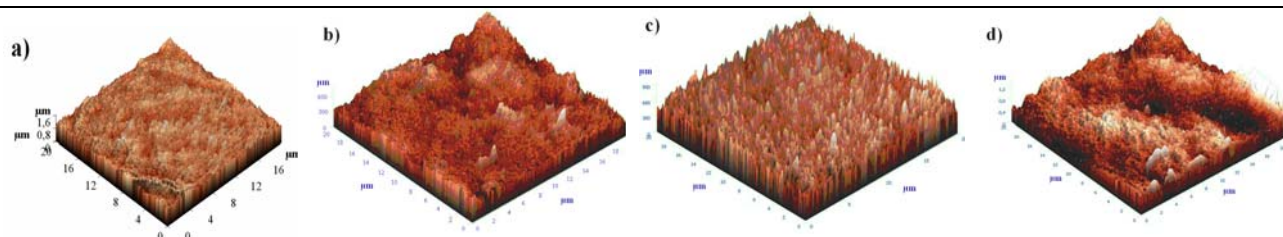
Imaginile SEM (Figura 41) indică aspectul depunerilor simple (mono-strat) de TiO<sub>2</sub>, obținute la timpuri de depunere diferiți (30 min-**a**), 60 min-**b**), respectiv 90 min-**c**)), urmate de expunerea la tratamentul termic. De asemenea, se poate face comparație cu aspectul acoperirilor (multi-strat) de TiO<sub>2</sub> obținute de-a lungul a trei etape de depunere consecutive, 30 min fiecare, și, în final, tratate termic la 400°C (**d**).



**Figura 41:** Micrograful SEM ale acoperirilor de TiO<sub>2</sub> mono și multi-strat sintetizate electroforetic într-un timp de 30, 60, 90, respectiv 3x30 min, tratate termic la 400°C [Cantaragiu et al., 2010]

Structurile sunt omogene și poroase datorită tendinței grăunților cristalini de TiO<sub>2</sub> de dezvoltare sub formă de „insule”, ale căror suprafețe devin din ce în ce mai mari (**c**). Creșterea timpului de depunere (90 min) determină creșterea dimensiunii grăunților cristalini. Astfel, în urma tratamentului termic aspectul de crăpături devine mai evident, iar „insulele” de pe suprafață, astfel create, dobândesc forme poligonale neregulate (**c**). O observație mai atentă a imaginilor SEM, evidențiază faptul că fiecare grăunte cristalin de TiO<sub>2</sub> este constituit dintr-un agregat de cristale, de dimensiuni foarte mici (**d**).

Analizele topografiei și rugozității acoperirilor de TiO<sub>2</sub> au fost studiate cu ajutorul tehnicii microscopiei de forță atomică (AFM).



**Figura 42:** Imagini AFM ale acoperirilor de TiO<sub>2</sub> mono și multi-strat obținute după: a) 30 min; c) 60 min; e) 90 min și g) 3×30 min

Conform rezultatelor obținute prin analiza SEM, suprafața cea mai rugoasă este surprinsă în **Figura 42g**) indică o suprafață foarte rugoasă datorită creșterii timpului de depunere și tratamentului termic. De asemenea, acest fapt este sugerat și de valorile parametrilor de rugozitate reprezentate în **Tabelul 7**, care concordă cu valorile înregistrate pentru componentele implanturilor disponibile în comerț.

**Tabelul 7:** Caracterizarea rugozității acoperirilor nanostructurate de  $TiO_2$  depuse pe suport de oțel 316L SS [Cantaragiu et al., 2010]

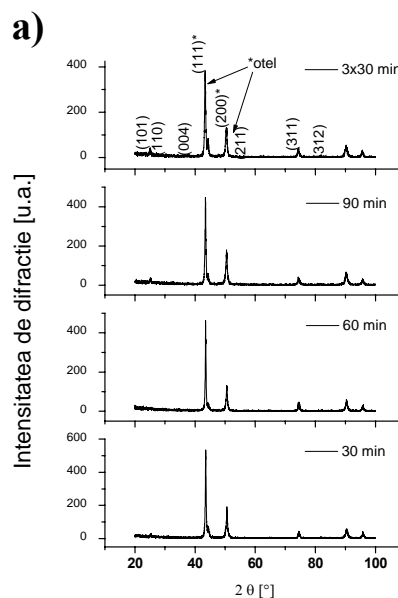
Durata depunerii	Sa ( $\mu m$ )	Sq ( $\mu m$ )
30 min	0,043	0,051
60 min	0,384	0,392
90 min	0,479	0,489
3×30 min/ciclu	<b>0,566</b>	<b>0,587</b>

Valoarea rădăcinii pătrate medii a rugozității ( $Sq$ ) a crescut datorită formării agregatelor de nanoparticule de  $TiO_2$ . Rugozitatea poate fi considerată o caracteristică cheie a calității suprafeței, în vederea aderenței și dezvoltării celulelor pe respectiva suprafață. Din studiile efectuate *in vitro*, s-a evidențiat că osteoblastele au o capacitate mai mare de reproducere pe suprafețe rugoase [Kommireddy et al., 2006; Gallardo et al., 2006]. Spre deosebire de acestea, celulele epiteliale și fibroblastele se atașează eficient la suprafețele netede [Baharloo et al., 2005].

#### 4.6.2. Caracterizarea structurii fine a acoperirilor nanostructurate de $TiO_2$

Caracteristicile cristalografice ale acoperirilor sintetizate electroforetic de  $TiO_2$  au fost studiate cu ajutorul difractometriei de radiații X. Tratamentul termic al depozitului de  $TiO_2$  la temperatura de  $400^\circ C$ , timp de o oră în aer, stimulează formarea anatasului (**Figura 43**). Deci, acoperirile nanostructurate de  $TiO_2$  obținute prin depunere electroforetică sunt cristaline. Peak-urile caracteristice anatasului sunt atribuite planurilor cristalografice: (101), (110), (004), (200), (311) și (211) (JCPDS 71-1169) [Baharloo et al., 2005].

În comparație cu baza de date a spectrului de difracție de referință, s-a observat că energia liberă a sistemului film-substrat-soluție permite creșterea preferențială a cristalitelor de  $TiO_2$  după direcția cristalografică [101] (**Figura 43b**)).

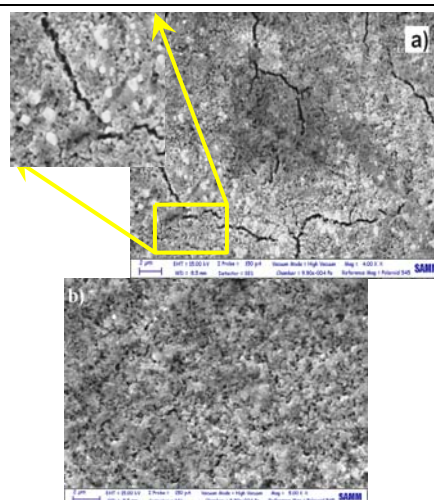


**Figura 43:** Spectrele de difracție ale a) acoperirilor mono- și multi-strat de  $TiO_2$  depuse electroforetic pe suport de oțel 316L SS și tratate termic la  $400^\circ C$ ; b) un detaliu al intensității peak-ului planului cristalografic (101) al  $TiO_2$  [Cantaragiu et al., 2010]

#### 4.6.3. Studiul proprietăților de biocompatibilitate ale acoperirilor nanostructurate de $TiO_2$

Bioactivitatea sistemului  $TiO_2$ -316L SS a fost evaluată printr-un studiu *in vitro* (imersare și menținere a depozitelor de  $TiO_2$  în soluție SBF timp de 7, respectiv 21 de zile) [Pattanayak et al., 2005; Morar et al., 2009]. Din **Figura 44** reiese că morfologia suprafeței sistemului  $TiO_2$ -316L SS se modifică datorită biodezvoltării unui strat subțire de HAp sintetică. Aceasta este dovada clară a biocompatibilității acoperirilor de  $TiO_2$ , sintetizate electroforetic pe materialul-suport de oțel 316L SS.

Particulele de HAp se disting ca având forma sferică și culoarea albă, aspectul suprafeței finale fiind omogen și uniform (b). Imersarea în soluția SBF favorizează formarea fosfaților pe suprafața sistemului. Particulele de HAp au dimensiuni diferite, în funcție de gradul de cristalizare și timpul de menținere a acoperirilor de TiO<sub>2</sub> în soluția SBF. Stratul subțire de TiO<sub>2</sub> depus anterior stimulează dezvoltarea centrilor de nucleație, care favorizează creșterea stratului subțire de HAp.



**Figura 44:** Morfologia suprafeței sistemului TiO<sub>2</sub>-316L SS pe care s-a dezvoltat un strat subțire de HAp sintetică, după o perioadă de timp de 21 de zile de la imersarea în soluția SBF [Cantaragiu et al., 2010]

#### 4.6.4. Analiza chimică calitativă a bio-filmului TiO<sub>2</sub>-HAp

În Tabelul 8 sunt sumarizate concentrațiile procentuale masice înregistrate în cazul ionilor constituenți ai HAp (EDX). Adsorbția ionilor de Ca<sup>2+</sup> și PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> din soluția SBF amplifică procesul de creștere a apatitei. Din analizele EDX, s-a determinat că valoarea experimentală a raportului stoechiometric Ca/P este de 1,74 și concordă cu valoarea teoretică a acestuia (1,67).

**Tabelul 8:** Compoziția chimică elementală a sistemului TiO<sub>2</sub>-HAp depus pe suportul-metalic de oțel 316L SS [Cantaragiu et al., 2010]

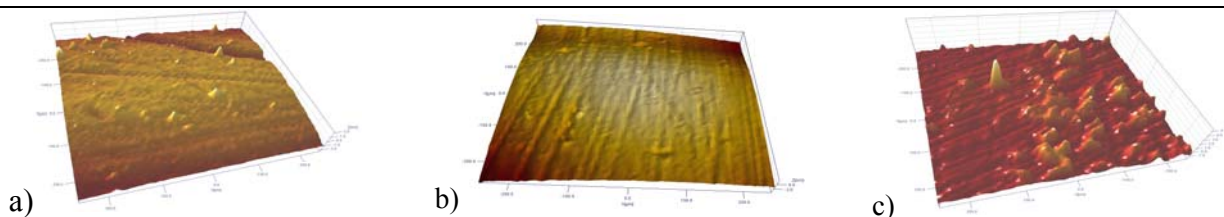
Elemente	TiO <sub>2</sub> -316L SS (% masice)
O	59,13
P	1,36
Ca	2,37
Ti	37,14

#### 4.7. Evaluarea statistică a calității acoperirilor nanostructurate de TiO<sub>2</sub>

##### 4.7.2. Parametrii de amplitudine ai topografiei suprafeței

Au fost analizate trei eșantioane: eșantionul 1 – proba martor de oțel inoxidabil 316L SS; eșantionul 2 – suportul de oțel 316L acoperit cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, într-un interval de timp de 30 de min și eșantionul 3 – suportul de oțel 316L acoperit cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, într-un interval de timp de 60 de min. Au fost investigate zone de formă pătratică (aria 500×500 μm<sup>2</sup>), în zona centrală a eșantionului. Înălțimea maximă setată pentru investigarea suprafeței a fost stabilită la 500 μm, iar viteza de scanare a fost pre-stabilită la 35 μms<sup>-1</sup>. S-au analizat 25 de zone de pe suprafața fiecăruia dintre eșantioanele 1 și 3, și numai 5 puncte pentru eșantionul 2.

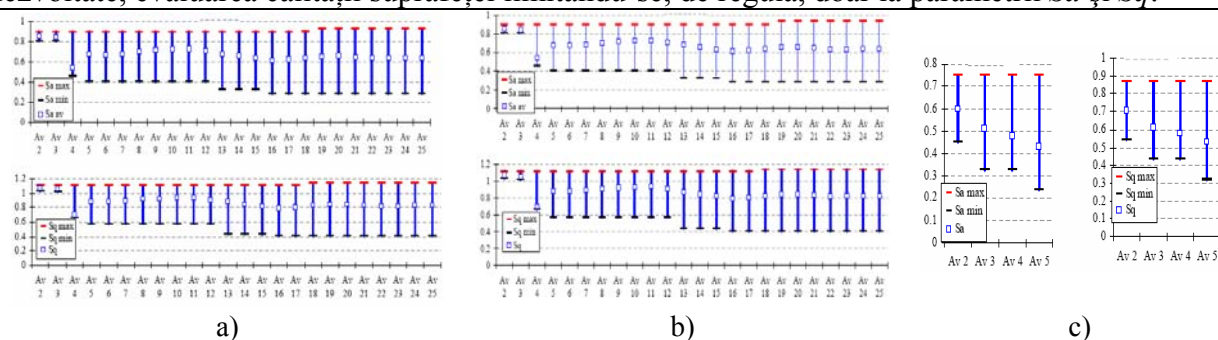
O metodă statistică o reprezintă studiul tendinței de variație a parametrilor selectați în funcție de creșterea valorilor implicate în calcularea valorii medii, cu scopul de a anticipa un rezultat aflat într-un anumit interval de toleranță sau de împrăștiere. În Figura 45 pe axa OX este reprezentat numărul de măsurători efectuate.



**Figura 45:** Imaginile virtuale înregistrate în timpul unei singure măsurători. Scările de mărire sunt exprimate în μm: OX (1:1), OY (1:1), OZ (5:1): a) eșantionul 2; b) eșantionul 1; c) eșantionul 3 [Deleanu et al., 2009]

În acest studiu, se urmăresc evaluarea calității suprafețelor prin corelarea mai multor parametri ai profilului 3D și stabilirea influenței acestor parametri obținuți asupra calității

suprafețelor acoperite. Se analizează valorile medii ale parametrilor profilului 3D, precum și împrăștierea acestora (**Figura 46**). În literatura de specialitate, aceste studii sunt foarte puțin dezvoltate, evaluarea calității suprafeței limitându-se, de regulă, doar la parametrii  $Sa$  și  $Sq$ .



**Figura 46:** Domeniul de variație a valorilor parametrilor de amplitudine în jurul valorii medii în funcție de numărul de măsurători efectuate în urma analizei 3D a suprafeței: a) eșantionului 1; b) eșantionului 3; c) eșantionului 2 [<sup>1</sup>Deleanu et al., 2009]

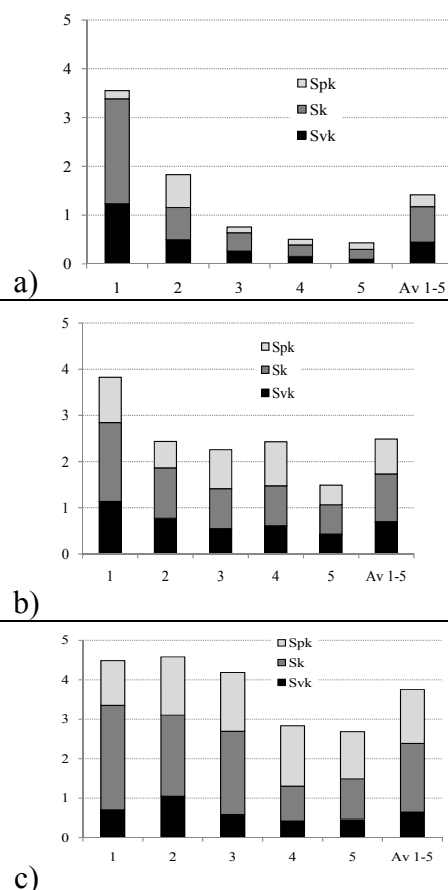
În cele mai multe cazuri, s-a constatat că este necesară înregistrarea a cel puțin 5 măsurători pentru a se obține o valoare medie stabilă. Dacă procesul de obținere a acoperirilor nanostructurate de  $TiO_2$  este instabil, determină o acoperire neuniformă, cu textură diferită în diverse puncte de pe suprafață. Este important să existe un control asupra influenței parametrilor tehnologici în timpul acoperirilor diferitelor tipuri de materiale-suport.

#### 4.7.3. Parametrii profilului 3D al suprafeței

**Figura 47** prezintă valorile a trei parametri ( $Svk$ ,  $Sk$  și  $Spk$ ). Pentru o mai bună evaluare a acestora, ultima coloană a fiecărei diagrame reprezintă suma acestor parametri ( $Svk + Sk + Spk$ ). Eșantionul 1 prezintă cel mai mare interval de variație privind această sumă, însemnând că procesul de finisare nu oferă încă un aspect uniform al suprafeței putând fi îmbunătățită tehnica de pregătire. Cea mai omogenă distribuție a valorilor acestor parametri s-a înregistrat pentru acoperirile nano-structurate obținute după un timp de 30 min (eșantionul 2).

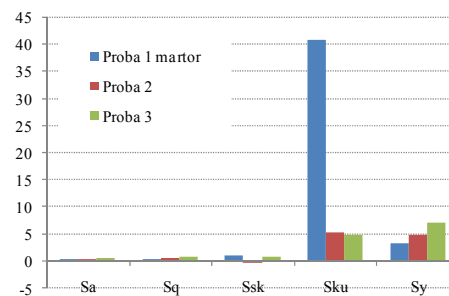
Eșantionul 3 obținut după un timp de 60 min, marchează însă, valori ale parametrilor  $Sk$  și  $Spk$  mai mari decât cele corespunzătoare eșantionului 2. O explicație ar putea consta în faptul că procesul de acoperire „urmărește” topografia inițială a materialului-suport de oțel 316L SS, dar accentuează înălțimile asperităților ( $Spk$ ); astfel, depunerea de  $TiO_2$  nu acoperă văile existente pe suprafața materialului-suport.

Pentru eșantionul 2 s-au efectuat măsurători din care s-au obținut valori negative pentru parametrul  $Ssk$ , deci s-au format văi. Văile se datorează existenței unor defecte pe suprafața materialului-suport de oțel. Pentru eșantionul 3, s-au înregistrat parametri  $Ssk$  cu valori pozitive, astfel încât se poate vorbi despre o suprafață plană cu înălțimi, rugoasă.



**Figura 47:** Parametrii profilului 3D al suprafeței eșantioanelor 1, 2 și 3. Ultima coloană de valori (notată Av 1-5) reprezintă suma mediilor aritmetice a 5 măsurători pentru fiecare parametru ( $Spk + Sk + Svk$ ) [<sup>1</sup>Deleanu et al., 2010]

În **Figura 48** este descris modul în care procesul de acoperire electroforetică și parametrii tehnologici influențează evoluția parametrilor profilului 3D. Se deduce o ușoară creștere a valorilor parametrilor  $S_a$  și  $S_q$  odată cu, creșterea timpului de depunere (0, 30, respectiv 60 min). Se remarcă, că valoarea parametrului  $S_{sk}$  se menține într-un interval îngust de valori, în jurul valorii zero. O variație crescătoare (aproximativ liniară) a parametrului  $S_y$  în funcție de timpul de acoperire exprimă faptul că acoperirea nanostructurată de  $TiO_2$  poate dezvolta asperități foarte înalte, dar izolate pe suprafață.



**Figura 48:** Influența procesului de acoperire asupra unor parametri de rugozitate în urma a analizelor 3D ale suprafeței

#### 4.8. Concluzii – Capitolul 4

- Au fost obținute acoperiri nanostructurate de  $TiO_2$  depuse pe suport de oțel inoxidabil 316L SS prin metoda electroforetică, timpul de acoperire variind.
- Proprietățile biochimice ale suprafeței suportului metalic din 316L SS au fost modificate prin acoperirea cu  $TiO_2$ , devenind astfel, un substrat biocompatibil favorabil creșterii HAp.
- Studiile de caracterizare a suprafeței scot în evidență structura poroasă, sub formă de „insule” cu crăpături, care au rolul de a pasiva suprafața suportului de oțel în timpul procesului de depunere, EPS, față de acțiunea ionilor din electrolit.
- Acoperirile nanostructurate de  $TiO_2$  favorizează dezvoltarea HAp din soluția SBF după o perioadă de timp de 7, respectiv 21 de zile. Formarea bio-filmelor de HAp a fost pusă în evidență prin analize SEM și EDX.
- Datorită valorilor crescute ale parametrului  $S_{ku}$ , precum și datorită intervalelor largi în care se încadrează abaterea relativă a fiecărui parametru al profilului 3D, calitatea suprafeței inițiale (premergător procesului de sinteză electroforetică) poate fi îmbunătățită.

### Capitolul 5

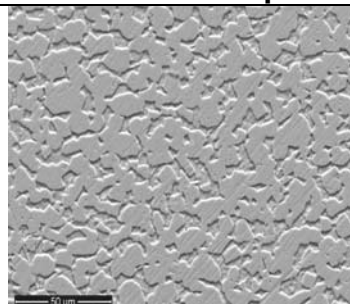
#### REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA ACOPERIRILOR NANOSTRUCTURATE BIOCAMPATIBILE DE TIPUL Ag- $TiO_2$

##### 5.2. Materiale precursorare

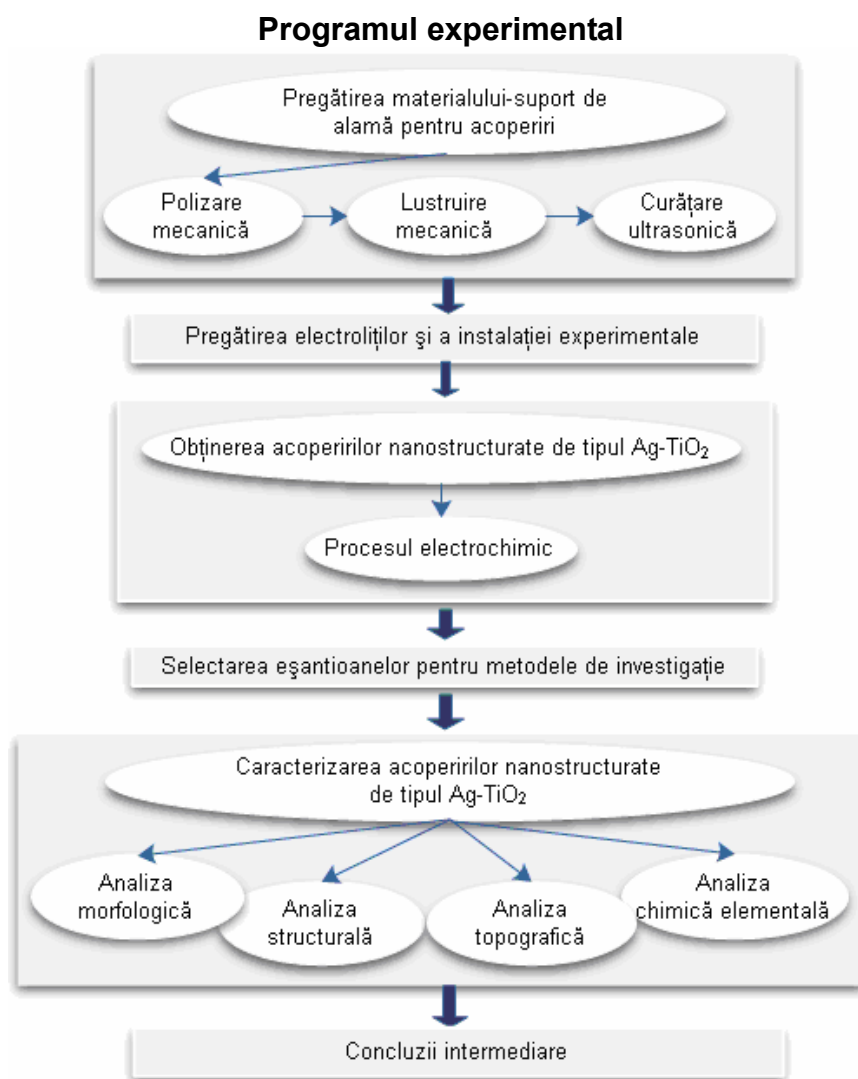
Ca material-suport pentru codepunerea electrochimică nanostructurilor biocompatibile de tip Ag- $TiO_2$ , s-a folosit o plăcuță de alamă (aliaj Cu66Zn33, de culoare galbenă). Acoperirile nanostructurate biocompatibile de tip Ag- $TiO_2$  s-au obținut folosind ca reactivi chimici nanoparticule de  $TiO_2$  (Degussa P-25 nm), de diferite concentrații și precursori metalici de Ag [Cojocaru et al., 2007].

##### 5.3. Pregătirea materialului-suport pentru procesul de electrocodepunere

Ca etapă preliminară codepunerii filmelor nanocompozite de Ag- $TiO_2$ , suprafața suportului de alamă a fost supusă unui pre-tratament, după cum urmează: polizare mecanică uni-direcțională; curățare ultrasonică în acetonă; lustruire mecanică și clătirea cu apă bidistilată. În **Figura 49** este ilustrată structura cristalografică a suprafeței de alamă.



**Figura 49:** Micrografia SEM a distribuției de grăunți cristalini pe suprafața alamei [Cantaragiu, 2010]



**Figura 50:** Diagrama bloc a pregătirii, obținerii și investigării acoperirilor nanostructurate de tipul  $Ag-TiO_2$

### 5.5. Electrocodepunerea nanocompozitelor de tipul $Ag-TiO_2$

În **Tabelul 9** sunt înfățișați parametrii de operare și compoziția soluției electrolitice [<sup>a</sup>Cojocaru et al., 2007].

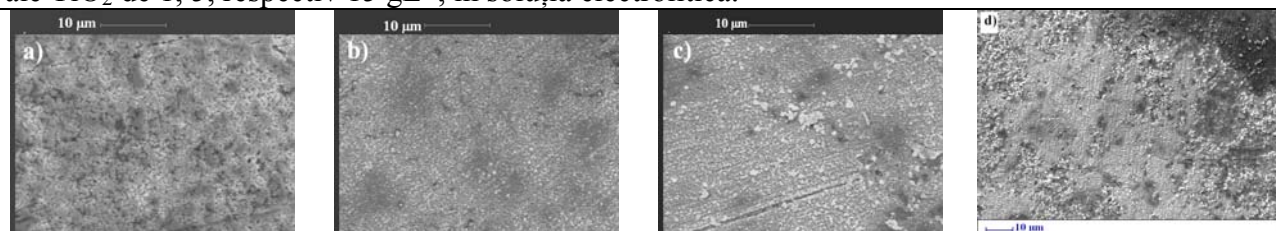
**Tabelul 9:** Compoziția chimică a soluțiilor electrolitice și condițiile de obținere a acoperirilor [<sup>b</sup>Cantaragiu et al., 2011]

Compoziția chimică a soluției electrolitice	
$AgNO_3$	$34 \text{ gL}^{-1}$
$NaNO_3$	$8,5 \text{ gL}^{-1}$
$Na_2SO_3$	$31,5 \text{ gL}^{-1}$
$C_3H_6O_3$	$45 \text{ gL}^{-1}$
Parametrii de lucru	
$TiO_2$ [ $\text{gL}^{-1}$ ]	1, 5, 10, 15, 20
Densitatea de curent [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]	10
pH-ul	8,6
Timp de depunere [h]	3
Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	23÷25
Viteză de agitare, $v$ [rpm]	200

## 5.6. Caracterizarea acoperirilor nanostructurate biocompatibile de tipul Ag-TiO<sub>2</sub>

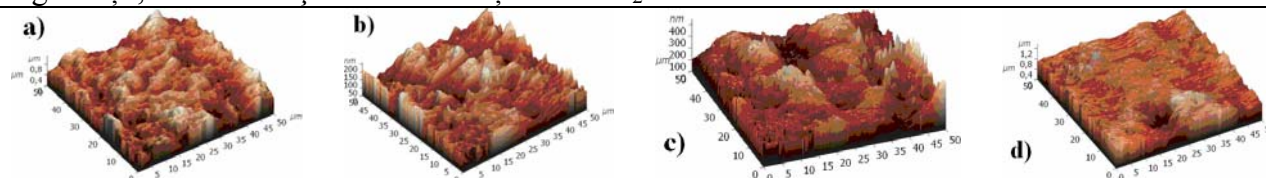
### 5.6.1. Caracterizarea topo-morfologică a acoperirilor nanostructurate de tipul Ag-TiO<sub>2</sub>

Imaginile SEM ale acoperirilor de Ag pur și nanocompozitelor de tipul Ag-TiO<sub>2</sub> sunt indicate în **Figura 51**. Imaginile SEM ale depunerilor de Ag pur (**Figura 51 a**) pun în evidență o structură poroasă, grăunții cristalini având diferite forme geometrice. Creșterea ariei suprafețelor analizate ar putea determina o creștere tri-dimensională a grăunților, într-un electrolit ce nu conține agenți tensioactivi de suprafață. Adăugarea nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> din electrolit (**Figura 51 b-d**), în diferite concentrații, indică faptul că fiecare grăunte cristalin format este reprezentat ca o asociație de cristalite. Acoperirile nanocompozite au condus la obținerea cristalelor de dimensiuni reduse. Filmele nanocompozite au fost obținute la o densitate de curent de 10 mA cm<sup>-2</sup> și la concentrații ale TiO<sub>2</sub> de 1, 5, respectiv 15 gL<sup>-1</sup>, în soluția electrolitică.



**Figura 51:** Micrografiile SEM ale (a, b) depunerilor de Ag (pur) și ale acoperirilor nanostructurate de tipul Ag-TiO<sub>2</sub> la diferite concentrații ale nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>: (c, d) 1 gL<sup>-1</sup>, (e, f) 5 gL<sup>-1</sup> și (g, h) 15 gL<sup>-1</sup> pe suport de alamă [<sup>b</sup>Cantaragiu et al., 2011]

Tehnica AFM a permis studierea topografiei suprafețelor acoperite, iar ariile scanate au măsurat 20×20 μm<sup>2</sup>, respectiv 50×50 μm<sup>2</sup>, în modul contact. **Figura 52** prezintă imaginile AFM tri-dimensionale ale filmului de Ag (a), precum și a acoperirilor nanocompozite de Ag-TiO<sub>2</sub>, obținute pe suport de alamă (b-d). **Figura 52 b** relevă natura dendritică a depunerilor de Ag (pur), valoarea rugozității pătratică medii fiind ridicată (758 nm). Imaginile AFM indică grăunți cristalini de formă sferică pe suprafața filmelor (**Figura 52 b-d**). În cazul nanocompozitelor de Ag-TiO<sub>2</sub>, imaginile AFM exprimă ideea formării unui film nanocompozit concomitent cu creșterea rugozității, datorită creșterii concentrației de TiO<sub>2</sub> din electrolit.



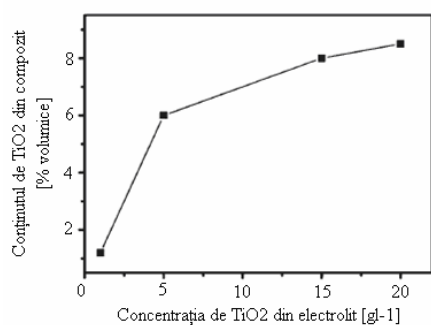
**Figura 52:** Imagini (a,b,c) AFM 2D și 3D AFM ale filmului de Ag (pur) și nanocompozitelor de Ag-TiO<sub>2</sub>: (d,e,f) 1 gL<sup>-1</sup>, (g,h,i) 5 gL<sup>-1</sup> și (j,k,l) 15 gL<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, obținute dintr-o baie electrolitică alcalină [<sup>b</sup>Cantaragiu et al., 2011]

Pentru electro-co-depunerile de Ag-TiO<sub>2</sub>, valorile înregistrate ale rugozității au fost: 279; 451, respectiv 545 nm. După cum se poate observa, valorile rugozității variază crescător cu concentrația nanoparticulelor (1÷15 gL<sup>-1</sup>).

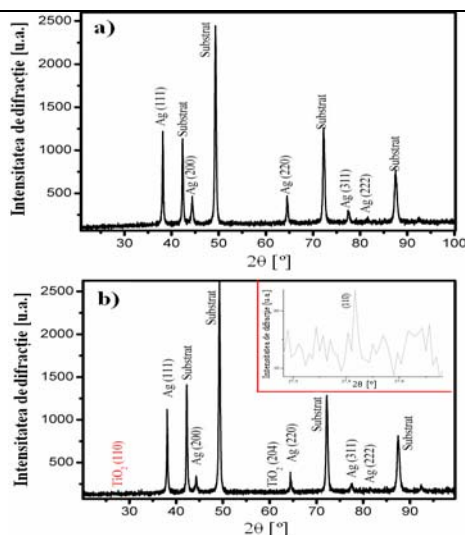
### 5.6.2. Analiza chimică cantitativă a acoperirilor nanostructurate de tipul Ag-TiO<sub>2</sub>

**Figura 53** reprezintă variația conținutului de TiO<sub>2</sub> regăsit în compozit în funcție de concentrația nanoparticulelor din electrolit. Măsurarea concentrației de particule s-a efectuat cu ajutorul spectrometriei XRF, coroborate cu rezultatele oferite de tehnica EDX. S-a constatat că, creșterea gradului de încorporare a nanoparticulelor în nanocompozit variază proporțional cu, concentrația de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> din electrolit (conținut maxim de TiO<sub>2</sub> măsurat – 8,5% volumice).





**Figura 53:** Dependenta conținutului de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> în funcție de concentrația acestora din soluția electrolică [Cantaragiu et al., 2011]



**Figura 54:** Spectrele de difracție ale a) filmului de Ag (pur) și b) filmului de Ag-TiO<sub>2</sub> electro co depus pe suport de alamă la o concentrație de 15 gL<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> [Cantaragiu et al., 2011]

### 5.6.3. Caracterizarea structurii fine a acoperirilor nanostructurate de tipul Ag-TiO<sub>2</sub>

Spectrele de difracție (Figura 54 a-b) expun peak-urile caracteristice filmului de Ag (pur), respectiv ale filmelor co-depuse. Spectrul XRD din Figura 54 a) sugerează caracterul cristalin al acoperirii de Ag pe substratul metalic (alamă). Cele mai intense peak-uri corespund alamei. De asemenea, filmele de Ag-TiO<sub>2</sub> electro-co-depuse, la diferite concentrații ale nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>, au dovedit caracterul lor cristalin.

În momentul în care, matricea de Ag este dopată cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, la diferite concentrații, gradul de cristalinitate al filmelor compozite crește din ce în ce mai mult, datorită prezenței precursorilor de Ag și a fazelor de anatas și rutil, specifice TiO<sub>2</sub> (Figura 54 b). Așadar, prin mecanismul ECD a fost posibilă obținerea unui amestec de faze cristaline (anatas și rutil), anatasul fiind faza predominantă. Filmele nanocompozite sunt constituite din grăunți cristalini de dimensiuni mici.

## 5.7. Concluzii intermediare – Capitolul 5

- Acoperirile nanocompozite de tipul Ag-TiO<sub>2</sub> au fost obținute prin metoda ECD, la diferite concentrații ale nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>, din soluție electrolică alcalină, fără adaos de surfactanți.
- Studiul suprafeței arată o morfologie poroasă a structurii filmelor obținute.
- Încorporarea nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> a fost investigată prin analize SEM, EDX, XRF și XRD, indicându-se o micșorare a dimensiunii cristalelor, precum și o îmbunătățire a unor proprietăți fizice ale acoperirilor nanocompozite în comparație cu cele ale acoperirilor de Ag (pur).
- Nanoparticulele de TiO<sub>2</sub> s-au fixat în matricea metalică de Ag, atât în faza cristalină anatas, cât și rutil.

## Capitolul 6

### CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

#### 6.1. CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

Prin prezenta teză, *Studii și cercetări privind obținerea și caracterizarea unor acoperiri nanostructurate biocompatibile*, au fost îndeplinite principalele obiective științifice propuse, regăsindu-se pe parcursul celor două părți, teoretică și experimentală. Astfel, studiul teoretic al

Stadiului actual al cunoașterii privind acoperirile nanostructurate biocompatibile s-a efectuat pe parcursul primelor două capitole ale tezei, sintetizând datele din literatura de specialitate.

În *primul capitol* au fost studiate condițiile pe care trebuie să le îndeplinească un material pentru a avea caracter de biocompatibilitate/biofuncționalitate specifice. În urma studiilor teoretice efectuate, s-a demonstrat că există factori importanți care influențează proprietățile unui material la interacțiunea cu mediul fiziologic uman. S-a arătat că materialele cu proprietăți de biocompatibilitate selectate și studiate în prezenta lucrare (HAp, dioxidul de titan, oțelul inoxidabil 316L, argintul) sunt constituenți valoroși în obținerea unor acoperiri nanostructurate biocompatibile, acestea îndeplinind toate criteriile impuse unui biomaterial și vizând aplicații biomedicale specifice. Aceste aspecte teoretice au fost sintetizate prin diagrame și valori tabelate ale parametrilor de interes. Noțiunile teoretice au contribuit și la interpretarea rezultatelor obținute.

În cel de-*al doilea capitol* au fost prezentate noțiuni teoretice privitoare la metoda depunerii electrochimice, utilă obținerii a celor trei tipuri de sisteme nanocompozite. De asemenea, s-a studiat influența variabilelor de proces cum ar fi, dimensiunea și tipul particulei, densitatea de curent electric, hidrodinamica, compoziția soluției electrolitice asupra (co)depușurilor realizate.

Cea de-a doua parte a lucrării constituie partea experimentală, structurată în trei capitole, în care autoarea a contribuit la demersul științific privind tema tezei, prin studiile și cercetările desfășurate în laboratoare din țară și străinătate.

Metodologia de obținere și caracterizarea acoperirilor nanostructurate de tipul ZnFe-HAp au fost riguros prezentate în *capitolul al treilea*. S-a urmărit obținerea acestui tip de nanocompozit. De asemenea, au fost investigate efectele parametrilor de proces asupra compoziției chimice, structurii și proprietăților mecanice ale codepușurilor de ZnFe-HAp. Rezultatele experimentale au fost sumarizate prin valori tabelate și reprezentări grafice ale influenței parametrilor de proces asupra acoperirilor nanocompozite de tip ZnFe-HAp.

- S-au obținut aliaje binare de ZnFe, pe cale electrochimică, din trei soluții electrolitice, cu concentrații diferite de ioni de Fe. S-a observat că la o concentrație minimă de Fe ( $3,2 \text{ gL}^{-1} \text{ FeCl}_2$ ) în soluție, dar valori ridicate ale densității de curent ( $15 \text{ Adm}^{-2}$ ) și ale temperaturii, randamentul de curent catodic a înregistrat o valoare maximă. În aceste condiții, s-a înregistrat un conținut maxim de Zn (90-95% atomice) în aliajul de ZnFe, deci o codepunere eficientă.

- În urma măsurătorilor randamentului de curent s-a observat o dependență a acestuia de concentrația ionilor  $\text{OH}^-$ , compoziția și temperatura electrolitului.

- Prin stabilirea valorilor parametrilor de proces, s-a demonstrat că valorile ridicate ale acestora, nu întotdeauna pot favoriza obținerea unor acoperiri de calitate. Astfel, în urma analizelor microscopice s-au observat aliaje de ZnFe cu aspect spongios, slab-aderente la substrat, obținute la densități de curent mari. Se concluzionează impunerea unui control precis al factorilor de operare pentru a evita astfel de rezultate nu tocmai benefice, acestea fiind un aspect dezavantajos al acoperirilor nanostructurate.

- În urma realizării testului Vickers s-a măsurat microdurețea, constatându-se că aliajele obținute din electrolitul cu concentrație crescută de Fe, la temperatură ridicată, dar pH bazic redus se bucură de proprietăți mecanice optime ( $380 \text{ HV}_{0,5/20}$ ). Totodată, nivelul ridicat al microdureții aliajelor s-a datorat includerii unei concentrații mai mari de Fe în aliaj, în defavoarea celei de Zn.

- Testele electrochimice au confirmat existența speciilor electroactive în timpul mecanismului de electrocodepunere a aliajului de ZnFe. Tensiunea aplicată a influențat intensitatea fenomenelor complexe care se desfășoară la interfața aliaj-sistem electrochimic, în cazul oricăror asociații de parametri fizici studiați.

- Aspectul omogen, compact, uniform și neted al suprafețelor aliajelor de ZnFe a fost evidențiat prin analize de microscopie electronică de baleiere, iar caracterul cristalin s-a precizat prin analize difractometrice.

- S-au obținut precursorii (HAp) ca fază dispersă în matricea de ZnFe. S-a constatat că HAp, obținută prin reacția chimică de precipitare, este o pulbere nanostructurată cu puternic caracter cristalin. Prin analize morfologice și electroforetice s-a evidențiat că particulele de HAp au formă aciculară, diametru de aproximativ 10 nm, lungime de cca 100 nm și sarcină de suprafață

negativă. Stabilitatea coloidală a nanoparticulelor de HAp, în soluția alcalină de pirofosfat studiată, depinde de interacțiunile ionice, de compoziție și pH-ul electrolitului.

- Nanoparticulele de HAp, aflate în suspensie în soluția de electrolit, s-au inclus în matricea metalică de ZnFe formând acoperiri nanostructurate codepuse pe suportul de Cu. S-a pus în evidență faptul că acoperiri nanostructurate de tip **ZnFe-HAp** optime se obțin prin selectarea și aplicarea riguroasă a unui tratament preliminar al suprafeței (lustruire, decapare, activare) materialului-suport de Cu și controlul precis al parametrilor fizici.

- Prin analize fizico-chimice, s-a stabilit că parametrii de proces cum ar fi, concentrația de HAp în fază dispersă, compoziția chimică și pH-ul soluției electrolitice, condițiile de electroliză (densitatea de curent, temperatura, viteza de agitare, timpul de depunere) au influențat semnificativ calitatea codepunerilor de tip **ZnFe-HAp**.

- Încorporarea nanoparticulelor de HAp în matricea metalică de ZnFe a fost puternic influențată de către parametrii de pH și temperatură ai electrolitului. O includere maximă a HAp (2,3% masice) în matricea de ZnFe s-a realizat la o densitate de curent minimă ( $2 \text{ Adm}^{-2}$ ) și o concentrație maximă HAp ( $15 \text{ gL}^{-1}$ ) în electrolitul cu  $3,2 \text{ gL}^{-1} \text{ FeCl}_2$ . În plus, includerea nanoparticulelor de HAp a favorizat includerea suplimentară a Fe în aliajul binar ZnFe și reducerea randamentului de curent catodic.

- S-a evidențiat că prezența nanoparticulelor de HAp în matricea metalică de ZnFe a avut un rol catalitic asupra reacției de reducere a Fe la catod. Efectul imediat al acestui fenomen a determinat modificarea structurii și morfologiei acoperirilor prin creșterea dimensiunii cristalelor, conducând la creșterea rugozității suprafețelor.

- Analiza chimică elementală a codepunerilor de **ZnFe-HAp** s-a efectuat cu ajutorul tehnicilor de spectrometrie de radiații X și a evidențiat includerea nanoparticulelor de HAp în matricea metalică ZnFe.

- Acoperirile nanostructurate **ZnFe-HAp** au prezentat aspect compact și continuu, cu tendință de finisare a grăunților cristalini (comparativ cu aliajul ZnFe), distribuția nanoparticulelor fiind uniformă.

- S-a observat o creștere a valorilor microdureității Vickers a acoperirilor nanostructurate, ca urmare a integrării nanoparticulelor de HAp în matrice.

- În urma trasării curbelor de curent-potențial s-a observat o alură simetrică a acestora, fiind asociate cu procesele electrochimice reversibile. S-a constatat că sistemele electrochimice Cu/soluții electrolitice de pirofosfat au activitate anodică și catodică.

- Din punct de vedere al proprietăților fizice, cele mai eficiente acoperiri nanostructurate **ZnFe-HAp** au fost cele obținute din electrolitul cu concentrație minimă de Fe în care s-a introdus o concentrație de  $15 \text{ gL}^{-1}$  HAp, la densitate de curent minimă, pH și temperatură maxime.

Totodată, în abordarea temei propuse, au fost studiate și analizate acoperiri nanostructurate de tipul **TiO<sub>2</sub>-HAp**, și rezultatele obținute se regăsesc *pe parcursul a 35 pagini constituind cel de-al patrulea capitol* al lucrării. S-a studiat influența timpului de depunere asupra microstructurii, topografiei și conținutului de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> din depozit. De asemenea, s-a evaluat și calitatea suprafețelor materialului-suport de oțel 316L SS, precum și a acoperirilor nanostructurate obținute. Rezultatele experimentale obținute și efectul parametrilor de operare asupra acoperirilor de tipul TiO<sub>2</sub>-HAp au fost reprezentate grafic (28 figuri) și tabelate (13 tabele).

- S-au realizat acoperiri nanostructurate de TiO<sub>2</sub> depuse pe suport de oțel inoxidabil 316L SS prin metoda electroforetică, din soluție apoasă, în condițiile în care timpul de acoperire a variat.

- Proprietățile funcționale ale suprafeței suportului metalic de oțel 316L SS au fost modificate prin acoperirea cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub>; filmele subțiri se comportă ca un substrat biocompatibil favorabil dezvoltării HAp.

- Prin analizele microscopice s-a indicat natura poroasă a structurii acoperirilor nanostructurate de TiO<sub>2</sub> sub formă de „insule”; filmul de TiO<sub>2</sub> format pe suprafața materialului-suport a avut rolul de a pasiva suprafața suportului de oțel inoxidabil în timpul procesului de depunere, față de acțiunea ionilor din electrolit.

- Bioactivitatea acoperirilor de  $\text{TiO}_2$ , sintetizate electroforetic, a fost evaluată prin introducerea acestora în soluția ce simulează mediul fiziologic uman (SBF). S-a constatat că aceste tipuri de acoperiri au favorizat dezvoltarea HAp din soluția SBF după o perioadă de timp de 7, respectiv 21 de zile. Dezvoltarea bio-filmelor de HAp a fost pusă în evidență prin analize morfologice și chimice elementale.

- Analiza profilometrică, indică o calitate superioară a suportului de oțel 316L, îmbunătățită, deoarece s-au înregistrat valori ridicate ale parametrului *Sku*. Un alt factor determinant l-a reprezentat înregistrarea unor domenii mari de valori în care se încadrează abaterea relativă pentru toți parametrii profilului 3D studiați în lucrarea de față.

Un al treilea tip de acoperire nanostructurată studiată a fost cel de tipul **Ag-TiO<sub>2</sub>**, prezentat în *capitolul al cincilea*, pe parcursul a 11 pagini. Acoperirile au fost obținute pe cale electrochimică și au fost caracterizate din punct de vedere structural, morfologic și al compoziției chimice elementale. Rezultatele experimentale au fost expuse în 4 tabele și 6 reprezentări grafice.

- S-au realizat acoperiri nanocompozite de tipul **Ag-TiO<sub>2</sub>** electrochimic, la diferite concentrații ale nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , din soluție electrolică alcalină, fără adaos de surfactanți și cianură.

- Analiza morfologică a codepunerilor nano-structurate pe substratul de alamă a indicat o structură poroasă a filmelor astfel obținute.

- În urma analizelor structurale s-au constatat o micșorare a dimensiunii cristalelor și o îmbunătățire a unor proprietăți fizice ale acoperirilor nanocompozite de tipul **Ag-TiO<sub>2</sub>**, în comparație cu cele ale acoperirilor de Ag (pur).

- Rezultatele experimentale au indicat că nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$ , ca fază dispersă în soluția alcalină, s-au inclus în matricea metalică de Ag, atât în faza cristalină anatas, cât și rutil.

- S-a evidențiat că prezența nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în baia electrolică a condus la creșterea gradului de orientare a cristalitelor de  $\text{TiO}_2$  după direcțiile cristalografice [111] și [311]. De asemenea, includerea nanoparticulelor a contribuit la schimbarea semnificativă a morfologiei matricei metalice de Ag.

Rezultatele experimentale au confirmat îndeplinirea obiectivelor propuse, deschizând noi direcții de cercetare pentru domeniul Ingineriei materialelor și al Științei biomaterialelor.

## CONTRIBUȚII PERSONALE

Contribuțiile personale ale autoarei privind obținerea și caracterizarea unor acoperiri nanostructurate cu proprietăți de biocompatibilitate pot fi sistematizate astfel:

- Stabilirea unor tehnologii de obținere eficientă a unor acoperiri nanostructurate de tipul ZnFe-HAp și Ag-TiO<sub>2</sub> prin aplicarea metodei de electrocodepunere chimică, respectiv acoperiri de tipul TiO<sub>2</sub>-HAp – prin metoda electroforetică;

- Stabilirea unor tratamente specifice de pregătire a suprafeței materialului-suport în vederea obținerii acoperirilor de o anumită grosime având proprietăți fizico-chimice și de biocompatibilitate îmbunătățite;

- Obținerea acoperirilor nanostructurate de tipul Ag-TiO<sub>2</sub> pe material-suport de alamă din soluție alcalină fără aditivi, folosind ca precursori metalici de Ag și nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  ca fază dispersă;

- Explicarea influenței unor parametri de proces (pH, temperatură, timp de depunere, viteză de agitare, densitate de curent, geometria electrozilor de lucru) asupra unor caracteristici morfologice, structurale, topografice și funcționale a acoperirilor nanocompozite;

- Studiul proprietăților fizico-chimice, mecanice și de biocompatibilitate a acoperirilor nanostructurate obținute pe diverse tipuri de material-suport (cupru, oțel inoxidabil 316L, alamă) din soluții electrolice, ce conțin concentrații diferite de nanoparticule (hidroxiapatită, dioxid de titan) ca faze disperse în soluții;

- Studiul speciilor electroactive din cadrul sistemelor electrochimice Cu/soluțiile electrolitice de studiat (în cazul acoperirilor nanocompozite de tipul ZnFe-HAp), potențialul baleind între -2001 mV și 2001 mV (SCE), s-a realizat prin trasarea curbelor curent-potențial (voltamogramelor ciclice) și analiza parametrilor cinetici.
- Stabilirea unor corelații între parametrii procesului tehnologic de preparare, compoziție chimică, morfologie și structură, pe de o parte, și proprietățile funcționale ale acoperirilor nanostructurate de tipul ZnFe-HAp, TiO<sub>2</sub>-HAp și Ag-TiO<sub>2</sub>, pe de altă parte;
- Evidențierea legăturii între structurile macro- și microscopică și fazele cristaline caracteristice acoperirilor nanostructurate de tipul TiO<sub>2</sub>-HAp determinate prin metoda difracției de radiații X după tratamentul termic la 400°C timp de o oră;
- Analiza statistică a calității suprafeței materialului-suport de oțel inoxidabil 316L anterior și ulterior obținerii acoperirilor cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub> prin metoda electroforetică și supunerii la tratamentul termic, cu ajutorul parametrilor specifici profilometriei 3D a suprafeței;
- Explicarea influenței pe care adaosul de nanoparticule de hidroxiapatită, respectiv de dioxid de titan o are asupra caracteristicilor morfo-structurale, topografice și chimice, bioactivității prin studii *in vitro*, precum și asupra proprietăților mecanice (microduritate) ale acoperirilor nanostructurate obținute.

## 6.2. DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

În perspectivă, se urmărește îndeplinirea obiectivelor viitoarelor cercetări:

- Studii în vederea creșterii stabilității chimice a electroliților alcalini pe bază de pirofosfați vizând obținerea unor acoperiri nanostructurate de tipul ZnFe-HAp cu proprietăți superioare.
- Extinderea cercetărilor în vederea dezvoltării unor filme nanocompozite cu grosimi care să asigure o îmbunătățire a proprietăților de biocompatibilitate ale sistemelor nanocompozite.
- Testarea *in vivo* a proprietăților de biocompatibilitate prin studiul efectului bio-adeziunii celulare osoase la suprafața sistemelor nanocompozite de tipul ZnFe-HAp, TiO<sub>2</sub>-HAp și Ag-TiO<sub>2</sub> obținute de către autoare.
- Punerea la punct a unei tehnologii de honuire a suprafeței materialelor-suport metalice, în vederea obținerii ulterioare pe cale electrochimică a unor acoperiri nanostructurate cu proprietăți de biocompatibilitate îmbunătățite.

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

Alt, V., Bechert, T., Steinrucke, P., Wagner, M., Seidel, P., Dingeldein, E., Domann E., Schnettler, R., *An in vitro assessment of the antibacterial properties and cytotoxicity of nanoparticulate silver bone cement*, Biomaterials, 25, p. 4383-4391: 2004.

Avés, E.P., Sader, M.S., De A. Rodrigues Jerônimo, F., De Sena, L.Á., Sierra, J.C.G., De Almeida Soares, G.D., *Comparative study of hydroxyapatite coatings obtained by Sol-Gel and electrophoresis on titanium sheets*, Revista Matéria, 12(1), p. 156-163: 2007.

Baharloo, B., Textor, M., Brunette, D.M., *Substratum roughness alters the growth, area, and focal adhesions of epithelial cells, and their proximity to titanium surfaces*, Journal of Biomedical Materials Research, 74A(1), p. 12-22: 2005.

<sup>a</sup>Bund, A. and Thiemiig, D., *Influence of Bath Composition and pH on the Electrodeposition of Alumina Nanoparticles and Copper*, Journal of Applying Electrochemistry, 37, p. 345-351: 2007.

<sup>b</sup>Bund, A. and Thiemiig, D., *Influence of Bath Composition and pH on the Electrodeposition of Alumina Nanoparticles and Nickel*, Surface and Coating Technology, 201, p. 7092-7099: 2007.

<sup>a</sup>Cantaragiu, A.M., Cârâc, G., Gheorghies, C., *Electrochemical study of AISI 316L Stainless Steel in different nanoparticle suspensions*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 12(12), p. 2391-2399: 2010.

<sup>b</sup>Cantaragiu, A.M., Cojocar, P., Carac, G., Gheorghies, C., Magagnin, L., *Electrocodeposition of Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings in cyanide free electrolytes*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 89(1), p. 39-43: 2011.

<sup>c</sup>Cantaragiu, A.M., Cojocaru, P., Magagnin, L., Cârâc, G., Gheorghieș, C., *Electrophoretic synthesis and characterization of bioactive HAp/TiO<sub>2</sub> thin films coated on stainless steel*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 12(4), p. 913-918: 2010.

Cantaragiu, A.M., Departamentul de Microscopie Electronică, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, 2009.

<sup>a</sup>Cantaragiu, A.M., *Studii și cercetări privind obținerea și caracterizarea unor acoperiri nanostructurate biocompatibile*, Proiect de cercetare științifică în cadrul Școlii Doctorale, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, 2008.

<sup>c</sup>Celis, J.-P., Roos, J.R., Buelens, C., *A mathematical-model for the electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix*, Journal of The Electrochemical Society, 134(6), p. 1402-1408: 1987.

<sup>a</sup>Cojocaru, P., Vicenzo, A., Cavallotti, P.L., *Electrochemical Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles*, The Electrochemical Society Transactions, 2(20), Nanotechnology Editor: J. Weidner, p. 67-77: 2007.

Cüneyt, T.A.A., *Molten salt synthesis of calcium hydroxyapatite whiskers*, Journal of the American Ceramic Society, 84, p. 295-300: 2001.

Derjaguin, B.V. and Landau, L., *Theory of Stability of Highly Charged Lyophobic Sols and Adhesion of Highly Charged Particles in Solutions of Electrolytes*, Acta Physico-chimica U.S.S.R., 14, p. 633-652: 1941.

<sup>a</sup>Deleanu, L., Andrei, G., Ciortan, S., Cantaragiu, A.M., Besnea A., Truțașu C., Podaru G., Statistical assessment of surface quality using 3D profilometry parameters, The Annals of University “Dunărea de Jos” of Galați, Fascicle VIII, Tribology, (XV), Galați, ISSUE 1 ISSN 1221-4590, 2009.

<sup>b</sup>Deleanu, L.G., Alina M. Cantaragiu, Ciortan N.S., *Surface Quality Evaluated by 3D Functional Parameters*, 10<sup>th</sup> International Conference Research and Development in Mechanical Industry, RaDMI, 16-19 September 2010, Proceedings, Vol. I, Donji Milanovac, Serbia, ISBN 978-86-6075-017-6, p. 311-318: 2010.

Dumitrașcu, N., *Biomateriale și biocompatibilitate*, Ed. Universității „Alexandru Ioan Cuza” Iași, România, ISBN 978-973-703-235-5, 2007.

Fontcave, M., Pierre, J.L., *Iron: metabolism, toxicity and therapy*, Biochimie, 73, p. 767-773: 1993.

Gallardo, A.C., Guerrero, M., Soto, A.B., Fragoso, R., Castillo, N., *Influence of the carrier gas in the growth kinetics of TiO<sub>2</sub> films deposited by aerosol assisted chemical vapor deposition with Titanium-Diisopropoxide as precursor*, Revista Mexicana de Fisica, 52(5), p. 459-463: 2006.

Garcia, I., Fransaer, J., Celis, J.-P., *Electrodeposition and sliding wear resistance of Ni-composite coatings containing micron and submicron SiC particles*, Surface and Coatings Technology, 148, p. 171-178: 2001.

Grimmett, D.L., Schwartz, M., Nobe, K., *Pulsed electrodeposition of iron-nickel alloys*, Journal of the Electrochemical Society, 137(11), p. 3414-3418: 1990.

Gross, K.A. and Berndt, C.C., *Thermal processing of hydroxyapatite for coating production*, Journal of Biomedical Materials Research, 39(4), p. 580-587: 1998.

Guglielmi, N., *Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths*, Journal of the Electrochemistry Society, 119, p. 1009-1012: 1972.

Hixon, H.G. and Sherwood, P.M.A., Study of the corrosion behavior of electroplated iron-zinc alloys using X-ray photoelectron spectroscopy, The Journal of Physical Chemistry, 105(18), B 3957-3964: 2001.

Ito, S., Deguchi, T., Imai, K., Iwasaki, M., Tada, H., *Electrochemical/Chemical Deposition and Etching - Preparation of Highly Photocatalytic Nanocomposite Films Consisting of TiO<sub>2</sub> Particles and Zn Electrodeposited on Steel*, Electrochemical and Solid-State Letters, 2(9), p. 440-442: 1999.

Jiang, H., Manolache, S., Wong, A.L., Denes, F.S., *Plasma-enhanced deposition of silver nanoparticles onto polymer and metal surfaces for the generation of antimicrobial characteristics*, Journal of Applied Polymer Science, 93, p. 1411-1422: 2004.

Kasuga, T., Kondo, H., Nogami, M., *Apatite Formation on TiO<sub>2</sub> in Simulated Body Fluid*, Journal of Crystal Growth, 235, p. 235-240: 2002.

Klueh, U., Wagner, V., Kelly, S., Johnson, A., Bryers, J.D., *Efficacy of silver-coated fabric to prevent bacterial colonization and subsequent device-based biofilm formation*, Journal of Biomedical Materials Research, 53(6), p. 621-631: 2000.

<sup>b</sup>Kokubo, T., Miyaji, F., Kim, H.M., Nakamura, T., Spontaneous Formation of Bonelike Apatite Layer on Chemically Treated Titanium Metals, Journal of the American Ceramic Society, 79(4), p. 1127-1129: 1996.

<sup>a</sup>Kokubo, T., *Surface Chemistry of Bioactive Glass-Ceramics*, Journal of Non-Crystalline Solids, 120, p. 138-151: 1990.

<sup>c</sup>Kokubo, T. and Takadama, H., *How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?*, Biomaterials, 27, p. 2907-2915: 2006.

Kommireddy, D.S., Sriram, S.M., Lvov, Y.M., Mills, D.K., *Stem cell attachment to layer-by-layer assembled TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films*, Biomaterials, 27, p. 4296-4303: 2006.

Kumar, S.A., Lo, P.H., Chen, S.M., *Electrochemical synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their use as a platform for flavin adenine dinucleotide immobilization and efficient electrocatalysis*, Nanotechnology, 19, 255501:1-255501:7: 2008.

Low, C.T.J., Wills, R.G.A., Walsh, F.C., *Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit*, Surface and Coating Technology, 201, p. 371-383: 2006.

Mjor, I.A., Pettersen, A.H., Skogedal, O., *Biological evaluation of filling materials: a comparison of results using cell culture techniques, implantation tests and pulp studies*, International Dental Journal, 27, p. 124-129: 1977.

- Morar, I.R., Ioițescua, A.I., Doca, N., *Synthesis and characterization of hydroxyapatite obtained by recipitation from simulated body fluid*, Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials - Symposia, 1(1), p. 17-19: 2009.
- Mueller, P.P., May, T., Perz, A., Hauser, H., Peuster, M., *Control of smooth muscle cell proliferation by ferrous iron*, Biomaterials, 27, p. 2193–2200: 2006.
- Panda, R.N., Hsieh, M.F., Chung, R.J., Chin, T.S., *FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles synthesized by hydroxide-gel technique*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 62(2), p. 193-199: 2003.
- Panpa, W., Sujaridworakun, P., Jinawath, S., *Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 composites in the presence of (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> ion*, Applied Catalysis B, 80B, p. 271-276: 2008.
- Pattanayak, D.K., Srivastava, D., Gupta, H., Rao, B.T., Rama Mohan, T.R., *Evaluation of Epoxy / Sodium Bioglass Ceramic Composites in Simulated Body Fluid*, Trends in Biomaterials and Artificial Organs, 18(2), p. 225-229: 2005.
- Pech-Canul, M.A., Ramanauskas, R., Maldonado, L., *An electrochemical investigation of passive layers formed on electrodeposited Zn and Zn-alloy coatings in alkaline solutions*, Electrochimica Acta, 42, p. 255-260: 1997.
- <sup>a</sup>Peuster, M., Wohlsein, P., Brugmann, M., Ehlerding, M., Seidler, K., Fink, C., et al., *A novel approach to temporary stenting: degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal – results 6–18 months after implantation into New Zealand white rabbits*, Heart, 86, p. 563–569: 2001.
- <sup>b</sup>Peuster, M., Hesse, C., Schloo, T., Fink, C., Beerbaum, P., Schnakenburg, C.V., *Long term biocompatibility of a corrodible peripheral iron stent in the porcine descending aorta*, Biomaterials, 27, p. 4955–4962: 2006.
- Popov, B.N., Yin, K.-M., White, R.E., *Galvanostatic pulse and pulse reverse plating of nickel-iron alloys from electrolytes containing organic-compounds on a rotating-disk electrode*, Journal of the Electrochemical Society, 140(5), p. 1321-1330: 1993.
- Rodríguez, B., Romero, A., Soto, O., De Varona, O., *Biomaterials for Orthopedics*, Applications of Engineering Mechanics in Medicine, GED – University of Puerto Rico at Mayaguez, 2004.
- Safranek, W.H., *The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys: A Handbook*, American Elsevier Publishing Company, New York-London-Amsterdam, ISBN 0444001409, p. 517: 1974.
- <sup>a</sup>Schachschal, S., Pich, A., Adler, H.-J., *Growth of hydroxyapatite nanocrystals on polymer particle surface*, Colloid Polymer Science, 285, p. 1175–1180: 2007.
- <sup>b</sup>Schachschal, S., Pich, A., Adler, H.-J., *Growth of hydroxyapatite nanocrystals in aqueous microgels*, Progress in Colloid and Polymer Science, 134, p. 141-148: 2008.
- Shibli, S.M.A., Jayalekshmi, A.C., *Development of phosphate inter layered hydroxyapatite coating for stainless steel implants*, Applied Surface Science, 254(13), p. 4103-4110: 2008.
- Son, W.K., Youk, J.H., Lee, T.S., Park, W.H., *Preparation of Antimicrobial Ultrafine Cellulose Acetate Fibers with Silver Nanoparticles*, Macromolecular Rapid Communications, 25(18), p. 1632-1637: 2004.
- Sondi, I. and Sondi, B.S., *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria*, Journal Colloid and Interface Science, 275, p. 177-182: 2004.
- Sree, V. and Char, T.L.R., *Journal of Scientific & Industrial Research*, 17B, p. 439: 1958.
- <sup>a</sup>Stojak, J.L., Fransaeer, J., Talbot, J.B., in: R.C. Alkire, D.M. Kolb (Eds.), *Review of Electrocodeposition*, Advanced Electrochemistry Science Engineering, Wiley-VCH Verlag, Weinheim: 2002.
- Șimon, V., *Fizica biomaterialelor*, Presa Universitară Clujeană, România, ISBN 973-610-142-8, p. 313: 2002.
- Talbot, J.B., *Electrocodeposition of Nanocomposite Films*, Plating and Surface Finishing, 91(10), p. 60-65: 2004.
- <sup>d</sup>Thiemig, D., **Cantaragiu, A.M.**, Schachschal, S., Bund, A., Pich, A., Carac, G., Gheorghies, C., *Electrocodeposition of Hydroxyapatite Nanoparticles with Zinc-Iron Alloys*, Surface and Coatings Technology, 203(10-11), p. 1488-1493: 2009.
- <sup>c</sup>Thiemig, D. and Bund, A., *Characterization of electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*, Surface and Coatings Technology, 202, p. 2976-2984: 2008.
- Verwey, E.J.W., Overbeek, J.T.G., *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, New York, ISBN 0-486-40929-5, p. 218: 1948.
- <sup>a</sup>Xynos, I.D., Edgar, A.I., BATTERY, L.D.K., Hench, L.L., Polak, J.M., *Ionic dissolution products of bioactive glass for the delivery of bone morphogenic stimuli*, Biochemical and Biophysical Research Communications, 276(2), p. 461-465: 2000.
- <sup>b</sup>Xynos, I.D., Edgar, A.I., BATTERY, L.D.K., Hench, L.L., Polak, J.M., *Gene expression profiling of human osteoblasts following treatment with the ionic dissolution products of Bioglass® 45S5 dissolution*, Journal of Biomedical Materials Research, 55(2), p. 151-157: 2001.
- Zhang, Y., Zhou, L., Li, D., Xue, N., Xu, X., Li, J., *Oriented nano-structured hydroxyapatite from the template*, Chemical Physics Letters, 376(3-4), p. 493-497: 2003.