



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102014011897-7 A2

(22) Data do Depósito: 16/05/2014

(43) Data da Publicação: 29/12/2015

(RPI 2347)



* B R 1 0 2 0 1 4 0 1 1 8 9 7 A

(54) Título: TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE NITINOL POR ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

(51) Int. Cl.: C25D 11/02; C25D 11/16

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

(72) Inventor(es): CÉLIA DE FRAGA Malfatti, Stéphane Nascimento Severo, Denis Jardim Villarinho, Leonardo Marasca Antonini

(57) Resumo: TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE NITINOL POR ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA O invento traz o uso de um eletrólito isento de íons fluoretos, ainda não utilizado para anodização de nitinol, em um sistema eletroquímico. A liga de NiTi (nitinol) tem características muito interessantes para a aplicação em implantes biomédicos ou na odontologia, como superelasticidade e memória de forma, podendo retornar a forma pretendida a temperatura desejada quando submetida a tratamento térmico adequado. No caso dos implantes biomédicos, facilita sua aplicação a partir dessa característica de memória de forma.

TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE NITINOL POR ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Campo da Invenção

[001] O invento traz o uso de um eletrólito isento de íons fluoretos, ainda não utilizado para anodização de nitinol, em um sistema eletroquímico. A liga de NiTi (nitinol) tem características muito interessantes para a aplicação em implantes biomédicos ou na odontologia, como superelasticidade e memória de forma, podendo retornar a forma pretendida a temperatura desejada quando submetida a tratamento térmico adequado. No caso dos implantes biomédicos, facilita sua aplicação a partir dessa característica de memória de forma.

Antecedentes da Invenção

[002] O Nitinol é uma liga que tem diversas características de interesse para o uso em implantes biomédicos, sendo as principais delas a superelasticidade e memória de forma. Porém, a presença de níquel em sua composição torna-se uma dificuldade, por esse elemento ter um potencial alergênico em seres humanos. Neste contexto, a presente invenção apresenta um processo eletroquímico de anodização, em que, através da interação dos parâmetros concentração do eletrólito, tempo e tensão aplicada, temos como resultado a formação de uma camada de filme óxido sobre a superfície do material, com espessura suficiente para barrar o Níquel presente na superfície, para que não interaja com órgãos e tecidos e ocasionando dessa forma reações alérgicas.

[003] No estado da técnica, foi encontrada uma patente que diz respeito a um tratamento de superfície da liga níquel-titânio que consiste em remover inicialmente a camada de óxido existente na liga através da imersão da mesma em uma solução aquosa de ácido fluorídrico e ácido nítrico durante um determinado tempo. Depois, promove-se a formação de um novo filme de óxido na superfície da liga através de anodização em uma solução de hidróxido de sódio.

[004] O tratamento superficial da liga níquel-titânio apresentado se diferencia pela formação de um filme de óxido por anodização em uma solução isenta de íons fluoretos e dispensa outro tratamento químico ou eletroquímico anterior, sendo precedido somente por tratamento mecânico (lixamento com carbeto de silício até granulometria 2000), enquanto a existente usa como pré-tratamento, imersão em solução ácida composta de ácido fluorídrico, de difícil manuseio, podendo causar descalcificação

óssea e entre outros problemas de saúde dos seus manipuladores. Posteriormente é utilizada solução alcalina a base de hidróxido de sódio no processo de anodização.

[005] Em MD3806 (F1) — 2009-01-31, PROCESS FOR OBTAINING PHOTOCATALYTICALLY ACTIVE COATS, encontra-se um processo para obtenção de revestimentos fotocatalíticos ativos que poderão ser utilizados para a fabricação de reatores de membrana fotocatalíticos, descontaminação bacteriológica de água e remoção de substâncias orgânicas de meios aquosos. O processo de obtenção desses revestimentos fotocatalíticos ativos é a anodização de uma liga de níquel-titânio-boro depositado sobre a superfície de uma base cerâmica porosa preliminarmente ativada a partir de uma solução aquosa contendo sulfato de níquel, lactato de titânio, ácido láctico, ácido bórico, tioureia, hidróxido de amônio e dimetilaminoborano. A anodização é realizada em um eletrólito, que contém oxalato de ácidos de titânio-potássio, ácido bórico e oxálico e água, com densidades de correntes de 0.5 - 1,0/dm², tensão de 27 - 30 V, durante 30 - 60 min. O processo apresentado na presente solicitação de patente não tem por objetivo descontaminação bacteriológica, remoção de substâncias orgânicas ou afins. Pretende-se com o filme óxido formado sobre o substrato níquel-titânio pelo processo de anodização, obter uma superfície mais compatível para crescimento celular, favorecendo o processo de osseointegração, a partir da eliminação do níquel na superfície. Também a composição do eletrólito de anodização é diferente.

[006] Em JP2002129387 (A) — 2002-05-09, SURFACE TREATMENT METHOD FOR TITANIUM-NICKEL ALLOY, encontra-se um tratamento de superfície da liga níquel-titânio que consiste em remover inicialmente a camada de óxido existente na liga através da imersão da mesma em uma solução aquosa de ácido fluorídrico e ácido nítrico durante um determinado tempo. Depois, promove-se a formação de um novo filme de óxido na superfície da liga através de anodização em uma solução de hidróxido de sódio. A presente patente descreve um tratamento superficial da liga níquel-titânio através da formação de um filme de óxido por anodização em uma solução isenta de íons fluoretos enquanto a existente usa uma solução a base de ácido fluorídrico e ácido nítrico. Ao final do processo de anodização proposto obtém-se o empobrecimento de níquel na superfície da liga níquel- titânio (Nitinol). Além disso, tratamento proposto

dispensa outro tratamento químico ou eletroquímico anterior, sendo precedido somente por tratamento mecânico (lixamento).

[007] A patente DE102007011632 (B3) – 2008-06-26, ELECTROPOLISHING METHOD FOR TITANIUM, diz respeito ao desenvolvimento de um método de eletropolimento ou rebarbamento eletroquímico sobre superfícies de titânio ou ligas contendo titânio, cujo eletrólito utilizado no processo é composto de ácidos metanossulfônicos ou ácidos difosfônicos alcanos. A patente ainda mostra que com este tipo de processo é facilmente possível alcançar o alisamento da superfície; porém a invenção destaca que os eletrólitos utilizados apresentam riscos técnicos e à saúde, devido à presença de metanol e a formação associada de dimetilssulfato durante o processo. Outra dificuldade encontrada com o uso desses eletrólitos foi que além de serem altamente tóxicos são muito inflamáveis, apresentando risco de manipulação abaixo de 15°C. De maneira geral, comparado aos demais eletrólitos já apresentados na literatura, os eletrólitos aqui apresentados não exigem o uso de equipamentos específicos, e isso facilita a utilização dos mesmos em plantas industriais de eletropolimento, tais como, por exemplo, no tratamento de aços especiais. A presente patente descreve um tratamento superficial da liga níquel-titânio pelo processo de anodização em uma solução isenta de íons fluoretos e de compostos tóxicos enquanto a existente usa ácidos metano-sulfônicos ou ácidos difosfônicos alcanos, que são altamente tóxicos e bastante inflamáveis.

[008] A patente RU2316357 (C1) – 2008-02-10, METHOD FOR PREPARING BIOCOMPATIBLE FLUOROPOLYMERIC COVER IN ARTICLE MADE OF NITINOL, descreve um método para preparação de uma cobertura fluoropolimérica biocompatível sobre artefatos feitos de nitinol. O método envolve a preparação de uma superfície sobre um artefato em eletrólito aquoso, cuja composição 10-20 g/l NaAlO₂, 15-20 g/l Na₂CO₃, 20-25 g/l Na₃PO₄ e cuja tensão no ânodo foi de 0 até 180-200V, com uma taxa 0.2-0.3 V/s para 10-20 minutos e densidade de corrente do cátodo de 1.0-1.5 A/cm² por 5-10 minutos, aplicando politetrafluoroetileno altamente disperso de baixo peso molecular sobre a superfície mecanicamente atritada com temperatura de 100-120°C por 50-70 minutos. O método mostrou que a cobertura biocompatível de politetrafluoroetileno formada sobre o nitinol apresentou elevada homogeneidade e

baixa rugosidade, evitando simultaneamente a liberação de íons de níquel na superfície com base na diminuição da porosidade. A presente patente descreve um tratamento superficial da liga níquel-titânio através da formação de um filme de óxido por anodização, enquanto que a existente propõe uma proteção superficial do nitinol a partir de uma cobertura composta por politetrafluoroetileno. Também a composição do eletrólito de anodização é diferente.

[009] A patente CN101775634 (A) – 2010-07-14, METHOD FOR PREPARING OXIDE NANOTUBE ARRAY ON SURFACE OF NICKEL-TITANIUM SHAPE MEMORY ALLOY, descreve um método de obtenção de nanotubos sobre óxido de níquel-titânio com memória de forma. O método compreende os seguintes passos: primeiramente, usando a liga níquel-titânio como substrato de oxidação anódica prepara-se um ambiente de oxidação anódica, cujos componentes estarão presentes etilenoglicol, sulfato de amônio, fluoreto de amônio e glicerol ou somente fluoreto de amônio e glicerol; em um segundo momento, regula-se a tensão de oxidação anódica entre 10 e 50 V para se obter os nanotubos de óxido sobre a superfície da liga. Os nanotubos preparados de óxido Ni-Ti-O possuem uma alta orientação; e o diâmetro desses nanotubos pode ser controlado pelo ajuste da tensão de oxidação anódica; enquanto que o comprimento dos nanotubos pode ser controlado pelo tempo de oxidação anódica; e a matriz de nanotubos de óxido Ni-Ti-O pode melhorar a resistência à corrosão. O processo descrito na presente solicitação de patente propõe um tratamento superficial da liga níquel-titânio através da formação de um filme de óxido por anodização em um eletrólito à base de ácido fosfórico (isento de íons fluoretos) enquanto que a existente utiliza um método de obtenção de nanotubos em óxido da liga níquel-titânio com eletrólitos não aquosos a base de fluoreto de amônio.

[010] A patente CN101613080 (A) – 2009-12-30, METHOD FOR PREPARING COMPOSITE MATERIAL FOR NANOMETER NICKEL/TITANIUM DIOXIDE NANOTUBE ARRAY, diz respeito à preparação de uma matriz nanométrica composta por nanotubos de Ni/TiO₂ por meio do processamento de grãos nanométricos de níquel sobre os tubos de TiO₂ através da eletrodeposição pulsada. Primeiramente, o titânio é utilizado como base para uma matriz com nanotubos altamente ordenados, essa matriz é formada pelo processo de oxidação anódica; as propriedades do TiO₂ como

semicondutor e sua capacidade de transmissão eletrônica são melhoradas após o aquecimento da superfície; posteriormente os grãos nanométricos de níquel são carregados uniformemente na matriz de nanotubos de TiO_2 por meio da eletrodeposição pulsada; pelo processamento dos grãos, o seu diâmetro e tamanho são controlados. O material composto por nanotubos de Ni/TiO_2 pode ser aplicado em um supercapacitor, como também em fotocatalise para geração de hidrogênio, materiais magnéticos, etc. A presente patente descreve um tratamento superficial da liga níquel-titânio através da formação de um filme de óxido por anodização, enquanto que a existente apresenta um método de obtenção nanotubos de Ni/TiO_2 pelo processo de eletrodeposição pulsada.

[011] Não foram encontrados outros documentos no estado da técnica que invalidem a novidade da presente patente.

[012] A liga de NiTi (nitinol) tem características muito interessantes para a aplicação em implantes biomédicos ou na odontologia, como superelasticidade e memória de forma, podendo retornar a forma pretendida a temperatura desejada quando submetida a tratamento térmico adequado. No caso dos implantes biomédicos, facilita sua aplicação a partir dessa característica de memória de forma. Porém a presença de níquel na superfície das peças, em contato com os órgãos e tecidos, sobre a ação dos eletrólitos corrosivos do corpo humano pode causar reações alérgicas, o que limita o uso da liga.

[013] Com um tratamento superficial que forma um óxido que isola o níquel da superfície e ainda forma uma estrutura ideal para o crescimento das células e osteointegração, o nitinol passa a ser uma ótima opção como material para implantes biomédicos, com reduzido risco de rejeição.

[014] O invento traz o uso de um eletrólito isento de íons fluoretos, ainda não utilizado para anodização de nitinol, em um sistema eletroquímico. A grande vantagem é o fato de poder utilizar um eletrólito sem a presença desses íons, que são a base dos eletrólitos tradicionalmente empregados para esse processo. A presença de fluoretos pode causar danos ambientais e ao operador durante o processo de anodização, e por isso são componentes indesejáveis. Além disso, o processo não requer grande controle de temperatura (resfriamento ou aquecimento), apresentando ótimos resultados a temperatura ambiente (por volta dos 25°C). É um processo que dispensa tratamento químico ou eletroquímico anterior, sendo utilizado como pré-tratamento somente

polimento mecânico. A partir desse processo, quando é aplicada tensão ótima, ocorre a formação de um filme de óxido isento de níquel na superfície, agregando a mesma uma estrutura de óxidos nanométrica que tendem a favorecer o processo de osseointegração, devido a obtenção de uma superfície mais compatível para o crescimento celular.

Sumário da Invenção

[015] O invento apresentado descreve a utilização de um eletrólito isento de íons fluoretos, ainda não utilizado no processo de anodização em nitinol. Além do que esses íons fluoretos podem causar problemas ambientais e ao operador. A anodização é um processo eletroquímico que favorece a formação de óxidos sobre a superfície do metal.

[016] Nesse contexto, o invento inicia com a fase de preparação do substrato Nitinol através de um polimento mecânico com lixas de carvão de silício, com granulometria de 220 até 2000. Após a preparação mecânica, o substrato é limpo em álcool etílico e seco em ar frio.

[017] Posteriormente a essa preparação inicial, o substrato é encaminhado ao processo de anodização eletroquímica, em que o mesmo irá atuar como anodo e a platina como cátodo. A solução utilizada para anodização é isenta de íons fluoretos e sua composição de:

- Glicerina ($C_3H_8O_3$) P.A., sem diluição;
- Ácido fosfórico, 1M;

proporção de 60% de Glicerina e 40% ácido fosfórico 1M.

[018] O processo de anodização é realizado por 10 minutos, a uma temperatura de 25° C, sob agitação magnética com aplicação de 60 Volts de tensão.

[019] Durante o processo de anodização controla-se além do potencial aplicado, como também a medida de corrente como resposta do sistema. Os parâmetros de tensão e corrente são monitorados em tempo real, através de um sistema de aquisição de dados. Após o término do processo de anodização, a amostra é retirada do eletrólito e limpa com água deionizada, e seca ao ar frio.

Descrição Detalhada da Invenção

[020] A invenção descrita permite a utilização de um eletrólito isento de íons fluoretos, ainda não utilizado no processo de anodização em nitinol. Os equipamentos utilizados

para o processo de anodização são, sendo a execução da invenção não restrita ao uso destes:

- Banho Termostático
- Agitador Magnético
- Recipiente de Plástico
- Fita veda-rosca
- Barra magnética para agitação
- Platina (contra-eletrodo)
- Fonte de Tensão
- Cabos para conexão elétrica
- Eletrólito isento de íons fluoretos
- Computador com sistema de aquisição de dados
- Multímetros com interface ao computador
- Água deionizada
- Béquer de plástico para coleta da água de limpeza
- Secador de Cabelo com ar frio

[021] O banho termostático será utilizado para levar a água em refluxo à parte externa do recipiente de plástico, cuja temperatura do eletrólito será controlada. O agitador magnético junto com barra magnética será útil para manter o eletrólito com agitação constante, distribuindo melhor a tensão aplicada sobre o eletrodo de trabalho (amostra). A platina irá atuar como contra eletrodo e fechará o circuito elétrico com a amostra. A fita veda-rosca será útil para delimitar a área a ser anodizada sobre a amostra. As conexões entre a fonte de tensão, multímetro, contra eletrodo e eletrodo de trabalho (amostra) será feita com cabos elétricos. A fonte de tensão será utilizada para aplicar o potencial desejado. Os multímetros com interface ao computador serão usados para monitorar a aquisição de dados, tanto dos valores de potencial (V) como dos valores de corrente (A) obtidos como resposta do sistema.

[022] A água deionizada servirá para limpeza da superfície da amostra após ser retirada do eletrólito de anodização. Posteriormente, a amostra será colocada em um béquer com água deionizada e serão realizadas no mínimo 3 lavagens. Após a limpeza

da amostra, será utilizado um secador de cabelo com ar frio para secagem da superfície anodizada.

[023] O procedimento para anodização das amostras de nitinol envolve as seguintes etapas:

1. Preparação do substrato nitinol.
2. Anodização das amostras de nitinol.

Etapas:

1. Preparação do substrato de nitinol

[024] As amostras de nitinol são encaminhadas para o lixamento mecânico. Nesse processo são utilizadas lixas de carvão de silício, com granulometria de 220 até 2000. Inicialmente a amostra começa a ser lixada na lixa 220, depois passa pela lixa 400, 600, 800, 1200 e finalmente 2000. Entre cada passagem de lixa, a amostra deve ter sua posição alterada por 90°. Depois da preparação mecânica, o substrato é limpo em álcool etílico e seco em ar frio.

2. Anodização das amostras de nitinol

[025] Depois que as amostras são lixadas mecanicamente, limpas e secas em ar frio, poderão ser encaminhadas ao processo de anodização. Antes de colocarmos a amostra em contato com o eletrólito para dar início a anodização, tomamos alguns cuidados; tais cuidados envolvem a verificação da temperatura do eletrólito constante, agitação do eletrólito constante, contato elétrico em todo o sistema, sistema de aquisição de dados dos multímetros funcionando corretamente com interface ao computador.

[026] Após a verificação desses detalhes, pode-se ligar a fonte de tensão com o potencial a ser aplicado e colocar a amostra com área delimitada pela fita veda-rosca dentro do eletrólito. A partir da imersão da amostra, precisamos acompanhar o tempo de anodização, a temperatura do eletrólito e o sistema de aquisição de dados. Durante a anodização o potencial aplicado deve permanecer constante, e os valores de corrente serão medidos, ambas variáveis serão controladas em tempo real no computador.

[027] O eletrólito utilizado na anodização será isento de íons fluoretos e sua composição está baseada em Glicerina P.A., sem diluição e Ácido fosfórico, 1M. Estes reagentes são misturados numa proporção de 60% de Glicerina e 40% ácido fosfórico 1M.

[028] O processo de anodização é realizado por 10 minutos, a uma temperatura de 25° C, sob agitação magnética com aplicação de 60 Volts de tensão. Após o termino da anodização, a amostra é retirada do eletrólito e limpa com água deionizada, com posteriores lavagens; ao final é seca com ar frio.

Reivindicações

- 1) Tratamento de Superfície de Nitinol por Anodização Eletroquímica, **caracterizado por** utilizar um eletrólito isento de íons fluoretos e compreender as seguintes etapas:
 - i. preparação do substrato nitinol;
 - ii. anodização das amostras de nitinol.
- 2) Tratamento de Superfície de Nitinol por Anodização Eletroquímica de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** etapa (i) consistir no lixamento mecânico em que são utilizadas lixas de carbetto de silício, com granulometria de 220 até 2000 na sequência 220, 400, 600, 800, 1200 e finalmente 2000; entre cada passagem de lixa, a amostra deve ter sua posição alterada por 90°; depois da preparação mecânica, o substrato é limpo em álcool etílico e seco em ar frio.
- 3) Tratamento de Superfície de Nitinol por Anodização Eletroquímica de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** etapa (ii) consistir do eletrólito utilizado na anodização ser baseado em Glicerina P.A., sem diluição e ácido fosfórico, 1M, misturados numa proporção de 60% de Glicerina e 40% ácido fosfórico 1M.
- 4) Tratamento de Superfície de Nitinol por Anodização Eletroquímica de acordo com as reivindicações 1 e 3, **caracterizado pelo** processo de anodização ser realizado por 10 minutos, a uma temperatura de 25° C, sob agitação magnética com aplicação de 60 Volts de tensão; após o término da anodização, a amostra é retirada do eletrólito e limpa com água deionizada, com posteriores lavagens; ao final é seca com ar frio.

Resumo

TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE NITINOL POR ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

O invento traz o uso de um eletrólito isento de íons fluoretos, ainda não utilizado para anodização de nitinol, em um sistema eletroquímico. A liga de NiTi (nitinol) tem características muito interessantes para a aplicação em implantes biomédicos ou na odontologia, como superelasticidade e memória de forma, podendo retornar a forma pretendida a temperatura desejada quando submetida a tratamento térmico adequado. No caso dos implantes biomédicos, facilita sua aplicação a partir dessa característica de memória de forma.