



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102017015168-9 A2



(22) Data do Depósito: 14/07/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 29/01/2019

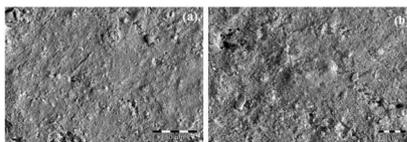
(54) **Título:** PROCESSO DE REVESTIMENTO DE SUBSTRATO COM BIOCERÂMICA E SUBSTRATO COM SUPERFÍCIE REVESTIDA COM BIOCERÂMICA

(51) **Int. Cl.:** B05D 1/00; B05D 3/00; A61K 6/033.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** LUÍS ALBERTO DOS SANTOS; FERNANDA ALBRECHT VECHIETTI.

(57) **Resumo:** A presente invenção se situa nos campos da biotecnologia e engenharia de materiais, e descreve um processo de revestimento de substrato com biocerâmica e substrato com superfície revestida com biocerâmica pelo referido processo de revestimento. Dessa forma, a presente invenção vem resolver o problema de revestimento de substratos com hidroxiapatita, preferencialmente substratos destinados à implantes, sendo o processo apresentado de baixo custo e complexidade quando comparado com as tecnologias convencionais.



PROCESSO DE REVESTIMENTO DE SUBSTRATO COM BIOCERÂMICA E SUBSTRATO COM SUPERFÍCIE REVESTIDA COM BIOCERÂMICA

Campo da Invenção

[001] A presente invenção descreve um processo de revestimento de substrato com biocerâmica, e um substrato com superfície revestida com biocerâmica, sendo o revestimento da referida superfície do substrato realizado pelo referido processo de revestimento com biocerâmica. A presente invenção se situa nos campos da biotecnologia e engenharia de materiais.

Antecedentes da Invenção

[002] Atualmente, os processos de recobrimento de biomateriais utilizados requerem equipamento de alto custo e grande complexidade, sendo a técnica de *plasma spray* a mais comumente utilizada e conhecida. Existem basicamente dois tipos de revestimento por *plasma spray*: titânio (Ti) e hidroxiapatita que são utilizados para melhorar a osteointegração em aplicações biomédicas. Esta técnica de recobrimento requer temperaturas de até 12.000 K, além de da alta complexidade de parâmetros e alto custo para aquisição do equipamento e ainda apresenta problemas relacionados com a baixa adesividade entre substrato metálico e o revestimento de hidroxiapatita. Outro problema do *plasma spray* está relacionado com o fato de a hidroxiapatita sofrer variações durante o tratamento a plasma, pois neste processo utilizam-se elevadas temperaturas acima de 2000 °C, podendo ocorrer a desidratação e decomposição para do fosfato tricálcico (α -TCP e β -TCP) e na faixa entre 1000 a 1400 °C para o fosfato tetracálcico, ou seja, no final do processo por *spray* o revestimento de hidroxiapatita pode apresentar alterações como composição química e cristalinidade.

[003] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[004] O documento WO2014020446 versa sobre um processo utilizando tecnologia de micro-ondas para o revestimento de implantes com um revestimento de hidroxiapatita. O processo compreende as etapas de prover um substrato; colocar o substrato em contato com uma solução líquida; aquecimento da solução líquida e do substrato com energia de micro-ondas para o crescimento biomimético do revestimento de hidroxiapatita sobre a superfície do substrato. Ainda o documento em questão sugere o uso de ligas de aço inoxidável e liga de Cromo-Cobalto como substrato, dentre outros. Tal documento não apresenta um processo de aplicação de um revestimento de hidroxiapatita sobre a superfície de uma liga metálica, e sim um processo de formação de hidroxiapatita sobre a superfície da referida liga metálica. Ainda, tal documento apresenta como desvantagem o alto custo associado com o uso da tecnologia de micro-ondas para o crescimento biomimético do revestimento de hidroxiapatita sobre a superfície do substrato.

[005] O documento CN102059209 versa sobre um processo de revestimento de implante de titânio com hidroxiapatita utilizando tecnologia de revestimento por imersão (*dip coating*). O processo compreende as etapas de: gelificação do pó de hidroxiapatita; secagem por nebulização do pó de hidroxiapatita gelificado para obtenção de pó com tamanho de grão inferior a 45 µm; pulverização do pó, obtido pela secagem, sobre a superfície do substrato, neste caso o implante de titânio. Tal documento apresenta uma solução para a aplicação de hidroxiapatita sobre a superfície de um implante, contudo, a solução proposta pelo documento em questão é cara e complexa, devido ao uso da tecnologia de secagem por nebulização (*spray drying*), quando comparada com a presente invenção.

[006] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

[007] Dessa forma, é um problema constante do estado da técnica o custo, o tempo e a complexidade associada aos processos de revestimento de implantes com hidroxiapatita.

Sumário da Invenção

[008] Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica a partir de um novo processo para o revestimento de implantes com hidroxiapatita, sendo este um processo barato, pois não necessita a utilização de equipamentos caros (como por exemplo, um plasma *spray*), baixa complexidade, pois não necessita de altas temperaturas que influenciam na cristalinidade e solubilidade da HA. Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um processo de revestimento de substrato com biocerâmica compreendendo as etapas de:

- i. Preparo da hidroxiapatita;
- ii. Determinação da proporção de óleo essencial e hidroxiapatita (volume/massa);
- iii. Preparação da suspensão de óleo essencial e hidroxiapatita
- iv. Revestimento da superfície do substrato com a mistura de hidroxiapatita e óleo essencial;
- v. Tratamento térmico do substrato revestido.

[009] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um substrato com superfície revestida com biocerâmica, sendo o revestimento de biocerâmica obtido pelo referido processo de revestimento de substrato com biocerâmica, conforme definido acima.

[010] Ainda, o conceito inventivo comum a todos os contextos de proteção reivindicados é prover uma solução para o processo de produção de biomateriais aplicados como implantes, compreendendo um menor custo, complexidade e tempo de produção.

[011] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[012] Com o intuito de melhor definir e esclarecer o conteúdo do presente pedido de patente, é apresentada as presente figuras:

[013] A figura 1 mostra o gráfico do resultado da Análise Termogravimétrica (TGA) da amostra de óleo de pinho.

[014] A figura 2 mostra o gráfico do resultado da análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da amostra de óleo essencial de pinho.

[015] A figura 3 mostra o gráfico do resultado da análise por Difração de Raios X (DRX) do revestimento de HA e óleo essencial de pinho após tratamento térmico a 800° C.

[016] A figura 4 mostra micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície revestida via pincel com HÁ e óleo de pinho após tratamento térmico de 800° C por 1 hora, com aumento de (a) 500 vezes e (b) 1500 vezes.

[017] A figura 5 mostra a classificação do ensaio *Pencil Hardness Tester*, conforme a norma ASTM D 3363-00.

[018] A figura 6a mostra a micrografia (MEV) da superfície da amostra metálica com tratamento térmico, tratamento de superfície, recoberta com o novo recobrimento, e testada pelo método *Pencil Hardness Tester* por diferentes durezas de lápis.

[019] A figura 6b mostra a micrografia (MEV) da topografia da superfície da amostra metálica com tratamento térmico, tratamento de superfície, recoberta pelo novo processo.

[020] A figura 7a mostra micrografias (MEV) da amostra com superfície passivada e recoberta pelo novo recobrimento e testadas pelo método *Pencil Hardness Tester*, por diferentes durezas de lápis.

[021] A figura 7b mostra micrografias (MEV) da topografia da superfície da amostra passivada e recoberta pelo novo processo.

[022] A figura 8 mostra o revestimento de biocerâmica composta por hidroxiapatita da presente invenção, sendo o revestimento dotado de consistência similar à consistência de tintas.

[023] A figura 9 mostra a liga de cobalto-cromo revestida pelo presente método de invenção, após tratamento térmico de 800° C

Descrição Detalhada da Invenção

[024] As descrições que seguem são apresentadas a título de exemplo e não limitativas ao escopo da invenção e farão compreender de forma mais clara o objeto do presente pedido de patente.

[025] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um processo de revestimento de substrato com biocerâmica compreendendo as etapas de:

- i. preparo da hidroxiapatita;
- ii. Determinação da proporção de óleo de essencial e hidroxiapatita (massa/volume) I;
- iii. mistura de hidroxiapatita e óleo essencial;
- iv. revestimento da superfície do substrato com a mistura das soluções de hidroxiapatita e óleo essencial; e
- v. tratamento térmico do substrato revestido.

Biocerâmica

[026] A biocerâmica definida pela presente invenção compreende, mas não se limita, a: hidroxiapatita, fosfatos de cálcio, ou uma combinação entre os mesmos.

Substrato

[027] O substrato definido pela presente invenção, preferencialmente, compreende propriedades de: biocompatibilidade; resistência à corrosão; resistência à fadiga; resistência mecânica; e adequada conformabilidade. Mais

precisamente, o substrato compreende composição de metal e liga metálica, preferencialmente as ligas metálicas selecionadas dentre pelo menos uma do grupo definido por: titânio, liga de titânio; liga de cobalto-cromo; liga de aço inoxidável; ou uma combinação entre as mesmas. Preferencialmente, a presente invenção utiliza-se da liga de cobalto-cromo e aço inoxidável, devido à disponibilidade e ao seu baixo custo (aço inoxidável) quando comparadas com às ligas de titânio, no entanto a presente invenção não se restringe a essas ligas, podendo ser utilizadas em outros substratos metálicos e substratos cerâmicos. Dessa forma, e dentre outras, a presente invenção dispõe um processo e um produto final de custo reduzido ao consumidor final.

[028] Preferencialmente, a superfície do substrato é previamente preparada em uma etapa anterior, sendo tal preparação de tipo: polimento, passivação, ou uma combinação entre as mesmas. O processo de polimento e passivação tem a função de ativação da superfície do substrato e prover a rugosidade adequada para que ocorra tal adesividade, uma vez que tais parâmetros permitem melhor interação entre o substrato e o revestimento.

Exemplo 1 – Biocerâmica de Hidroxiapatita

[029] Segundo a *International Standard Organization* (ISO), óleos essenciais também conhecidos como óleos voláteis, óleos etéreos ou simplesmente essenciais são definidos como produtos obtidos de partes das plantas, através da destilação por arraste com vapor d'água, bem como produtos obtidos por expressão dos pericarpos de frutos cítricos. São consideradas misturas complexas de substâncias voláteis, lipofílicas, geralmente odoríferas e líquidas. Os óleos essenciais são denominados óleos por serem geralmente líquidos de aparência oleosa à temperatura ambiente, por apresentarem volatilidade ainda recebem o nome de voláteis; pelo seu aroma agradável e intenso na maioria dos seus representantes são chamados de essenciais. Quanto à denominação de óleos etéreos, esta é referente ao fato dos mesmos serem solúveis em solventes orgânicos apolares como éter (Vitti.A.M.S; Brito.J.O, 2003).

[030] O óleo essencial de pinho é o material extraído das agulhas, ramos brotos de pinus através do processo de destilação a vapor, este processo pode ser realizado a partir de diferentes tipos de espécies de pinos dependendo do país e região. O óleo de pinho é uma mistura de álcoois terpênicos e hidrocarbonetos e apresenta-se na forma líquida transparente variando sua coloração do incolor a amarelo e com odor pináceo característico. O tipo de óleo de pinho mais consumido é produzido a partir da terebintina (termo genérico para designar o óleo volátil presente nas árvores), retirado da goma-resina do Pinus. Atualmente o óleo de pinho essencial apresenta diferentes aplicações na aromaterapia devido as suas propriedades de antisséptica, tônica, expectorante peitoral, diurético, refrescante, desodorante e também é conhecido popularmente por sua utilização em tratamento de doenças como: asma, bronquite, laringite, gripe, infecção urinária, gota, fadiga mental e reumatismo. Diferentes exemplos de aplicações podem ser encontradas para o uso do óleo de pinho que variam desde a produção de desinfetante de pinho usada para mascarar odor nas indústrias de tintas imobiliárias, agente de flotação na extração de minério, umectante na indústria têxtil e como veículo em produtos agro veterinários (Oliveira.F.F;2008).

Mistura das Soluções de Hidroxiapatita e Óleo Essencial

[031] Na etapa em questão, a mistura ocorre pela adição da solução de óleo essencial na solução de hidroxiapatita sob agitação e temperatura ambiente, de modo a obter uma solução resultante homogênea, consistente e viscosa.

Revestimento da Superfície do Substrato

[032] Na etapa em questão, a solução resultante obtida pela mistura da solução de hidroxiapatita com óleo essencial é aplicada sobre a superfície do substrato, sendo este com a superfície modificada em etapa pós polimento. Tal aplicação ocorre por pelo menos uma das técnicas do grupo consistindo de: aplicação manual por pincel; aplicação manual por rolo; pulverização; imersão;

ou uma combinação entre as mesmas. Preferencialmente, a presente invenção utiliza-se das técnicas de aplicação manual (pincel ou rolo), devido ao custo reduzido quando comparadas com as demais técnicas de aplicação citadas. Dessa forma, e dentre outras, a presente invenção apresenta um processo e produto com custos reduzidos ao consumidor final.

Tratamento Térmico

[033] Na etapa em questão o substrato, compreendendo a superfície revestida com a solução resultante da mistura das soluções de hidroxiapatita e óleo essencial, é submetido a diferentes temperaturas na faixa de 400 a 1000° C, por período de 30 a 120 minutos. Na etapa em questão, o óleo essencial é removido, resultando em um substrato compreendendo revestimento com adesividade ao substrato, quando comparada a técnica de aplicação da hidroxiapatita pura. Os tratamentos térmicos realizados em temperaturas mais elevadas (800 a 1000° C) apresentaram os melhores resultados de adesividade. A amostra obtida no final do processo foi caracterizada, para efeitos de comprovação das vantagens aqui apresentadas, sendo sua topografia analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV); sua adesão analisada por arranchamento *pull-off* (conforme o método B da norma ASTM D4541-09), e pelo teste *Pencil Hardness Tester* (conforme normas ISO 15184 e ASTM D 3363-00); sua composição analisada pela técnica de análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), e difração de raios x (DRX). Ainda, as amostras de óleo essencial foram caracterizadas por análise por calorimetria exploratório diferencial (DSC) e por análise termogravimétrica (TGA).

[034] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Exemplo 1

[035] Em uma concretização, a presente invenção apresenta o processo aplicado com biocerâmica composta por hidroxiapatita (HA), a qual é preparada pelo método via úmida, ou seja, pela reação ácido base (ácido fosfórico e hidróxido de cálcio, respectivamente), e sinterizada a 1100° C. Na presente concretização como óleo essencial o óleo de pinho foi utilizado, pelo fato deste compreender as vantagens de permitir maior molhabilidade no substrato metálico que conseqüentemente leva a melhor dispersão das partículas de HA; fácil disponibilidade no mercado; baixo ponto de fusão; baixo custo.

[036] Com relação ao substrato, este compreende composição de liga de cobre-cromo (Co20Cr15W10Ni) com hidroxiapatita (HA) e óleo essencial de pinho. Sendo a proporção entre hidroxiapatita e óleo essencial de pinho de 2:1 (peso/volume), respectivamente. Porém a presente invenção permite a obtenção do revestimento em diferentes proporções de óleo e pós cerâmicos, conforme a quantidades e técnica a ser utilizada. Quanto ao tratamento térmico, este foi realizado a diferentes temperaturas entre 800 a 1000° C por 1 hora.

[037] O revestimento obtido apresentou elevada adesividade ao substrato metálico, o qual obteve um resultado de 23.16 MPa no ensaio pelo método de arrancamento *pull-off*. Quanto ao ensaio de aderência pelo teste Pencil Hardness Tester, a amostra com tratamento de superfície de passivação obteve um acréscimo na dureza do lápis em relação ao teste Pencil Hardness Tester da amostra com superfície tratada termicamente, sendo o teste iniciado usando um lápis 6B (macio), até um lápis 5H para a amostra passivada o revestimento, enquanto que a amostra com superfície tratada termicamente obteve um ensaio iniciado em 6B até 4H. Os testes foram classificados conforme a norma ASTM D 3363-00 (Figura 5) para o teste Pencil Hardness Tester e pelo método B da norma ASTM D4541-09 para o teste de arrancamento *pull-off*. O que demonstra a adesividade do revestimento.

[038] Durante o processo de recobrimento a liga metálica tem maior tendência, maior molhabilidade, para aderir em revestimento semelhantes a consistência

de tintas do que revestimentos mais líquidos e com menores quantidade de HA. Então, a proporção de óleo é ajustada até que se obtenha um revestimento com consistência de tintas (Figura 8), de tal maneira que as partículas de HA possam recobrir e molhar o substrato metálico de maneira uniforme ainda líquido (Figura 9).

Exemplo 2

[039] Em uma segunda concretização, a presente invenção apresenta o processo de revestimento de substrato, o qual é composto de liga de aço inoxidável austenítico AISI 316, com hidroxapatita (HA) e óleo essencial de pinho.

[040] Na presente concretização, a proporção entre hidroxapatita e óleo essencial de pinho é de 2:1 (peso/volume), respectivamente. Quanto ao tratamento térmico, este foi realizado a 600° C por 1 hora.

[041] O presente invento possui vantagens como a baixa complexidade de parâmetros envolvidos no processo de revestimento, não utilizando equipamentos de alto custo, nem altas temperaturas ou longos tempos que podem alterar a composição e cristalinidade da das fases presentes na HA. Este invento é obtido por um método fácil, via pincel, rolo de pintura ou imersão do substrato metálico em solução de HA e óleo de pinho. Outra vantagem é o uso de diferentes metais e ligas metálicas.

[042] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidas no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

1. Processo de revestimento de substrato com biocerâmica **caracterizado** por compreender as etapas de:
 - i. preparo da hidroxiapatita;
 - ii. determinação da proporção de óleo essencial e hidroxiapatita (peso/volume);
 - iii. preparação da suspensão de hidroxiapatita e óleo essencial;
 - iv. revestimento da superfície do substrato com a mistura das soluções de hidroxiapatita e óleo essencial; e
 - v. tratamento térmico do substrato revestido
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por adicionalmente compreender etapa de modificação da superfície do referido substrato, sendo a modificação realizada por polimento e passivação, mas não se restringindo a estas
3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, **caracterizado** pelo óleo essencial compreender óleo de pinho, mas não se restringindo a este
4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pela biocerâmica compreender composição selecionada dentre: hidroxiapatita, fosfatos de cálcio, ou uma combinação entre as mesmas
5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo substrato compreender composição de metal ou liga metálica
6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato da liga metálica ser selecionada dentre o grupo definido por: titânio, liga de titânio; liga de cobalto-cromo; e liga de aço inoxidável
7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pela etapa de revestimento da superfície do substrato compreender técnica de revestimento de tipo selecionado dentre pelo

menos um do grupo definido por: aplicação manual com pincel; aplicação manual com rolo; imersão; pulverização

8. Substrato com superfície revestida com biocerâmica **caracterizado** pelo fato do revestimento da superfície do referido substrato por biocerâmica ser obtido por processo de revestimento de substrato com biocerâmica, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7
9. Substrato, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pela biocerâmica compreender hidroxiapatita e pelo substrato compreender composição de liga metálica

Figuras

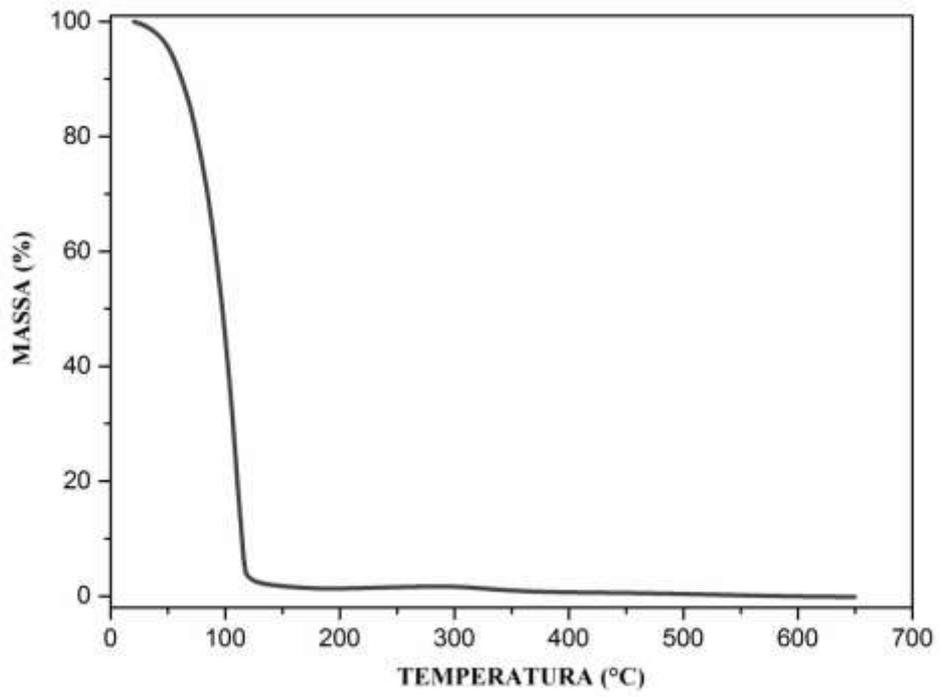


Figura 1

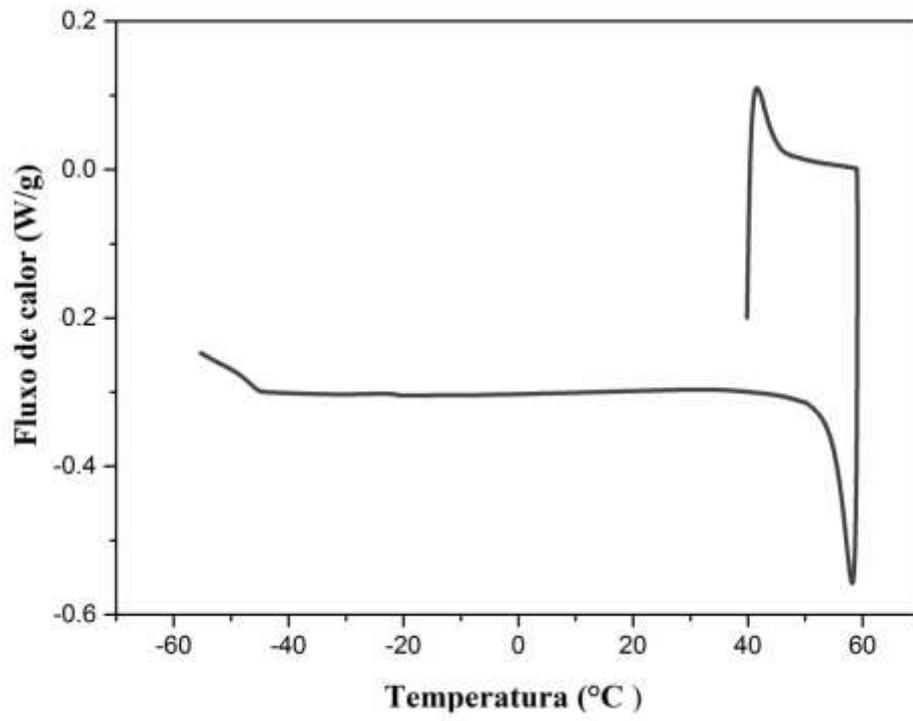


Figura 2

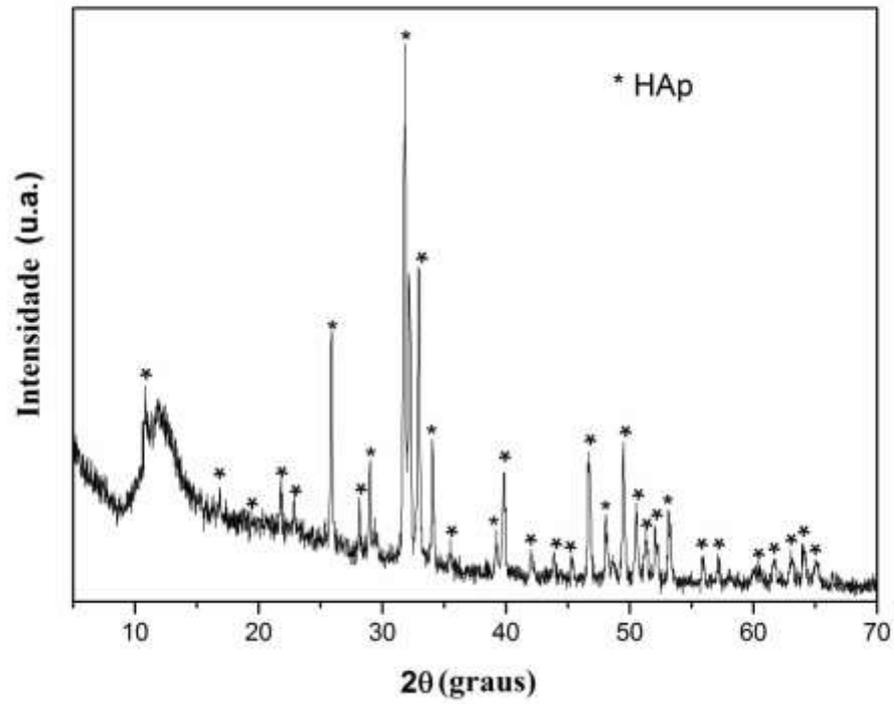


Figura 3

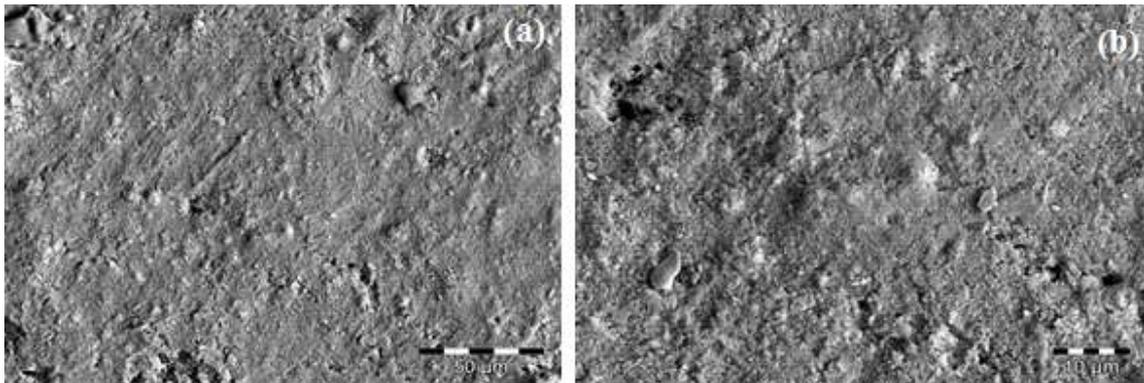


Figura 4

6B-5B-4B-3B-2B-B-HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H

MACIO

DURO

Figura 5

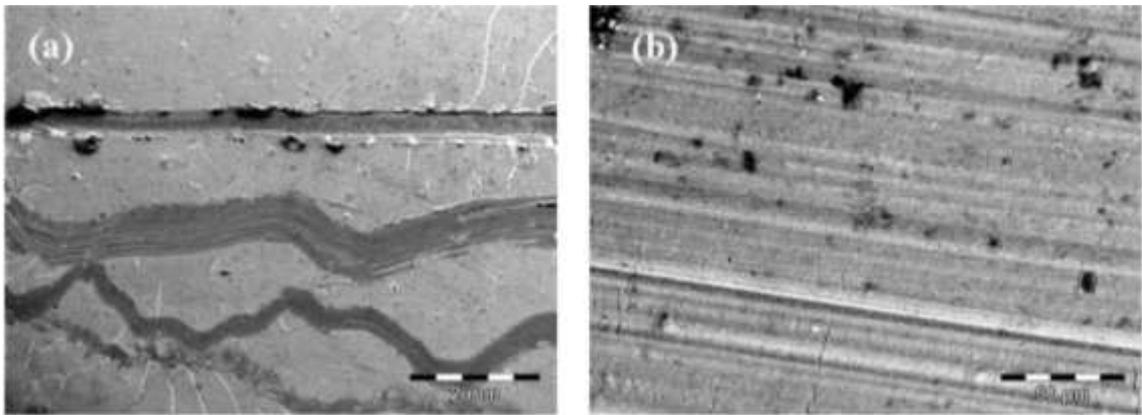


Figura 6

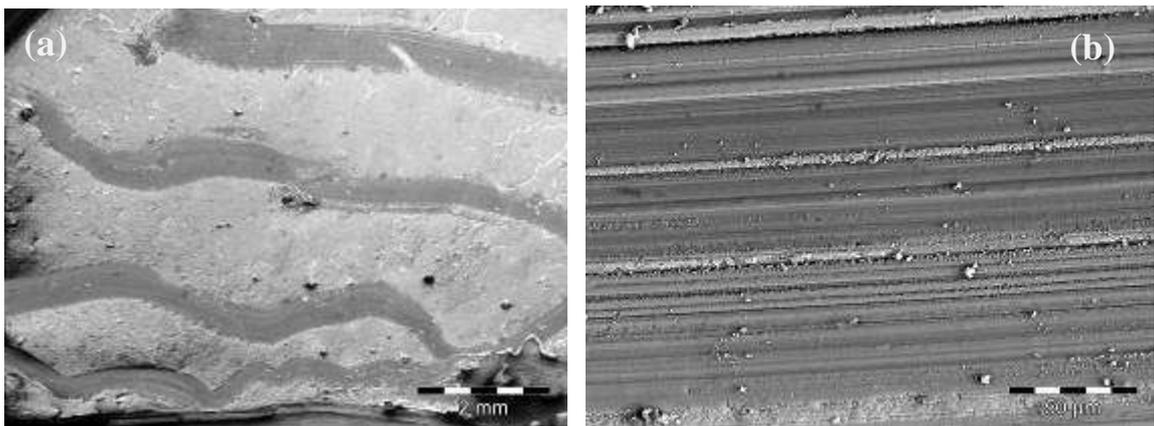


Figura 7



Figura 8

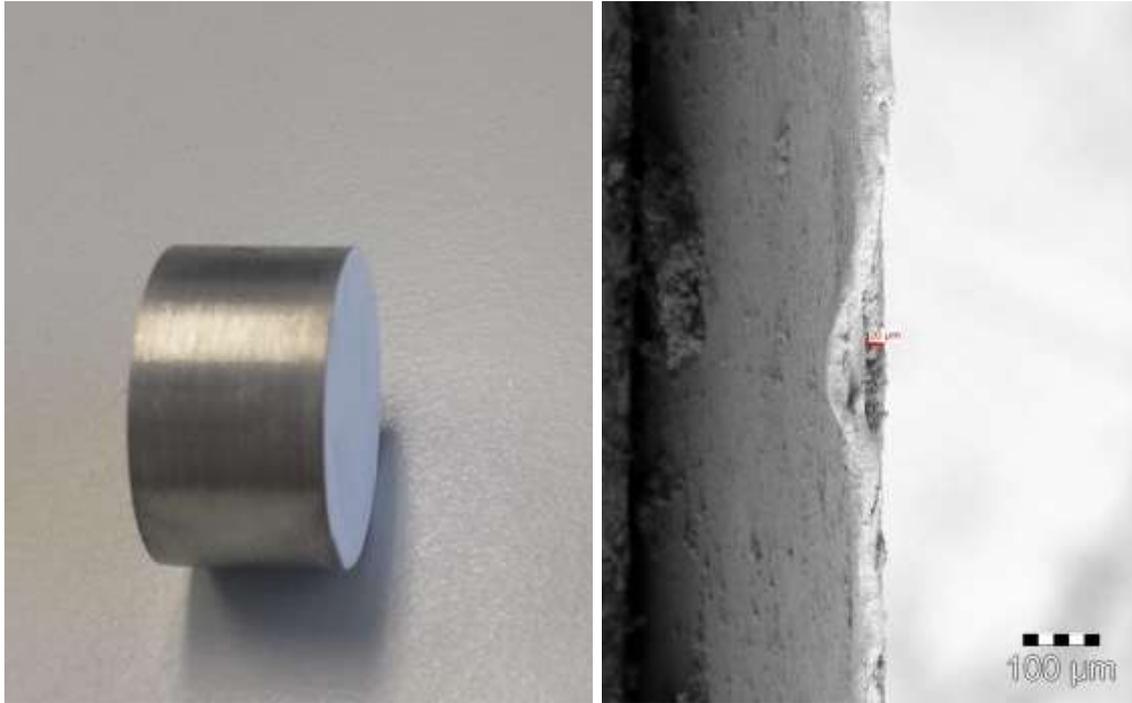


Figura 9

Resumo**PROCESSO DE REVESTIMENTO DE SUBSTRATO COM BIOCERÂMICA E
SUBSTRATO COM SUPERFÍCIE REVESTIDA COM BIOCERÂMICA**

A presente invenção se situa nos campos da biotecnologia e engenharia de materiais, e descreve um processo de revestimento de substrato com biocerâmica e substrato com superfície revestida com biocerâmica pelo referido processo de revestimento. Dessa forma, a presente invenção vem resolver o problema de revestimento de substratos com hidroxiapatita, preferencialmente substratos destinados à implantes, sendo o processo apresentado de baixo custo e complexidade quando comparado com as tecnologias convencionais.