

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

(21) **PI0703087-8 A2**

BRPI0703087A2

(22) Data de Depósito: 08/08/2007

(43) Data da Publicação: 24/03/2009
(RPI 1994)

(51) *Int.Cl.:*

C23C 4/04 (2009.01)

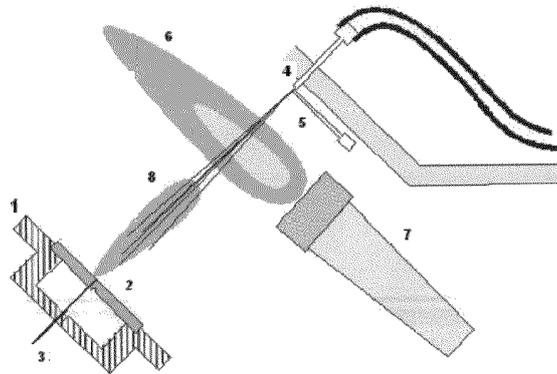
C23C 4/12 (2009.01)

(54) Título: **RPOCESSO PARA REVESTIR SUPERFÍCIES METÁLICAS COM FOSFATO DE CÁLCIO, DISPOSITIVO E SUPERFÍCIE METÁLICA RECOBERTA**

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

(72) Inventor(es): Carlos Pérez Bergmann

(57) Resumo: PROCESSO PARA REVESTIR SUPERFÍCIES METÁLICAS COM FOSFATO DE CÁLCIO, DISPOSITIVO E SUPERFÍCIE METÁLICA RECOBERTA. A presente invenção descreve um processo capaz de revestir superfícies metálicas, em especial ligas metálicas usadas em próteses e/ou implantes ortopédicos e/ou dentários com fosfatos de cálcio, em especial fosfatos de cálcio com uma razão Ca/P similar à hidroxiapatita. Tal método consiste na combustão de uma solução contendo Ca e P sobre a superfície a qual se deseja revestir.





PROCESSO PARA REVESTIR SUPERFÍCIES METÁLICAS COM FOSFATO
DE CÁLCIO, DISPOSITIVO E SUPERFÍCIE METÁLICA RECOBERTA

5

Campo da Invenção

A presente invenção descreve um processo capaz de revestir superfícies metálicas, em especial ligas metálicas usadas em próteses e/ou implantes ortopédicos e/ou dentários, com fosfatos de cálcio, em especial fosfatos de calcio com uma razão Ca/P similar à hidroxiapatita. Tal método consiste na combustão de uma solução contendo Ca e P sobre a superfície a qual se deseja revestir.

Adicionalmente, a presente invenção descreve um dispositivo capaz de realizar esse processo de revestimento, bem como a superfície metálica recoberta com fosfato e cálcio.

Antecedentes da Invenção

Durante as últimas décadas inúmeras técnicas para deposição de filmes finos em superfícies foram desenvolvidas e comercializadas. Filmes finos normalmente possuem espessura menor que 10 microns. Das técnicas mais utilizadas, as mais comumente utilizadas são a deposição de vapor químico (CVD), deposição por atomização (spray) e deposição por aspersão térmica.

A deposição por vapor químico é um processo de síntese o qual os constituintes da fase de vapor reagem quimicamente bem próximo ou na própria superfície do substrato para formar o produto sólido. Na maioria dos casos, as fases gasosas fluem até uma câmara de reação onde ocorre a CVD. A reação ocorre a uma temperatura elevada, fornecida por exemplo por uma fornalha. Processos de CVD associadoss a plasma, microondas, laser, radio frequencia e deposição eletroquímica foram desenvolvidos.

A patente US 6,013,318, descreve um processo similar de obtenção de revestimentos, onde a deposição é feita por meio de uma só chama, que queima uma solução contendo o agente que formará o revestimento, porém com a diferença em relação ao presente invento de que são obtidos outros

óxidos como ZrO_2 parcialmente estabilizada com Ítria, $BaTiO_3$, Y_2BaCuO_5 e $Y_3Fe_5O_{12}$, sem mencionar uma possível utilização na produção de sais de cálcio e/ou fosfatos. Além disto, tem-se a diferença de que são utilizados substratos cerâmicos, como um cristal de MgO e também de safira, e de que
5 somente uma chama é produzida, e não duas, como na presente invenção.

O pedido WO 01/02622, descreve um equipamento com objetivo semelhante ao do presente invento para deposição de revestimentos. Porém, a deposição é feita por meio de uma só chama e ele menciona apenas a obtenção de diferentes óxidos como ZnO dopado com Ga , SiO_2 , e SnO_2 , sem
10 mencionar uma possível utilização na produção de sais de cálcio e/ou fosfatos.

As duas patentes citadas basicamente descrevem o uso de um equipamento similar ao desenvolvido e descrito no presente invento. Porém estas patentes apresentam diferentes parâmetros de deposição, tais como tempos de deposição prolongados, temperatura mais elevadas no substrato,
15 menores espessuras dos revestimentos e principalmente diferentes soluções precursoras e material obtido como revestimento. Portanto, o estado da técnica de processos CVD mostra processos que requerem condições de operação muito específicas, assim como diversos aparatos e reagentes. Mesmo com esses parâmetros, os processos do estado da técnica resultam em filmes
20 espessos ou sem orientação e com fragilidade. Por isso um processo alternativo de CVD assim como um dispositivo é altamente desejável.

A técnica de deposição descrita neste invento é empregada atualmente na produção de outros óxidos, que tem como principal finalidade o seu uso como sensores de gases, cátodos de células solares e barreiras térmicas.
25 Porém na produção específica de hidroxiapatita, nada foi reportado com o uso deste equipamento ou técnica.

A atual tecnologia empregada na produção de revestimentos de hidroxiapatita utiliza equipamentos de alto custo quando comparada com a do presente invento, apresentando também uma grande diferença na matéria
30 prima empregada. Enquanto a maior parte da tecnologia atual e comercial (por exemplo, plasma *spray*) emprega matéria-prima na forma de pós do próprio material a ser depositado (neste caso a hidroxiapatita), o presente invento utiliza uma solução que contém sais precursores dissolvidos que após sua

combustão levam a formação de um revestimento. Isto faz com que os revestimentos obtidos tenham um menor custo em relação à tecnologia atual.

Em relação aos processos de obtenção de revestimentos de hidroxiapatita, inúmeras são as patentes pertinentes a estes. O processo de plasma *spray* é o processo comercial empregado na produção de revestimentos de hidroxiapatita. Entretanto, este processo já é de domínio público. Assim, outros processos estão sendo desenvolvidos e pesquisados, gerando novas patentes.

O pedido WO 03/039609, cita a produção de revestimentos de fosfato de cálcio (incluindo a hidroxiapatita) através de um processo eletroquímico que compreende dois ou mais estágios, a partir de uma solução que possui íons cálcio e fosfato ou então uma suspensão de partículas de fosfato de cálcio em um líquido. Este processo somente pode ser usado para obtenção de revestimentos sobre substratos que sejam condutores elétricos ou que tenham a sua superfície condutora. Quando o processo desta patente é comparado com o do presente invento, tem-se a grande diferença de que a energia requerida para a obtenção do revestimento é fornecida através da diferença de potencial aplicada no sistema, e não através de uma chama. Além disso, o processo de revestimento é feito em pelo menos duas etapas, enquanto o processo de revestimento do presente invento é feito em uma etapa.

O pedido US 2006/099456 também descreve um método direto de deposição eletrolítica para obtenção de revestimentos de hidroxiapatita e *chitosan*. Este processo basicamente compreende a introdução de um cátodo e um ânodo em um aparato eletrolítico, sendo o cátodo o material a ser revestido. Uma solução eletrólita é introduzida no aparato de tal forma que esteja em contato com o cátodo e ânodo. Esta solução é formada por íons de cálcio, fósforo e *chitosan*. Normalmente, o componente de fosfato e cálcio da solução é um composto do tipo $(Ca(H_2PO_4)_2)$ ou $(Ca(HPO_4))$. Após isto, uma corrente elétrica é passada entre o ânodo e cátodo promovendo o crescimento do composto no cátodo e assim possibilitando a obtenção do revestimento.

A patente US 2006/062925 também menciona um processo de obtenção de revestimentos de fosfato de cálcio, em especial a hidroxiapatita, compreendido de uma ou duas etapas, em função do tipo de revestimento

(reatividade do mesmo) que se deseja obter. No primeiro passo é obtido um revestimento de fosfato de cálcio não-apatítico bem aderido ao substrato de titânio ou suas ligas. Isto é feito através da imersão do substrato metálico em uma solução ácida de fosfato de cálcio. Esta solução é composta de uma
5 mistura de um sal de cálcio e um composto de fosfato, bem como um agente acidificante. Num segundo passo, o revestimento obtido é imerso em uma solução básica ou neutra de modo a converter o revestimento não-apatítico em um de apatita.

As principais diferenças entre este processo e o do presente invento
10 são: (i) o processo descrito nesta patente não emprega nenhum tipo de reação química, ou seja, ocorre somente uma deposição do fosfato de cálcio sobre o substrato a partir de uma solução que já contém o fosfato de cálcio, (ii) nenhum tipo de energia, seja térmica, elétrica, plasma, etc é fornecida ao sistema para obtenção dos revestimentos (iii) o processo não permite obter diretamente um
15 revestimento de hidroxiapatita, sendo necessária uma outra etapa para obter esta fase. Este processo apresenta ainda como diferença o fato de que o tempo de deposição é muito superior em relação ao do presente invento, sendo este tempo entre 2 a 24 horas. Além disto, o revestimento é formado somente pela deposição do fosfato de cálcio que já se encontra em solução, o que difere
20 do presente invento que emprega dois sais precursores dissolvidos em solução e que produz um revestimento de hidroxiapatita após as reações químicas.

A tecnologia atual de produção de revestimentos de hidroxiapatita emprega diversas fontes de energia (como diferença de potencial, *plasma* e *laser*) para promover reações químicas, onde a partir de certa matéria prima é
25 possível obter como produto final revestimentos de hidroxiapatita. Assim, quando se compara a atual tecnologia de produção de revestimentos de hidroxiapatita com o presente invento tem-se como diferencial o uso de uma fonte alternativa de energia, que no caso é uma chama (proveniente de um bico de Bunsen).

30 Os revestimentos de hidroxiapatita produzidos com técnicas atuais também apresentam, em um primeiro momento, uma qualidade que não é ideal para seu emprego como implante ou prótese. Desta forma, é necessário um tratamento térmico posterior para melhorar as propriedades dos revestimentos.

Já os revestimentos de hidroxiapatita obtidos neste invento não necessitam deste tratamento, sendo possível a sua utilização logo após a deposição (sem considerar que é preciso esterilizar antes).

5 A presente invenção tem como diferencial do estado da arte atualmente conhecido o fato de que é empregada uma chama para fornecer a energia necessária para promover as reações químicas que levam a obtenção de um revestimento de hidroxiapatita. Além disto, o atual estado da técnica emprega precursores na forma de pó, enquanto que a presente invenção utiliza sais precursores dissolvidos em uma solução combustível. Em relação à técnica
10 descrita no presente invento, não é descrito nenhum tipo de revestimento de hidroxiapatita obtido com este processo, bem como não foi reportada nenhuma solução precursora com características e composição similar à do presente invento.

15 Objetivos da Invenção

É um objeto da presente invenção um processo de revestimento de uma superfície metálica com um fosfato de cálcio, compreendendo as etapas de:

- a) atomizar uma mistura de um gás atomizador com uma solução precursora;
- 20 b) direcionar a mistura atomizada em a) a uma chama piloto, criando uma chama principal;
- c) direcionar a chama principal a uma superfície metálica a ser revestida; e
- d) manter a chama principal sobre a superfície por tempo suficiente para criar um revestimento na dita superfície.

25 Em especial a superfície é uma liga metálica, especificamente uma liga útil em implantes dentários e/ou odontológicos e o fosfato de cálcio é a hidroxiapatita.

É um adicional objeto da presente invenção uma solução precursora compreendendo:

- 30 a) pelo menos um sal precursor de Ca;
- b) pelo menos um sal precursor de P;
- c) pelo menos um solvente combustível;

onde a razão molar entre Ca e P está compreendida na faixa que vai de 1,55 a 1,75, de acordo com o fosfato de cálcio a ser depositado, em especial uma razão molar em torno de 1,66 para revestimentos de hidroxiapatita.

5 A solução precursora pode opcionalmente compreender um agente capaz de impedir a cristalização de pelo menos um dos sais precursores.

É um adicional objeto da presente invenção um dispositivo capaz de realizar o processo de revestimento, onde o dispositivo compreende:

- a) um suporte compreendendo a superfície metálica a ser revestida;
- b) uma chama;
- 10 c) um sistema atomizador.

Em especial, o suporte compreende adicionalmente um sistema de arrefecimento e um sensor de temperatura. Além disso, o sistema atomizador compreende duas agulhas independentes, uma contendo a solução precursora e outra contendo a mistura de gás atomizador, onde a saída das agulhas estão
15 próximas e dispostas preferencialmente perpendicular uma em relação a outra.

É um adicional objeto da presente invenção uma superfície metálica revestida com um fosfato de cálcio, em especial a hidroxiapatita.

Descrição das Figuras

20 A Figura 1 mostra o esquema do equipamento proposto pela presente invenção, contendo um suporte (1), o substrato a ser recoberto (2), um sensor térmico (3), uma agulha menor (4) por onde passa a solução precursora, uma agulha maior (5) por onde passa o gás atomizador, uma chama piloto (7) produzida por um bico de bunsen (7) e uma chama principal (8).

25 A Figura 2 mostra a microestrutura de topo de um revestimento de hidroxiapatita obtido com o presente invento.

A Figura 3 mostra a seção transversal dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos com o presente invento, em que se pode observar a presença da porosidade ao longo da espessura do revestimento.

30 A Figura 4 mostra a faixa de espessuras entre 66 a 757 μm que o revestimento pode alcançar, em função do tempo de exposição.

Descrição Detalhada da Invenção

Os exemplos detalhados a seguir não tem a intenção de limitar o escopo da invenção, mas apenas de exemplificá-lo. Quaisquer modificações nos procedimentos aqui descritos estão ainda dentro do escopo da invenção.

5 Exemplo 1

Preparo da solução precursora

Um dos aspectos mais importantes no começo do desenvolvimento do processo de deposição foi a formulação da solução precursora. Em especial, buscou-se o emprego de sais precursores que satisfizessem as condições de:

10 (i) fornecer os elementos químicos/ íons para a obtenção de um revestimento de fosfato de cálcio, (ii) baixo custo e (iii) possibilidade de dissolver estes sais em um solvente que seja combustível na chama.

A primeira etapa do presente processo de deposição de revestimentos de hidroxiapatita consiste no preparo da solução precursora, que tem como

15 principais requisitos a exigência de ser combustível na chama (a fim de fornecer a energia requerida para as reações químicas) e apresentar uma razão molar entre os elementos cálcio e fósforo próximo à da fase hidroxiapatita que se deseja obter como revestimento. Isto se deve ao fato de que a razão Ca/P obtida na solução precursora determina o tipo de fosfato de

20 cálcio produzido como revestimento, conforme verificado em pré-testes.

Em especial, a solução precursora compreende:

- a) Pelo menos um sal de cálcio;
- b) Pelo menos um sal de fosfato;
- c) uma razão molar entre Ca:P compreendida na faixa que vai de 1,55
- 25 até 1,75.
- d) um solvente combustível;
- e) opcionalmente, um agente solubilizador.

Sais de Cálcio

Os sais de cálcio úteis na presente invenção incluem, mas não se

30 limitam a sais solúveis de cálcio, como por exemplo acetato de cálcio, nitrato de cálcio e hidróxido de cálcio.

Sais de Fosfato

Os sais de fosfato úteis na presente invenção incluem, mas não se limitam a sais solúveis de fosfato como por exemplo o fosfato de amônio.

Razão Ca:P

5 Os sais de cálcio e de fosfato, quando juntos, devem estar em uma razão molar tal que o composto resultante da combustão possua razão molar semelhante a fosfatos de cálcio conhecidos, como por exemplo a hidroxiapatita, que possui razão molar Ca:P próxima a 1,66, pois não ocorre nenhuma mudança na razão Ca/P após a combustão da solução precursora na
10 chama

Portanto, a razão de Ca:P da presente invenção está compreendida na faixa que vai de 1,55 até 1,75, em especial uma razão Ca:P com o valor de 1,66 é preferida.

Solvente Combustível

15 Um solvente combustível adequado para uso na presente invenção inclui, mas não se limita a, um solvente escolhido do grupo que compreende metanol, etanol, propanol, tolueno, isopropanol.

O uso de álcool etílico deve-se ao fato do mesmo ser combustível na chama, disponibilizando mais energia após sua combustão para as reações
20 químicas que levam a formação do recobrimento de hidroxiapatita.

Agente Solubilizador

O agente solubilizador é um agente capaz de evitar a precipitação de diversos compostos, incluindo sais precursores, para que o rendimento do processo não seja comprometido.

25 Agentes solubilizadores comuns incluem, mas não se limitam a ácido nítrico e ácido clorídrico.

Após a adição do agente solubilizador, o sal é diluído em solvente combustível, por exemplo, etanol 95%, até atingir a concentração desejada.

Exemplo 2

30 Dispositivo de revestimento

A obtenção de revestimentos de hidroxiapatita é possível através do equipamento desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, conforme apresentado na Figura 1.

Este aparato compreende um suporte (1), onde é posicionado o substrato (2) sobre o qual os recobrimentos de hidroxiapatita são obtidos. O suporte pode adicionalmente compreender um sistema de arrefecimento (empregado por exemplo ar comprimido) para manter a temperatura objetivada durante a deposição. Utiliza-se este sistema de arrefecimento devido a oscilações da chama, em que é necessário intervir na temperatura dos substratos durante o processo de deposição. Conforme a temperatura ultrapassa a desejada, aumenta-se o fluxo de ar comprimido. De maneira semelhante, quando a temperatura decai, diminui-se o fluxo de ar comprimido. Após certo tempo, atinge-se um equilíbrio, com pequenas variações de temperatura no substrato (aproximadamente $\pm 5^{\circ}\text{C}$).

Opcionalmente, a temperatura no substrato durante as deposições pode ser monitorada com o auxílio de um sensor térmico, como por exemplo um termopar tipo-K (3) ligado a um sistema de aquisição de dados, através de um *software*. O termopar tipo-K é colocado na parte de trás do substrato, através de um orifício de 1,5mm que transpõe o substrato e de tal forma que a extremidade do termopar fique nivelada com a superfície do substrato. Com isto, é possível estimar a temperatura na superfície de deposição do substrato.

Neste aparato, a aspensão da solução precursora na chama é feita com o auxílio de um sistema atomizador, composto de duas agulhas dispostas de tal forma que suas saídas estejam próximas. Em uma configuração especial, as saídas das agulhas estão dispostas perpendicularmente entre si. Através da agulha menor (4) (diâmetro interno preferencial de 0,6mm) passa a solução precursora, e o gás atomizador flui através da agulha maior (5) (diâmetro interno preferencial de 1,5mm). O gás atomizador pode ser escolhido do grupo que compreende ar atmosférico, argônio, oxigênio e mistura dos mesmos. Além de atomizar, o gás atomizador direciona a solução precursora para a chama piloto (6), onde ocorre a combustão desta. O controle do fluxo da solução precursora que chega até o sistema atomizador é feito com um dispositivo adequado, e de acordo com uma configuração preferida da presente invenção, pode-se utilizar uma bomba peristáltica. Nesta, é possível ajustar o fluxo da solução precursora que se deseja. A combustão da solução precursora

pode ocorrer na região oxidante da chama assim como na região redutora, sendo a região oxidante a região mais favorável.

Exemplo 3

Processo de revestimento

5 O processo de revestimento de uma superfície metálica com um fosfato de cálcio, de acordo com a presente invenção compreende as etapas de:

a) atomizar uma mistura de um gás atomizador com uma solução precursora;

10 b) direcionar a mistura atomizada em a) a uma chama piloto, criando uma chama principal;

c) direcionar a chama principal a uma superfície metálica a ser revestida; e

d) manter a chama principal sobre a superfície por tempo suficiente para criar um revestimento na dita superfície.

15 Como substrato, normalmente podem ser empregadas as ligas metálicas que são usualmente utilizadas como base de recobrimentos de fosfato de cálcio, como aço inoxidável, titânio ou suas ligas. O substrato metálico deve estar limpo antes das deposições, a fim de evitar a contaminação e conseqüentemente o desprendimento dos revestimentos. Além disto, este substrato metálico deve suportar as temperaturas de deposição sem oxidar ou

20 se degradar, o que também leva a revestimentos de baixa qualidade. Este substrato também deve apresentar uma rugosidade Ra menor que 0,1 microns.

Em especial, posiciona-se o substrato sobre o suporte a uma determinada distância e paralelamente ao eixo da chama piloto. Quando a solução atomizada atravessa a chama piloto (7), e que tem propano ou gás

25 natural como combustível e oxigênio do próprio ar atmosférico como comburente, tem-se a formação de uma outra chama, denominada chama principal (8). A partir da combustão da solução precursora ocorrem reações químicas que levam a um depósito sobre a superfície do substrato.

A microestrutura de topo de um revestimento de hidroxiapatita obtido

30 com o presente invento pode ser visualizada na Figura 2. Os revestimentos apresentam uma estrutura aberta, formada basicamente por poros interconectados. Tal característica permite uma futura penetração do tecido ósseo para o interior do revestimento, melhorando o ancoramento mecânico e

favorecendo a vascularização, quando do emprego destes revestimentos sobre um substrato metálico para uso como prótese ou implante. Esta estrutura aberta também possibilita o uso de antiinflamatórios e antibióticos que minimizam a resposta inflamatória por parte do corpo humano. A seção transversal dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos com o presente invento é mostrada na Figura 3, em que se pode observar a presença da porosidade ao longo da espessura do revestimento.

Para obter um revestimento de hidroxiapatita sobre um substrato metálico com propriedades mecânicas e químicas satisfatórias, foram necessários pré-testes que definiram faixas ideais de parâmetros de deposição. Inicialmente foram empregados dois sais precursores, que cumpriram estas condições iniciais: fosfato de amônio bibásico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) e acetato de cálcio hidratado ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). A quantidade, em massa, dos sais precursores foi inicialmente calculada para que a solução precursora apresentasse uma razão Ca/P igual a 1,66 e que corresponde a da hidroxiapatita biológica.

Após os primeiros ensaios, constatou-se que os revestimentos produzidos através do processo referido neste invento são constituídos da fase hidroxiapatita. Com isto, verificou-se que através da razão molar Ca/P empregada na solução precursora, e conseqüentemente através das quantidades em massa dos sais precursores, é possível obter a fase hidroxiapatita como revestimento. Como solvente, foi empregado álcool etílico (95%) que apresentou resultados considerados satisfatórios (em termos de combustão na chama).

Em relação à pressão do gás utilizado no sistema atomizador, deve-se usar preferencialmente valores entre 2 e 4 MPa. Esta faixa foi definida em ensaios iniciais, pois o ar comprimido utilizado deve ter uma pressão suficiente para atomizar a solução precursora bem como desviá-la para a chama piloto. Contrariamente a isto, a pressão não deve ser demasiadamente elevada de tal forma que crie uma certa turbulência na chama e assim diminuir a temperatura do sistema.

Quanto ao fluxo da solução precursora (controlado pela bomba peristáltica), os testes iniciais revelaram que baixos valores de fluxo - entre 1 a 5 mL/min - levam a revestimentos sem espessura homogênea, pulverulentos e

de fácil remoção. Com valores de fluxos superiores a 6mL/min pode-se obter revestimentos de espessura homogênea e bem aderidos ao substrato. Também se verificou que não é necessário utilizar valores de fluxo da solução precursora superiores a 12mL/min, pois não ocorre nenhuma mudança na
5 microestrutura e espessura dos revestimentos.

O tempo de deposição também é um parâmetro que deve ser considerado, visto que baixos tempos de deposição levam a revestimentos pulverulentos, sendo ainda mais afetados se o fluxo da solução precursora também for um baixo valor. Os melhores resultados em termos de espessura,
10 homogeneidade e porosidade foram obtidos para tempos de deposição entre 10 e 20 minutos. Tempos prolongados de deposição acarretam em revestimentos demasiadamente espessos, podendo levar à falha do revestimento devido a tensões residuais ou então ao desprendimento do revestimento do substrato quando utilizado para fins de implante ou prótese.

15 A distância entre o sistema atomizador e o substrato metálico em que será depositado o revestimento deve ficar em uma faixa de aproximadamente 100 a 150 mm, dependendo dos outros parâmetros de deposição empregados. Como no caso do tempo de deposição e fluxo da solução precursora, dependendo do posicionamento do substrato em relação ao sistema
20 atomizador podem-se obter revestimentos pulverulentos, sem adesão. Também é possível obter revestimentos relativamente densos, o que implica em uma baixa porosidade, o que não é ideal para a aplicação que se busca para estes revestimentos de hidroxiapatita.

Com o presente invento, foi possível obter revestimentos de
25 hidroxiapatita sobre substratos metálicos como aço inoxidável 316L e titânio. Em pré-testes, verificou-se que a rugosidade do substrato de aço inoxidável ou titânio não é um parâmetro de deposição fundamental. Assim, neste processo, os substratos metálicos foram polidos em uma seqüência de lixas (#80, #180, #320 e #600) até atingir uma rugosidade Ra menor do que 0,1 microns.
30 Entretanto, estes substratos devem ser limpos a fim de evitar contaminação.

No caso de revestimentos de hidroxiapatita, é desejável que estes apresentem cristalinidade, a fim de evitar a sua solubilização ou desprendimento do substrato. Assim, para obtenção de revestimentos

5 cristalinos de hidroxiapatita com o presente invento deve-se manter a temperatura no substrato metálico em uma faixa entre 500 e 550°C. Entretanto, podem ser utilizados valores próximos a esta faixa. Temperaturas muito baixas podem produzir revestimentos amorfos. Da mesma forma, temperaturas
5 demasiadamente elevadas podem ocasionar a decomposição da hidroxiapatita em outras fases como fosfato tricálcico (TCP – β) e CaO, além de gerar altas tensões residuais que provocam a falha do revestimento.

10 Conforme os parâmetros de deposição empregados nas deposições, é possível obter revestimentos de hidroxiapatita em uma faixa de espessuras entre 66 a 757 μm , conforme apresentado na Figura 4 do Anexo 1. As maiores espessuras são obtidas para tempos de deposição prolongados e altos valores de fluxo da solução precursora. Analogamente, um curto tempo de deposição e
15 baixo valor de fluxo da solução precursora levam a revestimentos sem homogeneidade, com baixa espessura, normalmente pulverulentos e com baixa adesão ao substrato.

Reivindicações**PROCESSO PARA REVESTIR SUPERFÍCIES METÁLICAS COM FOSFATO DE CÁLCIO, DISPOSITIVO E SUPERFÍCIE METÁLICA RECOBERTA**

5

1. Processo de revestimento de uma superfície metálica caracterizado por compreender as etapas de:

10

a) atomizar uma mistura compreendendo:

- um gás atomizador; e

- uma solução precursora;

b) direcionar a mistura atomizada em a) a uma chama piloto, criando uma chama principal;

15

c) direcionar a chama principal em b) a uma superfície metálica a ser revestida;

d) manter a chama principal sobre a superfície metálica a ser revestida por um tempo suficiente para criar um revestimento na dita superfície metálica.

20

2. Processo de revestimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela solução precursora compreender:

a) pelo menos um sal precursor de Ca;

b) pelo menos um sal precursor de P;

c) pelo menos um solvente combustível.

25

3. Processo de revestimento, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo sal precursor de Ca ser escolhido do grupo que compreende acetato de cálcio, nitrato de cálcio, hidróxido de cálcio e mistura dos mesmos.

30

4. Processo de revestimento, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo sal precursor de P ser fosfato de amônio.

5. Processo de revestimento, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pela razão Ca:P estar compreendida na faixa que vai de 1,55 até 1,75.

5 6. Processo de revestimento, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pela razão Ca:P ser preferivelmente 1,66.

7. Processo de revestimento, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo solvente combustível ser escolhido dentre o grupo que
10 compreende metanol, solução metanol:água, etanol, solução etanol:água, propanol, solução propanol:água, tolueno, isopropanol, solução isopropanol:água e mistura dos mesmos.

8. Processo de revestimento, de acordo com a reivindicação 7,
15 caracterizado pelo solvente combustível ser preferivelmente etanol:água numa proporção 95:5.

9. Processo de revestimento, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pela solução precursora compreender adicionalmente um agente
20 solubilizador.

10. Processo de revestimento, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo agente solubilizador ser escolhido dentre o grupo que
25 compreende ácido nítrico, ácido clorídrico e mistura dos mesmos.

11. Processo de revestimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo gás atomizador ser escolhido dentre o grupo que
compreende ar atmosférico, argônio, oxigênio e mistura dos mesmos.

30 12. Processo de revestimento de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela superfície metálica ser escolhida dentre o grupo que compreende aço inoxidável e titânio.

13. Processo de revestimento de acordo com a reivindicação 12 caracterizado pela superfície metálica apresentar uma rugosidade Ra menor de 0,1 microns.

5 14. Dispositivo para revestimento de uma superfície metálica caracterizado por compreender:

 a. um suporte compreendendo a superfície metálica a ser revestida;

 b. uma chama;

10 c. um sistema atomizador.

15 15. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo suporte compreender um sistema de arrefecimento.

15 16. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo sistema de arrefecimento compreender ar comprimido.

20 17. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo suporte compreender um sensor térmico.

25 18. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo sensor térmico ser um termopar escolhido dentre o grupo que compreende termopar tipo-K, tipo-E, tipo-J, tipo-N, tipo-B, tipo-R, tipo-S, tipo-T e mistura dos mesmos.

 19. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo sensor térmico ser preferivelmente um termopar tipo-K.

30 20. Dispositivo para revestimento, de acordo com as reivindicações 14, 17, 18 e 19, caracterizado pelo sensor térmico estar em contato com a superfície a ser revestida.

21. Dispositivo para revestimento, de acordo com as reivindicações 14 a 20, caracterizado pelo sensor térmico estar conectado ao sistema de arrefecimento.

5 22. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo sistema atomizador compreender pelo menos duas agulhas, onde as mesmas estejam dispostas de tal forma que suas saídas estejam próximas.

10 23. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelas agulhas compreendidas no sistema atomizador estarem dispostas perpendicularmente entre si.

15 24. Dispositivo para revestimento, de acordo com as reivindicações 22 e 23, caracterizado por uma agulha compreender pelo menos um gás atomizador e a outra agulha compreender a solução precursora.

20 25. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo gás atomizador ser escolhido dentre o grupo que compreende ar atmosférico, argônio, oxigênio e mistura dos mesmos.

25 26. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo gás atomizador utilizado compreender preferencialmente valores de pressão entre 2 MPa e 4 MPa.

27. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pela solução precursora compreender:

- a) pelo menos um sal precursor de Ca;
- b) pelo menos um sal precursor de P;
- 30 c) pelo menos um solvente combustível.

28. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo sal precursor de Ca ser escolhido do grupo que compreende acetato de cálcio, nitrato de cálcio, hidróxido de cálcio e mistura dos mesmos.
- 5 29. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo sal precursor de P ser fosfato de amônio.
30. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pela razão Ca:P estar compreendida na faixa que vai de 1,55 até
10 1,75.
31. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pela razão Ca:P ser preferivelmente 1,66.
- 15 32. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo solvente combustível ser escolhido dentre o grupo que compreende metanol, solução metanol:água, etanol, solução etanol:água, propanol, solução propanol:água, tolueno, isopropanol, solução isopropanol:água e mistura dos mesmos.
- 20 33. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo solvente combustível ser preferivelmente etanol:água numa proporção 95:5.
- 25 34. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pela solução precursora compreender adicionalmente um agente solubilizador.
- 30 35. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo agente solubilizador ser escolhido dentre o grupo que compreende ácido nítrico, ácido clorídrico e mistura dos mesmos.

36. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pela superfície metálica ser escolhida dentre o grupo que compreende aço inoxidável e titânio.
- 5 37. Dispositivo para revestimento, de acordo com a reivindicação 36 caracterizado pela superfície metálica apresentar uma rugosidade Ra menor de 0,1 microns.
- 10 38. Dispositivo de revestimento de acordo com as reivindicações 22 a 24, caracterizado pelo gás atomizador direcionar a solução precursora para a chama.
- 15 39. Dispositivo de revestimento de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo controle de fluxo da solução precursora até o sistema atomizador ser feito com uma bomba peristáltica.
40. Superfície metálica revestida caracterizada por compreender um revestimento de um fosfato de cálcio.
- 20 41. Superfície metálica revestida de acordo com a reivindicação 40, caracterizada pelo fosfato de cálcio possuir razão Ca:P compreendida na faixa que vai de 1,55 até 1,75.
- 25 42. Superfície metálica revestida de acordo com a reivindicação 41, caracterizada pela razão Ca:P ser preferivelmente 1,66.
- 30 43. Superfície metálica revestida de acordo com as reivindicações 40 a 42, caracterizada por ser utilizada em próteses e/ou implantes ortopédicos e/ou dentários.

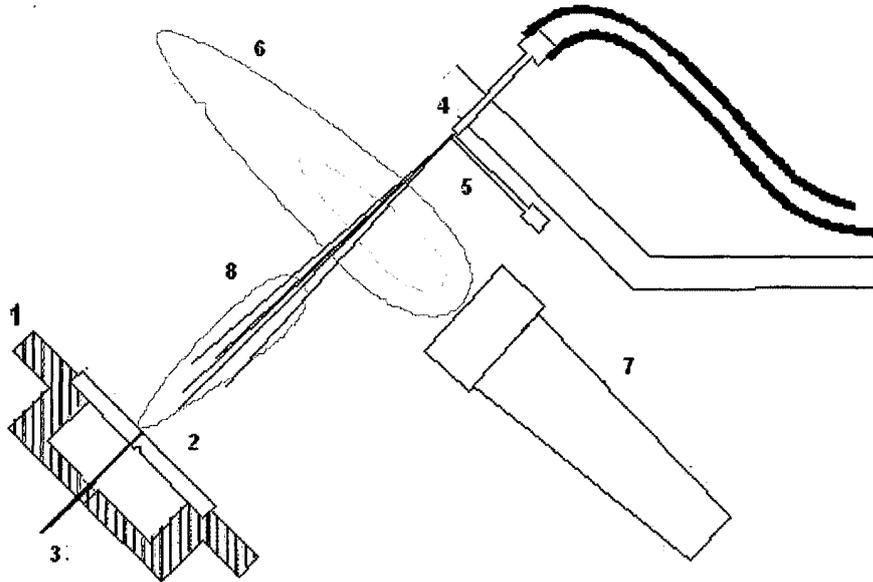


Figura 1

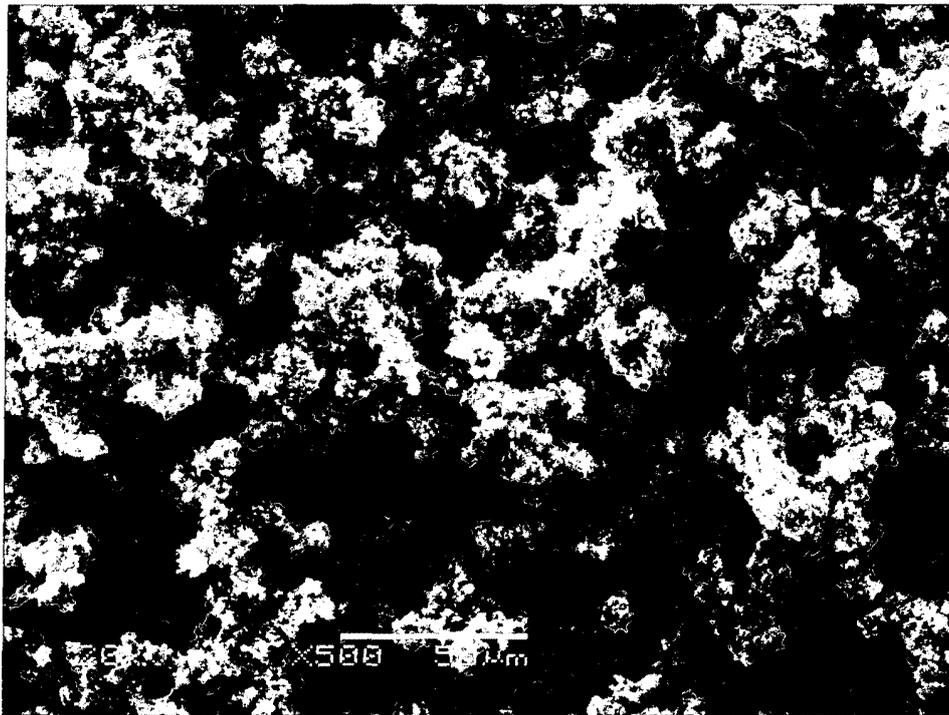


Figura 2

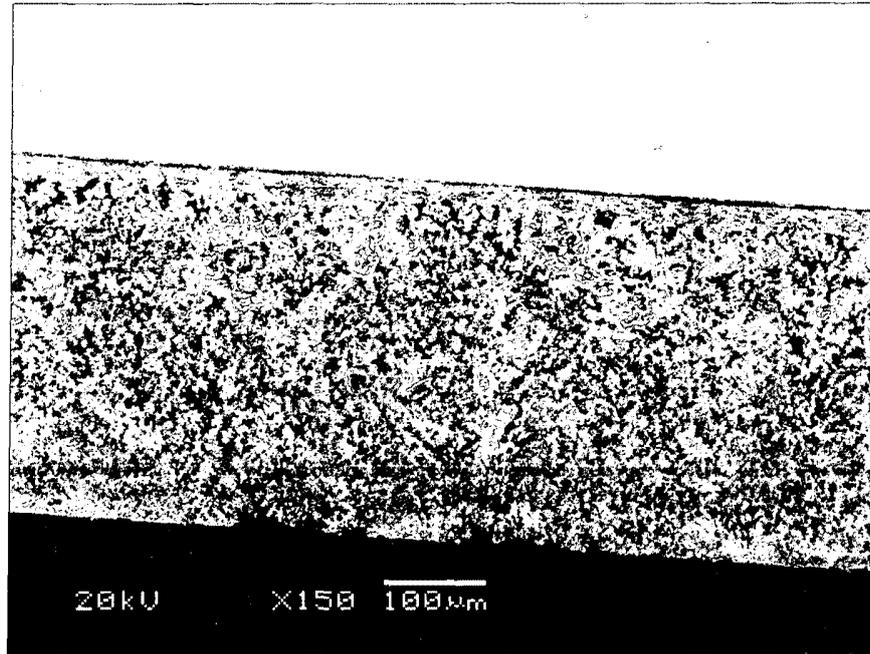


Figura 3

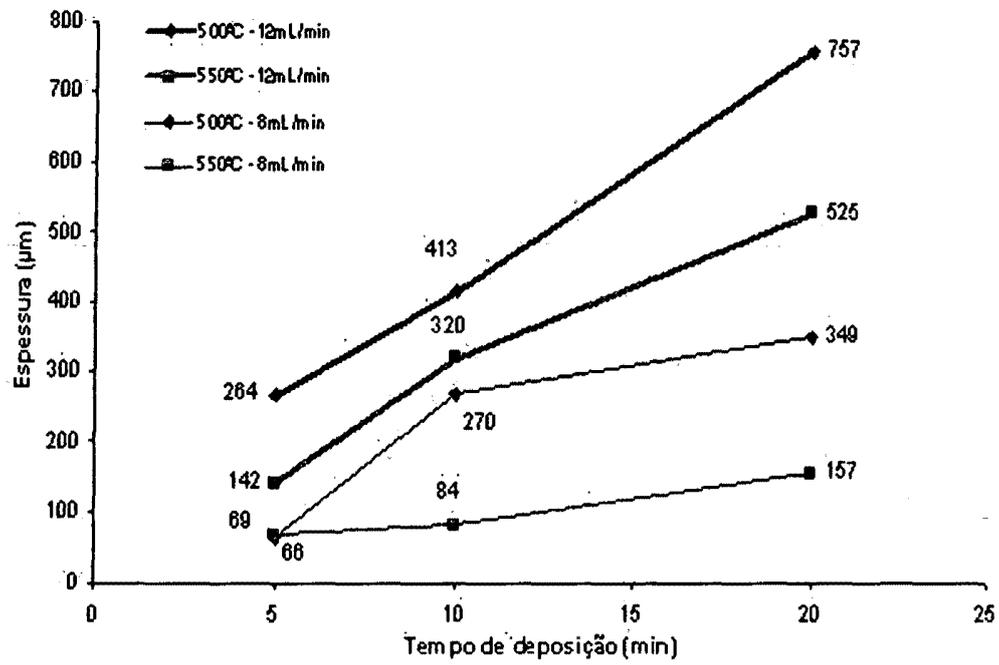


Figura 4

Resumo**PROCESSO PARA REVESTIR SUPERFÍCIES METÁLICAS COM FOSFATO DE CÁLCIO, DISPOSITIVO E SUPERFÍCIE METÁLICA RECOBERTA**

5

A presente invenção descreve um processo capaz de revestir superfícies metálicas, em especial ligas metálicas usadas em próteses e/ou implantes ortopédicos e/ou dentários, com fosfatos de cálcio, em especial fosfatos de cálcio com uma razão Ca/P similar à hidroxiapatita. Tal método consiste na combustão de uma solução contendo Ca e P sobre a superfície a qual se deseja revestir.

10