

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

(21) **PI 1002220-1 A2**



\* B R P I 1 0 0 2 2 2 0 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 08/07/2010  
(43) Data da Publicação: 05/06/2012  
(RPI 2161)

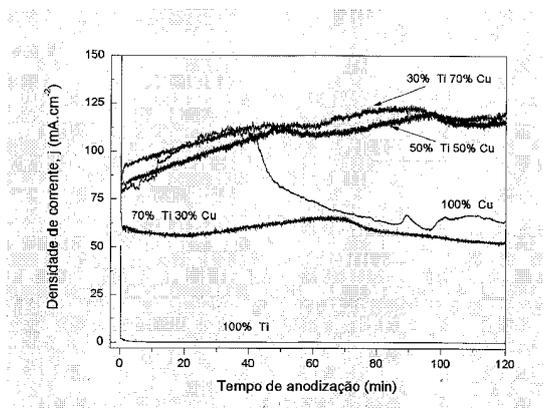
(51) *Int.Cl.:*  
C25D 11/34  
C25D 11/02

(54) **Título:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MICROESTRUTURAS E NANOESTRUTURAS A PARTIR DA ANODIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS CONTENDO TITÂNIO E PRODUTO OBTIDO

(73) **Titular(es):** Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(72) **Inventor(es):** Adriano Friedrich Feil, Lívio Amaral, Matheus Daniel Pierozan, Rodrigo Ruziki Corsetti, Sérgio Ribeiro Teixeira

(57) **Resumo:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MICROESTRUTURAS E NANOESTRUTURAS A PARTIR DA ANODIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS CONTENDO TITÂNIO E PRODUTO OBTIDO A presente invenção descreve um processo de produção de microestruturas e nanoestruturas a partir da anodização de ligas metálicas contendo titânio que compreende a seleção do material base entre ligas metálicas com dois ou mais metais produzidas pelo processo de fusão a plasma, com base de Titânio, pureza dos materiais variando de 96,5% a 99.9999% e espessura final variando de 0,05 a 10 mm, ou ligas formadas a partir da deposição conjunta de filmes finos de titânio com um ou mais metais com espessura variando de 0,001 a 1000 micrômetros depositados e/ou crescidos sobre uma base metálica, semicondutora ou isolante e a anodização do material base em uma única etapa. O produto obtido compreende uma superfície com microestrutura e nanoestrutura de áxidos mistos com geometrias aleatórias, onde uma ou mais dimensões estão num intervalo entre 0,2 e 100 micrometros (um) e nanoestruturas de áxidos mistos que compreende nanoporos, nanotubos, nanopartículas e/ou nanofios, onde uma ou mais dimensões estão num intervalo entre 0,001 e 0,2 micrometros (um).



**PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MICROESTRUTURAS E  
NANOESTRUTURAS A PARTIR DA ANODIZAÇÃO DE LIGAS  
METÁLICAS CONTENDO TITÂNIO E PRODUTO OBTIDO  
CAMPO DA INVENÇÃO**

5 A presente invenção diz respeito a um processo de produção de microestruturas e nanoestruturas a partir da anodização de ligas metálicas contendo titânio e produto obtido. Mais especificamente compreende um processo de produção de microestruturas e nanoestruturas de ligas metálicas contendo titânio em um único  
10 estágio de anodização, mediante o controle de formação da micro e da nanoestrutura, e o produto obtido através do processo.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

A formação de superfícies contendo microestrutura e nanoestrutura já é conhecida, tendo inúmeros processos para a  
15 fabricação de superfícies contendo estruturas micro e nano. Invariavelmente são processos compostos por mais de uma etapa de preparação, onde as estruturas são formadas separadamente. Geralmente são processos lentos e com alto custo de produção, principalmente na etapa da formação da nanoestrutura.

20 Dos processos desenvolvidos para formação de nanoestruturas, o processo de anodização tem se mostrado o mais eficiente e com melhor relação custo-benefício econômico. Pode ser usado como exemplo clássico a formação de nanoporos de alumina ( $Al_2O_3$ ) a partir da anodização do Alumínio (Al) metálico. O controle das dimensões  
25 dos nanoporos como diâmetro do poro ( $D_p$ ) e distância entre os poros adjacentes ( $D_{int}$ ) é realizado através do controle de alguns dos parâmetros usados durante o processo de anodização, como tensão aplicada, composição e temperatura do eletrólito (Li, A. P.; Müller, F.;

Birner, A.; Nielsch, K.; Gösele, U. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84, 6023–6026).

Os parâmetros de anodização já são pré-estabelecidos na literatura técnica para a formação de nanoporos de alumina onde, por exemplo, quando o eletrólito de anodização é composto por ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) com tensão aplicada variando de 5 a 25 volts (V) e temperatura do eletrólito de  $0^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C}$ , são formados nanoporos com diâmetro variando de 5 a 35 nm (Masuda, H.; Fukuda, K. *Science*, 1995, 268, 1466-1468). Quando é usado um eletrólito composto por ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), com tensão aplicada de 30 a 60 V e temperatura do eletrólito de  $0^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C}$ , são formados nanoporos com diâmetro variando de 20 a 80 nm (Li, F.; Zhang, L.; Metzger, R. M., *Chemistry of Materials*, 1998, 10, 2470–2480).

Também podem ser formados nanoporos de alumina em um eletrólito de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) com tensão aplicada de 130 a 190 V e temperatura do eletrólito de  $0^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C}$ , com diâmetro variando de 120 a 180 nm (Li, A. P.; Müller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gösele, U. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84, 6023–602).

O processo de anodização também pode ser usado para formação de nanoestrutura na superfície de outros metais como titânio (Ti) (A. F. Feil, P. Migowski, F. R. Scheffer, M. D. Pierozan, R. R. Corsetti, M. Rodrigues, R. P. Pezzi, G. Machado, L. Amaral, S. R. Teixeira, D. E. Weibel and J. Dupont, *Journal Brazilian Chemical Society*, 2010, 1359-1365), Tântalo (Ta) (X. Feng, T. J. LaTempa, J. I. Basham, G. K. Mor, O. K. Varghese and C. A. Grimes, *Nano Letters*, 2010, 948-952), Zircônio (Zr) (Y. Shin and S. Lee, *Nanotechnology*, 2009, 105301-105305) entre outros e também pela anodização de ligas bimetálicas como Titânio-Alumínio (Ti-Al) (H. Tsuchiya, S.

Berger, J. M. Macak, A. Ghicov and P. Schmuki, *Electrochemistry Communication*, 2007, 2397-2402), Titânio-Cobre (Ti-Cu) (G. K. Mor, O. K. Varghese, R. H. T. Wilke, S. Sharma, K. Shankar, T. J. Latempa, K-Shin Choi and C. A. Grimes, *Nano Letters*, 2008, 1906-1911) e em  
5 ligas ternárias como Titânio-Alumínio-Nióbio (Ti-6Al-7Nb) e Titânio-Alumínio-Vanádio (Ti-6Al-4V) (J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, A. Ghicov, P. Schmuki, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2005, 928-933).

O documento US20090243584 descreve um método de  
10 fabricação de microestrutura e nanoestrutura através de dois estágios.

Os documentos CN1760113, KR20070011200, KR20090080776 e US2010006134 tratam da fabricação de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> e suas aplicações.

Dessa forma, o estado da técnica descreve processos de  
15 anodização de ligas metálicas que produzem nanoestruturas e microestruturas em etapas distintas.

No entanto, a fim de tornar viável economicamente o processo de fabricação e prover uma superfície extremamente maior do que superfícies homogêneas (lisas) ou com apenas microestruturas ou nanoestruturas, é desejável um processo capaz de formar  
20 microestruturas e nanoestruturas em um único processo mediante a anodização de ligas metálicas à base de Titânio, onde a estrutura da liga apresenta zonas ricas em Titânio e zonas ricas do segundo metal utilizado, favorecendo o processo de dissolução nas zonas pobres em  
25 Titânio, a fim de formar a microestrutura, e nas zonas ricas em Titânio, onde o processo de anodização ocorre mais lentamente, favorecendo a formação da nanoestrutura, tal processo e produto obtido sendo descrito e reivindicado no presente pedido.

## SUMÁRIO

De um modo geral, a presente invenção diz respeito a um processo de produção de microestruturas e nanoestruturas a partir da anodização de ligas metálicas contendo titânio que compreende as etapas de seleção do material-base entre ligas metálicas com dois ou mais metais produzidas pelo processo de fusão a plasma, com base de Titânio, pureza dos materiais variando de 96,5% a 99.9999% e espessura final variando de 0,05 a 10 mm, ou ligas formadas a partir da deposição conjunta de filmes finos de titânio com um ou mais metais com espessura variando de 0,001 a 1000 micrômetros depositados e/ou crescidos sobre uma base metálica, semicondutora ou isolante, e anodização do material-base que compreende um eletrólito orgânico que inclui etileno glicol (ETG), em associação, com concentrações entre  $10^{-10}$  a 10 M de ácido fluorídrico (HF), fluoreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) ou líquidos iônicos (LI) que contenham flúor, uma concentração de água de 0,0 a 75,0%, temperatura variando de  $-20^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$  e aplicação da diferença de potencial variando entre 5 a 300 V.

De um modo geral, a presente invenção diz respeito a um produto obtido pelo processo de produção de microestruturas e nanoestruturas a partir da anodização de ligas metálicas contendo titânio que compreende uma superfície com microestrutura e nanoestrutura de óxidos mistos com geometrias aleatórias, onde uma ou mais dimensões estão num intervalo entre 0,2 e 100 micrometros ( $\mu\text{m}$ ) e nanoestruturas de óxidos mistos que compreende nanoporos, nanotubos, nanopartículas e/ou nanofios, onde uma ou mais dimensões estão num intervalo entre 0,001 e 0,2 micrometros ( $\mu\text{m}$ ).

É característica da invenção um processo de produção de microestruturas e nanoestruturas de ligas metálicas contendo titânio

que provê um único estágio de anodização de ligas metálicas contendo titânio (Ti), mediante o controle de formação da micro e da nanoestrutura.

É característica da invenção matrizes microestruturadas e nanoestruturadas com propriedades hidrofóbicas, efeito não verificado quando os metais puros são anodizados.

É característica da invenção uma superfície microestruturada e nanoestruturada, onde o controle das dimensões da micro e da nanoestrutura depende da concentração do Titânio e do outro metal que compõe a liga metálica.

É característica da invenção matrizes microestruturadas e nanoestruturadas com potencial aplicação em sistemas de produção de hidrogênio ( $H_2$ ) por fotólise e/ou fotoeletrolise da água e suas misturas com alcoóis (metanol, etanol, glicerol, etileno glicol) ou líquidos iônicos.

É característica da invenção matrizes microestruturadas e nanoestruturadas com potencial aplicação em sistemas de célula solar que utilize um semicondutor nanoestruturado como agente transferidor de elétrons.

É característica da invenção matrizes microestruturadas e nanoestruturadas com potencial aplicação como fotocatalisador para a produção de combustíveis como hidrocarbonetos, hidrogênio e álcoois, a partir da fotoredução de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e monóxido de carbono (CO) que utilize o semicondutor nanoestruturado.

### **BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS**

A Figura 1 apresenta imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) por *backscatering* de três diferentes composições de

ligas de Ti-Cu onde em (a) a composição da liga é 70,0% de Titânio e 30,0% de Cobre, (b) 50,0% de Titânio e 50% de Cobre e (c) 30,0% Titânio e 70% Cobre.

5 A Figura 2 apresenta imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das ligas apresentadas na figura 1 após o processo de anodização, onde fica evidenciada a formação de microestruturas.

A Figura 3 apresenta a representação gráfica da evolução das curvas de densidade de corrente em função do tempo de anodização para as diferentes composições das ligas Ti-Cu e dos metais Ti e Cu puros.

10 A Figura 4 apresenta imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das ligas apresentadas na figura 1 após o processo de anodização, onde fica evidenciada a formação de nanoestruturas.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

15 O processo de produção de microestruturas e nanoestruturas de ligas metálicas contendo titânio, objeto da presente invenção, permite controlar a formação de óxidos mistos microestruturados e nanoestruturados em um único estágio de anodização.

Em uma primeira etapa deste processo é feita a seleção do material-base dentre ligas metálicas com dois ou mais metais produzidas pelo processo de fusão a plasma, com base de Titânio, pureza dos materiais variando de 96,5% a 99,9999% e espessura final variando de 0,05 a 10 mm, ou ligas formadas a partir da deposição conjunta de filmes finos de titânio com um ou mais metais com espessura variando de 0,001 a 1000 micrômetros depositados e/ou crescidos sobre uma base metálica, semicondutora ou isolante.

25 Dentre os metais selecionados para compor a liga metálica com o Titânio (Ti) são selecionados: Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb),

Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re),  
5 Irídio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au) isolados ou em associação.

De forma opcional, o material-base passa por um tratamento térmico ou por um polimento mecânico e/ou polimento eletroquímico, e/ou uma combinação, a fim de diminuir o número de defeitos estruturais do material-base.

10 O tratamento térmico é realizado a uma temperatura entre 150 a 1300°C, realizado em atmosfera ambiente ou sob vácuo de  $10^{-8}$  a  $10^5$  Pa, ou utilizando os gases selecionados dentre Argônio (Ar), Nitrogênio ( $N_2$ ), ou em pressão atmosférica.

A etapa seguinte compreende o controle das dimensões da  
15 microestrutura e da nanoestrutura através da concentração de Titânio e do outro metal presente na liga metálica em um único estágio de anodização.

Em uma realização preferencial, a anodização do material-base compreende um eletrólito orgânico que inclui etileno glicol (ETG), em  
20 associação, com concentrações entre  $10^{-10}$  a 10 M de ácido fluorídrico (HF), fluoreto de amônia ( $NH_4F$ ) ou líquidos iônicos (LI) que contenham flúor, uma concentração de água de 0,0 a 75,0%, temperatura variando de -20°C a 80°C e aplicação da diferença de potencial variando entre 5 a 300 V.

25 O produto obtido através do presente processo compreende uma superfície com microestrutura e nanoestrutura de óxidos mistos com geometrias aleatórias, onde uma ou mais dimensões estão num intervalo entre 0,2 e 100 micrometros ( $\mu m$ ) e nanoestruturas de óxidos

mistos que compreende nanoporos, nanotubos, nanopartículas e/ou nanofios, onde uma ou mais dimensões estão num intervalo entre 0,001 e 0,2 micrometros ( $\mu\text{m}$ ).

5 Conforme apresentado na figura 1, o processo de fusão a plasma do Titânio (Ti) e do Cobre (Cu) gera uma liga heterogênea com zonas micrométricas ricas em Titânio (zonas escuras) e outras zonas ricas em Cobre (zonas claras).

10 Conforme apresentado na figura 2, a formação da microestrutura ocorre devido à formação de uma liga metálica heterogênea, ou seja, uma liga com zonas onde ocorre a formação de uma estrutura rica em Titânio e zonas ricas com o segundo metal, neste exemplo o Cobre (Cu). Durante a anodização, as zonas ricas em cobre são facilmente dissolvidas, criando buracos micrométricos. O aumento da concentração de Cobre na liga Ti-Cu aumenta o tamanho dos  
15 microburacos formados após a anodização.

A Figura 3 evidencia a dissolução do Cobre durante a anodização, evidenciando o aumento da densidade de corrente ( $j$ ) nas ligas Ti-Cu, com maior concentração de Cobre.

20 Conforme apresentado na figura 4, a formação da nanoestrutura ocorre devido à formação de uma liga metálica heterogênea, ou seja, uma liga com zonas onde ocorre a formação de uma estrutura rica em Ti e zonas ricas com o segundo metal, neste exemplo o cobre (Cu). Durante a anodização, a zona rica em Titânio sofre anodização mais lenta do que nas zonas ricas em Cobre, ocorrendo assim a  
25 formação de estruturas nanométricas com maior ordenação.

## REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MICROESTRUTURAS E NANOESTRUTURAS A PARTIR DA ANODIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS CONTENDO TITÂNIO E PRODUTO OBTIDO  
5 caracterizado por compreender as etapas de:

a) seleção do material-base entre ligas metálicas com dois ou mais metais produzidas pelo processo de fusão a plasma, com base de Titânio, pureza dos materiais variando de 96,5% a 99.9999% e espessura final variando de 0,05 a 10 mm, ou  
10 ligas formadas a partir da deposição conjunta de filmes finos de titânio com um ou mais metais com espessura variando de 0,001 a 1000 micrômetros depositados e/ou crescidos sobre uma base metálica, semicondutora ou isolante;

b) anodização do material-base que compreende um eletrólito orgânico que inclui etileno glicol (ETG), em associação, com  
15 concentrações entre  $10^{-10}$  a 10 M de ácido fluorídrico (HF), fluoreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) ou líquidos iônicos (LI) que contenham flúor, uma concentração de água de 0,0 a 75,0%, temperatura variando de  $-20^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$  e aplicação da  
20 diferença de potencial variando entre 5 a 300 V.

2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MICROESTRUTURAS E NANOESTRUTURAS A PARTIR DA ANODIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS CONTENDO TITÂNIO E PRODUTO OBTIDO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato dos metais  
25 selecionados para compor a liga metálica com o Titânio (Ti) serem selecionados dentre Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu),

Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re), Irídio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au) isolados ou em associação.

- 5 3. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MICROESTRUTURAS E NANOESTRUTURAS A PARTIR DA ANODIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS CONTENDO TITÂNIO E PRODUTO OBTIDO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de opcionalmente o material-base passar por um tratamento térmico  
10 ou por um polimento mecânico ou polimento eletroquímico ou uma combinação entre estes.
4. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MICROESTRUTURAS E NANOESTRUTURAS A PARTIR DA ANODIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS CONTENDO TITÂNIO E PRODUTO OBTIDO, de  
15 acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de do tratamento térmico ser realizado a uma temperatura entre 150 a 1300°C, em atmosfera ambiente ou sob vácuo de  $10^{-8}$  a  $10^5$  Pa, ou utilizando os gases selecionados dentre Argônio (Ar), Nitrogênio (N<sub>2</sub>), ou em pressão atmosférica.
- 20 5. PRODUTO OBTIDO através do processo reivindicado em 1, caracterizado pelo fato de compreender uma superfície com microestrutura e nanoestrutura de óxidos mistos com geometrias aleatórias, onde uma ou mais dimensões estão num intervalo entre 0,2 e 100 micrometros ( $\mu\text{m}$ ) e nanoestruturas de óxidos  
25 mistos que compreende nanoporos, nanotubos, nanopartículas e/ou nanofios, onde uma ou mais dimensões estão num intervalo entre 0,001 e 0,2 micrometros ( $\mu\text{m}$ ).

Figura 1

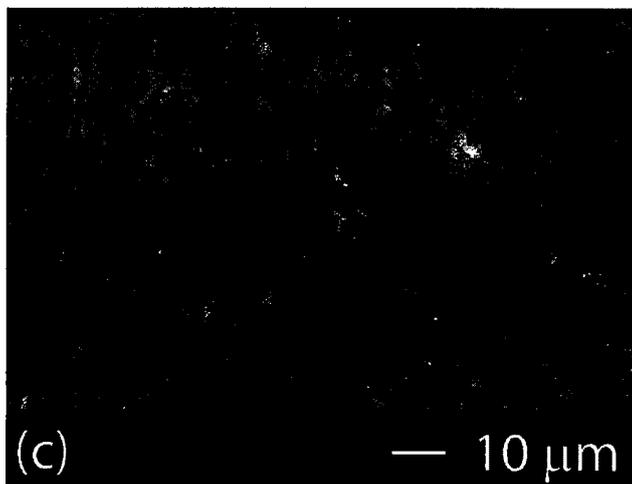
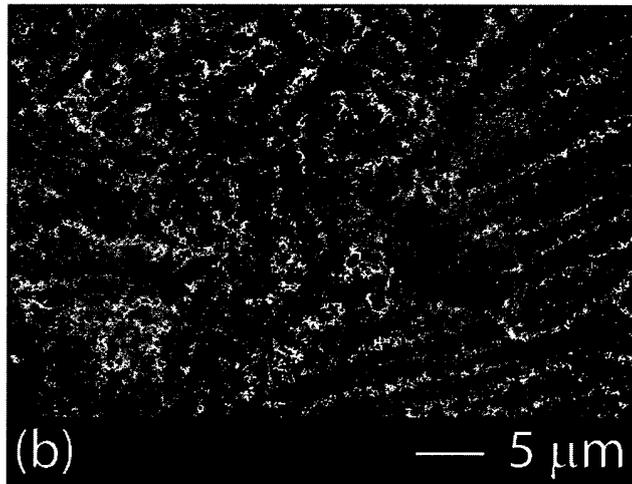
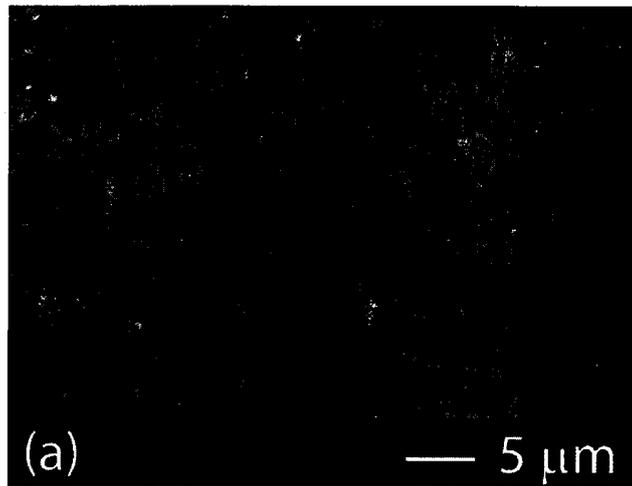


Figura 2

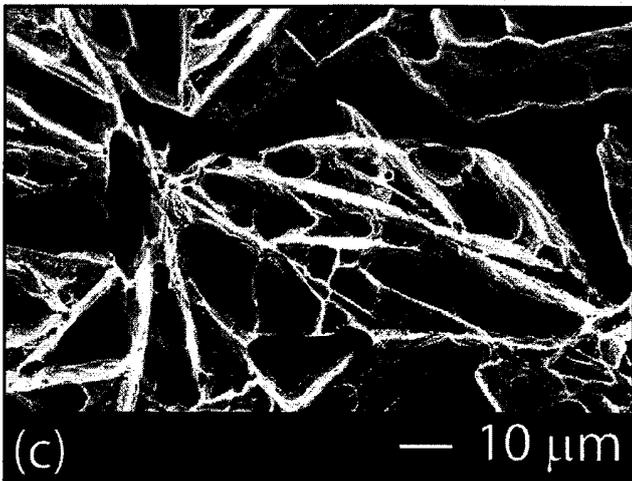
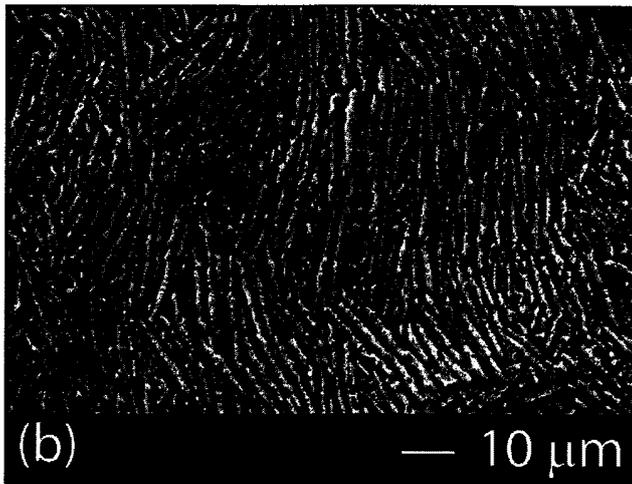
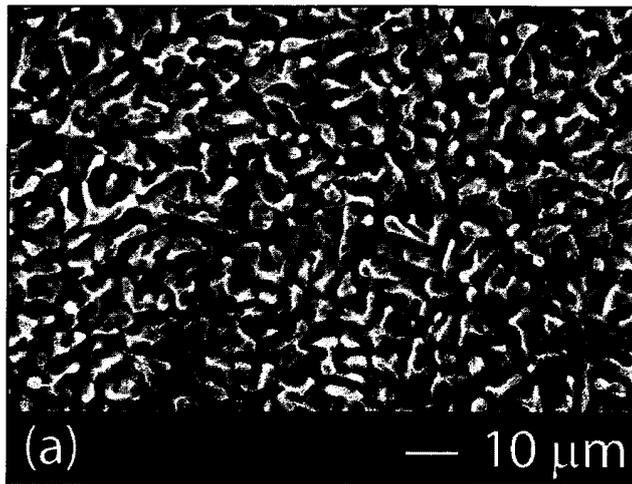


Figura 3

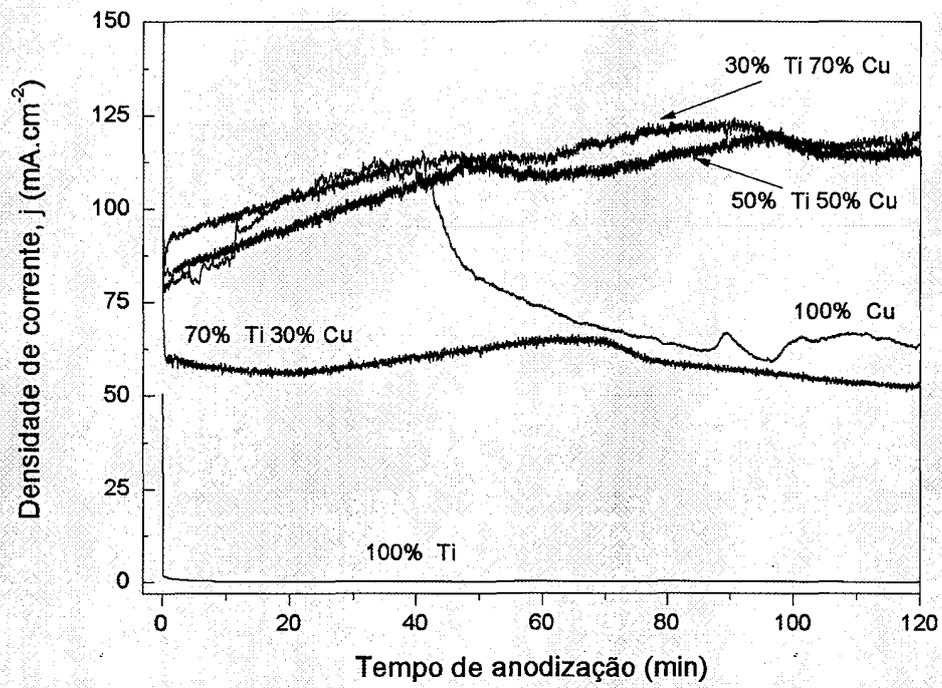
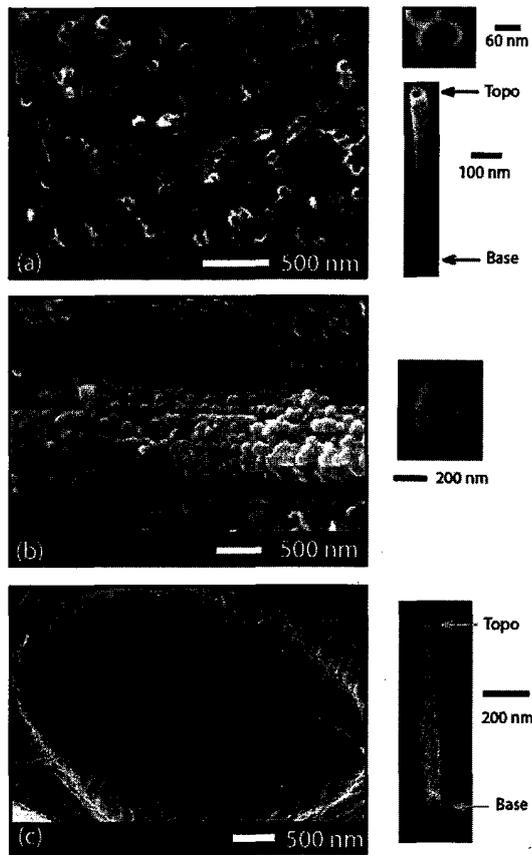


Figura 4



**RESUMO****PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MICROESTRUTURAS E  
NANOESTRUTURAS A PARTIR DA ANODIZAÇÃO DE LIGAS  
METÁLICAS CONTENDO TITÂNIO E PRODUTO OBTIDO**

5 A presente invenção descreve um processo de produção de microestruturas e nanoestruturas a partir da anodização de ligas metálicas contendo titânio que compreende a seleção do material-base entre ligas metálicas com dois ou mais metais produzidas pelo processo de fusão a plasma, com base de Titânio, pureza dos  
10 materiais variando de 96,5% a 99.9999% e espessura final variando de 0,05 a 10 mm, ou ligas formadas a partir da deposição conjunta de filmes finos de titânio com um ou mais metais com espessura variando de 0,001 a 1000 micrômetros depositados e/ou crescidos sobre uma base metálica, semicondutora ou isolante e a anodização do material-  
15 base em uma única etapa. O produto obtido compreende uma superfície com microestrutura e nanoestrutura de óxidos mistos com geometrias aleatórias, onde uma ou mais dimensões estão num intervalo entre 0,2 e 100 micrometros ( $\mu\text{m}$ ) e nanoestruturas de óxidos mistos que compreende nanoporos, nanotubos, nanopartículas e/ou  
20 nanofios, onde uma ou mais dimensões estão num intervalo entre 0,001 e 0,2 micrometros ( $\mu\text{m}$ ).