

---

Apresentação da Tese de Mestrado

Adsorção de Albumina e Ácido Hialurónico a Cerâmicos de Titânio

Lisboa, 30 de Outubro de 2008

## ➤ Objectivo do estudo:

- 1 milhão de próteses da anca
- 400 mil próteses do joelho

## ➤ Materiais típicos (anca):

- componente femoral metálica
- componente acetabular em UHMWPE



## ➤ Problemas associados:

- desgaste
- libertação de partículas e iões



Inflamações e desconforto no paciente



## ➤ Cerâmicos de Titânio (nitretos de titânio)

- maior dureza
- menor coeficiente de atrito e desgaste

## ➤ Utilizações:

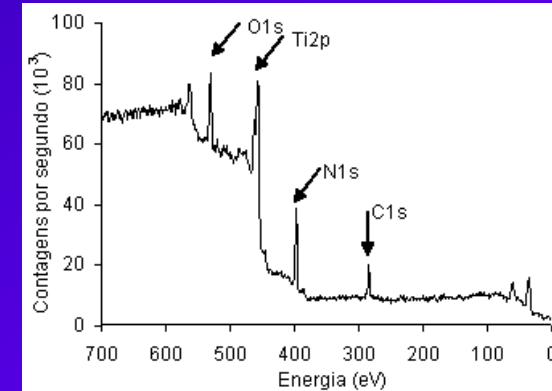
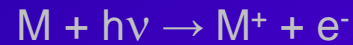
- material de corte
- utilização estética
- condutores eléctricos
- próteses

Material	H (GPa)	E (GPa)	d
TiN	8.2 – 29	170 – 298	5.2
TiCN	11.8 – 38	182 – 199	-
TiNbN	30 – 51	-	-
Aço (316L)	2.0 – 6.7	190	7.9
CoCr	-	210-240	8.3
Ti	2.4 – 4.4	110 - 169	4.5
Ti6Al4V	6.0 – 9.2	116	4.4



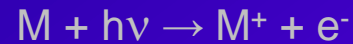
➤ Caracterização de superfícies: composição química e topografia

➤ Composição química → XPS  
(*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)



➤ Caracterização de superfícies: composição química e topografia

➤ Composição química → XPS  
(*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)



➤ Topografia → AFM  
(*Atomic Force Microscopy*)

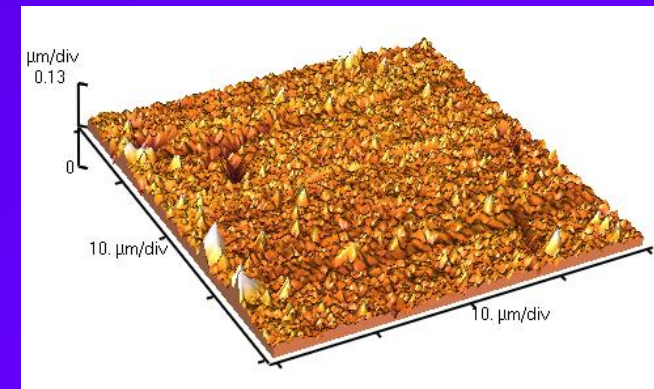
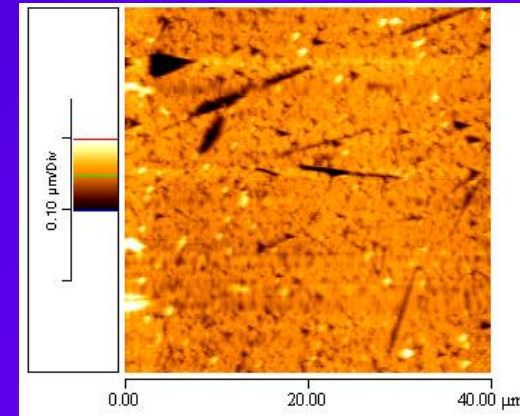
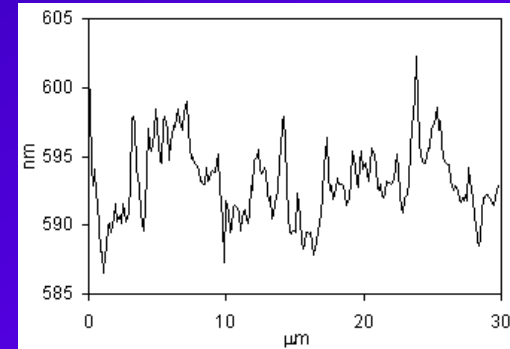
➤ perfís

➤ parâmetros estatísticos

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx$$

$$R_{pV} = \{(altura\ máxima) - (altura\ mínima)\}$$

➤ imagens 2D e 3D



## ➤ AFM (Atomic Force Microscopy):

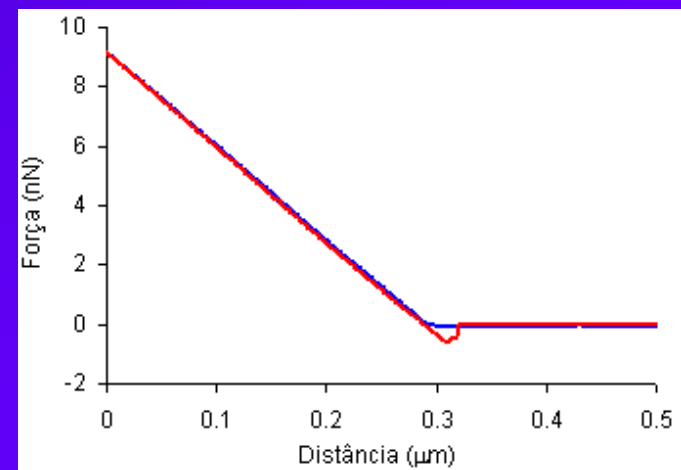
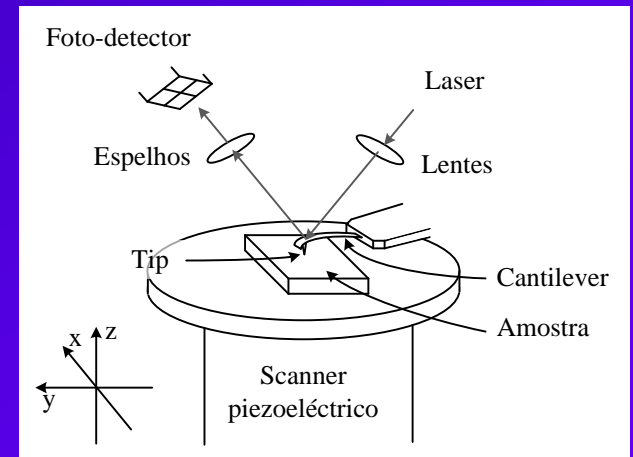
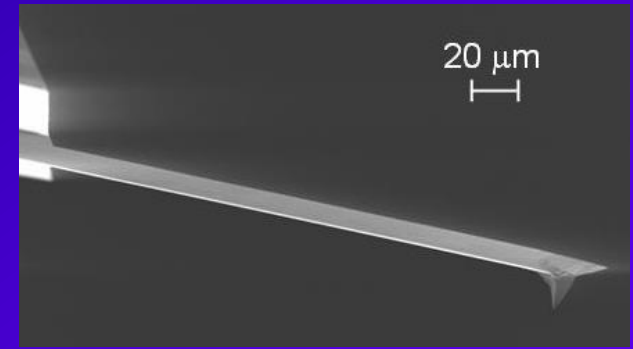
- topografia
- forças de adesão

## ➤ Princípio de funcionamento do AFM:

- forças de atracção/repulsão geram deflecções no cantilever, detectadas no foto-detector, que são traduzidas em força ou distância

## ➤ Forças de adesão

- curvas de aproximação e afastamento



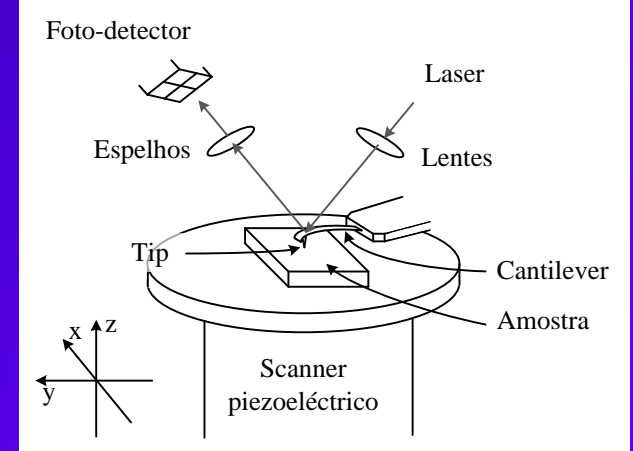
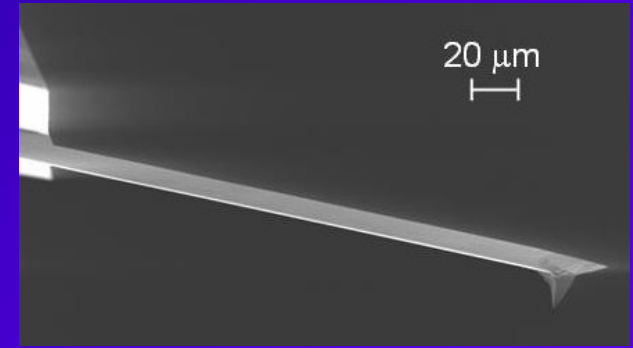


➤ AFM (Atomic Force Microscopy):

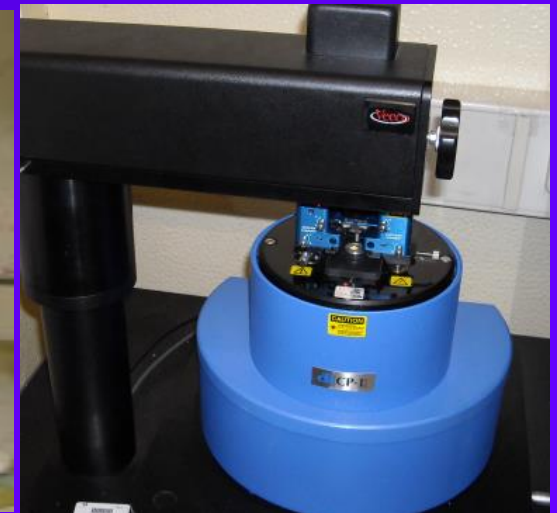
- topografia
- forças de adesão

➤ Princípio de funcionamento do AFM:

- forças de atracção/repulsão geram deflecções no cantilever, detectadas no foto-detector, que são traduzidas em força ou distância



Ensaio de AFM  
(ICEMS – IST)



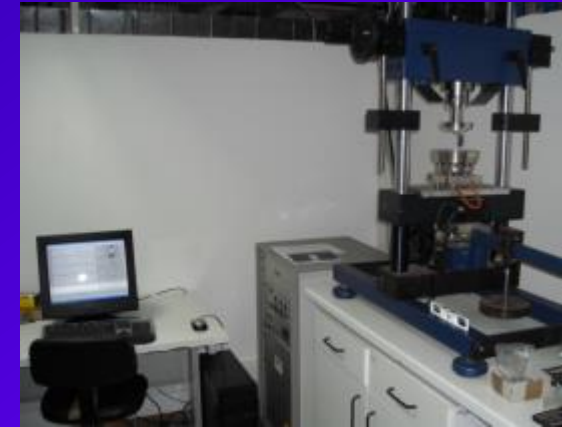
## ➤ Modificação de superfícies:

- Processos Mecânicos
- Processos Químicos
- Processos Físicos

## ➤ Processos utilizados neste trabalho:

- Polimento
- Revestimento por PVD

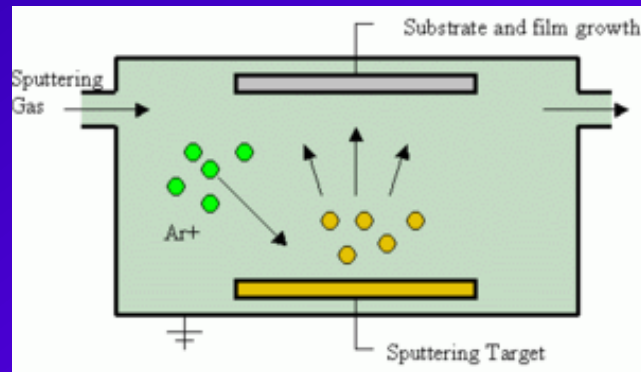
Polimento: Tribómetro (Tribolab – IST)



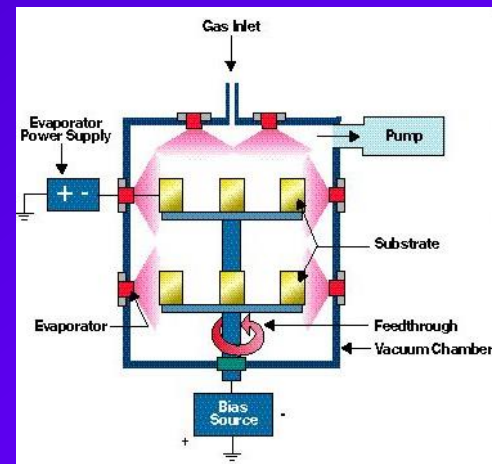
Revestimento: Arc Evap. PVD (Ceramed – Lisboa)

## ➤ Physical Vapor Deposition (PVD)

### ➤ sputtering



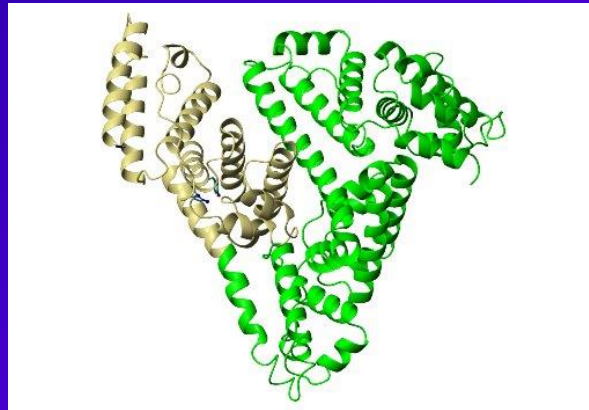
### ➤ arc evaporation



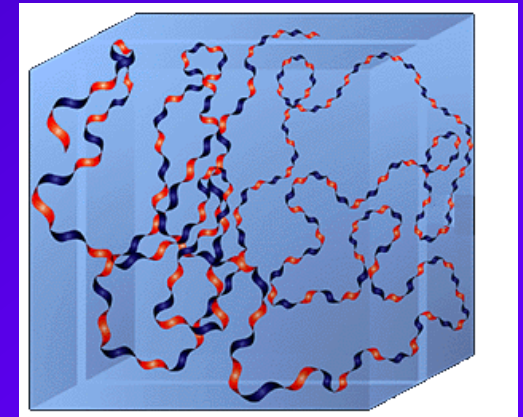
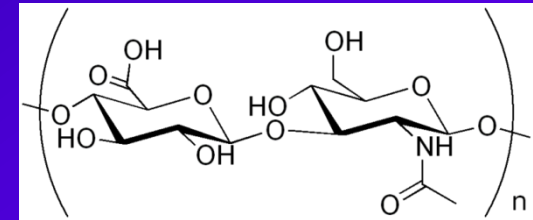


- Porque se estudam as adsorções da albumina e do ácido hialurônico?
- Porque são dois dos principais componentes do líquido sinovial

Componentes do líquido sinovial	Concentração (mg/mL)
Ácido Hialurónico	3 – 4
Albumina	1.5



PM: 66.5k g/mol



PM: 5k a 20M g/mol

PM no líq. sinovial: 3-4M g/mol

- Porque a sua presença diminui o coeficiente de atrito (lubrificação)

## ➤ Mecanismo de adsorção

- Transporte (difusivo) até à superfície
- Adesão à superfície devido às forças de Van der Waals, electroestáticas, etc.
- Relaxação

## ➤ Isotérmicas de adsorção

### ➤ Isotérmica de Langmuir

Permissas:

- Todos os locais são idênticos energeticamente
- Cada local só pode acomodar uma entidade
- As entidades adsorvidas não têm mobilidade

$$\rightarrow \Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$$



Quando  $C \rightarrow \infty$ ,  $\Gamma \rightarrow \Gamma_{\infty}$   
(limite da monocamada)

### ➤ Isotérmica de Freundlich

$$\Gamma = K_F \cdot C^{1/n_F}$$



Não existe monocamada limite

## ➤ Modelo RSA (*Random Sequential Adsorption*)

➤ Simulação matemática



Para esferas rígidas a cobertura máxima é  $\approx 54.7\%$

## ➤ Métodos de quantificação da adsorção

### ➤ Métodos ópticos

- SPR (*Surface Plasmon Resonance*)
- Elipsometria



A adsorção provoca alteração na intensidade de radiação reflectida (SPR) ou na sua polarização (elipsometria) permitindo obter a espessura e índice de refração do filme adsorvido

$$\begin{aligned} \downarrow \\ \Delta m &= K_{\text{SPR}} \Delta \Phi \\ \Delta m &= f_{\text{ELIP}}(\Delta, \psi) \end{aligned}$$

### ➤ Microbalança de cristal de quartzo (QCM)

A adsorção provoca alteração na frequência de vibração do cristal de quartzo permitindo obter a espessura e propriedades viscoelásticas do filme adsorvido



$$\Delta m = K_{\text{QCM}} \Delta f$$

### ➤ Comparação dos métodos

- Os métodos ópticos determinam a massa adsorvida seca
- Por QCM determinam-se a massa total e as propriedades viscoelásticas do filme (incluindo solvente)
- Para melhor compreensão da adsorção devem ser utilizados os dois tipos de métodos

Ensaio de adsorção: QCM (CQE – IST)



➤ Equação de Sauerbrey

Sauerbrey (1959)

$$\Delta m = - \Delta f C_S$$

$$C_S = \frac{\rho_q t_q}{f_0} = \frac{\rho_q v_q}{2f_0^2} = \frac{\sqrt{\rho_q \mu_q}}{2f_0^2}$$

Válida para:

- filmes rígidos
- em vácuo
- cristais de quartzo TSM

➤ Equação de Sauerbrey Modificada

$$\Delta m = - \Delta f \frac{C_S}{n} \lambda$$

$$\lambda = \frac{1}{\left( 1 - \omega \rho_f \eta_f \frac{J_f''}{\rho_f} \right)}$$

$$J_f'' = \frac{\omega \eta_f}{\mu_f^2 + \omega^2 \eta_f^2}$$

- $\Delta m_{SM} > \Delta m_S$

## ➤ Resultados experimentais: Composição química (XPS)

Banda	Pico (eV)	Ligação química característica
Ti (2p)	455.4 – 456.1	TiN or $TiN_xO_y$
	457.8 – 458.4	$TiO_2$
Nb (2p)	203.8 – 204.3	NbN
	207.2 – 207.7	$Nb_2O_5$
N (1s)	395.7 – 396.5	$TiN_{1+x}$
	396.9 – 398.0	TiN
	399.5 – 400.0	$TiN_xO_y$
O (1s)	529.8 – 530.3	$TiO_2$
	531.8 – 532.6	OH
C (1s)	281.7 – 282.1	TiC
	283.9 – 284.9	C-C or C-H
	285.4 – 286.4	C – O
	287.8 – 288.3	Contaminações orgânicas

	TiN	TiNbN	TiCN
Ti	30.7	22.8	27.1
N	20.8	20.6	10.3
O	34.1	38.0	41.0
C	14.4	11.5	21.6
Nb	-	7.2	-
Total	100.0	100.0	100.0

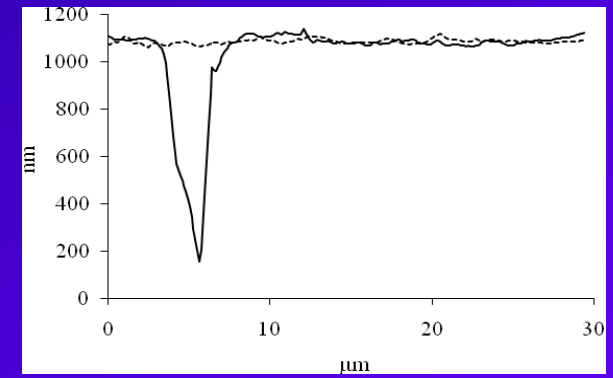
- $(Ti+Nb) \approx \text{constante}$
- $(N+C_{PVD}) \approx \text{constante}$
- $(N+C_{PVD}) / (Ti+Nb) \approx 0.7$



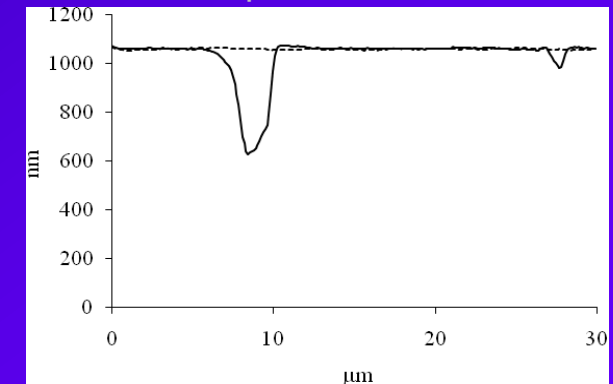
## ➤ Resultados experimentais: Topografia (AFM)

	10x10 $\mu\text{m}^2$	30x30 $\mu\text{m}^2$ ou 50x50 $\mu\text{m}^2$
Aço 316L <i>não polido</i>	3 – 10	7 – 25
TiN <i>não polido</i>	16 – 23	34 – 43
TiN <i>Polido</i>	1.2 – 3.2	n.d.
TiNbN <i>não polido</i>	8 – 12	22 – 32
TiNbN <i>polido</i>	1.1 – 1.5	10 – 22
TiCN <i>não polido</i>	6 – 25	33 – 61
TiCN <i>polido</i>	1.1 – 1.6	7 – 14

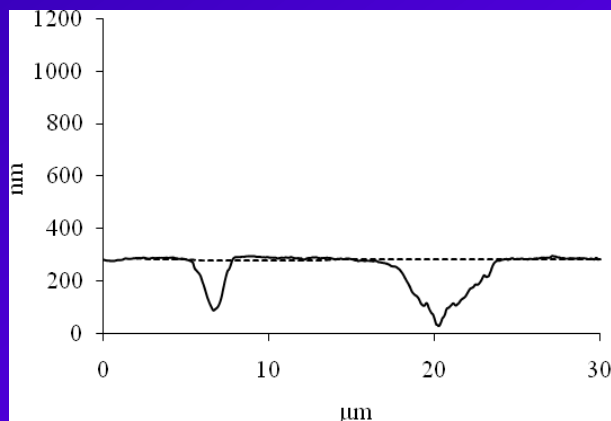
### ➤ Aço não polido



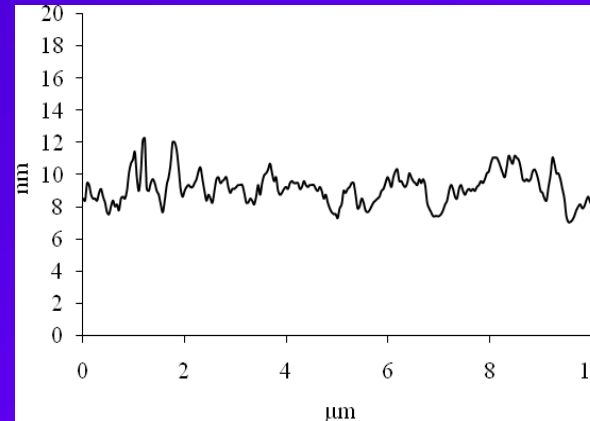
### ➤ TiNbN não polido



### ➤ TiCN polido (30x30 $\mu\text{m}^2$ )

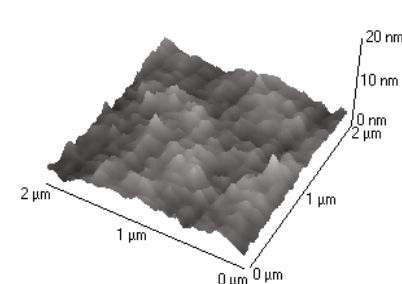
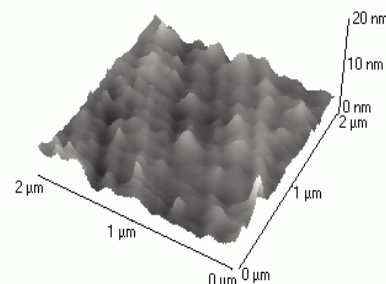
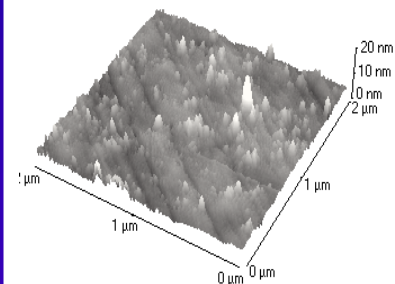


### ➤ TiCN polido (10x10 $\mu\text{m}^2$ )

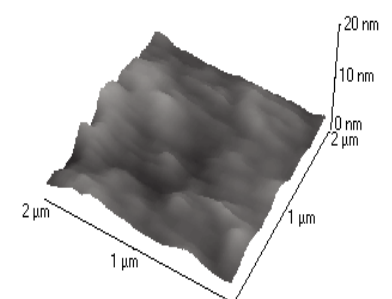
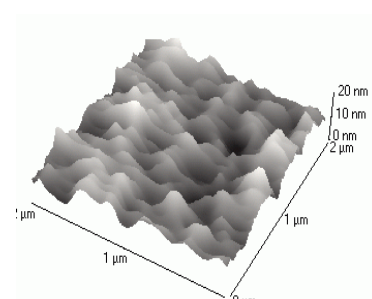
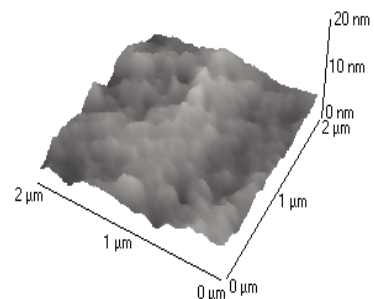


➤ Resultados experimentais: Topografia (AFM)

➤ Imagens sem BSA  
(TiN, TiNbN e TiCN)



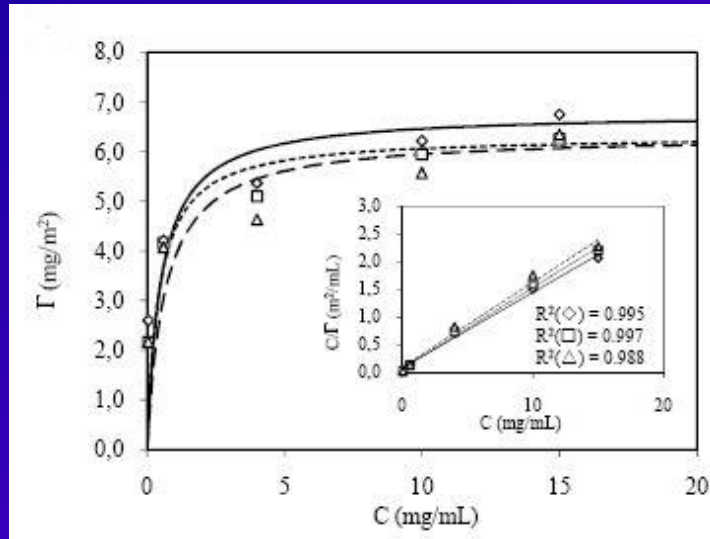
➤ Imagens com BSA  
(TiN, TiNbN e TiCN)



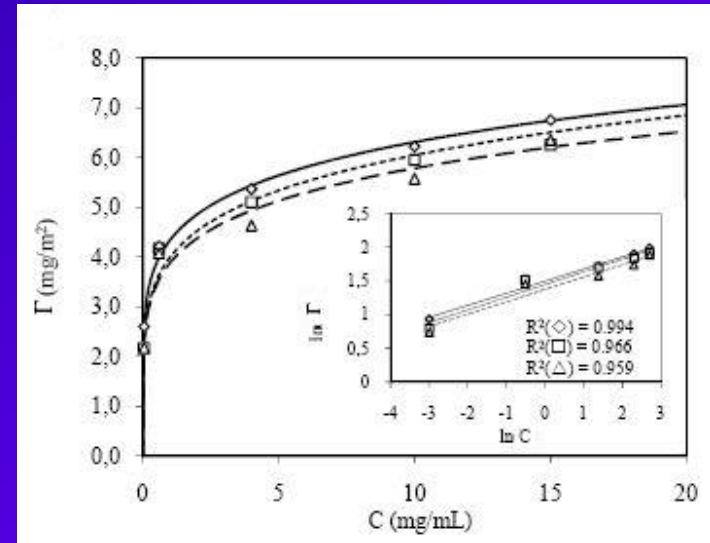
➤ Aglomerados de BSA de dimensão de cerca de 100 nm como descrito na literatura

➤ Resultados experimentais: Adsorção de BSA (QCM)

➤ Ajustes da isotérmica de Langmuir:



➤ Ajustes da isotérmica de Freundlich:



	TiN	TiNbN	TiCN
$\Gamma_{\infty}$ (mg/m <sup>2</sup> )	6.78	6.32	6.33
$K_L$ (L/g)	2.00	2.31	1.56
$\Delta G_0^{ads}$ (KJ/mol)	-39.2	-39,6	-38,6
$K_F$	434	399	388
$n_F$	6.16	5.56	5.77

➤ Rácio entre a massa detectada de BSA por QCM e por métodos ópticos é de cerca de 2.2

$$\rightarrow \Gamma_{\infty} \approx 3.0 \text{ (mg/m}^2\text{)}$$

➤ *side-on*:  $\Gamma_{\infty} \approx 1.4 - 3.0 \text{ (mg/m}^2\text{)}$

➤ *end-on*:  $\Gamma_{\infty} \approx 2.3 - 9.0 \text{ (mg/m}^2\text{)}$

## ➤ Resultados experimentais: Adsorção de BSA (espessuras dos filmes adsorvidos)

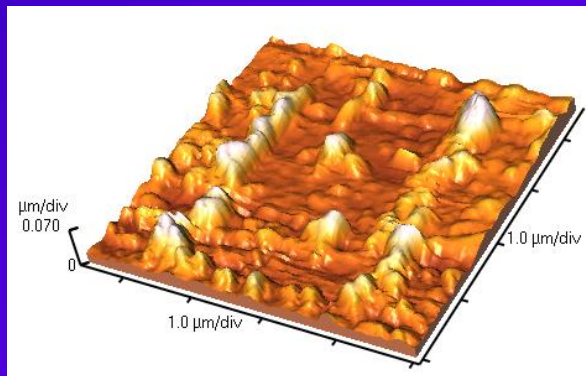
➤ Espessuras (nm) obtidas por QCM e AFM:

	TiN	TiNbN	TiCN
QCM	6.6	7.6	5.6
AFM	3.5	3.5	4.9

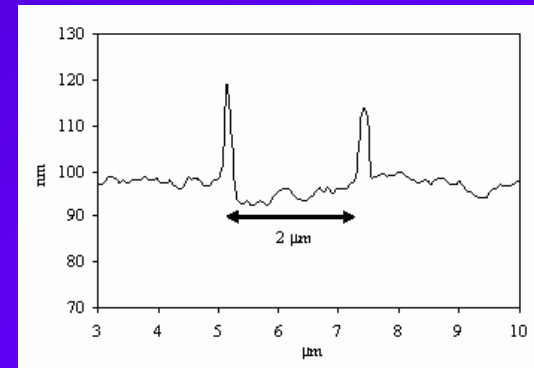
➤ Na bibliografia encontram-se referidas espessuras de 3.6 e 4.6 nm, em titânio e mica, obtidas por AFM

➤ Riscagens na camada de BSA por AFM

➤ imagem 3D da riscagem:



➤ perfil topográfico:



➤ Resultados experimentais: Adsorção de NaHA

➤ Adsorção de NaHA em TiNbN

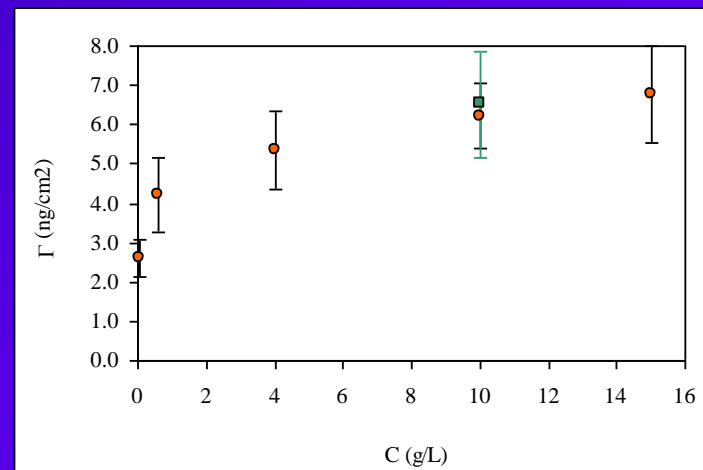
- verifica-se adsorção
- mas em menor quantidade que na de BSA

➤ Adsorção de NaHA à camada de BSA adsorvida

- não se verifica adsorção em condições de pH neutro

➤ Adsorção simultânea de NaHA e BSA sobre TiN

- não se verifica diferença quantitativa significativa em relação à adsorção de BSA

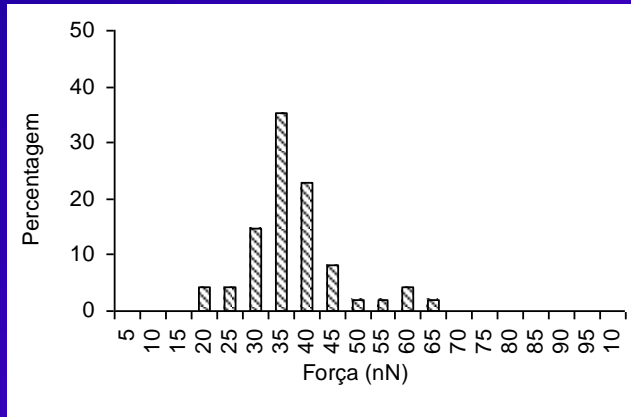




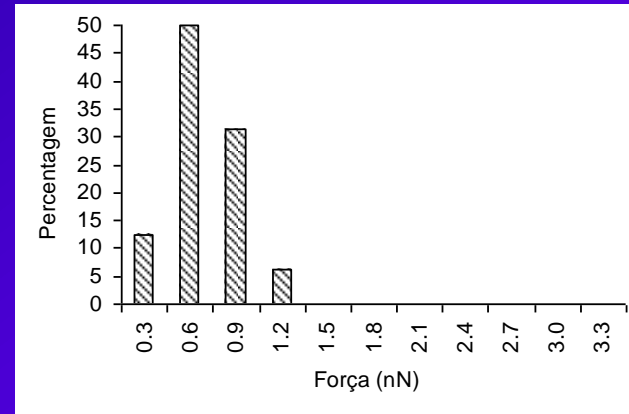
➤ Resultados experimentais: Forças de adesão

➤ Força de adesão em meio seco vs. meio líquido:

➤ seco



➤ líquido



➤ Força de adesão em meio líquido:

➤ Resultados experimentais

superfície-BSA > BSA-BSA > superfície-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

➤ Estudos anteriores

superfície-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> > superfície-BSA > BSA-BSA

➤ Conclusões:

- A BSA adsorve-se fortemente aos nitretos de titânio
- Na gama de concentrações estudadas a BSA adsorve em monocamada
- O NaHA adsorve-se aos nitretos de titânio mas em menor quantidade
- O NaHA não se adsorve à camada de BSA

## Apresentação da Tese de Mestrado

Lisboa, 30 de Outubro de 2008