

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

AVALIAÇÃO DO RECOBRIMENTO BIOMIMÉTICO EM COMPÓSITOS DE ALUMINA-ZIRCÔNIA TEXTURIZADAS SUPERFICIALMENTE COM LASER DE FEMTOSSEGUNDO

Amanda Abati Aguiar

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Doutor em Ciência
na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Nelson Batista de Lima

Versão Corrigida

Versão Original se encontra disponível no IPEN

São Paulo

2013

Dedico esse trabalho aos meus pais, Edson e Iara, pela minha formação, aos meus irmãos, pela descontração e ao meu marido Nelson pela constante dedicação.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de realizar este trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro durante grande parte do trabalho.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima, por sua constante disposição e empenho na orientação deste trabalho.

Ao Dr. Francisco José Correa Braga, pela troca de experiência e incentivo constante.

Ao Dr. Wagner de Rossi pelo constante suporte e realizações das texturizações superficiais nos materiais com laser de femtossegundo.

Ao Dr. Marcos Scapin e Dra. Vera Lúcia Ribeiro Salvador, pela colaboração nas medidas realizadas por fluorescência de raios x.

Ao Msc. Rene Ramos de Oliveira, pela amizade, pelo companheirismo e colaboração na parte experimental do trabalho (MEV, BET, Sinterização).

Ao Dr. José Roberto Martinelli, pelas medidas do tamanho médio de partículas dos materiais analisados neste trabalho.

À Dra. Sônia Regina Melo e ao Antônio Carlos pelas medidas de espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa (DRIFT).

Ao Olandir pela solidariedade e empréstimo do rugosímetro.

À Fernanda Teixeira pelo serviço prestado nas inúmeras medidas do ângulo de contato.

Ao Dr. Valter Ussui, por sua amizade e constante suporte nas atividades experimentais realizadas em seu laboratório.

À Carola, por dividir suas experiências na preparação do SBF.

À Dra. Clarice Terui Kunioshi pela amizade e dedicação na correção deste trabalho.

À todos os meus amigos, Christiane Ribeiro, Stela Fernandes, Deiby Santos Gouveia, Sônia Maria Pires, que sempre estiveram ao meu lado, apoiando diretamente e indiretamente durante a execução deste trabalho.

E a todos, cujo apoio, interesse e sugestões foram indispensáveis para a conclusão deste trabalho.

AVALIAÇÃO DO RECOBRIMENTO BIOMIMÉTICO EM COMPÓSITOS DE ALUMINA-ZIRCÔNIA TEXTURIZADAS SUPERFICIALMENTE COM LASER DE FEMTOSSEGUNDO

Amanda Abati Aguiar

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a influência do tratamento superficial com laser de femtossegundo em amostras de alumina e compósito de alumina-zircônia estabilizada com ítria para depósito e aderência de apatita. Os resultados obtidos mostraram que houve a formação de apatita sobre as superfícies das amostras que foram texturizadas com laser de femtossegundo e em seguida imersa em 1,5 SBF. Este método biomimético pôde, por conseguinte, tornar estas cerâmicas bioativas. Também houve a formação de apatita na superfície das amostras sem o tratamento a laser. Os efeitos da texturização na superfície para as diferentes cerâmicas e a influência do tempo de imersão em 1,5 SBF são discutidos, a fim de determinar a condição ótima para estimular a deposição e a adesão da apatita na superfície dos materiais. Finalmente, os resultados obtidos das diferentes análises são comparados. A adesão da hidroxiapatita é essencial para interação com o substrato e depende das propriedades das superfícies dos materiais. A qualidade desta adesão influenciará sua morfologia e a capacidade futura de osseointegração. As características de superfície dependem da química de superfície, energia de superfície e topografia de superfície. Geralmente, a reatividade de superfície e energia de superfície pode ser influenciada pelas características de molhabilidade, influenciando o desempenho de biomateriais. A adesão e crescimento da apatita depositada também é função da rugosidade superficial. O tratamento superficial com laser de femtossegundo melhora consideravelmente a adesão da apatita obtida pelo recobrimento biomimético nas superfícies dos materiais.

EVALUATION OF BIOMIMETIC COATING IN ZIRCONIA-ALUMINA COMPOSITE TEXTURED SURFACE WITH FEMTOSECOND LASER

Amanda Abati Aguiar

ABSTRACT

The main objective of this work was to study the influence of femtosecond laser surface treatment on samples of alumina and composite of zirconia-alumina yttria stabilized for deposit and adhesion of apatite. The results showed that there was apatite formation on the surfaces of the samples that have been textured with femtosecond laser and then immersed in SBF 1.5. This biomimetic method can therefore make these bioactive ceramics. There was also the formation of apatite in the samples without laser treatment. The effects of texturing surface for the different ceramics and the influence of immersion time in SBF 1.5 are discussed in order to determine the optimal conditions to promote the deposition and the adhesion of the apatite in the material's surface. Finally, the results of the different analyzes are compared. The adhesion of hydroxyapatite is essential for interaction with the substrate and depends on the properties of material's surface. The quality of this adhesion will influence their morphology and the future ability of osseointegration. The surface characteristics depend on the surface chemical, surface energy and surface topography. Generally, the reactivity of surface and the energy of surface can be affected by wetting characteristics influencing the performance of biomaterials. The adhesion and growth of apatite deposited is also a function of surface roughness. The femtosecond laser surface treatment greatly improves the adhesion of apatite obtained by biomimetic coating on the surfaces of materials.

SUMÁRIO

	Página
1.INTRODUÇÃO.....	1
2.OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	46
4.1. Biocerâmicas.....	46
4. 1.1. Classificação das Biocerâmicas.....	47
4. 1.1.1. Biocerâmicas Inertes.....	47
4. 1.1.2. Biocerâmicas Ativas.....	48
4. 1.1.3. Biocerâmicas Reabsorvíveis.....	50
4. 2. Recobrimento biomimético.....	51
4. 3. Análise quantitativa de fases- método de rietveld.....	51
4.3.1. Avaliação do refinamento.....	55
4.3.1.1. Resíduos.....	55
4. 3. 2. Índice de qualidade do refinamento (“goodness of fit”- gof).....	56
4. 4. Fluorescência de raios x por dispersão de comprimento de onda (wdxrf).....	57
4.4.1. Método de parâmetros fundamentais (fp).....	57
4.4.1.1. Cálculo das intensidades teóricas para amostras infinitamente espessas ("bulk").....	57
4.4.1.2. Cálculos das intensidades teóricas para amostras de filme fino.....	60
4.4.1.2.1. Método absoluto para determinação da espessura de filmes finos.....	60
4. 5. Molhabilidade.....	64
4. 6. Influência da rugosidade.....	70
4. 7. Adesão do revestimento ao substrato.....	71
4.7.1. Teste de aderência.....	71
4.7.2. Mecanismos de falha de aderência.....	72
4.8. Interação do laser com a matéria.....	74
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	81
5.1. Síntese dos pós.....	82
5.2. Processamento cerâmico.....	82

5.3. Texturização com laser de femtossegundo.....	83
5.4. Recobrimento biomimético.....	84
5.5. Técnicas de caracterização.....	86
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
6.1. Caracterização dos pós sintetizados.....	88
6.2. Caracterização das cerâmicas após sinterização.....	91
6.3. Caracterização das cerâmicas sinterizadas texturizadas superficialmente com laser de femtossegundo.....	92
6.4. Caracterização das cerâmicas sinterizadas texturizadas superficialmente com laser de femtossegundo imersas em 1,5 sbf.....	108
6.4.1. Influência do tempo de imersão em 1,5 sbf das cerâmicas sinterizadas texturizadas e não texturizadas superficialmente com laser de femtossegundo.....	108
6.4.2. Influência da adesão da camada de apatita.....	117
7. CONCLUSÕES.....	126
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	128

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1: Características físicas das biocerâmicas de Al ₂ O ₃ (HENCH, et al., 1993).....	06
Tabela 2: Propriedades das cerâmicas de alumina e zircônia utilizadas em implantes cirúrgicos (HENCH, et al., 1993).....	07
Tabela 3: Comparação das propriedades mecânicas entre material bioinerte (alumina, zircônia) e bioreabsorvível (hidroxiapatita) (PARK, 2003; BHUSHAN, 1991; SUCHANEK, 1998).....	10
Tabela 4: Comparação entre os processos de texturização de superfícies (AGARWAL, et al., 2000).....	16
Tabela 5: Ângulo de contato dos líquidos e energia de superfície das amostras não tratadas e tratadas com laser de CO ₂ (HAO, et al., 2005).....	22
Tabela 6: Abreviações utilizadas nas equações para os cálculos das intensidades teóricas.....	59
Tabela 7: Composição dos compósitos à base de alumina e zircônia estudados.....	83
Tabela 8: Concentrações iônicas da solução empregada (mmol.dm ⁻³).....	84
Tabela 9: Quantidade de reagentes para o preparo de 1litro de 1,5 SBF.....	85
Tabela 10: Valores de área superficial específica dos pós sintetizados: 100A e 85A15TZP.....	88
Tabela 11: Quantificação de fases da cerâmica à base de alumina e zircônia.....	92
Tabela 12: Energia, fluência e número de pulsos utilizados para engenharia de superfície.....	96
Tabela 13: Quantificação de fases do compósito e da alumina tratados com laser de femtossegundo.....	101
Tabela 14: Ângulo de contato dos líquidos, componente polar, componente dispersiva, energia de superfície total e rugosidade da amostra 85A15TZP não tratada e tratada com laser de femtossegundo.....	104
Tabela 15: Ângulo de contato dos líquidos, componente polar, componente dispersiva, energia de superfície total e rugosidade da amostra 100A não tratada e tratada com laser de femtossegundo.....	105
Tabela 16: Fases da alumina e zircônia com seus respectivos números de onda (PIERRI, et al., 2006).....	107

Tabela 17: Resultados obtidos por EDS em % mássica dos elementos químicos Na, Al, P, Cl e Ca da amostra 85A15TZP não tratada superficialmente com laser de femtossegundo imersa em 1,5SBF por 3 dias.....	112
Tabela 18: Resultados obtidos por EDS em % mássica dos elementos químicos Na, Al, P, Cl e Ca da amostra 85A15TZP E = 13 μ J; Np = 1024 imersa em 1,5SBF por 3 dias.....	113
Tabela 19: Grupos da hidroxiapatita carbonatada com baixo grau de cristalinidade com seus respectivos números de onda (PIERRI, et al., 2006).....	115
Tabela 20: Resultados obtidos por EDS em % mássica dos elementos químicos Na, Al, P, Cl e Ca para a amostra 100A E=20 μ J; Np=1 imersa por 6 dias em 1,5SBF.....	119
Tabela 21: Resultados obtidos por EDS em % mássica dos elementos químicos Na, Al, P, Cl e Ca para a amostra 100A E=32 μ J; Np=32 imersa por 6 dias em 1,5SBF.....	119
Tabela 22: Resultados obtidos por EDS em % mássica dos elementos químicos Na, Al, P, Cl e Ca para a amostra 100A E=20 μ J; Np=1 imersa por 15 dias em 1,5SBF.....	121
Tabela 23: Resultados obtidos por EDS em % mássica dos elementos químicos Na, Al, P, Cl, Ca e Zr para a amostra 85A 15TZP E=7 μ J; Np=1 imersa por 15 dias em 1,5SBF.....	123
Tabela 24: Resultados obtidos por EDS em % mássica dos elementos químicos Na, Al, P, Cl, Ca e Zr para a amostra 85A 15TZP E=13 μ J; Np=1024 imersa por 15 dias em 1,5SBF.....	124

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Micrografia de uma amostra de titânio submetida à texturização de superfície a laser em três condições diferentes: Laser de femtossegundo, 120 fs a) ar b) vácuo c) Nd:YAG, 100 ns (AGARWAL, et al., 2000).....	16
Figura 2: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura das cavidades de Al_2O_3 ($F= 5,68 J/cm^2$) e AlN ($F=7,01 J/cm^2$) variando os números de pulsos (KIM, et al., 2008).....	24
Figura 3: Micrografias eletrônicas de varredura de um homopolímero submetido ao ensaio de scratch (WONG, 2003).....	44
Figura 4: Micrografias eletrônicas de varredura de um homopolímero preenchido com talco submetido ao ensaio de scratch (WONG, 2003).....	44
Figura 5: Excitação primária e secundária em uma amostra infinitamente espessa (SCAPIN, 2004).....	60
Figura 6: Feixe primário e secundário na camada simples da amostra de filme fino (VÁZQUEZ et al., 1988).....	61
Figura 7: Representação do molhamento (a) antes e (b) depois da adesão (MOTTA et al., 2004).....	65
Figura 8: Representação das energias interfaciais e ângulo de contato (RAHAMAN, 1995).....	65
Figura 9: Representação do ângulo de contato (a) maior do que 90° , (b) menor do que 90° e (c) espalhamento total (RAHAMAN, 1995).....	67
Figura 10: Aparelho de teste de aderência em revestimentos Sebastian Five - A da Quad Group, que se encontra no Departamento de Física da Universidade do Minho (TAVARES, 2002).....	72
Figura 11: Perfis temporais e espaciais de (a) elétrons e (b) temperatura na rede de cobre após irradiação com pulso com duração de 100fs e intensidade de $10^{13} W/cm^2$ Ablação não foi levada em consideração (NOLTE, 2002).....	75
Figura 12: Profundidade de ablação para diferentes durações de pulsos em cobre ($\lambda=780nm$) (NOLTE, 2002).....	76
Figura 13: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um furo perfurado em aço inoxidável ($E=2mJ \cong F\cong 200J/cm^2$, 100 pulsos, 200fs, profundidade do buraco $\cong 140\mu m$) (NOLTE, 2002).....	77
Figura 14: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um furo perfurado em cobre. a) $E=5mJ$, $F\cong 250J/cm^2$, 180 fs, 100 pulsos, profundidade do buraco $\cong 180\mu m$; b) $E=70mJ$, $F\cong 3600J/cm^2$, 180 fs, 10 pulsos, profundidade do buraco $> 500 \mu m$ (NOLTE, 2002).....	78

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

