

BIOCOMPATIBILIDADE E BIOFUNCIONALIDADE DO CARBONO TIPO-DIAMANTE NO REVESTIMENTO DE BIOMATERIAIS E NOVAS TENDÊNCIAS.**C.A. Nunes^{1,2}; J.A.F. Irineu^{1,2}; F.R. Marciano^{1,2} and A.O. Lobo^{1,2}***E-mail:* cleberalmeida.almeida@bol.com.br / joaoandeson21@uol.com.br / frmarciano@univap.br / aolobo@univap.br ;

- 1- *Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica, Universidade do Vale do Paraíba - Av. Shishima Hifumi, 2911- Urbanova- Cep 12244000, São Jose dos Campos, SP.*
- 2- *Laboratório de Nanotecnologia Biomédica, Universidade do Vale do Paraíba - Av. Shishima Hifumi, 2911- Urbanova- Cep 12244000, São Jose dos Campos, SP.*

Resumo- O controle da interface biomateriais-tecidos é indispensável na seleção cuidadosa de biomateriais a fim de satisfazer as necessidades com o mínimo de toxicidade e com uma melhor interação com organismo. O uso do filme de carbono tipo-diamante (Diamond Like-Carbon, DLC) no revestimento de biomateriais, tem sido de grande interesse na comunidade científica, devido suas propriedades de alta resistência ao desgaste e à corrosão. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi o levantamento bibliográfico sobre a biocompatibilidade e biofuncionalidade do filme carbono tipo-diamante no revestimento de biomateriais e os tópicos atuais sobre no uso deste filme. Apontando os benefícios na utilização deste revestimento através de sua biocompatibilidade, e biofuncionalidade e ação bactericida.

Palavras chaves: carbono tipo-diamante, biomateriais, biocompatibilidade, biofuncionalidade.

Área do Conhecimento: Engenharia Biomédica

Introdução

O carbono apresenta, em seu estado fundamental, a configuração eletrônica $1s^2, 2s^2, 2p^2$, apresentando quatro elétrons em sua camada de Valência. Sendo assim, uma de suas características mais importantes é a tetra valência, em virtude da qual cada um de seus átomos pode unir-se a átomos de outros elementos ou a outros átomos de carbono. As ligações realizadas pelo carbono são do tipo covalente, podendo ser simples, dupla ou tripla. Quando o carbono reage com outro átomo, ele sofre o fenômeno denominado hibridação, que consiste fundamentalmente na excitação de elétrons $2s$ para os orbitais $2p$ vazios, o que pode ocorrer segundo três maneiras distintas, dando origem aos orbitais híbridos sp^3, sp^2 e sp , que correspondem às ligações triplas, duplas e simples, respectivamente (ROBERTSON, 2002).

Filmes de carbono amorfo (a-C) são compostos principalmente, por átomos de carbono ligados por hibridações sp^3, sp^2 e até sp^1 e a concentração relativa das mesmas estabelece a variação de sua estrutura e, conseqüentemente, propriedades (MCKENZIE, 1996). Filmes a-C com alto grau de hibridações sp^3 , são chamados de carbono amorfo tetraédrico (ta-C), e apresentando certa concentração de hidrogênio, os filmes a-C podem

ser denominados filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C: H) (Venâncio, 2005). Estes filmes apresentam propriedades muito semelhantes às do diamante, tais como, alta dureza, inércia química, módulo elástico e um amplo *gap* semiconductor. Por este motivo estes filmes são conhecidos como carbono tipo diamante (diamond-like carbon – DLC). E são mais fáceis de produzir que o diamante (ROBERTSON, 2002).

O controle da interface biomateriais-tecidos deve garantir o mínimo de toxicidade e com melhor interação com o sistema orgânico, devendo o material apresentar biocompatibilidade e biofuncionalidade. Entende-se por biocompatibilidade a capacidade de um material desempenhar uma aplicação específica, com uma resposta apropriada do organismo receptor. A biofuncionalidade está associada às propriedades mecânicas e outras que estes materiais devem possuir para cumprir sua função com êxito e pelo tempo desejado (ORÉFICE et al., 2006).

Os filmes finos de carbono tipo diamante (DLC), possuem muitas características que são desejadas em materiais para uso biomédico, tais como: biocompatibilidade, alta resistência ao desgaste e à corrosão, baixo coeficiente de atrito e inércia química. E por apresentar estes benefícios é importante o estudo deste filme, a fim de utilizá-

lo no revestimento de novas ferramentas e implantes na engenharia biomédica (GRILL, 2003; VIONET, 2005).

O objetivo deste trabalho foi o levantamento bibliográfico sobre biocompatibilidade e biofuncionalidade do filme carbono tipo-diamante no revestimento de biomateriais e apontar as novas tendências no mercado.

Material e método

Trata-se de um estudo exploratório, com abordagem descritiva mediante uma revisão bibliográfica sistemática realizada num intervalo cronológico de jan./2000 a ago./2011 em bancos de dados tais como: Portal Capes, Literatura Latino Americana e do Caribe em Ciências de Saúde (LILACS), Scientific Electronic Library Online (SCIELO), MEDLINE e Science Direct. Utilizou-se os termos: "DLC films, Diamond like Carbon AND biocompatibility AND biofunctionality AND biomaterials".

Onde foram encontrados 30 artigos destes apenas 21 foram selecionados por abordarem a temática de biofuncionalidade e biocompatibilidade do filme carbono tipo diamante, com ênfase a sua utilização como revestimento de biomateriais.

Resultado

O DLC (Carbono Tipo-diamante) possui biocompatibilidade devido a sua composição de apenas carbono e hidrogênio, que são biologicamente compatíveis a células humanas (ROBERTSON, 2002; VENÂNCIO, 2005; HASEBE, 2007; TRAVA-AIROLDI et al., 2007;).

O revestimento de biomateriais por DLC não provoca reações ao tecido e a corrosão de implantes pode ser diminuída significativamente com tal revestimento. Este comportamento também foi demonstrado por Li (2011) no revestimento de DLC sobre fixadores de fratura de níquel-titânio com memória de forma, tanto no estudo *in vitro* quanto *in vivo* em comparação a aqueles não revestidos pelo filme.

Em alguns casos a propriedade de melhorar a compatibilidade dos materiais, como em aços para implantes ortopédicos e stents coronários, uma vez revestidos por DLCs, é devido à proteção quanto à liberação de íons como de Cr e Al, que causam irritação ao tecido (YETIM, 2011).

Os filmes de DLCs são biofuncionais no que tange suas excelentes propriedades mecânicas como: alta dureza, inércia química, baixo coeficiente de atrito e desgaste (excelentes propriedades tribológicas). Podendo ser úteis para proteger as superfícies metálicas subjacentes à prótese articulares contra a rascagem, corrosão e

libertação de íons metálicos. (HOLMBERG et al., 2000; TRAVA-AIROLDI et al., 2007; CARAETO, 2009; TODORKA, 2010).

Assim, o revestimentos de DLC pode resolver os principais problemas biomecânicos dos implantes usados atualmente, por exemplo, fricção, corrosão e biocompatibilidade (ALLEN et al., 2001; MORSHED et al., (2003; LERMA 2011).

A biofuncionalidade do DLC pode vir a ser utilizada sobre outros materiais, além dos aços onde são comumente utilizados, como nos polímeros, vidros que atualmente estão sendo estudados a fim de utilizar as propriedades de outros materiais, aos benefícios do filme já apresentados (CUONG, 2003; UZUMAKI, 2006, ASAKAWA, 2011).

Um outro fator tem sido objeto de estudo nos últimos anos que é a propriedade do filme de bactericida. Estudos apresentados mostram que o filme fino de DLC sem a adição de nenhum tipo de partícula pode erradicar cerca de 89% de bactérias (MANGOLIM et al., 2009).

A adição de nano-partículas ao filme pode potencializar a ação bactericida, um estudo feito por Ishihara (2005) demonstrava a ação bactericida do filme com a deposição de nano-partículas de flúor, havendo a erradicação da bactéria *Escherichia-coli* de 40% a 56%.

Narayan (2005) já apresentava os efeitos do DLC com deposição de prata e platina contra bactérias *Staphylococcus*. E Marciano (2001) após produzir filmes de DLCs com nano partículas de prata teve comprovada ação bactericida contra *Escherichia-coli*, sendo que cerca de 50% das bactérias morreram em 3 h e 95% delas em 24 h, em contato com o filme. O mesmo estudo mostrou também a atividade bactericida pela incorporação de dióxido de titânio ao filme (TiO₂-DLC) mostrando que na presença de luz solar, a ação bactericida dos filmes de TiO₂-DLC aumenta com o aumento da concentração de TiO₂. (MARCIANO, 2011).

Discussão

Esta revisão constatou que os estudos apontam para a biocompatibilidade do filme de DLC (carbono tipo-diamante), no revestimento de biomateriais. Havendo boa interação do filme com o tecido biológico, seja por contato direto ou mesmo por proteger as células de materiais que liberam íons tóxicos. Esta comprovação é dada tanto por estudos *in vitro* quanto *in vivo*.

Sua biofuncionalidade é apresentada nos estudos através de testes mecânicos e ensaios tribológicos, apontando para o potencial de melhorar as propriedades de biomateriais como

aços ortopédicos (fixadores, próteses, parafusos), vidros e polímeros, no desgaste e corrosão.

Sua biofuncionalidade também é mostrada pelos na ação bactericida do filme isoladamente e com a deposição de nano partículas.

Conclusão

O filme de DLC, carbono tipo-diamante, é biocompatível e biofuncional, sendo de grande utilidade no revestimento de próteses, ferramentas e instrumentos cirúrgicos. Devido sua capacidade de melhorar propriedades mecânicas quanto ao desgaste, corrosão, baixo coeficiente de atrito e dureza. E na interação com o hospedeiro, não agredindo o organismo humano.

Resta entender mais as possibilidades de combinações com nano partículas, visto a capacidade de interação das mesmas com os filmes e suas formas de aplicações em biomateriais.

Agradecimento

A Deus, família e amigos.

Referências

○ ALLEN, M.; MYER, B.; RUSHTON, N. *In vitro and in vivo investigations into the biocompatibility of diamond-like carbon (DLC) coatings for orthopedic applications. Journal of Biomedical Materials Research*, Volume 58, Issue 3, pages 319–328, 2001.

○ ASAKAWA R.; NAGASHIMA S.; NAKAMURA Y.; HASEBE T.; SUZUKI T.; HOTTA A.; *Combining polymers with diamond-like carbon (DLC) for highly functionalized materials. Surface and Coatings Technology. 2011, Available online 3 March 2011, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897211001642>*

○ CARAETO, A.C.M. *Estudo de Dois Novos Dlc's Para Revestimento de Próteses Articulares: Efeito da Albumina No Seu Comportamento Tribológico*. 2009. 91 f. Dissertação Para Obtenção do Grau de Mestre Em Engenharia Biomédica – Instituto Superior Técnico de Lisboa.

○ CUONG N.K.; TAHARA, M.; YAMAUCHI, N.; SONE T.; *Diamond-like carbon films deposited on polymers by plasma-enhanced chemical vapor deposition. Surface and Coatings Technology, Volumes 174-175, September-October 2003, doi: [10.1016/S0257-8972\(03\)00360-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00360-8)*.

○ GRILL, A. *“Diamond-Like Carbon As Biocompatible Materials”, Diamond And Related Materials*, V.12, Pp. 166 – 170, 2003.

○ HASEBE, T.; HOTTA A.; KODAMA, H.; KAMIJO, A.; TAKAHASHI, K.; AND SUZUKI T.; *Recent Advances in Diamond-Like Carbon Films in the Medical and Food Packing Fields. New Diamond and Frontier Carbon Technology, Tokyo, Vol. 17, No. 6, 2007.*

○ HOLMBERG, K.; RONKAINEN, H.; MATTHEWS, A. *Tribology of thin coatings. Ceramics International*, v. 26, n. 7, p.787-795, Aug. 2000.

○ ISHIHARA, M.; KOSAKA, T.; NAKAMURA, T.; TSUGAWA, K.; HASEGAWA, M.; KOKAI, F.; KOGA, Y.; *Antibacterial activity of fluorine incorporated DLC films. Diamond and Related Materials*, Volume 15, Issues 4-8, April-August 2006, Pages 1011-1014, Diamond 2005.

○ LERMA, F.; PLAZAS, G.; FONTHAL, F.; LOPEZ, C.G.; RINCON C. *Thin Film Storage Material W-DLC and Si-DLC on AISI-316 for Biomedical Applications. In Meeting Materials Science & Technology, 2011, Ohio, Symposium MS&T'11, Available online 08/08/2011. <http://www.programmaster.org/PM/PM.nsf/ApprovedAbstracts/95002B9022074FE0852578630002FE09?OpenDocument>*.

○ LI Q.; XIA Y.Y.; TANG.; *In Vitro and In Vivo Biocompatibility Investigation of Diamond-like Carbon Coated Nickel-titanium Shape Memory Alloy* June 2011, Vol. 39, No. 3 , Pages 137-142.

○ MCKENZIE, D.R. *Tetrahedral Bonding In Amorphous Carbon. Reports On Progress In Physics*. V. 59, P. 1611-1664, 1996.

○ MARCIANO, F.R. *Estudo de crescimento de filmes de Dlc com nano cristais de diamante para aplicações tecnológicas e industriais*. 2011. 151f. Tese de Doutorado Em Física E Química de Materiais Aeroespaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

○ MANGOLIM. J. F.; MARCIANO, F. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; SILVA, N. S. *Atividade Bactericida Do Filme Dlc*. In: Cheire Encontro Latino Americano De Iniciação Científica E Ix Encontro Latino Americano De Pós-Graduação – Universidade Do Vale Do Paraíba, 2009, São José Dos Campos.

○ MORSHED M.M.; MCNAMARA B.P.; CAMERON D.C. *Stress and adhesion in DLC*

coatings on 316L stainless steel deposited by a neutral beam source *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 141, Issue 1, 1 October 2003, Pages 127-131.

June 2011, pp. 439-444(6).

○ NARAYAN R. J.; ABERNATHY, H.; RIESTER, L.; BERRY, C.J.; AND BRIGMON, R. *Antimicrobial properties of diamond-like carbon-silver-platinum nanocomposite thin films. Journal of Materials Engineering and Performance*, 2005, Volume 14, Number 4, Pages 435-440

○ ORÉFICE, R. L.; Pereira, M.M.; Mansur, H.S. *Biomaterias Fundamentos & Aplicações*. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. 537 p.

○ ROBERTSON, J. *Diamond-Like Amorphous Carbon. Materials Science and Engineering*. Report, V. 37, P. 129-281, 2002.

○ TODORKA G.; *Surface Engineered Polymeric Biomaterials with Improved Biocontact Properties. International Journal of Polymer Science*, vol. 2010, Article ID 296094, 22 pages, 2010.

○ TRAVA-AIROLDI, V.J.; BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J. *A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PACVD. Surface and Coatings Technology*. v. 202, n. 3, p. 549- 554, Dec. 2007.

○ UZUMAKI E.T. *Desenvolvimento de filmes de carbono tipo diamante (DCL) obtidos pelo processo de imersão em plasma para implantes osteoarticulares*. Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação da UNICAMP, 2006.

○ VENÂNCIO, V.S. *Caracterização de Filmes de Carbono do Tipo Diamante Para Aplicações Biomédicas*. 2005. 95 f. Dissertação de Mestrado Em Ciências Em Engenharia Metalúrgica E de Materiais – Programas de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

○ VIONET, M.Z. *Recobrimentos de Carbono Amorfo Para Utilização Em Limas Endodônticas*. 2005. 97 f. Dissertação de Mestrado Em Ciências Em Engenharia Metalúrgica E de Materiais – Programas de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

○ YETIM, A F; ALSARAN, A; CELIK, A; EFEUGLU, I. *Corrosion behaviour of Ti DLC deposition on prenitrided 316L stainless steel and Ti - 6Al - 4V alloy. Corrosion Engineering, Science and Technology*, Volume 46, Number 4,